

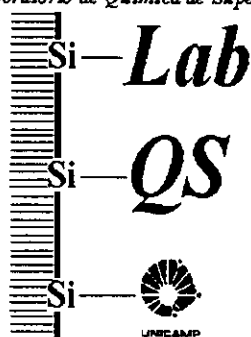


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Laboratório de Química de Superfície

Laboratório de Química de Superfície



Material Híbrido Celulose-Óxido de Alumínio:

Preparação, Caracterização e Aplicações

TESE DE DOUTORADO

Aluna: Angélica Machi Lazarin

Orientador: Yoshitaka Gushikem

Campinas – SP

Novembro / 2002

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

200206595

UNIDADE	ICA
Nº CHAMADA	
	UNICAMP
	L456m
V	EX
TOMBO BC/	52510
PROC.	124103
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	
Nº CPD	

CM00180267-2

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

IBID. 309607

L456m

Lazarin, Angélica Machi

Material híbrido celulose-óxido de alumínio:
preparação caracterização e aplicações / Angélica
Machi Lazarin . -- Campinas, SP: [s.n], 2002.

Orientador: Yoshitaka Gushikem.

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

1. Celulose. 2. Óxido de alumínio. 3. Grupos
organofuncionais. 4. Fosfato de alumínio.
I. Gushikem, Yoshitaka. II. Universidade
Estadual de Campinas. III. Título.

À minha querida família

Aos meus pais

Antenor e Maria

Pelo amor, apoio e conforto nas horas difíceis

Aos meus irmãos

Armando e Anderson

Pelo carinho

À minha querida filha

Larissa

Pelo amor, carinho e compreensão de minhas muitas falhas

Dedico esta tese

Agradecimentos

- ✚ À Deus pela minha vida e por mais esta etapa cumprida.
- ✚ Ao Professor Yoshitaka Gushikem, pela orientação, amizade e preocupação constante com o crescimento profissional dos 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 ao Claudemir cuja presença e estímulo foram indispensáveis na elaboração deste trabalho.
- ✚ A minha cunhada Silvana e ao meu sobrinho Diego pela alegria que sua presença tem proporcionado.
- ✚ A todo pessoal do laboratório: Alexandre, Almir, Ana Mauricéia, André, César, Christiana, Claudemir, Cláudia, 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.
- ✚ À FAPESP pela bolsa concedida e pelo suporte financeiro.

RESUMO

Título: Material Híbrido Celulose-Óxido de Alumínio: Preparação, Caracterização e Aplicações

Autora: Angélica Machi Lazarin

Orientador: Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem

Palavras chave: celulose, óxido de alumínio, grupos organofuncionais, fosfato de alumínio

Este trabalho descreve a preparação e a caracterização da fibra de celulose e acetato de celulose e da membrana acetato de celulose recoberta com Al_2O_3 , resultando nos híbridos orgânico-inorgânico Cel, acel e acelm/ Al_2O_3 . Posteriormente, estes híbridos foram modificados, imobilizando-se grupos organofuncionais, através da reação com o precursor $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiL}$ ($\text{L} = -\text{NH}_2$, $-\text{NH}(\text{CH}_2)\text{NH}_2$, $-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ e $-\text{NC}_3\text{H}_3\text{N}$), o que resultou nos materiais Cel, acel e acelm/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiL}$. Os experimentos de preparação foram reprodutíveis. O espectro de NMR MAS ^{27}Al , mostrou uma intensificação na área do pico em 62 ppm devido ao Al em ambiente tetraédrico. Isto indica que $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiL}$ foi adsorvido na superfície da matriz e reage com os grupos AlOH formando a ligação Al-O-Si . As isotermas de adsorção das soluções etanólicas de FeCl_3 , CuCl_2 e ZnCl_2 foram obtidas à 298 ± 1 K. As constantes de estabilidade foram determinadas para cada haleto metálico e os resultados mostraram que os ligantes imobilizados podem adsorver haletos metálicos de soluções etanólicas formando complexos estáveis. Os resultados obtidos pela análise em fluxo mostraram uma retenção e recuperação de praticamente 100% dos íons metálicos na coluna empacotada com acel/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiL}$, para uma solução contendo apenas um íon ou uma mistura de íons.

A membrana $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3$ organofuncionalizada resultante reagiu com uma solução etanólica de CuCl_2 , formando um complexo coordenado tetraedricamente, $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiL})_2\text{CuCl}_2$. Os experimentos de voltametria cíclica foram feitas com a membrana fixada em um eletrodo de platina, apresentando duas correntes de pico catódica, uma em 100 e outra em -350 mV, vs ECS, ambos devido ao processo de redução $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$. Em uma solução de oxigênio dissolvido um aumento da corrente de pico catódica foi observada devido a eletrocatalise do oxigênio. A resposta do eletrodo em diferentes concentrações de oxigênio dissolvido apresentou uma correlação linear entre $1,9$ e $12,1 \text{ mg dm}^{-3}$, mostrando que o material pode ser usado como um sensor para oxigênio.

O fosfato de alumínio foi preparado reagindo o acetato de celulose com ácido fosfórico. O espectro de RMN no estado sólido indica que a espécie HPO_4^{2-} está presente na superfície da fibra. A capacidade de troca para os íons Li^+ , Na^+ e K^+ foram determinadas das isotermas de troca-iônica à $298 \pm 1 \text{ K}$ e foi observado que este material pode ser usado para a separação de Li^+ de outros metais alcalinos. Os resultados obtidos pela análise de fluxo mostraram uma retenção e recuperação de praticamente 95% de K^+ e Na^+ pela $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{fosfato}$ enquanto o Li^+ não foi retido.

ABSTRACT

Title: “Aluminium Oxide Cellulose Hybrid Material: Preparation, Characterization and Application”

Author: Angélica Machi Lazarin

Supervisor: Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem

Keywords: cellulose, aluminium oxide, organofunctional groups, aluminium phosphate

This work describes the preparation and characterization of a cellulose and acetate cellulose fiber and Al_2O_3 coated acetate cellulose membrane, resulting in the organic-inorganic hybrid Cel, acel and acelm/ Al_2O_3 . Furthermore, they were modified with organofunctional groups by reacting a precursor reagents $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})_3\text{SiL}$ ($\text{L} = -\text{NH}_2$, $-\text{NH}(\text{CH}_2)\text{NH}_2$, $-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ and $-\text{NC}_3\text{H}_3\text{N}$), resulting in Cel, acel and acelm/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiL}$. The experimental preparation procedures were very reproducible. The ^{27}Al MAS NMR spectra showed an intensification of the area under the peak at 62 ppm due to Al in a tetrahedral environment. This indicates that $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiL}$ is adsorbed on the matrix surface and reacts with the AlOH groups forming Al-O-Si bonds. The adsorption isotherms from ethanol solutions of FeCl_3 , CuCl_2 and ZnCl_2 were obtained at 298 ± 1 K. The average stability constants were determined for each metal halide and the results indicated that the attached ligands can adsorb metal halides from ethanol solutions forming stable complexes. The results obtained in flow experiments showed a retention and recovery of ca. 100% of the metal ions by acel/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiL}$ packed in a column, for a solution containing either one or mixture of the ions. The resulting organofunctionalized acelm/ Al_2O_3 membrane was reacted with CuCl_2 in ethanolic solution forming a tetragonal coordinated complex acelm/ $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiL})_2\text{CuCl}_2$. Cyclic voltammetry experiments, carried out on a thin membrane of the material fixed on a platinum disk showed two cathodic current peaks, one at 0.10 and other at -0.35 V, vs SCE, both due to the $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ reduction process. In a dissolved oxygen solution, an enhancement of

the cathodic peak currents was observed due to a catalytic oxygen reduction. The electrode response towards dissolved oxygen concentrations showed a linear correlation between 1.9 and 12.1 mg dm⁻³ concentrations, indicating the potential use of the material to make an oxygen sensor.

Highly dispersed aluminium phosphate was prepared by reacting cellulose acetate with phosphoric acid. Solid-state NMR P spectra data indicated that HPO₄²⁻ is the species present on the fiber surface. The ion exchange capacities for Li⁺, Na⁺ and K⁺ ions were determined from ion exchange isotherms at 298 ± 1 K and was observed that this material to be used for the separation of Li⁺ from other alkaline metal ions. The results obtained in flow experiments showed a retention and recovery of ca. 95% of the K⁺ and Na⁺ ions by accl/Al₂O₃/phosphate, Li⁺ was not retained .

Curriculum Vitae

1. Pós-Graduação

1.1. Doutorado em Química, na área de Química Inorgânica – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP (julho de 1998 a novembro de 2002).

Título da tese: *“Material Híbrido Celulose-Óxido de Alumínio: Preparação, Caracterização e Aplicações”*.

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: *“Caracterização e Estudo Eletroquímico do Complexo $H[Ru(III)Cl_2(H_2EDTA)]$ com o Agente Modificador [3-(2-aminoetil)aminopropil]trimetoxissilano em Solução e Adsorvido na Superfície da Sílica Gel”*

Orientadora: Profa. Dra. Rosana Lazara Sernaglia

2. Formação Superior

- Licenciatura e Bacharelado em Química pela Universidade Estadual de Maringá – UEM (1992 – 1995).

3. Trabalhos Publicados

3.1. Lazarin, A. M.; Sernaglia, R. L.; Adsorção do Complexo $H[Ru(III)Cl_2(H_2EDTA)]$ sobre a Superfície da Sílica Gel Modificada com [3-(2-aminoetil)aminopropil]trimetoxissilano em Soluções Etanólicas, *Quim. Nova*, 22, 342 (1999).

- 3.2. Lazarin, A. M., Gushikem, Y. and Castro, S. C., Cellulose-Aluminium Oxide Coated Organofunctional Groups Containing Nitrogen Donor Atoms, *J. Mater. Chem*, 10, 2526 (2000).
- 3.3. Lazarin, A. M., Gushikem, Y., Nitrogen Containing Organosilicon Bonded to Al_2O_3 -Cellulose Acetate Hybrid Material. Preparation, Characterization and Its Use for Adsorption of Fe(III), Cu(II) and Zn(II) From Ethanol Solutions, *J. Braz. Chem. Soc.*, 13, 88 (2002).
- 3.4. Lazarin, A. M., Borgo, C. A. , Gushikem, Y., "Filme Fino de ZrO_2 sobre a Superfície de Sílica Gel: Preparação e Propriedade de Adsorção de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ", *Quim. Nova*, 25, 499 (2002).
- 3.5. Lazarin, A. M., Borgo, C. A., Gushikem, Y., "Platinum Electrode Coated with Copper (II) Aminopropyl Complex-Cellulose Acetate Membrane and Its Use for Dissolved Oxygen Reduction", *J. Memb. Sci.*, (2002), submetido.
- 3.6. Lazarin, A. M., Landers, R., Kholin, Y. V., Gushikem, Y., "Determination of the Affinity Constants of FeCl_3 , CuCl_2 and ZnCl_2 for a Nitrogen-Containing Organosilane Bonded on Al_2O_3 -Cellulose Acetate Hybrid Material Surface from Ethanol Solution", *J. Colloid Interface Sci.*, no prelo.
- 3.7. Lazarin, A. M., Borgo, C. A., Gushikem, Y., Kholin, Y. V., "Aluminum Phosphate Dispersed on a Cellulose Acetate Fiber Surface. Preparation, Characterization and Application in Li^+ , Na^+ and K^+ Separation", *Anal. Chim. Acta.*, no prelo.
- 3.8. Lazarin, A. M., Borgo, C. A., Gushikem, Y., "Methylene Blue-Zirconium Phosphate-Cellulose Acetate Hybrid Membrane Film Attached to a Platinum Electrode and Its Application in Electrocatalytic Oxidation of NADH", *Sensors Actuators B*, no prelo.

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

3.10. Lazarin, A. M., Borgo, C. A., Gushikem, Y., 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", *Quim. Nova*, submetido.

4. Trabalhos Apresentados em Congressos

4.1. Lazarin, A. M. e Costa, W. F. da; Determinação das Constantes de Dissociação da L - Tirosina fazendo uso dos Métodos Lineares; 3º Encontro Estadual de Iniciação Científica UEPG/UEL/UEM; Universidade Estadual de Ponta Grossa; Ponta Grossa -PR; 18 a 20 de maio de 1994, p. 39.

4.2. Mendes, M. A.; Costa, W. F. da; Gonçalves, J. E. e Lazarin, A. M.; Estudos de Métodos de Extração de Substâncias Húmicas, fazendo uso de Métodos Lineares Aplicados a Curvas de Titulação Potenciométrica; 18ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; Caxambu - MG; 30 de maio a 02 de junho de 1995, QA-122.

4.3. Lazarin, A. M. e Costa, W. F. da; Determinação das Constantes de Dissociação do Ácido Kójico e m-Hidroxi Benzóico através dos Métodos Lineares; IV Encontro Anua I de Iniciação Científica; Universidade Estadual de Maringá; Maringá - PR; 07 a 09 de julho de 1995, p. 83.

- 4.4. Lazarin, A. M.; Gonçalves, J. E.; Costa, W. F. da e Ribeiro, A. S.; .Estudo das Interações de Íons Cobre (II) com Ácido Húmico; III Encontro de Química da Região Sul; Universidade Federal do Paraná; Curitiba - PR; 28 a 30 de setembro de 1995, QA-05.
- 4.5. Lazarin, A. M.; Costa, W. F. da; Gonçalves, J. E.; e Ribeiro, A. S.; Determinação Potenciométrica das Constantes de Formação Condicional de Complexos de Cobre (II) com Substâncias Húmicas do solo de Maringá, Paraná; 19^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; Poços de Caldas - MG; 27 a 30 de maio de 1996, QA-123.
- 4.6. Lazarin, A. M.; Sernaglia, R. L.; Zanichelli e Santos, C. V.; Determinação Potenciométrica de Íons Cloretos de Sistemas de Ru(III) em Solução; IV Encontro Química da Região Sul; Universidade Regional de Blumenau - FURB - Blumenau - SC; 07 a 09 de novembro de 1996, p. 28.
- 4.7. Lazarin, A. M.; Sernaglia, R. L., Costa, C. M. M. e Andreotti, E. I. S.; Caracterização Espectrofotométrica dos Complexos de Ru(III) Imobilizados sobre Sílica Gel Quimicamente Modificada com Etilenodiamina; 20^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas - MG; 24 a 27 de maio de 1997, QI-88 e XIII Semana de Química da Universidade Estadual de Maringá; Maringá - PR; 16 a 20 de junho de 1997.
- 4.8. Lazarin, A. M.; Sernaglia, R. L.; Zanichelli, P.G. e Santos, C. V.; Espectroscopia e Eletroquímica de Novos Fosfitos Complexos do Íon Aquo(Etilenodiaminotetraacetato)Rutenato (II). Parte I; 20^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; Poços de Caldas - MG; 24 a 27 de maio de 1997, QI-20.
- 4.9. Lazarin, A. M. e Sernaglia, R. L.; Imobilização e Caracterização de um Complexo de Ru(III) sobre a Sílica SF-AEATS; V Encontro de Química da Região Sul; Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Porto Alegre - RS; 16 a 17 de outubro de 1997, QI-11.

- 4.10. Lazarin, A. M. e Sernaglia, R. L.; Estudo Eletroquímico do Complexo Ácido Dicloro(Etilenodiaminotetraacetato) Rutenato (III) Imobilizado na Superfície da Sílica Gel; 21ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Poços de Caldas - MG; 25 a 28 de maio de 1998, QI-70 e XIV Semana de Química da Universidade Estadual de Maringá; Maringá - PR; 15 a 19 de junho de 1998.
- 4.11. Lazarin, A. M.; Sernaglia, R. L.; Codognoto, L. e Zanichelli, P. G.; Estudo em Solução de um Complexo Ru(III)-EDTA com o Agente Modificador 1 - aminoetil - 3- Aminopropiltrimetoxissilano em Função do pH; 21ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Poços de Caldas - MG; 25 a 28 de maio de 1998, QI-72 e XIV Semana de Química da Universidade Estadual de Maringá; Maringá - PR; 15 a 19 de junho de 1998.
- 4.12. Lazarin, A. M.; Codognoto, L. e Sernaglia, R. L.; Resposta Voltamétrica de um Complexo de Ru(III)-EDTA Incorporado em Eletrodo de Pasta de Carbono; VI Encontro de Química da Região Sul, Universidade Estadual de Maringá - Maringá - PR, 04 a 06 de novembro de 1998.
- 4.13. Lazarin, A. M.; Sernaglia, R. L.; Caracterização Térmica e Espectrofotométrica da Sílica Gel Modificada com o Complexo $H[Ru(III)Cl_2(H_2EDTA)]$; 22ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Poços de Caldas - MG; 25 a 28 de maio de 1999, QI-97.
- 4.14. Lazarin, A. M.; Gushikem, Y.; Compósito de Celulose/ Al_2O_3 e Celulose/ Al_2O_3 /3-aminopropiltrimetoxissilano:Preparação e Caracterização; 22ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Poços de Caldas - MG; 25 a 28 de maio de 1999, QM-07.
- 4.15. Lazarin, A. M.; Gushikem, Y.; Modificação da Superfície do Compósito Celulose/ Al_2O_3 com 3-(2-aminoetil)aminopropiltrimetoxissilano: Preparação, Caracterização e Adsorção de Alguns Haletos Metálicos de Soluções Etanólicas; 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Poços de Caldas - MG; 23 a 26 de maio de 2000, QM-93.

- 4.16. Lazarin, A. M.; Gushikem, Y.; Estudo das Propriedades da Celulose-Óxido de Alumínio com o Grupo 3-n-propilimidazol; XL Congresso Brasileiro de Química – Recife – PE; 23 a 26 de outubro de 2000, QT-594.
- 4.17. Lazarin, A. M.; Gushikem, Y.; Preparação e Caracterização do Compósito Acetato de Celulose/ Al_2O_3 com Grupos Funcionais Amino e Imidazol; 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Poços de Caldas - MG; 28 a 31 de maio de 2001, QM-60.
- 4.18. Lazarin, A. M.; Gushikem, Y.; Pré-concentração de Alguns Haletos Metálicos de Soluções Etanólicas pelo Acetato de Celulose-Óxido de Alumínio com Grupos Organofuncionais, 11º Encontro Nacional de Química Analítica, Campinas – SP, 18 a 21 de setembro de 2001, PC-17.
- 4.19. Lazarin, A. M.; Borgo, C. A.; Gushikem, Y.; Adsorção de Fe(III), Cu(II) e Zn(II) de Soluções Etanólicas do Acetato de Celulose/ Al_2O_3 com Grupos Organofuncionais, 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Poços de Caldas - MG; 20 a 23 de maio de 2002, QM-26.
- 4.20. Lazarin, A. M.; Borgo, C. A.; Gushikem, Y.; Adsorção de Azul de Metileno em Membrana de Acetato de Celulose/ ZrO_2 /Fosfato: Preparação e Caracterização, 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Poços de Caldas - MG; 20 a 23 de maio de 2002, QM-81.
- 4.21. Lazarin, A. M.; Borgo, C. A.; Gushikem, Y., Estudo Eletroquímico do Complexo Aminopropil/Cu(II) Imobilizado na Membrana Acetato de Celulose/ Al_2O_3 , XV Congresso da Sociedade Ibero-americana de Electroquímica – Évora – Portugal, 8 a 13 setembro de 2002, 5252-FP.
- 4.22. Lazarin, A. M.; Borgo, C. A.; Gushikem, Y., Estudo Eletroquímico de Membrana de Acetato de Celulose/ ZrO_2 /Fosfato/Azul de Metileno e sua Aplicação na Determinação de NADH, XV Congresso da Sociedade Ibero-americana de Electroquímica – Évora – Portugal, 8 a 13 setembro de 2002, 5253-FP.

4.23. Lazarin, A. M., Borgo, C. A., Gushikem, Y, Preparation, characterization and selective adsorption of Li^+ , Na^+ and K^+ From Aqueous Solution of Aluminium Phosphate Dispersed on a Cellulose Acetate Surface, XI Brazilian Meeting Inorganic Chemistry Ouro Preto- MG, 1 a 4 de setembro de 2002, MN016.

4.24. Lazarin, A. M.; Borgo, C. A.; Gushikem, Y.; Meldola Blue-Zirconium Phosphate-Cellulose Acetate Hybrid Membrane Film Adhered on a Platinum Electrode, XI Brazilian Meeting Inorganic Chemistry – Ouro Preto – Minas Gerais, 01 a 04 de setembro de 2002 , EL008.

5. Atividades Didáticas

5.1. Participação no Programa de Estágio docente do Grupo II (PED-GII) atuando como auxiliar didático na disciplina de "QI-542 - Química Inorgânica Experimental", 1º semestre de 2001.

5.2. Participação no Programa de Estágio docente do Grupo II (PED-GII) atuando como auxiliar didático na disciplina de "QO-327 – Química Orgânica II", 1º semestre de 2002.

6. Atividade Acadêmica Complementar

6.1. Iniciação Científica financiada pelo CNPq no período de 01 de março de 1993 a 30 de novembro de 1995 – trabalho: "Estudos de Substâncias Húmicas e suas Interações com Metais", orientador : Willian Ferreira da Costa.

Principais Siglas e Abreviaturas Utilizadas

Al₂O₃ – óxido de alumínio

acel – acetato de celulose

acel/Al₂O₃ - acetato de celulose modificada com Al₂O₃

acel/Al₂O₃/SiL – acetato de celulose/Al₂O₃ modificada com grupos organofuncionais amino e imidazol

acel/Al₂O₃/fosfato – acetato de celulose/Al₂O₃ modificada com ácido fosfórico

acelm – membrana de acetato de celulose

acelm//Al₂O₃ – membrana de acetato de celulose modificada com Al₂O₃

acel/Al₂O₃/SiL - membrana de acetato de celulose/Al₂O₃ modificada com grupos organofuncionais amino e imidazol

acelm/Al₂O₃/(SiL)₂CuCl₂ – membrana de acetato de celulose/Al₂O₃/SiL com cobre (II) adsorvido

ap – 3-aminopropil

Cel – celulose

Cel/Al₂O₃ – celulose modificada com Al₂O₃

Cel/Al₂O₃/SiL - celulose/Al₂O₃ modificada com grupos organofuncionais amino e imidazol

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

enp – etilenodiaminopropil

dienp – dietilenodiaminotriaminopropil

imp – imidazolepropil

L - *ap*, *enp*, *dienp* e *imp*

MAS – rotação em ângulo mágico

MEV – microscopia eletrônica de varredura

RMN – espectroscopia de ressonância magnética nuclear

SiL - grupos organofuncionais amino e imidazol

TGA – análise termogravimétrica

Uv-vis – espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível

XPS – espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

Índice

I. INTRODUÇÃO	1
I. 1. Celulose	1
I.2. Acetato de Celulose	5
I.3. Modificação da Celulose	7
I.4. Aplicações da celulose modificada	9
I.4.1. Adsorção e pré-concentração de íons metálicos	9
I.4.2. Troca iônica e pré-concentração de metais alcalinos	9
I.5. Eletrodos Quimicamente Modificados (EQMs)	10
II. OBJETIVOS	14
III. PARTE EXPERIMENTAL	15
III.1. Preparação do compósito celulose/óxido de alumínio (Cel/Al₂O₃)	15
III.2. Modificação da superfície do compósito celulose/óxido de alumínio com (C₂H₅O)₃SiL	15
III.3. Preparação do compósito acetato de celulose/óxido de alumínio (acel/Al₂O₃)	16
III.4. Modificação da superfície do compósito acetato de celulose/óxido de alumínio com (C₂H₅O)₃SiL (acelAl₂O₃/SiL)	17
III.5. Preparação da membrana acetato de celulose/óxido de alumínio (acelm/Al₂O₃)	17
III.6. Modificação da superfície da membrana acetato de celulose/óxido de alumínio com (C₂H₅O)₃SiL (acelm/Al₂O₃/SiL)	18
III.7. Modificação da superfície do compósito acetato de celulose/óxido de alumínio com ácido fosfórico (acel/Al₂O₃/fosfato)	19
III.8. Caracterização dos compósitos	19
III.8.1. Análises químicas	19
III.8.1a. Calcinação	19
III.8.1b. Análise Elementar de Nitrogênio	20
III.8.1c. Análise de Fósforo	20
III.8.1.d. Adsorção de gás amônia na acel/Al₂O₃/fosfato	21

III.8.1.e. Determinação da quantidade de cobre (II).....	21
III.8.2. Espectroscopia Vibracional.....	21
III.8.2a. Raman.....	21
III.8.2b. Infravermelho.....	22
III.8.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....	22
III.8.4. Difração de raios X.....	23
III.8.5. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	23
III.8.6. Termogravimetria (TG).....	23
III.8.7. Espectroscopia Uv-vis.....	23
III.8.8. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X	24
III.9. Adsorção dos íons metálicos Cu^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{3+} sobre a superfície das matrizes.....	24
III.10. Pré-concentração de íons metálicos de soluções etanólicas	25
III.11. Adsorção de cobre (II) sobre a membrana $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiL}$ ($\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiL})_2\text{CuCl}_2$).....	26
III.12. Eletrodo Quimicamente modificado de cobre (II) com $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiL}$	27
III.12a. Construção do Eletrodo Quimicamente modificado.....	27
III.12.b. Medidas voltamétricas.....	28
III.12.c. Medidas de concentração de oxigênio molecular dissolvido	28
III.13. Capacidade de troca iônica do composto $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{fosfato}$	28
III.14. Pré-concentração de metais alcalinos.....	29
IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	30
IV.1. Celulose e compostos $\text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiL}$	30
IV.2. Acetato de Celulose e Compostos $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiL}$	53
IV.3. Eletrodo modificado com a membrana acetato de celulose/óxido de alumínio/grupos organofuncionais ($\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiL}$).....	70
IV.4. Composto acetato de celulose/óxido de alumínio com ácido fosfórico ($\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{fosfato}$).....	82
V. CONCLUSÕES.....	94
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	96

Índice de Figuras

Figura 1. Estrutura da celulose.....	1
Figura 2. Arranjos paralelos (a) e antiparalelo (b) das cadeias de celulose que Originam as estruturas da celulose I e II, respectivamente.....	2
Figura 3. Interconversão das formas cristalina e produtos da acetilação completa da celulose.....	3
Figura 4. Mecanismo de degradação da celulose pela reação com ácido de Lewis em meio aquoso.....	5
Figura 5. Estrutura do acetato de celulose.....	5
Figura 6. Imobilização do alcoxissilano sobre Cel/Al ₂ O ₃	8
Figura 7. Voltamograma cíclico típico de espécies redox em solução e os princi- pais parâmetros.....	13
Figura 8. Uso do extensor sobre a placa de vidro.....	18
Figura 9. Esquema de pré-concentração dos íons metálicos pelos compósitos..	25
Figura 10. Esquema da lavagem da coluna após a pré-concentração dos íons metálicos pelos compósitos.....	26
Figura 11. Eletrodo de trabalho.....	27
Figura 12. Difrátogramas de raios X: a) celulose pura, b) Cel/Al ₂ O ₃ , c) Cel/Al ₂ O ₃ / Siap, d) Cel/Al ₂ O ₃ /Sienp, e) Cel/Al ₂ O ₃ /Sidienp e f) Cel/Al ₂ O ₃ /Siimp.....	32
Figura 13. Espectros Raman: a) celulose pura, b) Cel/Al ₂ O ₃ , c) Cel/Al ₂ O ₃ /Siap, d) Cel/Al ₂ O ₃ /Sienp, e) Cel/Al ₂ O ₃ /Sidienp e f) Cel/Al ₂ O ₃ /Siimp.....	33
Figura 14. Curvas termogravimétricas: a) celulose pura, b) Cel/Al ₂ O ₃ , c) Cel/ Al ₂ O ₃ /Siap, d) Cel/Al ₂ O ₃ /Sienp, e) Cel/Al ₂ O ₃ /Sidienp e f) Cel/Al ₂ O ₃ /Si imp.....	34
Figura 15. Microscopia eletrônica de varredura da celulose pura.....	35
Figura 16. Microscopia eletrônica de varredura (A) imagens de EDS de alumínio (B) do compósito Cel/Al ₂ O ₃	36
Figura 17. Microscopia eletrônica de varredura (A) imagens de EDS de alumínio (B) e silício (C) do compósito Cel/Al ₂ O ₃ /SiL.....	37

Figura 18. Espectros de RMN ^{13}C : (A) celulose, (B) Cel/ Al_2O_3 , (C) Cel/ Al_2O_3 /Siap, (D) Cel/ Al_2O_3 /Sienp, (E) Cel/ Al_2O_3 /Sidienp e (F) Cel/ Al_2O_3 /Siimp.....	39
Figura 19. Espectro de RMN ^{27}Al dos compósitos Cel/ Al_2O_3 (A) e Cel/ Al_2O_3 /SiL(B).....	40
Figura 20. Espectro de RMN ^{29}Si do compósito Cel/ Al_2O_3 /SiL.....	41
Figura 21. Espectros XPS do nível 1s do nitrogênio dos compósitos: a) Cel/ Al_2O_3 /Siap, b) Cel/ Al_2O_3 /Sienp, c) Cel/ Al_2O_3 /Sidienp e d) Cel/ Al_2O_3 /Siimp...	44
Figura 22. Isoterma de adsorção de CuCl_2 de solução etanólica à $298 \pm 1 \text{ K}$ (●) Cel/ Al_2O_3 /Siap, (σ) Cel/ Al_2O_3 /Sienp, (□) Cel/ Al_2O_3 /Sidienp e (■) Cel/ Al_2O_3 /Siimp.....	46
Figura 23. Isoterma de adsorção de ZnCl_2 de solução etanólica à $298 \pm 1 \text{ K}$ (●) Cel/ Al_2O_3 /Siap, (σ) Cel/ Al_2O_3 /Sienp, (□) Cel/ Al_2O_3 /Sidienp e (■) Cel/ Al_2O_3 /Siimp.....	47
Figura 24. Isoterma de adsorção de FeCl_3 de solução etanólica à $298 \pm 1 \text{ K}$ (●) Cel/ Al_2O_3 /Siap, (σ) Cel/ Al_2O_3 /Sienp, (□) Cel/ Al_2O_3 /Sidienp e (■) Cel/ Al_2O_3 /Siimp.....	47
Figure 25. Dependência de $1/N_f$ versus $1/C$ de acordo com os dados obtidos das isotermas de adsorção das soluções etanólicas de CuCl_2 na: (●) Cel/ Al_2O_3 /Siap, (▲) Cel/ Al_2O_3 /Sienp, (□) Cel/ Al_2O_3 /Sidienp e (■) Cel/ Al_2O_3 /Siimp.....	50
Figura 26. Dependência de $1/N_f$ versus $1/C$ de acordo com os dados obtidos das isotermas de adsorção das soluções etanólicas ZnCl_2 na: (●) Cel/ Al_2O_3 /Siap, (▲) Cel/ Al_2O_3 /Sienp, (□) Cel/ Al_2O_3 /Sidienp e (■) Cel/ Al_2O_3 /Siimp.....	51
Figura 27. Dependência de $1/N_f$ versus $1/C$ de acordo com os dados obtidos das isotermas de adsorção das soluções etanólicas de FeCl_3 na: (●) Cel/ Al_2O_3 /Siap, (▲) Cel/ Al_2O_3 /Sienp, (□) Cel/ Al_2O_3 /Sidienp e (■) Cel/ Al_2O_3 /Siimp.....	51
Figura 28. Espectros de RMN ^{27}Al : (A) acel/ Al_2O_3 e (B) acel/ Al_2O_3 /SiL.....	54
Figura 29. Espectro de RMN ^{29}Si do compósito acel/ Al_2O_3 /SiL.....	55

