

Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"  
Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira  
Departamento de Física e Química  
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

# **Propriedades analíticas de materiais a base de sílica e óxido de titânio modificados**

Aluno: Angelo Ricardo Fávaro Pipi  
Orientador: Prof. Dr. Devaney Ribeiro do Carmo

Ilha Solteira  
2010



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
“Júlio de Mesquita Filho”  
Departamento de Física e Química  
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

# **Propriedades analíticas de materiais a base de sílica e óxido de titânio modificados**

Angelo Ricardo Fávaro Pipi  
Orientador: Prof. Dr. Devaney Ribeiro do Carmo

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual Paulista – UNESP, Campus de Ilha Solteira, Departamento de Física e Química como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais.  
Área de conhecimento: Física da matéria condensada.

Ilha Solteira – SP  
Março/2010

## FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação  
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

P665p Pipi, Angelo Ricardo Fávaro.  
Propriedades analíticas de materiais a base de sílica e óxido de titânio modificados / Angelo Ricardo Fávaro Pipi. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2010  
110 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de Conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2010

Orientador: Devaney Ribeiro do Carmo

1. Sílica micelar template. 2. Adsorção. 3. Voltametria cíclica.  
4. Óxido de titânio.



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

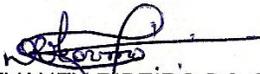
### **CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

**TÍTULO:** Propriedades Analíticas de materiais a base de sílica e óxido de titânio modificados

**AUTOR:** ANGELO RICARDO FÁVARO PIPI

**ORIENTADOR:** Prof. Dr. DEVANEY RIBEIRO DO CARMO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em CIÊNCIA DOS MATERIAIS , Área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:

  
Prof. Dr. DEVANEY RIBEIRO DO CARMO  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

  
Prof. Dr. NEWTON LUIZ DIAS FILHO  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

  
Prof. Dr. MARCELO FIRMINO DE OLIVEIRA  
Departamento de Química / Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP/Ribeirão Preto-SP

Data da realização: 08 de abril de 2010.

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho aos meus pais Valdir e Elisa por tudo que fizeram desde o dia do meu nascimento...  
e as minhas irmãs Elaine e Viviane por vivenciarem de forma intensa mais essa etapa de minha vida.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, que se fez presente em todos os momentos, que me deu forças para não desistir e que me capacitou de maneira fiel para realização deste trabalho.

Ao meu pai, Valdir, que confiou, acreditou e investiu em mim para que eu conseguisse conquistar mais esta etapa.

A minha amada mãe, Elisa, que enquanto esteve presente soube me amar de forma incondicional. A sua falta durante este mestrado foi enorme, mas sei que do céu você intercedia junto a Deus para que tudo fosse realizado da melhor forma possível. Obrigado por tudo e por ter me ensinado valores da vida que jamais esquecerei.

A minha querida irmã, Elaine, que esteve presente em todos os momentos da realização deste trabalho. Obrigado por ter me ouvido quando precisei desabafar, me feito rir quando queria chorar, por ter me motivado quando queria desistir e acima de tudo por estar sempre do meu lado nos momentos tristes e felizes.

A minha querida irmã Viviane e meus amados sobrinhos, Kaian, Igor e Luana, vocês foram e sempre serão essenciais na minha vida, obrigado querida irmã pelas orações e por sempre ter se preocupado comigo e agradeço por ter me dado três lindos e amados sobrinhos, o tio ama vocês.

Ao meu orientador Prof. Dr. Devaney Ribeiro do Carmo pela orientação, paciência, dedicação, amizade e pela formação que me passou me tornando um profissional melhor.

Ao Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho e ao Prof. Dr. Jeosadaque José de Sene pela colaboração e amizade.

A todos os professores do Departamento de Física e Química que de alguma forma contribuíram para meu crescimento como pessoa e profissional.

Aos meus tios (Amarildo, Romildo e Adevaldo) e as minhas tias (Ana Paula, Inês e Regina) agradeço pela força que me deram e por sempre acreditarem em mim, e aos meus primos, em especial a Cássia, Denivaldo e Heloísa que gentilmente disponibilizaram moradia e alimentação quando precisei!

Aos meus queridos amigos de laboratório, Acelino, Layciane, Letícia, William e ao meu querido amigo Suelino, que soube me aguentar, me ouvir, me animar, fazer companhia nas viagens, ajudar incansavelmente com a minha mudança, enfim, sem você meu grande amigo, com certeza não teria concluído este trabalho.

Agradecer aos meus amigos do Departamento de Física e Química que se fizeram presente durante estes anos: Elen Poliani, Gilberto, Beavis, Fernando, Guaíra, Ju, Salmo, Fabrícia, Francine, Lucas Saliba, Ricardo Santim, Anderson Maurity, Banarji Behera, Bruno Teiga, Cícero, Denise, Guilherme, Júlio, Milena, Niléia, Reginaldo Soares e Vanessa Orsi. Em especial ao meu querido amigo Michael (Pirica), por ter me ajudado tanto nas infundáveis organizações de listas de figuras e tabelas, a minha querida amiga Giovana pela sinceridade, preocupação, companheirismo e claro também pelas deliciosas comidas, em especial a sopa de ervilha, a minha amiga Andréa (baiana) pelos momentos de descontração que só nós sabemos fazer. Ainda quero ir pra Bahia com você, oxente! E a minha querida amiga Renata, como foi bom os momentos em que estivemos juntos, as partidas de Mário Kart, os estudos das disciplinas que cursamos juntos, obrigado pela sua amizade, carinho, por ter me apresentado sua família e por ter acreditado no meu potencial!

Ao CORAL da UNESP de Ilha Solteira: Caio, Rodolfo, Gabriel, Sula, Ravi, Domingos, Giovana, Érica, Rosilda, Carol, Inês e em especial ao meu amigo, irmão e companheiro nos baixos Fabiano (Pingüim) e sua maravilhosa família que tive a oportunidade de conhecer, e a minha querida amiga sobraníssima Ana (Chan), vou sentir saudades dos diversos ensaios, viagens, confraternizações (imagem e ação), apresentações, enfim, sem este coro acho que não teria estruturas para concluir este trabalho, obrigado por tudo!

Ao Conservatório Musical de Ilha Solteira, em especial a minha professora de

piano, Cilene, foi pouco o tempo que estivemos juntos mas foi o suficiente para eu me apaixonar ainda mais por piano e pela música. Obrigado pelos ensinamentos musicais e pela paciência.

Ao Grupo de Oração da UNESP de Ilha Solteira (GOU), galera, muito obrigado por tudo, pelas orações, pelos encontros, pelas viagens e por fazerem parte desta conquista. Um agradecimento em especial à Thais, Renan, Ricardo e Danilo, quantas saudades vou sentir de vocês

Ao Grupo de Profissionais de Partilha (GPP): Leandro, Sil, Maria Clara, Suelino, Pirica, Ricardo Santim, Marcos, Fabrícia, Daniel, Laci, Gra, Rogério, vocês me ensinaram que ser professor não é apenas lecionar, mas sim acreditar que através desta profissão, posso formar cidadãos e transmitir um pouco do que Deus fez e faz por mim. Muito obrigado pelas orações, partilha, ensinamentos e acima de tudo pela amizade que construí com cada um de vocês.

