

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
Laboratório de Química de Superfícies**



**FILMES FINOS DO CLORETO DE
3-n-PROPILPIRIDÍNIO SILSESQUIOXANO.
PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E
APLICAÇÕES**

QI

TESE DE DOUTORADO

Aluna: Rení Ventura da Silva Alfaya

Orientador: Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem

Julho - 2000



Esta tese é dedicada

Ao **Antonio**, meu querido esposo e excelente colega de trabalho, pelo seu amor, carinho e dedicação e pela grande colaboração durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus queridos filhos **Felipe e Natalia**.

Ao meu **pai** (in memoriam), minha **mãe** e aos meus **irmãos**.

Em primeiro lugar agradeço ao **Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem** pela orientação e incentivo durante a realização deste trabalho e pela atenção, compreensão, confiança e amizade que sempre demonstrou, tornando, desta forma, mais fácil o cumprimento desta tarefa.

↳ Ao Instituto de Química da Unicamp pelas facilidades proporcionadas para a realização deste trabalho.

↳ À Universidade Estadual de Londrina, UEL, e ao Departamento de Química da UEL por me liberarem para que pudesse realizar este trabalho.

↳ Aos meus colegas do Departamento de Química da UEL que assumiram minhas funções durante minha licença.

↳ À Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves e ao Dr. Eduardo Radovanovic pelas imagens de Microscopia de Força Atômica.

↳ À Profa. Dra. Susanne Rath e ao Prof. Dr. Felix G. R. Reyes pelas análises de cromatografia líquida de alta eficiência.

↳ Aos meus companheiros de grupo Antonio, Akira, Christiana, Toshio, Claudia, Ana Mauricea, Angelica, Claudemir, Emerson, Jose Eduardo, Lincoln, Eduardo, Elvio e Lilian e aos demais colegas de laboratório Luiza, Gardênnia, Cesar, Alexandre, Cícero, Liliane, Oyrton, Almir, Aécio, Vanusa e Patricia, pela boa convivência que tivemos e pelo muito que me ajudaram durante o desenvolvimento deste trabalho.

↳ Aos funcionários do Instituto de Química da Unicamp: em especial, Neusa Couto e Vera, do nosso laboratório, Marcia, Helena, Raquel, Lucia, Claudia, Bel, André, Celi, Denise, Cássia, Renata, Sonia, Toninho, Nelson, Lucia (biblioteca), Iveraldo, Eliana, Paula por estarem sempre prontos a colaborar e a todos que de uma forma ou de outra tornaram possível a realização deste trabalho.

↳ À CAPES/PICDT pela bolsa concedida e à FAPESP pelo apoio financeiro.

RESUMO

Um polímero novo contendo grupos 3-n-propilpiridínio ligados a um esqueleto de silsesquioxano, SiPy⁺Cl⁻, foi preparado e caracterizado. Este polímero apresenta como características principais: alta capacidade de troca iônica (2,97 mmol g⁻¹) e excelentes propriedades de filmogenia. Este material foi utilizado para modificar as superfícies da sílica gel, de fibras de celulose modificadas com Al₂O₃ e do grafite.

Os materiais obtidos a partir da modificação da superfície da sílica gel, o Si-SiPy⁺Cl⁻, e das fibras de celulose modificadas com Al₂O₃, o CELAL-SiPy⁺Cl⁻, apresentaram capacidade de troca de 0,74 e 1,1 mmol g⁻¹, respectivamente.

Através do estudo das isotermas de adsorção em meio etanólico (M = Fe(III), Cu(II) e Zn(II)), foi verificado que tanto o Si-SiPy⁺Cl⁻ como o CELAL-SiPy⁺Cl⁻ são eficientes na adsorção destes íons e que estes íons junto com os ânions são adsorvidos sobre a superfície como complexos aniônicos MCl₄ⁿ⁻. As capacidades de adsorção determinadas foram (em mmol g⁻¹): FeCl₃=0,56, CuCl₂=0,22 e ZnCl₂=0,22 para o Si-SiPy⁺Cl⁻ e FeCl₃=0,79, CuCl₂=0,31 e ZnCl₂=0,32 para o CELAL-SiPy⁺Cl⁻.

Com o grafite modificado com o filme de SiPy⁺Cl⁻ foram preparados dois sensores: um amperométrico e outro potenciométrico.

No sensor amperométrico, a espécie eletroativa foi o ânion [Fe(CN)₆]⁴⁻. O eletrodo mostrou-se muito estável na faixa de pH entre 4,5 e 6,5 e capaz de oxidar eletrocataliticamente o ácido ascórbico, sendo aplicado na determinação da quantidade de ácido ascórbico em amostras reais. O limite de detecção para o eletrodo foi de 0,25 x 10⁻⁴ mol dm⁻³.

No sensor potenciométrico, a resposta foi baseada na formação do par iônico entre o ânion sacarinato e o cátion 3-n-propilpiridínio. O eletrodo exibiu uma resposta Nernstiana (58,6 mV / década de concentração) para concentrações de sacarina entre 6,9 x 10⁻⁶ e 5,3 x 10⁻³ mol dm⁻³, um limite de detecção de 5,5 x 10⁻⁶ mol dm⁻³, um tempo de resposta de 10 a 20 s e o potencial é constante em pH de 3 a 7. Os coeficientes de seletividade, K_{AB}^{pot}, para diversos interferentes usualmente presentes nos adoçantes comerciais foram: Cl⁻=0,0018; NO₃⁻=0,0005; ác. cítrico=não interfere; ác. ascórbico=0,2760; benzoato=0,0010, aspartame=0,0012; ciclamato=0,0005; glucose=0,0019; lactose=0,0014.

ABSTRACT

A new polymer containing 3-n-propylpyridinium groups bonded to a silsesquioxane framework, SiPy⁺Cl⁻, was prepared and characterized. This polymer presents as main characteristics: high ionic exchange capacity (2,97 mmol g⁻¹) and excellent properties of making films. This material was used to modify the surfaces of silica gel, the Al₂O₃-modified cellulose fibers and graphite.

The materials obtained with the modification of silica gel surface, Si-SiPy⁺Cl⁻, and of the Al₂O₃-modified cellulose fibers, CELAL-SiPy⁺Cl⁻, presented ionic exchange capacity of 0.74 and 1.1 mmol g⁻¹, respectively.

By studying the adsorption isotherms in ethanolic medium (M = Fe(III), Cu(II) and Zn(II)), it was verified that as Si-SiPy⁺Cl⁻ as well CELAL-SiPy⁺Cl⁻ are efficient in the adsorption of these cations as anionic complexes, with the form of MCl₄ⁿ⁻, on the surface. The determined adsorption capacity were (in mmol g⁻¹): FeCl₃=0.56, CuCl₂=0.22 and ZnCl₂=0.22 for Si-SiPy⁺Cl⁻ and FeCl₃=0.79, CuCl₂=0.31 and ZnCl₂=0.32 for CELAL-SiPy⁺Cl⁻.

Two sensors were prepared with graphite modified with a film of SiPy⁺Cl⁻: a amperometric and a potentiometric ones.

The response obtained with the amperometric sensor was based on the [Fe(CN)₆]⁴⁻ as the electroactive species. The electrode showed to be very stable in the pH range between 4,5 and 6,5 and able to electrocatalize the oxidation of ascorbic acid, being applied in real samples determinations. The detection limit was of 0.25 x 10⁻⁴ mol dm⁻³.

Regarding the potentiometric sensor, the response was based on the ionic pair formed with saccharinate anion and 3-n-propylpyridinium cation. The electrode showed a Nernstian response (58.6 mV / concentration decade) for saccharin concentrations between 6.9 x 10⁻⁶ and 5.3 x 10⁻³ mol dm⁻³, with a detection limit of 5.5 x 10⁻⁶ mol dm⁻³, a time response between 10 and 20 s and a constant peak potential in pH values from 3 to 7. The selectivity coefficients, K_{A,B}^{pot}, for several interferents usually present in commercial top table sweeteners were: Cl⁻=0.0018; NO₃⁻=0.0005; citric acid=no interference; ascorbic acid=0.2760; benzoate=0.0010; aspartame=0.0012; cyclamate=0.0005; glucose=0.0019; lactose=0.0014.

Curriculum Vitae

1 - Formação Superior

- Licenciatura Plena em Química na Fundação Universidade Estadual de Maringá, conclusão em 06/80.

2 - Pós-Graduação

- Mestre em Química pela Universidade Estadual de Campinas, Área de concentração: Química Orgânica, conclusão em 09/83.
- Doutoranda em Química na Universidade Estadual de Campinas - Área de concentração: Química Inorgânica, desde 08/96.

3 - Experiência Profissional

- Professora Titular de Química, de 11/02/85 a 13/03/87, no Curso de Ciências da Associação Santista de Ensino e Pesquisa, em Santos-SP.
- Professora Assistente no Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, nos períodos de 12/02 a 24/04/90, 28/08 a 14/12/90, 31/07 a 31/12/92, em caráter de substituição.
- Professora Assistente no Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, a partir de 09/03/93, em caráter permanente.

4 - Trabalhos Apresentados

- R. V. da Silva e A. J. Kasheres, "Reações do Isocianometil-Sulfonil-4-Metilbenzeno na presença de azirinas", 34ª Reunião Anual da SBPC, Campinas-SP.
- E. A. S. Bueno, M. A. Oliveira e R. V. S. Alfaya, "A Formação do Professor-Laboratorista para o Ensino de Ciências", 19ª Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas-MG, 1996.
- S. M. Arruda, E. A. S. Bueno, A. L. Junior, F. V. D. Zapparoli, M. A. Oliveira, H. B. Mendes, R. V. S. Alfaya, , "Projeto RENOP: Implantação de Experimentotecas no Norte do Paraná (91/95)", VIII Encontro Nacional de Ensino de Química, Campo Grande-MS, 1996.
- C. R. Silva; R. V. S. Alfaya e C. Airoidi, "Estudo e caracterização de polímero híbrido obtido via processo sol-gel", 20ª Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas-MG, 1997.
- R. V. S. Alfaya e Y.Gushikem, "Preparação da celulose modificada com polieletrólito de cloreto de piridínio", 13º CBECIMAT, Curitiba-PR, 1998.
- R. V. S. Alfaya e Y.Gushikem, "Modificação da superfície da sílica gel com polieletrólito de cloreto de piridínio. Preparação, caracterização e adsorção de alguns haletos metálicos de soluções etanólicas", 22ª Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas-MG, 1999.
- R. V. S. Alfaya, Y. Gushikem, A. A. S. Alfaya e M. C. Gonçalves, "Thin film of silsesquioxane n-propylpyridinium chloride polymer on graphite surface, preparation of a sensor to determine ascorbic acid", 50th International Society of Electrochemistry Meeting, Pavia, Italia, 1999.

- A. A. S. Alfaya, R. V. S. Alfaya, Y. Gushikem e S. C. de Castro, "Preparação e caracterização de xerogéis sílica-estanho, obtidos pelo processo sol-gel", 23^a Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas-MG, 2000.
- R. V. S. Alfaya, A. A. S. Alfaya, Y. Gushikem, S. Rath e F. G. R. Reyes, "Filme fino do polímero de silsesquioxano de cloreto de piridínio sobre uma superfície de grafite. Desenvolvimento de um sensor potenciométrico para sacarina em adoçantes artificiais", 23^a Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas-MG, 2000.

5 - Trabalhos Publicados

- R. V. S. Alfaya e Y. Gushikem, "Aluminum Oxide Coated Cellulose Fibers Modified with n-Propylpyridinium Chloride Silsesquioxane Polymer: Preparation, Characterization, and Adsorption of Some Metal Halides from Ethanol Solution", *J. Colloid Interf. Sci.* **1999**, 213, 438.
- R. V. S. Alfaya, Y. Gushikem e A. A. S. Alfaya, "N-Propylpyridinium Chloride Silsesquioxane Polymer Film on Graphite: Electrochemical Study of Hexacyanoferrate (II) Ion Immobilized Electrode for Oxidation of Ascorbic Acid", *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, 11, 281.
- S. T. Fujiwara, Y. Gushikem e R. V. S. Alfaya, "Adsorption of FeCl₃, CuCl₂ and ZnCl₂ on 3-n-Propylpyridinium Chloride Silsesquioxane Polymer Film Adsorbed on Al₂O₃ coated Silica Gel", *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, no prelo.
- R. V. S. Alfaya, Y. Gushikem, A. A. S. Alfaya, S. Rath e F. G. R. Reyes, "Ion Selective Electrode for Potentiometric Determination of Saccharin Using a Thin Film of Silsesquioxane 3-n-Propylpyridinium Chloride Polymer Coated-Graphite rod", *Anal. Letters*, aceito para publicação.

6 - Patente requerida

- R. V. S. Alfaya, Y. Gushikem e A. A. S. Alfaya, "Cloreto de 3-n-Propilpiridínio ligado a uma estrutura de silsesquioxano, um novo polieletrólito: preparação e caracterização", patente brasileira PI9803053-1.

Principais Siglas e Abreviaturas Utilizadas

CEL-SiPy⁺Cl⁻ - celulose modificada com SiPy⁺Cl⁻.

CELAL - compósito obtido pela incorporação de Al₂O₃ sobre fibras de celulose.

CELAL-SiPy⁺Cl⁻ - CELAL modificada com SiPy⁺Cl⁻.

CP-MAS - polarização cruzada com rotação em ângulo mágico.

dpip - diclorofenolindofenol.

ECS - eletrodo de calomelano saturado.

EDS - energia dispersiva de raios-X.

E_m - potencial médio.

E_{pa} - potencial de pico anódico.

E_{pc} - potencial de pico catódico.

grafi/SiPy⁺Cl⁻ - eletrodo de grafite recoberto com um filme de SiPy⁺Cl⁻.

grafi/SiPy/HCF - eletrodo obtido após a troca do ânion cloreto do grafi/SiPy⁺Cl⁻ pelo ânion hexacianoferrato.

HPLC - cromatografia líquida de alta eficiência.

H₂AA - ácido ascórbico.

I_{pa} - corrente de pico anódica.

K^{pot} - coeficiente de seletividade potenciométrica.

MAS - rotação em ângulo mágico.

RMN - espectroscopia de ressonância magnética nuclear.

SiPy⁺Cl⁻ - polímero cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano.

Si-SiPy⁺Cl⁻ - sílica gel modificada com SiPy⁺Cl⁻.

u.a. - unidades arbitrárias.

Índice de Figuras

Figura 1 – Representação esquemática do eletrodo de grafite.....	13
Figura 2 - Espectro na região do infravermelho de SiPy ⁺ Cl ⁻ , obtido em pastilha de KBr (2 % em massa), com 200 acumulações e resolução de 4 cm ⁻¹	25
Figura 3 - Espectro Raman de SiPy ⁺ Cl ⁻ , obtido em pastilha da amostra pura, com 256 acumulações e uma resolução de 4 cm ⁻¹	26
Figura 4 - Espectro de RMN de ¹³ C de estado sólido de SiPy ⁺ Cl ⁻ , obtido pela técnica CPMAS, com frequência de 75 MHz	28
Figura 5 - Espectro de RMN de ²⁹ Si de estado sólido de SiPy ⁺ Cl ⁻ , obtido pela técnica CPMAS, com frequência de 60 MHz Picos: a) R-Si(OH)(OSi≡) ₂ -56 ppm; b) R-Si(OSi≡) ₃ -65 ppm; c) (OSi≡) ₂ Si(OH) ₂ -92 ppm; d) ≡Si(OH), -99 ppm; e) Si(OSi≡) ₄ -109 ppm.....	29
Figura 6 - Curva termogravimétrica de SiPy ⁺ Cl ⁻ . Massa de cerca de 0,005 g; velocidade: 5 K min ⁻¹ ; sob fluxo de argônio de 100 cm ³ min ⁻¹	30
Figura 7 - Figura idealizada mostrando os grupos 3- <i>n</i> -cloropropilpiridínios ligados a um esqueleto de silsesquioxano. Os grupos 3- <i>n</i> -cloropropil que não reagiram ligados ao esqueleto são também representados. Os átomos de hidrogênio não foram representados por questão de simplicidade.....	31
Figura 8 - Espectros Raman da sílica gel (a) e de Si-SiPy ⁺ Cl ⁻ (b), obtidos em pastilhas de amostras puras, com 256 acumulações e uma resolução de 4 cm ⁻¹	34
Figura 9 - Espectro de RMN de ¹³ C de estado sólido de Si-SiPy ⁺ Cl ⁻ , obtido pela técnica CPMAS, com frequência de 75 MHz.....	35
Figura 10 - Espectro de RMN de ²⁹ Si de estado sólido de Si-SiPy ⁺ Cl ⁻ , obtido pela técnica CPMAS, com frequência de 60 MHz. Picos: a) R- Si(OH)(OSi≡) ₂ ; b) R-Si(OSi≡) ₃ ; c) (≡OSi) ₂ Si(OH) ₂ ; d) ≡Si(OH)(OSi≡) ₃ ; e) Si(OSi≡) ₄	36

Figura 11 - Isotermas de adsorção dos íons Cu^{2+} (o) e Zn^{2+} (□) (a) e de Fe^{3+} (b) sobre a superfície de $\text{Si-SiPy}^+\text{Cl}^-$, em solução etanólica a 298 K	39
Figura 12 - Espectros Raman de $\text{Si-SiPy}^+\text{Cl}^-$ (a) e de $\text{Si-SiPy}^+\text{Cl}^-$ com Zn (b) e com Fe (c) adsorvidos, obtidos em pastilhas de amostras puras, com 256 acumulações e uma resolução de 4 cm^{-1}	40
Figura 13 – Gráficos de $\log K$ contra χ_M : (a) CuCl_2 , (b) ZnCl_2 e (c) FeCl_3	41
Figura 14 - Espectros Raman da celulose (a), da CELAL (b) obtidos em pastilhas das amostras puras, com 512 acumulações e uma resolução de 4 cm^{-1}	43
Figura 15 - Espectros de RMN de ^{13}C de sólido de celulose (a) de CELAL (b), obtidos pela técnica CPMAS, com frequência de 75 MHz.....	45
Figura 16 - Espectros de RMN de ^{27}Al de sólido de CELAL, obtido pela técnica MAS, com frequência de 78 MHz.....	46
Figura 17 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da matriz de CELAL (a) e a correspondente imagem de EDS para o alumínio (b). A ampliação utilizada foi de 1000 vezes.....	47
Figura 18 - Difratogramas de raios-X da celulose (a) e do compósito celulose-óxido de alumínio (b). Condições: radiação de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0,154\text{ nm}$) a 30 kV, corrente de 20 mA e velocidade de varredura de 2° min^{-1}	49
Figura 19 - Espectros Raman da CELAL (a) e de $\text{CELAL-SiPy}^+\text{Cl}^-$ (b) obtidos em pastilhas das amostras puras, com 512 acumulações e uma resolução de 4 cm^{-1}	50
Figura 20 - Espectros de RMN de ^{13}C de sólido de CELAL (a) e $\text{CELAL-SiPy}^+\text{Cl}^-$ (b), obtidos pela técnica CPMAS, com frequência de 75 MHz.....	52
Figura 21 - Espectros de RMN de ^{27}Al de sólido de CELAL (a) e $\text{CELAL-SiPy}^+\text{Cl}^-$ (b), obtidos pela técnica MAS, com frequência de 78 MHz.....	54
Figura 22 - Espectro de RMN de ^{29}Si de sólido de $\text{CELAL-SiPy}^+\text{Cl}^-$, obtido pela técnica CPMAS, com frequência de 60 MHz. Picos:	

a) R-Si(OH)(OR')(OSi≡); b) R-Si(OH)(OSi≡) ₂ ; c) RSi(OSi≡) ₃ ; d) Si(OSi≡) ₃ OH; e) Si(OSi≡) ₄ ; f) Si(OSi≡) ₂ (OAl)(OH); g) Si(OSi≡) ₂ (OH) ₂	55
Figura 23 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da CELAL-SiPy ⁺ Cl ⁻ (a) e a correspondente imagem de EDS para o silício (b). A ampliação utilizada foi de 1000 vezes.....	57
Figura 24 - Isotermas de adsorção dos íons Cu ²⁺ (o) e Zn ²⁺ (□) (a) e de Fe ³⁺ (b) sobre a superfície de CELAL-SiPy ⁺ Cl ⁻ , em solução etanólica a 298 K	59
Figura 25 - Espectros Raman de CELAL-SiPy ⁺ Cl ⁻ (a) e de CELAL-SiPy ⁺ Cl ⁻ com Fe (b) e com Zn (c), obtidos em pastilhas das amostras puras, com 512 varredura para (a) e 128 acumulações para (b) e (c), e com uma resolução de 4 cm ⁻¹ para todos.....	60
Figura 26 - Gráficos de log K contra χ _M : (a) CuCl ₂ , (b) ZnCl ₂ e (c) FeCl ₃	61
Figura 27 - Espectros na região do infravermelho de SiPy ⁺ Cl ⁻ obtido de uma pastilha de KBr (2% em massa), com 200 varreduras e resolução de 4 cm ⁻¹ (a) e do grafite recoberto com um filme de SiPy ⁺ Cl ⁻ , obtido de uma amostra pura pela técnica de reflectância total atenuada, com 400 varredura e uma resolução de 4 cm ⁻¹ (b)	63
Figura 28 - Imagem de microscopia de força atômica para o eletrodo de grafite.....	65
Figura 29 - Imagem de microscopia de força atômica para o eletrodo de grafi/SiPy ⁺ Cl ⁻	66
Figura 30 - Imagem de microscopia de força atômica para o eletrodo grafi/SiPy/HCF.....	67
Figura 31 - Curvas de voltametria cíclica obtidas com os eletrodos de (—) grafite, (—) grafi/SiPy ⁺ Cl ⁻ e (—) grafi/SiPy/HCF, utilizando solução de KCl 0,1 mol dm ⁻³ como eletrólito e uma velocidade de varredura de 20 mV s ⁻¹	69
Figura 32 - Correntes de pico para grafi/SiPy/HCF como uma função do	

número de ciclos redox. (■) corrente de pico catódica, (■) corrente de pico anódica, usando solução de KCl 0,1 mol dm⁻³ como eletrólito e uma velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹..... 70

Figura 33 - Dependência da corrente de pico anódica (I_{pa}) com a velocidade de varredura obtida para o eletrodo grafi/SiPy/HCF, usando KCl 0,1 mol dm⁻³ como eletrólito..... 71

Figura 34 - Influência do pH sobre o potencial médio, E_m , para o grafi/SiPy/HCF, usando solução de KCl 0,1 mol dm⁻³ como eletrólito e uma velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹. Os valores de pH foram acertados com H₂SO₄ e NaOH..... 73

Figura 35 - Curvas de voltametria cíclica para o eletrodo grafi/SiPy⁺Cl⁻ na presença da solução de ácido ascórbico 1,0 x 10⁻³ mol dm⁻³ (—) e para o eletrodo grafi/SiPy/HCF na ausência de ácido ascórbico (—) e na presença da solução de ácido ascórbico 1,0 x 10⁻³ mol dm⁻³ (—), usando solução de KCl 0,1 mol dm⁻³ como eletrólito e uma velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹..... 74

Figura 36 - Estudos de cronoamperometria para o grafi/SiPy/HCF: cronoamperograma obtido pela adição sucessiva de 50 μdm³ de solução de ácido ascórbico 1,0 x 10⁻² mol.dm⁻³, usando solução de KCl 0,1 mol dm⁻³ como eletrólito, num potencial fixo de 200 mV e em pH 5,5 (A) e gráfico da corrente de pico anódica I_{pa} contra a concentração de ácido ascórbico (B)..... 77

Figura 37 - Representação esquemática do par iônico entre o cátion silsesquioxano 3-n-propilpiridínio e o ânion sacarinato 80

Figura 38 - Efeito do pH das soluções na resposta do eletrodo íon seletivo de grafite recoberto com o filme do polímero. Concentrações de sacarina: (■) 1,0 x 10⁻⁴ mol dm⁻³, (●) 5,0 x 10⁻⁴ mol dm⁻³, (▲) 1,0 x 10⁻³ mol dm⁻³..... 82

Figura 39 - Curva de calibração obtida com o eletrodo íon seletivo de grafite recoberto com o polímero. Concentrações de sacarina na faixa de 6,9 x 10⁻⁶ a 5,3 x 10⁻³ mol dm⁻³ 83

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Análises químicas de SiPy ⁺ Cl ⁻	23
Tabela 2 - Adsorção de MCl _x por Si-SiPy ⁺ Cl ⁻ de uma solução etanólica a 298 K	38
Tabela 3 - Deslocamentos químicos observados nos espectros de RMN ¹³ C de CELAL e de CELAL-SiPy ⁺ Cl ⁻ , com suas respectivas atribuições	51
Tabela 4 - Adsorção de MCl _x por CELAL-SiPy ⁺ Cl ⁻ de uma solução etanólica a 298 K	58
Tabela 5 - Resultados comparativos da quantidade de vitamina C em tabletes e em sucos processados de diferentes fornecedores, determinados por titulação e amperometria	78
Tabela 6 - Coeficiente de seletividade potenciométrica para o eletrodo íon seletivo para sacarina K _{A,B} ^{pot} determinado pelo método recomendado pela IUPAC	85
Tabela 7 - Resultados comparativos para sacarinato de sódio presente em adoçantes de mesa comerciais por HPLC e potenciometria	86

Índice

I. INTRODUÇÃO	2
II. OBJETIVOS	6
III. PARTE EXPERIMENTAL	8
III.1. Reagentes e Solventes	9
III.1.1. Reagentes	9
III.1.2. Solventes	9
III.1.2.1. Água desmineralizada	9
III.1.2.2. Etanol seco	9
III.1.2.3. Tolueno seco	9
III.2. Preparação do polímero cloreto de 3-n-propilpiridínio Silsesquioxano SiPy ⁺ Cl ⁻	9
III.3. Modificação da superfície da sílica gel com SiPy⁺Cl⁻	10
III.4. Modificação da superfície de celulose com SiPy⁺Cl⁻	10
III.5. Modificação da superfície do compósito celulose-Al₂O₃ com SiPy ⁺ Cl ⁻	10
III.5.1. Modificação da celulose com Al ₂ O ₃	10
III.5.2. Modificação de CELAL com SiPy ⁺ Cl ⁻	11
III.6. Adsorção dos íons metálicos Cu²⁺, Zn²⁺ e Fe³⁺ sobre a superfície das matrizes de Si-SiPy ⁺ Cl ⁻ e de CELAL-SiPy ⁺ Cl ⁻	11
III.7. Modificação da superfície do grafite com SiPy⁺Cl⁻	12
III.7.1. Preparação de um eletrodo para determinação de vitamina C	12
III.7.1.1. Construção do eletrodo	12
III.7.1.2. Medidas Eletroquímicas	12
III.7.1.3. Influência do pH sobre o potencial médio, E _m	14
III.7.1.4. Detecção amperométrica	14
III.7.1.5. Determinação da quantidade de H ₂ AA em amostras reais	14
III.7.1.6. Validação do método amperométrico	15
III.7.2. Preparação de um sensor para sacarina em adoçantes dietéticos	15

dietéticos	15
III.7.2.1. Construção do eletrodo	15
III.7.2.2. Medidas potenciométricas	16
III.7.2.3. Preparação das amostras	16
III.7.2.4. Determinação do coeficiente de seletividade potenciométrica, $K_{A,B}^{pot}$	17
III.7.2.5. Validação do método potenciométrico	17
III.8. Caracterização dos materiais	18
III.8.1. Análises químicas	18
III.8.2. Área superficial	18
III.8.3. Espectroscopia na região do infravermelho	19
III.8.4. Espectroscopia Raman	19
III.8.5. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{13}C , ^{29}Si e de ^{27}Al de estado sólido	19
III.8.6. Difração de raios-X	20
III.8.7. Microscopia Eletrônica de Varredura	20
III.8.8. Microscopia de Força Atômica	20
III.8.9. Termogravimetria	21
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
IV.1. Polímero de cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano, $SiPy^+Cl^-$	23
IV.2. Modificação da superfície da sílica gel com $SiPy^+Cl^-$	32
IV.3. Modificação da superfície da celulose e de CELAL com $SiPy^+Cl^-$	42
IV.3.1. Modificação da celulose com Al_2O_3	42
IV.3.2. Modificação de CELAL com $SiPy^+Cl^-$	48
IV.4. Modificação da superfície do grafite com $SiPy^+Cl^-$	62
IV.4.1. Eletrodo para a determinação de vitamina C	62
IV.4.1.1. Características do eletrodo	64
IV.4.1.2. Estudos de voltametria cíclica	68
IV.4.1.3. Oxidação do ácido ascórbico	72
IV.4.1.4. Medidas de cronoamperometria	75
IV.4.1.5. Determinação de ácido ascórbico em amostras reais	76

IV.4.2. Eletrodo para a determinação de sacarina	79
IV.4.2.1. Determinação do coeficiente de seletividade potenciométrica, K_{AB}^{pot}	84
IV.4.2.2. Validação do método potenciométrico	84
V. CONCLUSÕES	87
VI. REFERÊNCIAS	90

I. INTRODUÇÃO

A intenção de obter novos materiais com propriedades como acidez, seletividade, eletroatividade, atividade catalítica, entre outras, através da modificação da superfície de suportes, tem estimulado o desenvolvimento de pesquisas em diversas áreas. Suportes tais como a sílica gel, a alumina, a celulose e o grafite, estão sendo bastante utilizados nos estudos de modificação de superfícies para as mais diversas aplicações¹⁻¹⁶.

A possibilidade de modificação da superfície destes substratos com grupos orgânicos ou inorgânicos leva à obtenção de materiais muito interessantes porque combina as propriedades apresentadas por estes grupos, os agentes modificadores, com as características intrínsecas de cada substrato, como por exemplo, a excelente resistência mecânica e química no caso da sílica, a grande disponibilidade e a biodegradabilidade da celulose, ou então a boa condutividade elétrica do grafite.

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 sílica gel, por exemplo, quando modificada com estes grupos tem sido usada para adsorver íons metálicos de soluções etanólicas¹⁷⁻²⁰, na preconcentração e posterior análise de íons metálicos a nível de traços^{21,22} e para a separação e determinação de íons metálicos usando cromatografia líquida de alta resolução²³.

Dentre os grupos organofuncionais que estão sendo utilizados para modificar a superfície da sílica gel, um que tem atraído bastante atenção é o grupo cloreto de 3-n-propilpiridínio. O material obtido com esta modificação é muito interessante e tem sido utilizado em diversas aplicações^{20,24-28,30-33}. O primeiro relato da modificação da superfície da sílica gel com o íon piridínio foi feito por Tundo e colaboradores²⁴ os quais testaram este material em reações de catálise de transferência de fase²⁵.