- Figura 30.** Espectros de RMN ^{13}C : a) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3$, b) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siap}$, c) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sienp}$, d) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sidienp}$ e e) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siimp}$ 56
- Figura 31.** Microscopia eletrônica de varredura: (A) acetato de celulose, (B) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e (C) imagens de EDS de alumínio.....59
- Figura 32.** Microscopia eletrônica de varredura (A), imagens de EDS de alumínio (B) e imagens de EDS de silício do compósito $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiL}$ (C).....60
- Figura 33.** Curvas termogravimétricas: a) acetato de celulose, b) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3$, c) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siap}$, d) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sienp}$, e) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sidienp}$ e f) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siimp}$61
- Figura 34.** Isoterma de adsorção de CuCl_2 de solução etanólica à $298 \pm 1 \text{ K}$ (●) $\text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siap}$, (▲) $\text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sienp}$, (□) $\text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sidienp}$ e (■) $\text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siimp}$ 62
- Figura 35.** Isoterma de adsorção de ZnCl_2 de solução etanólica à $298 \pm 1 \text{ K}$ (●) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siap}$, (▲) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sienp}$, (□) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sidienp}$ e (■) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siimp}$ 63
- Figura 36.** Isoterma de adsorção de FeCl_3 de solução etanólica à $298 \pm 1 \text{ K}$ (●) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siap}$, (▲) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sienp}$, (□) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sidienp}$ e (■) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siimp}$63
- Figura 37.** Dependência de $1/N_f$ versus $1/C$ de acordo com os dados obtidos das isotermas de adsorção das soluções etanólicas de CuCl_2 na: (●) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siap}$, (▲) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sienp}$, (□) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sidienp}$ e (■) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siimp}$65
- Figura 38.** Dependência de $1/N_f$ versus $1/C$ de acordo com os dados obtidos das isotermas de adsorção das soluções etanólicas de ZnCl_2 na: (●) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siap}$, (▲) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sienp}$, (□) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sidienp}$ e (■) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siimp}$65
- Figura 39.** Dependência de $1/N_f$ versus $1/C$ de acordo com os dados obtidos das isotermas de adsorção das soluções etanólicas de FeCl_3 na: (●) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siap}$, (▲) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sienp}$, (□) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sidienp}$ e (■) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siimp}$66
- Figura 40.** Microscopia eletrônica de varredura da membrana acetato de celulose

(A) e da membrana acel/ Al_2O_3 (B) e imagens de EDS de alumínio ..	71
Figura 41. Microscopia eletrônica de varredura (A), imagens de EDS de alumínio (B) e imagens de silício (C) da membrana acelm/ Al_2O_3 /SiL.....	72
Figura 42. Espectro eletrônico da membrana acelm/ Al_2O_3 /(SiL) $_2$ CuCl $_2$	73
Figura 43. Espectro de Infravermelho da membrana acelm/ Al_2O_3 /(SiL) $_2$ CuCl $_2$: Técnica de Transmissão (a) e Técnica de Reflectância Difusa (b).....	74
Figura 44. Voltamograma cíclico do eletrodo acelm/ Al_2O_3 /Siemp (a); acelm/ Al_2O_3 /(SiL) $_2$ CuCl $_2$ (b) em argônio saturado, KCl 0,50 mol dm $^{-3}$ e velocidade de varredura 20 mVs $^{-1}$	75
Figura 45. Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura (10, 20, 30, 50, 70 e 100 mV.s $^{-1}$). Figura inserida: Corrente de pico, I_p , vs. raiz quadrada da velocidade, $v^{1/2}$, para o eletrodo acelm/ Al_2O_3 /(SiL) $_2$ CuCl $_2$. (I) primeiro e (II) segundo pico catódico. Eletrólito suporte: KCl 0,50 mol dm $^{-3}$	77
Figura 46. Gráfico de potencial vs. pH para o eletrodo acelm/ Al_2O_3 /(SiL) $_2$ CuCl $_2$. (I) primeiro e (II) segundo pico catódico.....	78
Figura 47. Estabilidade química do eletrodo acelm/ Al_2O_3 /(SiL) $_2$ CuCl $_2$ em vários ciclos redox. (I) primeiro e (II) segundo pico catódico.....	79
Figura 48. Voltamogramas cíclicos do eletrodo acelm/ Al_2O_3 /(SiL) $_2$ CuCl $_2$ saturado com oxigênio (b) e argônio (a). (KCl 0,50 mol dm $^{-3}$, velocidade de varredura 20 mVs $^{-1}$ e pH 7,0. (I) primeiro e (II) segundo pico catódico..	80
Figura 49. Corrente de pico catódico versus a concentração de oxigênio para o eletrodo acelm/ Al_2O_3 /(SiL) $_2$ CuCl $_2$	81
Figura 50. Isoterma de adsorção de fosfato na acel/ Al_2O_3	82
Figura 51. Microscopia eletrônica de varredura do compósito acel/ Al_2O_3 /fosfato.	83
Figura 52. Mapeamento de alumínio (a) e fósforo (b) por EDS do compósito acel/ Al_2O_3 /fosfato.....	84
Figura 53. Espectro de RMN ^{31}P do compósito acel/ Al_2O_3 /fosfato.....	85
Figura 54. Isoterma de troca iônica dos cátions (▲) Li, (●) Na $^{+}$ e (■) K $^{+}$ para o compósito acel/ Al_2O_3 /fosfato em solução aquosa à 298 $\pm$ 1 K.....	86
Figura 55. Isoterma de troca-iônica de K $^{+}$ na acel/ Al_2O_3 /fosfato de soluções aquo-	

sas à 298 ± 1 K. Gráfico de $\bar{\chi}_{K^-}$ versus χ_{K^-} . Os valores medidos estão indicados por triângulos, as linhas 1, 2 e 3 correspondem aos modelos de troca-iônica ideal com as constantes de equilíbrio $K > 1$ (1), $K = 1$ (2) e $K < 1$ (3)..... 89

Figure 56. Gráfico de $\bar{\chi}_{M^-}$ versus χ_{M^-} para K^+ (a) e Na^+ (b) na acel/ Al_2O_3 /fosfato

1– centro bidentado , 2– centro tridentado.....91

Índice de Tabelas

Tabela 1. Quantidade de reagentes, solventes e análise de nitrogênio da Cel/ /Al ₂ O ₃ /SiL.....	31
Tabela 2. Deslocamento químico e atribuições para Cel, Cel/Al ₂ O ₃ e Cel/Al ₂ O ₃ /SiL.	42
Tabela 3. Energia de ligação (± 0.3 eV) para Cel, Cel/Al ₂ O ₃ , Cel/Al ₂ O ₃ /Siap, Cel/Al ₂ O ₃ /Sienp, Cel/Al ₂ O ₃ /Sidienp, Cel/Al ₂ O ₃ /Siimp e Al ₂ O ₃	43
Tabela 4. Razões atômicas para Cel, Cel/Al ₂ O ₃ e Cel/Al ₂ O ₃ /SiL	45
Tabela 5. Valores da capacidade de adsorção N ₂ (mmol g ⁻¹) dos haletos me- tálicos, FeCl ₃ , CuCl ₂ e ZnCl ₂ sobre a superfície dos compósitos.	48
Tabela 6. Valores do número médio de ligantes, $\bar{n}$, e das constantes de estabili- dade média, Γ , na Cel/Al ₂ O ₃ com os grupos organofuncionais.....	52
Tabela 7. Porcentagem de massa de nitrogênio e grau de funcionalização dos compósitos acel/Al ₂ O ₃ /SiL.....	53
Tabela 8. Deslocamento químico e atribuições para acel, acel/Al ₂ O ₃ e acel/Al ₂ O ₃ / SiL.....	57
Tabela 9. Razões atômicas para acel, acel/Al ₂ O ₃ e acel/Al ₂ O ₃ /SiL.....	58
Tabela 10. Valores da capacidade de adsorção N ₂ (mmol g ⁻¹) dos haletos me- tálicos, FeCl ₃ , CuCl ₂ e ZnCl ₂ sobre a superfície dos compósitos.....	64

Tabela 11. Valores do número médio de ligantes, $\bar{n}$, e das constantes de estabilidade média, Γ , na Cel/ Al_2O_3 com os grupos organofuncionais.....	66
Tabela 12. Pré-concentração e quantidade recuperada de uma solução etanólica de FeCl_3 , CuCl_2 e ZnCl_2 pela coluna empacotada com acel/ Al_2O_3 /SiL.	68
Tabela 13. Pré-concentração e quantidade recuperada de uma mistura de solução etanólica de FeCl_3 , CuCl_2 e ZnCl_2 pela coluna empacotada com acel/ Al_2O_3 /SiL.....	69
Tabela 14. Porcentagem de massa de nitrogênio e grau de funcionalização das membranas acelm/ Al_2O_3 /SiL.....	71
Tabela 15. Resultados dos teste para o modelo de troca-iônica ideal.....	88
Tabela 16. Resultados dos testes para os modelos de centros polidentados ($Z=2$ ou 3).....	90
Tabela 17. Pré-concentração e quantidade recuperada de uma solução de K^+ , Na^+ e Li^+ pela coluna com acel/ Al_2O_3 /fosfato	93

I. INTRODUÇÃO

A intenção em obter novos materiais com propriedades 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 nos estudos de modificação de superfícies para as mais diversas aplicações [1-16].

I.1. Celulose

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

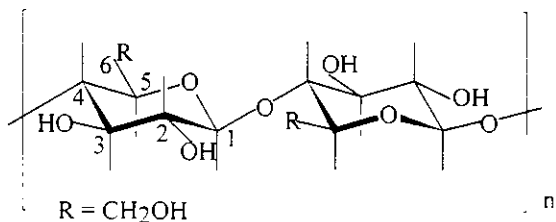


Figura 1. Estrutura da celulose.

O arranjo conformacional originado pelas ligações $\beta(1\rightarrow4)$ e os possíveis arranjos cristalinos podem ser considerados ideais para a formação de estrutura de fibras [17, 18].

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. Além disso, as fortes interações entre estes grupos são

responsáveis pela pequena reatividade do polímero com reagentes orgânicos e inorgânicos [21].

Com o 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) [17, 18], e em todas elas as unidades monoméricas se repetem, aproximadamente a cada 10,3 Å [18].

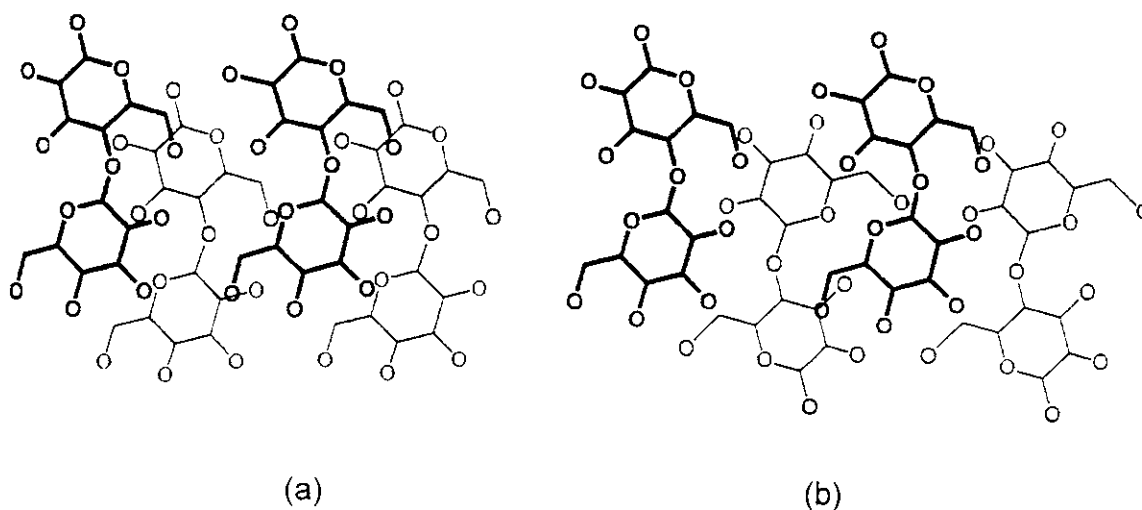


Figura 2. Arranjos paralelos (a) e antiparalelo (b) das cadeias de celulose que originam as estruturas cristalinas da celulose I e II, respectivamente.

As estruturas cristalinas diferem entre si em termos do arranjo com as cadeias adjacentes [23]. Na celulose cristalina natural mais abundante, celulose I, as cadeias arranjam-se paralelamente, como mostrado na **Figura 2a**. Tratamentos como a regeneração do polímero dissolvido ou a mercerização, produzem a forma cristalina chamada de celulose II, com a disposição antiparalela das cadeias (**Figura 2b**). Este processo é irreversível, o que indica que a celulose II é a forma mais estável, enquanto que a celulose I é metaestável.

A celulose III pode ser obtida a partir do tratamento das celulose I ou II com hidróxido de amônio e a celulose IV pelo tratamento com glicerol a aproximadamente 540 K. No entanto, as estruturas obtidas por estes tratamentos dependem do material precursor. A celulose I origina as celulose III_I e IV_I, enquanto a celulose II produz as estruturas cristalinas III_{II} e IV_{II}. O esquema na **Figura 3**, mostra as possibilidades de interconversão dos arranjos cristalinos da celulose.

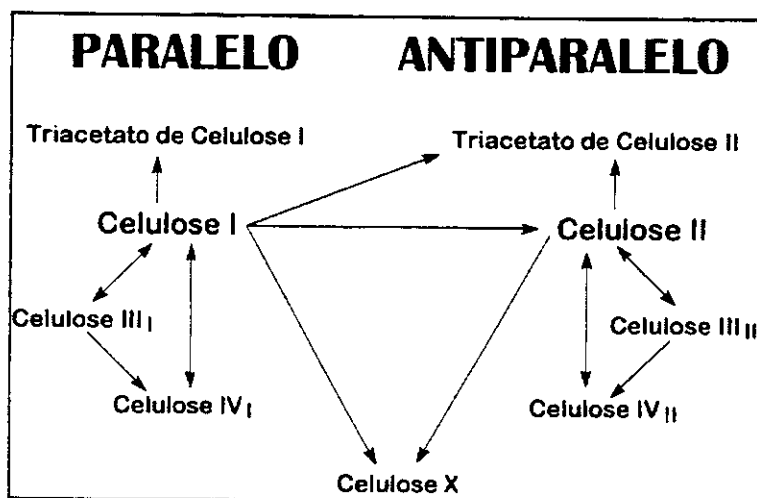


Figura 3. Interconversão das formas cristalina e produtos da acetilação completa da celulose.

As células unitárias das duas formas cristalinas possíveis da celulose III são aproximadamente as mesmas, porém as ligações de hidrogênio presentes em cada uma dessas estruturas são diferentes. O mesmo se observa no caso da forma cristalina da celulose IV [24,25].

A celulose X possui arranjo cristalino semelhante ao da celulose IV e é obtida através do tratamento das celulosas I ou II com ácido concentrado [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 o polímero com outros materiais [27], devido as fortes interações intra e intermoleculares.

Visando melhorar a reatividade da celulose, tentativas de modificar sua superfície tem sido feitas através do recobrimento superficial com moléculas orgânicas [28-30], ou tratamentos das fibras com plasma [31].

A estabilidade da matriz possibilita a utilização do material como suporte cromatográfico e a dispersão de óxidos de metais de transição, com TiO_2 [32] e ZrO_2 [33, 34], na superfície da celulose resulta em compósitos do tipo polímero óxido inorgânico, que encontram aplicações com adsorvente de íons [35], imobilização de enzimas [10, 13, 33, 35-41], processo de separação [12], membranas semi permeáveis [41], eletrocatalise [9], troca iônica [42, 43], osmose reversa [45], adsorção de fosfato [33,34] e adsorção de espécies químicas em solução [44-47].

No processo de reação, envolvendo a celulose suspensa em um solvente orgânico no qual se dissolveu previamente um ácido de Lewis ocorre uma degradação do polímero que pode ocorrer pelo mecanismo descrito na **Figura 4**. Esta degradação ocorre pela quebra da ligação $\beta(1\rightarrow4)$ ou pela abertura do anel, pela reação com o ácido de Lewis, sendo que o primeiro tipo de reação diminui o tamanho das cadeias. Apesar desta degradação, a aderência conseguida entre o óxido metálico e a superfície da fibra, obtida após a hidrólise do aduto formado, é excelente com pequena tendência ao lixiviamento em solução aquosa de ácidos minerais.

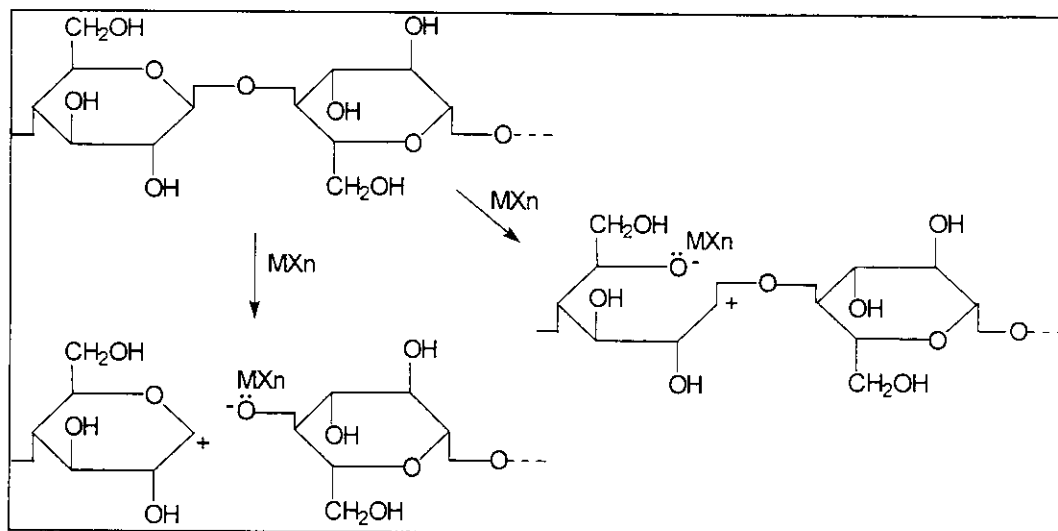


Figura 4. Mecanismo de degradação da celulose pela reação com ácido de Lewis em meio não aquoso.

1.2- Acetato de Celulose

O acetato de celulose é um polímero termoplástico [48] produzido pela acetilação da celulose [49, 50] sendo portanto, indiretamente, um polímero renovável (**Figura 5**).

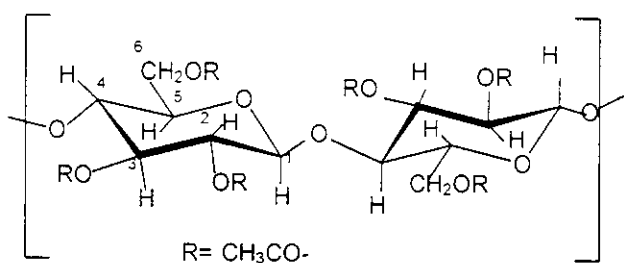


Figura 5. Estrutura do acetato de celulose.

As unidades glicosídicas da celulose possuem 3 grupos hidroxila (1 secundário e dois primários), que resultam em fortes interações intermoleculares, devido ao grande número de ligações de hidrogênio que formam [51]. Estes grupos hidroxila são igualmente passíveis de acetilação e o número médio de grupos acetila, presentes em cada unidade glicosídica depois da reação de

acetilação, é chamado de grau de acetilação ou grau de substituição celulose [49, 51].

O acetato de celulose é usado há muito tempo no preparo de membranas por aliar características de boa seletividade e permeabilidade no tratamento de soluções, quanto de fases gasosas [52, 53], além de ser relativamente barato. Estas características o fazem um dos poucos polímeros usados na separação de gases em alta escala comercial [51, 54].

As membranas de acetato de celulose são geralmente de natureza assimétrica, ou seja, consistem em uma fina e densa camada externa suportada em camada interna porosa. A camada externa é responsável pela seletividade, retendo certos materiais e permitindo a passagem de outros, enquanto a camada interna forma o suporte mecânico e permite um alto fluxo das substâncias permeáveis [55].

Estas membranas são usadas em processos de osmose reversa e ultrafiltração, e como tal encontram aplicações diretas na dessalinização da água, no processamento de alimentos, na obtenção de fármacos e na medicina [52].

Embora o acetato de celulose puro seja um material versátil, a combinação deste com outras substâncias pode resultar em novos materiais com propriedades tais que permitam seu emprego como catalisadores [36], suporte de enzimas [10, 36, 56], além de melhorar o desempenho nos processos de osmose reversa e ultrafiltração [42, 57-60]. Dessa forma, são preparados híbridos orgânicos/inorgânicos [10, 48, 61, 62], compósitos orgânico/orgânicos [63] e compósitos polímero-óxido inorgânico [36, 41, 44, 56, 64-66].

Membranas de polímero-óxido inorgânico são normalmente feitas pela mistura da solução do polímero com a suspensão do óxido ou com o alcóxido metálico, seguido em ambos os casos, pelo processamento da inversão de fase [41, 65] e eventualmente, pela hidrólise do alcóxido metálico.

A dispersão de partículas de óxidos em acetato de celulose na forma de membranas, resulta em materiais mecanicamente resistentes, em que estas partículas não são lixiviadas da matriz [41, 48, 66]. Isso torna o uso destas

membranas mais vantajoso em processos de separação, em relação ao mesmo compósito na forma de fibras.

1.3. Modificação da celulose

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 473 K e resistência a solventes. Esta inércia da celulose em relação a grande maioria dos solventes pode dificultar sua utilização, na forma nativa, em aplicações em que uma etapa de processamento seja necessária.

Então, materiais híbridos de celulose/óxidos metálicos do tipo celulose/ M_xO_y ($M = Ti^{IV}$, Zr^{IV} , Nb^V , Sb^V e Sb^{III}) são preparados na forma de fibras e membranas e utilizados em diversas aplicações. Dentre as aplicações descritas na literatura encontram-se troca-iônica [42, 43], imobilização enzimática [10, 36, 37, 13], osmose reversa [44], e adsorção de espécies químicas em solução [45-47]. Estes sistemas foram objetos de recentes revisões [66, 67].

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 hidrolisado [24]. Para a obtenção de filmes, pode-se utilizar dois processos:

- a) acetato de celulose e o reagente precursor são dissolvidos em um solvente não-aquoso [68], moldados como filmes pelo processo de inversão de fases e hidrolisado;
- b) a membrana previamente preparada é imersa em uma solução do reagente precursor que é submetido à hidrólise.

O Al_2O_3 hidratado pode ser obtido com elevado grau de dispersão sobre fibras ou membranas, o que preservaria a densidade superficial dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted em nível suficientemente elevado.

O Al_2O_3 hidratado também possui uma habilidade específica em imobilizar moléculas organofuncionais possuindo extremidades contendo grupos $\equiv\text{SiOH}$. A imobilização deve ser conseguida presumivelmente pela formação de ligações Al-O-Si , bastante estáveis [69-76].

A modificação da superfície destes substratos com grupos organofuncionais leva à obtenção de materiais muito interessantes porque combina as propriedades apresentadas por estes grupos, os agentes modificadores, com as características intrínsecas da celulose, como sua grande disponibilidade e biodegradabilidade.

A modificação de superfícies com grupos organofuncionais tem despertado um interesse considerável nos anos recentes. A organofuncionalização é um processo de modificação de superfície de adsorventes porosos, via ligação química com grupos organofuncionais, envolvendo, portanto, uma reação entre o suporte e um agente modificador adequado. Este procedimento confere à superfície propriedades específicas, permitindo diversas aplicações.

A fibra de celulose quando modificada com estes grupos pode ser usada para adsorver íons metálicos de soluções etanólicas, na pré-concentração e posterior análise de íons metálicos a nível de traços. No caso de membranas pode ser usada na construção de eletrodo.

Um esquema possível de ligação dos grupos organofuncionais é apresentado na **Figura 6**.

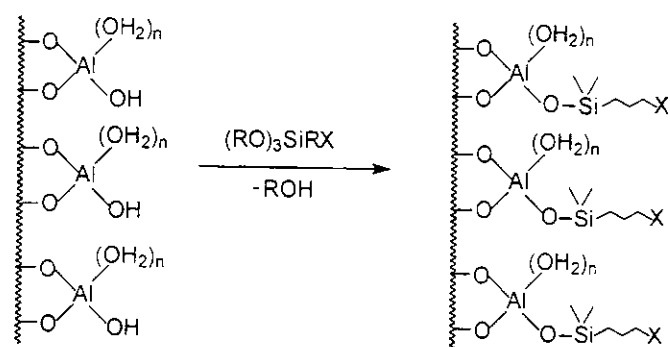


Figura 6. Imobilização do alcoxissilano sobre $\text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Como a celulose é um excelente substrato para imobilização de vários reagentes, com mencionado, mais recentemente observou-se que estes compósitos também possuem habilidade em imobilizar fosfatos inorgânicos de alumínio e estes apresentam seletividade para certos íons específicos, além de apresentarem alta estabilidade térmica, química e resistência à oxidação. Estes materiais podem ser aplicados na troca-iônica e pré-concentração de metais alcalinos.

1.4- Aplicações da celulose modificada

1.4.1- Adsorção e pré-concentração de íons metálicos

A celulose e seus derivados têm sido utilizados na adsorção e pré-concentração de íons metálicos de soluções etanólicas [77].

A remoção de íons metálicos de soluções etanólicas tem grande importância, pois uma grande concentração de íons metálicos tais como ferro, zinco e cobre no etanol produzido para fins carburantes podem induzir a corrosão das partes metálicas do veículo em contato com o combustível [78-82].

1.4.2. Troca iônica e pré-concentração de metais alcalinos

O estudo de trocadores inorgânicos sintéticos é importante, quando se compara com as resinas orgânicas, pois normalmente os trocadores inorgânicos são constituídos de matrizes rígidas e que não incham em soluções aquosas, resultando em materiais que apresentam boa seletividade química, associado com alta resistência térmica e química [83-90].

Alguns desses trocadores apresentam seletividade para certos íons metálicos, quando comparados à resinas de troca iônica orgânicas [86-90].

O fosfato de alumínio titânio têm mostrado uma seletividade incomum para os cátions de metais alcalinos na seguinte seqüência: $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Li}^+$. Essa

seletividade não usual para os íons lítio pode ser aplicada para se retirar esses íons da água do mar e das águas de estâncias hidrominerais [3, 87, 91, 92].

Sabe-se que as propriedades de troca iônica dependem das condições de preparação, tal como material de partida, concentração de metal, temperatura etc [3].

1.5. Eletrodos Quimicamente Modificados (EQMs)

A modificação química de eletrodos tem como precursores trabalhos relacionados com fenômenos de adsorção, quimissorção e eletrodeposição [93], e iniciou-se com os estudos de adsorção [94] e de olefinas [95], ambos na superfície de eletrodos de platina. O termo eletrodo quimicamente modificado foi primeiramente utilizado por Murray e colaboradores para designar eletrodos de platina e ouro com organossilanos imobilizados na superfície [96].

Essas modificações têm como objetivo controlar a natureza físico-química da interface e eletrodo/solução, através da imobilização de espécies eletroquimicamente ativas com comportamentos químico e eletroquímico em solução [93, 96].

A imobilização das espécies eletroquimicamente ativas pode ser feita por métodos que envolvem adsorção (quimissorção), formação de ligações covalentes, deposição de filmes poliméricos além de modificações por métodos específicos, como a precipitação de filmes de cianetos polinucleares de metais de transição sobre substratos condutores [97] e a mistura de substâncias eletroativas com grafite em pó, originando os eletrodos de pasta de carbono quimicamente modificados [98-102].

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

interações com compostos insaturados [93, 103]. Este método de modificação é limitado pelo equilíbrio adsorção-dessorção das espécies adsorvidas.

Os eletrodos modificados por ligações covalentes são mais estáveis que os obtidos por adsorção. Na maioria dos métodos de modificação estão envolvidas reações entre um grupo funcional específico do agente modificador com grupos hidroxila da superfície oxidada de metais [104], ou com grupos álcoois, ácidos, cetonas, anidridos da superfície oxidada de eletrodos de carbono [105]. No caso da superfícies metálicas oxidadas, faz-se uso preferencialmente, de modificações prévias com organossilanos, seguida da reação com a espécie eletroativa de interesse [93, 104-107]. Nas modificações mais comuns da superfície dos eletrodos de carbono, os cloretos ácidos introduzidos no suporte, por meio de ligações com os grupos oxidados, são substituídos por grupos amina da espécie eletroquimicamente ativa, formando ligações do tipo amida [108, 109].

A modificação de eletrodos por deposição de filmes de polímeros, ocorre com a formação de uma camada do polímero sobre a superfície de um eletrodo, por exemplo, de platina e de carbono vítreo. Esta camada de polímero pode ser obtida pela evaporação do solvente, quando da imersão em uma solução do polímero [110], pela polimerização ativada por plasma a partir do monômero em fase gasosa [111, 112], ou pela polimerização eletroquímica a partir de soluções do monômero e da aplicação de potenciais específicos [113, 114]. Quando as espécies eletroativas são parte da estrutura do polímero, o mesmo é chamado de polímero *redox* [115]. Quando as espécies eletroativas são contraíons poli-iônicos, incorporados ao polímero modificador por troca iônica, este é chamado de polímero trocador iônico [116].

Alternativamente, argilas [117], zeólitos [118-120] e vários óxidos inorgânicos [121-124], têm sido usados na construção de eletrodos quimicamente modificados, que podem ser obtidos pela combinação dos diferentes métodos de modificação já citados.

Os eletrodos modificados encontram aplicações em diversas áreas da química como eletrocatalisadores, estabilizadores de semicondutores em células fotoeletroquímicas e no desenvolvimento de sensores eletroquímicos [93, 105].

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. Esta versatilidade combinada com a facilidade na medida tem resultado num extensivo uso da voltametria cíclica nos campos de eletroquímica, química inorgânica e bioquímica. O voltamograma resultante é análogo a um espectro convencional, o qual fornece informações de uma determinada espécie como função de uma varredura de potencial. A técnica consiste em submeter um eletrodo, denominado eletrodo de trabalho, a um potencial de forma de onda triangular (sinal de excitação). O voltamograma cíclico é obtido através da medida de corrente neste eletrodo durante a varredura de potencial. A corrente pode ser considerada o sinal de resposta à aplicação deste potencial.

Geralmente em um experimento de voltametria cíclica, são utilizados três eletrodos: o eletrodo de trabalho, no qual a reação de interesse ocorre em um potencial apropriado, medido relativamente a um eletrodo de referência, sendo o circuito completado por um eletrodo auxiliar, normalmente um fio de platina.

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 [$E_m = (E_{pa} + E_{pc})/2$]. Um voltamograma cíclico típico para espécies redox em solução, que apresentam comportamento controlado por difusão, está apresentado na **Figura 7**.

Observa-se que quando o potencial torna-se negativo o suficiente para que ocorra a redução da espécie em solução, E_{pc} (que depende da espécie), há um aumento da corrente catódica, I_{pc} (proporcional à concentração da espécies) até atingir um máximo. Como a concentração da espécie oxidada na interface eletrodo/solução nesta etapa torna-se muito pequena, observa-se um decréscimo significativo da corrente após ter sido atingido o máximo, pois o passo

determinante vem a ser agora a difusão das espécie eletroativa ao eletrodo. Quando invertida a varredura de potencial, no sentido anódico (para potenciais mais positivos), a espécie é então oxidada observando-se novamente um aumento de corrente, I_{pa} , a um determinado potencial, E_{pa} [125-127].

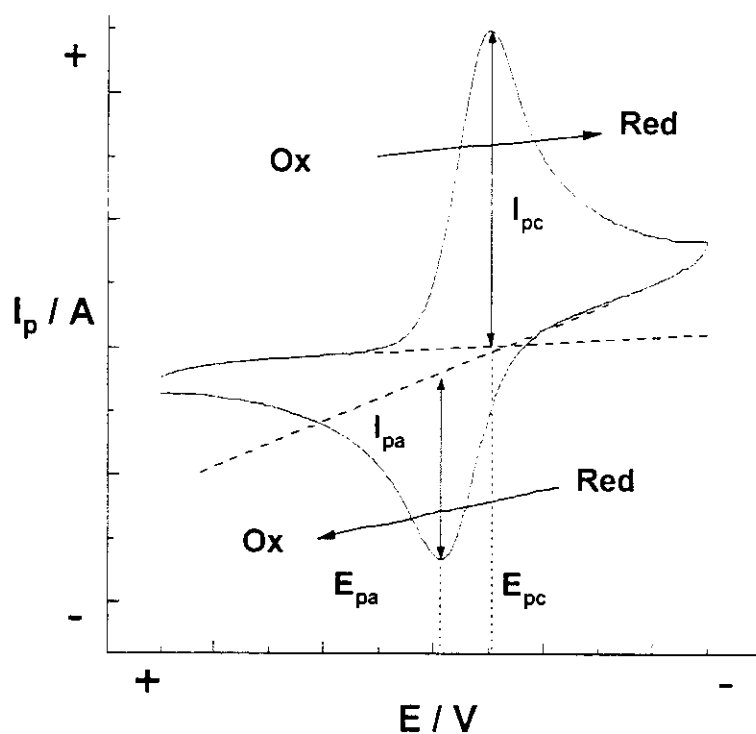


Figura 7. Voltamograma cíclico típico de espécies redox em solução e os principais parâmetros.