A escola de idiomas Wizard, em especial a minha professora de francês Izabel Mansur e a todos os meus amigos da turma de francês em especial aos meus amigos Gabriel, Fabiana e Eduardo.

A todos os meus amigos de São José do Rio Preto (que são muitos), muito obrigado pelo carinho e preocupação comigo durante esses anos, vocês são família!

E aos meus amigos de Bebedouro, em especial a Fabrícia, Beia, Gabriela, Anderson e Tânia.

A todos os funcionários da UNESP (secretárias, técnicos de laboratório, motoristas, setor de limpeza, zeladoria, biblioteca, etc.).

A Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP – pela bolsa de mestrado a mim concedida.

## RESUMO

O presente trabalho apresenta a preparação e caracterização de uma sílica micelar template modificada com Ti(IV), e posterior reação em  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . O produto formado, chamado de SMT-2, foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), difração de Raios X (DRX), análise de área superficial e porosidade. Este material não adsorveu metais e sim compostos fenotiazínicos. Uma caracterização dos compostos fenotiazínicos nas cavidades da SMT-2 foi realizada empregando técnicas de FTIR, termogravimetria e voltametria cíclica. O voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificado apresentou dois pares redox com potencial padrão ( $E^0$ ), onde  $E^0 = (E_{p_a} + E_{p_c})/2$ , 0,09 V para o pico I e 0,42 V para o pico II ( $v=50 \text{ mV s}^{-1}$ ; solução tampão Britton-robinson; pH 2) *versus* Ag/AgCl que foi atribuído ao monômero e dímero do azul de orto toluidina nas cavidades da SMT-2, estes resultados foram análogos ao azul de metileno e azure A. Em uma segunda etapa, preparou-se óxido de titânio seguindo uma nova metodologia de síntese. Por analogia a SMT-2, o material preparado foi modificado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , que foi descrito como TiP, e contrariamente ao SMT-2, o material apresentou capacidade de adsorver íons metálicos ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ). Após a caracterização do TiP pelas técnicas supracitadas, efetuaram-se os estudos de adsorção de íons de  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  em meio aquoso, etanol/água (42%) e etanol (99%) onde se determinou para estes metais os respectivos tempos de equilíbrio de sorção. Após a determinação do tempo de equilíbrio para a adsorção dos íons metálicos em cada sistema, determinou-se a capacidade específica de sorção ( $Nf_{\text{Max}}$ ) através de isotermas de sorção. Para o  $\text{Co}^{2+}$ , os valores de  $Nf$  foram: em meio aquoso ( $4,95 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ), etanol/água 42% ( $6,09 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ) e etanol 99% ( $3,00 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ), com concentrações de íons  $\text{Co}^{2+}$  variando de 9,03 a  $18,63 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Os valores encontrados para o  $\text{Cu}^{2+}$  foram: em meio aquoso ( $6,90 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ), etanol/água 42% ( $9,06 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ) e etanol 99% ( $5,17 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ), com concentrações de íons  $\text{Cu}^{2+}$  de 13,20 a  $25,20 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . E para os íons  $\text{Ni}^{2+}$ , os valores foram: em meio aquoso ( $4,15 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ), etanol/água 42% ( $5,05 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ) e etanol 99% ( $2,37 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ), com concentrações de íons  $\text{Ni}^{2+}$  de 5,80 a  $25,20 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

Por fim, o material TiP foi adsorvido com cobre (TiPCu) e ligado ao ferricianeto de potássio que foi abreviado como TiPCuFe. Efetuou-se um estudo voltamétrico da eletro oxidação da n-acetilcisteína e cisteína utilizando eletrodo de pasta de carbono modificado com TiPCuFe, para a n-acetilcisteína; foi possível estabelecer uma curva analítica que seguiu a seguinte equação  $Y(\mu A) = 24790 x + 26,469$  [N-acetilcisteína] com um coeficiente de correlação de  $r = 0.9957$ . O método apresentou um limite de detecção de  $6,96 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  com uma sensibilidade amperométrica  $24,79 \times 10^{-3} \text{ A/mol L}^{-1}$ . Já para a cisteína, estabeleceu-se uma curva analítica que seguiu a seguinte equação  $Y(\mu A) = 12517 x + 24,512$  [Cisteína] com um coeficiente de correlação de  $r = 0.9993$ . O método apresenta um limite de detecção de  $1,98 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  com uma sensibilidade amperométrica de  $12,52 \times 10^{-3} \text{ A/mol L}^{-1}$ .

Palavras chave: sílica micelar template, adsorção, voltametria cíclica, óxido de titânio.

## ABSTRACT

This work presents the preparation of a micellar template silica modified with Ti (IV), and subsequent reaction with  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . The product formed, called SMT-2, was characterized by spectroscopy in infrared region (FTIR), X-ray diffraction (XRD), surface area analysis and porosity. This material did not adsorb metals but adsorbed phenothiazine compounds. A characterization of phenothiazine compounds in the wells of SMT-2 was performed using techniques of FTIR, thermogravimetric analysis and cyclic voltammetry. The cyclic voltammogram of modified graphite paste electrode showed two redox couples with standard potential ( $E^{0i}$ ), where  $E^{0i} = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$ , 0.09 to peak I and 0.42 to peak II ( $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  BR solution, pH 2) vs. Ag / AgCl which was assigned to the monomer and dimer of ortho toluidine blue into the wells of SMT-2, these results were similar to methylene blue and azure A. In a second step, prepared titanium oxide following a new methodology for synthesis. By analogy of SMT-2, the prepared material was modified with  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , which was abbreviated as TiP, contrary to the SMT-2, the material shows the ability to adsorb metal ions ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ). After characterizing the TiP by the techniques described above, were conducted studies of ion adsorption of  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  in water, ethanol/water (42%) and ethanol (99%) which was determined for these metals their equilibrium times sorption. After determining the equilibrium time for adsorption of metal ions in each system, we determined the specific sorption capacity ( $N_{f\text{Max}}$ ) through sorption isotherms. For the  $\text{Co}^{2+}$ , the values of  $N_f$  were in water ( $4.95 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ), ethanol/water 42% ( $6.09 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ) and ethanol 99% ( $3.00 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ), with concentrations of  $\text{Co}^{2+}$  ions ranging from 9.03 to  $18.63 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . As for the  $\text{Cu}^{2+}$  these values were: in water ( $6.90 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ), ethanol / water 42% ( $9.06 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ) and ethanol 99% ( $5.17 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ), with concentrations of  $\text{Cu}^{2+}$  ions from 13.20 to  $25.20 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . And for the  $\text{Ni}^{2+}$  ions, the values were: in water ( $4.15 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ), ethanol/water 42% ( $5.05 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ) and ethanol 99% ( $2.37 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ ), with concentrations of  $\text{Ni}^{2+}$  ions from 5.80 to  $25.20 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Finally, the material TiP was adsorbed with copper (TiPCu) and linked to potassium ferricyanide which was abbreviated as TiPCuFe. Studies of electro oxidation of n-acetylcysteine and cysteine were realized by cyclic voltammetry using

graphite paste electrode modified with TiPCuFe. To the n-acetylcysteine, could determine the corresponding equation  $Y (\mu\text{A}) = 24790 x + 26.469 [\text{N-acetylcysteine}]$  with a correlation coefficient of  $r = 0.9957$ , the method showed a detection limit of  $6.96 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  with a amperometric sensitivity  $24.79 \times 10^{-3} \text{ A / mol L}^{-1}$ . As for the cysteine, it was determined a corresponding equation  $Y (\mu\text{A}) = 12517 x + 24.512 [\text{Cysteine}]$  with a correlation coefficient of  $r = 0.9993$ . The method has a detection limit of  $1.98 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  with an amperometric sensitivity of  $12.52 \times 10^{-3} \text{ A / mol L}^{-1}$ .