A sílica gel quimicamente modificada com grupos cloreto de 3-n-propilpiridínio, sendo um material quimicamente estável e devido às suas características, isto é, alta rigidez e pouca tendência ao entumescimento quando imerso em solventes, é muito seletiva nos processos de troca aniônica. Isto foi demonstrado através de um estudo das propriedades de troca deste material²⁶.

Uma outra característica muito interessante deste material é sua eficiência na adsorção de íons metálicos de soluções aquosas, etanólicas e cetônicas, conforme foi verificado nos trabalhos desenvolvidos por Gushikem e Iamamoto^{20,27,28}. A possibilidade de obtenção de materiais que possam ser usados na adsorção e pré-concentração de íons metálicos de soluções etanólicas é atraente uma vez que a presença de alguns íons metálicos no etanol, usado como combustível, é indesejável já que podem induzir à corrosão nos componentes do veículo em contato com o líquido²⁹.

Aproveitando a possibilidade de trocar os íons cloreto da sílica gel quimicamente modificada com grupos cloreto de 3-n-propilpiridínio por outros ânions, foram preparados novos materiais onde o íon cloreto foi trocado pelo íon perclorato³⁰ e pelo ânion hexacianoferrato³¹, os quais foram utilizados para preparar eletrodos de pasta de carbono. No primeiro caso, o eletrodo foi aplicado para a determinação potenciométrica do íon perclorato e os resultados mostraram que o eletrodo é muito seletivo a este ânion. No segundo caso, o eletrodo foi utilizado para estudar a oxidação eletrocatalítica do ácido ascórbico e os resultados obtidos mostraram que este material pode ser usado para fabricar um sensor para ácido ascórbico.

Recentemente outros dois trabalhos foram publicados nos quais as ftalocianinas tetrassulfonadas de ferro (II) e de cobalto (II) foram adsorvidas sobre a superfície da sílica gel quimicamente modificada com o íon piridínio. No trabalho em que a ftalocianina tetrassulfonada de ferro (II) foi adsorvida, o material resultante foi usado na preparação de um eletrodo de pasta de carbono e este foi aplicado para estudar a redução eletrocatalítica do oxigênio com o objetivo de desenvolver um sensor para oxigênio³². No outro trabalho, o eletrodo de pasta de carbono preparado com o material obtido a partir da adsorção da ftalocianina

tetrassulfonada de cobalto (II) foi usado para estudar a oxidação do ácido oxálico e foi aplicado na determinação deste ácido em amostras de espinafre³³.

A imobilização de íons piridínicos quimicamente ligados à superfície de uma matriz de sílica foi realizada até agora da seguinte forma: primeiro reagindo a sílica gel com 3-cloropropiltrimetoxissilano e em seguida efetuando uma reação do produto resultante com piridina. Entretanto, este procedimento de funcionalização normalmente leva à produção de uma matriz com uma densidade superficial de grupos funcionais baixa e com uma capacidade de troca que não excede a 0,5 mmol g⁻¹, na maioria das preparações^{20,31}.

Considerando as várias possibilidades de aplicação destes materiais, a tentativa de obter novos reagentes precursores para produzir filmes sobre a superfície de sílica gel com densidade superficial de grupos piridínio mais alta, uma maior capacidade de troca e com boas propriedades de adesão nos pareceu muito oportuna. O nosso trabalho então teve início com a preparação de um novo material através de um procedimento diferente daquele utilizado até agora. Nós obtivemos um material que foi caracterizado como um polímero contendo grupos cloreto de 3-n-propilpiridínio ligados a um esqueleto de silsesquioxano³⁵.

Este polímero é bastante solúvel em água e insolúvel em etanol e apresenta como características principais uma alta capacidade de troca iônica (2,97 mmol g⁻¹) e excelentes propriedades de filmogenia, o que pode ser verificado através da sua utilização para a modificação da superfície de diversos substratos tais como a sílica gel, fibras de celulose modificadas com óxido de alumínio, grafite e sílica gel modificada com óxido de alumínio³⁵. A modificação dos três primeiros substratos, sua caracterização e aplicação foram também objeto deste trabalho de tese.

Os materiais obtidos a partir da modificação da sílica gel e da celulose modificada com óxido de alumínio foram utilizados para adsorver íons metálicos a partir de soluções etanólicas. Os materiais obtidos a partir da modificação da superfície de grafite foram utilizados para a preparação de dois eletrodos. O primeiro, um sensor amperométrico, tendo o ânion hexacianoferrato como espécie eletroativa, foi aplicado para a determinação da quantidade de ácido ascórbico em tabletes de vitamina C e em sucos processados. O segundo, um sensor

potenciométrico, baseado na formação do par iônico entre o ânion sacarinato e o cátion 3-n-propilpiridínio, foi aplicado na determinação da quantidade de sacarina em adoçantes artificiais.

II. OBJETIVOS

Os objetivos principais deste trabalho são:

- a) Considerando as várias aplicações possíveis da sílica gel quimicamente modificada com íons piridínio, nosso primeiro objetivo foi obter um novo reagente precursor contendo íons piridínio com uma capacidade de troca maior do que a obtida até então e capaz de produzir um filme sobre a superfície de sílica gel com alta aderência;**
- b) utilizar este novo reagente para produzir um filme sobre outras superfícies além da sílica gel, tais como: a celulose, a celulose modificada com Al_2O_3 e o grafite;**
- c) caracterizar e estudar as propriedades dos materiais recobertos visando a sua potencial aplicação.**

III. PARTE

EXPERIMENTAL

III.1. Reagentes e Solventes

III.1.1. Reagentes

Os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram todos de grau analítico.

III.1.2. Solventes

III.1.2.1. Água desmineralizada

A água utilizada neste trabalho foi desmineralizada por um equipamento Mili-Q_{plus} da marca Milipore, apresentando uma resistividade de 18 MΩcm.

III.1.2.2. Etanol anidro

O etanol (p.a.) foi tratado com óxido de cálcio (250 g dm⁻³) recém calcinado a 1073 K por 8 h. A mistura foi colocada em refluxo por 24 h e posteriormente submetida à destilação simples.

III.1.2.3. Tolueno seco

O tolueno foi colocado na presença de sódio metálico por 12 h e em seguida a mistura foi submetida à destilação simples.

III.2. Preparação do polímero cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano, SiPy⁺Cl⁻

O polímero cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano, designado como SiPy⁺Cl⁻, foi preparado de acordo com o método³⁴. A estrutura proposta deste polímero, solúvel em água, encontra-se na página 31.

III.3. Modificação da superfície da sílica gel com SiPy⁺Cl⁻

A uma solução de 3 g de SiPy⁺Cl⁻ em 50 cm³ de água foram adicionadas 5 g de sílica gel (Kieselgel 60, Merck, com uma área superficial de 500 m² g⁻¹), e esta mistura foi agitada manualmente por alguns segundos. A seguir o solvente foi retirado em linha de vácuo (10⁻³ Torr) a 328 K. O produto foi lavado com água e com solução de HCl 1,0 x 10⁻³ mol dm⁻³, seco em linha de vácuo (10⁻³ Torr). A seguir foi novamente lavado com água e depois com etanol e finalmente seco em linha de vácuo (10⁻³ Torr) a 328 K, obtendo-se um sólido branco, designado como Si-SiPy⁺Cl⁻.

III.4. Modificação da superfície de celulose com SiPy⁺Cl⁻

A uma solução de 3 g de SiPy⁺Cl⁻ em 50 cm³ de água bidestilada foram adicionadas 5 g de fibras (0,02-0,15 mm) de celulose (Fluka) e esta mistura foi agitada manualmente por alguns minutos. A seguir o solvente foi retirado em linha de vácuo (10⁻³ Torr) a 328 K. O produto obtido foi lavado com água e depois com etanol e novamente seco em linha de vácuo (10⁻³ Torr) a 328 K, obtendo-se um sólido branco, designado como CEL-SiPy⁺Cl⁻.

III.5. Modificação da superfície do compósito celulose-Al₂O₃ com SiPy⁺Cl⁻

III.5.1. Modificação da celulose com Al₂O₃

Uma suspensão de 3 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 g de fibras (0,02-0,15 mm) de celulose (Fluka) e a mistura foi colocada em refluxo, com agitação mecânica e sob atmosfera de argônio, por 5 h. A mistura foi filtrada sob pressão reduzida e sob atmosfera de argônio (em um funil de Schlenk), lavada com tolueno, depois com etanol e

finalmente seco em linha de vácuo (10^{-3} Torr) por 5 h a 353 K. Depois de seco, o produto foi lavado com água para hidrolisar o alcóxido e novamente seco em linha de vácuo (10^{-3} Torr) por 5 h a 353 K, obtendo-se um sólido branco, designado como CELAL.

III.5.2. Modificação de CELAL com SiPy^+Cl^-

A uma solução de 3 g de SiPy^+Cl^- em 50 cm^3 de água bidestilada foram adicionadas 5 g de CELAL e esta mistura foi agitada manualmente por alguns minutos. A seguir o solvente foi retirado em linha de vácuo (10^{-3} Torr) a 328 K. O produto obtido foi lavado com água e depois com etanol e novamente seco em linha de vácuo (10^{-3} Torr) a 328 K, obtendo-se um sólido branco, designado como CELAL- SiPy^+Cl^- .

III.6. Adsorção dos íons metálicos Cu^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{3+} sobre a superfície das matrizes de $\text{Si-SiPy}^+\text{Cl}^-$ e de CELAL- SiPy^+Cl^-

As isotermas de adsorção dos íons metálicos foram obtidas de soluções etanólicas a 298 K, utilizando-se a técnica de batelada. Aproximadamente 0,1 g de matriz foi agitada, num banho termostaticado a 298 K, por 3 h em 50 cm^3 de solução etanólica do metal - CuCl_2 , ZnCl_2 e FeCl_3 - (em concentrações que variaram de $0,08 \times 10^{-3}$ a $3,78 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ para CuCl_2 e ZnCl_2 e de $0,10 \times 10^{-3}$ a $13,18 \times 10^{-3}$ para o Fe Cl_3).

Estudos preliminares demonstraram que o tempo de 3 h é suficiente para que o sistema atinja o equilíbrio em todos os casos estudados. Após a agitação a solução sobrenadante foi separada por decantação e as quantidades dos íons metálicos adsorvidos foram determinadas por titulação complexométrica, usando solução de EDTA $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ como titulante, para os metais Cu e Zn e para o caso do Fe foi utilizada a técnica de espectroscopia de absorção atômica.

A quantidade de metal adsorvido, N_r , foi calculada através da expressão:

$$N_f = (N_a - N_s) / w \quad \text{Eq. 1}$$

onde w é a massa da matriz utilizada (em g), N_a é a quantidade inicial de metal na solução (em mmol) e N_s é a quantidade de metal em solução em equilíbrio com a fase sólida (em mmol).

III.7. Modificação da superfície do grafite com SiPy⁺Cl⁻

III.7.1. Preparação de um eletrodo para determinação de vitamina C

III.7.1.1. Construção do eletrodo

Um eletrodo foi feito inserindo, sob pressão, um cilindro de grafite (0,8 cm de diâmetro e 15 cm de comprimento) em um cilindro de Teflon[®] de 0,8 cm de diâmetro interno, conforme Figura 1. A ponta inferior da superfície de grafite foi polida e depois de limpa foi imersa em uma solução aquosa de SiPy⁺Cl⁻ (5% m/v) por 30 min e então seca à temperatura ambiente. O eletrodo, designado como grafi/SiPy⁺Cl⁻, foi imerso em uma solução de ferrocianeto de potássio (20% m/v) por 10 min, lavado com água e seco. O eletrodo modificado resultante foi designado como grafi/SiPy/HCF.

III.7.1.2. Medidas Eletroquímicas

O equipamento utilizado para fazer as medidas eletroquímicas foi um potenciostato AUTOLAB PGSTAT 20.

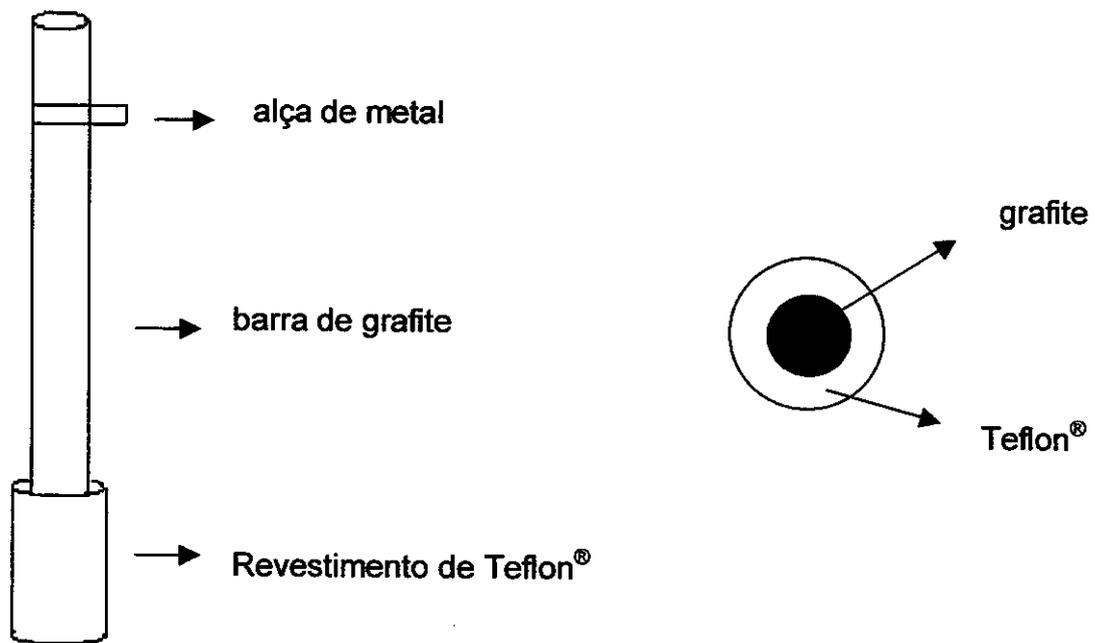


Figura 1 – Representação esquemática do eletrodo de grafite.

As medidas eletroquímicas foram feitas através da imersão do eletrodo modificado em uma cela contendo solução de KCl $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, usando um fio de platina como contra eletrodo e um eletrodo de calomelano saturado, ECS, como eletrodo de referência. As medidas de voltametria cíclica foram realizadas varrendo o potencial entre $-0,2$ e $0,5 \text{ V}$ a uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} .

III.7.1.3. Influência do pH sobre o potencial médio, E_m

A influência do pH sobre o E_m foi verificada obtendo-se voltamogramas cíclicos variando o pH de 6,5 a 2,1, usando solução de KCl $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ como eletrólito e uma velocidade de 20 mV s^{-1} . Os valores de pH foram acertados com H_2SO_4 e NaOH .

III.7.1.4. Detecção amperométrica

Nos experimentos de cronoamperometria volumes sucessivos de $50 \text{ }\mu\text{dm}^3$ de uma solução de ácido ascórbico, H_2AA , $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ foram adicionados em uma cela eletroquímica contendo $20,0 \text{ cm}^3$ de solução de KCl $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ num potencial fixo de $0,2 \text{ V}$, em pH 5,5. Todas as medidas eletroquímicas foram conduzidas em atmosfera de argônio.

III.7.1.5. Determinação da quantidade de H_2AA em amostras reais

As amostras reais (tabletes de vitamina C e sucos de laranja processados) de diferentes fornecedores, designadas aqui como tabletes A, B e C e sucos A e B, foram obtidas no comércio. Os tabletes ($\sim 4 \text{ g}$) foram dissolvidos em água e o volume ajustado para 500 cm^3 (solução A). Os cronoamperogramas foram obtidos pela adição sucessiva de alíquotas de $200 \text{ }\mu\text{dm}^3$ da solução A em uma cela contendo $20,0 \text{ cm}^3$ de solução de KCl $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, em pH 5,5. O gráfico de corrente contra o tempo observado foi comparado com aqueles obtidos para a

solução padrão de H₂AA. Nos sucos processados, a vitamina C foi determinada usando um procedimento similar.

III.7.1.6. Validação do método amperométrico

A quantidade de H₂AA nos tabletes e nos sucos foi também determinada pelo método padrão utilizando-se o reagente 2,6-diclorofenolindofenol (dpip)³⁶⁻³⁸.

Para esta determinação foi necessário a preparação de uma solução padrão de H₂AA e a preparação e padronização de uma solução de dpip. Para a obtenção da solução padrão de H₂AA, 100 mg deste ácido foram dissolvidas em uma solução de H₂C₂O₄ 0,33 mol dm⁻³ e o volume foi completado para 500 cm³ com esta mesma solução. Para a preparação da solução de dpip 50 mg deste reagente foram dissolvidas em 150 cm³ de água quente contendo 42 g de NaHCO₃, após esfriar o volume foi completado para 200 cm³ com água e a solução foi estocada num frasco escuro a 278 K. Para a padronização da solução de dpip uma alíquota de 5,0 cm³ de H₂AA padrão (contendo 1 mg de H₂AA) foi diluída com 5,0 cm³ de solução de H₂C₂O₄ 0,33 mol dm⁻³ e titulada com solução de dpip até coloração rosa. O volume gasto de dpip representa 1 mg de H₂AA.

Para a determinação da quantidade de H₂AA nos tabletes estes foram dissolvidos em água de maneira que a solução resultante contivesse 1 mg para cada 5,0 cm³ de solução e em seguida uma alíquota de 5,0 cm³ desta solução foi titulada com a solução padrão de dpip. Para a determinação nos sucos processados 10,0 cm³ foram colocados em um balão volumétrico e o volume foi completado para 50,0 cm³ com água e então uma alíquota de 5,0 cm³ desta solução foi titulada com a solução padrão de dpip.

III.7.2. Preparação de um sensor para sacarina em adoçantes dietéticos

III.7.2.1. Construção do eletrodo

O eletrodo de grafite foi o mesmo utilizado no item III.7.1.1. e mostrado na Figura 1. A ponta inferior da superfície de grafite, depois de polida e limpa, foi imersa em uma solução aquosa de SiPy^+Cl^- (2,5% m/v) por 30 min e então seca à temperatura ambiente.

Antes das medidas potenciométricas o eletrodo foi equilibrado em uma solução de sacarinato de sódio $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ por 2-3 horas e foi estocado seco quando fora de uso.

III.7.2.2. Medidas potenciométricas

As medidas potenciométricas foram realizadas em um potenciômetro Micronal B474 (sensibilidade 0,1 mV), usando um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) com uma ponte salina de KNO_3 saturado. Todas as medidas foram realizadas em uma cela termostatizada a $298 \pm 1 \text{ K}$.

A solução estoque de sacarinato de sódio foi preparada pela dissolução de 10,2585 g do sal (Sigma) em 500 cm^3 de água. As soluções de trabalho foram preparadas imediatamente antes do uso pela diluição apropriada da solução estoque com água.

III.7.2.3. Preparação das amostras

As amostras sólidas e líquidas (designadas como A sólida, B sólida, C líquida e D líquida) dos adoçantes foram obtidas no comércio.

Amostras sólidas

Uma quantidade de 0,6 g de amostra sólida foi dissolvida e o volume ajustado para 100 cm^3 com água (solução E). Para a potenciometria a solução E foi usada como tal para a determinação na amostra A e foi diluída com água na proporção 1:4 para a determinação na amostra B. Para a cromatografia a solução E foi diluída $1/100 \text{ cm}^3$ (E_1), a solução E_1 foi diluída $1/10 \text{ cm}^3$ (E_2) e uma alíquota de $20 \mu\text{dm}^3$ da solução E_2 foi injetada na fase móvel.

Amostras líquidas

Para a determinação potenciométrica $0,1 \text{ cm}^3$ da amostra foi diluída para 100 cm^3 com água. Para a determinação cromatográfica foram feitas as seguintes diluições: 1 cm^3 da amostra/ 100 cm^3 (solução E), esta solução foi diluída $1/100 \text{ cm}^3$ (E_1), a solução E_1 foi diluída $1/50 \text{ cm}^3$ (E_2) e uma alíquota de $20 \mu\text{dm}^3$ da solução E_2 foi injetada na fase móvel.

III.7.2.4. Determinação do coeficiente de seletividade potenciométrica, $K_{A,B}^{\text{pot}}$

Para a avaliação da interferência das substâncias normalmente encontradas junto com a sacarina nos produtos dietéticos (glicose, lactose, aspartame, benzoato de sódio, ciclamato, nitrato, cloreto, ácido cítrico e ácido ascórbico), foram preparadas soluções de interferentes e sacarinato de sódio com concentrações na faixa de $9,0 \times 10^{-2}$ e $9,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em água.

A interferência sobre a resposta do eletrodo foi avaliada pela determinação do coeficiente de seletividade potenciométrica $K_{A,B}^{\text{pot}}$ (onde A está relacionado ao íon primário e B ao íon interferente) da membrana seguindo o método dos potenciais iguais recomendado pela IUPAC^{39,40}. Para determinar o coeficiente de seletividade por este método, primeiro é medida a variação no potencial em função da variação da concentração de íon primário. O íon interferente é então adicionado a uma solução de referência idêntica até que a mesma variação do potencial seja obtida. A variação no potencial deve ser produzida em um "background" inicial constante de íon primário e deve ser a mesma em ambos os casos.

III.7.2.5. Validação do método potenciométrico

A quantidade de sacarina nas amostras sólidas e líquidas, para comparação, foi também determinada pelo método de cromatografia líquida de alta eficiência.

O sistema HPLC consistiu de uma bomba isocrática Waters 510, uma válvula de injeção Waters 7725 Rheodyne com um volume de "looping" fixo de 20 μdm^3 e um detector sintonizável de absorvância "tunable" Waters 486. Os cromatogramas foram obtidos com um módulo de integração de dados. A coluna analítica foi uma LiChroCart C₁₈ (0,125 cm x 0,4 cm d.i.) com uma pré-coluna LiChroCart (0,40 cm x 0,4 cm) C₁₈. A fase móvel consistiu de uma mistura de acetonitrila:tampão fosfato aquoso 0,02 mol dm⁻³, pH 3,5 (5+95 v/v). O pH da fase móvel foi ajustado usando solução de H₃PO₄ 5% v/v e foi bombeado a um fluxo de 1,0 cm³ min⁻¹.

III.8. Caracterização dos materiais

III.8.1. Análises químicas

A determinação das quantidades de carbono e de nitrogênio no SiPy⁺Cl⁻ foi realizada em um analisador elementar Perkin-Elmer, modelo 2400 CHN. O teor de SiO₂ no SiPy⁺Cl⁻ foi determinada calcinando-se 0,4 g de material, a 1173 K, por 14 h e pesando-se o resíduo como SiO₂.

A capacidade de troca iônica, isto é, a quantidade de cloreto trocável, do SiPy⁺Cl⁻ e das matrizes de Si-SiPy⁺Cl⁻ e de CELAL-SiPy⁺Cl⁻ foi determinada agitando-se 0,1 g do sólido em 20 cm³ de uma solução de HNO₃ 0,1 mol dm⁻³ por 3 h e titulando-se com solução de AgNO₃ 0,01 mol dm⁻³.

A quantidade de Al₂O₃ incorporado sobre a celulose foi determinada calcinando-se 0,3 g de amostra de CELAL, a 1173 K, por 14 h e pesando-se o resíduo como Al₂O₃.

III.8.2. Área superficial

As medidas de área superficial específica foram determinadas pelo método BET, utilizando-se a técnica de multipontos em um equipamento Flowsorb II 2300 da Micromeritics, conectado a um controlador de fluxo.

III.8.3. Espectroscopia na região do infravermelho

O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro Bomem FT-IR série MB. Os espectros de infravermelho das amostras foram obtidos em pastilhas de KBr (2% em massa), menos no caso da amostra de grafite recoberto com um filme de SiPy⁺Cl⁻, para o qual o espectro foi obtido a partir de uma amostra pura e foi utilizada a técnica de reflectância total atenuada, usando um dispositivo Spectra Tech Inc. Horiz ATR Flat Plate ZnSe. Os espectros foram obtidos com resolução de 4 cm⁻¹ e com 200 acumulações.

III.8.4. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em pastilhas das amostras puras ou colocando amostras puras em tubos capilares. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro FTIR DA-08, da Bomem, equipado com acessório para espectroscopia Raman com radiação de excitação de $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$ de um laser de Nd YAG. Os espectros foram obtidos com resolução de 4 cm⁻¹ e com 128, 256 ou 512 acumulações.

III.8.5. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹³C, ²⁹Si e de ²⁷Al de estado sólido

Os espectros de RMN de ¹³C, ²⁹Si e de ²⁷Al de estado sólido foram obtidos à temperatura ambiente em um espectrômetro Bruker AC 300P. No caso dos espectros de ¹³C e de ²⁹Si foi utilizada a técnica de polarização cruzada com rotação em ângulo mágico, CPMAS e o tetrametilsilano, TMS, foi usado como referência para calibrar a escala de deslocamento químico. Os espectros de RMN de ²⁷Al, foram obtidos pela técnica de rotação em ângulo mágico, MAS, e os deslocamentos químicos foram calibrados contra uma solução externa de Al(NO₃)₃ 1,0 mol dm⁻³ em uma solução de HNO₃ 0,1 mol dm⁻³.

Nos espectros de RMN de ¹³C para as amostras de SiPy⁺Cl⁻ e Si-SiPy⁺Cl⁻ o tempo de contato foi de 5 ms e o intervalo de pulso de 3 s. Para as

amostras de celulose, CELAL e CELAL-SiPy⁺Cl⁻ o tempo de contato foi de 1 ms e o intervalo de pulso de 2 s.

Nos espectros de RMN de ²⁹Si para as amostras de SiPy⁺Cl⁻, Si-SiPy⁺Cl⁻ e de CELAL-SiPy⁺Cl⁻ o tempo de contato foi de 2,5 ms e o intervalo de pulso de 1 s.

Nos espectros de RMN de ²⁷Al para as amostras de CELAL e CELAL-SiPy⁺Cl⁻ o intervalo de pulso foi de 1s.

III.8.6. Difração de raios-X

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

III.8.7. 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 um filme condutor de grafite utilizando-se a técnica de deposição em um metalizador Balzers, modelo MED 020. O microscópio eletrônico utilizado foi um JEOL JSM T-300 conectado a um detector de elétrons secundários da Noran, série II e a uma microssonda para analisar a energia dispersiva de raios-X (EDS) TRACOR da Northern.

III.8.8. Microscopia de Força Atômica

As imagens de microscopia de força atômica foram obtidas em um microscópio eletrônico Topometrix TMX 2010, operando no modo não contato. Para a preparação das amostras foram utilizadas 3 barras de grafite 4 mm de comprimento e 8 mm de diâmetro, sendo uma delas grafite puro, a segunda contendo um filme de SiPy⁺Cl⁻ e a terceira contendo um filme de SiPy⁺Cl⁻ e o ânion hexacianoferrato foram preparadas de acordo com o item III.7.1.1. .

III.8.9. Termogravimetria

A curva termogravimétrica do SiPy^+Cl^- foi realizada em um analisador termogravimétrico do TA Instruments, modelo TA-5100, com módulo TGA-2050, aquecendo-se aproximadamente 0,005 g da amostra num intervalo de temperatura de 313 a 1173 K a uma velocidade de aquecimento de 5 K min^{-1} , sob fluxo de argônio de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. Polímero cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano, SiPy⁺Cl⁻

A Tabela 1 mostra os resultados das análises químicas para o SiPy⁺Cl⁻. O conteúdo de nitrogênio de 4% em massa corresponde a 2,9 mmol g⁻¹ de íon piridínio imobilizado. O valor é consistente com a quantidade determinada de íons cloreto trocáveis que é de 2,97 mmol g⁻¹. Considerando que a quantidade de carbono determinada por análise elementar é de 29,9% em massa, nós supomos que nem todos os grupos 3-cloropropil ligados à matriz de SiO₂ se transformaram em grupos cloreto de n-propilpiridínio.

Tabela 1. Análises químicas de SiPy⁺Cl⁻

C / mmol g ⁻¹	H / mmol g ⁻¹	N / mmol g ⁻¹	Cl ⁻ / mmol g ⁻¹	SiO ₂ / mmol g ⁻¹
25	49	2,9	3,0	6,1

De maneira a determinar a solubilidade do material, uma determinada massa do sólido foi imersa em água e a mistura deixada em repouso por 12 h com agitação ocasional a 298 K. Entretanto, não foi possível determinar a solubilidade porque as soluções tornam-se muito viscosas à medida que a quantidade de soluto em água aumenta e a condição de saturação não pode ser observada. Foi verificado no entanto que a solubilidade é maior que 0,2 g cm⁻³.

A Figura 2 mostra o espectro na região do infravermelho para o SiPy⁺Cl⁻. A banda de intensidade forte em 1132 cm⁻¹ e uma média em 469 cm⁻¹ são atribuídas ao modo de estiramento assimétrico do esqueleto SiO e ao modo de deformação SiOSi do grupo Si-O-Si, respectivamente^{41,42}. O espectro apresenta ainda as bandas vibracionais características do anel piridínio em 1635(f), 1581(fr), 1500(o), 1487(f) cm⁻¹ (onde f = forte, fr = fraca, o = ombro), cujos valores concordam muito bem com aqueles registrados na literatura para o cloreto de metilpiridínio no estado sólido, isto é, 1632(f), 1581(fr), 1501(f) e 1486(f) cm⁻¹⁴³

e para a sílica gel modificada com o íon piridínio obtida por outro procedimento²⁶, 1630(f), 1578(fr), 1500(o) e 1484(f) cm^{-1} .

O espectro Raman de SiPy^+Cl^- , mostrado na Figura 3, apresenta as bandas em 1027 cm^{-1} (muito forte) e em 646 cm^{-1} (média), as quais são atribuídas, respectivamente, ao modo de respiração do anel piridínico e à deformação no plano do mesmo anel⁴⁴.