II. OBJETIVOS

Este trabalho foi realizado com os seguintes objetivos:

- preparação e caracterização de compósitos à partir de matrizes celulósicas (celulose e acetato de celulose) na forma de fibra e óxido de alumínio.
- Modificação da superfície dos compósitos acima com grupos organofuncionais amino e imidazol, seguido da caracterização e adsorção e pré-concentração de íons metálicos Fe^{3+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} em solução etanólica.
- Preparação e caracterização da membrana acetato de celulose com óxido de alumínio, seguido da modificação da superfície com grupos organofuncionais amino e imidazol e utilização destes na construção de eletrodos quimicamente modificado.
- Preparação e caracterização do compósito acetato de celulose com óxido de alumínio seguido da modificação da superfície com ácido fosfórico e aplicação para troca iônica e pré-concentração dos metais alcalinos K^+ , Na^+ e Li^+ .

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. Preparação do compósito celulose/óxido de alumínio (Cel/ Al_2O_3)

Uma suspensão de 3,0 g de isopropóxido de alumínio (Aldrich) em 250 cm³ de tolueno seco foi preparada e agitada por alguns minutos. A esta suspensão foram adicionadas 10,0 g de fibras de celulose (Fluka) e a mistura foi colocada em refluxo, com agitação mecânica e sob atmosfera de argônio. A mistura foi filtrada em funil Schlenk, lavada com etanol e seca em linha de vácuo (10^{-3} torr) por 5h a 353 ± 1 K. Depois de seco, o produto foi lavado com água para hidrolisar o alcóxido e novamente seco em linha de vácuo por 5h a 353 ± 1 K, obtendo-se um sólido branco, designado Cel/ Al_2O_3 [75].

III.2. Modificação da superfície do compósito celulose/óxido de alumínio com $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiL}$

Os experimentos para modificar a Cel/ Al_2O_3 com $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiL}$ (Aldrich) em que L = *ap* (3-aminopropil), *enp* (etilenodiaminopropil), *dienp* (detilenodiaminopropil) e *imp* (imidazolepropil) foram feitos em triplicata, mudando a quantidade de reagentes e solventes. A **Tabela 01** (pg. 31) mostra a quantidade de reagentes e solventes usados e os seus respectivos volumes.

Para L = *ap*, *enp*, *dienp*: Aproximadamente 12,0 g de Cel/ Al_2O_3 foi suspensa em etanol ou tolueno seco, o $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiL}$ foi adicionado e a mistura foi agitada por 12 h sob atmosfera inerte de argônio. A mistura foi filtrada, lavada com água e etanol, e seca em linha de vácuo (10^{-3} torr) à temperatura ambiente.

Para L = *imp*: Dissolveu-se 3,4 g (53 mmol) de imidazol (Vetec) em 50,0 cm³ de tolueno seco e a solução resultante adicionou-se 9,2 cm³ (50 mmol) de 3-cloropropiltrimetoxissilano (Aldrich) sob atmosfera de argônio. Deixou-se o sistema sob refluxo com agitação por 3 h. A seguir, o solvente foi evaporado em linha de vácuo (10^{-3} torr), resultando em um líquido viscoso ao qual foi adicionado 12,0 g

de $\text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $50,0 \text{ cm}^3$ de etanol. Deixou-se a mistura em agitação por aproximadamente 5 h. Logo após a mistura foi filtrada, lavada com etanol, água bidestilada, novamente com etanol e finalmente seca em linha de vácuo (10^{-3} torr) à temperatura ambiente.

III.3. Preparação do compósito acetato de celulose/óxido de alumínio ($\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3$)

As fibras de acetato de celulose foram preparadas a partir de um xarope com o qual reage o precursor metálico. Este xarope é uma solução 10% (m/v) acetato de celulose em ácido acético glacial e acetona.

A proporção dos componentes no xarope foi: 10,0 g acetato de celulose; 37,0 g acetona e 53,0 g ácido acético.

Ao se adicionar acetato de celulose na solução acetona/ácido acético não há dissolução instantânea. É preciso aproximadamente 12 h de agitação para que se obtenha um xarope branco homogêneo.

Pesou-se 40,0 g do xarope e colocou-se num erlenmeyer com tampa. Em outro recipiente, dissolveu 7,0 g do precursor metálico isopropóxido de alumínio (Aldrich) em aproximadamente $5,0 \text{ cm}^3$ de ácido trifluoro-acético (Nuclear).

Após a dissolução do precursor, adicionou-se a solução resultante ao erlenmeyer contendo o xarope.

Em seguida, adicionou-se à mistura lentamente à água sob forte agitação promovendo-se a precipitação do acetato de celulose. As fibras foram filtradas, lavadas com água e etanol e finalmente seca em linha de vácuo durante 5 h. Obteve-se uma substância branca na forma de pequenos flocos.

III.4. Modificação da superfície do compósito acetato de celulose/óxido de alumínio com $(C_2H_5O)_3SiL$ (acel/ Al_2O_3/SiL)

Para $L = ap, enp$ e $dienp$: Aproximadamente 5,0 g de acel/ Al_2O_3 foi suspensa em 100 cm³ de tolueno seco, sendo adicionado 10,0 cm³ de $(C_2H_5O)_3SiL$ (Aldrich), agitada mecanicamente por 8 h, sob refluxo e atmosfera de argônio, sendo em seguida, lavada com etanol e água bidestilada e seca em linha de vácuo (10^{-3} torr) à temperatura ambiente.

Para $L = imp$: Dissolveu-se 3,4 g (53 mmol) de imidazol (Vetec) em tolueno seco e a solução resultante adicionou-se 5,0 g de acel/ Al_2O_3 sob refluxo e atmosfera de argônio. Deixou-se o sistema em agitação por 3h. Ao final desse período adicionou-se ao meio reacional 9,2 cm³ (50 mmol) de 3-cloropopiltrimetoxissilano (Aldrich). O sistema foi mantido em refluxo por 8 h. A acel/ Al_2O_3 modificada resultante foi filtrada, levada com etanol, água e seca em linha de vácuo.

III.5. Preparação da membrana acetato de celulose/óxido de alumínio (acelm/ Al_2O_3)

A membrana é produzida a partir do mesmo xarope utilizado na preparação da fibra.

A 4,0 g de xarope, foram adicionados 2,5 g de nitrato de alumínio monohidratado (Synth). A dissolução é lenta e exige algum tempo de agitação, aproximadamente 5h.

Após a homogeneização, uma porção da mistura xarope precursor é colocada sobre uma placa de vidro plana. Passa-se rapidamente o extensor sobre ela espalhando-se ao longo da extensão da placa (**Figura 8**). A espessura do filme pode ser controlada através da escolha da fase do extensor usado. Todas os filmes produzidos têm espessura de 100 µm. A rapidez e uniformidade no movimento ao se passar o extensor sobre o xarope são importantes. A demora causa hidrólise precipitada do filme devido ao contato com a umidade do ar.

Dessa forma, as partículas metálicas não seriam distribuídas uniformemente no filme. A demora no uso do extensor pode deixá-las com espessuras diferentes.

Com a evaporação do solvente, o filme se torna sólido. Para promover a hidrólise do filme, ele foi mergulhado em água destilada. Logo após o uso do extensor, o filme adquiriu uma certa opacidade, resultado da hidrólise com a umidade do ar.

Depois de prontos, os filmes foram mantidos em água destilada até o momento de sua utilização.

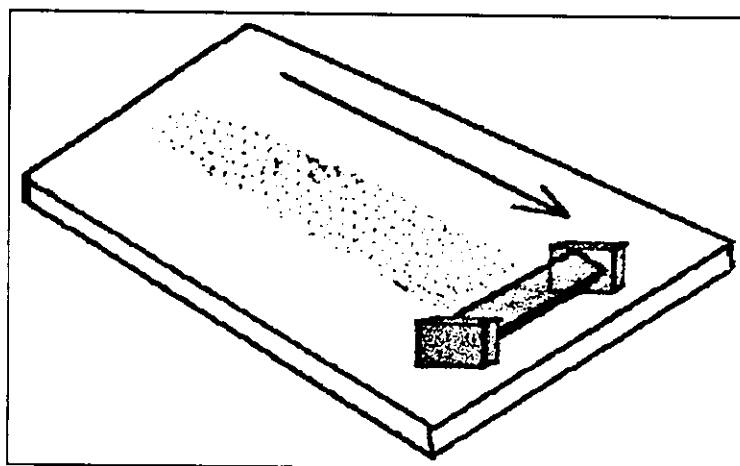


Figura 8. Uso do extensor sobre a placa de vidro.

III.6. Modificação da superfície da membrana acetato de celulose/óxido de alumínio com $(C_2H_5O)_3SiL$ (acelm/ Al_2O_3 /SiL)

Para $L = ap$, enp e $dienp$: Membranas de achem/ Al_2O_3 foram suspensas em 100 cm^3 de tolueno seco, sendo adicionado 10,0 cm^3 de $(C_2H_5O)_3SiL$ (Aldrich) e mantidas pelo intervalo de tempo de 5 min a 2 h, com agitação periódica. As amostras foram lavadas abundantemente com etanol e água, secas com papel absorvente e posteriormente em estufa a 333 ± 1 K por 1 h. As membranas foram estocadas em dessecador.

Para $L = imp$: Dissolveu-se 3,4 g (53,0 mmol) de imidazol (Vetec) em tolueno seco e a solução resultante adicionou-se 9,2 cm^3 (50,0 mmol) de 3-

cloropopiltrimetoxissilano (Aldrich) sob refluxo e atmosfera de argônio. Deixou-se o sistema em agitação por 3 h. Ao final desse período o solvente foi eliminado em linha de vácuo, formando um líquido viscoso (3-n-propilimidazol).

Membranas de $\text{acelm}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram imersas em 100 cm^3 de tolueno seco, sendo adicionado $10,0\text{ cm}^3$ do líquido viscoso (3-n-propilimidazol) e mantidas pelo intervalo de tempo de 5 min a 2 h, com agitação periódica. As amostras foram lavadas abundantemente com etanol e água, secas com papel absorvente e posteriormente em estufa a $333 \pm 1\text{ K}$ por 1 h. As membranas foram estocadas em dessecador.

III.7. Modificação da superfície do compósito acetato de celulose/óxido de alumínio com ácido fosfórico ($\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{fosfato}$)

A imobilização de íons fosfatos no compósito $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi realizada através da agitação de 5,0 g do compósito $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3$ em uma solução de ácido fosfórico (Nuclear), $0,010\text{ mol dm}^{-3}$, por aproximadamente 4 h. Posteriormente, este material foi filtrado, lavado com água bidestilada e seco em linha de vácuo (10^{-3} torr) à temperatura ambiente.

III.8. Caracterização dos compósitos

III.8.1. Análises químicas

III.8.1a. Calcinação

A quantidade de óxido de alumínio incorporado sobre a celulose e o acetato de celulose foi determinada calcinando-se 0,30 g de amostra de $\text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{acelm}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a $1173 \pm 1\text{ K}$ por 2h e pesando-se o resíduo como Al_2O_3 .

III.8.1b. Análise Elementar de Nitrogênio

O grau de funcionalização dos materiais foram determinados através da análise elementar de nitrogênio pelo método Kjeldahl.

Cerca de 0,20 g dos materiais foram submetidos à digestão ácida com 5,0 cm³ de ácido sulfúrico concentrado, seguido de tratamento com álcali. O nitrogênio liberado sob a forma de amônia, foi determinado por titulação com solução de ácido clorídrico 0,010 mol dm⁻³. Estas medidas foram feitas em triplicata.

III.8.1c. Análise de Fósforo

A concentração máxima de íons fosfatos imobilizados no compósito acel/Al₂O₃/fosfato foi determinada através da isoterma de adsorção. Para a obtenção da isoterma de adsorção de fósforo pela matriz acel/Al₂O₃, preparou-se inicialmente uma solução de ácido fosfórico 0,50 mol dm⁻³. Diferentes volumes dessa solução foram pipetados e diluídos a 50 cm³, a fim de se obter amostras com concentrações definidas que variam de 2,0 x 10⁻⁴ a 4,0 x 10⁻³ mol dm⁻³. A cada uma das amostras adicionou-se cerca de 0,10 g do compósito acel/Al₂O₃ e as misturas foram agitadas mecanicamente por 4 h a 298 ± 1 K. Depois de decantadas, essas amostras foram filtradas e lavadas a um volume definido, a fim de se determinar as concentrações em mol dm⁻³ do fósforo no equilíbrio (C), o que foi feito através da espectroscopia de emissão atômica (ICP).

A partir dos valores de C, calculou-se as quantidades de fósforo adsorvido por grama de acel/Al₂O₃, através da equação 1:

$$N_f = \frac{N_a - N_s}{m} \quad (1)$$

em que:

N_f é a quantidade de íons metálicos adsorvido na superfície em mol por grama de matriz;

N_a é a quantidade iniciais do íon metálico em solução

N_s é a quantidade do íon metálico na solução em equilíbrio com a fase sólida

m (g) é a massa do sólido utilizado

III.8.1d. Adsorção de gás amônia na acel/ Al_2O_3 /fosfato

Aproximadamente 1,0 g de acel/ Al_2O_3 /fosfato foi submetida à uma atmosfera saturada de gás amônia (White Martins) por 8 h. Depois deste tratamento o sólido foi lavado com água bidestilada até eliminação do excesso de amônia e seca em linha de vácuo (10^{-3} torr) à temperatura ambiente. A quantidade de nitrogênio foi determinada pelo método Kjeldahl.

III.8.1.e. Determinação da quantidade de cobre (II)

A quantidade de Cu^{2+} adsorvido no compósito foi determinada por espectroscopia de absorção atômica, utilizando um espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer Modelo 5100.

A curva de calibração foi obtida utilizando-se soluções padrões na faixa de $0,50\text{ mg dm}^{-3}$ a $5,0\text{ mg dm}^{-3}$ de Cu^{2+} em solução de HNO_3 $0,10\text{ mol dm}^{-3}$.

A abertura da amostra de acel/ $m/Al_2O_3/(SiL)_2CuCl_2$ foi realizada através da digestão a quente em ácido nítrico concentrado. Após a digestão, a suspensão foi filtrada e o sobrenadante recolhido em um balão volumétrico completado com solução de HNO_3 $0,10\text{ mol dm}^{-3}$.

III.8.2. Espectroscopia Vibracional

III.8.2a. Raman

Os espectros Raman foram obtidos em pastilhas das amostras puras. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro FTIR DA-08, da Bomen, equipado

com acessório para espectroscopia Raman com excitação a 1,064 μm através de um laser de Nd YAG.

III.8.2b. Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram efetuados no Espectrofotômetro FT-IR Bolmen Hertmann & Braum, modelo MB100. Os espectros foram obtidos na região de 4000-400 cm^{-1} , usando membranas do material puro.

III.8.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN dos núcleos ^{13}C , ^{29}Si , ^{31}P e ^{27}Al das amostras dos sólidos foram obtidos à temperatura ambiente em um espectrômetro Bruker AC 300 P, sob as condições abaixo:

CP/MAS de ^{13}C : foram usados uma seqüência de pulsos com tempo de contato de 1 ms com um intervalo entre os pulsos de 2s, e um tempo de aquisição de 156 ms. O trimetilsilano (TMS) foi usado como referência para calibrar a escala de deslocamento químico.

CP/MAS de ^{29}Si : foram usados uma seqüência de pulsos com tempo de contato de 2,5 ms com um intervalo entre os pulsos de 1 s, e um tempo de aquisição de 111 ms. Os deslocamentos foram medidos com relação ao TMS.

CP/MAS de ^{31}P : foram usados uma seqüência de pulsos com tempo de contato de 1 ms com um intervalo entre os pulsos de 2s, e um tempo de aquisição de 11 ms. Os deslocamentos químicos foram medidos com relação ao ácido fosfórico 85% e o fosfato de amônio.

MAS de ^{27}Al : foram usados uma seqüência de pulsos, com um intervalo entre os pulsos de 1 s, e um tempo de aquisição de 49 ms. Os deslocamentos químicos das amostras foram calibrados com uma solução externa de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 1,0 mol dm^{-3} em HNO_3 0,10 mol dm^{-3} .

III.8.4. Difração de raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos usando um difratômetro Shimadzu XD-3A. As seguintes condições foram usadas: radiação de Cu K α (λ = 0,154 nm) a 30 kV, corrente de 20 mA e a velocidade de varredura de 2° min⁻¹.

III.8.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas pela dispersão das amostras sobre uma fita condutora de dupla face fixada sobre um suporte de grafite. 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 microsonda de energia dispersiva (EDS) TRACOR Northern. As membranas de acetato de celulose também foram fraturadas em nitrogênio líquido e aderidas em porta-amostras de grafite com fita condutora de carbono.

III.8.6. Termogravimetria (TG)

A análise das curvas termogravimétrica dos compósitos foram feitas aquecendo-se aproximadamente 5 mg das amostras dos materiais em um cadinho de platina, na faixa de 0 a 900 K, sob atmosfera de ar sintético a uma taxa de aquecimento de 8,2 K s⁻¹, em um analisador termogravimétrico duPont.

III.8.7. Espectroscopia uv-Vis

Espectros eletrônicos de absorção no ultravioleta e visível foram feitos diretamente com as membranas acelm/Al₂O₃/(SiL)₂CuCl₂, usando-se membranas

de acetato de celulose puro como branco. Utilizou-se um espectrofotômetro Beckman DU.

III.8.8. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X

As análises foram feitas usando-se um espectrofotômetro McPherson ESCA-36. A pressão foi mantida aproximadamente 0,20 torr e a calibração foi feita com base na energia de ligação do nível 1s do carbono de hidrocarboneto em 284,6 eV [128]. As razões atômicas foram calculadas pela integração das áreas sob os respectivos picos, corrigidas pelo fator de transmissão do analisador, pela seção transversal de fotoionização e considerando-se o livre caminho médio como função da energia cinética [129, 130].

III.9. Adsorção dos íons metálicos Cu^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{3+} sobre a superfície das matrizes

As isotermas de adsorção dos íons metálicos foram obtidas de soluções etanólicas a $298 \pm 0,1$ K, através da técnica de batelada. Sólidos pesando aproximadamente 0,1 g foram agitados, durante 3 h, em 50 cm³ de solução do metal - CuCl_2 , ZnCl_2 e FeCl_3 - (a várias concentrações). A determinação dos metais em solução, e portanto não complexados, foi feita por titulação complexométrica usando EDTA 0,01 mol dm⁻³ como titulante. A equação 1 (pg. 20) foi utilizada para calcular a quantidade de íons metálicos adsorvidos na superfície dos compósitos.

III.10. Pré-concentração de íons metálicos de soluções etanólicas

Uma coluna de acrílico, com 7,0 cm de comprimento e 5,0 mm de diâmetro interno, foi preenchida com o auxílio de uma espátula, com aproximadamente 0,10 g dos compósitos (acel/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiL}$) e conectada ao diagrama de fluxo representado na **Figura 9** abaixo.

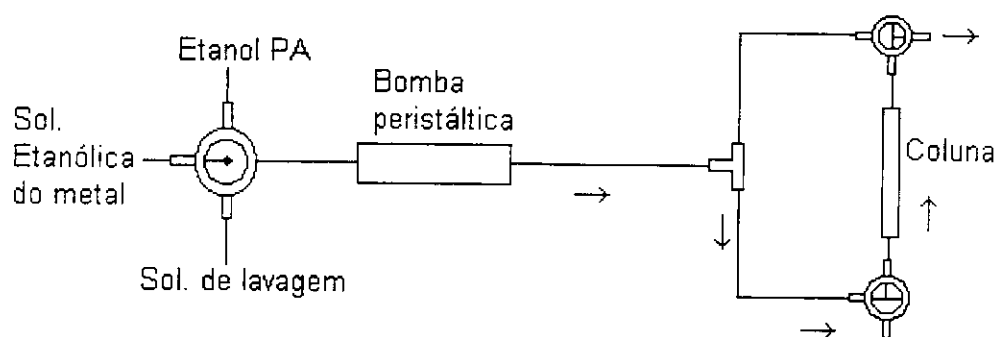


Figura 9. Esquema de pré-concentração dos íons metálicos pelos compósitos.

Através da bomba peristáltica percolou-se pela coluna etanol PA, em seguida foi percolada soluções etanólicas individuais contendo FeCl_3 , CuCl_2 e ZnCl_2 (concentrações de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) ao fluxo constante de aproximadamente $0,65 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ por 20 min.

Em um outro experimento também através da bomba peristáltica percolou-se pela coluna etanol PA, em seguida foi percolada uma mistura de soluções etanólicas contendo FeCl_3 , CuCl_2 e ZnCl_2 (concentrações aproximada de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) juntas ao fluxo constante de aproximadamente $0,70 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ por 20 min.

Após a pré-concentração o sentido do fluxo através da coluna foi invertido para efetuar a lavagem da coluna como mostra a **Figura 10**.

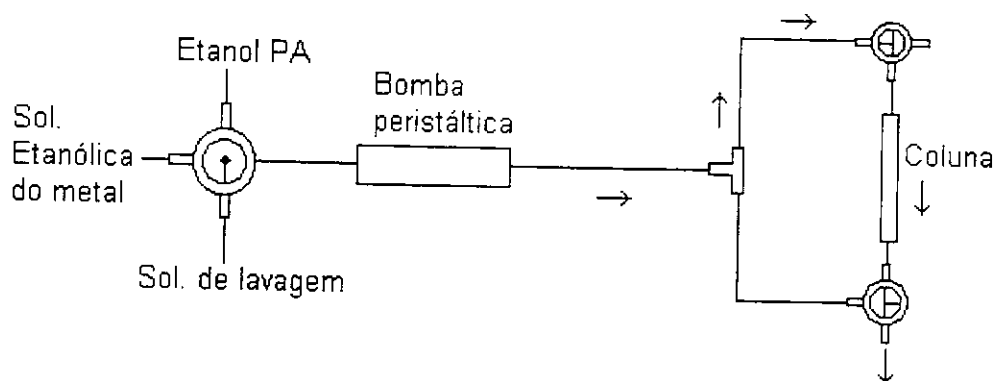


Figura 10. Esquema da lavagem da coluna após a pré-concentração dos íons metálicos pelos compósitos.

A solução de lavagem consistiu de uma mistura etanol e solução de ácido clorídrico na proporção 4:1 (v/v), devido a alta tendência a hidrólise em fase aquosa. As concentrações das soluções de ácido clorídrico foram da ordem de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ para o Cu^{2+} e Zn^{2+} e $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ para o Fe^{3+} .

As quantidades de íons metálicos adsorvidos pelos compósitos na coluna foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica e a pré-concentração foi realizada em triplicata. O aparelho utilizado foi um espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer Modelo 5100.

III.11. Adsorção de cobre (II) sobre a membrana $\text{acelm}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiL}$ [$\text{acelm}/\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiL})_2\text{CuCl}_2$]

Membranas de aproximadamente 3 cm^2 do compósito $\text{acelm}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiL}$ foram imersas e mantidas por 4 h em uma solução etanólica $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ de CuCl_2 com agitação periódica. As membranas foram lavadas com etanol, água e seca com papel adsorvente e em estufa a $333 \pm 1 \text{ K}$ por 30 min.

III.12. Eletrodo Quimicamente modificado de cobre (II) com acelm/ Al_2O_3 /SiL

III.12a. 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 11**). Essa extremidade foi mergulhada no xarope acetato de celulose/óxido de alumínio, como descrito no item III.5 (pg. 17), e o solvente foi evaporado por 1h, formando-se uma película de acelm/ Al_2O_3 sobre a placa metálica. O eletrodo foi imerso em água bidestilada e em solução etanólica de 3-(aminoetil)aminopropiltrimetoxissilano por 12 h. Em seguida foi feita a imersão do eletrodo em solução etanólica $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ de CuCl_2 , por 2h, sendo finalmente lavado com água bidestilada e mantida em solução de KCl $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$.

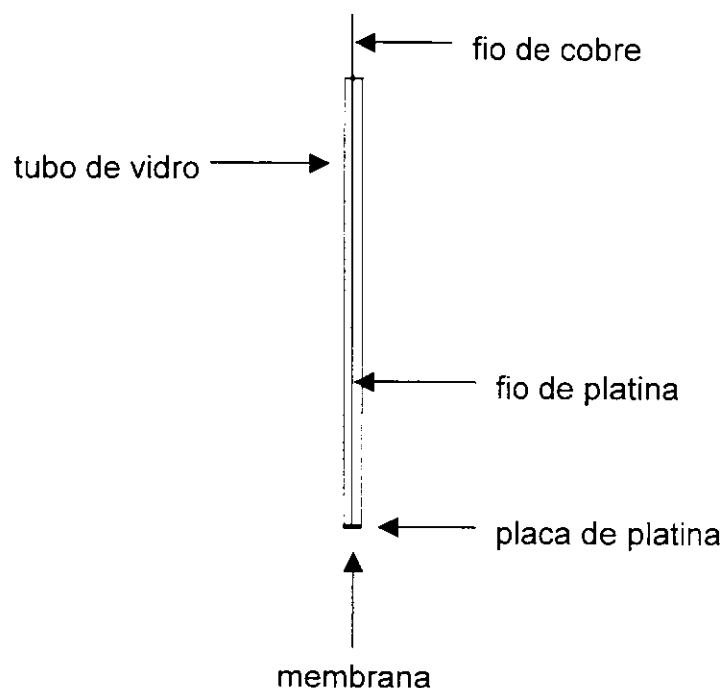


Figura 11. Eletrodo de trabalho.

III.12.b. Medidas voltamétricas

As medidas ciclovolamétricas foram feitas em uma cela de três eletrodos sendo usando o eletrodo quimicamente modificado $\text{acelm}/\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiL})_2\text{CuCl}_2$ como eletrodo de trabalho. Utilizou-se um eletrodo de platina como contra eletrodo e eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência. Essas medidas foram feitas em um potenciostato/galvanostato PAR, modelo 273A, interfaceado com um microcomputador. Eventualmente, usou-se como controle, eletrodos de trabalho apenas com $\text{acelm}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{acelm}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siemp}$. Medidas na faixa de potencial de 1,0 a $-1,0$ V foram utilizadas.

III.12.c. Medidas de concentração de oxigênio molecular dissolvido

A atividade eletrocatalítica do material para a redução de oxigênio foi estudada por voltametria cíclica em KCl $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$ em pH 7,0. As concentrações de oxigênio dissolvido foram determinadas usando-se um analisador Digimed modelo DM-4 juntamente com o eletrodo de Clark.

III.13. Capacidade de troca iônica do compósito $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{fosfato}$

As isotermas de troca iônica do compósito $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{fosfato}$ com lítio, sódio e potássio foram obtidas a $298 \pm 1 \text{ K}$ usando a técnica de batelada.

Pesou-se aproximadamente $0,10 \text{ g}$ do material que foram imersos em 50 cm^3 de soluções contendo lítio, sódio e potássio. As concentrações variam entre $1,0 \times 10^{-3}$ e $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ e a mistura foi agitada por 8 h.

Para saber a quantidade de íons adsorvidos no material, utilizou-se um fotômetro de chama modelo B 262-Micronal (Na^+ e K^+) e a técnica ICP (Li^+).

O número de moles adsorvidos de cada íon também foi calculado através da equação 1 (pg 20).

III.14. Pré-concentração de metais alcalinos

O sistema utilizado foi o mesmo do item III.11. A coluna foi ocupada com aproximadamente 1,0 g do compósito $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{fosfato}$.

Através da bomba peristáltica percolou-se uma mistura de soluções contendo KCl, NaCl e LiCl (concentrações de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) ao fluxo constante de aproximadamente $0,50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ por um tempo determinado.

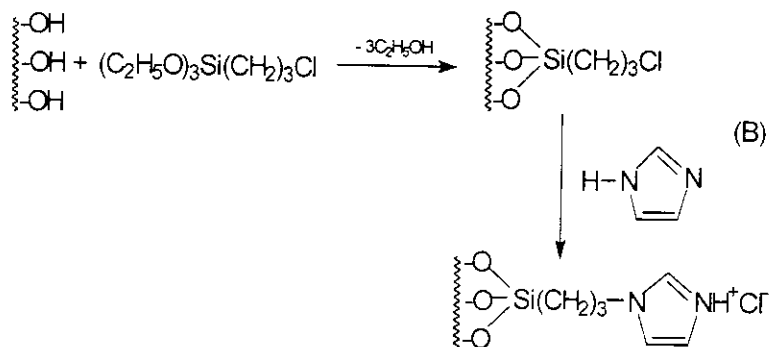
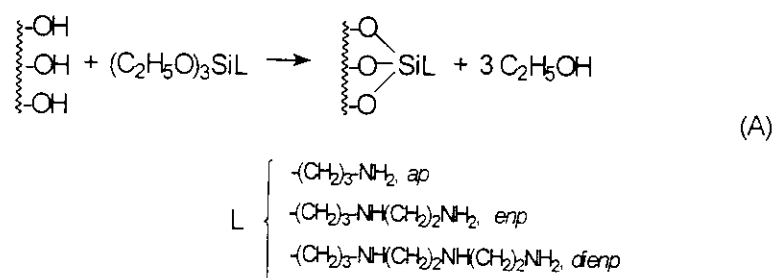
Após a pré-concentração foi feita a lavagem da coluna com uma solução de ácido clorídrico $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

As quantidades de metais foram analisadas através de um fotômetro de chama modelo B 262-Micronal (Na^+ e K^+) e a técnica ICP (Li^+).

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1. Celulose e compósitos Cel/Al₂O₃ e Cel/Al₂O₃/SiL

A quantidade de alumínio incorporada na superfície da celulose foi determinada por calcinação. A quantidade de alumínio na Cel/Al₂O₃ foi 2,0%, o que corresponde a 0,60 mmol g⁻¹. A quantidade de moléculas orgânicas incorporadas na superfície da Cel/Al₂O₃ foi determinada por análise elementar de nitrogênio (**Tabela 1**). As reações da (C₂H₅O)₃SiL (L= *ap*, *enp* e *dienp*) com os grupos hidroxí do Al₂O₃ hidratado dispersos na superfície da celulose pode ser descrita pela equação A e para L = *imp* equação B.



Os resultados das preparações em triplicata para cada grupo organofuncional encontram-se na **Tabela 1**. Observou-se que na Cel/Al₂O₃/SiL com grupos amino o grau de funcionalização é inferior quando comparado com a

Cel/Al₂O₃/SiL com o imidazol. Este alto grau de funcionalização é devido ao HCl produzido na reação de 3-cloropropiltrimetoxissilano com o imidazol, que está em excesso. Neste caso, parte do HCl produzido reagirá com o nitrogênio livre do imidazol, como ilustrado na equação B [131].

Tabela 1. Quantidade de reagentes, solventes e análise de nitrogênio da Cel/Al₂O₃/SiL.

L	Silano /cm ³ , mmol		Solvente /cm ³	N /%	N _o /mmol g ⁻¹
-(CH ₂) ₃ -NH ₂	10,0	(57)	etanol (150)	0,49	0,35
	10,0	(57)	tolueno (150)	0,50	0,36
	13,0	(74)	etanol (150)	0,49	0,35
-(CH ₂) ₃ -NH(CH ₂) ₂ NH ₂	13,0	(60)	etanol (150)	0,84	0,30
	10,0	(46)	tolueno (150)	0,87	0,31
	10,0	(46)	etanol (150)	0,84	0,30
-(CH ₂) ₃ -NH(CH ₂)NH(CH ₂) ₂ NH ₂	15,0	(82)	etanol (150)	1,0	0,25
	10,0	(55)	tolueno (150)	1,0	0,25
	5,0	(27)	etanol (150)	1,1	0,26
$-(CH_2)_3-N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} N$	5,0	(18)	etanol (50)	2,9	1,0
	7,0	(26)	etanol (50)	2,8	1,0
	10,0	(37)	tolueno (100)	2,8	1,0

N = nitrogênio total; N_o = grau de funcionalização

Os difratogramas de raios X da celulose e dos compósitos Cel/Al₂O₃ e Cel/Al₂O₃/SiL são mostrados na **Figura 12**. A macroestrutura da celulose é constituída por agrupamentos de fibras que se posicionam paralelamente, resultando em regiões cristalinas e amorfas [132]. Como pode ser observado nos difratogramas de raios X não há qualquer alteração nas regiões cristalinas da celulose original e em qualquer indicação de picos correspondentes à fase

cristalina do Al_2O_3 [133]. Isto nos leva a concluir que o óxido de alumínio foi incorporado nas regiões amorfas da celulose e que este óxido incorporado é amorfo.