Keywords: micellar template silica, adsorption, cyclic voltammetry, titanium oxide.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Tamanho de diâmetro de poro segundo a IUPAC. ....	16
FIGURA 2 - Grau de dissociação da superfície de TiO <sub>2</sub> em função do pH do meio, destacando-se as faixas de predominância de cada uma de suas formas. ....	18
FIGURA 3 - Exemplo de absorção de um fóton e excitação de um elétron em um processo fotoquímico.....	20
FIGURA 4 - Esquema representativo da partícula de um semiconductor. BV: banda de valência e BC: banda de condução <sup>[13][78]</sup> .....	21
FIGURA 5 - Possíveis etapas da formação da sílica mesoporosa. ....	23
FIGURA 6 - (a) Estrutura molecular da Tiazina; (b) Estrutura molecular da Fenotiazina. ....	24
FIGURA 7 - Fórmula estrutural dos corantes fenotiazínicos: (a) Azure A; (b) Azul de Metileno; (c) Azul de Orto Toluidina. ....	25
FIGURA 8 - Fórmula estrutural da N-acetilcisteína. ....	26
FIGURA 9 - Fórmula estrutural da Cisteína (A) e Cistina (B). ....	27
FIGURA 10 - Sistema utilizado para adsorção de metais em dióxido de titânio tratado com ácido fosfórico. ....	32
FIGURA 11 - Esquema de um voltamograma cíclico reversível e seus principais parâmetros. Epa= potencial de pico anódico, Epc potencial de pico catódico, Ipa= corrente de pico anódica e Ipc= corrente de pico catódica. * O e R são as espécies oxidada e reduzida na superfície do eletrodo. ....	34
FIGURA 12 - Difratogramas de raio-x da: A)SMT-2; B)SMT-1; C)SMT; D)SMT-5 (Azure A); E)SMT-3 (azul de orto toluidina); F) SMT-4 (azul de metileno). ....	38
FIGURA 13 - Difratograma de Raio-X do produto da síntese do isopropóxido de titânio (IV) com ácido fosfórico (TiP). ....	39
FIGURA 14 - Espectro na região do infravermelho: A) SMT; B) SMT-1; C)SMT-2. ...	41
FIGURA 15 - Espectro na região do infravermelho da SMT-2 e da SMT-3.....	42
FIGURA 16 - Espectro na região do infravermelho da SMT-2 e da SMT-4.....	43
FIGURA 17 - Espectro na região do infravermelho da SMT-2 e da SMT-5.....	43
FIGURA 18 - Espectro na região do infravermelho do TiP.....	44
FIGURA 19 - Espectro na região do infravermelho do TiPCu e TiPCuFe. ....	45
FIGURA 20 - Tipos de isotermas de adsorção <sup>(1)</sup> .....	46
FIGURA 21 - Diferentes tipos de histeres <sup>(1)</sup> .....	47
FIGURA 22 - Isotherma de adsorção-dessorção de nitrogênio para a SMT (método BET). ....	48
FIGURA 23 - Isotherma de adsorção-dessorção de nitrogênio para a SMT-1 (método BET). ....	48
FIGURA 24 - Distribuição de tamanho de poros determinada pela isoterma de sorção da SMT (método BJH). ....	50
FIGURA 25 - Distribuição de tamanho de poros determinada pela isoterma de sorção da SMT (método BJH). ....	50
FIGURA 26 - Distribuição de tamanho de poros determinada pela isoterma de sorção da SMT-1 (método BJH). ....	51
FIGURA 27 - Distribuição de tamanho de poros determinada pela isoterma de sorção da SMT-1 (método BJH). ....	51
FIGURA 28 - Isotherma de adsorção-dessorção de nitrogênio para o TiO <sub>2</sub> (método BET). ....	52

FIGURA 29 - Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio para o TiP (método BET). .....	53
FIGURA 30 - Distribuição de tamanho de poros determinada pela isoterma de sorção da TiO <sub>2</sub> (método BJH). .....	54
FIGURA 31 - Distribuição de tamanho de poros determinada pela isoterma de sorção da TiO <sub>2</sub> (método BJH). .....	55
FIGURA 32 - Distribuição de tamanho de poros determinada pela isoterma de sorção da TiP (método BJH). .....	55
FIGURA 33 - Distribuição de tamanho de poros determinada pela isoterma de sorção da TiP (método BJH). .....	56
FIGURA 34 - Análise termogravimétrica da SMT (A) SMT-1 (B) SMT-2 (C). .....	57
FIGURA 35 - Análise termogravimétrica da SMT-3 (A); SMT-5 (B) e SMT-4(C). .....	58
FIGURA 36 - Análise termogravimétrica da TiP. ....	59
FIGURA 37 - Isotermas de adsorção do tipo Langmuir. ....	60
FIGURA 38 - Isotermas de adsorção em meio aquoso do estudo cinético para os diferentes íons metálicos. ....	62
FIGURA 39 - Isotermas de adsorção em meio alcoólico(42%) do estudo cinético para os diferentes íons metálicos. ....	62
FIGURA 40 - Isotermas de adsorção em meio alcoólico(99%) do estudo cinético para os diferentes íons metálicos. ....	63
FIGURA 41 - Isotermas de adsorção da capacidade adsorvente do material em meio aquoso para os diferentes íons metálicos (M <sup>2+</sup> = Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> ). ....	64
FIGURA 42 - Isotermas de adsorção da capacidade adsorvente do material em meio alcoólico(42%) para os diferentes íons metálicos metálicos (M <sup>2+</sup> = Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> ). .....	67
FIGURA 43 - Isotermas de adsorção da capacidade adsorvente do material em meio alcoólico(99%) para os diferentes íons metálicos metálicos (M <sup>2+</sup> = Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> ). .....	69
FIGURA 44 - Isotermas linearizadas de sorção do CuCl <sub>2</sub> para TiP nos meios: ▲ etanólico 99%; ● etanólico 42%; ■ aquoso. ....	72
FIGURA 45 - Isotermas linearizadas de sorção do NiCl <sub>2</sub> para TiP nos meios: ▲ etanólico 99%; ● etanólico 42%; ■ aquoso. ....	73
FIGURA 46 - Isotermas linearizadas de sorção do CoCl <sub>2</sub> para TiP nos meios: ▲ etanólico 99%; ● etanólico 42%; ■ aquoso. ....	73
FIGURA 47 - Voltamograma cíclico da SMT-3 em diferentes velocidades de varredura 50-1000 mV s <sup>-1</sup> (solução tampão Britton-Robinson; pH 2). ....	76
FIGURA 48 - Efeito da variação da corrente do pico I em função da raiz quadrada da velocidade de varredura da SMT-3 (tampão BR; pH 2). .....	77
FIGURA 49 - Efeito da variação da corrente do pico II em função da raiz quadrada da velocidade de varredura da SMT-3 (tampão BR; pH 2). ....	77
FIGURA 50 - Voltamograma cíclico da SMT-3 em diferentes pH (v = 50 mV s <sup>-1</sup> ). (gráfico inserido: E <sub>1/2</sub> vs pH para o par redox I). .....	78
FIGURA 51 - Voltamograma cíclico da SMT-4 (azul de metileno) em diferentes velocidades de varredura (solução tampão Britton-Robinson; pH 2). ....	79
FIGURA 52 - Efeito da variação da corrente do pico I em função da raiz quadrada da velocidade de varredura da SMT-4 (tampão BR; pH 2). .....	80
FIGURA 53 - Efeito da variação da corrente do pico II em função da raiz quadrada da velocidade de varredura da SMT-4 (tampão BR; pH 2). ....	80