A Figura 4 mostra o espectro de RMN de ^{13}C de estado sólido de uma amostra de SiPy^+Cl^- . As seguintes atribuições dos picos de ^{13}C foram feitas, com base em dados apresentados na literatura⁴⁵⁻⁴⁷ para amostras semelhantes: 145 ppm ($\text{C}_{\beta,\gamma}$), 129 ppm (C_α), 63 ppm (C_3), 26 ppm (C_2) e 10 ppm (C_1) (a Figura inserida mostra a numeração dos átomos de carbono). Os picos de fraca intensidade observados em 49, 20 e 14 ppm (marcados com c, b e a, respectivamente) podem ser atribuídos aos C_3 , C_2 e C_1 de grupos 3-cloropropil residuais. Esta interpretação está de acordo com a suposição feita, a partir dos dados de análise elementar, que nem todos os grupos 3-cloropropil reagiram. Os picos marcados com asteriscos são bandas laterais.

A Figura 5 mostra o espectro de RMN de ^{29}Si de estado sólido, pela técnica de CPMAS, do SiPy^+Cl^- . Os picos observados foram atribuídos a átomos de silício (em negrito) nas seguintes vizinhanças: a) **R-Si(OH)(OSi≡)₂** -56 ppm; b) **R-Si(OSi≡)₃** -65 ppm; c) **(OSi≡)₂Si(OH)₂** -92 ppm; d) **≡Si(OH)**, -99 ppm; e) **Si(OSi≡)₄** -109 ppm. Estas atribuições foram feitas com base em espectros de amostras semelhantes apresentadas na literatura⁴⁵⁻⁴⁷. A presença dos picos em -56 e -65 ppm indica que os grupos 3-n-propilpiridínio e 3-n-cloropropil estão ligados a um esqueleto de silsesquioxano através da ligação O-Si-C, a qual é uma ligação bastante estável, bem resistente ao tratamento ácido e básico e sofrendo pouca reação de hidrólise.

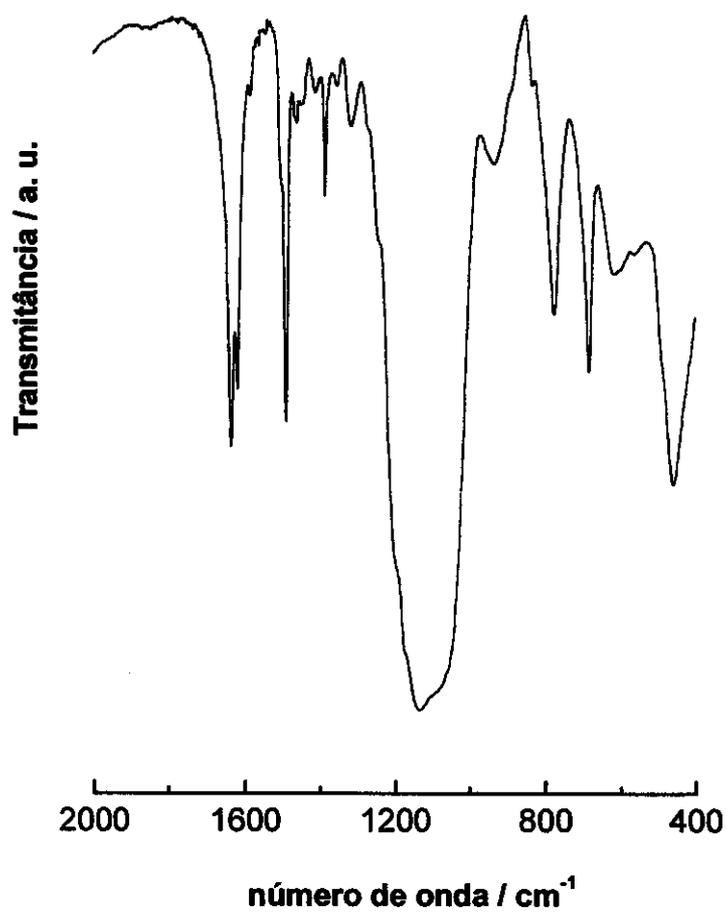


Figura 2 - Espectro na região do infravermelho de SiPy^+Cl^- , obtido em pastilha de KBr (2 % em massa), com 200 acumulações e resolução de 4 cm^{-1} .

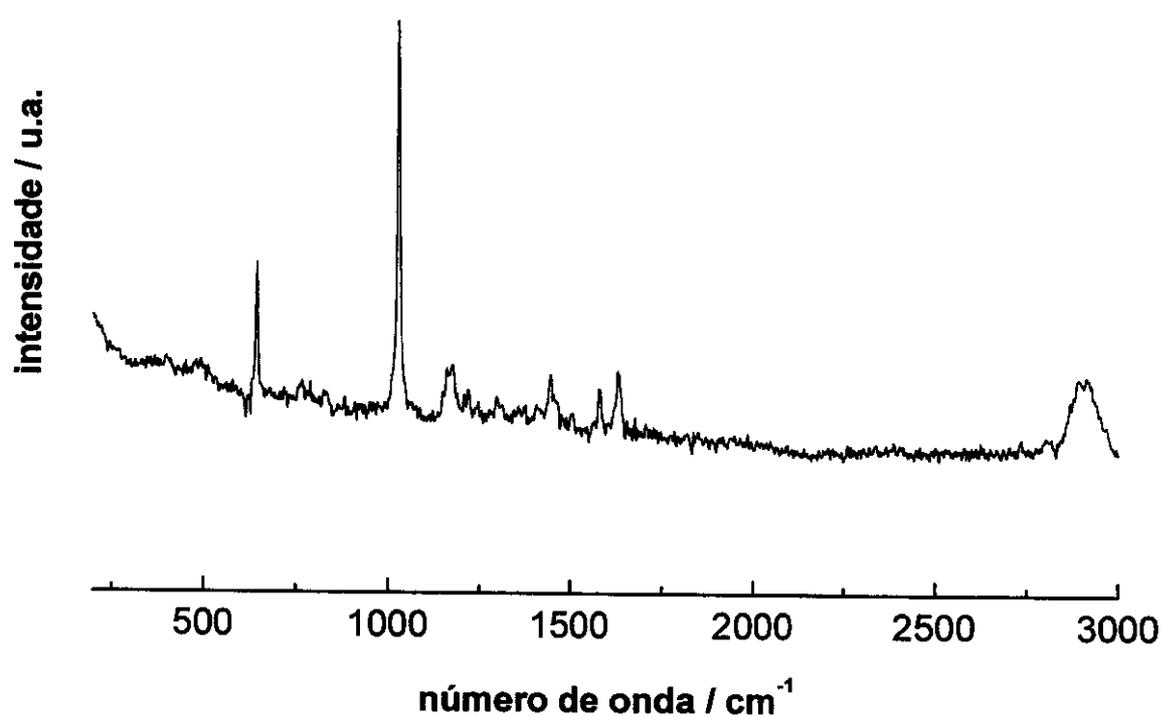


Figura 3 - Espectro Raman de SiPy^+Cl^- , obtido em pastilha da amostra pura, com 256 acumulações e uma resolução de 4 cm^{-1}

Com a finalidade de obter informações sobre a estabilidade térmica do SiPy^+Cl^- foi feita uma análise termogravimétrica. A Figura 6 mostra o perfil da curva obtida. A pequena perda de massa de aproximadamente 4% iniciando em 313 K avançando até cerca de 400 K pode ser atribuída à remoção de água adsorvida na superfície^{48,49}. Uma segunda e acentuada perda de massa de cerca de 35% de 473 a 573 K pode ser atribuída à perda de moléculas de piridina e por fim a partir de 573 K observa-se uma outra perda de massa de cerca de 16% a qual pode ser atribuída à perda dos grupos n-propil. A partir de 873 K não há mais perda de massa.

Os resultados das análises químicas e os dados espectroscópicos sugerem que o composto obtido tem uma estrutura tipo silsesquioxano⁵⁰, a qual é idealizada na Figura 7.

Este novo material obtido é um polímero que contém íons piridínio, os quais são responsáveis pela capacidade de troca, e apresenta como características principais uma elevada capacidade de troca, sendo assim um bom trocador aniônico, uma alta solubilidade em água, boa estabilidade térmica e química e excelentes propriedades de filmogénia sobre superfícies diversas tais como sílica gel, sílica gel modificada com óxido de alumínio, celulose modificada com óxido de alumínio e grafite.

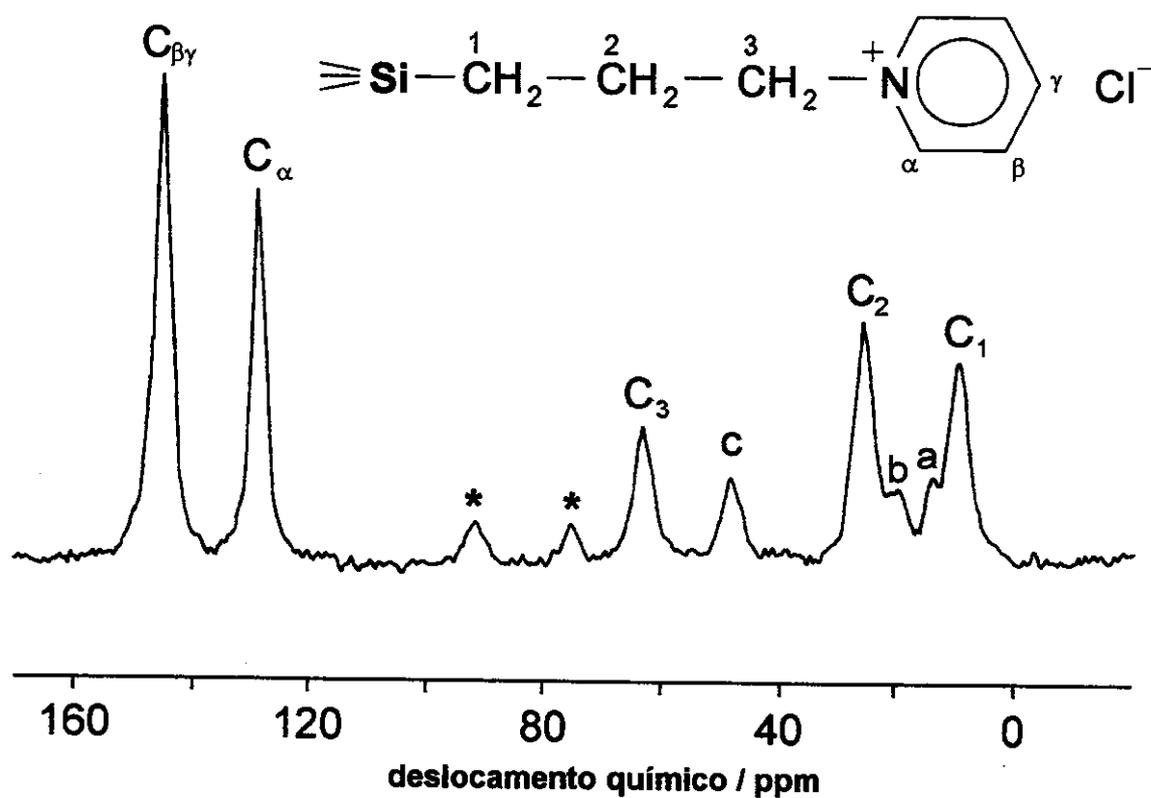


Figura 4 - Espectro de RMN de ^{13}C de estado sólido de SiPy^+Cl^- , obtido pela técnica CPMAS, com frequência de 75 MHz.

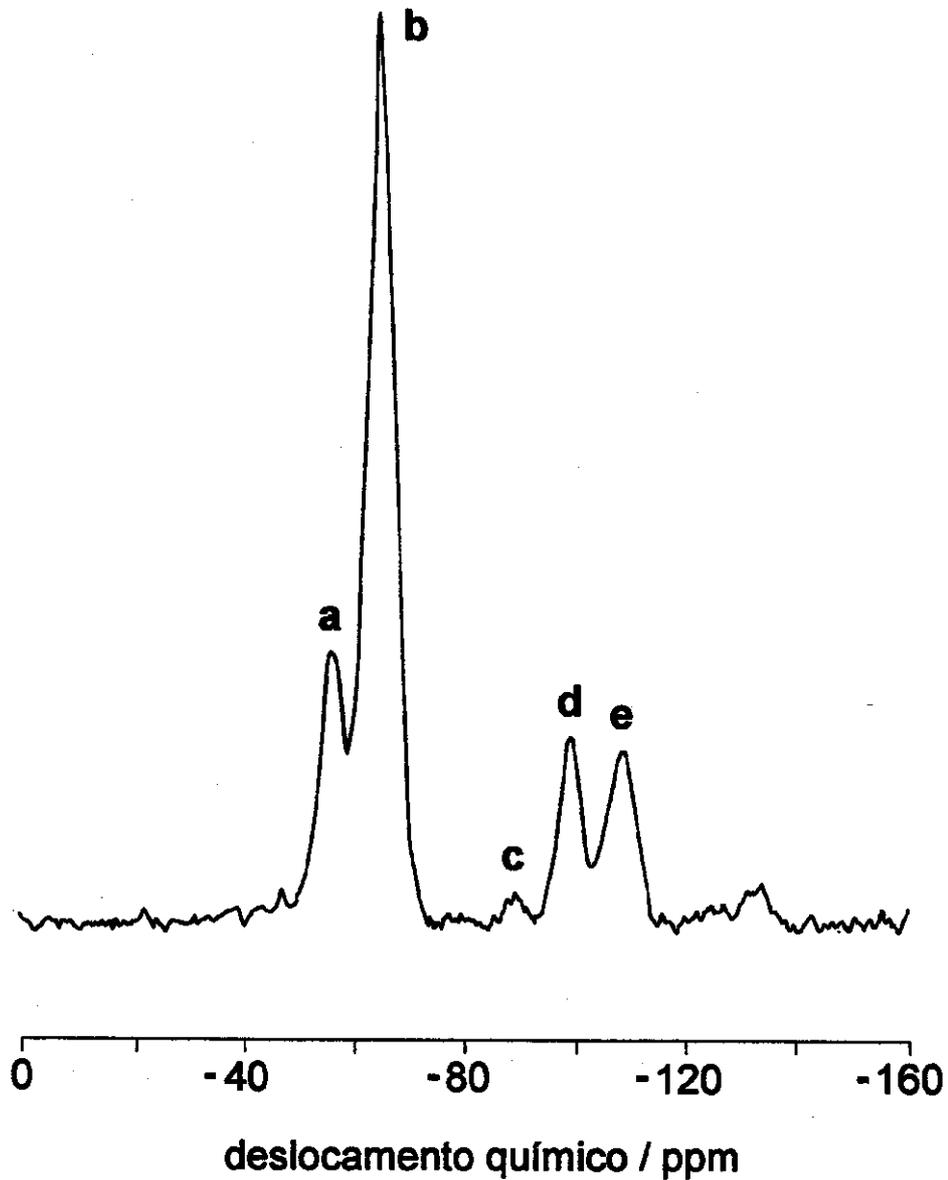


Figura 5 - Espectro de RMN de ^{29}Si de estado sólido de SiPy^+Cl^- , obtido pela técnica CPMAS, com frequência de 60 MHz. Picos: a) $\text{R-Si}(\text{OH})(\text{OSi}\equiv)_2$ -56 ppm; b) $\text{R-Si}(\text{OSi}\equiv)_3$ -65 ppm; c) $(\text{OSi}\equiv)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ -92 ppm; d) $\equiv\text{Si}(\text{OH})$, -99 ppm; e) $\text{Si}(\text{OSi}\equiv)_4$ -109 ppm.

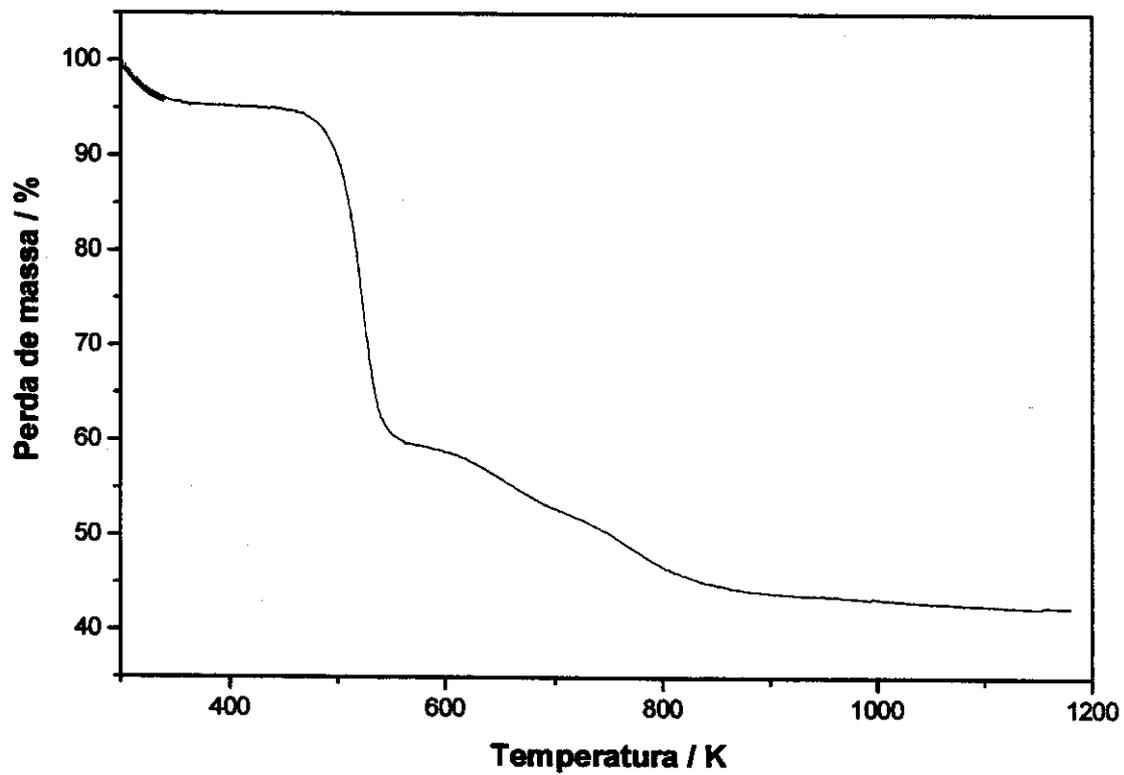


Figura 6 - Curva termogravimétrica de SiPy⁺Cl⁻. Massa de cerca de 0,005 g; velocidade: 5 K min⁻¹; sob fluxo de argônio de 100 cm³ min⁻¹.

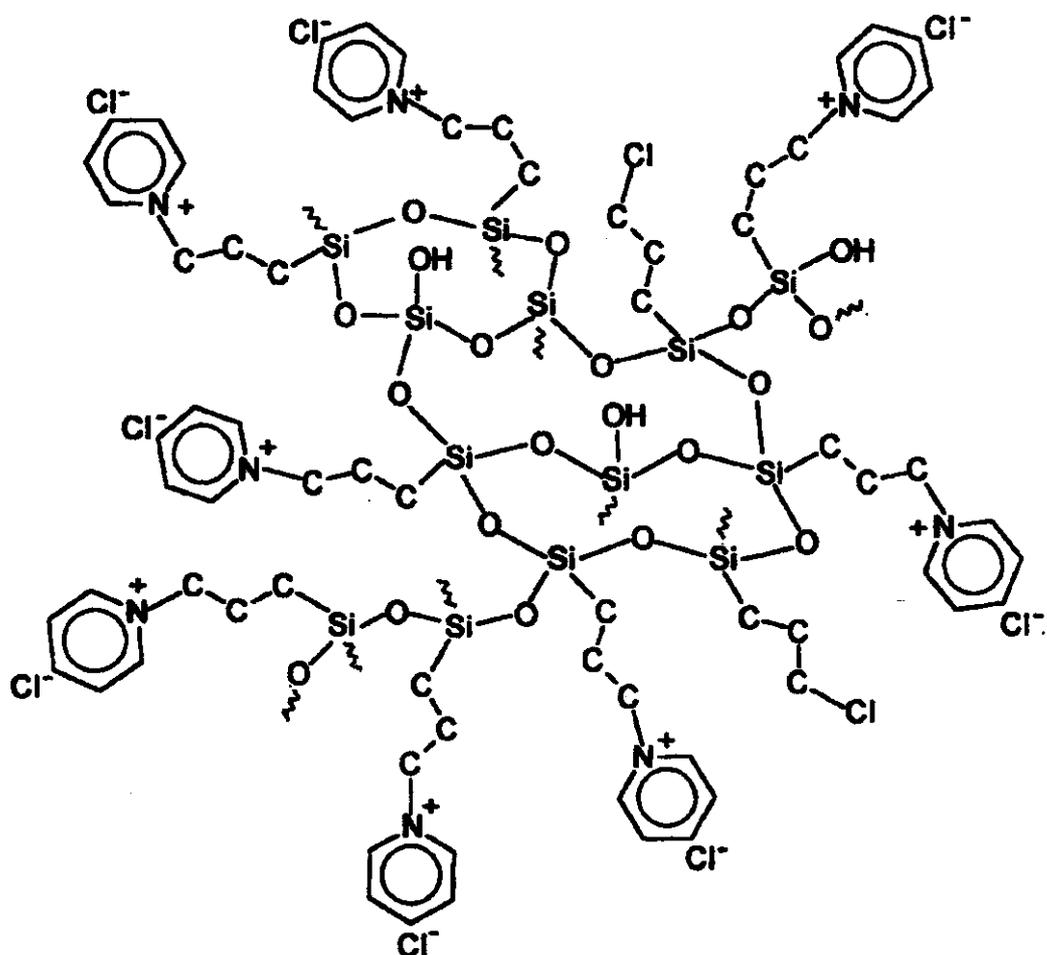


Figura 7 - Figura idealizada mostrando os grupos cloreto de 3-*n*-propilpiridínio ligados a um esqueleto de silsesquioxano. Os grupos 3-*n*-cloropropil que não reagiram ligados ao esqueleto são também representados. Os átomos de hidrogênio não foram representados por questão de simplicidade.

IV.2. Modificação da superfície da sílica gel com SiPy⁺Cl⁻

A modificação de superfícies com o polímero SiPy⁺Cl⁻, em vez de usá-lo diretamente para as aplicações já que ele tem uma capacidade de troca bastante elevada, deve-se ao objetivo de ter materiais trocadores insolúveis em água, o que não é o caso do SiPy⁺Cl⁻.

O interesse em modificar a superfície da sílica gel com o SiPy⁺Cl⁻ está principalmente relacionado com a possibilidade de combinar a excepcional resistência mecânica e química apresentada pela matriz de sílica em comparação com seus congêneres orgânicos, muito mais limitados nestes dois aspectos⁵¹, com as propriedades apresentadas pelo íon piridínio porque, como já foi mencionado na introdução, quando este íon foi utilizado para modificar a superfície da sílica gel, o material resultante provou ser um bom trocador aniônico e bastante eficiente na adsorção de íons metálicos.

A sílica gel é o adsorvente inorgânico mais usado como suporte devido principalmente ao seu comportamento químico, determinado pela reatividade dos grupos silanóis presentes na superfície. A modificação da superfície da sílica gel com SiPy⁺Cl⁻ foi conseguida através de um procedimento bastante simples e rápido, em condições brandas e utilizando a água como solvente. A reação da sílica gel com o SiPy⁺Cl⁻ ocorre através da formação de ligações do tipo siloxano ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$).

A capacidade de troca obtida para o material foi de 0,74 mmol g⁻¹, um valor bem maior do que aqueles obtidos anteriormente por um procedimento diferente^{20,30} para a modificação da superfície da sílica gel com íons piridínio, que na maioria das vezes não excediam 0,5 mmol g⁻¹.

A área superficial específica da sílica gel utilizada como suporte é de 500 m² g⁻¹ e após a modificação desta com o SiPy⁺Cl⁻ o valor da área caiu para 226 m² g⁻¹. A presença de uma grande quantidade de grupos orgânicos no polímero deve ser responsável pela diminuição da área superficial específica uma vez que estes impedem a adsorção do gás nitrogênio sobre a superfície da sílica durante a medida^{52,53}.

Na Figura 8 são mostrados os espectros Raman da sílica gel (a) e do Si-SiPy⁺Cl⁻ (b), sendo este último semelhante ao espectro do SiPy⁺Cl⁻, apresentando as bandas em 1027cm⁻¹ (muito forte) e em 646cm⁻¹ (média), atribuídas, respectivamente, ao modo de respiração do anel piridínico e a segunda à deformação no plano do mesmo anel⁴⁴. Os espectros Raman do SiPy⁺Cl⁻ e do Si-SiPy⁺Cl⁻ foram obtidos nas mesmas condições.

A Figura 9 mostra o espectro de RMN de ¹³C de estado sólido de uma amostra de Si-SiPy⁺Cl⁻, obtido nas mesmas condições do espectro de SiPy⁺Cl⁻ (Figura 4). As seguintes atribuições dos picos de ¹³C foram feitas: 145 ppm (C_{β,γ}), 129 ppm (C_α), 64 ppm (C₃), 26 ppm (C₂) e 10 ppm (C₁) (a Figura inserida mostra a numeração dos átomos de carbono). Os picos de baixa intensidade observados em 48, 20 e 15 ppm são devidos aos grupos 3-cloropropil que estão presentes no polímero SiPy⁺Cl⁻. A atribuição dos picos foi feita com base em dados da literatura para amostras relacionadas⁴⁵⁻⁴⁷. Este espectro é semelhante ao espectro de RMN de ¹³C de SiPy⁺Cl⁻ (Figura 4).

O espectro de RMN de ²⁹Si de estado sólido de uma amostra de Si-SiPy⁺Cl⁻ é mostrado na Figura 10. Os picos observados são atribuídos⁴⁵⁻⁴⁷ aos átomos de Si (em negrito) nas seguintes vizinhanças: a) R- **Si**(OH)(OSi≡)₂ -59 ppm; b) R-**Si**(OSi≡)₃ -68 ppm; c) (≡OSi)₂**Si**(OH)₂ -92 ppm; d) ≡**Si**(OH)(OSi≡)₃ -102 ppm; e) **Si**(OSi≡)₄ -111 ppm. Este espectro e o espectro de SiPy⁺Cl⁻, os quais foram obtidos nas mesmas condições, apresentam os picos basicamente nas mesmas posições. A diferença entre eles é a inversão nas intensidades dos picos da região de -55 a -70 ppm com os da região de -99 a -111 ppm. Esta inversão é esperada uma vez que a quantidade de átomos de silício nas vizinhanças ≡**Si**(OH)(OSi≡)₃ e **Si**(OSi≡)₄ neste novo material é bem maior já que o suporte utilizado para o recobrimento com o SiPy⁺Cl⁻ foi a sílica gel.

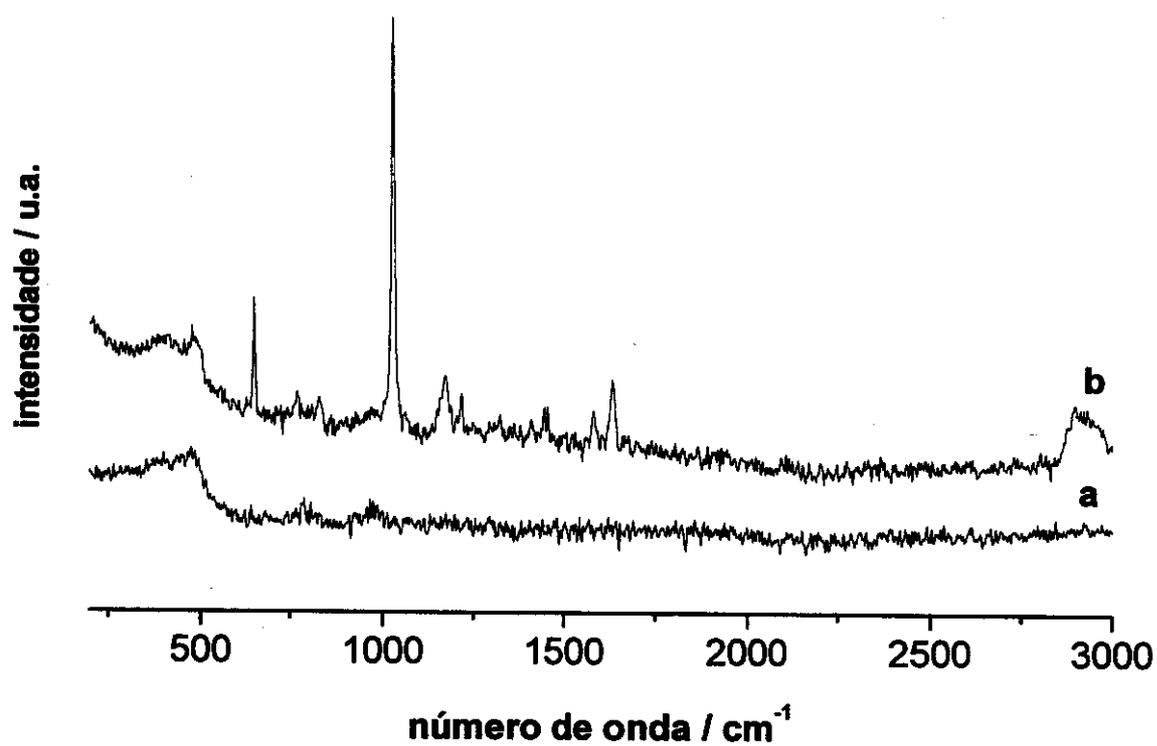


Figura. 8 - Espectros Raman da sílica gel (a) e de Si-SiPy⁺Cl⁻ (b), obtidos em pastilhas de amostras puras, com 256 acumulações e uma resolução de 4 cm^{-1} .