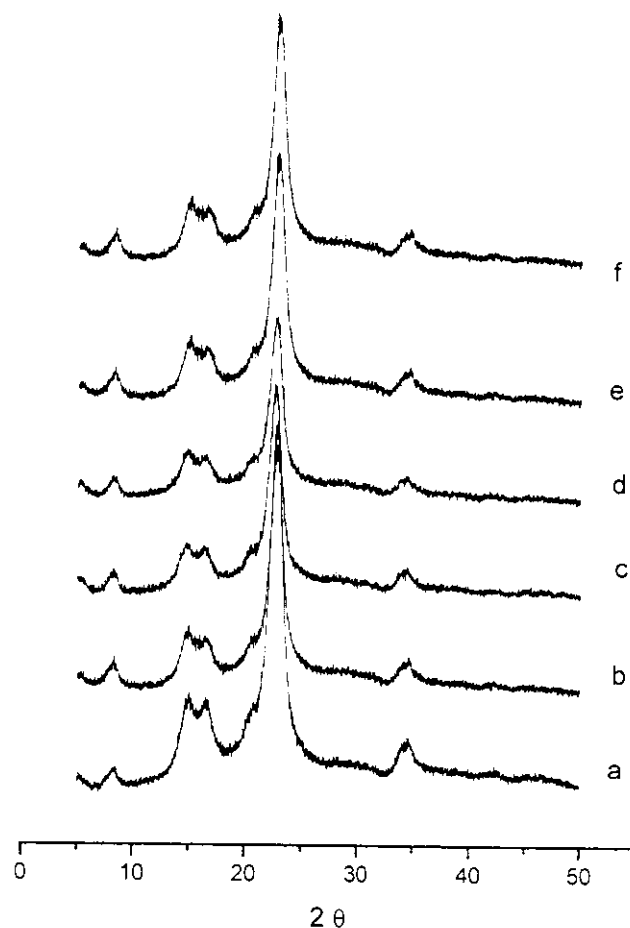


Figura 12. Difrátogramas de raios X: a) celulose pura, b) $\text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3$, c) $\text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siap}$, d) $\text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sienp}$, e) $\text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sidiemp}$ e f) $\text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siimp}$.

Os espectros Raman dos compósitos $\text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiL}$ são mostrados nas **Figuras 13 b-f** e não apresenta diferenças com relação ao

espectro da celulose pura (**Figura 13a**). A banda na região de 950 a 1200 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação C-C e C-O. O aparecimento de bandas na região de 1250 a 1500 cm^{-1} é devido a deformação da ligação HCC, HCO e HOC. A banda na região de 2800 a 3000 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C-H [134].

O estiramento de NH na região de 3000 cm^{-1} e a deformação de NH_2 na região de 1600 cm^{-1} não aparecem nos espectros dos compósitos. Essas bandas estão possivelmente encobertas pelas bandas da celulose.

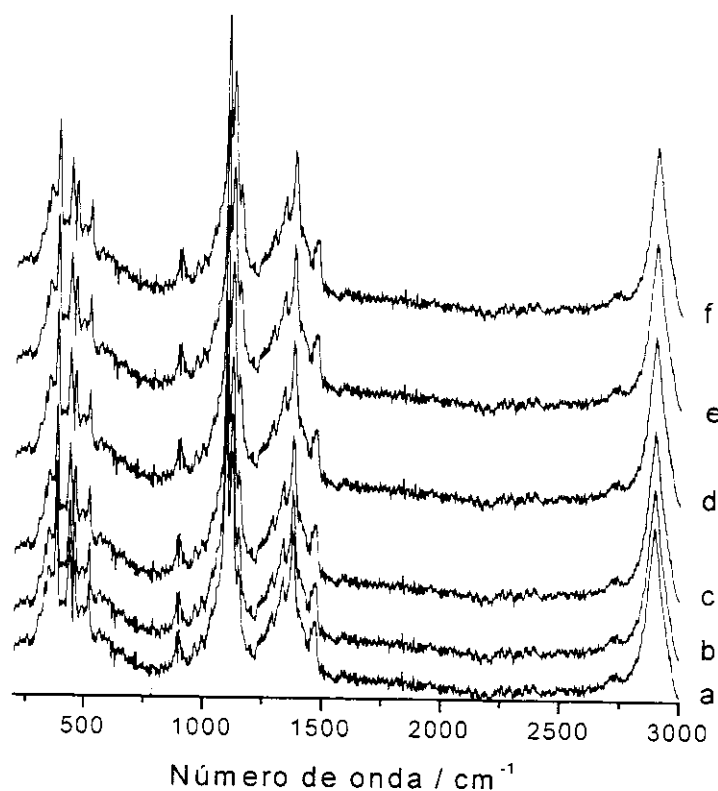


Figura 13. Espectros Raman: a) celulose pura, b) $\text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3$, c) $\text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siap}$, d) $\text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siemp}$, e) $\text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sidiemp}$ e f) $\text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siimp}$.

Com o objetivo de se obter informações sobre a estabilidade térmica do material, submeteu-se amostras de celulose pura e dos compósitos Cel/ Al_2O_3 e Cel/ Al_2O_3 /SiL à termogravimetria.

As curvas são mostradas na **Figura 14**. Todos os compósitos mostraram uma diminuição acentuada de perda de massa em aproximadamente 380 K. A temperatura de degradação das celulosas modificadas não diminuíram quando comparado com a celulose pura, indicando que a estabilidade térmica não diminui com a presença do óxido de alumínio e com a imobilização dos grupos organofuncionais amino e imidazol.

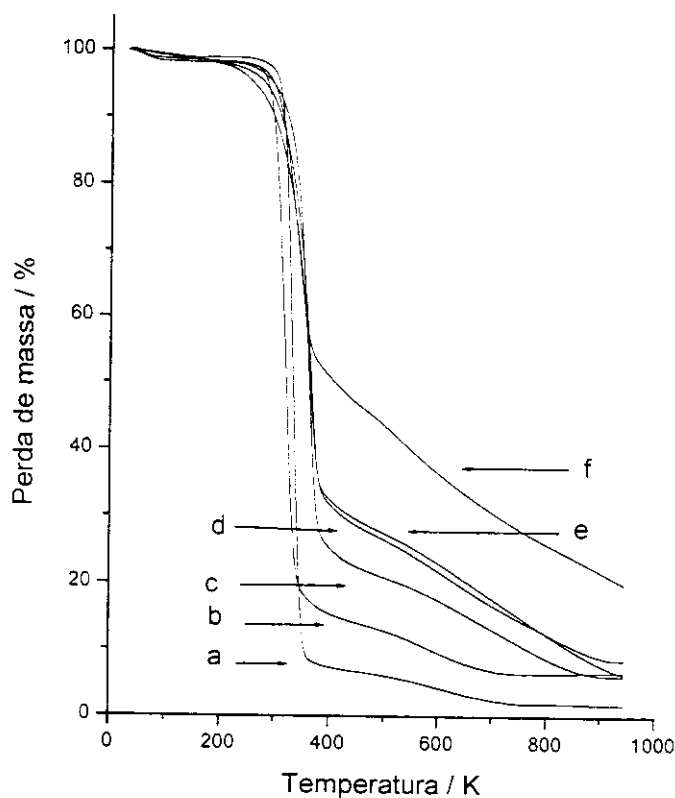


Figura 14. Curvas termogravimétricas: a) celulose pura, b) Cel/ Al_2O_3 , c) Cel/ Al_2O_3 /Siap, d) Cel/ Al_2O_3 /Siemp, e) Cel/ Al_2O_3 /Sidiemp e f) Cel/ Al_2O_3 /Siimp.

Para verificar possíveis mudanças morfológicas nas fibras de celulose pura (**Figura 15**) com a incorporação do óxido de alumínio e grupos organofuncionais e o grau de dispersão do mesmo na superfície, realizou-se medidas de micrografias eletrônicas de varredura.

Através das imagens, pode-se observar que o óxido de alumínio (**Figura 16(A)** e **Figura 17(A)**) e os grupos organofuncionais (**Figura 17(A)**) são incorporados sem destruir as fibras de celulose. Nota-se que não são observadas partículas de óxido sobre a superfície do material e que não há formação de aglomerados ou ilhas nos materiais e que dentro da resolução utilizada, estão uniformemente distribuídos sobre o material.

A presença dos elementos metálicos foi verificada através dos espectros de raio-X (EDS) obtidos durante o mapeamento em microscópio eletrônico destes materiais. Verificou-se com a ampliação usada, que os átomos de alumínio (**Figura 16 (B)** e **Figura 17 (B)**) e silício (**Figura 17 (C)**) encontram-se distribuídos por toda a superfície das fibras. As linhas de emissão de energia em 1,475 keV e 1,745 keV, observadas no espectro de EDS, correspondem a átomos de alumínio e silício dispersos, respectivamente [135].

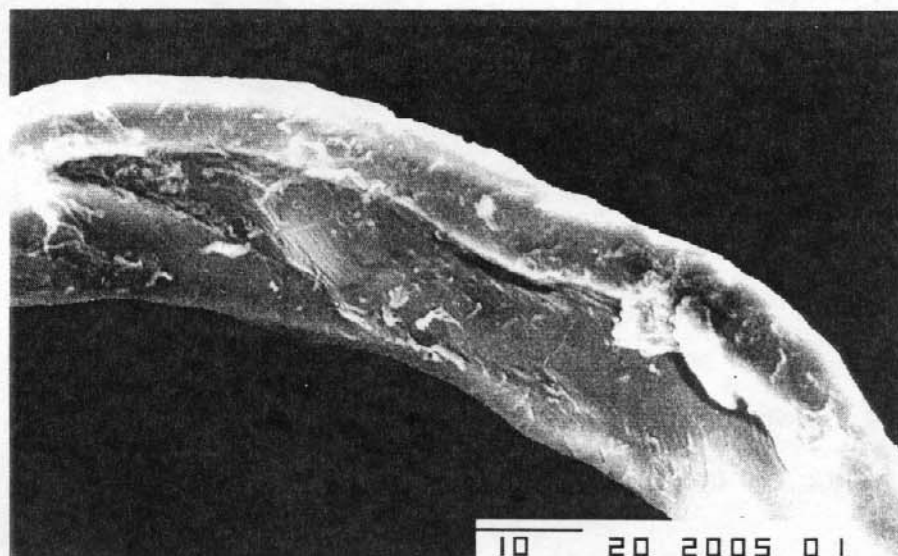
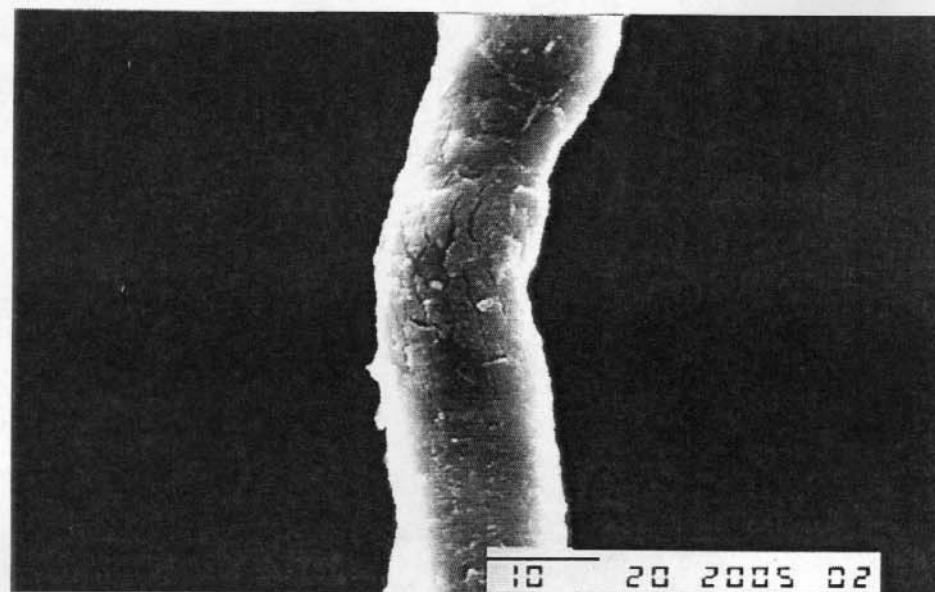
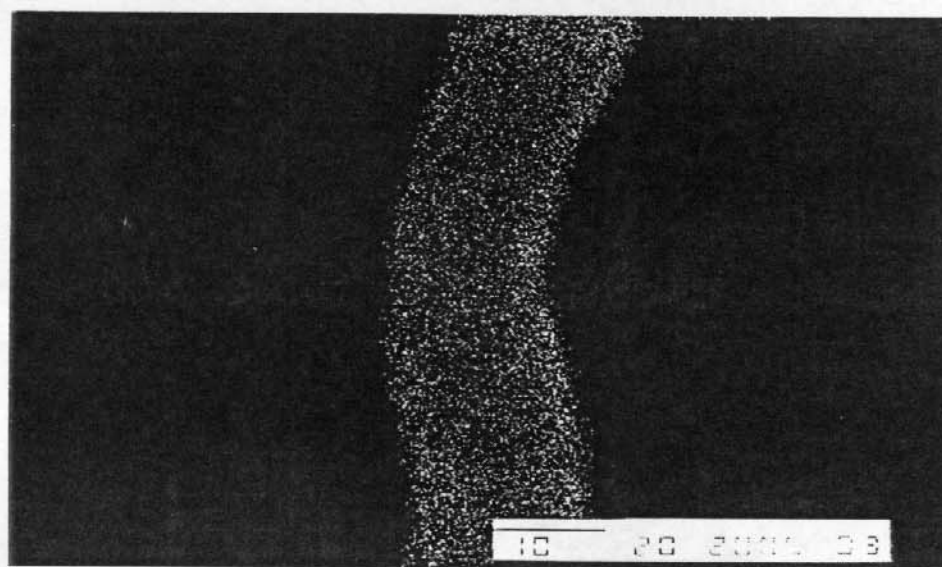


Figura 15. Microscopia eletrônica de varredura da celulose pura.



A



B

Figura 16. Microscopia eletrônica de varredura (A) e imagens de EDS de alumínio (B) do compósito Cel/Al₂O₃.

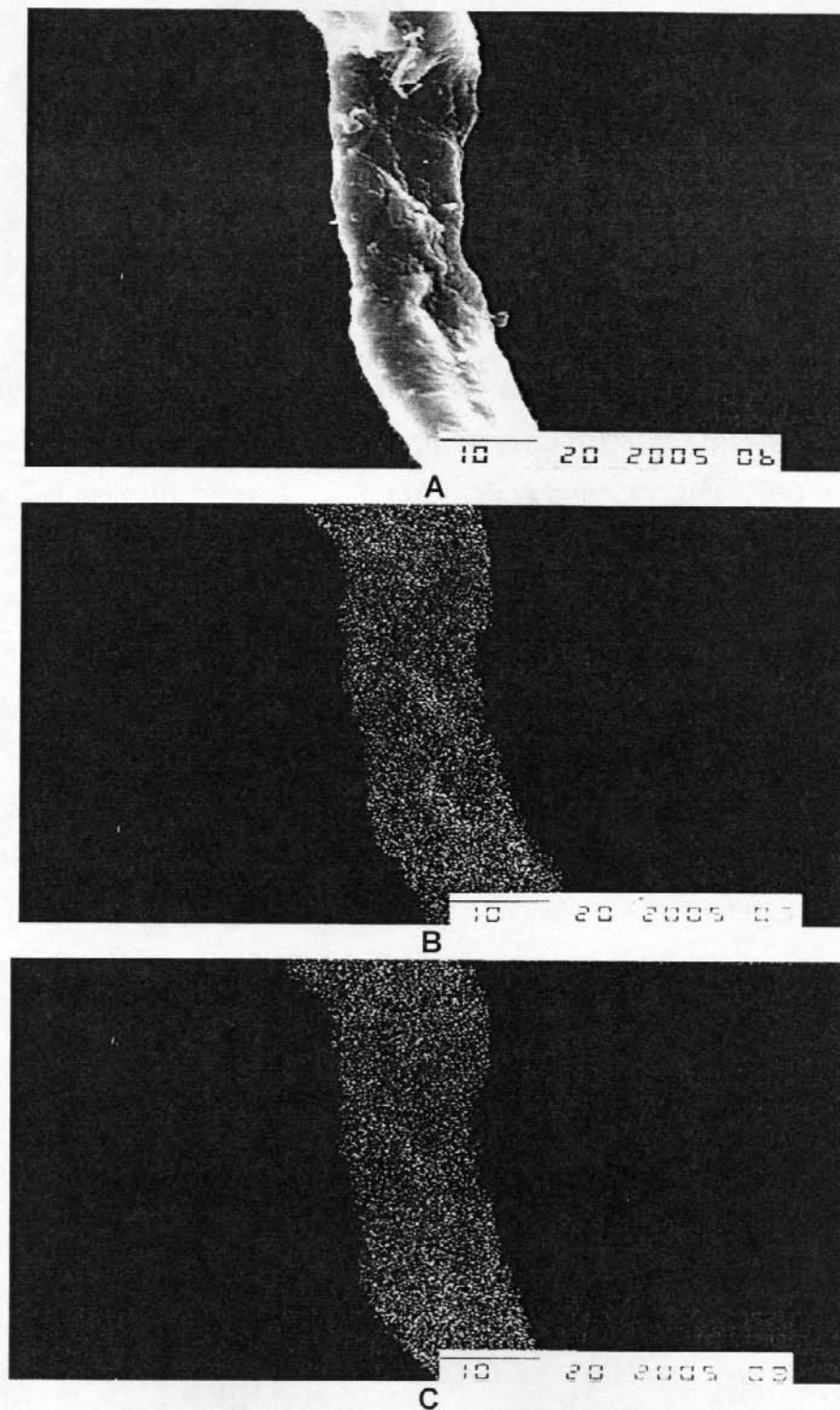


Figura 17. Microscopia eletrônica de varredura (A); imagens de EDS de alumínio (B) e silício (C) do compósito Cel/ Al_2O_3 /SiL.

A **Figura 18(A)** mostra o espectro de RMN ^{13}C para a celulose pura. Os valores dos deslocamentos químicos e suas atribuições correspondentes são apresentadas na **Tabela 2**.

Os picos observados a 65,6 e 62,9 ppm são atribuídos ao carbono C^6 da celulose nas fases cristalina e amorfa. Similarmente, os picos observados a 89,0 e 83,9 ppm são atribuídos ao carbono C^4 nas fases cristalina e amorfa, respectivamente [136].

Comparando os valores dos deslocamentos químicos da celulose (**Figura 18(A)**) e Cel/ Al_2O_3 (**Figura 18(B)**) observa-se que não há mudanças significativas no RMN ^{13}C do Cel/ Al_2O_3 , indicando que o óxido de alumínio interage fracamente com os grupos da celulose. Isso seria um indicativo de que o tipo de forças atuando nos compósitos são de curta distância [32, 137-140].

A **Figura 18(C-F)** mostra o espectro de RMN ^{13}C para Cel/ Al_2O_3 /SiL. Os valores dos deslocamentos químicos e suas atribuições correspondentes são apresentadas na **Tabela 2** [141].

A presença do alumínio na matriz Cel/ Al_2O_3 pode ser confirmada através da espectrometria de RMN ^{27}Al de sólido. O espectro apresentado na **Figura 19(A)** mostra um pico de alta intensidade em 5,9 ppm, o qual é atribuído a átomos de alumínio em ambiente octaédrico. O pico de baixa intensidade em 55,8 ppm é atribuído a átomos de alumínio em ambiente tetraédrico e também à banda lateral em -50,3 ppm [70, 71]. O aumento da intensidade do pico que caracteriza alumínio em ambiente tetraédrico observado no espectro de Cel/ Al_2O_3 /SiL (**Figura 19(B)**) em relação ao de Cel/ Al_2O_3 (**Figura 19(A)**), indica a formação da ligação estável Al-O-Si. A formação da ligação Al-O-Si ocorre pela condensação dos grupos silâneos presentes na superfície dos grupos organofuncionais com grupos hidroxilas dos íons alumínio com o alumínio mudando sua coordenação de octaédrico para tetraédrico [72-76].

A **Figura 20** mostra o espectro de RMN ^{29}Si do compósito Cel/ Al_2O_3 /SiL. Os picos observados são atribuídos ao Si nos seguintes ambientes: $\text{RSi}(\text{OH})(\text{OSi}\equiv)_2$, -58 ppm é indicativo de que a funcionalização da celulose se dá através da

reação dos grupos organofuncionais com dois grupos silanóis da superfície; $\text{RSi(OSi}\equiv\text{)}_3$, -67 ppm propõe uma funcionalização através de três grupos silanóis; em que R é parte do esqueleto da celulose [73].

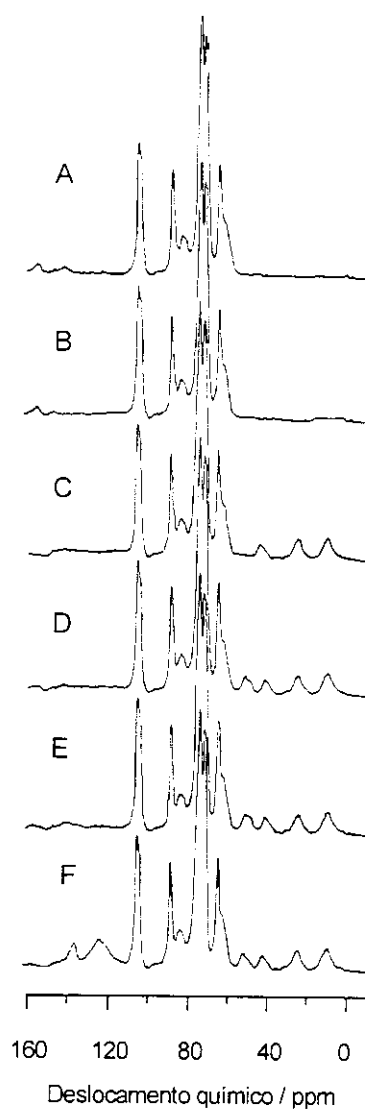


Figura 18. Espectros de RMN ^{13}C : (A) celulose, (B) $\text{Cel/Al}_2\text{O}_3$, (C) $\text{Cel/Al}_2\text{O}_3/\text{Siap}$, (D) $\text{Cel/Al}_2\text{O}_3/\text{Sienp}$, (E) $\text{Cel/Al}_2\text{O}_3/\text{Sidienp}$ e (F) $\text{Cel/Al}_2\text{O}_3/\text{Siimp}$.

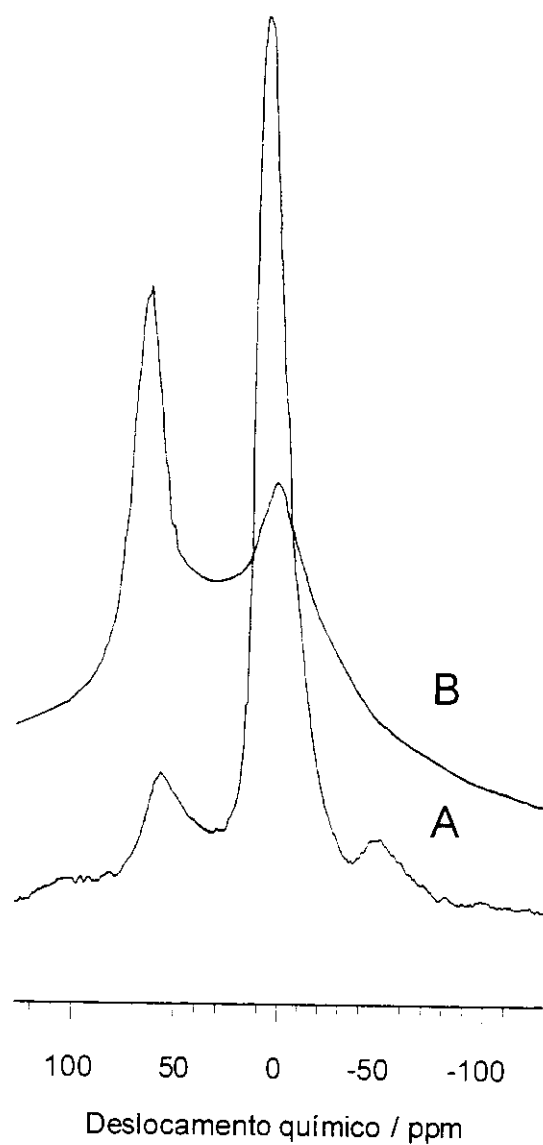


Figura 19. Espectro de RMN ^{27}Al dos compósitos Cel/ Al_2O_3 (A) e Cel/ Al_2O_3 /SiL (B).

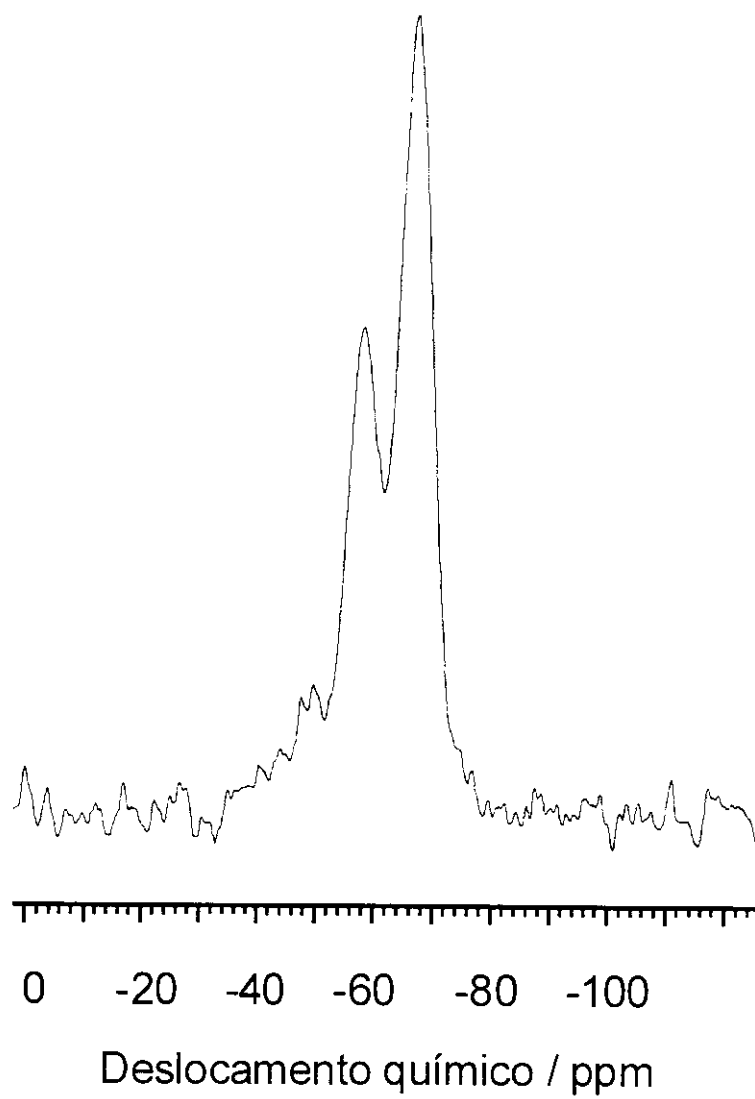
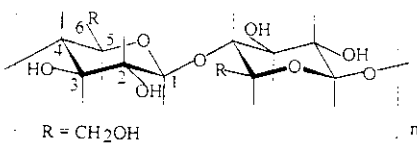
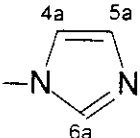


Figura 20. Espectro de RMN ^{29}Si do compósito Cel/ Al_2O_3 /SiL.

Tabela 2. Deslocamento químico e atribuições para Cel, Cel/Al₂O₃ e Cel/Al₂O₃/SiL.

Amostras	Desl. Quím. /ppm	Atribuições
 R = CH ₂ OH	104,0, 75,0 72,0, 71,0 89,0, 83,9 65,6, 62,9	C ¹ , C ² C ³ , C ⁵ C ⁴ C ⁶
Cel/Al ₂ O ₃ /SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ -NH ₂ 1a 2a 3a	104,0, 75,0 72,0, 71,0 89,0, 83,9 65,6, 62,9 10,7 21,3 43,1	C ¹ , C ² C ³ , C ⁵ C ⁴ C ⁶ C ^{1a} C ^{2a} C ^{3a}
Cel/Al ₂ O ₃ /SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ -NHCH ₂ CH ₂ NH ₂ 1a 2a 3a 4a 5a	104,0, 75,0 72,0, 71,0 89,0, 83,9 65,6, 62,9 11,7 20,8 39,2 53,2	C ¹ , C ² C ³ , C ⁵ C ⁴ C ⁶ C ^{1a} C ^{2a} C ^{3a} C ^{4a,5a}
Cel/Al ₂ O ₃ /SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ -NHCH ₂ CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ NH ₂ 1a 2a 3a 4a 5a 6a 7a	104,0, 75,0 72,0, 71,0 89,0, 83,9 65,6, 62,9 12,0 22,8 43,9 51,9	C ¹ , C ² C ³ , C ⁵ C ⁴ C ⁶ C ^{1a} C ^{2a} C ^{3a} C ^{4a-7a}
Cel/Al ₂ O ₃ /SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ -N  1a 2a 3a	104,0, 75,0 72,0, 71,0 89,0, 83,9 65,6, 62,9 10,9 21,4 43,2 129 145	C ¹ , C ² C ³ , C ⁵ C ⁴ C ⁶ C ^{1a} C ^{2a} C ^{3a} C ^{4a} C ^{5a,6a}

Os dados de XPS são mostrados na **Tabela 3**. Na celulose pura a energia de ligação O1s(1) é observada com um pico em 532,6 eV indicando que não há

diferença detectável entre o átomo de oxigênio na ligação C-OH ou C-O-C. O desdobramento da energia de ligação O1s na Cel/Al₂O₃ é do átomo de oxigênio ligado ao átomo de carbono na estrutura da celulose, O1s(1), e o átomo de oxigênio ligado ao átomo de alumínio, O1s(2) [128]. As energias de ligação O1s são observadas no presente caso entre 529,7 e 530,6 eV e são comparáveis com aquelas encontradas para as diversas formas de Al₂O₃, entre 530,9 e 531,8 eV [129]. Não há mudança significativa nas energias de ligação O1s(1), O1s(2) e Al2p na superfície da Cel/Al₂O₃ depois da modificação com os grupos organofuncionais.

Tabela 3. Energia de ligação (± 0.3 eV) para Cel, Cel/Al₂O₃, Cel/Al₂O₃/Siap, Cel/Al₂O₃/Siemp, Cel/Al₂O₃/Sidiemp, Cel/Al₂O₃/Siimp e Al₂O₃.