FIGURA 54 - Voltamograma cíclico da SMT-4 em diferentes pH ( $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ). (gráfico inserido: $E_{1/2}$ vs pH para o par redox I).....	81
FIGURA 55 - Voltamograma cíclico da SMT-5 (azure A) em diferentes velocidades de varredura (solução tampão Britton-Robinson; pH 2).....	82
FIGURA 56 - Efeito da variação da corrente do pico I em função da raiz quadrada da velocidade de varredura da SMT-5 (tampão BR; pH 2).....	83
FIGURA 57 - Efeito da variação da corrente do pico II em função da raiz quadrada da velocidade de varredura da SMT-5 (tampão BR; pH 2). ....	83
FIGURA 58 - Voltamograma cíclico da SMT-5 em diferentes pH ( $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ). (gráfico inserido: $E_{1/2}$ vs pH para o par redox I).....	84
FIGURA 59 - Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com TiPCuFe ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ , KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ).....	85
FIGURA 60 - Influência da natureza dos cátions no eletrodo de grafite modificado com TiPCuFe: A) LiCl, B) NaCl, C) KCl, D) $\text{NH}_4\text{Cl}$ (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ). ....	87
FIGURA 61 - Voltamograma Cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificada com o TiPCuFe a diferentes concentrações ( $1 \times 10^{-3}$ - $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ ).....	88
FIGURA 62 - Potencial médio ( $E_m$ ) da pasta de grafite modificada com TiPCuFe em função do log da concentração de KCl. ....	89
FIGURA 63 - Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com TiPCuFe a diferentes valores de pH (3-8); (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , $V = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ).....	90
FIGURA 64 - Voltamograma cíclico do TiPCuFe a diferentes velocidades de varredura: $10\text{-}100 \text{ mV s}^{-1}$ ; (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ; pH 7,0). (gráfico inserido: Dependência da intensidade de corrente do pico I (anódico e catódico) com a raiz quadrada da velocidade de varredura).....	91
FIGURA 65 - Voltamogramas cíclicos de: a) eletrodo de pasta de grafite; b) eletrodo de pasta de grafite em $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de n-acetilcisteína; c) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCuFe; d) pasta de grafite modificada com TiPCuFe e $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de n-acetilcisteína (KCl $1 \text{ mol L}^{-1}$ ; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ).....	92
FIGURA 66 - Voltamogramas cíclicos das aplicações de diversas concentrações de N-acetilcisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCuFe (KCl $1 \text{ mol L}^{-1}$ ; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ). ....	93
FIGURA 67 - Esquema ilustrativo da oxidação eletroquímica da N-acetilcisteína.....	94
FIGURA 68 - Curva analítica do pico anódico para determinação de N-acetilcisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCuFe (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,0; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ).....	95
FIGURA 69 - Voltamogramas cíclicos de: a) eletrodo de pasta de grafite; b) eletrodo de pasta de grafite em $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Cisteína; c) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCuFe; d) pasta de grafite modificada com TiPCuFe e $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Cisteína (KCl $1 \text{ mol L}^{-1}$ ; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ). ....	96
FIGURA 70 - Voltamogramas cíclicos das aplicações de diversas concentrações de Cisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCuFe (KCl $1 \text{ mol L}^{-1}$ ; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ). ....	97
FIGURA 71 - Curva analítica do pico anódico para determinação de Cisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCuFe (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,0; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ).....	98

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Parâmetros estruturais para SMT e SMT-1. ....	49
TABELA 2 - Parâmetros estruturais para TiO <sub>2</sub> e TiP. ....	54
TABELA 3 - Adsorção do Cu <sup>2+</sup> sobre o TiP em meio aquoso, a 25°C. ....	65
TABELA 4 - Adsorção do Co <sup>2+</sup> sobre o TiP em meio aquoso, a 25°C. ....	65
TABELA 5 - Adsorção do Ni <sup>2+</sup> sobre o TiP em meio aquoso, a 25°C. ....	66
TABELA 6 - Adsorção do Cu <sup>2+</sup> sobre o TiP em meio alcoólico 42%, a 25°C. ....	67
TABELA 7 - Adsorção do Co <sup>2+</sup> sobre o TiP em meio alcoólico 42%, a 25°C. ....	68
TABELA 8 - Adsorção do Ni <sup>2+</sup> sobre o TiP em meio alcoólico 42%, a 25°C. ....	68
TABELA 9 - Adsorção do Cu <sup>2+</sup> sobre o TiP em meio alcoólico 99%, a 25°C. ....	70
TABELA 10 - Adsorção do Co <sup>2+</sup> sobre o TiP em meio alcoólico 99%, a 25°C. ....	70
TABELA 11 - Adsorção do Ni <sup>2+</sup> sobre o TiP em meio alcoólico 99%, a 25°C. ....	71
TABELA 12 - Parâmetros calculados para a sorção de CuCl <sub>2</sub> , NiCl <sub>2</sub> e CoCl <sub>2</sub> na TiP, valores de N <sub>f</sub> e coeficiente de correlação (R). ....	74
TABELA 13 - Parâmetros eletroquímicos do estudo de pH para a SMT-3. ....	78
TABELA 14 - Parâmetros eletroquímicos do estudo de pH para a SMT-4. ....	81
TABELA 15 - Parâmetros eletroquímicos do estudo de pH para a SMT-5. ....	84
TABELA 16 - Principais parâmetros voltamétricos da TiPCuFe em presença de diferentes eletrólitos de suporte. ....	87