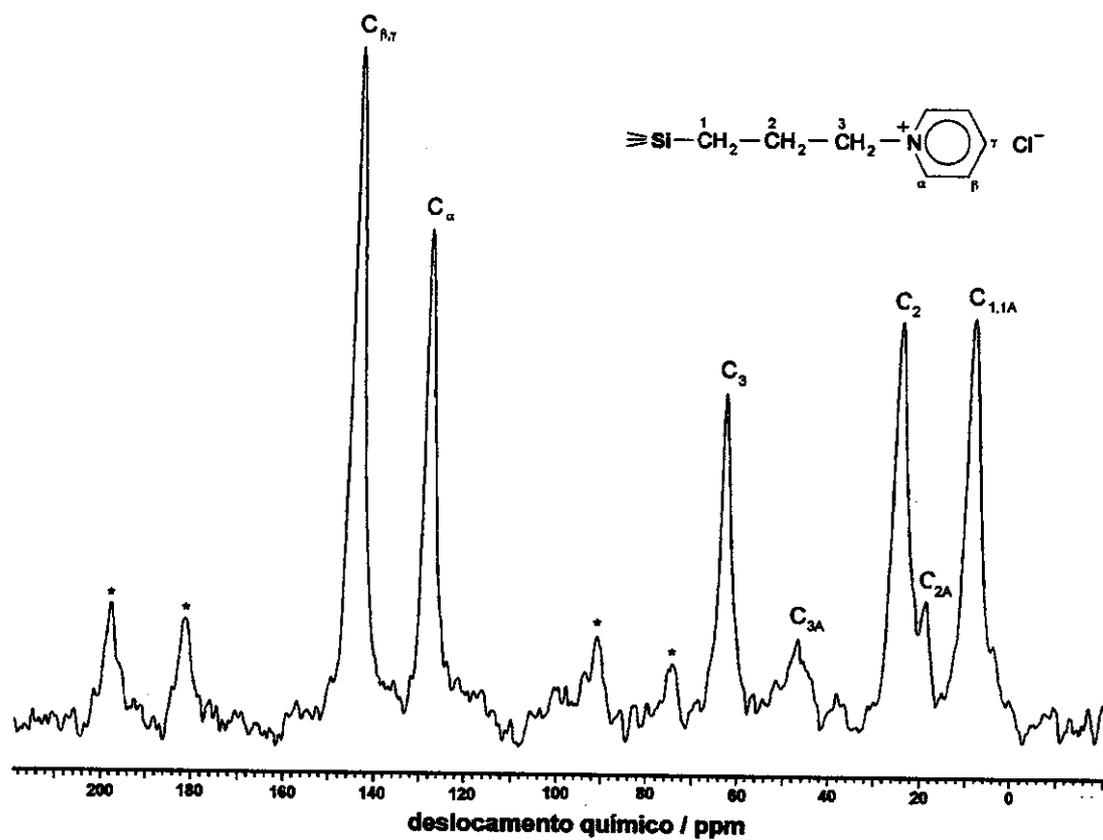


Figura 9 - Espectro de RMN de ^{13}C de estado sólido de $\text{Si-SiPy}^+\text{Cl}^-$, obtido pela técnica CPMAS, com frequência de 75 MHz.

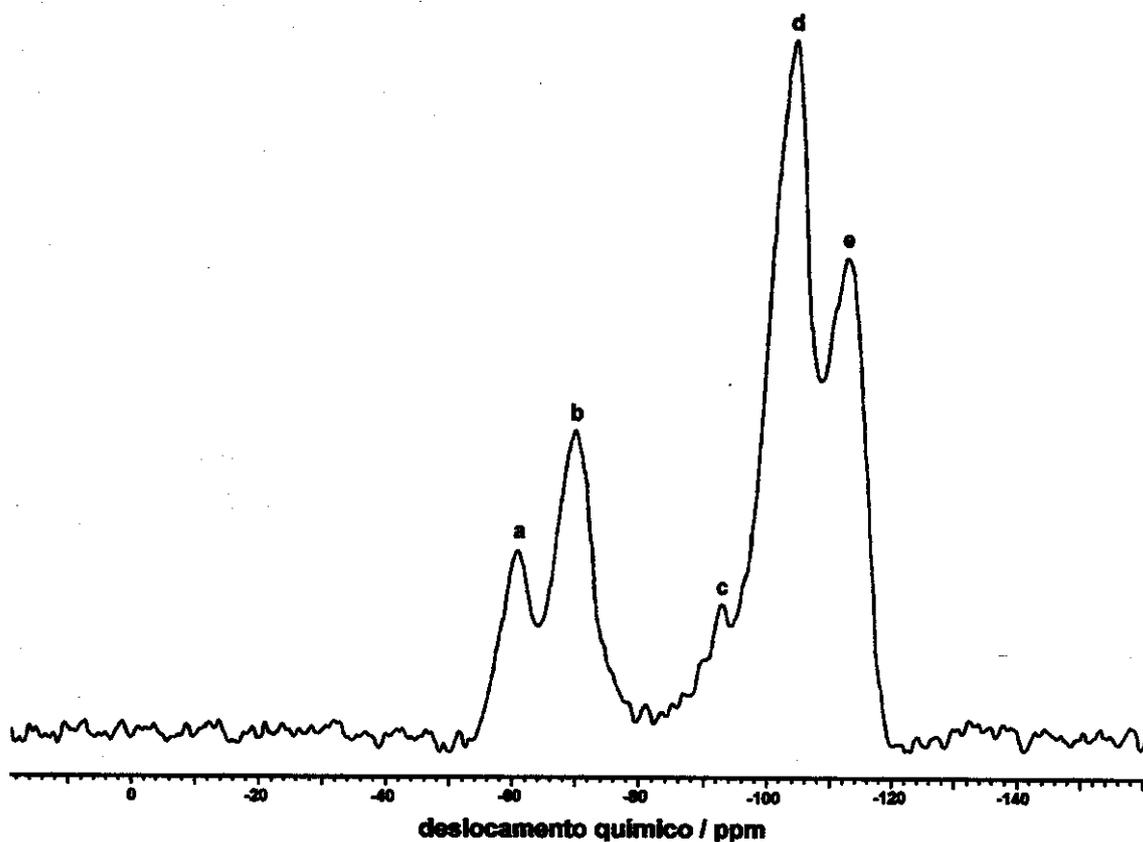
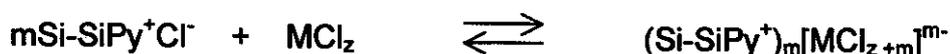


Figura 10 - Espectro de RMN de ^{29}Si de estado sólido de $\text{Si-SiPy}^+\text{Cl}^-$, obtido pela técnica CP-MAS, com frequência de 60 MHz. Picos: a) $\text{R-Si(OH)(OSi}\equiv\text{)}_2$; b) $\text{R-Si(OSi}\equiv\text{)}_3$; c) $(\equiv\text{OSi})_2\text{Si(OH)}_2$; d) $\equiv\text{Si(OH)(OSi}\equiv\text{)}_3$; e) $\text{Si(OSi}\equiv\text{)}_4$.

A sílica gel organofuncionalizada com íon piridínio obtida através de um procedimento diferente²⁷ já havia sido utilizada para a adsorção de íons metálicos de soluções etanólicas. De maneira a verificar a possibilidade de aplicação do material obtido a partir da modificação da sílica gel com SiPy⁺Cl⁻ como adsorvente de íons metálicos de soluções etanólicas, as isotermas de adsorção dos íons metálicos Fe³⁺, Cu²⁺ e Zn²⁺ foram estudadas.

A Figura 11a mostra as isotermas de adsorção para CuCl₂ e ZnCl₂ e a Figura 11b para FeCl₃. Os íons metálicos junto com os ânions são adsorvidos sobre a superfície como complexos aniônicos MCl_{z+m}^{m-}. A Figura 12 mostra os espectros Raman de Si-SiPy⁺Cl⁻ com os metais Zn (b) e Fe (c) adsorvidos e o de Si-SiPy⁺Cl⁻ (a) que é mostrado para comparação. Esta figura confirma a natureza das espécies adsorvidas como complexos aniônicos. Na Figura 12b um pico em 275 cm⁻¹ e na Figura 12c, um pico em 331 cm⁻¹ (picos marcados com asteriscos) são observados. Estes modos vibracionais são bem conhecidos e correspondem ao modo de estiramento M-Cl de espécies A₁ de complexos ZnCl₄²⁻ e FeCl₄⁻ de simetria T_d^{54,55}. Os complexos CuCl₄²⁻ normalmente apresentam uma simetria tetraédrica distorcida e o modo A₁ não é observado por causa de sua baixa intensidade⁵⁵. Nós podemos concluir que os haletos metálicos são adsorvidos de soluções etanólicas como espécies neutras formando complexos aniônicos na superfície de acordo com a reação:



A quantidade de espécies complexas adsorvidas deve depender da carga da espécie complexa e da afinidade da espécie [MCl_{z+m}]^{m-} pela fase sólida. O efeito da magnitude da carga sobre a capacidade de adsorção é evidente. Na Tabela 2 pode ser observado que para o Fe(III), o qual é adsorvido como complexo FeCl₄⁻, o valor da capacidade de adsorção é bem maior do que para o Cu(II) e Zn(II), os quais são adsorvidos como espécies complexas MCl₄²⁻. A

afinidade das espécies complexas $[MCl_{z+m}]^{m-}$ pela fase sólida, baseada na reação de equilíbrio, pode ser expressa pelo coeficiente:

$$K = \frac{\chi_M}{\chi_{Cl}^m \cdot [MCl_z]} \quad \text{Eq. 2}$$

onde os valores têm os seguintes significados: $\chi_M = (m \cdot n_M) / N_0$ and $\chi_{Cl} = n_{Cl} / N_0$, onde n_M e n_{Cl} são o número de moles do metal e de íon cloreto por grama de material, respectivamente, e $[MCl_z]$ é a concentração do metal na fase de solução em mol dm^{-3} . Considerando que χ é a fração molar, então $m\chi_M + \chi_{Cl} = 1$. Os gráficos de $\log K$ contra χ_M são mostrados na Figura 13. Os valores médios dos coeficientes para cada metal, isto é quando $\chi_M = 0,5$, não diferem significativamente, como pode ser observado na Tabela 2. As afinidades observadas dos complexos metálicos pela fase sólida indicam que este material é apropriado para processos de adsorção.

Tabela 2. Adsorção de MCl_x por Si-SiPy⁺Cl⁻ de uma solução etanólica a 298 K

Metal	$10^3 N_f^s / \text{mol g}^{-1}$	$\log K$
Cu	0,22	2,7
Zn	0,22	2,3
Fe	0,56	2,9

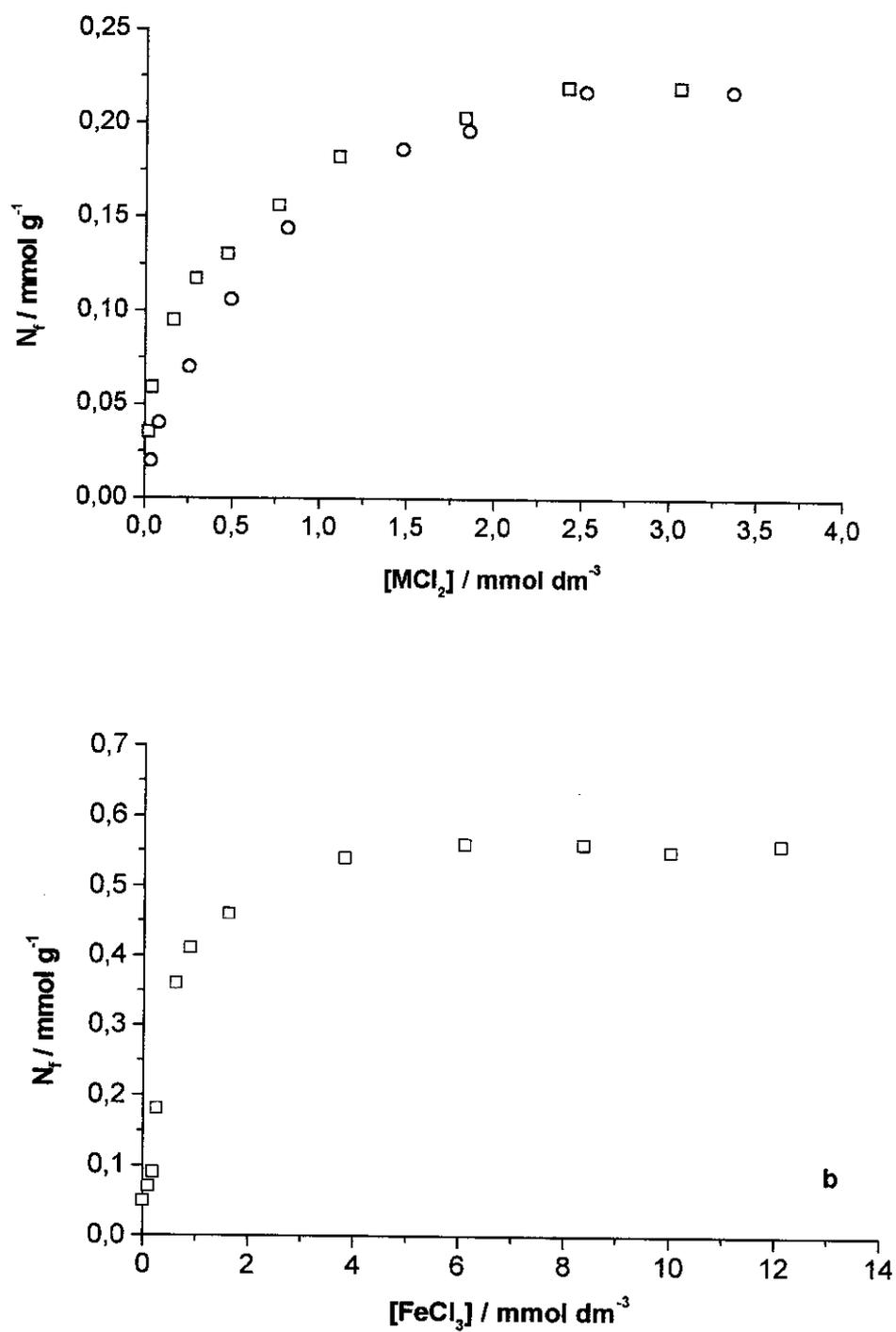


Figura 11 - Isothermas de adsorção dos íons Cu^{2+} (o) e Zn^{2+} (\square) (a) e de Fe^{3+} (b) sobre a superfície de $\text{Si-SiPy}^+\text{Cl}^-$, em solução etanólica a 298 K.

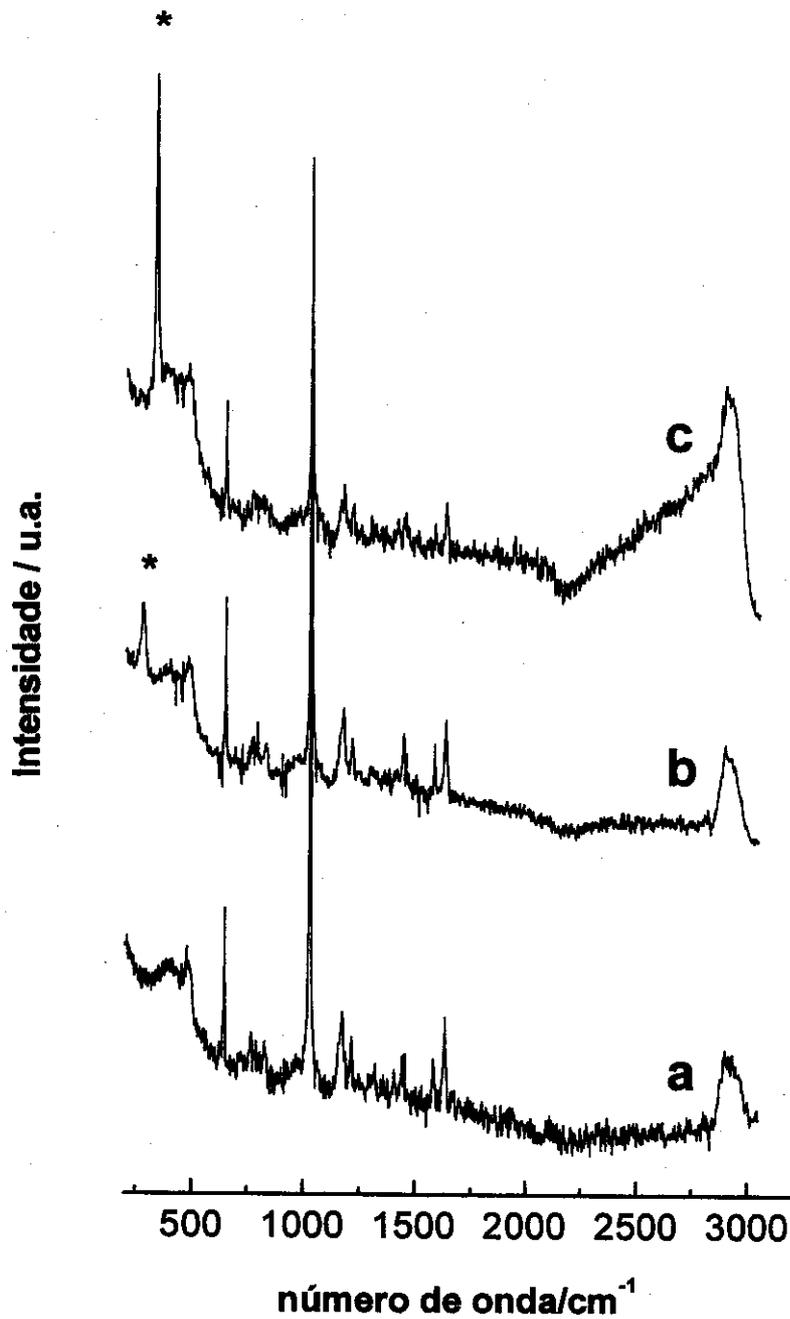


Figura. 12 - Espectros Raman de Si-SiPy⁺Cl⁻ (a) e de Si-SiPy⁺Cl⁻ com Zn (b) e com Fe (c) adsorvidos, obtidos em pastilhas de amostras puras, com 256 acumulações e uma resolução de 4 cm⁻¹.

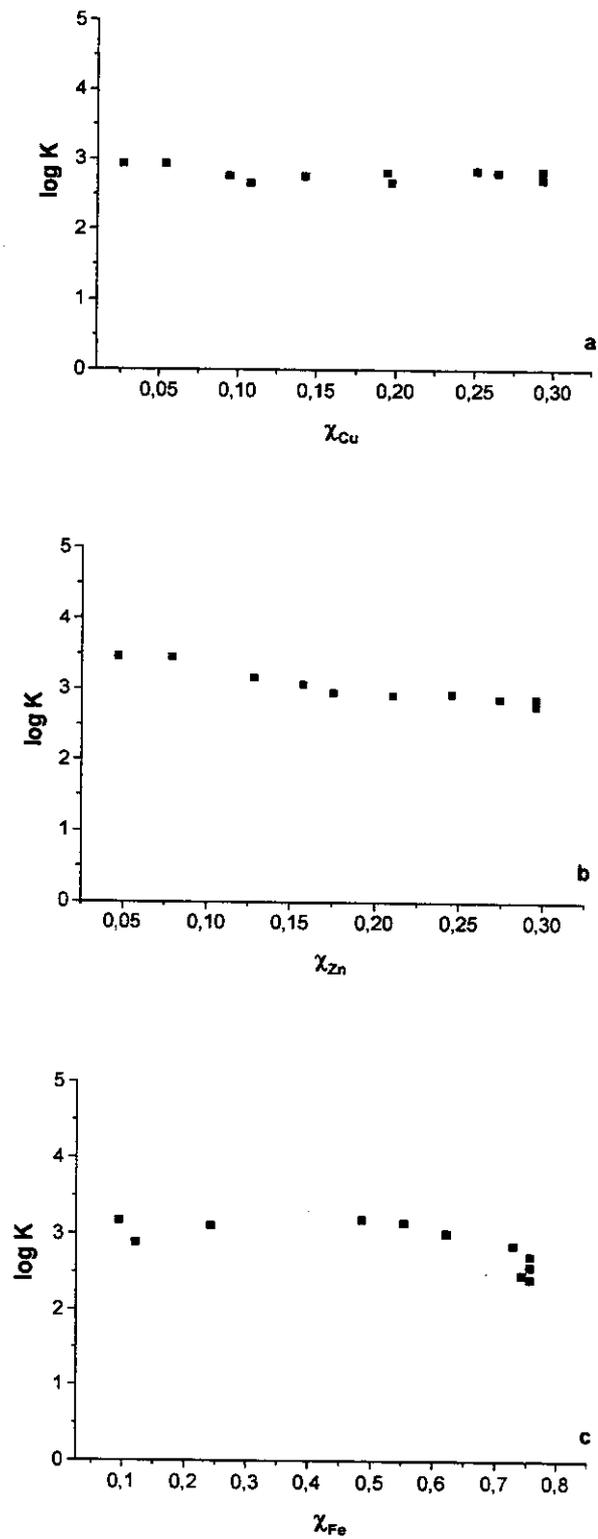


Figura 13 – Gráficos de log K contra χ_M : (a) CuCl_2 , (b) ZnCl_2 e (c) FeCl_3 .

IV.3. Modificação da superfície da celulose e de CELAL com SiPy^+Cl^-

A celulose é um polímero natural, facilmente disponível, que tem sido largamente usado como um substrato para a imobilização de reagentes com muitas aplicações^{10,11,56-65}. Este polímero é relativamente inerte porque os grupos hidroxilas, os quais são responsáveis pela maioria das reações com reagentes orgânicos ou inorgânicos, estão envolvidos em ligações de hidrogênio inter- e intramoleculares^{66,67}. Nós tentamos modificar a superfície da celulose com o SiPy^+Cl^- mas não obtivemos um bom resultado, pois o filme foi facilmente lixiviado por água.

Nos anos recentes, foram registrados trabalhos sobre a preparação e caracterização de materiais híbridos celulose-óxido metálico^{63,64,68}. Algumas aplicações sobre imobilização de enzima¹³, processos de separação¹², membranas semipermeáveis⁶⁸ e eletrocatalise⁹ têm sido registradas. Considerando que em muitos casos estes óxidos metálicos são ácidos de Brønsted ou de Lewis, novos reagentes imobilizados sobre a celulose-óxido podem ser considerados. Como já foi observado em um trabalho anterior⁶⁹ que reagindo SiO_2 com alcóxido de alumínio em solvente não aquoso, a reação do alcóxido com grupos silanóis, $\equiv\text{SiOH}$, ocorre prontamente com a formação de ligações Al-O-Si, resolvemos então modificar a superfície da celulose com óxido de alumínio para que a incorporação do SiPy^+Cl^- se desse através das ligações Al-O-Si. A boa adesão do polímero SiPy^+Cl^- sobre as fibras de celulose recobertas com Al_2O_3 , CELAL, resultou num filme sobre a superfície o qual não foi lixiviado por água.

IV.3.1. Modificação da celulose com óxido de alumínio

As análises químicas mostram que 5,2% em massa de alumínio foi incorporado sobre a superfície da celulose, o que corresponde a $1,9 \text{ mmol g}^{-1}$.

Os espectros Raman mostrados na Figura 14 para a celulose (a) e para CELAL (b), obtidos nas mesmas condições, são bastantes semelhantes.

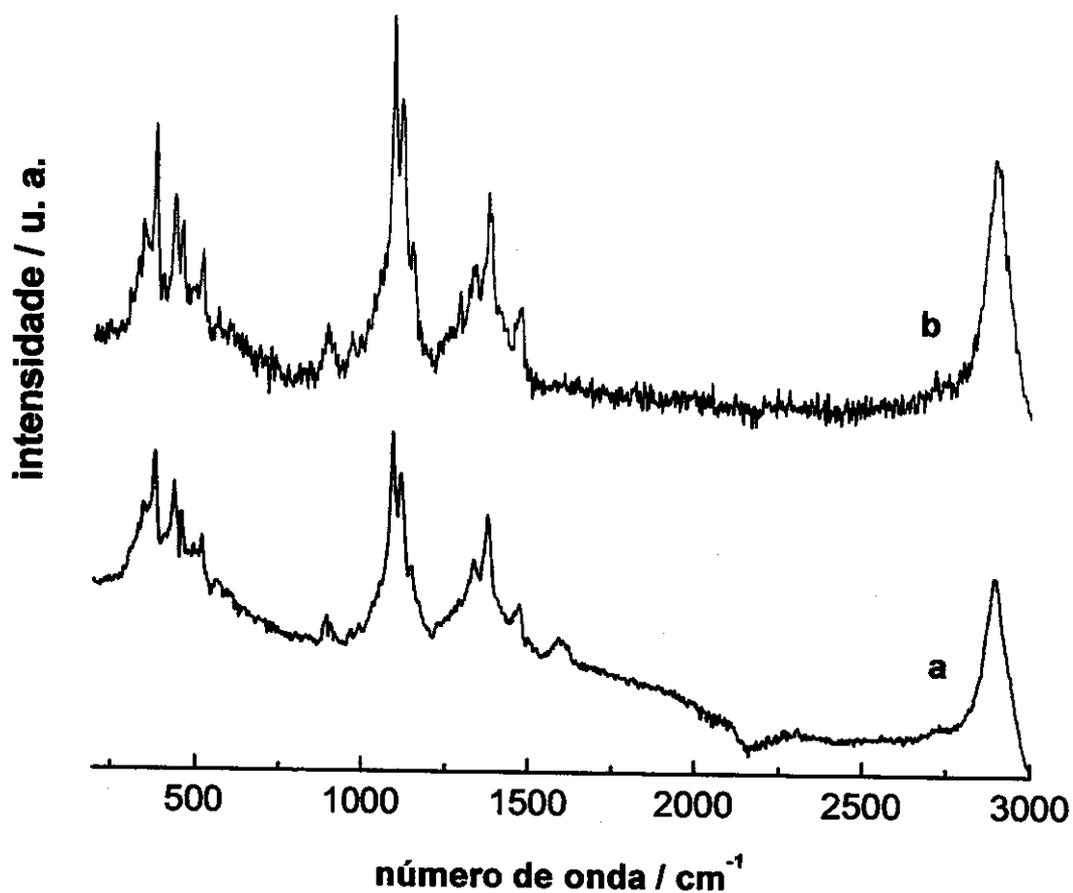


Figura 14 - Espectros Raman da celulose (a), da CELAL (b) obtidos em pastilhas das amostras puras, com 512 acumulações e uma resolução de 4 cm⁻¹.

Comparando os espectros de RMN de ^{13}C de sólido na Figura 15, obtidos pela técnica de CPMAS, da celulose (a) e de CELAL (b), não foram observadas mudanças significativas nos deslocamentos químicos dos átomos de carbono após a incorporação do óxido de alumínio, indicando que nenhuma interação forte entre a matriz de celulose e o óxido de alumínio ocorre neste caso. A Tabela 3 mostra os valores dos deslocamentos químicos e suas respectivas atribuições para CELAL. A numeração dos átomos de carbono pode ser vista logo abaixo desta.

A presença do alumínio na matriz de CELAL pode ser confirmada através da espectrometria de RMN de ^{27}Al de sólido, pela técnica MAS. O espectro apresentado na Figura 16 mostra um pico de alta intensidade em 5,9 ppm, o qual é atribuído a átomos de alumínio em ambiente octaédrico⁷⁰. O pico de baixa intensidade em 55,8 ppm é atribuído a átomos de alumínio em ambiente tetraédrico e também à banda lateral junto com o pico em 50,3 ppm.

A Figura 17 mostra a imagem de microscopia eletrônica de varredura para CELAL (a) e a correspondente imagem do mapeamento de alumínio por energia dispersiva de raio-X, EDS (b). A celulose usada neste trabalho é morfologicamente observada como fibras torcidas de diferentes tamanhos⁷¹. Através da imagem pode ser observado que o óxido de alumínio foi incorporado sem destruir as fibras de celulose. Isto pode ser devido à utilização de isopropóxido de alumínio para promover a incorporação do alumínio sobre a superfície da celulose, tornando a reação mais branda, uma vez que leva à formação de álcool como subproduto. Quando ácidos de Lewis fortes tais como haletos metálicos anidros são usados, uma intensa degradação do polímero é observada devido ao ataque do ácido gerado pela reação causando a clivagem das ligações $\text{C}_1\text{-O-C}_4$ e $\text{C}_1\text{-O-C}_5$ da celulose^{72,73}.

A imagem do mapeamento de alumínio mostra que estes átomos, dentro da ampliação utilizada, estão bem dispersos sobre a superfície da matriz. A linha de emissão do Al, observada como pontos brancos, está a 1,475 keV⁷⁴.

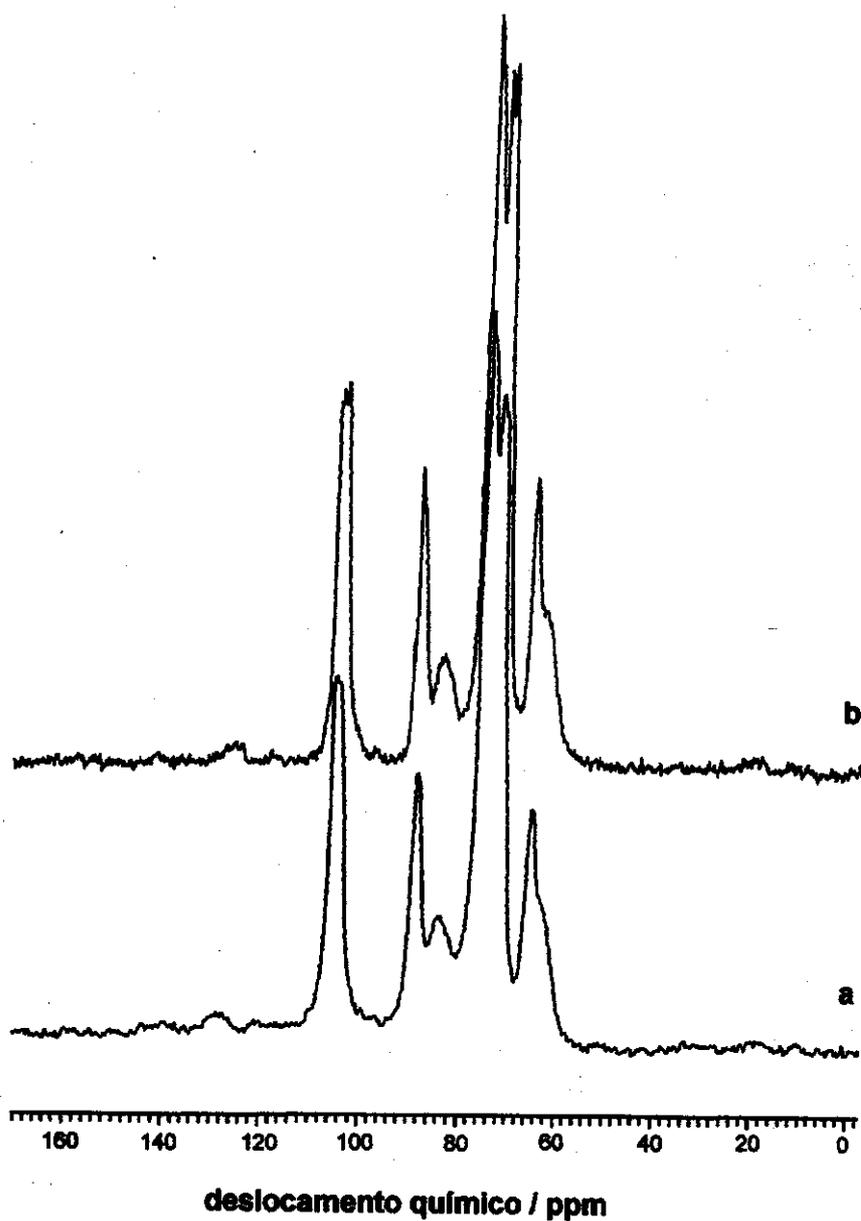


Figura 15 - Espectros de RMN de ^{13}C de sólido de celulose (a) de CELAL (b), obtidos pela técnica CP-MAS, com frequência de 75 MHz.