	O1s		Al2p	N1s		C1s		
	1	2		1	2	1	2	3
Cel	532,6 (2,2) ^b	-	-	-	-	288,3 (2,1) [10] ^c	286,4 (2,1) [57]	284,6 ^a (2,1) [33]
Cel/Al₂O₃	532,2 (2,5) [78]	530,6 (2,3) [22]	74,7 (2,3)	-	-	288,6 (2,1) [5] ^d	286,5 (2,1) [17]	284,6 (2,1) [78]
Cel/Al₂O₃/Siap	532,0 (2,5) [73]	530,4 (2,3) [27]	74,3 (2,5)	401,1 (2,1) [39]	399,2 (2,1) [61]	288,1 (2,1) [6] ^d	285,9 (2,1) [19]	284,6 (2,1) [75]
Cel/Al₂O₃/Siemp	531,9 (2,6) [87]	530,3 (2,3) [18]	74,3 (2,4)	401,0 (2,1) [35]	399,3 (2,1) [65]	288,4 (2,1) [5] ^d	286,3 (2,1) [21]	284,6 (2,1) [74]
Cel/Al₂O₃/Sidiemp	532,2 (2,6) [81]	530,6 (2,3) [19]	74,6 (2,4)	401,0 (2,3) [38]	399,4 (2,3) [62]	287,9 (2,1) [10]	285,9 (2,1) [41]	284,6 (2,1) [49]
Cel/Al₂O₃/Siimp	531,8 (2,3) [95]	529,7 (2,0) [5] ^d	74,2 (2,6)	400,7 (2,3) [66]	398,5 (2,0) [34]	288,0 (2,1) [2] ^d	286,3 (2,1) [22]	284,6 (2,1) [76]
Al₂O₃		530,9- 531,8	74,4					

^a Referência de energia de ligação (C-H, C-CH); ^b Altura máxima do pico; ^c Área relativa;

^d contribuição muito pequena.

Embora a celulose possua em sua estrutura 6 átomos de carbono, os espectros XPS do nível 1s do carbono apresentaram apenas três picos: a 288,1

eV devido ao C^1 e a 286,3 eV atribuído aos carbonos “XPS-equivalentes” C^{2-6} . O pico mais intenso, observado em 284,6 eV, é o pico do nível 1s do carbono de hidrocarboneto, utilizado como padrão [128].

O espectro XPS do nível 1s do nitrogênio apresenta 2 picos (**Figura 21**). O pico da energia de ligação em aproximadamente 401 eV é atribuído à ligação de hidrogênio. O átomo de nitrogênio livre interage com grupos OH (da água adsorvida ou com AlOH) formando a ligação de hidrogênio $N-HO$ [130] e o pico em 399 eV é atribuído ao átomo do nitrogênio livre (nitrogênio desprotonado). No caso do imidazol, como ilustrado na equação b (pg 30), o pico em 401 eV é principalmente da reação do átomo de nitrogênio livre com o HCl gerado na reação [131].

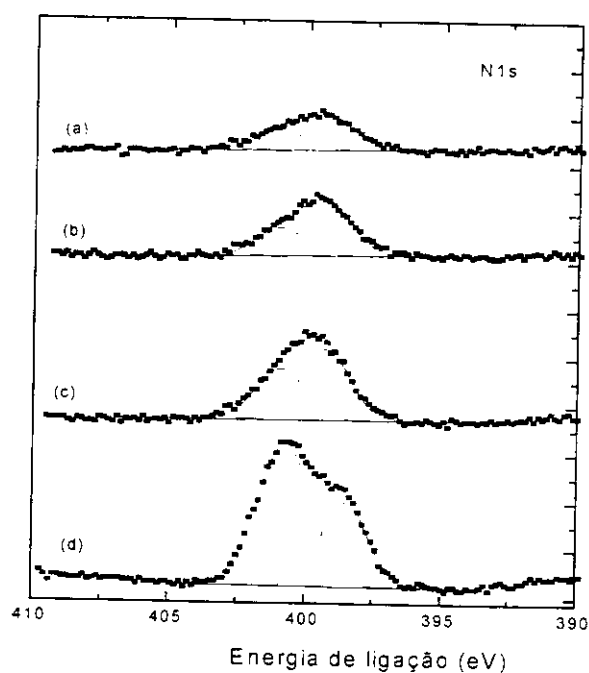


Figura 21. Espectros XPS do nível 1s do nitrogênio dos compósitos: a) Cel/ Al_2O_3 /Siap, b) Cel/ Al_2O_3 /Sienp, c) Cel/ Al_2O_3 /Sidienp e d) Cel/ Al_2O_3 /Siimp.

Os valores das razões atômicas são mostrados na **Tabela 4**. Para os grupos organofuncionais *ap*, *enp* e *dienp* em que o grau de funcionalização estão entre 0,25 e 0,35 mmol g⁻¹, as razões atômicas O/C, Al/C e N/Al estão entre 0,18 e 0,25. Para a Cel/Al₂O₃/Siimp em que o grau de funcionalização é 1,0 mmol g⁻¹ as razões atômicas N/C e N/Al são mais altas, 0,14 e 4,2, respectivamente e O/C e Al/C 0,39 e 0,033, respectivamente. Observa-se que a razão atômica Al/C para Cel/Al₂O₃/Siap, Cel/Al₂O₃/Sienp, e Cel/Al₂O₃/Sidienp são mais altos do que para a Cel/Al₂O₃ (Al/C = 0,18) indicando que há uma tendência dos átomos de alumínio migrarem no interior da matriz, onde o XPS não pode detectar a superfície depois da reação como os grupos organofuncionais. Para o material contendo o grupo imidazol a razão atômica Al/C= 0,033, é mais baixa do que para a Cel/Al₂O₃, por causa do alto grau de funcionalização. Lembrando que a razão atômica é calculada com base na quantidade total do átomo de carbono na superfície.

Tabela 4. Razões atômicas para Cel, Cel/Al₂O₃ e Cel/Al₂O₃/SiL.

amostras	O/C	Al/C	N/C	N/Al
Cel	0,49	-	-	-
Cel/Al ₂ O ₃	0,54	0,18	-	-
Cel/Al ₂ O ₃ /Siap	0,70	0,24	0,03	0,13
Cel/Al ₂ O ₃ /Sienp	0,66	0,25	0,04	0,16
Cel/Al ₂ O ₃ /Sidienp	0,73	0,24	0,06	0,25
Cel/Al ₂ O ₃ /Siimp	0,39	0,033	0,14	4,2

De maneira a verificar a possibilidade de aplicação do material obtido a partir da modificação da celulose com os grupos organofuncionais como adsorventes de íons metálicos de soluções etanólicas, foram estudadas as isotermas de adsorção dos íons metálicos Fe³⁺, Cu²⁺ e Zn²⁺. Este íons foram

escolhidos porque estes são normalmente encontrados em níveis elevado na produção de etanol, usado como combustível [82, 142, 143]. A presença desses íons metálicos é indesejável já que podem induzir à corrosão nos componentes do motor de veículo automotivo [144].

As **Figuras 22 a 24** mostram as isotermas para esses três haletos metálicos e os dados da capacidade de adsorção encontram-se na **Tabela 5**. Em todos os casos observa-se que a capacidade de adsorção máxima segue a seguinte ordem $\text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siemp} > \text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siimp} \sim \text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sidiemp} > \text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siap}$.

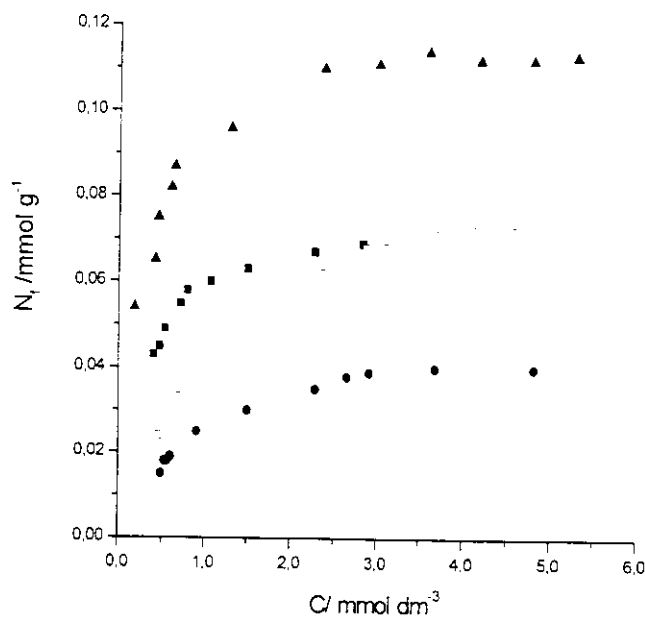


Figura 22. Isotherma de adsorção de CuCl_2 de solução etanólica à 298 ± 1 K. (●) $\text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siap}$, (▲) $\text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siemp}$, (□) $\text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sidiemp}$ e (■) $\text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siimp}$.

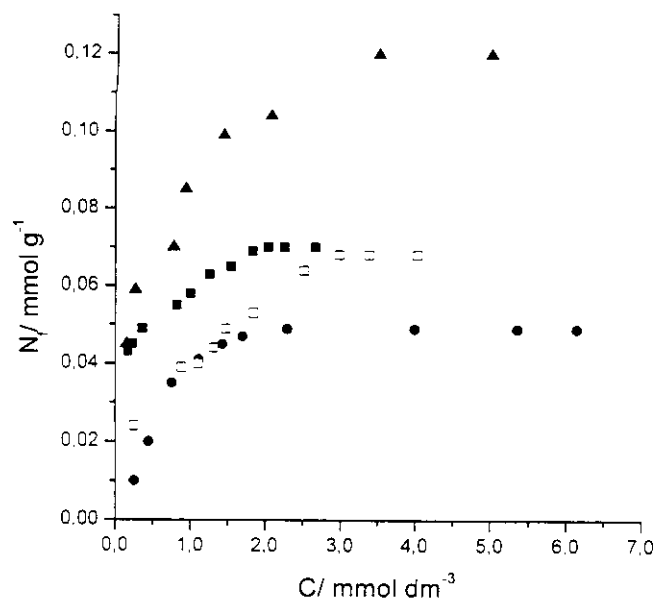


Figura 23. Isoterma de adsorção de ZnCl_2 de solução etanólica à 298 ± 1 K. (●) $\text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siap}$, (▲) $\text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sienp}$, (□) $\text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sidienp}$ e (■) $\text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siimp}$.

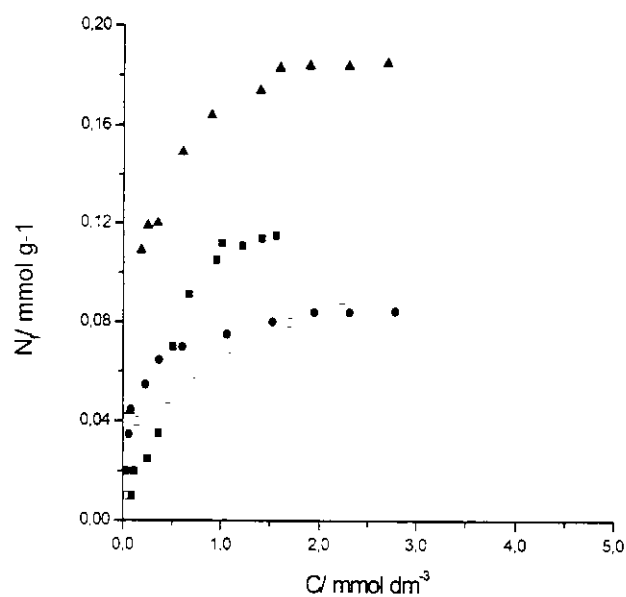


Figura 24. Isoterma de adsorção de FeCl_3 de solução etanólica à 298 ± 1 K. (●) $\text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siap}$, (▲) $\text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sienp}$, (□) $\text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sidienp}$ e (■) $\text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siimp}$.

Tabela 5. Valores da capacidade de adsorção N_f^s (mmol g^{-1}) dos haletos metálicos, FeCl_3 , CuCl_2 e ZnCl_2 sobre a superfície dos compósitos.

Compósitos	FeCl_3	CuCl_2	ZnCl_2
$\text{Cel/Al}_2\text{O}_3/\text{Siap}$	0,11	0,040	0,050
$\text{Cel/Al}_2\text{O}_3/\text{Siemp}$	0,20	0,12	0,15
$\text{Cel/Al}_2\text{O}_3/\text{Sidienp}$	0,080	0,070	0,070
$\text{Cel/Al}_2\text{O}_3/\text{Siimp}$	0,12	0,060	0,070

Testes em branco com a celulose pura e a $\text{Cel/Al}_2\text{O}_3$ com os íons metálicos foram feitos e verificou-se que não houve adsorção, comprovando que a imobilização ocorre somente com a presença dos grupos organofuncionais

Na **Tabela 5** pode ser observado que para o Fe^{3+} , o qual é complexado como FeCl_4^- , o valor da capacidade de adsorção é bem maior do que para o Cu^{2+} e Zn^{2+} , os quais são adsorvidos como espécies complexas MCl_4^{2-} . A quantidade de espécies complexas adsorvidas deve depender da carga da espécie complexa e da afinidade da espécie MCl_2 pela fase sólida. O efeito da magnitude da carga sobre a capacidade de adsorção é evidente.

Observa-se ainda que os valores da capacidade de adsorção no compósito com o ligante *enp* é maior quando comparado com os outros (*ap* e *imp* são monodentados e *dienp* é tridentado), isto é devido ao *enp* ser bidentado, facilitando a coordenação dos complexos, uma vez que esses normalmente apresentam um simetria tetraédrica distorcida.

A adsorção dos íons metálicos contidos em solução depende das constantes de estabilidade dos complexos formados com o ligante imobilizado na superfície. Então para a determinação das constantes de estabilidade, concluímos que os haletos metálicos são adsorvidos de soluções etanólicas como espécies neutras formando complexos aniônicos na superfície de acordo com a equação 2:



em que carga do íon metálico e SiL representa o ligante neutro incorporado sobre a superfície da CeI/Al₂O₃. Se a formação do complexo do metal com produto dos ligantes incorporados de acordo com este equilíbrio, nós podemos esperar que ele será descrito por uma relação do tipo de isoterma de Langmuir [145]

$$\theta_n/(1-\theta_n) = \gamma_i[\text{MCl}_z] \quad (3)$$

em que a fração dos ligantes ligado no metal, $[\text{MCl}_z]$ é a concentração de equilíbrio de MCl_z na fase solução e γ_i é a constante de estabilidade. Depois da conveniente transformação da equação 3 [146], ela pode ser representada na forma linear:

$$\frac{1}{N_f} = \frac{\bar{n}}{N_0 C \Gamma} + \frac{\bar{n}}{N_0} \quad (4)$$

em que os símbolos tem o seguinte significado: $\bar{n} = \sum_{n=1}^m \{\text{SiL}_n\text{MCl}_z\}$ é o número médio de ligantes e $\{\text{SiL}_n\text{MCl}_z\}$ é a concentração do complexo na superfície. $\Gamma = \sum_{n=1}^m \gamma_n = \sum_{n=1}^m \frac{n\{\text{SiL}_n\text{MCl}_z\}}{[\text{MCl}_z]\{\text{SiL}\}}$, é constante de estabilidade média, N_0 é o grau de funcionalização, $\{\text{SiL}\}$ é a concentração de equilíbrio do ligante incorporado não coordenado e $[\text{MCl}_z]$ é a concentração do haleto metálico na solução.

Assim, colocando-se num gráfico o recíproco da concentração do complexo adsorvido sobre a superfície, $1/N_f$, em função de $1/C$ (**Figuras 25 a 27**), obteve-se a partir dos coeficientes linear e angular os valores do numero médio de ligantes imobilizados ($\bar{n}$) e o valor das constantes de estabilidade (Γ) (**Tabela 6**).

Os valores das constantes calculada foram altas e indicam que quanto mais alto esses valores mais estável os íons metálicos com os ligantes imobilizados na

matriz $\text{CeI}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e também indicam que os ligantes imobilizados formam complexos estáveis com todos os metais, porém mais alto para os ligantes incorporados bidentado e tridentado, *enp* e *dienp*, em comparação com os monodentado, *imp* e *ap*, com explicado anteriormente.

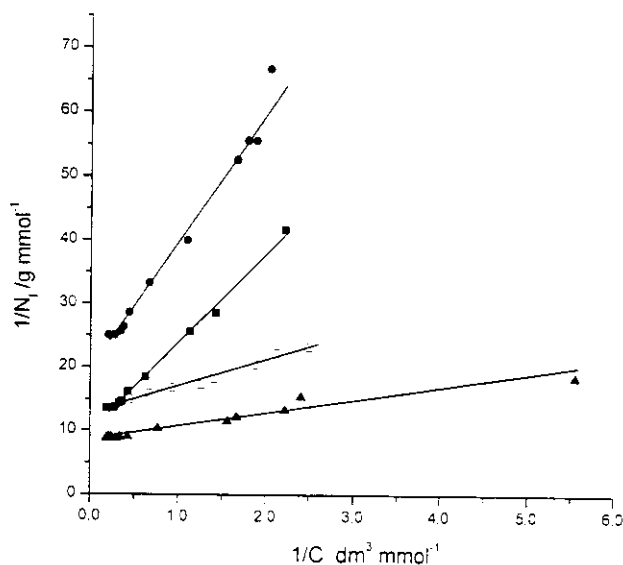


Figura 25. Dependência de $1/N_f$ versus $1/C$ de acordo com os dados obtidos das isotermas de adsorção das soluções etanólicas de CuCl_2 na: ($\bullet$) $\text{CeI}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siap}$, ($\blacktriangle$) $\text{CeI}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siemp}$, ($\square$) $\text{CeI}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sidienp}$ e ($\blacksquare$) $\text{CeI}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siimp}$.

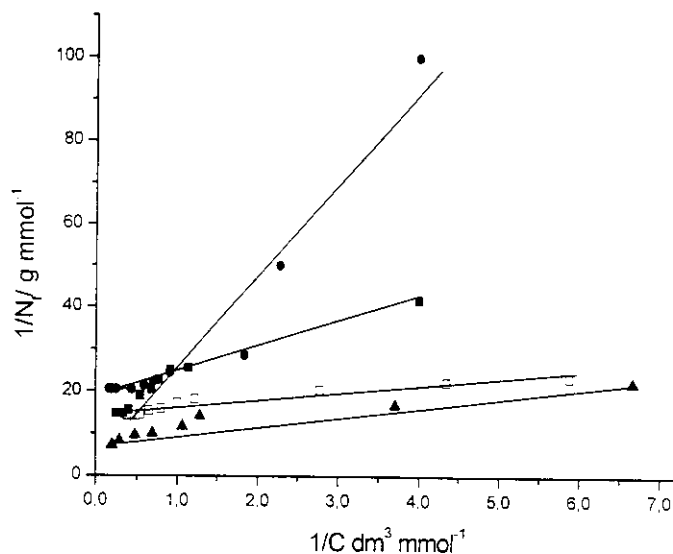


Figura 26. Dependência de $1/N_f$ versus $1/C$ de acordo com os dados obtidos das isotermas de adsorção das soluções etanólicas ZnCl₂ na: (●) Cel/Al₂O₃/Siap, (▲) Cel/Al₂O₃/Sienp, (□) Cel/Al₂O₃/Sidienp e (■) Cel/Al₂O₃/Siimp.

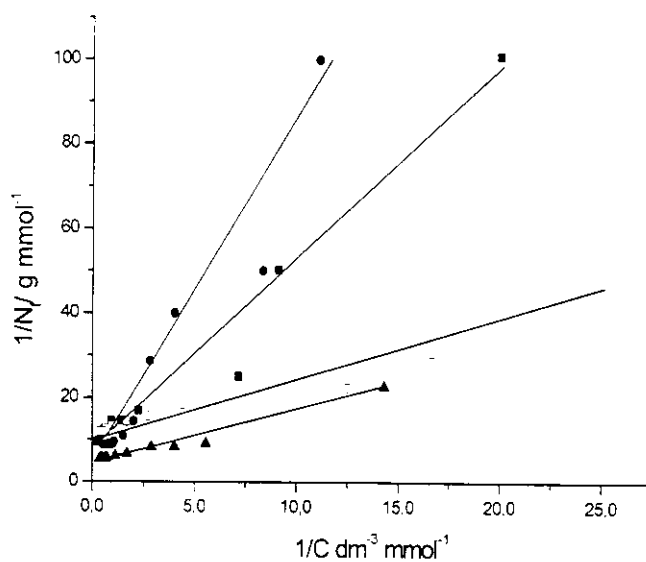


Figura 27. Dependência de $1/N_f$ versus $1/C$ de acordo com os dados obtidos das isotermas de adsorção das soluções etanólicas de FeCl₃ na: (●) Cel/Al₂O₃/Siap, (▲) Cel/Al₂O₃/Sienp, (□) Cel/Al₂O₃/Sidienp e (■) Cel/Al₂O₃/Siimp.

Tabela 6. Valores do número médio de ligantes, $\bar{n}$, e das constantes de estabilidade média, Γ , na $\text{CeI}/\text{Al}_2\text{O}_3$ com os grupos organofuncionais.

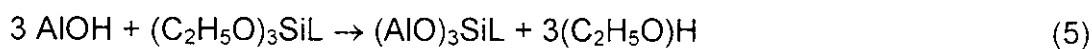
Grupos Organofuncionais	$\bar{n}$	$\Gamma \times 10^{-3} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$
3-aminopropiltrimetoxissilano		
Fe(III)	2,7	1,7
Cu(II)	6,6	0,91
Zn(II)	3,8	0,55
3-(2-aminoetil)aminopropiltrimetoxissilano		
Fe(III)	1,4	3,8
Cu(II)	2,3	3,9
Zn(II)	2,6	4,1
N-[3-(trimetoxissilil)propil]dietilenodiamina		
Fe(III)	2,8	8,2
Cu(II)	3,2	3,1
Zn(II)	3,6	8,4
3-n-propilimidazol		
Fe(III)	2,2	0,27
Cu(II)	10,6	0,73
Zn(II)	15,5	2,1

IV.2. Acetato de Celulose e Compósitos $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiL}$

A quantidade de alumínio incorporada no acetato de celulose foi determinada por calcinação. A quantidade de alumínio na $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi 4,97 %, o que corresponde a $1,95 \text{ mmol g}^{-1}$.

A quantidade de alumínio incorporado no acetato de celulose foi muito alta quando comparado com a celulose (2,0% de Al - $0,6 \text{ mmol g}^{-1}$), isto é devido ao processo de preparação. Na $\text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3$, a celulose é suspensa no reagente precursor, a imobilização ocorre somente na superfície, enquanto0 na $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3$ os átomos de alumínio estão encapsulado na matriz. O reagente precursor está dissolvido no xarope de acetato de celulose.

A quantidade de moléculas orgânicas incorporada na superfície da $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi determinada pela análise elementar de nitrogênio, pelo método Kjeldahl, e os resultados encontram-se na **Tabela 7**. O reagente precursor $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiL}$ reage com os grupos AlOH do Al_2O_3 hidratado de acordo com a equação 5:



um grau considerável de orgnofuncionalização é encontrado no presente caso.

Tabela 7. Porcentagem de massa de nitrogênio e grau de funcionalização dos compósitos $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiL}$.

L	N (%)	N _o (mmol g ⁻¹)
ap	2,66	1,90
enp	5,29	1,89
dienp	6,97	1,66
imp	3,78	1,35

Uma clara evidência da reação dos reagentes alcoxissilano com grupos hidroxilas dos aluminol do $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3$ é mostrada no espectro de RMN ^{27}Al , ilustrado na **Figura 28(B)**. O espectro do $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3$ na **Figura 28(A)** mostra um pico em 5,9 ppm que é indicativo do íon alumínio em um ambiente octaédrico (Al_o) enquanto o pico em 62 ppm é indicativo de alumínio em ambiente tetraédrico (Al_T) [70, 71]. O aumento da intensidade do pico que caracteriza alumínio em ambiente tetraédrico no espectro da $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiL}$ (**Figura 28(B)**), indica a formação da ligação estável Al-O-Si . Os grupos alcoxi dos reagentes $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiL}$ reagem com OH do íon alumínio hidratado que estão em um ambiente octaédrico, mudando a coordenação de 6 para 4 [72-76].

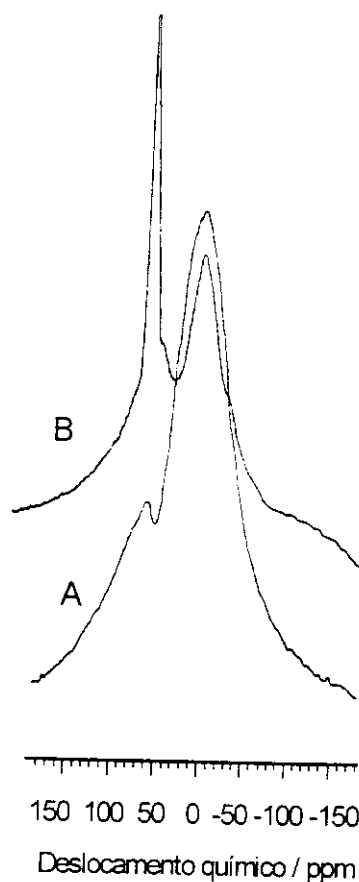


Figura 28. Espectros de RMN ^{27}Al : (A) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e (B) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiL}$.

A **Figura 29** mostra o espectro de RMN ^{29}Si do compósito $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiL}$. O espectro deste compósito também apresenta picos em -58 e -67 ppm. O pico em -58 ppm é indicativo de que a funcionalização do acetato de celulose se dá através da reação dos grupos organofuncionais com dois grupos silanos da superfície e o pico em -67 ppm propõe uma funcionalização através de três grupos silanóis [73].

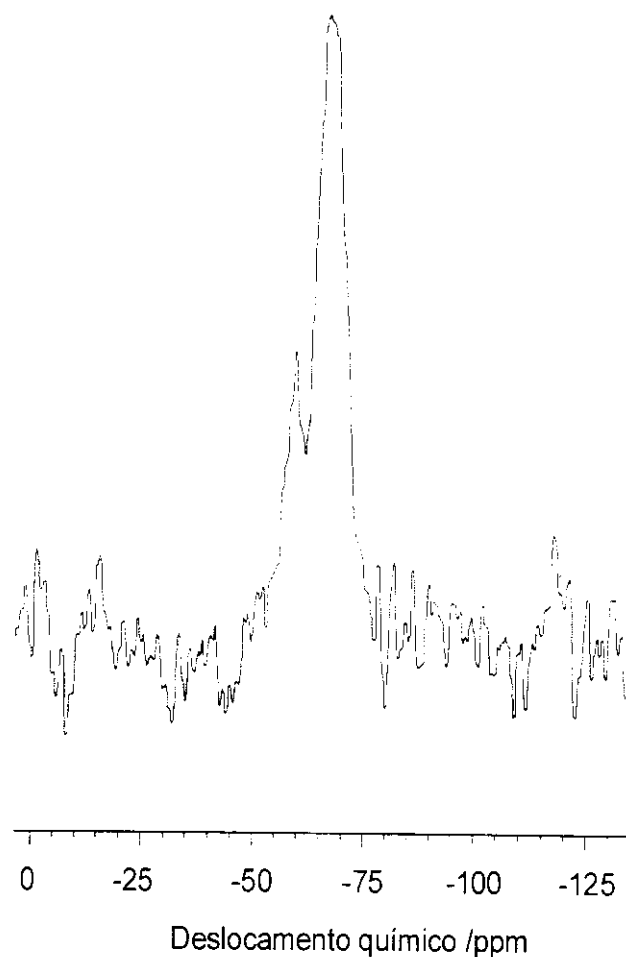


Figura 29. Espectro de RMN ^{29}Si do compósito $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiL}$.

A **Figura 30** mostra os espectros de RMN ^{13}C dos compósitos $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiL}$ e os valores dos deslocamentos químicos e as atribuições correspondentes encontram-se na **Tabela 8**.

Comparando os valores dos deslocamentos químicos do acetato de celulose [147] e $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3$ observou-se que não há mudanças significativa no RMN ^{13}C do acetato de celulose, indicando que o óxido de alumínio interage fracamente com os grupos acetato de celulose.

Os deslocamentos e atribuições correspondentes após a modificação da superfície do compósito $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3$ com os grupos organofuncionais são os mesmos observados nos compósitos $\text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (**Tabela 2**), porém os picos em 20 e 63 ppm são encobertos pelo pico do acetato de celulose.

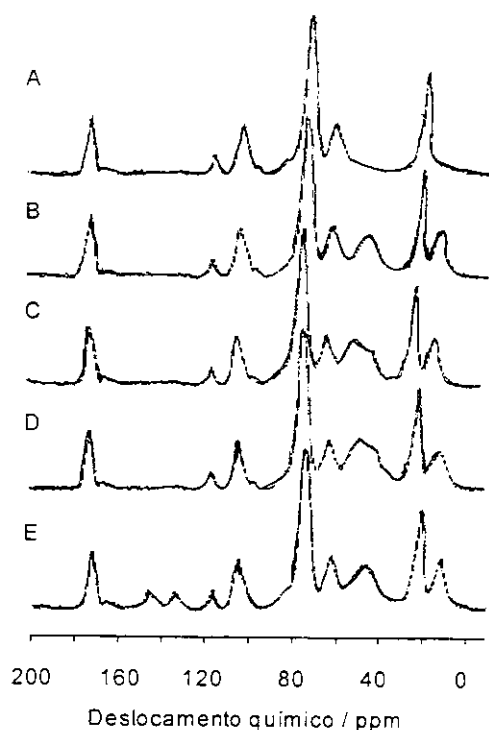
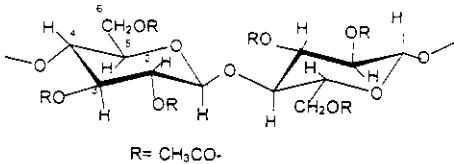
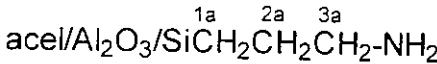
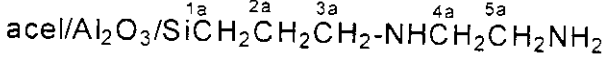
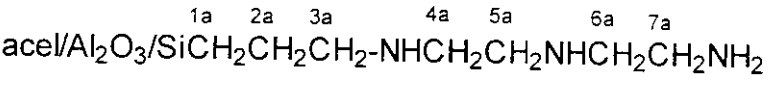
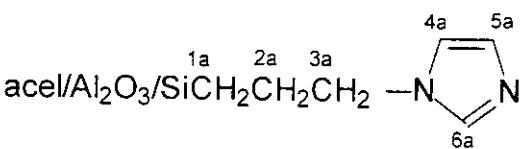


Figura 30. Espectros de RMN ^{13}C : A) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3$, B) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siap}$, C) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siemp}$, D) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sidienp}$ e E) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siimp}$.

Tabela 8. Deslocamento químico e atribuições para acel, acel/ Al_2O_3 e acel/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiL}$.

Amostras	Desl. Quím. /ppm	Atribuições
 R = $\text{CH}_3\text{CO}-$	101,9, 63,3 73,5 20,0 171,3	C^1, C^6 C^{2-5} CH_3 C-O
 acel/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2$	101,9, 63,3 73,5 20,0 171,3 10,7 21,3 43,1	C^1, C^6 C^{2-5} CH_3 C-O C^{1a} C^{2a} C^{3a}
 acel/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	101,9, 63,3 73,5 20,0 171,3 11,7 20,8 39,2 53,2	C^1, C^6 C^{2-5} CH_3 C-O C^{1a} C^{2a} C^{3a} $\text{C}^{4a, 5a}$
 acel/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	101,9; 63,3 73,5 20,0 171,3 12,0 22,8 43,9 51,9	C^1, C^6 C^{2-5} CH_3 C-O C^{1a} C^{2a} C^{3a} C^{4a-7a}
 acel/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-N}$	101,9, 63,3 73,5 20,0 171,3 10,9 21,4 43,2 129 145	C^1, C^6 C^{2-5} CH_3 C-O C^{1a} C^{2a} C^{3a} C^{4a} $\text{C}^{5a, 6a}$

Os espectros de XPS apresentaram picos característicos do nível 1s do carbono (decomposto em 3 componentes), do nível 1s do oxigênio (2 componentes) e do nível 1s do nitrogênio (2 componentes). Esses resultados foram semelhantes aos obtidos para os compósitos de celulose, discutidos no item IV.1 e permitiram o cálculo das razões atômicas, os quais são apresentados na **Tabela 9**. Observou-se que os valores obtidos para a razão Al/C são inferiores aos esperados, comparando-se com os compósitos de celulose. O XPS analisa a superfície, devido ao método de preparação o alumínio foi encapsulado no interior da matriz de acetato de celulose, dificultando então a análise através do XPS, onde a técnica analisa pelo menos a uma profundidade inferior a 30 Å.

Tabela 9. Razões atômicas para acel, acel/ Al_2O_3 e acel/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiL}$.