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	16
1.1. Principais propriedades do Óxido de Titânio .....	17
1.1.1. Anfoterismo .....	17
1.1.2. Fotoquímica.....	19
1.2. Sílica Micelar Template.....	22
1.3. Fenotiazinas .....	23
1.4. N-Acetilcisteína .....	25
1.5. Cisteína.....	26
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	28
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	29
3.1. Síntese da Sílica Micelar Template (SMT).....	29
3.2. Inorganofuncionalização da Sílica Micelar Template com alcoóxido de titânio (SMT-1).....	29
3.3. Tratamento com ácido fosfórico na Sílica Micelar Template inorganofuncionalizada com alcoóxido de titânio (SMT-2) .....	30
3.4. Adsorção das fenotiazinas na superfície da SMT-2.....	30
3.5. Síntese do óxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ) com ácido fosfórico (TiP).....	31
3.6. Formação do complexo binuclear com o TiP .....	31
3.7. Estudos de adsorção de metais com óxido de titânio.....	32
3.7.1. Determinação do tempo de equilíbrio de adsorção: Cinética de adsorção.....	32
3.7.2. Capacidade adsorvente do material: Curva de adsorção.....	33
3.8. Estudos do comportamento voltamétrico da SMT-3, SMT-4 e SMT-5. ....	33
3.9. Estudos da eletro-oxidação da Cisteína e N-Acetilcisteína.....	34
3.9.1. Método eletroquímico aplicado.....	34
3.9.2. Estudos de influência da natureza e concentração do eletrólito.....	35
3.9.3. Estudos sobre a influência do pH no meio .....	35
3.10. Métodos de caracterização e técnicas utilizadas .....	36
3.10.1. Espectroscopia na região do infravermelho .....	36
3.10.2. Difração de Raios X.....	36
3.10.3. Porosidade e área superficial .....	37
3.10.4. Análises termogravimétricas .....	37
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	38
4.1. Estudos de difração de Raios-X.....	38
4.2. Estudos de espectroscopia na região do infravermelho.....	40
4.3. Estudos sobre porosidade e área superficial.....	45
4.3.1. Porosidade e área superficial da SMT e da SMT-1 .....	45
4.3.2. Porosidade e área superficial da TiO <sub>2</sub> e da TiP.....	52
4.4. Análises termogravimétricas.....	56
4.5. Estudos de adsorção.....	59
4.5.1. Estudo cinético de adsorção .....	60
4.5.2. Estudo da capacidade adsorvente do material.....	63
4.5.3. Estabilidade dos complexos formados na superfície da TiP .....	71
4.6. Estudos do comportamento voltamétrico da SMT-3, SMT-4 e SMT-5.....	75
4.6.1. Estudo do comportamento voltamétrico da SMT-3. ....	75
4.6.2. Estudo do comportamento voltamétrico da SMT-4. ....	79
4.6.3. Estudo do comportamento voltamétrico da SMT-5. ....	82

4.7. Estudos do comportamento voltamétrico do complexo binuclear TiPCuFe .....	85
4.7.1. Caracterização eletroquímica da TiPCuFe .....	85
4.7.2. Estudo sobre o efeito dos cátions e ânions .....	85
4.7.3. Influência das concentrações dos cátions para o TiPCuFe.....	88
4.7.4. Estudo com diferentes concentrações hidrogeniônicas para o TiPCuFe .....	89
4.7.5. Influência das velocidades de varredura para o TiPCuFe.....	90
4.7.6. Oxidação eletrocatalítica da N-acetilcisteína .....	91
4.7.7. Oxidação eletrocatalítica da Cisteína .....	95
<b>5. CONCLUSÃO .....</b>	<b>99</b>
<b>6. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>100</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A princípio é fundamental apresentar, para uma melhor compreensão deste trabalho, uma breve explicação de como são classificados os materiais porosos. Segundo a IUPAC os materiais porosos são classificados em 3 grupos: micro, meso e macroporosos, que possuem diâmetros de poros de tamanho inferior a 2 nm, entre 2 e 50 nm e os maiores que 50 nm<sup>(1)</sup> respectivamente. A Figura 1 ilustra o tamanho do diâmetro de poro de três importantes classes de materiais porosos a base de sílica.

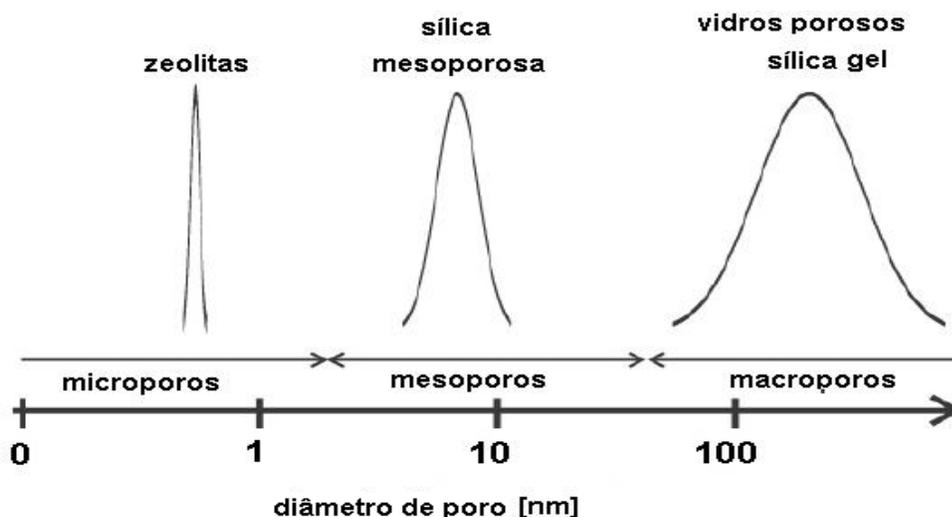


FIGURA 1 - Tamanho de diâmetro de poro segundo a IUPAC.

Como exemplo de material microporoso, podemos citar as zeólitas. Elas são cristalinas e tem diâmetro dos poros muito bem definido. Sílica gel apresenta macroporos e é amorfa, o diâmetro de seus poros varia consideravelmente. A sílica mesoporosa situa-se entre estes dois materiais, não só em diâmetro como também na sua distribuição de poros. As sílicas mesoporosas tem diâmetro superior ao das zeólitas e são potenciais materiais para suporte de catalisadores, pois apresentam poros suficientemente grandes para imobilizá-los (por exemplo, complexos metálicos).

## **1.1. Principais propriedades do óxido de titânio**

Óxido de titânio(IV), também conhecido como dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) ou titânia, é um composto de extensa aplicação química. Dentre elas é possível citar o uso do óxido de titânio como pigmento para proporcionar brancura e opacidade para produtos como tintas, plásticos, papéis, alimentos, medicamentos (como comprimidos e pastilhas), bem como cremes dentais.

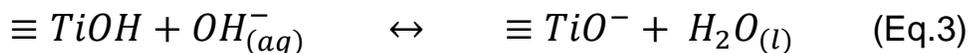
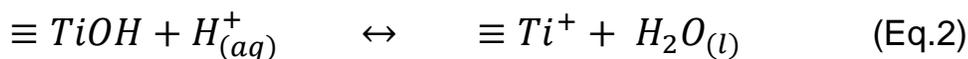
É também utilizado para realizar a “osso-integração”, ou seja, a fácil adaptação do osso em pacientes acometidos por um transplante ósseo. Pode-se destacar ainda a aplicação de óxido de titânio em clareamento dental, e quando em solução ou suspensão, é utilizado para decompor proteínas que contém o aminoácido prolina.