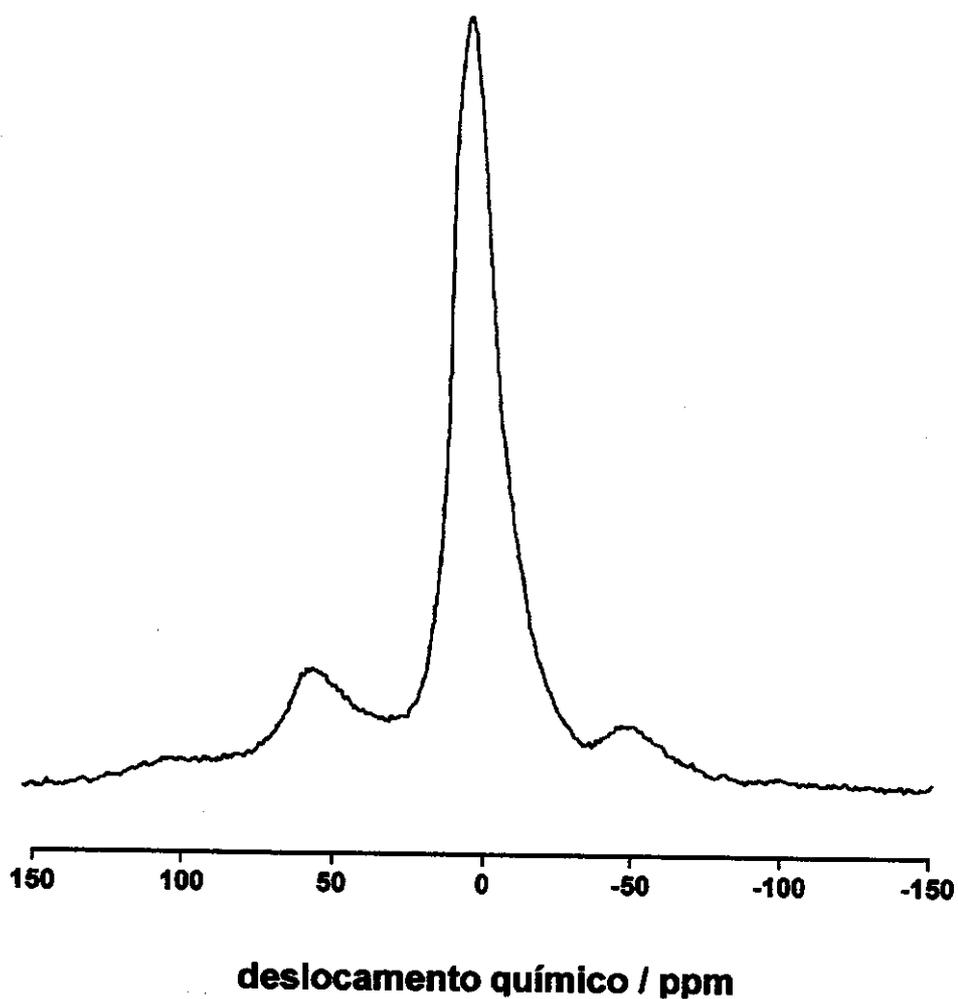
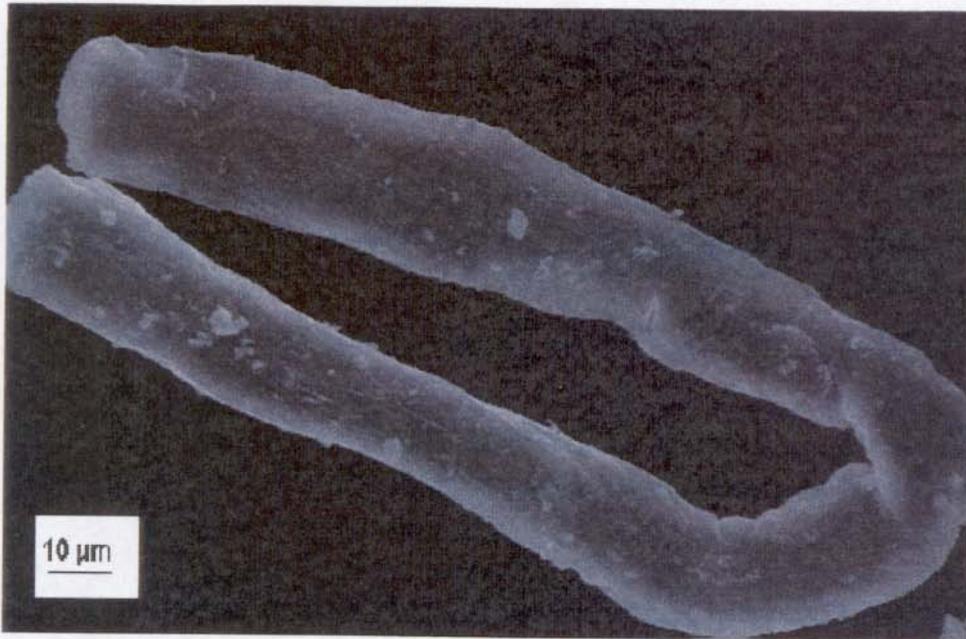
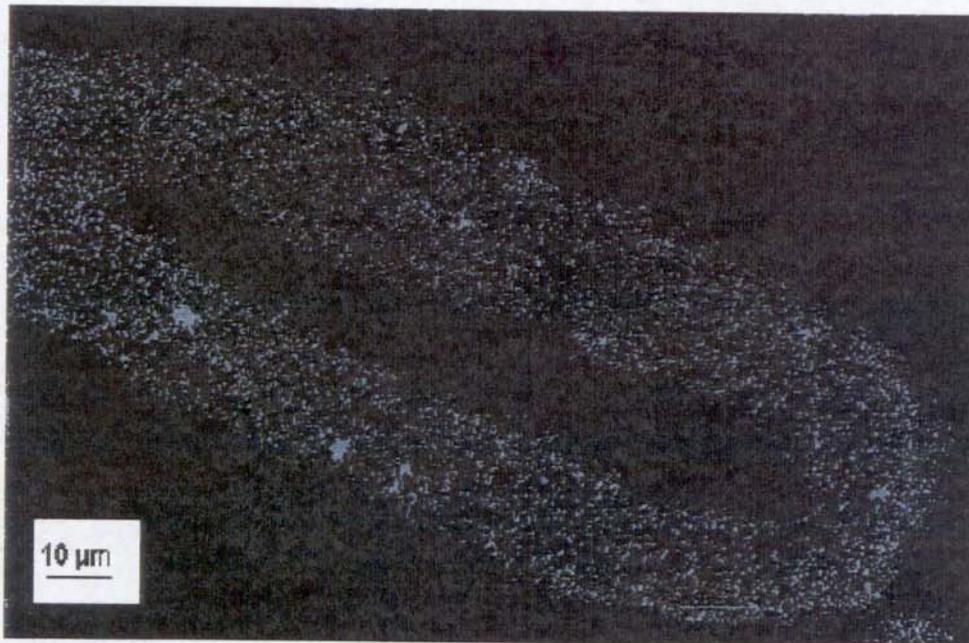


Figura 16 - Espectros de RMN de ^{27}Al de sólido de CELAL, obtido pela técnica MAS, com frequência de 78 MHz.



a



b

Figura 17 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da matriz de CELAL (a) e a correspondente imagem de EDS para o alumínio (b). A ampliação utilizada foi de 1000 vezes.

Os difratogramas de raios-X da celulose e da CELAL são mostrados na Figura 18. A macroestrutura da celulose é constituída por agrupamentos de fibras que se posicionam paralelamente, resultando em regiões cristalinas e amorfas⁷⁵. Como pode ser observado nos difratogramas não há qualquer alteração nas regiões cristalinas da celulose original e nem qualquer indicação de picos correspondentes à fase cristalina do Al_2O_3 ⁷⁶. Isto nos leva a concluir que o óxido de alumínio foi incorporado nas regiões amorfas da celulose e que este óxido incorporado é amorfo.

IV.3.2. Modificação de CELAL com SiPy^+Cl^-

Como ocorreu quando da modificação da superfície da sílica gel com o SiPy^+Cl^- , a modificação da superfície de CELAL também foi conseguida através de um procedimento simples e rápido, utilizando água como solvente.

O teor de silício encontrado no material obtido após a modificação de CELAL com o SiPy^+Cl^- , designado como CELAL- SiPy^+Cl^- , foi de 8,5% e a capacidade de troca determinada foi de 1,1 mmol g^{-1} .

No espectro Raman, apresentado na Figura 19b, para uma amostra de CELAL- SiPy^+Cl^- , pode ser observado como diferença principal em relação ao espectro Raman de CELAL, Figura 19a, duas bandas: uma em 1027 cm^{-1} (muito forte) e outra em 646 (média), atribuídas, respectivamente, ao modo de respiração do anel piridínico e à deformação no plano do anel piridínico⁴⁷.

A Figura 20 mostra os espectros de RMN de ^{13}C de sólido, obtido pela técnica de CPMAS, para CELAL (a) e para CELAL- SiPy^+Cl^- (b). No espectro (b) podem ser observados picos referentes aos átomos de carbono do anel piridínico e também pertencentes a grupos propil. Os valores dos deslocamentos químicos e suas respectivas atribuições⁴⁸⁻⁵⁰ são apresentados na Tabela 3, abaixo da qual pode ser vista numeração dos átomos de carbono.

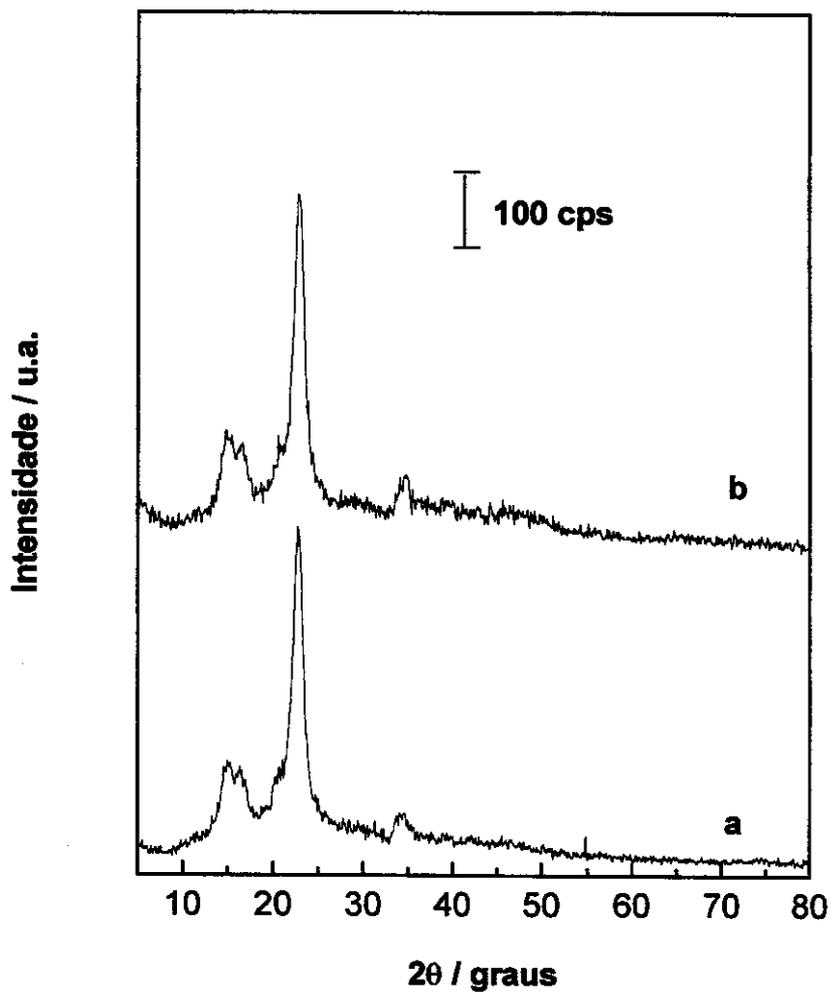


Figura 18 - Difratoogramas de raios-X da celulose (a) e do compósito celulose-óxido de alumínio (b). Condições: radiação de Cu K α ($\lambda = 0,154$ nm) a 30 kV, corrente de 20 mA e velocidade de varredura de 2° min^{-1} .

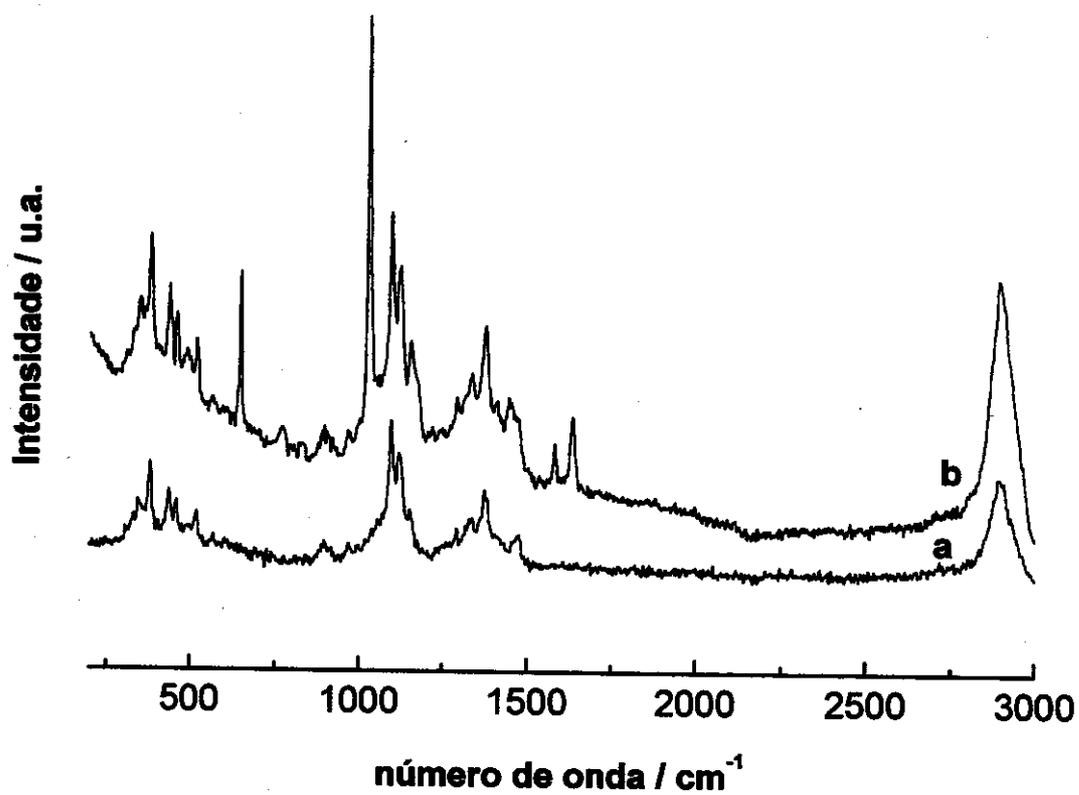
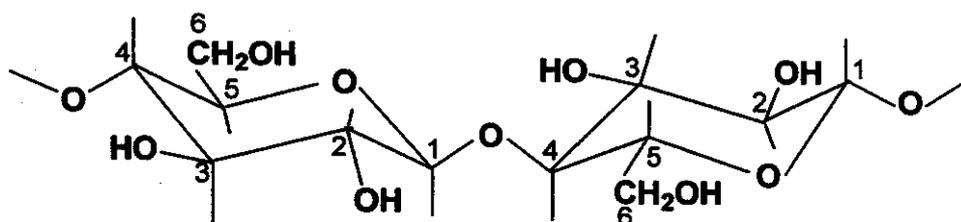
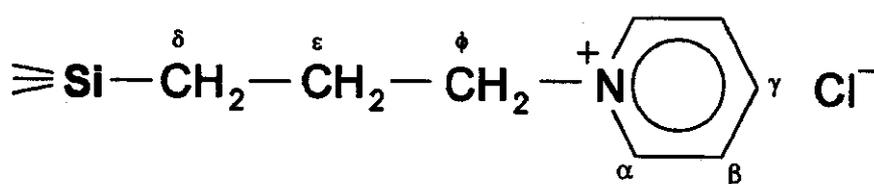


Figura 19 - Espectros Raman da CELAL (a) e de CELAL-SiPy⁺Cl⁻ (b) obtidos em pastilhas das amostras puras, com 512 acumulações e uma resolução de 4 cm⁻¹.

Tabela 3. Deslocamentos químicos observados nos espectros de RMN ¹³C de CELAL e de CELAL-SiPy⁺Cl⁻, com suas respectivas atribuições.

Amostra	δ/ppm	Atribuição
CELAL	104,4; 105,4 e 106,1	C ₁
	83,9 e 89,1	C ₄
	62,5 e 65,4	C ₆
20a	71,7; 72,7; 74,5 e 75,2	C _{2,3,5}
CELAL-SiPy ⁺ Cl ⁻	104,5; 105,4 e 106,1	C ₁
	83,9 e 89,2	C ₄
	65,2	C ₆ e C ₄
	75,2; 74,6; 72,7 e 71,7	C _{2,3,5}
	145,4	C _{β,γ}
20b	129,5	C _α
	26,3 e 10,3	C _ε e C _δ , respectivamente
	49; 20 e 14	C _{III} ; C _{II} e C _I dos grupos SiO ₂ (CH ₂) ₃ Cl que não reagiram



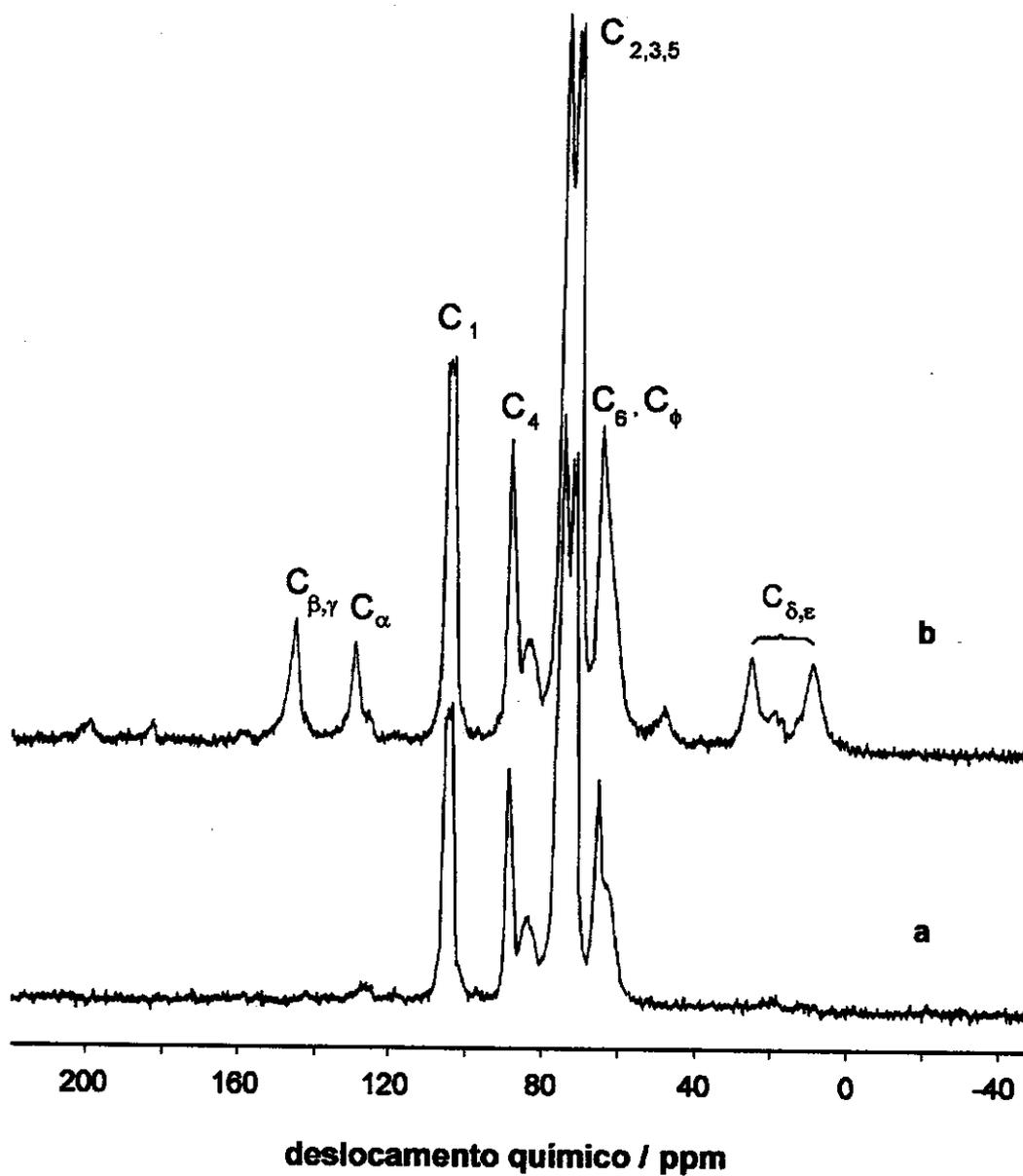


Figura 20 - Espectros de RMN de ^{13}C de sólido de CELAL (a) e CELAL-SiPy⁺Cl⁻ (b), obtidos pela técnica CP-MAS, com frequência de 75 MHz.

Para o CELAL-SiPy⁺Cl⁻, o espectro de RMN de ²⁷Al de sólido, obtido pela técnica de MAS, Figura 21b, mostra picos de alta intensidade a 5,2 e 52 ppm, atribuídos a átomos de alumínio em ambiente octaédrico e tetraédrico, respectivamente. O aumento de intensidade do pico que caracteriza alumínio em ambiente tetraédrico observado no espectro de CELAL-SiPy⁺Cl⁻ em relação ao de CELAL, Figura 21a, pode indicar a formação de ligações Al-O-Si, com átomos de alumínio participando da rede de sílica em posição terminal⁷⁰. Quando a substituição de um átomo de silício tetracoordenado é feita por um alumínio, na ligação Al-O-Si formada, o alumínio é tetraedricamente coordenado⁷⁷. No presente caso porém não deve ocorrer a substituição de átomos de silício por átomos de alumínio devido às condições brandas em que foi realizada a modificação de CELAL com SiPy⁺Cl⁻. A formação de ligações Al-O-Si provavelmente ocorre pela condensação dos grupos silanóis presentes na superfície do SiPy⁺Cl⁻ com grupos hidroxilas dos íons alumínio hidrolisados, com o alumínio mudando sua coordenação de octaédrica para tetraédrica. Segundo Lartiges e colaboradores⁷⁸ é geralmente aceito que sítios de aluminossilicatos são formados pela condensação dos grupos silanóis presentes na superfície da sílica com os grupos hidroxilas dos íons alumínio hidrolisados.

A Figura 22 mostra o espectro de RMN de ²⁹Si de sólido, obtido pela técnica de CPMAS, de uma amostra de CELAL-SiPy⁺Cl⁻. Os picos observados são atribuídos ao silício (em negrito) nos seguintes ambientes: b) **R-Si(OH)(OSi≡)₂** -58 ppm; c) **RSi(OSi≡)₃** -68 ppm; d) **Si(OSi≡)₃OH** -101 ppm; e) **Si(OSi≡)₄** -110 ppm e o sinal de pequena intensidade em -49 ppm (a) é atribuído a **R-Si(OH)(OR')(OSi≡)²³⁻²⁵**, onde o R' deve ser parte do esqueleto de celulose, uma vez que este sinal não aparece no espectro do SiPy⁺Cl⁻ puro. O sinal, parecendo um "ombro", a -83 ppm (f) pode ser atribuído a **Si(OSi≡)₂(OAl)(OH)⁷⁸**, o que está de acordo com a idéia de ter átomos de alumínio participando da rede de sílica. O outro pequeno sinal a -92 ppm (g) pode ser atribuído a **Si(OSi≡)₂(OH)₂⁷⁸**.

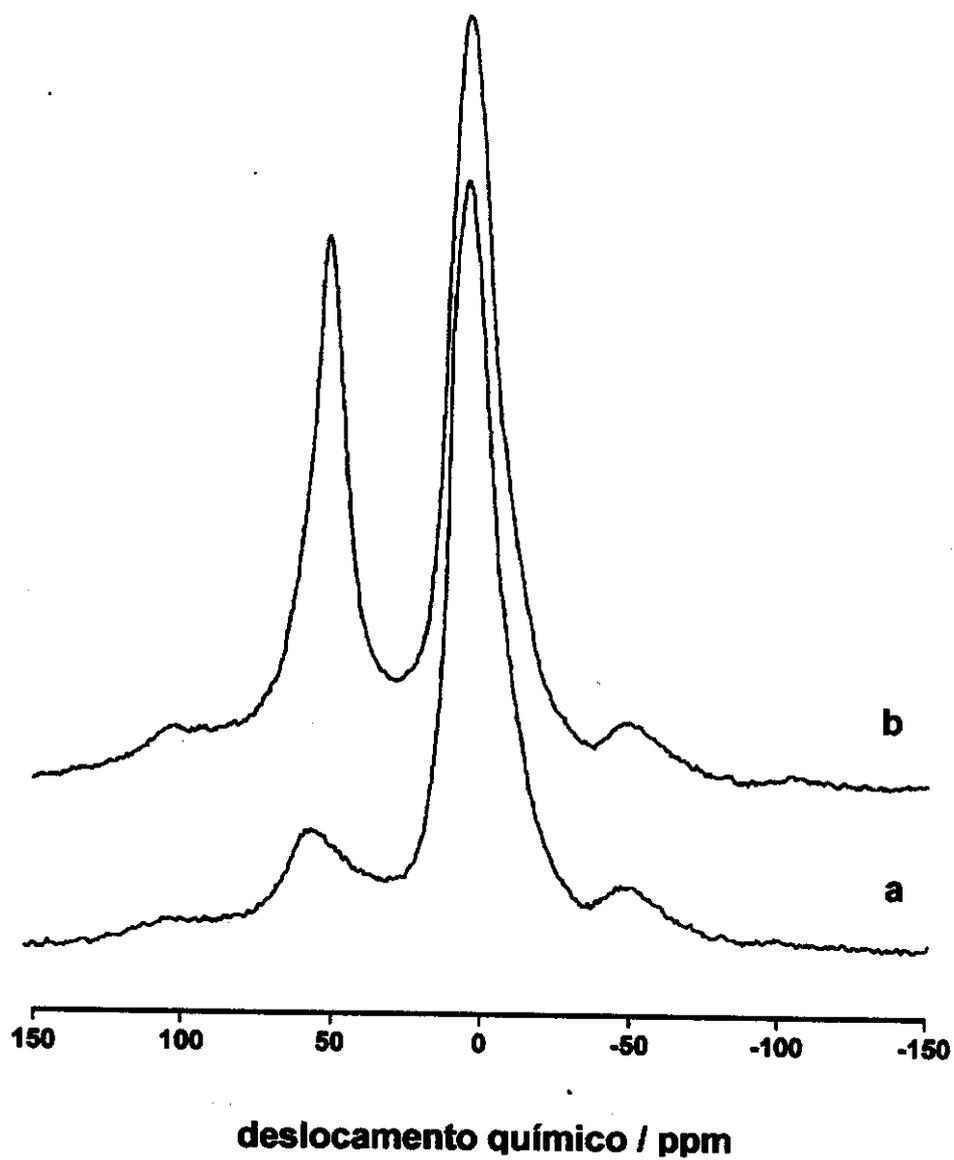


Figura 21 - Espectros de RMN de ^{27}Al de sólido de CELAL (a) e CELAL-SiPy⁺Cr (b), obtidos pela técnica MAS, com frequência de 78 MHz.

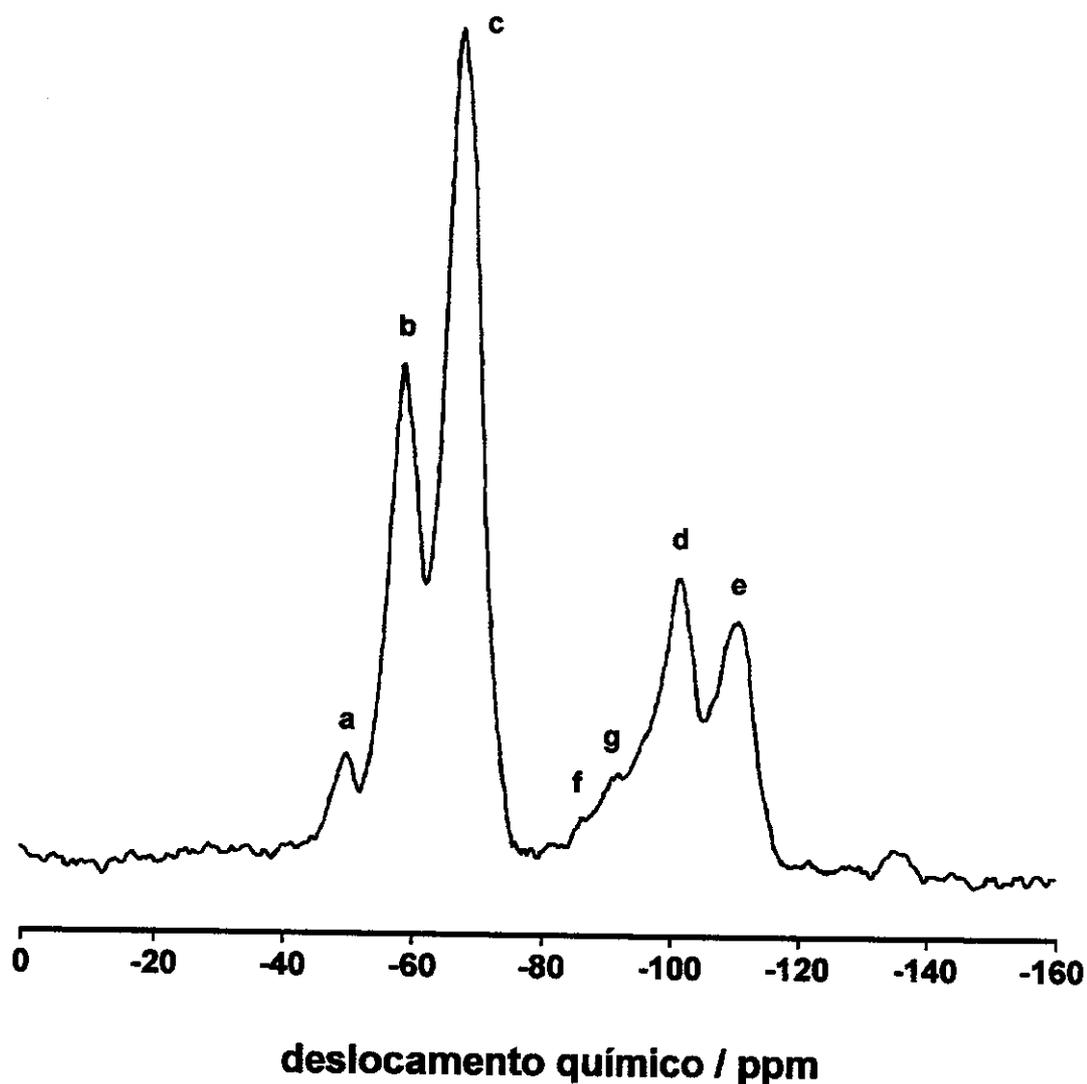


Figura 22 - Espectro de RMN de ^{29}Si de sólido de $\text{CELAL-SiPy}^+\text{Cl}^-$, obtido pela técnica CP-MAS, com frequência de 60 MHz. Picos: a) $\text{R-Si(OH)(OR')(\text{OSi}\equiv)}$; b)

R-Si(OH)(OSi≡)₂; c) RSi(OSi≡)₃; d) Si(OSi≡)₃OH; e) Si(OSi≡)₄; f) Si(OSi≡)₂(OAl)(OH); g) Si(OSi≡)₂(OH)₂.