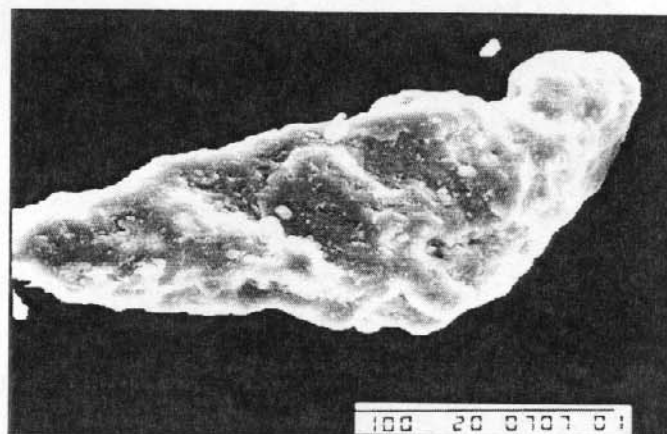
amostras	O/C	Al/C	N/C	N/Al
acel	0,48	-	-	-
acel/ Al_2O_3	0,45	0,047	-	-
acel/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siap}$	0,31	0,013	0,073	5,7
acel/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siemp}$	0,24	0,012	0,078	6,5
acel/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sidiemp}$	0,26	0,012	0,11	9,5
acel/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siimp}$	0,28	0,011	0,036	3,3

A micrografia eletrônica do acetato de celulose e dos compósitos acel/ Al_2O_3 e acel/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiL}$ são mostrados nas **Figuras 31(A), 31(B) e 32(A)**.

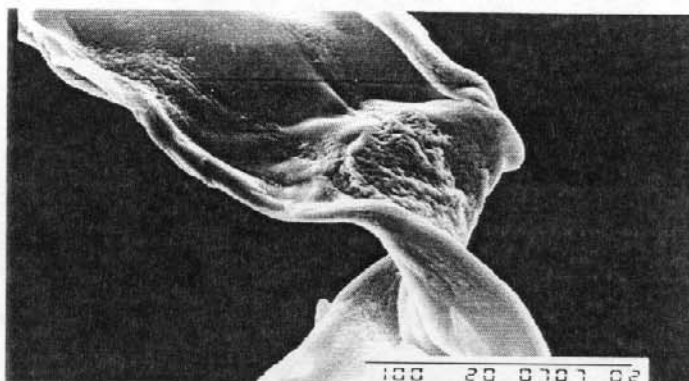
Observou-se que o óxido de alumínio (**Fig. 31(C) e 32(B)**) e os reagentes silanos (**Fig. 32 (C)**) são incorporados no acetato de celulose. Nota-se também que não há formação de aglomerados ou ilhas nos materiais e que dentro da magnitude observada, o óxido de alumínio e os grupos organofuncionais estão distribuídos sobre o material.

Observa-se também através dos espectros de raios X (EDS) que os átomos de alumínio e silício encontram-se distribuídos por toda a superfície das fibras e

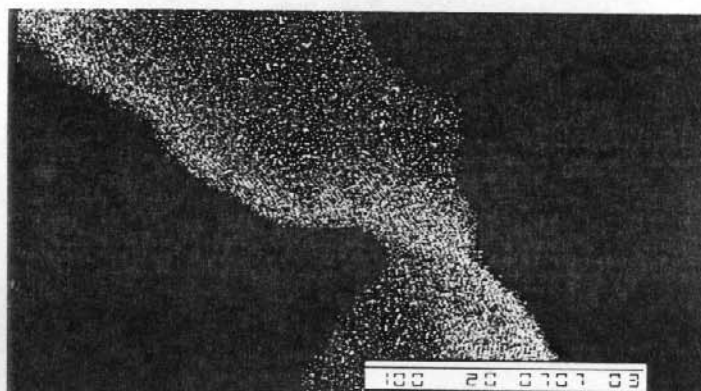
estes também apresentam as linhas de emissão de energia em 1,475 e 1,745 keV, correspondentes a átomos de alumínio e silício dispersos, respectivamente [135].



A

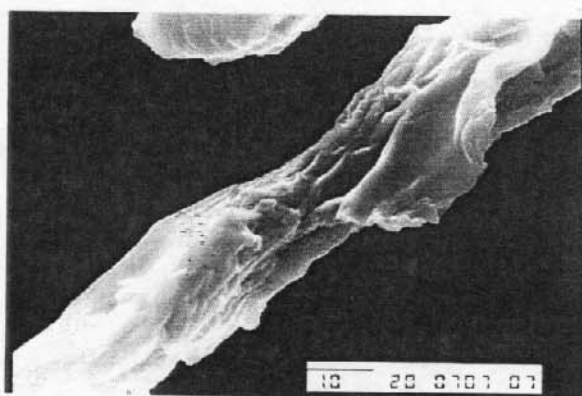


B

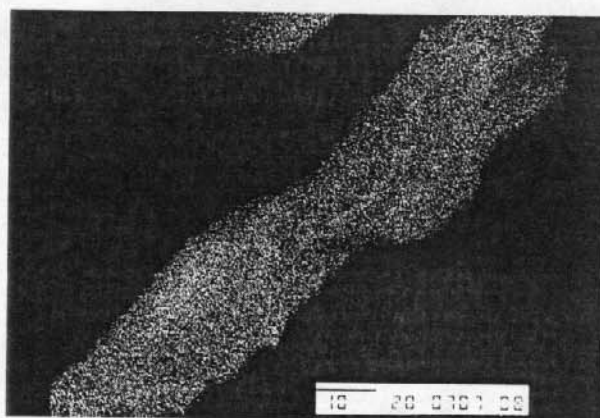


C

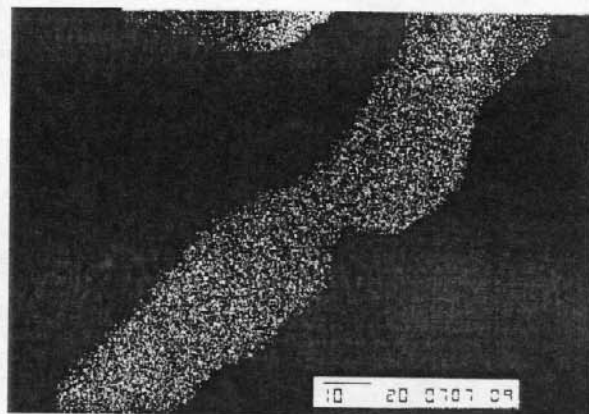
Figura 31. Microscopia eletrônica de varredura: (A) acetato de celulose, (B) acel/Al₂O₃ e (C) imagens de EDS de alumínio.



A



B



C

Figura 32. Microscopia eletrônica de varredura (A), imagens de EDS de alumínio (B) e imagens de EDS de silício do compósito $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiL}$ (C).

A **Figura 33** mostra as curvas termogravimétricas para o acetato de celulose (**a**), $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (**b**) e $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiL}$ (**c-f**).

Observou-se nas curvas termogravimétricas, três regiões de perda de massa. A primeira delas, aproximadamente em 300 K, que corresponde à perda de água, no caso do acetato de celulose puro, foi de 0,91% em massa. Sabe-se que o teor de água do acetato de celulose puro com grau de substituição 2,46 é de 0,81%. A segunda e a terceira região ocorre em 400 e 700 K, respectivamente, e são típicas de decomposição de celuloses em atmosfera de ar. Essas perdas de massa ocorrem inicialmente, com a formação de produtos parcialmente decompostos que são, na seqüência, totalmente oxidados à CO , CO_2 e H_2O [49, 51, 148, 149].

As curvas termogravimétricas das fibras $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiL}$ também mostrou que a estabilidade térmica do acetato de celulose (**curva a**) praticamente não é afetada com a presença do óxido de alumínio (**curva b**) e dos grupos organofuncionais (**curvas c-f**).

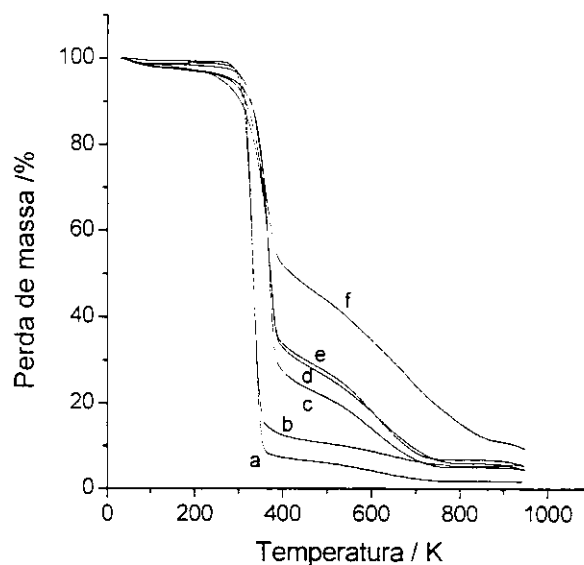


Figura 33. Curvas termogravimétricas: a) acetato de celulose, b) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3$, c) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siap}$, d) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sienp}$, e) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sidienp}$ e f) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siimp}$.

As **Figuras 34 a 36** mostram as isotermas de adsorção de CuCl_2 , ZnCl_2 e FeCl_3 sobre a $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siap}$, $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siemp}$, $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sidiemp}$ e $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siimp}$, respectivamente e os dados da capacidade de adsorção encontram-se na **Tabela 10**. Observa-se também que a capacidade de adsorção máxima segue a seguinte ordem $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siemp}$, $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sidiemp} \sim \text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siimp} > \text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siap}$.

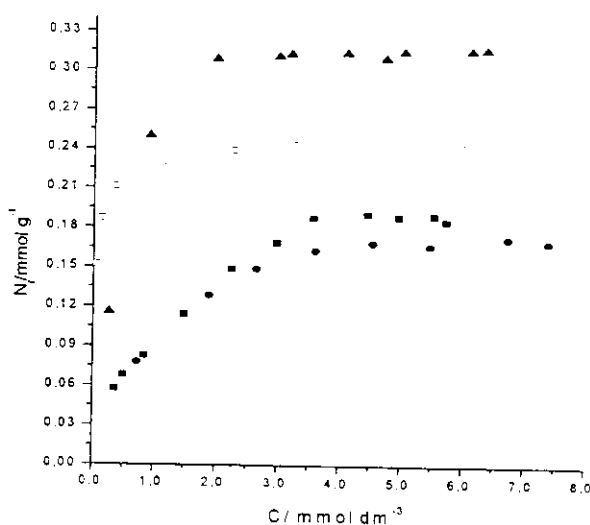


Figura 34. Isoterma de adsorção de CuCl_2 de solução etanólica à 298 ± 1 K. (●) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siap}$, (▲) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siemp}$, (□) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sidiemp}$ e (■) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siimp}$.

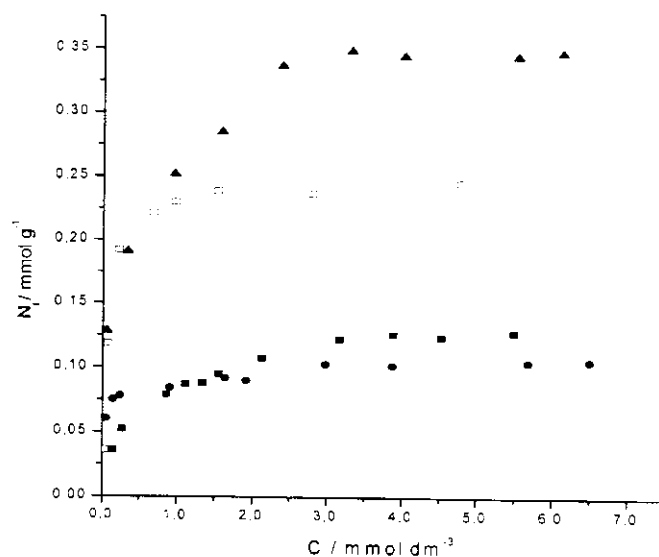


Figura 35. Isoterma de adsorção de ZnCl_2 de solução etanólica à 298 ± 1 K. (●) *acel/Al₂O₃/Siap*, (▲) *acel/Al₂O₃/Sienp*, (□) *acel/Al₂O₃/Sidienp* e (■) *acel/Al₂O₃/Siimp*.

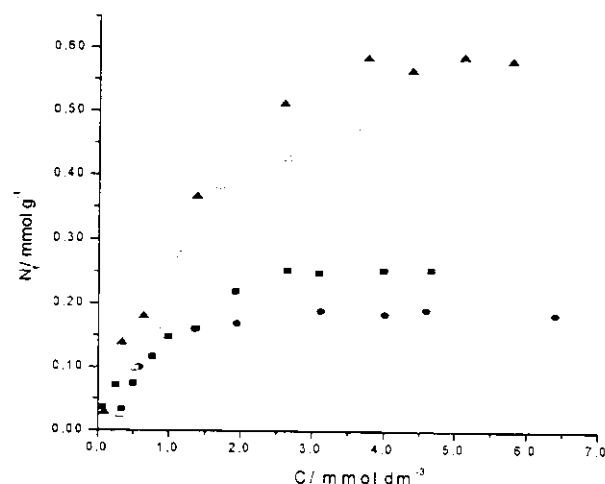


Figura 36. Isoterma de adsorção de FeCl_3 de solução etanólica à 298 ± 1 K. (●) *acel/Al₂O₃/Siap*, (▲) *acel/Al₂O₃/Sienp*, (□) *acel/Al₂O₃/Sidienp* e (■) *acel/Al₂O₃/Siimp*.

Tabela 10. Valores da capacidade de adsorção N_f^s (mmol g^{-1}) dos haletos metálicos, FeCl_3 , CuCl_2 e ZnCl_2 sobre a superfície dos compósitos.

Compósitos	FeCl_3	CuCl_2	ZnCl_2
acel/ Al_2O_3 /Siap	0,19	0,16	0,11
acel/ Al_2O_3 /Siemp	0,58	0,33	0,35
acel/ Al_2O_3 /Sidiemp	0,48	0,24	0,25
acel/ Al_2O_3 /Siimp	0,25	0,19	0,13

O gráfico de $1/N_f$ versus $1/C$ para as soluções etanólica de CuCl_2 , ZnCl_2 e FeCl_3 com os compósitos acel/ Al_2O_3 /SiL encontram-se nas **Figuras 37 a 39** e os valores calculados das constantes de estabilidade média e o número de ligantes médio estão resumidos na **Tabela 11**.

Aqui também os valores das constantes calculadas indicam que os ligantes imobilizados formam complexos estáveis com todos os metais, porém mais alto para os ligantes incorporados bidentado e tridentado, *emp* e *dienp*, em comparação com os monodentado, *imp* e *ap*, como explicado no item IV.1 da pg 48.

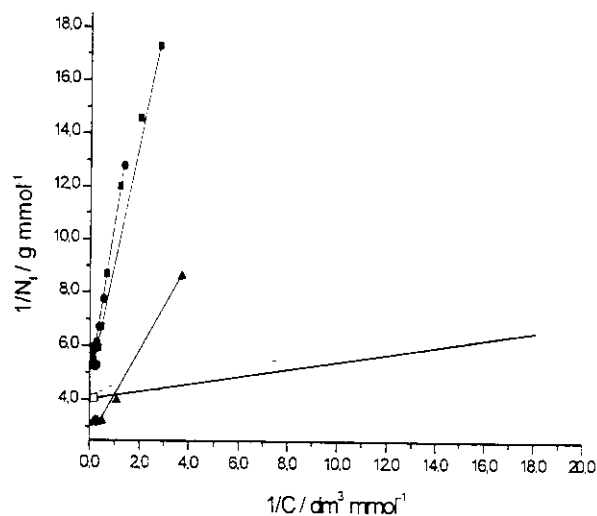


Figura 37. Dependência de $1/N_f$ versus $1/C$ de acordo com os dados obtidos das isotermas de adsorção das soluções etanólicas de CuCl_2 na: (●) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siap}$, (▲) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siemp}$, (□) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sidiemp}$ e (■) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siimp}$.

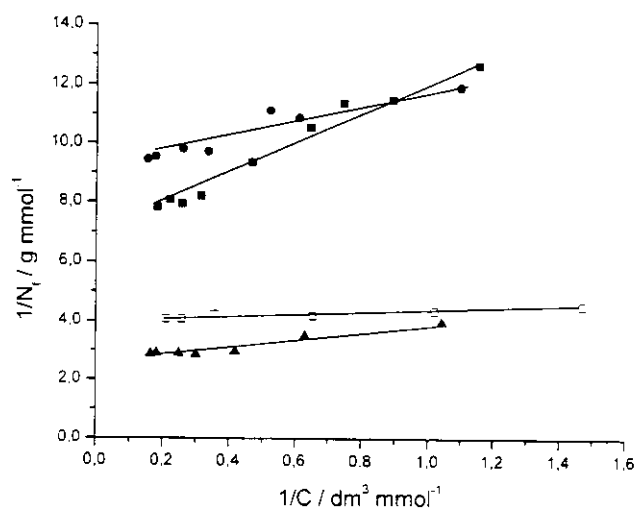


Figura 38. Dependência de $1/N_f$ versus $1/C$ de acordo com os dados obtidos das isotermas de adsorção das soluções etanólicas de ZnCl_2 na: (●) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siap}$, (▲) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siemp}$, (□) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sidiemp}$ e (■) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siimp}$.

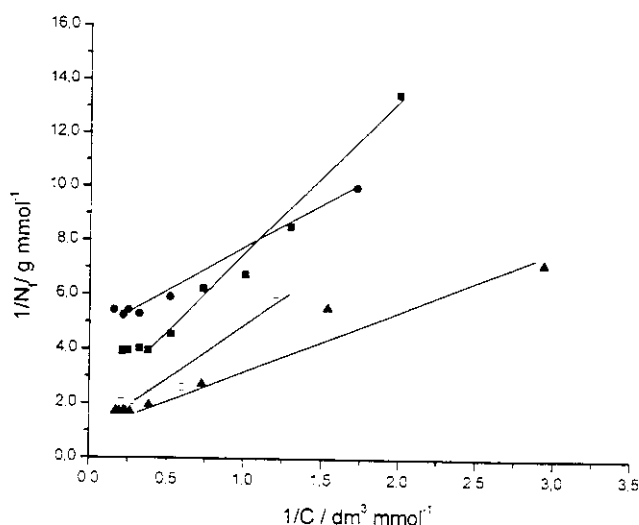


Figura 39. Dependência de $1/N_f$ versus $1/C$ de acordo com os dados obtidos das isotermas de adsorção das soluções etanólicas de FeCl_3 na: (●) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siap}$, (▲) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sienp}$, (□) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sidienp}$ e (■) $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siimp}$.

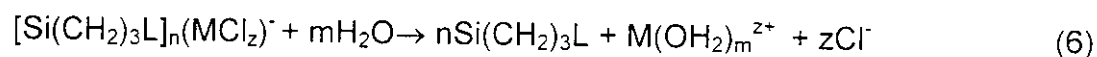
Tabela 11. Valores do número médio de ligantes, $\bar{n}$, das constantes de estabilidade média, Γ , $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3$ com os grupos organofuncionais.

Grupos Organofuncionais	$\bar{n}$	$\Gamma \times 10^{-3} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$
3-aminopropiltrimetoxissilano		
Fe(III)	4,4	0,29
Cu(II)	9,1	0,83
Zn(II)	16,8	2,43
3-(2-(aminoetil)aminopropiltrimetoxissilano		
Fe(III)	2,5	0,61
Cu(II)	5,5	2,5
Zn(II)	6,0	11,9
N-[3-(trimetoxissilil)propil]dietilenodiamina		
Fe(III)	2,5	0,64
Cu(II)	6,8	29,2
Zn(II)	6,6	12,7
3-n-propilimidazol		
Fe(III)	2,9	0,42
Cu(II)	6,2	0,93
Zn(II)	11,02	2,9

Devido aos bons resultados obtidos na adsorção de íons Fe^{3+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} a partir de soluções etanólicas, os compósitos foram aplicados na pré-concentração desses íons.

Os experimentos de pré-concentração e recuperação de uma solução contendo um íon ou uma mistura de íons metálicos foram realizados em condições dinâmicas.

A **Tabela 12** mostra os resultados obtidos para a retenção de íons metálicos individuais. Os experimentos foram feitos em triplicata para cada íon metálicos e mostraram que em todos os casos a coluna reteve e recuperou os íons metálicos com 100% de eficiência. A eluição do íon metálico da superfície dos materiais pode ser escrita pela seguinte equação 6:



Os experimentos feitos passando uma mistura dos três metais através da coluna preenchida com os compósitos $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiL}$ obteve a mesma eficiência como aquela obtida para um íon metálico (**Tabela 13**).

Tabela 12. Pré-concentração e quantidade recuperada de uma solução etanólica de FeCl_3 , CuCl_2 e ZnCl_2 pela coluna empacotada com $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiL}$.

L	$C \times 10^4$ $/\text{mol dm}^{-3}$	Fluxo $/\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	Qt. Adsorvida $/\mu\text{mol}$	Qt. Recuperada $/\mu\text{mol}$
<i>ap</i>				
Fe(III)	1,02	0,65	$0,99 \pm 0,01$	$0,98 \pm 0,01$
Cu(II)	1,03	0,70	$1,07 \pm 0,01$	$1,07 \pm 0,01$
Zn(II)	1,00	0,62	$0,93 \pm 0,01$	$0,92 \pm 0,01$
<i>enp</i>				
Fe(III)	1,02	0,69	$1,05 \pm 0,01$	$1,03 \pm 0,01$
Cu(II)	1,03	0,64	$0,99 \pm 0,01$	$0,97 \pm 0,01$
Zn(II)	1,00	0,60	$0,90 \pm 0,01$	$0,88 \pm 0,01$
<i>dienp</i>				
Fe(III)	1,02	0,68	$1,04 \pm 0,01$	$1,03 \pm 0,01$
Cu(II)	1,03	0,63	$0,97 \pm 0,01$	$0,96 \pm 0,01$
Zn(II)	1,00	0,64	$0,95 \pm 0,01$	$0,96 \pm 0,01$
<i>imp</i>				
Fe(III)	1,02	0,64	$0,98 \pm 0,01$	$0,97 \pm 0,01$
Cu(II)	1,03	0,65	$1,00 \pm 0,01$	$0,99 \pm 0,01$
Zn(II)	1,00	0,69	$1,06 \pm 0,01$	$1,03 \pm 0,01$

Tabela 13. Pré-concentração e quantidade recuperada de uma mistura de solução etanólica de FeCl_3 , CuCl_2 e ZnCl_2 pela coluna empacotada com $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiL}$.

L	$C \times 10^4$ /mol dm ⁻³	Fluxo /cm ³ min ⁻¹	Qt. Adsorvida /μmol	Qt. recuperada /μmol
<i>ap</i>				
Fe(III)	0,500	0,70	0,88 ± 0,01	0,87 ± 0,01
Cu(II)	0,501	0,70	0,88 ± 0,01	0,87 ± 0,01
Zn(II)	0,501	0,70	0,88 ± 0,01	0,87 ± 0,01
<i>enp</i>				
Fe(III)	0,500	0,62	0,78 ± 0,01	0,77 ± 0,01
Cu(II)	0,501	0,62	0,78 ± 0,01	0,78 ± 0,01
Zn(II)	0,501	0,62	0,78 ± 0,01	0,77 ± 0,01
<i>dienp</i>				
Fe(III)	0,500	0,73	0,91 ± 0,01	0,90 ± 0,01
Cu(II)	0,501	0,73	0,91 ± 0,01	0,90 ± 0,01
Zn(II)	0,501	0,73	0,91 ± 0,01	0,90 ± 0,01
<i>imp</i>				
Fe(III)	0,500	0,68	0,85 ± 0,01	0,84 ± 0,01
Cu(II)	0,501	0,68	0,85 ± 0,01	0,84 ± 0,01
Zn(II)	0,501	0,68	0,85 ± 0,01	0,84 ± 0,01

IV.3. Eletrodo modificado com a membrana acetato de celulose/óxido de alumínio/grupos organofuncionais (acelm/ Al_2O_3 /SiL)

Antes da construção do eletrodo, primeiramente a membrana achem/ Al_2O_3 /SiL foi preparada e caracterizada.

A quantidade de alumínio incorporada na membrana acetato de celulose foi determinada por calcinação. A quantidade de alumínio na achem/ Al_2O_3 foi 1,15 %, o que corresponde a 0,43 mmol g⁻¹.

A quantidade de moléculas orgânicas na membrana achem/ Al_2O_3 /SiL foi determinada pela análise elementar de nitrogênio pelo método Kjeldahl. A reação dos ligantes $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiL}$ (L = *ap*, *enp*, *dienp* e *imp*) com os grupos do Al_2O_3 hidratado dispersos podem ser descritos pela equação 5 (pg. 53).

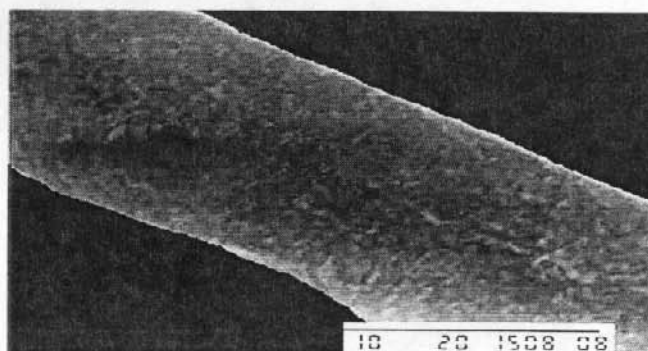
Os resultados das preparações para cada grupo organofuncional são mostrados na **Tabela 14**.

Tabela 14. Porcentagem de massa de nitrogênio e grau de funcionalização das membranas achem/ Al_2O_3 /SiL.

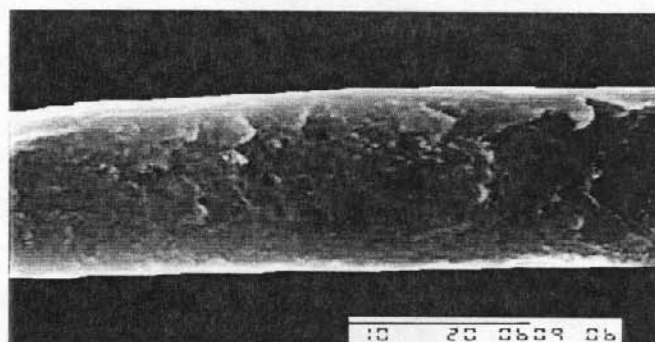
L	N (%)	N _o (mmol g ⁻¹)
<i>ap</i>	0,59	0,42
<i>enp</i>	1,15	0,41
<i>dienp</i>	1,60	0,38
<i>imp</i>	0,92	0,33

Para a micrografia eletrônica, as membranas foram fraturadas em N₂ líquido, uma vez que não foram observadas diferenças morfológicas nas superfícies externas de vários compósitos preparados. As micrografias **40(A)**, **40(A)** e **41(A)** mostram, respectivamente, membranas de acetato de celulose puro, achem/ Al_2O_3 e achem/ Al_2O_3 /SiL. As micrografias **40(C)** e **41(B)** mostram o mapeamento de alumínio e a **40(C)** o mapeamento de silício, com microsonda de energia dispersiva da linha de emissão a 1,475 e 1,745 keV [135],

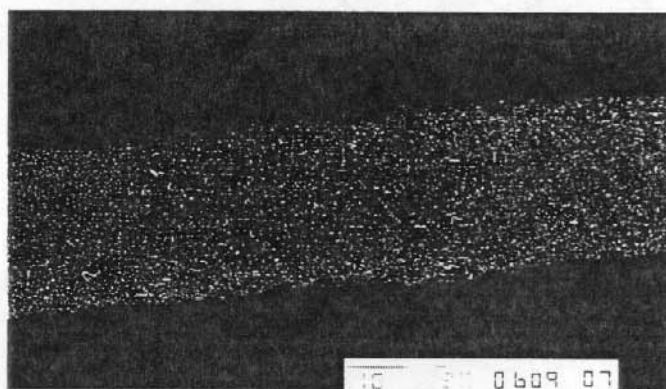
respectivamente. O mapeamento EDS de alumínio mostra que não há separação de fases e o óxido distribui de maneira homogênea pelo interior da membrana, no caso do silício isto também é observado.



A



B



C

Figura 40. Microscopia eletrônica de varredura da membrana acetato de celulose (A) e da membrana acelm/ Al_2O_3 (B) e imagens de EDS de alumínio (C)

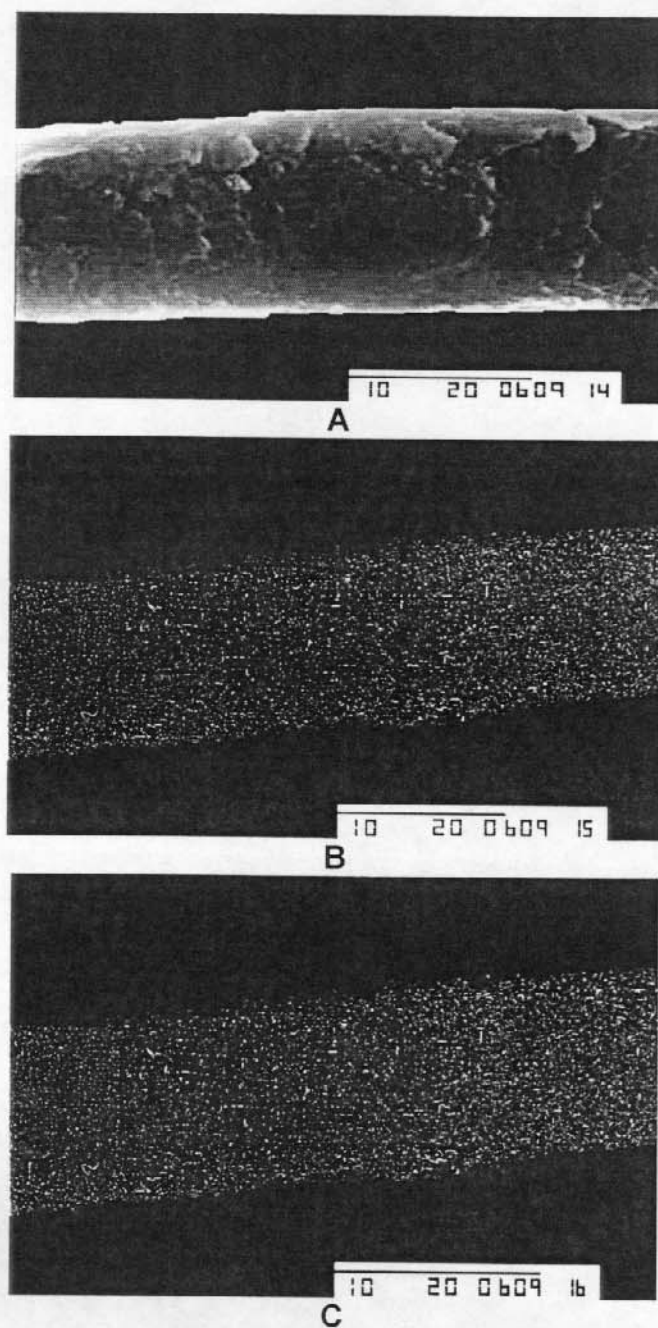


Figura 41. Microscopia eletrônica de varredura (A), imagens de EDS de alumínio (B) e imagens de silício (C) membrana acelm/ Al_2O_3 /SiL.

As técnicas utilizadas para caracterizar as membranas foram as mesmas dos compostos de acetato de celulose e os resultados foram semelhantes.

A adsorção de cobre (II) foi feita com a membrana *acelm*/ Al_2O_3 /*Siemp*. A membrana com *enp* foi escolhida devido aos bons resultados obtidos das isotermas de adsorção, sendo que a capacidade de adsorção foi maior com todos os íons metálicos.

A quantidade de cobre (II) na membrana *acelm*/ Al_2O_3 /*Siemp* foi de 0,12 mmol por grama de sólido.

Foi verificado que a razão, quantidade de nitrogênio e quantidade de cobre na *acelm*/ Al_2O_3 / $(\text{SiL})_2\text{CuCl}_2$ foi de 4:1.