Dentre os diversos artigos encontrados na literatura a respeito de óxido de titânio, é possível destacar excelentes artigos de revisão<sup>(2,3)</sup> que abordam o tema de maneira ampla e clara e apresentam uma visão abrangente das propriedades fotocatalíticas do  $\text{TiO}_2$ .

De acordo com as inúmeras propriedades do  $\text{TiO}_2$  já apresentadas, é importante descrever de maneira minuciosa duas propriedades particulares: Anfoterismo e Fotoquímica.

### **1.1.1. Anfoterismo**

A palavra anfotérica vem do grego “ambos”, ou seja, são substâncias que reagem tanto com ácidos quanto com bases. Um exemplo de óxido anfótero é o óxido de titânio, pois quando em solução aquosa tende a se polarizar e adquirir carga elétrica, porém a natureza desta carga é influenciada pelo pH. Da mesma forma, os óxidos metálicos hidratados que apresentam hidroxilas em sua superfície, quando em meio ácidos, apresentam cargas positivas, e quando em meio básico, apresentam cargas negativas. Portanto quando analisamos a estrutura de  $\text{TiOH}$ , a carga elétrica que irá se formar em sua superfície será influenciada pelas reações de protonação e desprotonação que irá acontecer com os grupos hidroxila, de acordo com a Figura 2 e as equações 1, 2 e 3 abaixo<sup>(4)</sup>:



onde  $\text{TiOH}_2^+$ ,  $\text{TiOH}$  e  $\text{TiO}^-$  são as espécies positiva, neutra e negativa.

A Figura 2 apresenta o grau de dissociação do  $\text{TiO}_2$  em função do pH. Percebe-se que em  $\text{pH} < 4$  há a predominância das espécies  $\text{TiOH}_2^+$  enquanto que em  $\text{pH} 4$  a 7, a superfície do catalisador se apresenta neutra ( $\text{TiOH}$ ), em  $\text{pH} 8,0$ , tem-se 50% das espécies na forma neutra e 50% na forma negativa e em  $\text{pH} 11,0$  observa-se a predominância da forma negativa ( $\text{TiO}^-$ ).

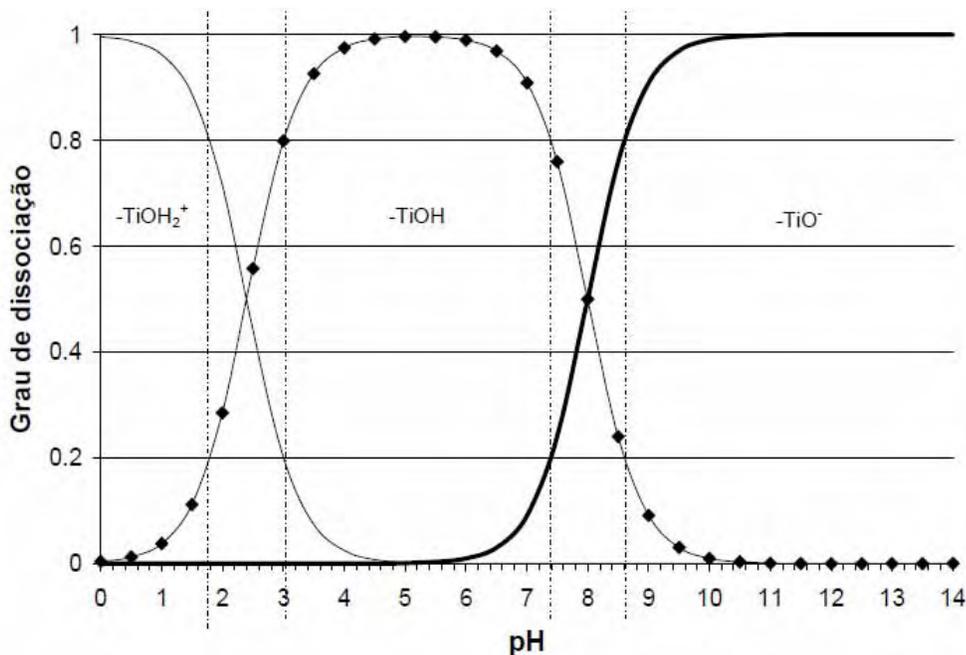
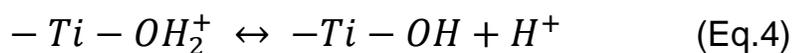


FIGURA 2 - Grau de dissociação da superfície de  $\text{TiO}_2$  em função do pH do meio, destacando-se as faixas de predominância de cada uma de suas formas.

Outros autores relatam com outras equações, a polarização da superfície do dióxido de titânio hidratado como resultado do equilíbrio de protonação<sup>(5)</sup>:



$$K_{a1} = \frac{[H^+](\text{-Ti-OH})}{(\text{-Ti-OH}_2^+)} \quad (\text{Eq.5})$$

$$\log K_{a1} = -4,98 (\pm 0,08);$$



$$K_{a2} = \frac{[H^+](\text{-Ti-O}^-)}{(\text{-Ti-OH})} \quad (\text{Eq.7})$$

$$\log K_{a2} = -7,80 (\pm 0,05)$$

Onde  $K_{a1}$  e  $K_{a2}$  são as constantes de acidez superficial.

O ponto de carga zero é:

$$pH_{pcz} = \frac{(pK_{a1} + pK_{a2})}{2} = \frac{(4,98 + 7,80)}{2} = 6,39$$

As frações de sítios positivos e negativos são profundamente dependentes do pH. Há várias maneiras de se determinar o  $pH_{pcz}$ , sendo que as mais comumente empregadas são a titulação potenciométrica<sup>(6)</sup> e medidas de potencial zeta<sup>(7)</sup>.

### 1.1.2. Fotoquímica

Há uma discussão interessante encontrada na literatura quanto aos estudos de fotoquímica no Brasil<sup>(8)</sup>, traçando um panorama histórico, evolução do número de publicações na área, seus principais avanços e as perspectivas para as próximas décadas. A fotoquímica estuda as interações de átomos e moléculas com a luz (ou radiação eletromagnética), Inicialmente, os elétrons em átomos ou moléculas estão energeticamente em um nível “normal” de energia denominado de estado básico ou estado fundamental (“ground state”). A absorção de um fóton por uma molécula de

clorofila, por exemplo, excita um elétron, levando-o de um estado de baixa energia (não excitado) para um estado excitado, como mostra a Figura 3:

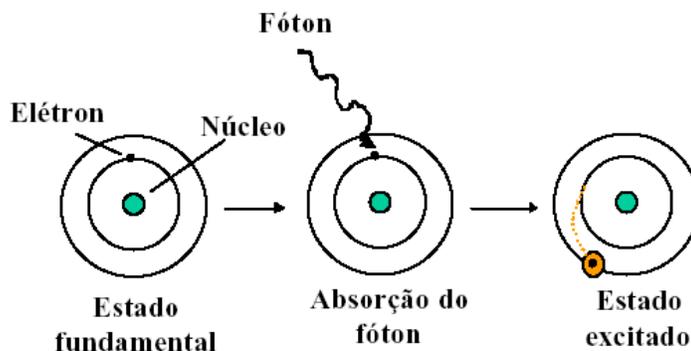


FIGURA 3 - Exemplo de absorção de um fóton e excitação de um elétron em um processo fotoquímico.