A Figura 23 mostra a imagem de microscopia eletrônica de varredura para CELAL-SiPy⁺Cl⁻ (a) e a correspondente imagem de EDS para o átomo de silício (b). Na modificação de CELAL com o SiPy⁺Cl⁻, pode ser observado através do mapeamento de silício que, dentro da ampliação utilizada (1000 vezes), que estes átomos estão bem dispersos pela superfície de CELAL. A linha de emissão de Si aparece a 1,754 keV⁷⁴.

Como no caso da sílica, para verificar a utilidade deste material como adsorvente de íons metálicos de soluções etanólicas, as isotermas de adsorção de Cu(II), Zn(II) e Fe(III) sobre a superfície de CELAL-SiPy⁺Cl⁻ foram estudadas. As isotermas de adsorção para CuCl₂ e ZnCl₂ são mostradas na Figura 24a e para FeCl₃ na Figura 24b. Neste caso também os íons metálicos junto com os ânions são adsorvidos sobre a superfície como ânions complexos MCl_z + _m⁻. A natureza das espécies adsorvidas como complexos aniônicos também foi confirmada através dos espectros de espalhamento Raman mostrados na Figura 25, a qual mostra os espectros da matriz de CELAL-SiPy⁺Cl⁻ (a) e desta com os íons Zn(II) (b) e de Fe(III) (c) adsorvidos sobre sua superfície. Os espectros b e c mostram, respectivamente, um pico em 276 cm⁻¹ e em 331 cm⁻¹ (picos marcados com asteriscos), os quais, conforme já mencionado, são atribuídos ao modo de estiramento A₁ M-Cl das espécies tetraédricas ZnCl₄²⁻ e FeCl₄⁻ ^{54,55}.

Como para o caso da matriz de Si-SiPy⁺Cl⁻ aqui também os haletos metálicos devem ser adsorvidos das soluções etanólicas como espécies neutras pela formação de complexos aniônicos na superfície de acordo com a reação:



A Tabela 4 mostra os valores das capacidades de adsorção para o Cu(II) e Zn(II), o quais são adsorvidos como espécies complexas MCl₄²⁻ e para o Fe(III) que é adsorvido como FeCl₄⁻, e também os valores médios dos coeficientes de



a



b

Figura 23 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da CELAL-SiPy⁺Cl⁻ (a) e a correspondente imagem de EDS para o silício (b). A ampliação utilizada foi de 1000 vezes.

afinidade, $\log K$, para cada metal. Os gráficos de $\log K$ contra χ_M são mostrados na Figura 26. Pelos valores de capacidade de adsorção novamente fica evidente que a quantidade de espécie complexa adsorvida depende da magnitude da carga. Quanto à afinidade pode ser observado que os valores médios dos coeficientes, isto é, quando $\chi_M = 0,5$, que a afinidade segue a seguinte ordem: Fe > Zn > Cu, embora os valores não difiram tão significativamente. As afinidades observadas destes complexos metálicos pela fase sólida indicam que este material também é apropriado para processos de adsorção e até melhor que o material Si-SiPy⁺Cl⁻ uma vez que apresenta uma maior capacidade de troca e maior capacidade de adsorção para os metais Cu, Zn e Fe.

Tabela 4. Adsorção de MCl_x por CELAL-SiPy⁺Cl⁻ de uma solução etanólica a 298 K.

Metal	$10^3 N_f^s / \text{mol g}^{-1}$	$\log K$
Cu	0,31	1,8
Zn	0,32	2,0
Fe	0,79	2,7

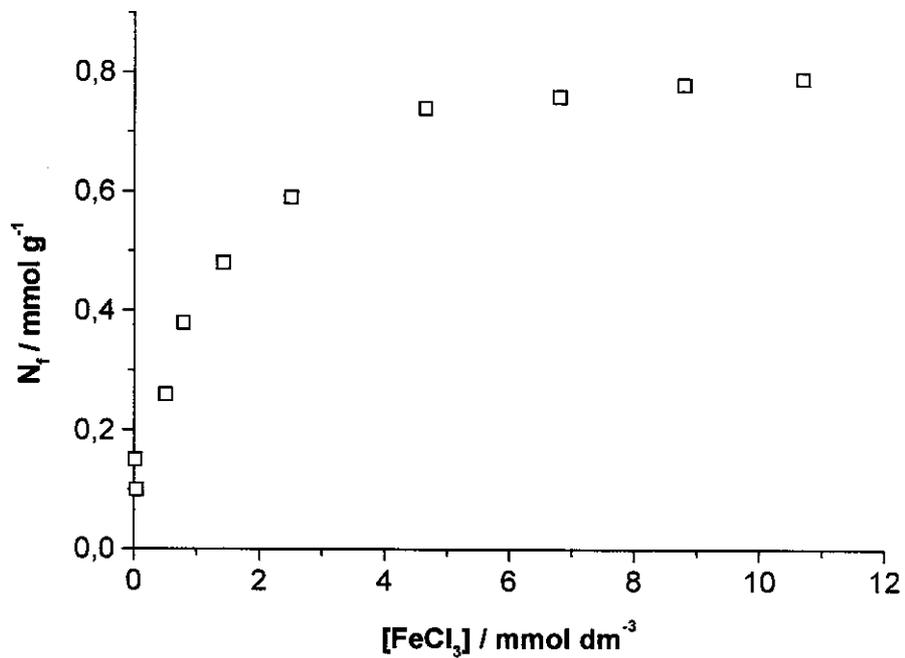
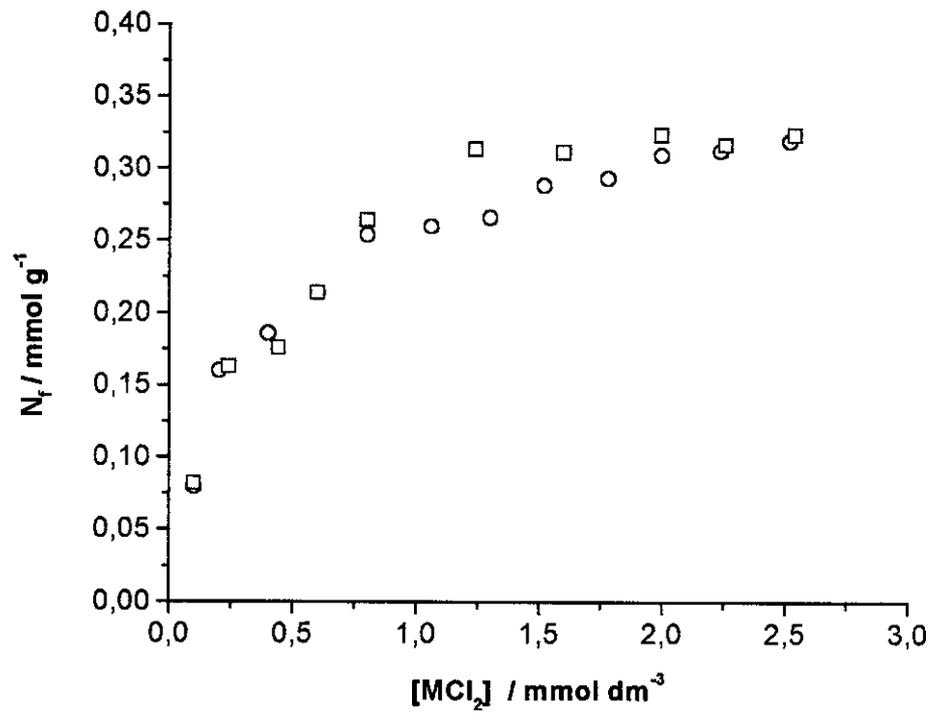


Figura 24 - Isotermas de adsorção dos íons Cu^{2+} (O) e Zn^{2+} (□) (a) e de Fe^{3+} (b) sobre a superfície de CELAL-SiPy⁺Cl⁻, em solução etanólica a 298 K.

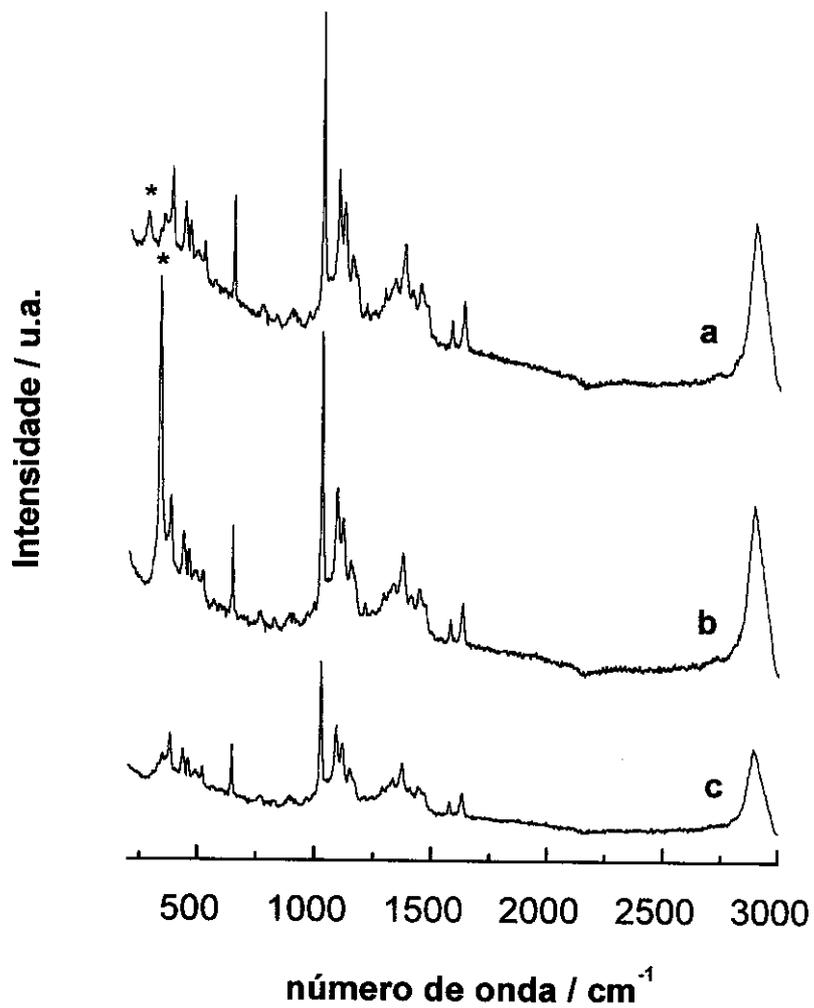


Figura 25 - Espectros Raman de CELAL-SiPy⁺Cl⁻ (a) e de CELAL-SiPy⁺Cl⁻ com Fe (b) e com Zn (c), obtidos em pastilhas das amostras puras, com 512 varredura para (a) e 128 acumulações para (b) e (c), e com uma resolução de 4 cm⁻¹ para todos.

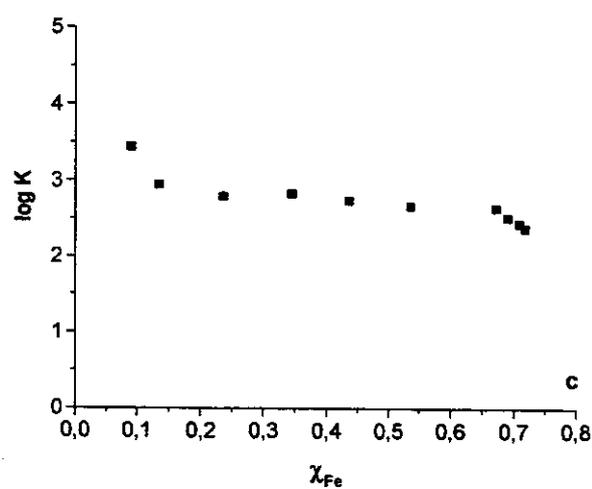
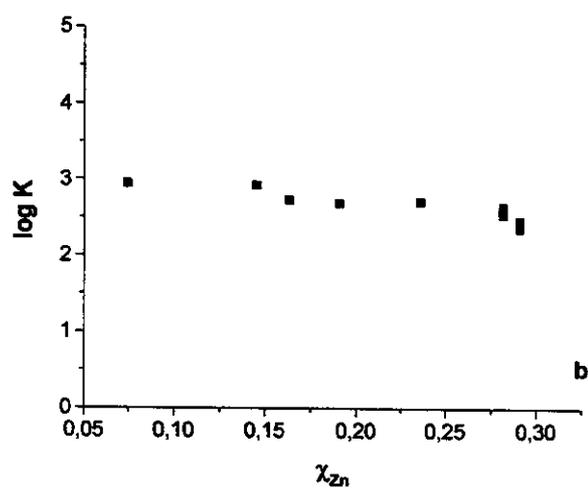
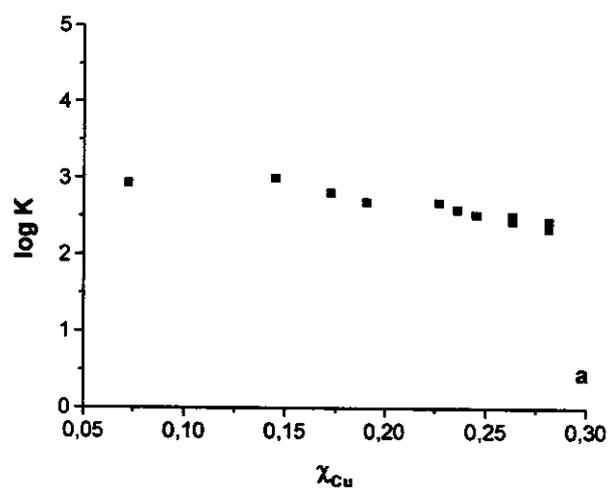


Figura 26 - Gráficos de log K contra χ_M : (a) $CuCl_2$, (b) $ZnCl_2$ e (c) $FeCl_3$.

IV.4. Modificação da superfície do grafite com SiPy⁺Cl⁻

Muitos procedimentos diferentes são utilizados para ligar substâncias redox à superfície de eletrodos. Num método introduzido por Oyama e Anson, o eletrodo é recoberto com um filme de um polímero de troca iônica, no qual podem ser ligados, eletrostaticamente, íons redox ativos altamente carregados como hexacloridrato e ferrocianeto, os quais podem ser utilizados para eletrocatalise⁷⁹.

A modificação da superfície do grafite com um filme do polímero trocador aniônico SiPy⁺Cl⁻ foi feita utilizando uma barra de grafite conforme descrito na parte experimental item III.7.1.1. A confirmação da formação do filme sobre a barra de grafite foi feita através da espectroscopia na região do infravermelho, utilizando a técnica de reflectância total atenuada. Para a obtenção do espectro o grafite em pó foi modificado com o polímero SiPy⁺Cl⁻ de uma maneira semelhante àquelas da modificação das superfícies da sílica e da celulose, descritas nos itens III.3 e III.4. A Figura 27 mostra os espectros de SiPy⁺Cl⁻ (a) e do grafite recoberto com um filme de SiPy⁺Cl⁻ (b). Nestes espectros são observadas as duas bandas em 1635 e 1486 cm⁻¹, que são atribuídas aos modos vibracionais do anel piridínio^{26,46}, e a banda atribuída ao modo de estiramento assimétrico do grupo Si-O-Si aparece em 1132 e 1047 cm⁻¹ para o SiPy⁺Cl⁻ (a) e para o grafite recoberto com SiPy⁺Cl⁻ (b), respectivamente^{44,45}.

IV.4.1. Eletrodo para a determinação de vitamina C

Aproveitando a capacidade de formação de filme do polímero de 3-n-propilpiridínio sobre o grafite e, já tendo conhecimento que os íons cloreto do polímero podem ser trocados pelo ânion hexacianoferrato³¹, o qual catalisa a oxidação do ácido ascórbico⁷⁹⁻⁸¹, resolvemos verificar a possibilidade de construção um sensor para ácido ascórbico a partir da formação de um filme de SiPy⁺Cl⁻ em uma das extremidade de uma barra de grafite e sobre este adsorver o ânion hexacianoferrato. Por causa de sua importância nos processos bioquímicos e biomédicos, o ácido L-ascórbico e a sua oxidação eletroquímica têm atraído um

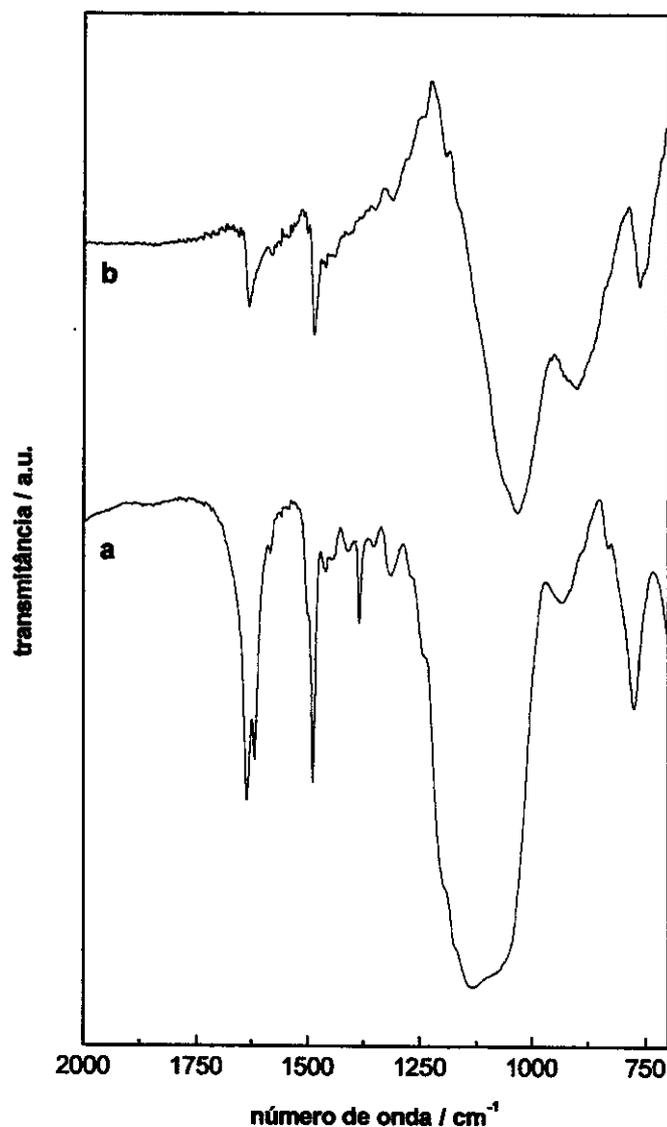


Figura 27 - Espectros na região do infravermelho de SiPy^+Cl^- obtido de uma pastilha de KBr (2% em massa), com 200 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} (a) e do grafite recoberto com um filme de SiPy^+Cl^- , obtido de uma amostra pura pela técnica de reflectância total atenuada, com 400 varreduras e uma resolução de 4 cm^{-1} (b).

interesse considerável na eletrocatalise e no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. Embora o ácido ascórbico apresente um potencial relativamente baixo ($E^{\circ} = 54 \text{ mV}$), a sua oxidação eletroquímica em eletrodos metálicos e de carbono ocorre em altos sobrepotenciais, sofrendo portanto a interferência de outras espécies oxidáveis, existentes em amostras biológicas⁸². A utilização de eletrodos quimicamente modificados tem possibilitado eletrooxidar o ácido ascórbico em potenciais consideravelmente mais baixos em relação aos eletrodos não modificados^{79,81,83}. O desenvolvimento de sensores para monitorar a concentração de ácido ascórbico em vários processos bioquímicos e/ou biológicos levou a uma grande variedade de eletrodos de carbono, tais como de pasta de carbono^{31,81,84-87}, de fibra de carbono⁸⁸, de carbono vítreo^{89,90}, de filme fino de carbono⁸² e vários outros eletrodos modificados, como eletrodos recobertos com polímeros^{79,83,91-95}.

A reação de oxidação do ácido ascórbico ocorre segundo um processo eletroquímico-químico (uma reação de transferência de elétrons seguida de um processo de hidratação), no qual o ácido é oxidado irreversivelmente a ácido desidroascórbico seguido de uma reação de hidratação, levando à formação de ácido desidroascórbico hidratado^{96,97}.

IV.4.1.1. Características do eletrodo

Nas Figura 28, 29 e 30 são apresentadas as imagens de Microscopia de Força Atômica para o eletrodos de grafite, grafi/SiPy⁺Cl⁻ e de grafi/SiPy/HCF, respectivamente. A superfície do grafite é muito rugosa. Depois da formação do filme de SiPy⁺Cl⁻, nós podemos observar uma superfície menos rugosa mas com a presença de alguns aglomerados de dimensões diferentes, os quais devem ser formados durante a secagem devido à alta tensão superficial da água. Quando este filme é imerso em uma solução aquosa de ferrocianeto estes aglomerados desaparecem, provavelmente devido à sua reorganização sobre a superfície, tomando-a menos rugosa conforme mostra a Figura 30.

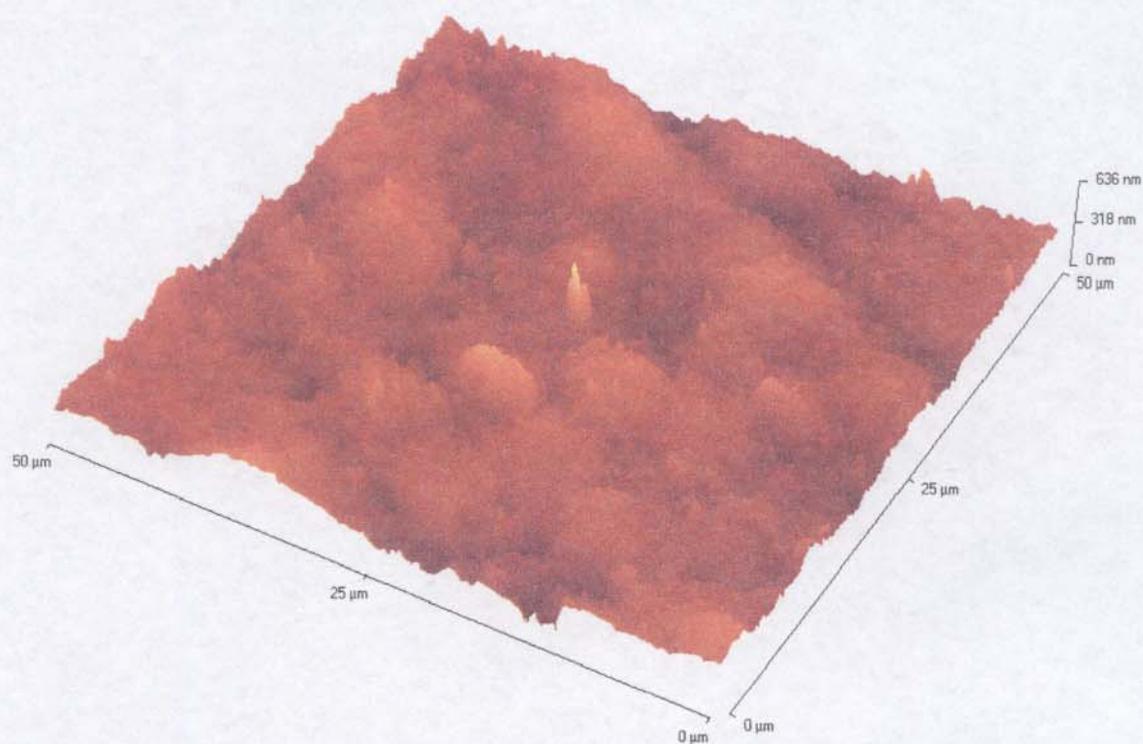


Figura 28 - Imagem de microscopia de força atômica para o eletrodo de grafite

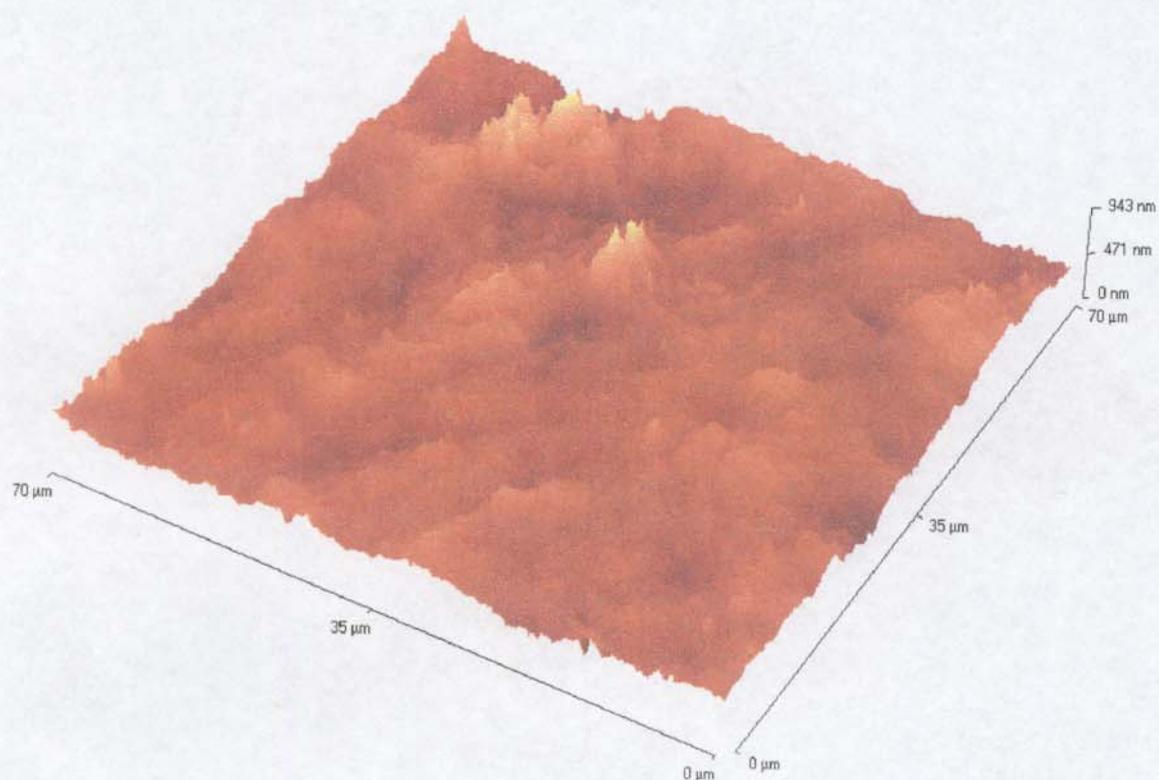


Figura 29 - Imagem de microscopia de força atômica para o eletrodo de grafi/SiPy⁺Cl⁻.

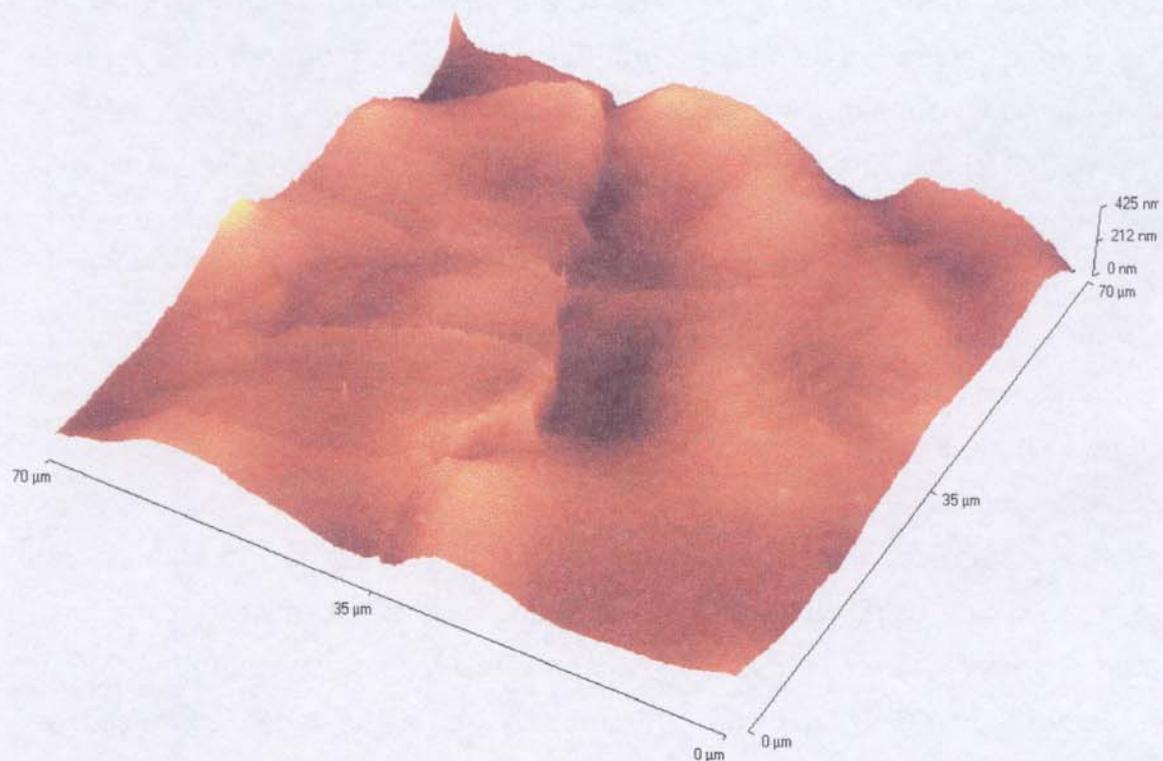


Figura 30 - Imagem de microscopia de força atômica para o eletrodo grafi/SiPy/HCF.