A **Figura 42** mostra o espectro eletrônico da membrana *acelm*/ Al_2O_3 / $(\text{SiL})_2\text{CuCl}_2$. O espectro observado é muito parecido com aqueles de complexos quadrado planar de Cu (II) com SiO_2 modificada com grupos amino [150-153]. O espectro mostra uma banda larga e após a deconvolução foi possível obter 2 picos: um em 550 nm e outro em 640 nm que corresponde ao complexo com simetria de campo D_{4h} , estas são atribuídas para as transições d-d ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ e ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$, ${}^2B_{2g}$, respectivamente. Este espectro corresponde a figura inserida e esta mostra que o Cu está tetraedricamente coordenado, com quatro átomos de nitrogênio, confirmando assim a razão 4:1.

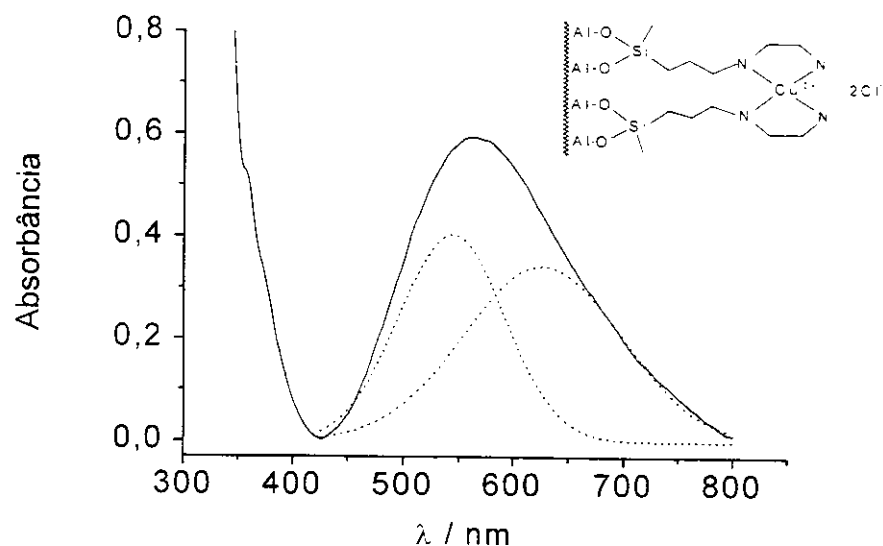


Figure 42. Espectro eletrônico da membrana *acelm*/ Al_2O_3 / $(\text{SiL})_2\text{CuCl}_2$.

A membrana estando bem caracterizada, então foi possível a construção do eletrodo com a membrana $\text{acelm}/\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiL})_2\text{CuCl}_2$.

Para comprovar se realmente a membrana foi aderida à platina, foi feito um espectro de Infravermelho pela técnica de Transmissão (**Figura 43(a)**) com a membrana $\text{acelm}/\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiL})_2\text{CuCl}_2$ e um espectro de Infravermelho pela técnica de Reflectância difusa com a membrana $\text{acelm}/\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiL})_2\text{CuCl}_2$ aderida na platina (**Figura 43(b)**). Conclui-se que os espectros são muito parecidos, comprovando então que a membrana realmente adere a superfície da platina.

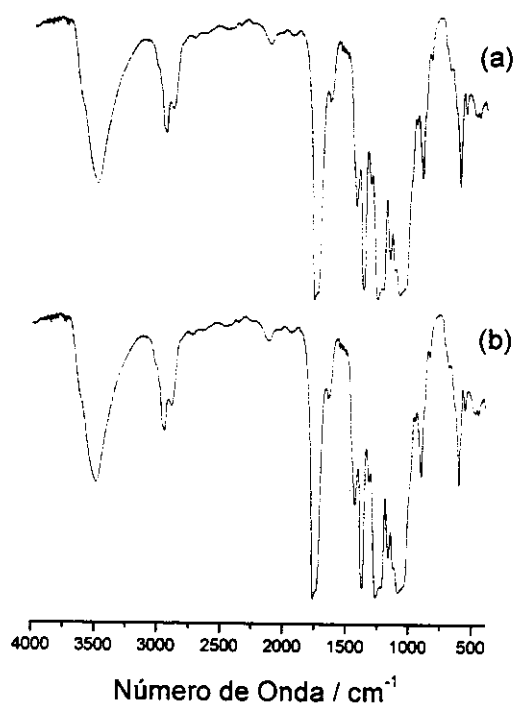


Figura 43. Espectro de Infravermelho da membrana $\text{acelm}/\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiL})\text{CuCl}_2$: Técnica de Transmissão (a) e Técnica de Reflectância Difusa(b).

Os voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodo de platina com a acelm/ Al_2O_3 /(SiL) CuCl_2 no intervalo de 1,0 a $-1,0$ V, sob argônio, estão mostrados na **Figura 44**. Nenhuma corrente de pico foi observada quando a membrana acelm/ Al_2O_3 /Si enp foi usada (**Figura 44a**), entretanto, dois picos foram verificados ao se usar o eletrodo acelm/ Al_2O_3 /(SiL) CuCl_2 , utilizando-se KCl $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$ como eletrólito suporte, um pico em 100 mV e outro em -350 mV . (**Figura 44b**).

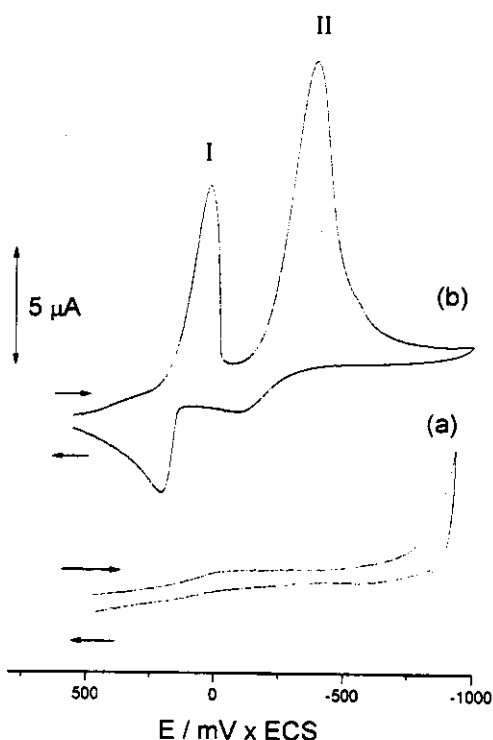
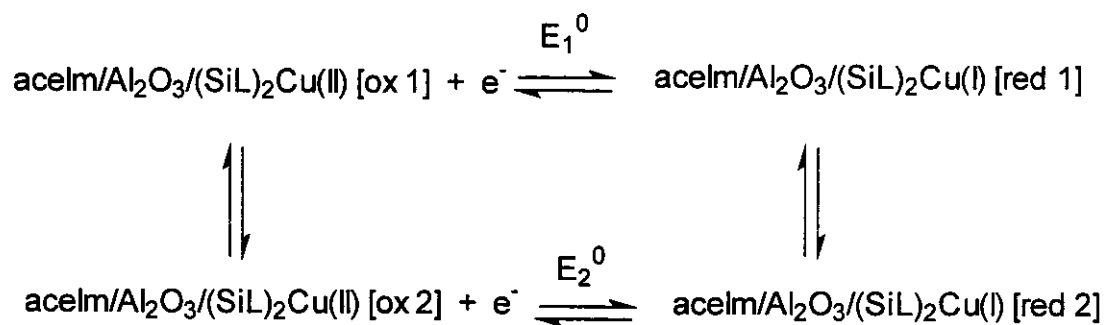


Figura 44. Voltamograma cíclico do eletrodo acelm/ Al_2O_3 /Si enp (b) acelm/ Al_2O_3 /(SiL) CuCl_2 (a) em argônio saturado, KCl $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$ e velocidade de varredura 20 mVs^{-1} .

Esses dois picos máximos correspondem para o potencial de redução $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$. A diferença na geometria de coordenação de equilíbrio ao redor do metal em complexos de Cu(II) e Cu(I) são responsáveis pelo duplo pico. O

mecanismo proposto para explicar isto é descrito pelo seguinte esquema [154-165]:



Esquema 1

Para o processo de redução $[\text{ox}_1] \rightleftharpoons [\text{red}_2]$, antes de $[\text{ox}_1]$ ir para $[\text{red}_2]$, há uma isomerização, resultando em uma estrutura intermediária $[\text{red}_1]$ com um potencial formal E_1^0 . Para o processo de oxidação $[\text{red}_2] \rightleftharpoons [\text{ox}_1]$ também envolve uma estrutura intermediária $[\text{ox}_2]$ com potencial formal E_2^0 . Uma isomerização ocorre restaurando a estrutura original $[\text{ox}_1]$. Portanto esse processo é responsável pelo aparecimento do duplo potencial de pico formal catódico e anódico [166].

A **Figura 45** mostra os voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura. A figura inserida apresenta uma relação linear da corrente de pico (I_p) em função raiz quadrada da velocidade de varredura ($I_p \times v^{1/2}$). Esta correlação linear é característico de um processo controlado por difusão [167-171], as espécies eletroativas neste caso estão fortemente adsorvida na superfície da matriz.

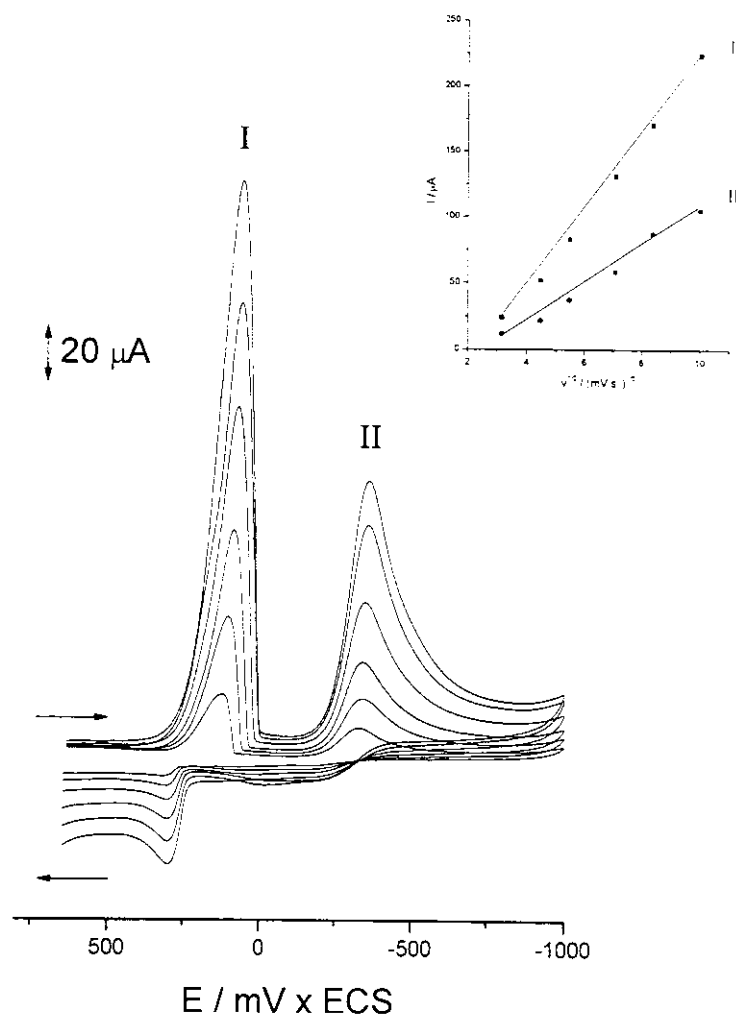


Figura 45. Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura (10, 20, 30, 50, 70 e 100 mV s^{-1}). Figura inserida: Corrente de pico, I_p , vs raiz quadrada da velocidade de varredura, $v^{1/2}$, para o eletrodo $\text{acelm}/\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiL})_2\text{CuCl}_2$. (I) primeiro e (II) segundo pico catódico. Eletrólito suporte: $\text{KCl } 0,50 \text{ mol dm}^{-3}$.

Não foi observada nenhuma dependência do potencial em relação ao pH para o eletrodo $\text{acelm}/\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiL})_2\text{CuCl}_2$ no intervalo estudado (3,0 a 8,0), tanto para o primeiro como para o segundo pico catódico (**Figura 46**).

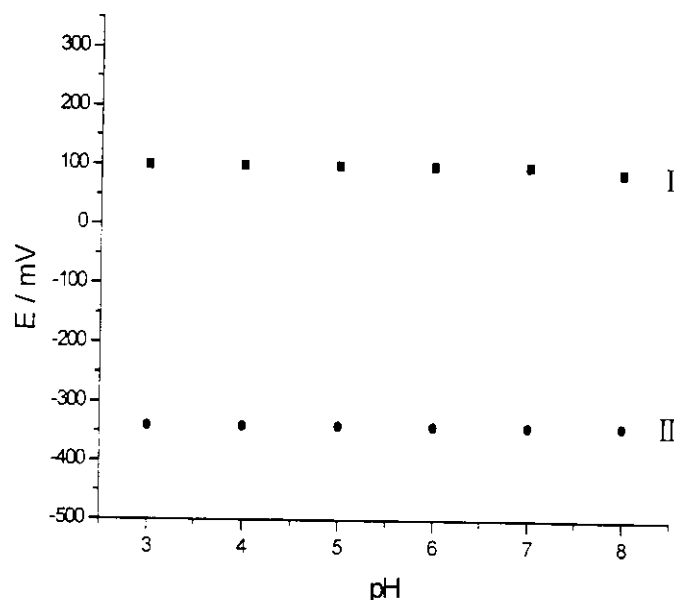


Figura 46. Gráfico de potencial vs. pH para o eletrodo $\text{acelm}/\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiL})_2\text{CuCl}_2$. (I) primeiro e (II) segundo pico catódico.

A estabilidade do eletrodo foi testada ciclando o potencial entre 1,0 e -1,0 V várias vezes (100 ciclos). Observou-se que a espécie eletroativa não foi lixiviada da superfície do eletrodo e a intensidade da corrente de pico manteve-se constante durante o experimento (**Figura 47**).

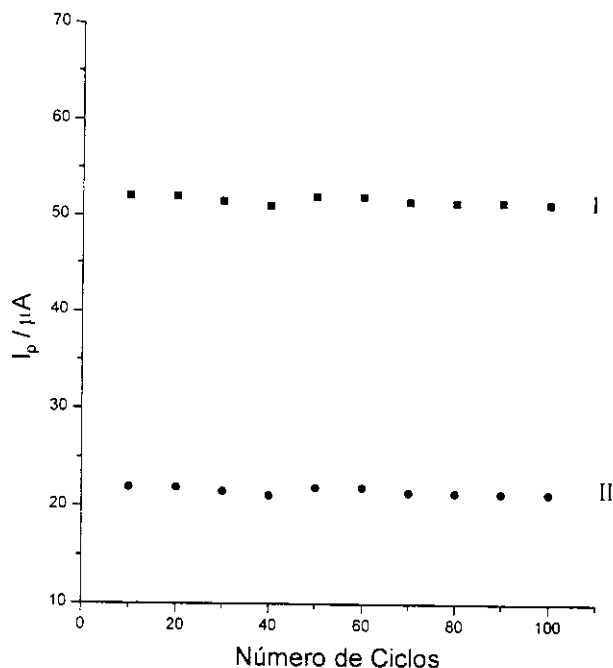


Figura 47. Estabilidade química do eletrodo acelm/ Al_2O_3 /(SiL) $_2$ CuCl $_2$ em vários ciclos redox. (I) primeiro e (II) segundo pico catódico.

O comportamento eletroquímico do eletrodo de trabalho na presença de oxigênio demonstrou potencialidade de eletrocatalise de redução do oxigênio pelo cobre(II) adsorvido. Os voltamogramas cíclicos obtidos em soluções saturadas de oxigênio e argônio são mostradas na **Figura 48b** e **48a**, respectivamente. Observa-se que o potencial de pico observado para o eletrodo contendo o cobre na presença de oxigênio dissolvido (**b**) desloca-se para valor mais positivo, próximo de 200 (I) e -300 mV (II) e na ausência de oxigênio (**a**), para 100 (I) e -346 mV (II). Esses potenciais podem então ser atribuídos a resposta do Cu(II)/Cu(I).

Para verificarmos a relação de corrente de pico catódico do eletrodo $\text{acelm}/\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiL})_2\text{CuCl}_2$ com a variação da concentração de oxigênio, submeteu-se o eletrodo a vários ciclos voltamétricos, borbulhando-se uma quantidade definida de oxigênio, analisada simultaneamente através de um eletrodo de Clark, a solução do KCl $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$ foi inicialmente saturada com oxigênio e posteriormente, através de borbulhamento controlado de argônio, suas concentrações foram variadas e medidas.

A **Figura 49** mostra a intensidade de corrente de pico catódico versus a concentração de oxigênio dissolvido, na qual foi observada uma correlação linear entre $1,9$ e $12,1 \text{ mg dm}^{-3}$.

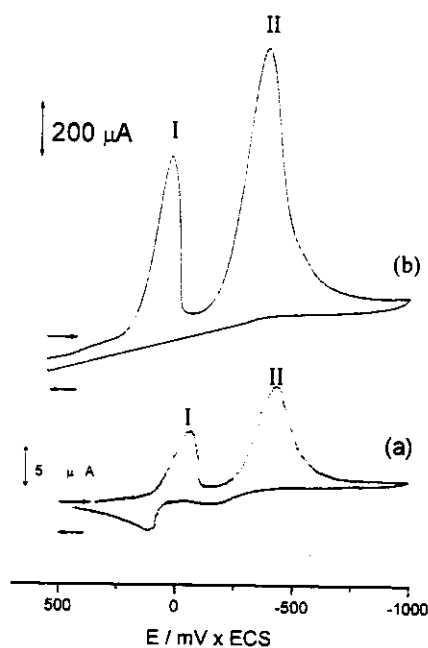


Figura 48. Voltamogramas cíclicos do eletrodo $\text{acelm}/\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiL})_2\text{CuCl}_2$ saturado com oxigênio (b) e argônio (a). (KCl $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$, velocidade de varredura 20 mVs^{-1} e pH $7,0$. (I) primeiro e (II) segundo pico catódico.

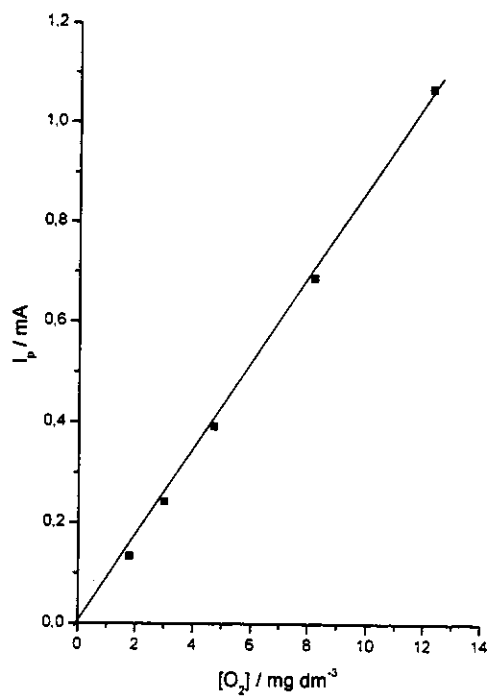


Figura 49. Corrente de pico catódico versus a concentração de oxigênio para o eletrodo acelm/Al₂O₃/(SiL)₂CuCl₂.

IV. 4. Compósito acetato de celulose/óxido de alumínio com ácido fosfórico (acel/ Al_2O_3 /fosfato)

Através da isoterma de adsorção obtida ($N_f \times C$) para o fosfato no equilíbrio (Figura 50) verificamos que em altas concentrações de soluto, C , os valores de N_f se mostraram praticamente constantes, indicando a saturação da superfície do compósito, acel/ Al_2O_3 , pelo fosfato. A partir da isoterma tem-se que a concentração máxima de fósforo imobilizado na matriz, acel/ Al_2O_3 , é de aproximadamente $0,50 \text{ mmol g}^{-1}$ de fosfato.

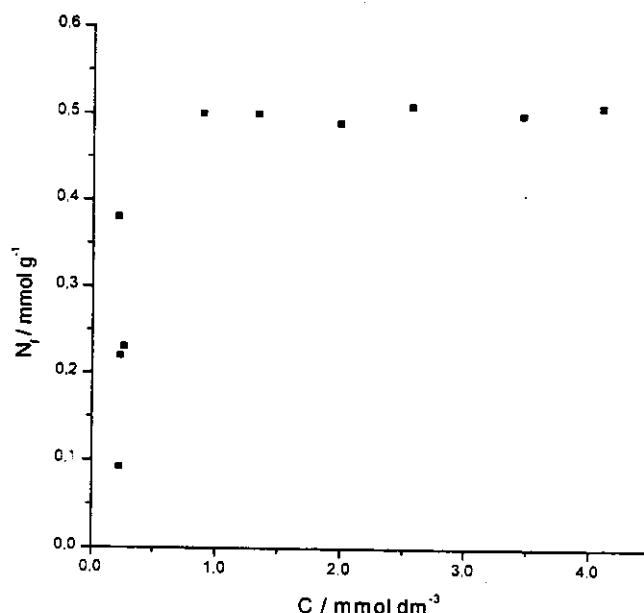


Figura 50. Isotherma de adsorção de fosfato na acel/ Al_2O_3 .

Para determinar a quantidade de hidrogênio ionizáveis, a quantidade de gás amônia adsorvida foi determinada pela análise de nitrogênio pelo método Kjeldahl, dando um valor de $0,50 \text{ mmol g}^{-1}$. A razão foi de $P/N = 1$.

Para verificar o grau de dispersão das partículas de Al_2O_3 e dos grupos fosfato sobre os compósito acel/ Al_2O_3 /fosfato realizou-se análises de microscopia eletrônica de varredura.

A micrografia do compósito acel/ Al_2O_3 /fosfato é mostrada na Figura 51.

A uniformidade da dispersão de partículas de Al_2O_3 nos materiais foi verificada pelo mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A imagem correspondente a este mapeamento é mostrada na **Figura 52(A)** e observa-se que os átomos de alumínio estão altamente dispersos na matriz. A linha de emissão de energia em 1,475 keV [135], observada no espectro de EDS corresponde a átomos de alumínio dispersos.

Na **Figura 52(B)** é mostrada a imagem correspondente ao mapeamento dos átomos de fósforo na superfície do compósito $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{fosfato}$. Podemos verificar que os grupos fosfatos estão dispersos. A linha de emissão de energia em 2,06 keV [172], observada no espectro de EDS corresponde a átomos de fósforo dispersos.

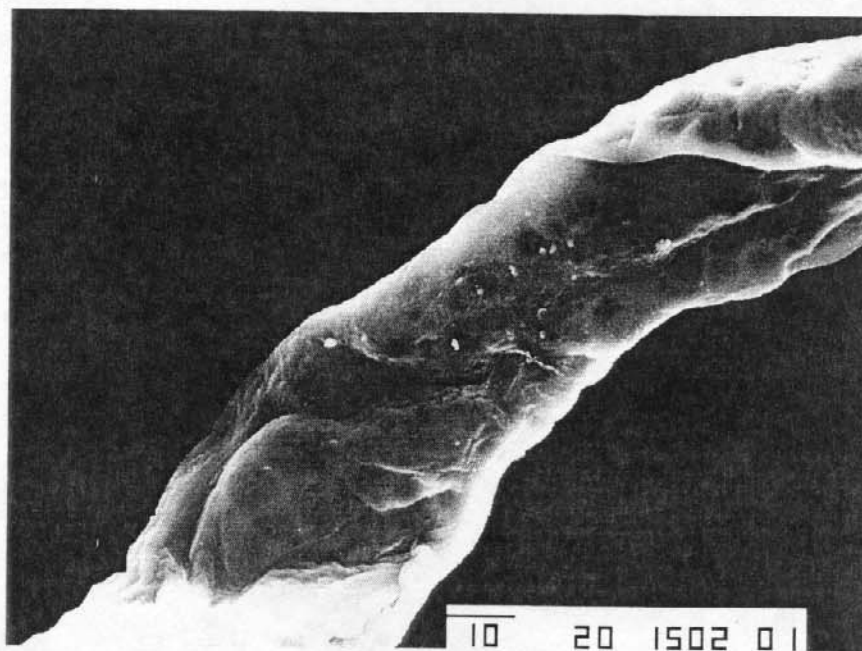
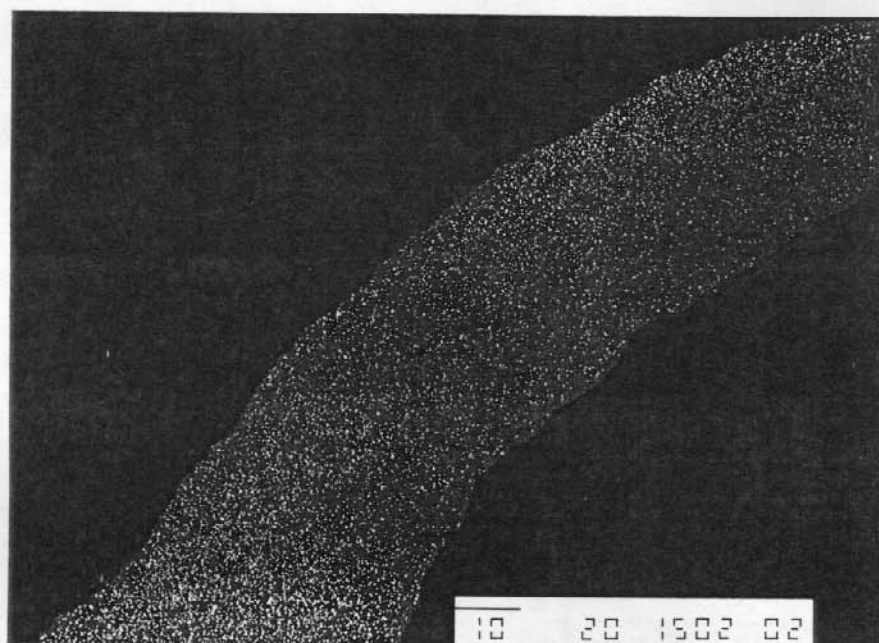
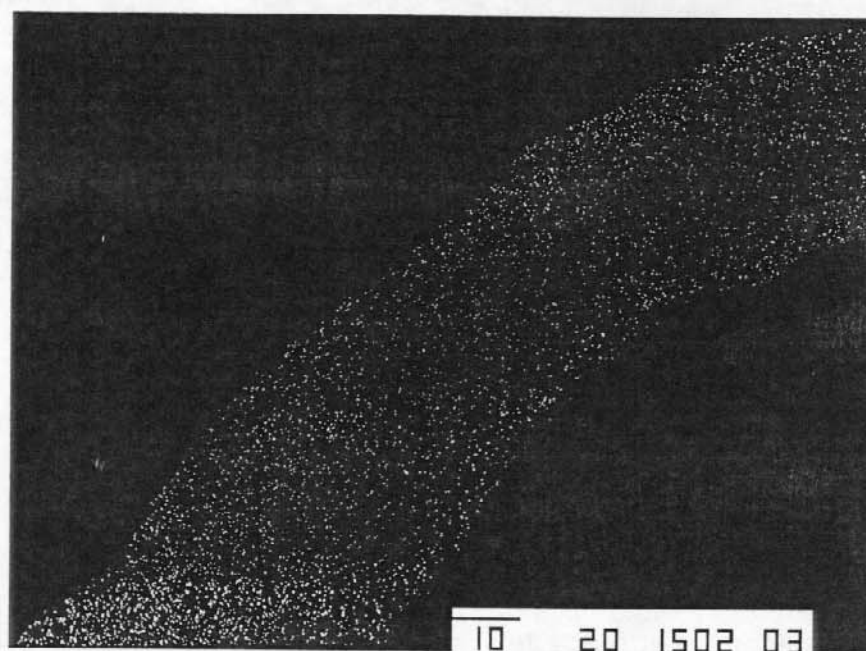


Figura 51. Microscopia eletrônica de varredura do compósito $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{fosfato}$.



A



B

Figura 52. Mapeamento de alumínio (A) e fósforo (B) por EDS do compósito $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{fosfato}$.

O espectro de RMN ^{31}P (Figura 53) do compósito $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{fosfato}$ apresentou um único pico em $-1,0$ ppm devido à espécie HPO_4^{2-} existente na matriz [173], confirmando as conclusões feitas da capacidade de adsorção de amônia.

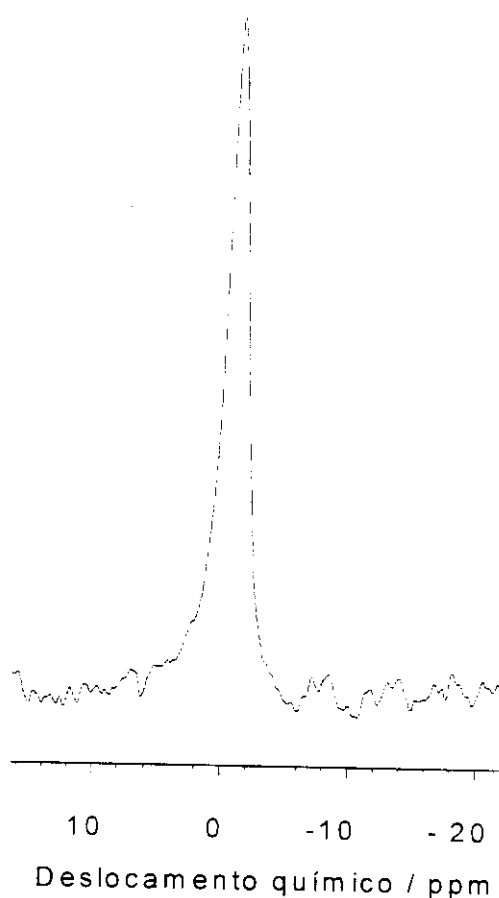


Figura 53. Espectro de RMN ^{31}P do compósito $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{fosfato}$.

De maneira a verificar a possibilidade de aplicação do material obtido a partir da modificação do $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3$ com ácido fosfórico como trocador iônico, as isotermas de troca-iônica dos metais alcalinos Li^+ , Na^+ e K^+ foram estudadas.

Esses metais alcalinos foram escolhidos porque estes são normalmente encontrados na água do mar e das águas de estâncias hidrominerais [3, 87, 91, 92].

A **Figura 54** mostra as isotermas de troca iônica para Li^+ , Na^+ e K^+ sobre a superfície do compósito $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{fosfato}$. Os valores da capacidade troca obtidos foram (em mmol g^{-1}): $\text{Li}^+ = 0,020$, $\text{Na}^+ = 0,43$ e $\text{K}^+ = 0,50$.

Os valores das capacidades máximas de troca dos cátions seguiram a seguinte ordem: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$. Tal comportamento pode ser explicado através dos raios de hidratação para os cátions Li^+ , Na^+ e K^+ .

O lítio por ter maior raio de hidratação, apresenta maior dificuldade em se difundir da solução para a fase do trocador, dificultando assim o seu acesso a todo íon fosfato disponível no compósito, o que explica a diminuição da capacidade de troca para esse elemento [174].

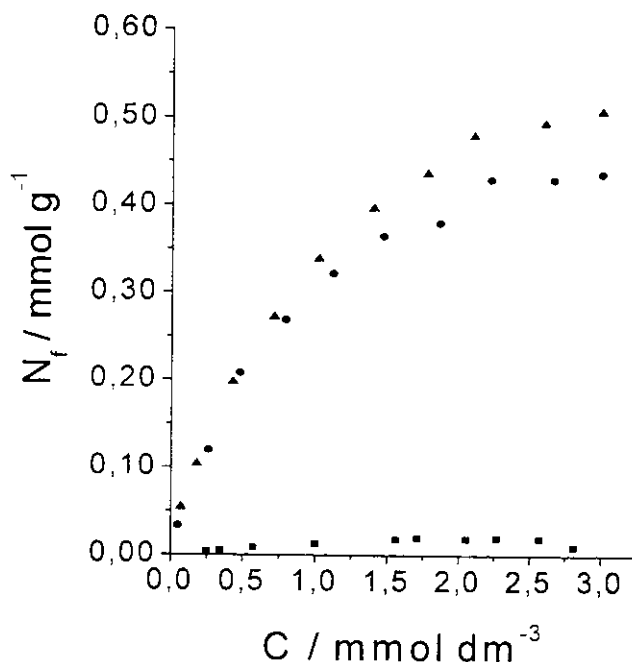
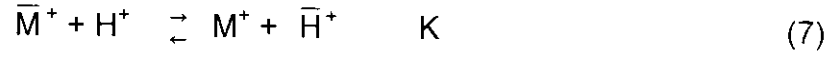


Figura 54. Isoterma de troca iônica dos cátions ($\blacktriangle$) Li^+ , ($\bullet$) Na^+ e ($\blacksquare$) K^+ para o compósito $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{fosfato}$ em solução aquosa a 298 ± 1 K.