O dióxido de titânio é um composto capaz de realizar reações fotoquímicas, uma propriedade que o torna muito interessante dando ao  $\text{TiO}_2$  a capacidade de decompor poluentes orgânicos<sup>(9,10)</sup> e inorgânicos<sup>(11,12)</sup>.

A capacidade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  é influenciada pela sua estrutura, defeitos e impurezas, morfologia da superfície e interface. O processo fotocatalítico é baseado na irradiação do fotocatalisador<sup>(2,3)</sup>, geralmente um semicondutor inorgânico tal como  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ , e neste caso  $\text{TiO}_2$ , com fótons de energia maior ou igual a energia do “band gap” do semicondutor, sendo o “band gap” a diferença de energia entre a banda de condução e a banda de valência. Quando um fóton promove a transição eletrônica (excitação) de um elétron, há uma formação de um par elétron-buraco. Desta forma, um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução formando sítios oxidantes (lacunas  $\text{h}^+$ ) na banda de valência e sítios redutores (elétrons) na banda de condução capazes de catalisar reações químicas. A Figura 4 ilustra esquematicamente todo este processo fotocatalítico.

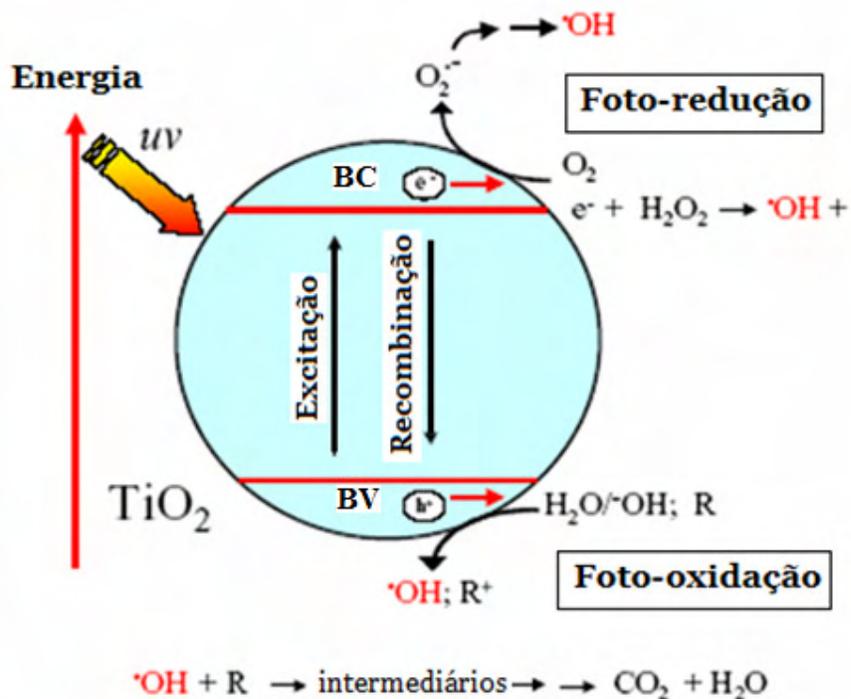


FIGURA 4 - Esquema representativo da partícula de um semicondutor. BV: banda de valência e BC: banda de condução<sup>[13][78]</sup>.

Outra aplicação do TiO<sub>2</sub>, de grande interesse para este trabalho, é quanto a sua capacidade de adsorção de compostos orgânicos e de metais. Com isso, torna-se interessante abordar nesse âmbito alguns trabalhos recentes da literatura. Dentre eles podemos destacar estudos da fotodegradação de compostos orgânicos (alaranjado de metila) e adsorção de metais pesados como Ni<sup>2+</sup>. No desenvolvimento do novo material adsorvente, a quitosana foi imobilizada com dióxido de titânio de estrutura nanométrica<sup>(14)</sup>. Outros autores utilizaram o TiO<sub>2</sub> para remoção do arsenato pentavalente em uma solução aquosa<sup>(15)</sup>. Encontra-se também na literatura estudos de remoção de Ni<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup> utilizando como material adsorvente um óxido binário, formado por óxido de silício e óxido de titânio (SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>)<sup>(22)</sup>. Foram realizados ainda estudos de adsorção e remoção de Cu(II) em solução aquosa utilizando como material adsorvente nanotubos de titânio. Contudo, fica evidente a grande utilização do dióxido de titânio também como material adsorvente de vários metais<sup>(23)</sup>.

## 1.2. *Sílica Micelar Template*

A descoberta de novos materiais mesoporosos, como as sílicas mesoporosas, especialmente pelos pesquisadores da Mobil<sup>(16)</sup> tem expandido notavelmente as possibilidades para o desenvolvimento de novos materiais nanoestruturados. Um exemplo disto está na síntese da sílica MCM-41. O processo baseia-se no uso de micelas surfactantes que em presença de silicatos e posterior remoção da parte orgânica por calcinação origina a sílica mesoporosa. A Figura 5 ilustra uma representação esquemática deste procedimento<sup>(17)</sup>.

Devido a sua alta área superficial e em particular seu sistema regular mesoporoso, a sílica micelar template (SMT) constitui um excelente suporte inerte para a preparação de materiais híbrido-organo-inorgânicos, pela inserção de um grupo funcional através de uma organofuncionalização<sup>(18)</sup>; neste caso estes materiais podem se constituir em excelentes suportes imobilizadores para a aplicação em processos catalíticos heterogêneos<sup>(19,20)</sup>.

Os materiais mesoporosos, conforme supracitados, são materiais que contém poros numa escala de 2-50 nm e são apropriados para diferentes aplicações envolvendo o uso de macromoléculas. Materiais com ampla distribuição dos tamanhos dos poros (assim como as sílicas ou materiais com camadas modificadas como as argilas e silicatos), eram os únicos materiais mesoporosos conhecidos<sup>(21)</sup>.

Estas estruturas inorgânicas são formadas pela polimerização de moléculas precursoras inorgânicas ao redor de agregados orgânicos micelares, que atuam como um *template*. O sal de alquil-trimetil-amônio reage com as espécies formando as micelas, que por meio do comprimento da cadeia alquil determina a dimensão dos poros, resultando em um novo material<sup>(17)</sup>. O fato de se poder controlar o tamanho dos poros, cria a possibilidade deste material ser aplicado não somente como catalisador, mas também como membranas para conversão ou separação de íons metálicos.