IV.4.1.2. Estudos de voltametria cíclica

A Figura 31 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos, em solução de KCl $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, pH 5,5 e velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} , para os eletrodos de grafite, de grafite recoberto com um filme de SiPy^+Cl^- , grafi/ SiPy^+Cl^- , e aquele onde o íon cloreto do filme de SiPy^+Cl^- foi trocado pelo ânion hexacianoferrato, grafi/ SiPy/HCF . Foi realizada a varredura do potencial entre -0,2 e 0,5 V. Para os eletrodos de grafite e grafi/ SiPy^+Cl^- nenhum par redox nesta faixa de potencial foi observado (curvas a e b, respectivamente). Quando o eletrodo grafi/ SiPy/HCF foi utilizado, no qual o íon hexacianoferrato é ligado à superfície do eletrodo por interação eletrostática, o voltamograma apresentou um par de picos redox bem definidos num potencial médio $E_m = 0,14 \pm 0,01 \text{ V vs ECS}$ [$E_m = (E_{pa} + E_{pc})/2$, onde E_{pa} e E_{pc} são os potenciais de pico anódico e catódico, respectivamente] (curva c). Integrando a área sob as curvas anódica e catódica e considerando que a área geométrica do eletrodo é $0,5 \text{ cm}^2$, a quantidade de íon ferrocianeto estimada é de $\sim 2 \times 10^{-5} \text{ mmol cm}^{-2}$.

A estabilidade do eletrodo foi verificada medindo-se os valores das correntes anódica e catódica em função do número de ciclos realizados, na faixa de potencial entre -0,2 e 0,5 V vs ECS, a uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} em solução de KCl $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (Figura 32). As intensidades dos picos de corrente anódica e catódica não apresentaram nenhum decréscimo significativo resultante da lixiviação de espécies eletroativas do eletrodo para a fase de solução ao fim de 60 ciclos redox. A explicação para tal grau de aderência sobre a superfície está presumivelmente relacionada com a forte interação eletrostática entre o ânion hexacianoferrato e o íon piridínio imobilizado na fase sólida. Uma dependência mais linear da corrente de pico com a velocidade de varredura do que com a raiz quadrada da velocidade de varredura, observada para velocidades de até 100 mV s^{-1} , Figura 33, sugere também uma forte adsorção da espécie eletroativa sobre a superfície do eletrodo e que a transferência eletrônica é muito eficiente^{98,99}.

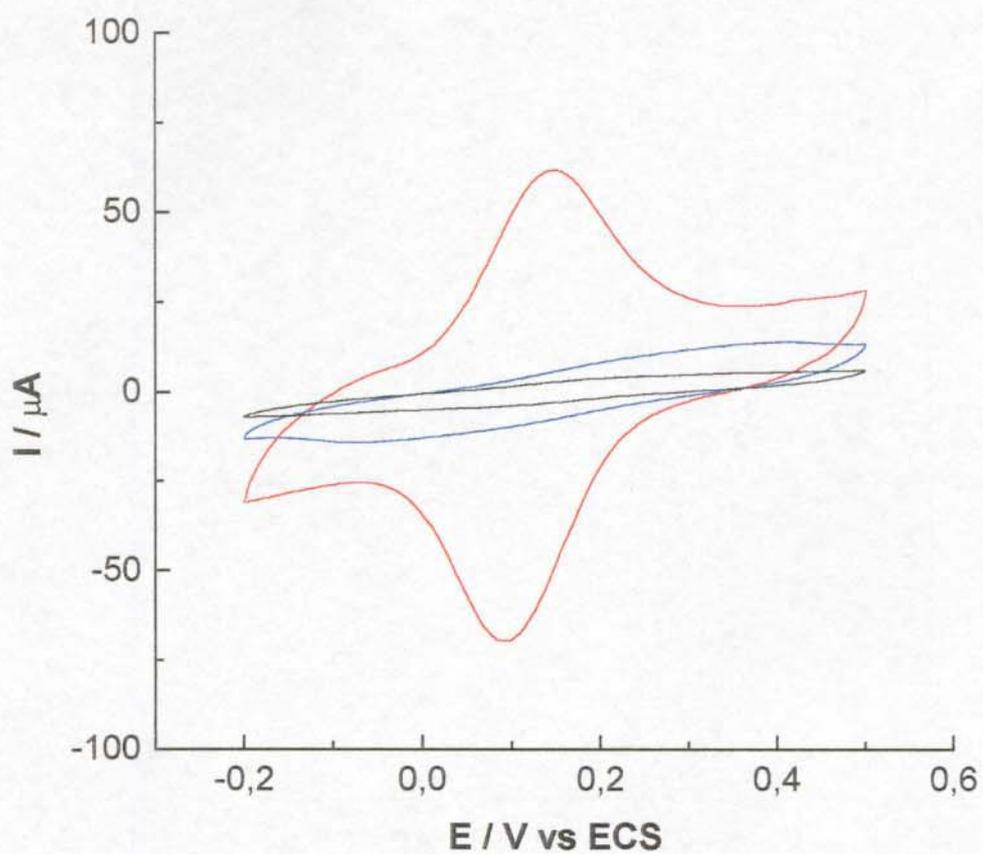


Figura 31 - Curvas de voltametria cíclica obtidas com os eletrodos de (—) grafite, (—) grafi/SiPy⁺Cl⁻ e (—) grafi/SiPy/HCF, utilizando solução de KCl 0,1 mol dm⁻³ como eletrólito e uma velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹.

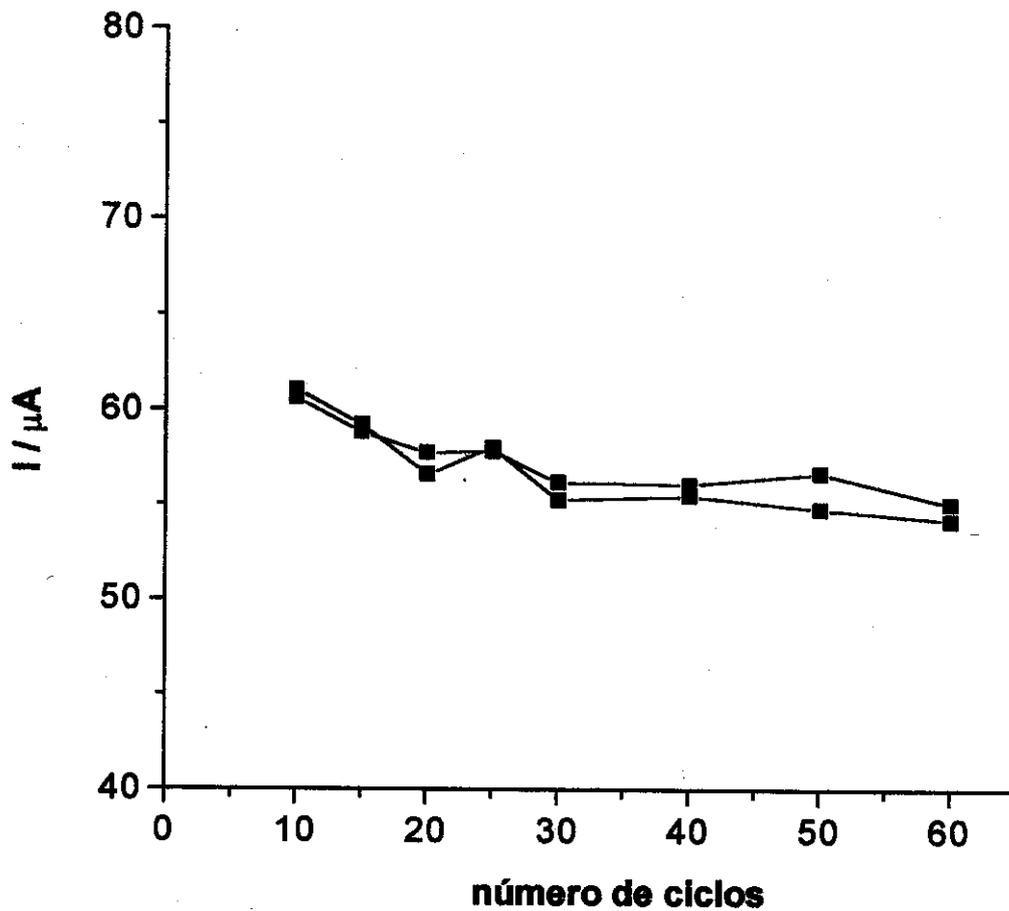


Figura 32 - Correntes de pico para grafite/SiPy/HCF como uma função do número de ciclos redox. (■) corrente de pico catódica, (■) corrente de pico anódica, usando solução de KCl $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ como eletrólito e uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} .

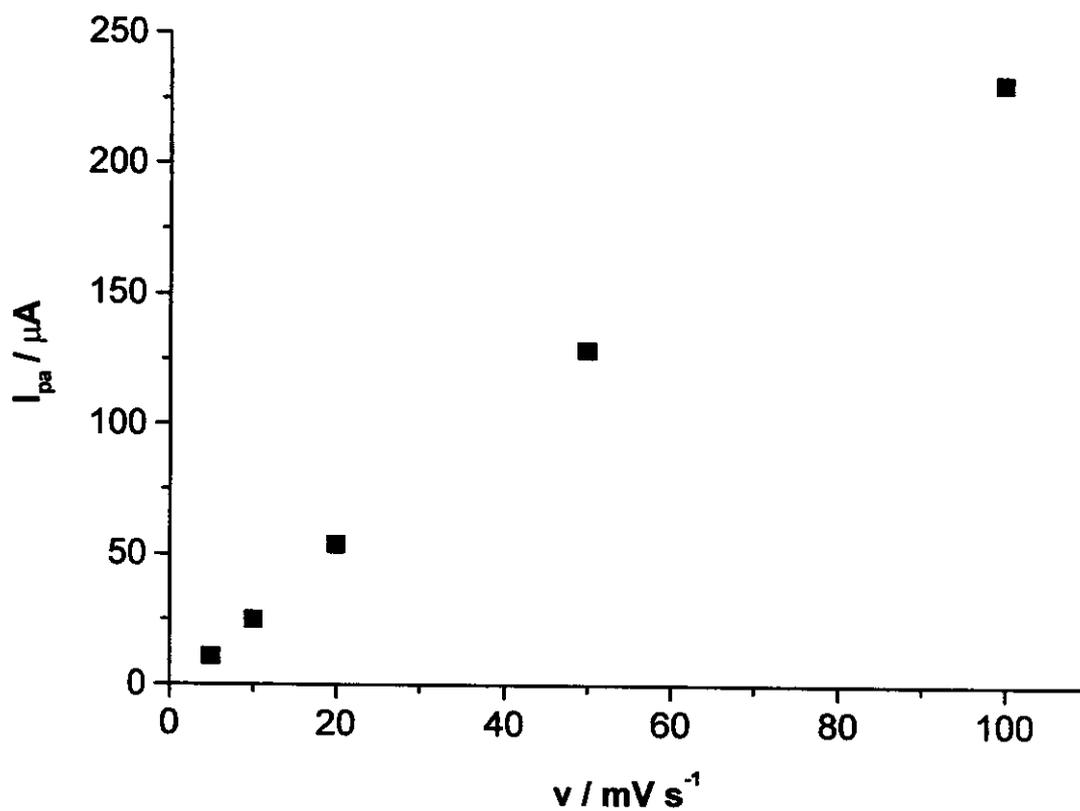


Figura 33 - Dependência da corrente de pico anódica (I_{pa}) com a velocidade de varredura obtida para o eletrodo grafi/SiPy/HCF, usando KCl $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ como eletrólito.

A Figura 34 mostra a influência do pH da solução sobre o E_m . Entre os pH 4,5 e 6,5 o E_m permaneceu aproximadamente constante e para valores de pH menores de 4,5 o potencial foi deslocado para valores mais positivos, mostrando que houve uma estabilização da forma reduzida. Uma explicação para tal comportamento está presumivelmente relacionado com a tendência do íon hexacianoferrato em formar um par iônico estável com H^+ cuja constante de associação¹⁰⁰ é $\log K_a = 4,28$. Um aumento no potencial médio assim já foi observado para um eletrodo de $SiO_2/TiO_2/[Fe(CN)_6]^{4-}$ onde o hexacianoferrato é fortemente adsorvido sobre a superfície de óxido de titânio, $\equiv TiOH_2^+ [Fe(CN)_6]^{4-}$ (onde $\equiv TiOH_2^+$ representa o óxido de titânio (IV) protonado enxertado na superfície da sílica gel), por meio de interação eletrostática¹⁰¹.

IV.4.1.3. Oxidação do ácido ascórbico

A Figura 35 mostra a oxidação do ácido ascórbico sobre a superfície do eletrodo grafi/SiPy/HCF. A curva de voltametria cíclica na presença de solução 0,1 mol dm^{-3} de ácido ascórbico (pH 5,5) mostra um considerável aumento na corrente de pico anódico do eletrodo em 0,17 V (curva c) em comparação com a corrente de pico na ausência do ácido (curva b). Para o eletrodo de grafi/SiPy⁺Cl⁻ (curva a) nenhuma corrente foi observada quando da adição de uma solução 0,1 mol dm^{-3} de ácido ascórbico (pH 5,5).

O mecanismo das reações de oxidação do ácido na interface sólido-solução pode ser descrito pelas seguintes equações:



onde H_2AA é o ácido ascórbico e AA é o ácido desidroascórbico.

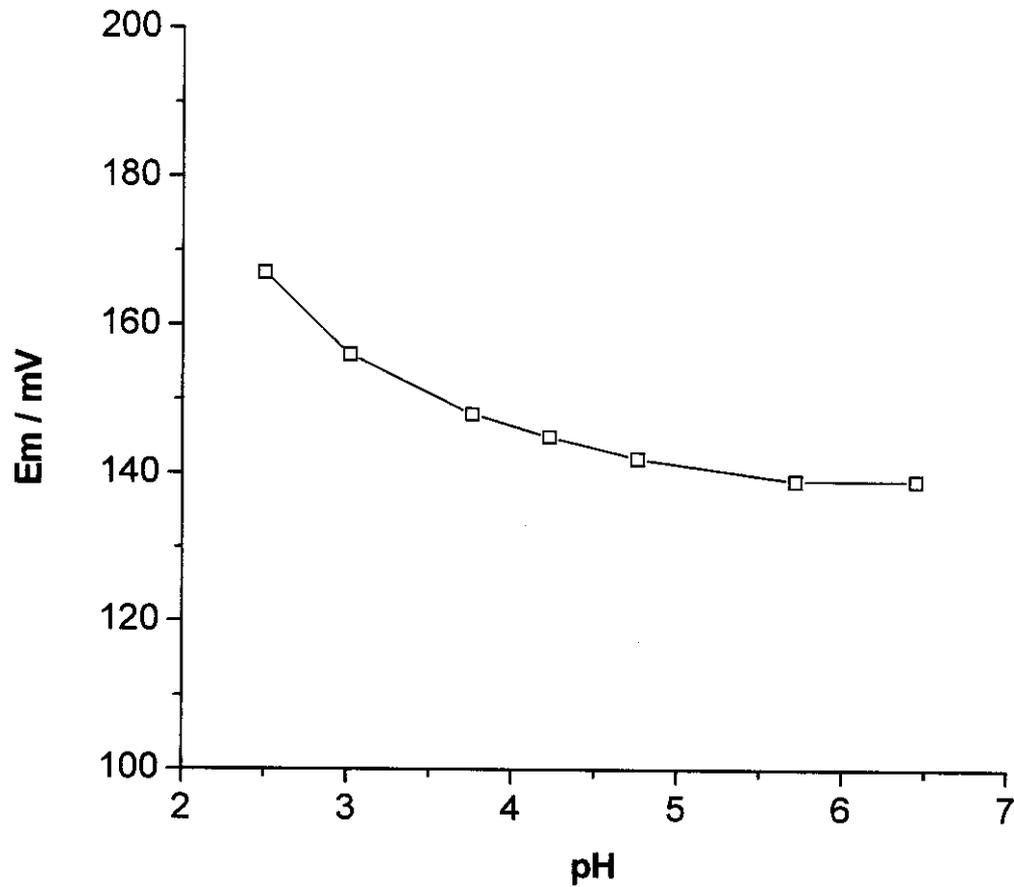


Figura 34 - Influência do pH sobre o potencial médio, E_m , para o grafi/SiPy/HCF, usando solução de KCl $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ como eletrólito e uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . Os valores de pH foram acertados com H_2SO_4 e NaOH.

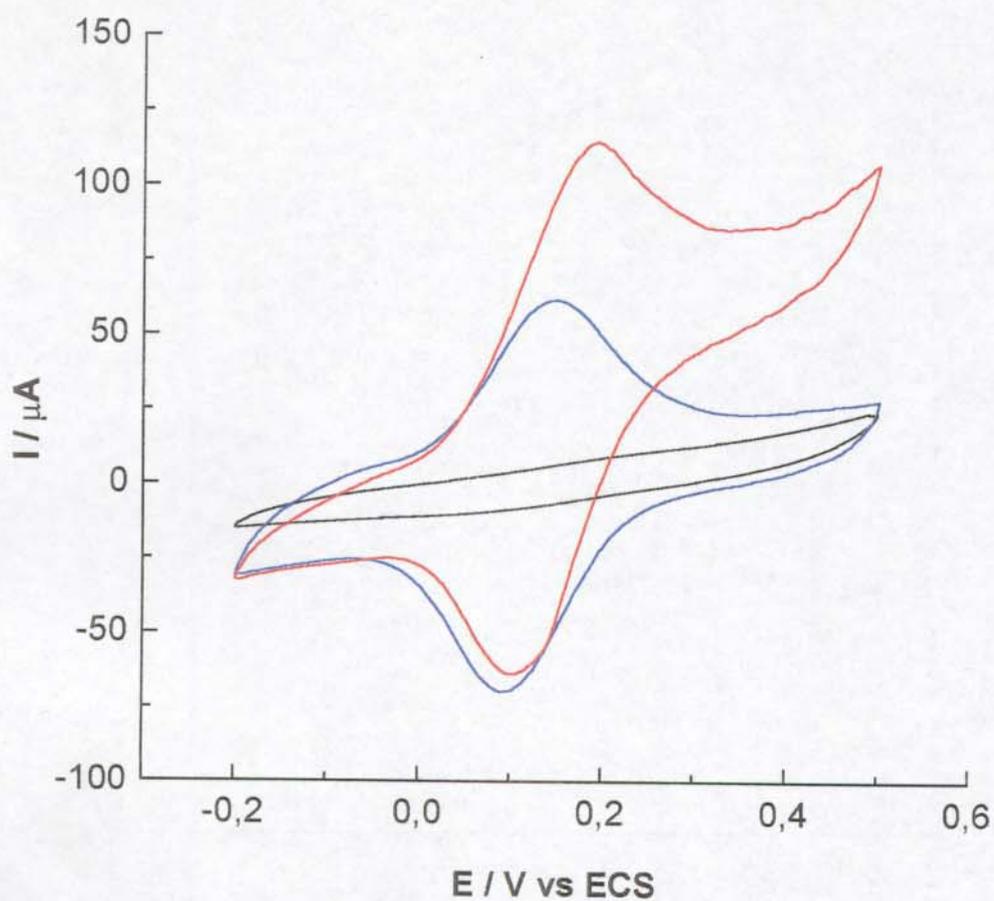


Figura 35 - Curvas de voltametria cíclica para o eletrodo grafi/SiPy⁺Cl⁻ na presença da solução de ácido ascórbico $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ (—) e para o eletrodo grafi/SiPy/HCF na ausência de ácido ascórbico (—) e na presença da solução de ácido ascórbico $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ (—), usando solução de KCl $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ como eletrólito e uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} .

No eletrodo acontece a oxidação do ferro (II) para ferro (III) e esta espécie oxidada então reage com o ácido ascórbico, na interface eletrodo-solução, ocorrendo a oxidação deste a ácido desidroascórbico e a restauração da forma reduzida da espécie eletroativa.

IV.4.1.4. Medidas de cronoamperometria

Na técnica de cronoamperometria a dependência da corrente é medida em função do tempo. A cronoamperometria a potencial constante é uma técnica onde a medida da corrente que flui através do eletrodo de trabalho é monitorada em função do tempo, a um potencial fixo onde ocorre a reação redox do substrato de interesse. Se a corrente observada apresentar uma correlação linear com a concentração do substrato, tal eletrodo pode ser utilizado como um sensor amperométrico.

A Figura 36A mostra o curva amperométrica obtida pela adição do ácido ascórbico em uma cela eletroquímica num potencial fixo de 0,2 V. Este potencial foi escolhido depois de realizado um estudo para se determinar o potencial a ser aplicado de modo a obter uma melhor resposta de corrente de oxidação do ácido. É interessante notar que o tempo de resposta é muito rápido e não existe nenhuma indicação de que o produto está sendo adsorvido sobre a superfície do eletrodo durante o experimento. Se não fosse assim, ele poderia interferir na resposta do eletrodo, suprimindo o sinal. A Figura 36B mostra o gráfico da corrente de pico contra as concentrações de ácido ascórbico. Uma correlação linear para as concentrações entre $0,25 \times 10^{-4}$ e $2,5 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³ de ácido ascórbico é observada com um limite de detecção de $0,25 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³, indicando que este eletrodo tem um potencial uso como sensor para ácido ascórbico.

IV.4.1.5. Determinação de ácido ascórbico em amostras reais

Os resultados das análises de vitamina C em tabletes e sucos, uma média de cinco determinações, usando o eletrodo são apresentados na Tabela 5. Os valores encontrados são comparados com aqueles obtidos pelo método padrão para determinar ácido ascórbico usando o reagente 2,6-diclorofenolindofenol (dPIP).

Pe los estudos realizados observa-se que o eletrodo é estável sob as condições de operação. Os resultados obtidos usando o presente eletrodo são muito bons considerando que outras espécies químicas que poderiam estar presentes, especialmente nos sucos processados, não interferem nos resultados. Os resultados das medidas amperométricas encontram-se com nível de confiança de 95%. As vantagens em usar este eletrodo são principalmente a facilidade com ele é preparado e regenerado e também o pouco tempo de consumo que é gasto no procedimento analítico. O eletrodo apresentou um limite de detecção de $0,25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

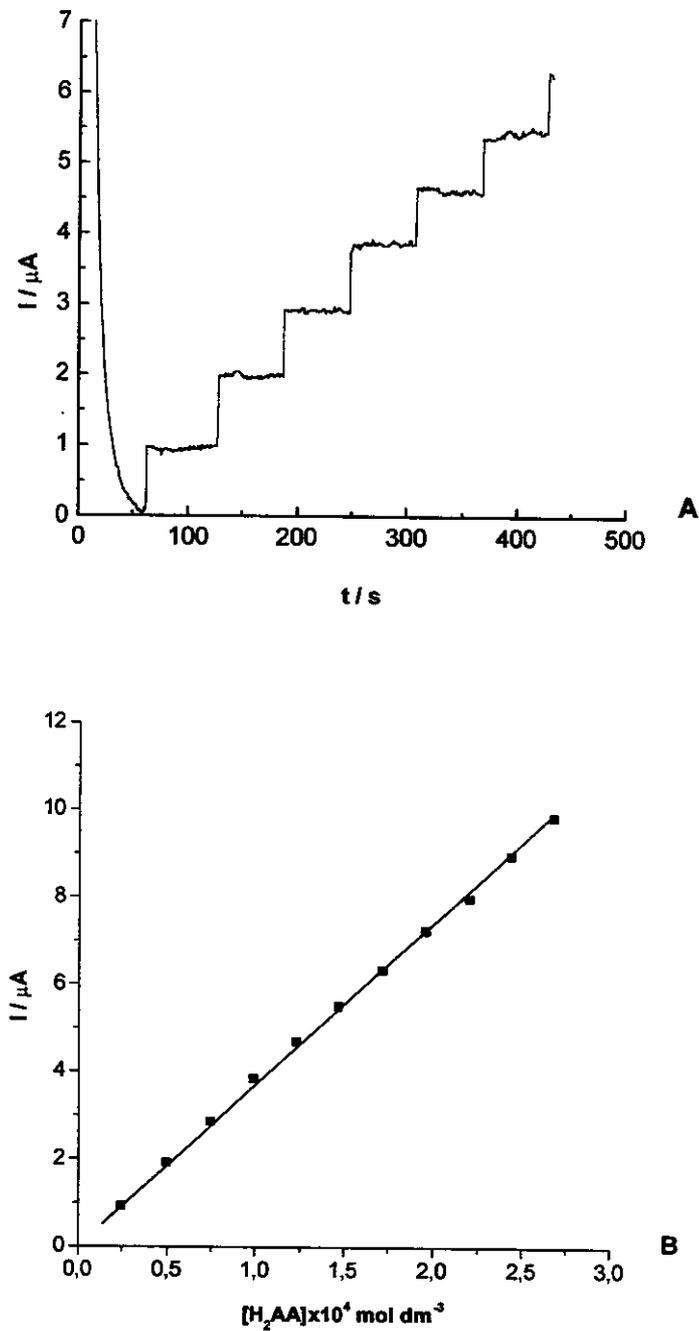


Figura 36 - Estudos de cronoamperometria para o grafi/SiPy/HCF: cronoamperograma obtido pela adiç3o sucessiva de $50 \mu\text{dm}^3$ de soluç3o de 3cido asc3rbico $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, usando soluç3o de KCl $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ como eletr3lito, num potencial fixo de 200 mV e em pH 5,5 (A) e gr3fico da corrente de pico an3dica I_{pa} contra a concentraç3o de 3cido asc3rbico (B).

Tabela 5. Resultados comparativos da quantidade de vitamina C em tabletes e em sucos processados de diferentes fornecedores, determinados por titulação e amperometria.

amostras	quantidade declarada /g	Titulação com		Amperometria		erro relativo %	CV %
		dpip	/g	(Δ)	/g		
tablete A	1,0 ^a	1,002 \pm 0,001		1,02 \pm 0,02		1,8	1,8
tablete B	1,0 ^a	0,996 \pm 0,001		1,04 \pm 0,02		4,4	1,4
tablete C	1,0 ^a	1,003 \pm 0,002		1,08 \pm 0,03		7,1	2,3
suco A	-	0,342 \pm 0,003 ^b		0,36 \pm 0,01		5,3	1,9
suco B	-	0,235 \pm 0,002 ^b		0,25 \pm 0,01		6,4	3,8

^a massa do tablete 4g; ^b por litro de suco; (Δ) os valores representam a média de cinco (n=5) determinações por amostra com um nível de confiança de 95%.

IV.4.2. Eletrodo para a determinação de sacarina

O eletrodo grafi/SiPy⁺Cl⁻ foi usado novamente com a intenção de aproveitar a propriedade de trocador aniônico do SiPy⁺Cl⁻ visando a possibilidade de construção de um eletrodo íon seletivo para ser aplicado na determinação de sacarina em adoçantes artificiais. A resposta do eletrodo seria baseada na formação do par iônico entre o ânion sacarinato e o cátion 3-n-propilpiridínio do polímero de silsesquioxano SiPy⁺Cl⁻, Figura 37.

A sacarina, um adoçante artificial largamente usado, é cerca de 500 vezes mais doce do que a sacarose¹⁰² e não possui nenhum valor calórico. Ela é comercializada como um adoçante de mesa, bem como adicionado a muitos produtos dietéticos os quais são largamente consumidos pelos humanos que sofrem de diabetes, engajados nos programas de controle de peso e de prevenção da obesidade. O "Joint FAOWHO Expert Committee on Food Additives and Contaminants (JEFCA)" avaliou o uso seguro de sacarina e estabeleceu um valor de ingestão diária aceitável para seus sais de cálcio, sódio e potássio de 0-5 mg/kg por peso corpóreo¹⁰³.

Diversos procedimentos analíticos para a determinação da sacarina são descritos na literatura, tais como gravimetria¹⁰⁴, polarografia¹⁰⁵, potenciometria¹⁰⁶⁻¹¹⁰, espectrofotometria na região do visível¹¹¹⁻¹¹⁹, espectroscopia na região do infravermelho¹²⁰, e métodos cromatográficos tais como TLC¹²¹, GLC¹²²⁻¹²⁴ e HPLC¹²⁵⁻¹²⁸. Entretanto, alguns deles consomem muito tempo ou requerem equipamentos muito caros e conseqüentemente não são apropriados para análises de rotina.

Para o desenvolvimento do método potenciométrico usando o eletrodo íon seletivo de grafite recoberto com um filme de SiPy⁺Cl⁻, alguns parâmetros analíticos, tais como estabilidade da membrana do eletrodo, tempo de resposta, tempo de vida, dependência do potencial em função da concentração de sacarina e do pH do meio foram estudados. A seletividade e o limite de determinação do eletrodo foram avaliados.

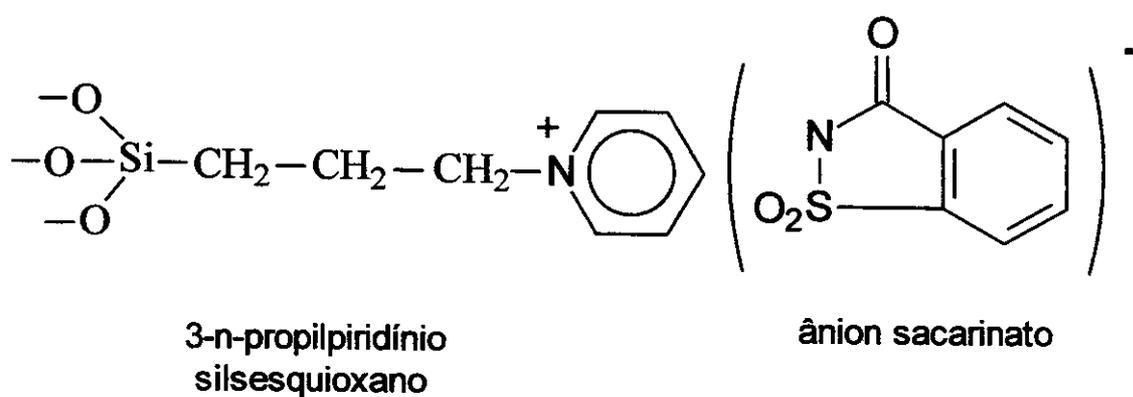


Figura 37 - Representação esquemática do par iônico entre o cátion 3-n-propilpiridínio silsesquioxano e o ânion sacarinato.