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

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



em que $\bar{M}$ e $\bar{H}^+$ 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 [175]:

$$\chi^2_{\text{exp}} = \sum_{k=1}^N w_k \Delta_k^2 \quad (8)$$

em que Δ_k é a diferença de valores calculados e experimentais, exemplo: $\Delta = ([M^+]_{\text{sln}}]_{\text{calc}} - [M^+]_{\text{sln}}]_{\text{exp}})$ ou $\Delta = (N_f^{\text{calc}} - N_f^{\text{exp}})$ em que N_f refere-se à quantidade de íon trocado por unidade de massa do trocador iônico e w_k é o peso estatístico da k -ésima medida definido como:

$$w_k = \frac{1}{A_k^2 \cdot \sigma_r^2} \quad (9)$$

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) [176]. O programa para cálculo, designado por CLINP 2.1 [177], foi empregado para tal finalidade.

O critério χ^2 [178] foi usado para obter um modelo adequado. O modelo pode ser aceito se:

$$\chi^2_{\text{exp}} < \chi^2_r(5\%), \quad (10)$$

em que $\chi_f^2(5\%)$ 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).

O modelo de troca-iônica ideal descreve os dados da troca H^+/Li^+ apropriadamente (**Tabela 15**). Os valores da constante de troca-iônica K encontrada diretamente da aproximação das diferentes propriedades de ($[Li^+]_{sin}$ ou N_f) coincidem com os limites de seus erros (**Tabela 15**) enquanto o valor médio de $\log K$ é $-1,95 \pm 0,10$. Portanto, um valor pequeno da constante de troca-iônica ($K \ll 1$) mostrando que o material tem uma alta afinidade por H^+ do que para Li^+ .

Portanto, este modelo não descreve os dados experimentais para a troca-iônica dos íons Na^+ e K^+ (**Tabela 15**), então ele pode ser substituído por um outro.

Tabela 15. Resultados dos testes para o modelo de troca-iônica ideal.

íon (M^+)	ajuste de $[M^+]_{sin}$		ajuste de N_f		$f/\chi_f^2(5\%)$
	$\log K$	χ_{exp}^2	$\log K$	χ_{exp}^2	
Li^+	-2,03 (0,10)*	0,17	-1,87 (0,10)	14,5	8 / 15,5
Na^+	-0,51 (0,17)	137,5	-0,10 (0,16)	218,8	9 / 16,9
K^+	-0,43 (0,13)	122,1	-0,06 (0,14)	168,7	9 / 16,9

* Os valores em parênteses são 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 $\bar{x}_{M^+}$ versus x_{M^+} , em que $\bar{x}_{M^+}$ é a fração molar de M^+ na fase sólida e x_{M^+} na fase solução, respectivamente (o gráfico do íon K^+ é mostrado na **Figura 55**). Os gráficos mostram que o processo de troca iônica desviam da idealidade.

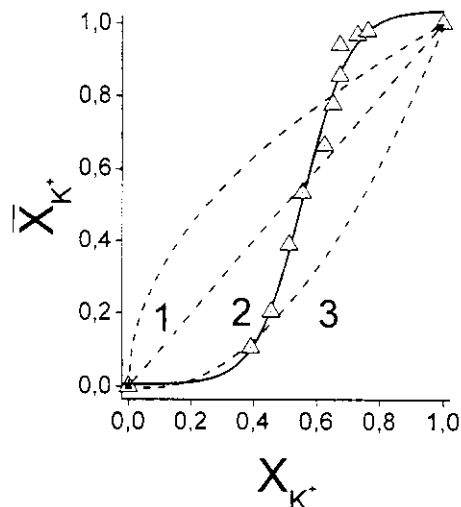
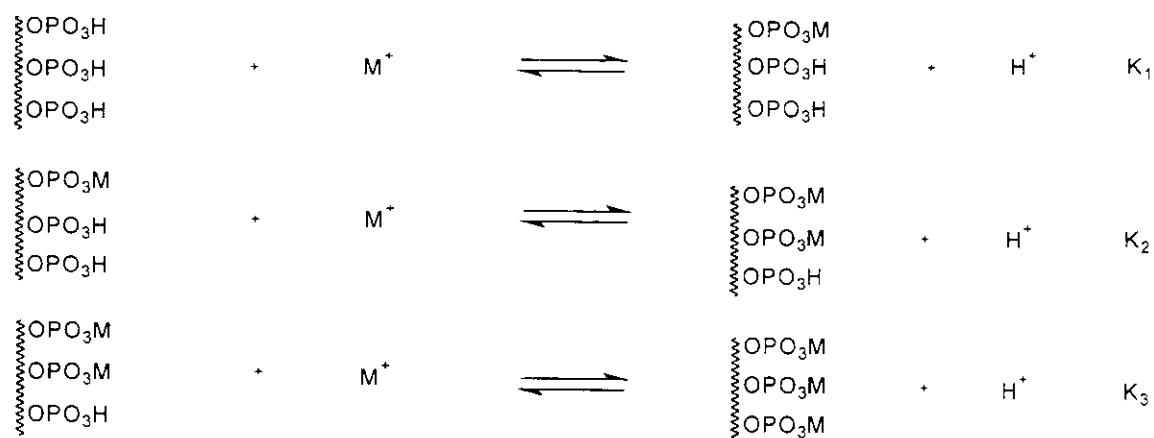


Figura 55. Isoterma de troca-iônica de K⁺ na acel/Al₂O₃/fosfato de soluções aquosas à 298 ± 1 K. Gráfico de $\bar{X}_{K^+}$ versus X_{K^+} . Os valores medidos estão indicados por triângulos, as linhas 1, 2 e 3 correspondem aos modelos de troca-iônica ideal com as constantes de equilíbrio $K > 1$ (1), $K = 1$ (2) e $K < 1$ (3).

A forma dos gráficos mostra a isoterma de troca-iônica polifuncional ou energeticamente heterogênea [178, 179]. Como o material estudado pertence à troca-iônica monofuncional, então este fenômeno é inesperado. Portanto, verificou-se que a troca-iônica monofuncional pode comportar-se como um sistema polifuncional [179]. Este aspecto do material pode ser considerado de acordo com o modelo de centros polidentados fixados [180]. De acordo com este modelo a superfície do sorbente é considerada como o conjunto de centro de sorção polidentado, então o processo de troca-iônica está representado pelo esquema abaixo, onde os passos da reação de equilíbrio estão caracterizadas com as constantes correspondentes $K_1, K_2, K_3, \dots$. Todas as constantes são

definidas como $\beta_i = K_1 \times K_2 \times K_3 \times \dots = \prod_{i=1}^Z K_i$, em que Z é o número de etapas.

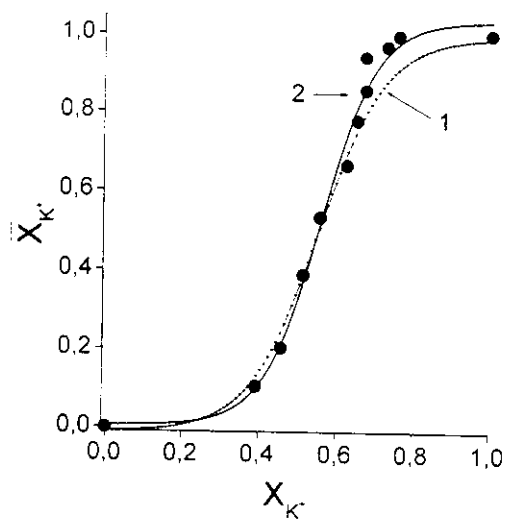


Esquema 2. Passos das reações de troca-iônica para o modelo de centros tridentados .

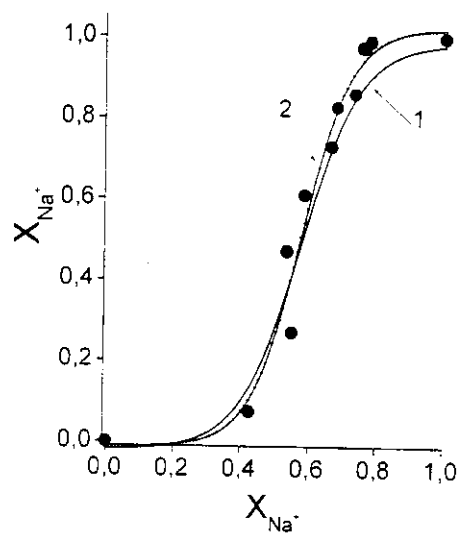
Com base neste modelo duas hipóteses para os valores de Z foi verificado e as correspondentes concentração das constantes de equilíbrio foram calculadas (**Tabela 16**). A **Figura 56a** mostra o gráfico de $\bar{\chi}_{K^+}$ versus χ_{K^+} para $Z = 2$ (modelo bidentado) e $Z = 3$ (modelo tridentado). Pode ser observado que uma melhor curva é obtida para $Z = 3$ (**curva 2**) em comparação com aquela obtida para $Z = 2$ (**curva 1**).

Tabela 16. Resultados dos testes para os modelos de centros polidentados ($Z = 2$ ou 3)

ion (M^+)	ajuste de $[M^+_{\text{sin}}]$		ajuste de N_f		f/χ_f^2 (5%)	$\log \beta_z$
	$\log \beta_z$	χ_{exp}^2	$\log \beta_z$	χ_{exp}^2		
Na^+						
$Z=2$	-0,49 (0,13)	7,5	-0,26 (0,12)	11,9	8/15,5	-0,38±0,13
$Z=3$	-0,51 (0,08)	7,1	-0,42 (0,08)	11,1	7/14,1	-0,47±0,08
K^+						
$Z=2$	-0,37 (0,09)	5,6	-0,14 (0,09)	7,2	8/15,5	-0,26±0,09
$Z=3$	-0,34(0,05)	2,8	-0,24 (0,05)	4,7	7/14,1	-0,29±0,05



(a)



(b)

Figure 56. Gráfico de $\bar{X}_{M^+}$ versus X_{M^-} para K^+ (a) e Na^+ (b) na acetato/ Al_2O_3 /fosfato.

1— centro bidentado , 2— centro tridentado.

Foi verificado que somente a razão da constante de equilíbrio total pode ser determinado pela isoterma de troca-iônica experimental. A substituição de H^+ com Na^+ ou K^+ em um grupo fosfato facilita a eliminação do íon H^+ para o próximo grupo pertencente ao mesmo centro polidentado. As interações entre grupos vizinhos manifestam sozinhos em um efeito cooperativo forte. O efeito cooperativo pode ser causado pela topografia não uniforme da superfície (caráter heterogêneo) ou pela interação eletrostática de $M(H_2O)_x^+$, cada íon apresenta um diferente grau de solvatação na fase solução e o íon H^+ na fase sólida. O raio de hidratação (em Å) dos íons dos metais alcalinos na fase solução são: $Li^+ = 4,7$, $Na^+ = 3,6$ e $K^+ = 2,4$ [181]. Portanto, o íon Li^+ tem uma esfera de hidratação grande, então a interação com íons opostos fixados na fase sólida é fraca, resultando em substituição pequena do íon H^+ com o íon Li^+ . Para Na^+ e K^+ , de acordo com o esquema 2, o menor raio de hidratação difunde mais facilmente para a interface sólido-solução desde que a interação eletrostática seja forte. Como a superfície está ocupada com M^+ , interações entre as espécies catiônicas mudam, ela é particularmente significativa para Na^+ e K^+ desde que $\bar{X}_{M^-}$ varie entre 0 e 1,0.

Devido aos resultados obtidos na troca-iônica dos íons K^+ , Na^+ e Li^+ , os compósitos foram aplicados na pré-concentração desses íons.

Os experimentos de pré-concentração e recuperação de uma solução contendo uma mistura dos metais acima foram realizados em condições dinâmicas.

A **Tabela 17** mostra os resultados obtidos para a retenção dos metais K^+ , Na^+ e Li^+ . Os experimentos foram feitos em triplicata para cada íon metálico e mostraram que para K^+ e Na^+ a coluna reteve e recuperou os íons metálicos com quase 95% de eficiência. Enquanto que o Li^+ não foi retido pela coluna. Com isso podemos concluir que o compósito $acel/Al_2O_3$ /fosfato pode ser usado para a separação de Li^+ de outros metais alcalinos.

Tabela 17. Pré-concentração e quantidade recuperada de uma solução de K^+ , Na^+ e Li^+ pela coluna empacotada com $acel/Al_2O_3/fosfato$.

amostras	Qt. Adsorvida / μmol	Qt. Recuperada / μmol
K^+	$1,03 \pm 0,01$	$0,96 \pm 0,01$
Na^+	$1,05 \pm 0,01$	$0,97 \pm 0,01$
Li^+	$0,00 \pm 0,01$	$0,00 \pm 0,01$

V. CONCLUSÕES

⇒ O procedimento experimental para a preparação tanto da celulose como do acetato de celulose/ Al_2O_3 com os grupos organofuncionais são muito simples e os resultados também são muito reprodutíveis.

⇒ As fibras de celulose e acetato de celulose são facilmente funcionalizadas com os grupos organofuncionais, isto porque a superfície é coberta com um filme de Al_2O_3 , que fortemente adere nas fibras da celulose modificada, formando a ligação estável Al-O-Si.

⇒ O EDS mostrou que os átomos de alumínio e silício estão uniformemente dispersos na superfície dos compósitos.

⇒ Os grupos organofuncionais imobilizados nas fibras da celulose/óxido de alumínio adsorvem haletos metálicos de soluções etanólicas, formando complexos estáveis, que podem ser usados como material adsorvente para pré-concentração e análise de Fe(III), Cu(II) e Zn(II).

⇒ O cobre (II) foi eficientemente adsorvido na superfície da membrana $\text{acelm}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Siemp}$.

⇒ Foi possível a construção do eletrodo modificado com a membrana $\text{acelm}/\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{SiL})_2\text{CuCl}_2$ e observou-se que o cobre (II) não é lixiviado da superfície da matriz durante a operação do eletrodo.

⇒ Devido boa estabilidade química do eletrodo e a resposta linear da corrente de pico versus a concentração de oxigênio dissolvido, este material pode ser usado com sucesso para o desenvolvimento de um novo sensor para oxigênio.

⇒ O compósito $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3$ também apresentou habilidade em imobilizar fosfato inorgânico. O mapeamento de EDS mostrou que as partículas de alumínio e fósforo estão uniformemente dispersas na superfície da fibra acetato de celulose.

⇒ Observou-se que no compósito $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{fosfato}$ que os cátions K^+ e Na^+ apresentaram os valores da capacidade de troca-iônica e das constantes de seletividade maiores que o Li^+ . Isto se deve ao fato do raio de hidratação do Li^+ , ser maior que dos cátions Na^+ e K^+ apresentando portanto, dificuldade em se difundir da solução para a fase do trocador.

⇒ A matriz $\text{acel}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{fosfato}$ pode ser usado para a separação de Li^+ de outros metais alcalinos.

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, Syntehesis, 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, N. Y., 1982, p. 403.
- 19- G. Hurbise, H. Krassig, *Anal. Chem.* **1960**, 32, 177.
- 20- N. Y. Ivanova, E. A. Korolenko, E. V. Korolik, J. Zhabankov, *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 Enz. Hyd. 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, Nova 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, Londres, 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. Rignay, *Anal. Chem. Soc. Symp. Ser.* **1993**, 529, 146.
- 40- G. Emig, R. Wirth, R. Zimmermann-Chopin, *J. Mater. Sci.* **1994**, 29, 4559.
- 41- U. P. Rodrigues Filho, Y. Gushikem, M. C. Gonçalves, R. C. Cachichi, S. C. Castro, *Chem. Mater.* **1996**, 7, 1375.
- 42- Y. Kurokawa, *Desalination* **1982**, 41, 115.
- 43- M. S. Brandão, F. Galembeck, *Coll. Surface.* **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- S. S. Shojaie, S. S. Rials, *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, 8, 1263.
- 49- M. A. Yossuef, M. Z. Sefain, S.F. El-Kalyoubi, *Termochim. Acta.* **1989**, 150, 33.
- 50- M. Yalpani, em "Polysaccharides Synthesis, Modifications and Structure/Property Relations", *Studies in Organic Chemistry*, Vol. 36, 1ª edição, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1990, 19.
- 51- A. C. Puleo, D. R. Paul, S. S. Kelley, *J. Membr. Sci.* **1989**, 47, 301.
- 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- H. K. Lonsdale, *J. Membr. Sci.* **1982**, 10, 81.
- 55- K. Asaka, *J. Membr. Sci.* **1990**, 52, 57.
- 56- Y. Kurokawa, *Polym. Gels Netw.* **1996**, 4, 153.
- 57- I. Goossens, A. Van Haute, *Desalination* **1976**, 18, 203.
- 58- I. Goossens, A. Van Haute, *Desalination* **1978**, 26, 299.

-
- 59- H. Finken, *Desalination* **1983**, 48, 207.
- 60- W. Doyen, R. Leyse, J. Mottar, G. Waes, *Desalination* **1990**, 79, 163.
- 61- T. Saegusa, Y. Chujo, *Macromol. Chem. Macromol. Symp.* **1992**, 64, 1.
- 62- S. T. Hwang, I. W. Shim, *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, 46, 603.
- 63- X. G. Li, M. R. Huang, *Sep. Sci. Technol.* **1994**, 29, 1905.
- 64- H. Hatayama, T. Swabe, Y. Kurokawa, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1996**, 7, 13.
- 65- N. M. Wara, L. F. Francis, B. V. Velamakanni, *J. Membr. Sci.* **1995**, 104, 43.
- 66- Y. Kurokawa, K. Hanaya, *Carb. Polym.* **1995**, 27, 313.
- 67- E. A. Toledo, Y. Gushikem, "Preparation of Oxide Coated Cellulose Fiber" in *Polymer, Interfaces and Emulsions*, Ed. K. Esumi, *Surfactante Sci. Series* by Marel Dekker, USA, **1999**, 13, 509.
- 68- E. A. Campos, Y. Gushikem, *J. Colloid. Interface Sci.* **1997**, 193, 121.
- 69- Y. Gushikem, R. V. S. Alfaya, A. A. S. Alfaya, Brazilian patente, PI 9803053-1.
- 70- J. Y. Bottero, D. Tchoubar, J. M. Cases, F. Fiessinger, *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 3667.
- 71- L. L. L. Prado, P. Nascente, S. C. Castro, Y. Gushikem, *J. Mater. Sci.* **2000**, 35, 449.
- 72- W. E. E. Stone, G. M. S. El-Shafei, J. Sanz, S. A. Selim, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 10127.
- 73- B. S. Lartiges, J. Y. Bottero, L. S. Derrendinger, B. Humbert, P. Tekely, H. Suty, *Langmuir* **1997**, 13, 147.
- 74- T. Xu, N. Kob, R. S. Drago, J. B. Nicholas, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12231.
- 75- R. V. S. Alfaya, Y. Gushikem, *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, 213, 438.
- 76- S. T. Fujiwara, Y. Gushikem, R. V. S. Alfaya, *Colloids Surf. A* **2001**, 178, 135.
- 77- P. M. Padilha, J. T. S. Campos, J. C. Moreira, C. C. Federici, *Quim. Nova* **1995**, 18, 529.
- 78- L. A. M. Gomes, P. M. Padilha, J. C. Moreira, N. L. Dias, Y. Gushikem, *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, 5, 494.
- 79- N. L. Dias, *Colloids Surf. A* **1998**, 144, 219.

- 80- J. C. Moreira, Y. Gushikem, *Anal. Chim. Acta.* **1985**, 176, 263.
- 81- N. L. Dias, Y. Gushikem, W. L. Polito, J. C. Moreira, E. O. Ehirim, *Talanta*, **1995**, 42, 1625.
- 82- N. L. Dias, Y. Gushikem, W. L. Polito, *Anal. Chim. Acta.* **1995**, 306, 167.
- 83- M. S. Iamamoto, Y. Gushikem, *Analyst* **1989**, 114, 983.
- 84- J. E. Gonçalves, Y. Gushikem, S. C. Castro, *J. Non-Cryst. Solids* **1999**, 260, 125.
- 85- G. N. Vayssilov, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1997**, 39, 209.
- 86- Y. Gushikem, E. O. Silva, *J. Braz. Chem. Soc.* **1990**, 1, 84.
- 87- M. Abe, Y. Kanzaki, R. Chitrakar, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 2997.
- 88- R. Chitrakar, M. Abe, *Analyst* **1986**, 111, 339.
- 89- K. G. Varshney, A. Gupta, K. C. Singhal, *Colloids Surf.* **1994**, 82, 37.
- 90- Y. Gushikem, W. C. Moreira, *Colloids Surf.* **1987**, 25, 155.
- 91- M. Abe, *Solv. Extr. Ion. Exchange*, **1985**, 3, 149.
- 92- K. G. Varshney, A. A. Khan, S. Rani, *Colloids Surf.* **1987**, 25, 131.
- 93- H. D. Abruña, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 86, 135.
- 94- F. C. Anson, *Acc. Chem. Res.* **1975**, 8, 400.
- 95- R. F. Lane, A. T. Hubbard, *J. Phys. Chem.* **1973**, 77, 1401.
- 96- P. R. Moses, L. M. Wier, R. W. Murray, *Anal. Chem.* **1975**, 47, 1882.
- 97- J. A. Cox, R. K. Jaworski, P. J. Kulesza, *Electroanalysis* **1991**, 3, 869.
- 98- T. Kuwana, W. G. French, *Anal. Chem.* **1964**, 36, 241.
- 99- T. A. Schultz, T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.* **1965**, 10, 95.
- 100- K. Kalcher, J. M. Kauffmann, J. Wang, I. Svancara, K. Vytras, C. Neuhold, Z. Yang, *Electroanalysis* **1995**, 1, 5.
- 101- L. Gorton, *Electroanalysis* **1995**, 7, 5.
- 102- M. A. T. Gilmarin, J. P. Hart, *Analyst* **1995**, 120, 1029.
- 103- A. P. Brown, F. C. Anson, *Anal. Chem.* **1977**, 49, 1589.
- 104- J. R. Lenhard, R. Rocklin, H. Abruña, K. Wilman, K. Kuo, R. Nowak, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 5213.
- 105- A. Merz, *Topics Current Chem.* **1990**, 152.

- 106- J. R. Lenhard, R. W. Murray, *J. Electroanal. Chem.* **1977**, 78, 195.
- 107- P. R. Moses, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7435.
- 108- A. Bettheheim, R. Hart, D. Ozer, R. Ydgar, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 521.
- 109- N. Oyama, K. B. Yap, F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.* **1979**, 100, 233.
- 110- K. Shigehara, N. Oyama, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2552.
- 111- A. Volkov, G. Tourillon, P. C. Lacaze, J. E. Dubois, *J. Electroanal. Chem.* **1980**, 115, 279.
- 112- M. C. Pham, J. E. Dubois, P. C. Lacaze, *J. Electroanal. Chem.* **1983**, 130, 346.
- 113- O. Ikeda, K. Okabayashi, N. Yoshida e H. Tamura, *J. Electranal. Chem.* **1985**, 191, 157.
- 114- A. Deronzier, J. M. Latour, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, 224, 295.
- 115- M. R. Van de Mark, L. I. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3223.
- 116- N. Oyama, F. Anson, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, 127, 247.
- 117- A. J. Bard, P. K. Ghosh, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5591.
- 118- C. G. Murray, R. J. Nowak, D. R. Rolison, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, 164, 205.
- 119- F. Beck, W. Gabriel, *J. Electroanal. Chem.* **1985**, 182, 355.
- 120- H. Kotte, b. Grundig, K. D. Vorlop, B. Strhlitz, U. Stottmeister, *Anal. Chem.* **1995**, 67, 65.
- 121- A. Walcarius, *Electroanalys* **1996**, 11, 971.
- 122- L. T. Kubota, Y. Gushikem, *Electrochim. Acta.* **1992**, 37, 2477.
- 123- E. I. S. Andreotti, Y. Gushikem, L. T. Kubota, *J. Braz. Chem. Soc.* **1992**, 3, 21.
- 124- L. L. Lorencetti, Y. Gushikem, *J. Braz. Chem. Soc.* **1992**, 4, 88.
- 125- P. T. Kissingir, W. R. Heineman, *J. Chem. Educ.* **1983**, 60, 702.
- 126- A. J. Bard, L. R. Faulkner; *Eletrochemcial Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 1980.

- 127- A. M. O. Brett, C. Brett; *Electroquímica – Princípios, Métodos e Aplicações*; Livraria Almedina, Coimbra, 1996.
- 128- A. Dilks, in "Characterization of Polymer by ESCA in Developments in Polymer Characterization" (J. V. Dawkins, Ed) Vol. 2, Applied Sci. Publisher Ltda., London, 1980, p. 145 e 171.
- 129- R. Fontaine, L. Caillat, J. Feve, J. Guttel, *J. Electron Spectroscop. Relat. Phenon.* **1977**, 10, 349.
- 130- G. A. Schick, Z. Sun, *Langmuir* **1994**, 10, 3105.
- 131- O. Leal, D. L. Anderson, R. G. Bowman, F. Basolo, R. L. Burwell Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5125.
- 132- R. A. Yong, R. M. Rowell, *Cellulose Structure, Modification and Hidrolysis*, John Willey sons, New York, 1986.
- 133- JCPDS-International Centre for Diffraction Data, Joint Comitee on Powder Diffraction Standards, 1997, PCPDFWIN, v. 130.
- 134- R. H. Atalla, J. H. Willey, *Carbohydr. Res.* **1987**, 160, 113.
- 135- J. W. Robinson, "Handbook of Spectroscopy", V. 1 CRC Press, Cleveland, Ohio, 1974.
- 136- R.H. Atalla, J. C. Gast, D. W. Sindorf, V. J. Bratuska, G. E. Maciel, *J. Am. Chem.Soc.* **1980**, 102, 3249.
- 137- F. Horii, A. Hirai, R. Kitamaru, *Macromolecule* **1987**, 20, 2117.
- 138- J. J. Yang, I. M. El-Nahhal, G. E. Maciel, *J. Non-Cryst. Solids* **1996**, 204, 105.
- 139- G. Bayer, K. Albert, J. Reiners, M. Nieder, *J. Chromatogr.* **1993**, 264, 197.
- 140- G. E. Maciel, D. W. Sindorf, V. J. Bartuska, *J. Chromatogr.* **1981**, 205, 438.
- 141- J. J. Yang, M. I. Ahhal, I-S. Chuang, G. E. Maciel, *J. Non-Crystalline Solids* **1997**, 209, 19.
- 142- Y. Gushikem, W. C. Moreira, *Colloids Surf.* **1987**, 25, 155.
- 143- M. S. Iamamoto, Y. Gushikem, *J. Colloids Interface Sci.* **1990**, 143, 275.
- 144- P. Lessi, N. L. Dias, J. C. Moreira, J. T. S. Campos, *Anal. Chim. Acta.* **1996**, 327, 183.

- 145- A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", John Willey, New York, 1990.
- 146- A. P. Filipov, *Theor. Exp. Chem.* **1984**, 19, 427.
- 147- T. Nunes, H. D. Burrduist, M. Bastos, G. Feio, M. H. Gil, *Polymer* **1995**, 36, 476.
- 148- K. Kamid, M. Saito, *Polymer* 1981, 17, 87.
- 149- D. Dolimore, J. M. Hoath, *Thermochim. Acta.* **1981**, 45, 87.
- 150- V. V. Skopenko, A. K. Trofimchuk, V. N. Zaitsev, *J. Inorg. Chem. SSSR.* **1982**, 27, 2579.
- 151- V. N. Zaitsev, V. V. Spopenko, A. K. Trofimchum, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1984**, 29, 700.
- 152- L. W. Burggraf, D. S. Kendall, D. E. Leyden, F. J. Pern, *Anal. Chim. Acta.* **1981**, 129, 19.
- 153- A. P. Filipov, V. M. Zyatkovskii, G. A. Karpenko, *Theoret.Experim. Chem.* **1981**, 17, 278.
- 154- E. A. Ambundo, M. V. Deydier, A. J. Grall, N. Aguera-Vega, L.T. Dressel, T. H. Cooper, M. J. Heeg, L. A. Ochrymowycz, D. B. Rorabacher, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4233.
- 155- P. Velasquez, D. Leinen, J. Pascual, J. R. Ramos-Barrado, R. Cordova, H. Gómez, R. Schrebler, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, 510, 20.
- 156- Z. L. Wu, S.L. Yau, *Langmuir* **2001**, 17, 4627.
- 157- V. Amendola, L. Fabbriizzi, L. Granelli, C. Maggi, C. Mangano, P. Pallavicini, M. Zema, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3579.
- 158- W. X. Zhang, C. Q. Ma, S. F. Si, *Transit. Metal Chem.* **2001**, 26, 380.
- 159- K. Matyjaszowski, B. Gobelt, H. J. Paik, C. P. Hortwtz, *Macromolecules* **2001**, 34, 430.
- 160- J. P. Naskar, D. Datta, *Indian J. Chem. A* **2000**, 39, 378.
- 161- C. A. Borgo, R. T. Ferrari, L. M. S. Colpini, C. M. M. Costa, M. L. Baesso, A. C. Bento, *Anal. Chim. Acta.* **1999**, 385, 103.
- 162- Z. Z. Zhang, F. C. Anson, *Electrochim. Acta.* **1993**, 38, 2423

- 163- Y. Lei, F. C Anson, *Inorg. Chem.* **1984**, 33, 5003.
- 164- R.C. Elder, C. E. Lunte, A. F. M. M. Rahman, J. R. Kirchhoff, H. D. Devald, W. R. Heineman, *J. Eletroanal. Chem.* **1998**, 240, 361.
- 165- M. M. Bernardo, P. V. Robandt, R. R. Schroeder, D. B. Rorabacher, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1224.
- 166- W. E. Geiger, *Prog. Inorg. Chem.* **1985**, 33, 275.
- 167- D. Engel, E. W. Grabner, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* **1985**, 89, 982.
- 168- D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, J. L. Roberts, *Electrochemistry for Chemists*, 2nd edn. John Wiley & Sons Inc, NY, 1995.
- 169- L. M. Siperko, T. Kuwana, *Electrochim. Acta.* **1987**, 32, 765.
- 170- C. A. Pessôa, Y. Gushikem, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2001**, 5, 537.
- 171- C. U. Ferreira, Y. Gushikem, L. T. Kubota, *J. Solid State Electrochem.* **2000**, 4, 298.
- 172- P. J. Goodhley, F. Humphreys, *J. Electron Microscopy and Analysis*, 2nd ed. Taylor & Francis, London 1992.
- 173- R. Lookman, P. Grobet, R. Merckx, W. H. Van Riemsdijk, *Geoderma* **1997**, 80, 369.
- 174- N.R. Draper, H. Smith, *Applied Regression Analysis*, 2nd Ed., Vol. 2, John Wiley & Sons, New York, 1981.
- 175- A. A. Bugaevsky, Yu. V. Kholin, *Anal. Chim. Acta* **1991**, 241, 353.
- 176- S.A. Merny, D.S. Konyaev, Yu. V. Kholin, *Kharkov University Bulletin*, no 420, 112, 1998.
- 177- L. Sachs, *Statistische Auswertungsmethoden*, Springer-Verlag, Berlin, 1972.
- 178- F.A. Belinskaya, *Ion-exchangers and ion exchange*, Chapter 11 in: *Physical Chemistry. Theoretical and practical guide*, 2nd ed. / Ed. by Acad. B.P. Nikolsky, Khimiya, Leningrad, 1987, p. 666.
- 179- Yu. A. Kokotov, P.P Zolotarev, G.E Elkin, *Theoretical foundations of ion exchange: complicated ion exchange systems*, Khimiya, Leningrad, 1986.
- 180- G.V. Kudryavtsev, D.V. Milchenko, V.V. Yagov, A.A. Lopatkin, *J. Colloid Interface Sci.* **1990**, 140, 114.

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