O efeito da concentração hidrogeniônica, na faixa de pH de 2 a 7,5 sobre a resposta do eletrodo para concentrações de sacarina de $1,0 \times 10^{-4}$, $5,0 \times 10^{-4}$ e $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ foram avaliados. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 38. Em cada caso, o potencial foi constante na faixa de pH de 3 a 7. Abaixo do pH 2,5, um decréscimo no potencial foi observado, o qual pode ser explicado pela protonação do ânion sacarinato ($\text{pK}_a = 1,6$ ¹²⁹) com a formação do ácido pouco solúvel 2,3-diidro-3-oxobenzissulfonazol, o qual é lixiviado da membrana do eletrodo. Para soluções com pH acima de 7, um decréscimo do potencial também foi observado. Em soluções alcalinas os íons hidroxilas competem com o ânion sacarinato adsorvido e por uma reação de troca iônica ele pode ser lixiviado da superfície e liberado para a fase de solução. Entre pH 3 e 7, as medidas potenciométricas podem ser efetuadas sem o tamponamento das soluções. Além disto, com relação às amostras de adoçantes artificiais de mesa nenhuma correção no pH é necessária.

O tempo de resposta do eletrodo, para soluções de sacarina na faixa de concentração de $6,9 \times 10^{-6}$ a $5,3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ foi de cerca de 10 – 20 s. Nenhuma mudança de potencial foi observada para a mesma concentração de solução de sacarina ao longo de 8 a 9 horas de trabalho contínuo. Também, nenhum efeito de memória foi observado para seis determinações de soluções de sacarina alternando as concentrações entre de $1,0 \times 10^{-4}$ a $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. O eletrodo mostrou um tempo de vida de três meses com cerca de 400 determinações para cada membrana polimérica, após o que foi verificado um decréscimo no potencial de 5-8 % em relação à resposta inicial. A curva de calibração apresentada na Figura 39 mostra uma correlação linear entre o potencial do eletrodo e o logaritmo da concentração de sacarina na faixa de $6,9 \times 10^{-6}$ a $5,3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ que pode ser representada pela equação $E = 40,56 + 58,55 \log[\text{sacarina}]$ com $r = 0,999$, com uma resposta Nernstiana de 58,6 mV / década.

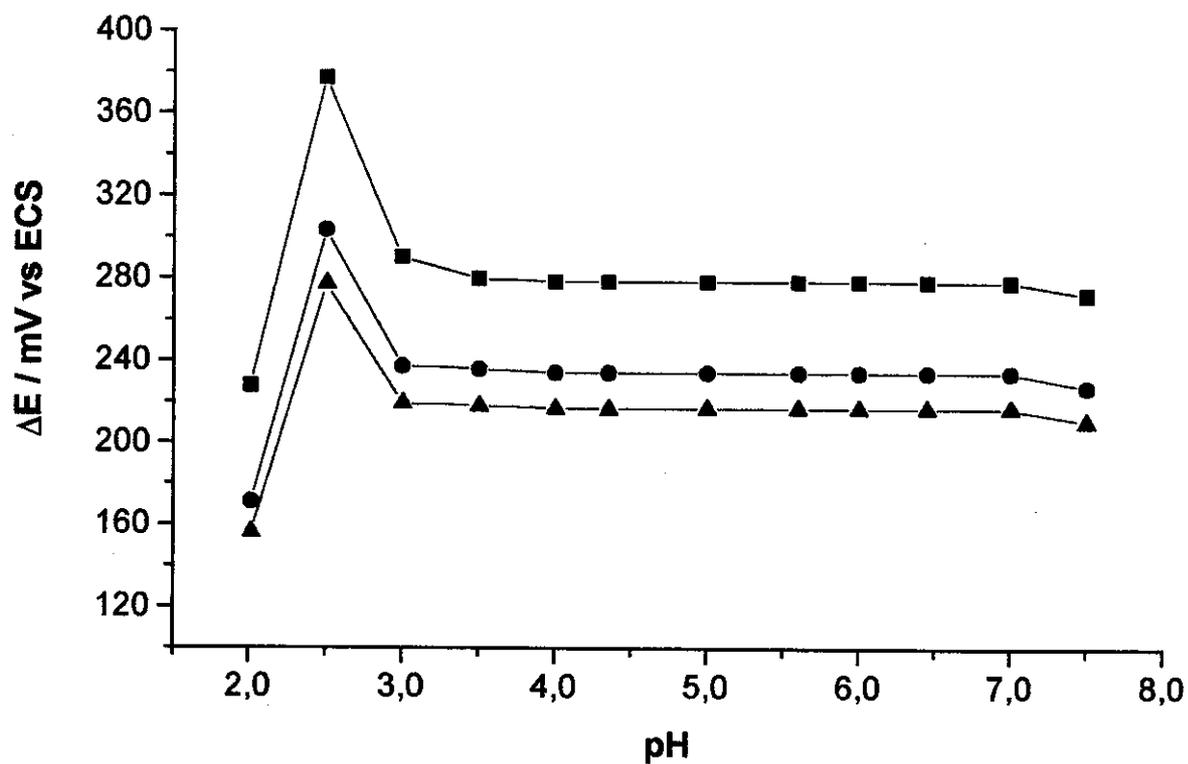


Figura 38 - Efeito do pH das soluções na resposta do eletrodo íon seletivo de grafite recoberto com o filme do polímero. Concentrações de sacarina: (■) $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, (●) $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, (▲) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

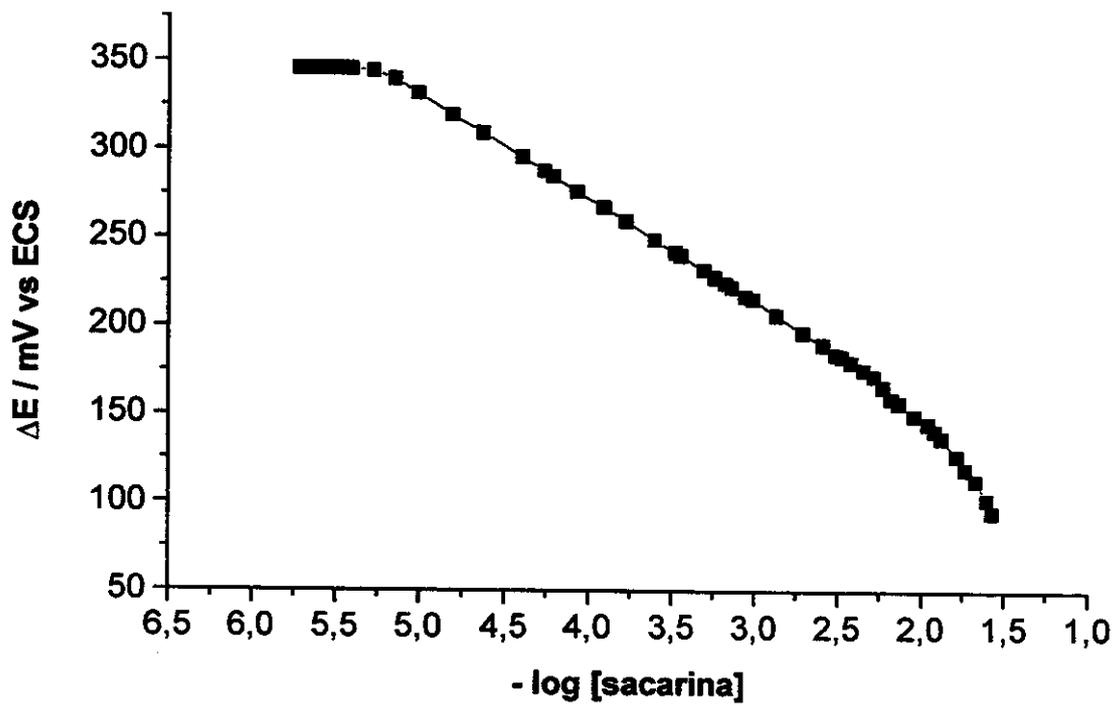


Figura 39 - Curva de calibração obtida com o eletrodo íon seletivo de grafite recoberto com o polímero. Concentrações de sacarina na faixa de $6,9 \times 10^{-6}$ a $5,3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

IV.4.2.1. Determinação do coeficiente de seletividade potenciométrica, $K_{A,B}^{pot}$

A interferência dos componentes que normalmente estão presentes em adoçantes artificiais comerciais tais como glicose, lactose, aspartame, benzoato de sódio, ciclamato, nitrato, cloreto, ácido cítrico e ácido ascórbico, os quais poderiam interferir na resposta do eletrodo, foi verificada pela determinação do $K_{A,B}^{pot}$ da membrana pela aplicação do método dos potenciais iguais, recomendado pela IUPAC³⁹. A Tabela 6 mostra os valores médios de cinco determinações, para cada amostra, calculados usando esta metodologia. Os coeficientes encontrados foram muito baixos ($K_{A,B}^{pot} < 0,002$), exceto para o ácido ascórbico onde um $K_{A,B}^{pot}$ de 0,28 foi obtido. Ainda assim, mesmo neste caso o coeficiente é bastante baixo indicando que a interferência do ácido ascórbico é negligenciável também.

IV.4.2.2. Validação do método potenciométrico

O método potenciométrico com o eletrodo íon seletivo para sacarina desenvolvido foi validado pela comparação com o método de HPLC na quantificação de sacarina, em quatro adoçantes de mesa comercialmente disponíveis.

A metodologia HPLC empregada para a determinação da sacarina foi recomendada por Lawrence e Charbonneau¹²⁷. O gráfico de calibração foi linear na faixa de concentração de 4 a 25 μg de sacarinato de sódio/ cm^3 . O coeficiente de correlação da equação de regressão foi de 0,999.

Os resultados obtidos para a determinação de sacarina nos adoçantes de mesa comerciais por potenciometria e HPLC são mostrados na Tabela 7. Os valores médios obtidos pelas duas metodologias não diferem significativamente ($P < 0,05$).

Tabela 6. Coeficiente de seletividade potenciométrica para o eletrodo íon seletivo para sacarina K_{AB}^{pot} determinado pelo método recomendado pela IUPAC³⁹.

Interferente (B)	Coeficiente de seletividade ($K_{A,B}^{pot}$)
Cloreto	0,0018
Nitrato	0,0005
Ácido cítrico	Não interfere
Ácid Ascórbico	0,2760
Benzoato	0,0010
Aspartame	0,0012
Ciclamato	0,0005
Glucose	0,0019
Lactose	0,0014

Tabela 7. Resultados comparativos para sacarinato de sódio presente em adoçantes de mesa comerciais por HPLC e potenciometria.

Amostras	Valores declarados	Sacarinato de sódio ^(a) $\pm ts_{x0}$	
		HPLC	Potenciometria
A (sólida)	8,8 mg / 0,75 g	(8,98 \pm 0,17) mg / 0,75 g	(8,71 \pm 0,02) mg / 0,75 g
B (sólida)	26,3 mg / g	(24,83 \pm 0,82) mg / g	(25,95 \pm 0,06) mg / g
C (líquida)	65 mg / cm ³	(68,89 \pm 0,87) mg / cm ³	(65,35 \pm 0,14) mg / cm ³
D (líquida)	83 mg / cm ³	(83,18 \pm 0,87) mg / cm ³	(81,96 \pm 0,17) mg / cm ³

a) Os valores representam uma média de cinco (n=5) determinações;

t: t-distribuição para um intervalo de confiança de 95 % com (n-2) graus de liberdade;

S_{x0}: desvio padrão dos valores médios (5 determinações) das concentrações do sacarinato de sódio.

V. CONCLUSÕES

Um novo material com grupos 3-n-propilpiridínio ligados a uma matriz de silsesquioxano, o SiPy^+Cl^- , foi preparado, o qual apresentou uma alta capacidade de troca ($2,97 \text{ mmol g}^{-1}$) e excelentes propriedades de filmogénia sobre superfícies diversas.

Quando utilizado para modificar as superfícies da sílica gel, da celulose modificada com Al_2O_3 e do grafite o polímero mostrou uma boa capacidade de adesão sobre estes substratos.

Os materiais obtidos tanto a partir da sílica gel como da celulose modificada com Al_2O_3 , os quais apresentaram capacidade de troca de $0,74$ e $1,1 \text{ mmol g}^{-1}$, respectivamente, se mostraram muito eficientes na adsorção dos íons metálicos Cu^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{3+} a partir de soluções etanólicas. No caso da sílica gel as capacidades de adsorção FeCl_3 , CuCl_2 e ZnCl_2 (em mmol g^{-1}) foram de $0,56$, $0,22$ e $0,22$, respectivamente. Para a celulose modificada com Al_2O_3 estes valores foram, na mesma ordem atrás, de $0,79$, $0,31$ e $0,32$. Em ambos os casos os íons metálicos são adsorvidos como espécies complexas aniónicas tetraédricas, MCl_4^{n-} .

A boa capacidade de adesão do SiPy^+Cl^- sobre o grafite foi aproveitada para a construção de dois eletrodos, um para a determinação de ácido ascórbico em tabletes de vitamina C e sucos processados e um outro para a determinação de sacarina em adoçantes artificiais.

No primeiro o ânion hexacianoferrato foi utilizado como mediador, para ser usado como um sensor para ácido ascórbico. O eletrodo foi estável sob as condições de operação. Os resultados obtidos com este eletrodo são razoavelmente bons considerando que as outras espécies químicas que poderiam estar presentes, especialmente nos sucos processados, não interferem nos resultados. Uma vantagem em usar o presente eletrodo é o pequeno tempo dedicado ao procedimento analítico e a facilidade com que este eletrodo é preparado e regenerado. Usando a técnica de cronoamperometria, observou-se que o limite de detecção deste eletrodo é de $0,25 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ de ácido ascórbico.

No segundo caso a boa aderência do polímero sobre a superfície do grafite formando um filme estável e, além disto, a alta afinidade do íon sacarinato pela fase sólida grafite/polímero levou à construção de um eletrodo potencialmente útil

para a determinação de sacarina em produtos dietéticos. Este eletrodo íon seletivo comparado com aqueles usando membranas convencionais¹⁰⁶⁻¹¹⁰, apresenta as seguintes vantagens: é facilmente preparado, apresenta alta estabilidade química, é altamente seletivo para sacarina e apresenta baixo custo de preparação. O tempo de resposta foi relativamente curto, entre 10 e 20 s, e o limite de detecção foi de $5,5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$.

VI. REFERÊNCIAS

- 1) Peixoto, C. R. M., Gushikem, Y., Bacan, N.; *Analyst* **1992**, *117*, 1029.
- 2) Denofre, S., Gushikem, Y., Davanzo, C. U.; *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, *28*, 1295.
- 3) Benvenuto, E. V., Gushikem, Y., Davanzo, C. U.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 3193.
- 4) Fujiwara, S. T., Gushikem, Y.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, *10*, 389.
- 5) Dias, N. L., Gushikem, Y.; *Sep. Sci. Technol.* **1997**, *32*, 2535.
- 6) Kurganov, A., Davankon, V., Isaveja, T., Unger, K., Eisenbeiss, F.; *J. Chromat. A* **1994**, *660*, 97.
- 7) Kapteijn, F., Vanlageveld, A. D., Moulin, J. A., Andreini, A., Vuurman, M. A., Turek, A. M., Jehng, J. M., Wachs, I. E.; *J. Catal.* **1994**, *150*, 94
- 8) Andreini, A., de Boer, M., Vuurman, M. A., Deo, G., Wachs, I. E.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 3267.
- 9) Gushikem, Y., Campos, E. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 273.
- 10) Kurokawa, H., Otha, H., Okubo, M., Takahashi, M.; *Carbohydr. Polym.* **1994**, *23*, 1.
- 11) Löscher, F., Ruckstuhl, T., Jaworek, T., Wegner G., Seeger, S.; *Langmuir* **1998**, *14*, 2786.
- 12) Silva, L.R.D., Peixoto C.R.M., Gushikem, Y.; *Sep. Sci. Technol.* **1996**, *31*, 1045.
- 13) Silva, L.R.D., Gushikem, Y., Kubota, L.T.; *Colloids Surf. B. Biointerfaces* **1996**, *6*, 309.
- 14) Nowal, W. B., Kuhr, W. G.; *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 3583.
- 15) Sagara, T., Kaba, N., Nakashima, N.; *Chem. Lett.*, **1999**, *11*, 1202.
- 16) Bianco, P., Haladjian, J.; *Electrochim. Acta*, **1997**, *42*, 587.
- 17) Gushikem, Y., Moreira, J. C.; *J. Colloid Interface Sci.* **1985**, *107*, 70.
- 18) Gushikem, Y., Silva, M. A. A.; *J. Colloid Interface Sci.* **1985**, *107*, 81.
- 19) Airoidi, C., Alcantara, E. F. C.; *Colloid Surf.* **1989**, *39*, 291.
- 20) Yamamoto M. S., Gushikem, Y.; *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, *129*, 162.
- 21) Aleixo, L. M., Souza, M. F. B., Godinho, O. E. S., Oliveira Neto G., Gushikem, Y.; *Anal. Chim. Acta* **1993**, *271*, 143.
- 22) Moreira, J. C., Gushikem, Y.; *Anal. Chim. Acta* **1985**, *176*, 263.

- 23) Wasiak, W.; *Chromatographia* 1987, 23, 427.
- 24) Tundo, P., Venturello P., Angeletti, E.; *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 6547.
- 25) Tundo, P., Venturello P., Angeletti, E.; *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 6551.
- 26) Gushikem, Y., Moreira, W. C.; *Colloids Surf.* 1987, 25, 155.
- 27) Iamamoto, M. S., Gushikem, Y.; *Analyst* 1989, 114, 983.
- 28) Iamamoto, M. S., Gushikem, Y.; *J. Colloid Interface Sci.* 1990, 134, 275.
- 29) Lessi, P., Dias Filho, N. L., Moreira, J. C., Campo, J. T. S.; *Anal. Chim. Acta* 1996, 327, 183.
- 30) Lorencetti, L. L., Gushikem, Y., Kubota, L.T., Oliveira Neto, G., Fernandes, J. R.; *Mikrochim. Acta* 1995, 117, 239.
- 31) Lorencetti, L. L., Gushikem, Y.; *J. Braz. Chem Soc* 1993., 4, 88.
- 32) Ribeiro, E. S, Gushikem, Y.; *Electrochim. Acta* 1999, 44, 3589.
- 33) Ribeiro, E. S, Gushikem, Y.; *Eletroanalysis* 1999, 11, 1280.
- 34) Gushikem, Y., Alfaya R. V. S., Alfaya, A. A. S.; Patente brasileira, PI9803053-1.
- 35) Fujiwara S. T., Gushikem, Y.; *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, aceito para publicação.
- 36) Freed, M.; *Methods os Vitamin Assay*, Interscience, 3ª ed., New York, 1966.
- 37) Karayannis, M. I.; *Anal. Chim. Acta* 1975, 76, 121.
- 38) Lindquist, J.; *Analyst* 1975, 100, 339.
- 39) Umezawa, Y., Umezawa K., Sato, H.; *Pure & Appl. Chem.*, 1995, 67, 507.
- 40) Gadzekpo, V. P. Y., Christian, G. D.; *Anal. Chim. Acta*, 1984, 164, 279.
- 41) Kawano, Y., Denofre S., Gushikem, Y.; *Vibr. Spectrosc.* 1994., 7, 293.
- 42) Bertolluza, A., Fagnano, G., Morelli, M. A., Gottardi V., Gluglielmi, M.; *J. Non-Cryst. Solids* 1982, 48, 117.
- 43) Spinner, E.; *Aust. J. Chem.* 1967, 20, 1805.
- 44) Dollish, F. R., Fateley W. G., Bentley, F. F.; *Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds*, Wiley-Interscience Publication, New York 1974.
- 45) Yang, J. J., El-Nahhal, I. M., Maciel, G. E.; *J. Non-Cryst. Solids* 1996, 204, 105.

- 46) Bayer, G., Albert, K., Reiners J., Nieder, M.; *J. Chromat* **1983**, 264, 197.
- 47) Maciel, G. E., Sindorf, D. W., Bartuska, V. J.; *J. Chromat* **1981**, 205, 438
- 48) Unger, K. K., *Porous Silica, Its Properties and Use as Support in Column Liquid Chromatography*, Elsevier, New York, 1979.
- 49) Iler, R. K., *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979.
- 50) Baney, R. D. H., Itoh, M., Sakakibara A., Suzuki, T.; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1409.
- 51) Iamamoto M. S., Gushikem, Y.; *Quím. Nova* **1988**, 11, 402.
- 52) Brinker C. J., Scherer, G. W.; *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1990.
- 53) Alfaya A. A. S., Gushikem, Y.; *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, 209, 428.
- 54) Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra Of Inorganic and Coordination Compounds, 3^a ed.*, Wiley-Interscience Publication, New York **1978**.
- 55) Avery, J. S., Burbridge C. D., Goodgame, D. M.; *Spectrochim. Acta* **1968**, 24A, 1721.
- 56) Lederer, M.; *Anal. Chim. Acta* **1998**, 364, 93.
- 57) Sakurai, A., Itoh, M., Sakakibara, M., Saito H., Fujita, M.; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1997**, 70, 157.
- 58) Kurokawa, Y., Sano, T., Otha, H., Nakagawa, Y.; *Biotechnol. Bioeng.* **1993**, 42, 394.
- 59) Waly, A., Abdel-Mohdy, F. A., Aly, A. S., Hebeish, A.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, 68, 2151.
- 60) Chung, T. S., Loh, K., Goh, S. K.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, 68, 1677.
- 61) Holmberg, M., Wigren, R., Erlandsson, R., Claesson, P. M.; *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **1997**, 129-120, 175.
- 62) Suzuki, M., Fujii, T.; *New Developments in Ion Exchange*. Proceedings of the International on Ion Exchange, Tokyo, Japan, **1991**, 355.
- 63) Rodrigues Filho, U. P., Gushikem, Y., Fujiwara F. Y.; *Langmuir* **1994**, 10, 4357.
- 64) Silva, L. R. D., Gushikem, Y., Gonçalves, M. C., Rodrigues Filho, U. P., Castro, S. C.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, 58, 1669.
- 65) Campos, E. A., Gushikem, Y., Gonçalves, M. C., Castro, S. C.; *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 180, 453.

- 66) Shisonok, M.V., Gert, E.V., Filanchuk, T.I., Kaputskii, F. N.; *J. Appl. Chem.* **1987**, *60*, 1086.
- 67) Ivanova, N.Y., Korolenko, E.A., Korolik, E.V., Zhbakov, R.G.; *J. Appl. Spectrosc.* **1989**, *52*, 847.
- 68) Rodrigues Filho, U. P., Gushikem, Y., Cachichi, R.C., Gonçalves, M.C., Castro, S. C.; *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1375.
- 69) Prado, L. L. L., Nascente, P. A. P., de Castro, S. C.; Gushikem, Y.; *J. Mater. Sci.*, **2000**, *35*, 449.
- 70) Stone, W. E. E., El Shafei, G. M. S., Sanz J., Selim, A.; *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10127.
- 71) Silva, L.D. R., Gushikem, Y., Gonçalves, M. C., Rodrigues Filho, U. P., Castro, S. C.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *58*, 1669.
- 72) Saribaeva, R. I., Sultankulova, A. S., Vasilikova T. V., Afanasiev, V. A.; *Cellulose Chem. Technol.* **1991** , *25*, 199.
- 73) Afanasiev, V. A., Saribaeva, P. I.; Sultankulova A. S.; Vasilikova, T. V.; *Pure Appl. Chem* **1989**. *61*, 1993.
- 74) Robinson, J. W.; *"Handbook of Spectroscopy"*, v. 1, CRC Press, Cleveland, **1974**.
- 75) Young, R. A., Rowell, R. M.; *Cellulose Structure, Modification and Hydrolysis*, John Willey Sons, New York, 1986.
- 76) JCPDS-International Centre for Diffraction Data, Joint Comitee on Powder Diffraction Standards, 1997, PCPDFWIN, v. 130.
- 77) May, M., Asomoza, M., Lopez, T., Gomez, R.; *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2395.
- 78) Lartiges, B. S., Bottero, J. Y., Derrendinger, L. S., Humbert, B., Tekely P., Suty H.; *Langmuir* **1997**, *13*, 147.
- 79) Kuo, K. N., Murray, R. W., J.; *Electroanal. Chem.* **1982**, *131*, 37.
- 80) Geno, P. W., Ravichandran, K., Baldwain, J.; *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *183*, 155.
- 81) Andreotti, E. I. S., Gushikem, Y., Kubota, L. T.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1992**, *3*, 21.
- 82) Xing, X., Tan, T. C., Shao, M., Liu, C. C.; *Electroanalysis* **1992**, *4*, 191.
- 83) Daufartas, M. F., Evans, J. F.; *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *109*, 301.

- 84) Pessôa, C. A., Gushikem, Y., Kubota, L. T.; *Electroanalysis* **1997**, *9*, 800.
- 85) Dayton, M. A., Brown, J. C., Stutts, K. J., Wightman, R. M.; *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 946.
- 86) Ravichandran, K., Baldwin, R. P.; *Anal. Chem.* **1983**, *55*, 1586.
- 87) Wightman, R. M., Deakin, M. R., Kovach, P. M.; Kuhr, W. G., Stutts, K. J.; *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 1578.
- 88) Gonon, F. G., Fombarlet, C. M., Buda, M. J., Pujol, J. F.; *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 1386.
- 89) Gomathi, H., Rao, G. P.; *J. Electroanal. Chem.* **1983**, *154*, 121.
- 90) Zac, J., Kuwana, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5514.
- 91) Lyons, M. E. G., Breen, W., Cassidy, J.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87*, 115.
- 92) Miller, C. J., Majda, M.; *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 1168.
- 93) Facci, J., Murray, R. W.; *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 772.
- 94) Mao, H., Pickup, P. G.; *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *265*, 127.
- 95) Saraceno, R. A. Pack, P. G., Ewing, A. G.; *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *197*, 265.
- 96) Xing, X., Bae, I. T., Shao, M., Liu, C.C.; *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *346*, 309.
- 97) Hartley, F.; *"Supported Metal Complexes"*, Dreider Publishing Company, Dordrecht, 1985.
- 98) Kubota, L. T., Roddicki-Lanzilotta, A., McQuillan, A. J.; *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **1998**, *47*, 37.
- 99) Kubota, L. T., Gorton, L.; *J. Solid State Electrochem.*, **1999**, *3*, 370.
- 100) Sillen, L. G., Martell, A.E.; *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, The Chemical Society, London, *Supplement N° 1*, 1971.
- 101) Kubota, L. T., Gushikem, Y.; *Electrochim. Acta.* **1992**, *37*, 2477.
- 102) Vianna-Soares, C. D., Martins, J. L. S.; *Analyst*, **1995**, *120*, 193.
- 103) WHO, *Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants*. 41th Report Meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. WHO Technical Report Series, 837, Geneva, 1993, p. 17-19.
- 104) AOAC Official Methods of Analysis, Method 20202, 1994, p. 405.

- 105) Sontag, G. Kral, K.; *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **1979**, 294, 278.
- 106) Fatibello-Filho O., Aniceto, C.; *Anal. Letters*, **1997**, 30, 1653.
- 107) Hazemoto, N., Kamo N., Kobatake, Y.; *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **1974**, 57, 1205.
- 108) Aranovich D. A., Lapudeva, V. A.; *Zavod. Lab.*, **1994**, 60, 11.
- 109) Chen, C., Feng, D., Lu, A., Li, H.; *Huaxue Tongbao*, **1988**, 13, 533.
- 110) Fatibello-Filho O., Guaritá-Santos, A. J. M.; *Talanta*, **1993**, 40, 737.
- 111) Hussein, M. M., Jacin J. S., Rodriguez, F. B.; *J. Agric. Food. Chem.*, **1976**, 24, 36.
- 112) Losada, P. P., Lozano J. S., Gandara, J. S.; *Anal. Bromatol.*, **1989**, XLI-1, 177.
- 113) Yamamoto, Y., Kumamaru, T., Hayashi, Y., Yamate, M., Kobayashi T., Tanaka, R.; *J. Pharm. Soc. Jpn.*, **1968**, 88, 28.
- 114) Beltagy, A., Rida S. M., Issa, A.; *Pharmazie*, **1974**, 29, 64.
- 115) Tanaka, A., Nose, N., Suzuki, T., Kobayashi S., Watanabe, A.; *Analyst*, **1977**, 102, 367.
- 116) Fernandez-Flores, E., Johnson, A. A., Leber, B., Larry D., Lerner, S.; *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **1973**, 56, 1411.
- 117) Ramappa, P. G., Gowda, H. S.; *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1978**, 298, 413.
- 118) Ramappa, P. G., Nayak, A. N.; *Analyst*, **1983**, 108, 966.
- 119) Gowda, A. T., Gowda N. M. M., Rangappa, K. S.; *Anal. Letters.*, **1984**, 17, 2129.
- 120) Coppini, D., Albasini, A.; *Mitt. Gleb. Lebensmittelunters. Hyg.*, **1968**, 59, 239; *Chem. Abst.*, **1969**, 70, 76503g.
- 121) Koberlak, T.; *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **1969**, 52, 487.
- 122) Koenig, H.; *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1971**, 225, 123.
- 123) Robert, J.; *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **1971**, 54, 1140.
- 124) Ratchik, E. M., Viswanathen, V.; *J. Pharm. Sci.*, **1975**, 64, 133.
- 125) Argoudelis, C. J.; *J. Chromatogr.*, **1984**, 303, 256.
- 126) Hann, J. T., Gilkison, I. S.; *J. Chromatogr.* **1987**, 395, 317.
- 127) Lawrence, J. F., Charbonneau, C. F.; *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **1988**, 71, 934.

- 128) Tyler, T. A.; *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **1984**, *67*, 745.
- 129) Albert, A., Serjeant, E. P.; *"The Determination of Ionization Constants A: Laboratory Manual"*, 3rd ed, Chapman and Hall, New York, 1984, p. 173.