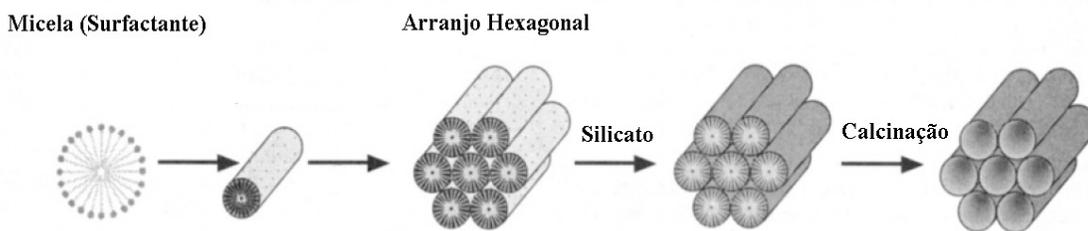


FIGURA 5 - Possíveis etapas da formação da sílica mesoporosa.

Devido aos seus grandes poros, a sílica micelar template, quando comparada com as zeólitas, fornece novas possibilidades de aplicações na área de peneiras moleculares, não somente para o tratamento de moléculas volumosas como também para uma variedade de modificações químicas da sua superfície interna<sup>(24-28)</sup>. A sua vantagem com relação aos materiais microporosos além daquela supracitada, aliada a sua hidrofobicidade, esta em sua versatilidade para utilizá-la como adsorventes, separação e catalises ácidas<sup>(29)</sup>. Neste contexto, a estabilidade da sílica micelar template tem uma relativa consideração, pois sua estabilidade hidrotérmica é baixa em solução ácida ou alcalina, ocasionando a perda de sua estrutura mesoporosa<sup>(30-32)</sup>. As sílicas mesoporosas tem potenciais aplicações em diferentes campos de atuação, variando desde separações e catalises<sup>(33)</sup> à produção de materiais biomiméticos<sup>(34)</sup>, detectores químicos<sup>(35)</sup>, imobilizadores de biomoléculas<sup>(36)</sup>, separação de compostos tóxicos<sup>(37,38)</sup>, liberadores de moléculas biologicamente importantes<sup>(39-41)</sup>, aplicações em dispositivos óticos e eletrônicos<sup>(42)</sup>, aplicações como possíveis fases estacionárias tanto para cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) quanto para cromatografia gasosa (CG) e cromatografia por exclusão de tamanho (CET)<sup>(43)</sup>.

### 1.3. Fenotiazinas

Fenotiazina é um grupo orgânico que ocorre em várias drogas antipsicóticas e anti-histamínicas<sup>(44)</sup>. Tem como fórmula molecular  $S(C_6H_4)_2NH$ , é solúvel em ácido acético, benzeno e éter. Este composto é proveniente da classe das tiazinas

( $C_4H_5NS$ ) de compostos heterocíclicos. A Figura 6 mostra a estrutura da tiazina e da fenotiazina:

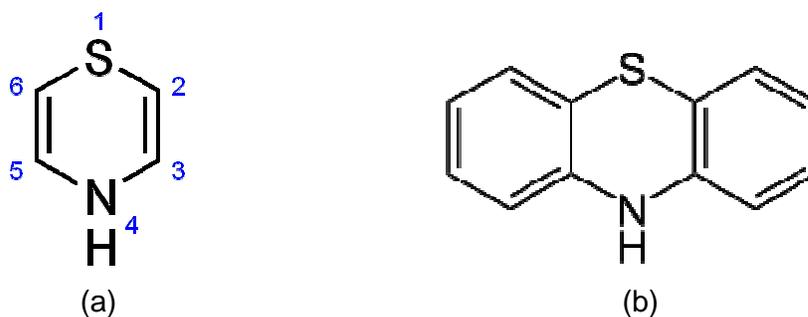


FIGURA 6 - (a) Estrutura molecular da Tiazina; (b) Estrutura molecular da Fenotiazina.

Derivados fenotiazínicos após sofrerem reações de substituição, além das propriedades medicinais, apresentam também propriedades químicas interessantes, sendo a mais importante delas, principalmente para fins analíticos, a grande facilidade de oxidação com formação de produtos intensamente coloridos<sup>(45)</sup>.

Substituições realizadas nesses compostos orgânicos fenotiazínicos através de reações químicas propiciaram o surgimento dos corantes fenotiazínicos como Azure A, Azul de Metileno e Azul de Orto Toluidina que são de interesse para este trabalho. A Figura 7 apresenta a fórmula estrutural e molecular para cada um destes corantes:

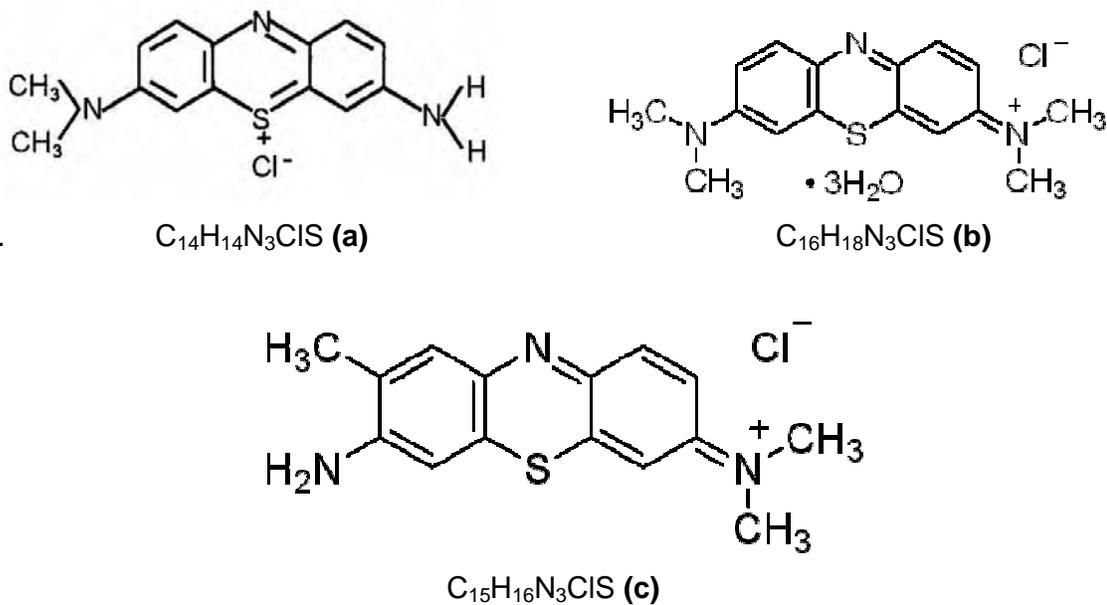


FIGURA 7 - Fórmula estrutural dos corantes fenotiazínicos: (a) Azure A; (b) Azul de Metileno; (c) Azul de Orto Toluidina.

Estudos eletroquímicos utilizando estes corantes fenotiazínicos são encontrados na literatura. Dentre eles podemos destacar estudos da polimerização eletroquímica com Azure A utilizando a técnica de voltametria cíclica, espectro de Uv-vis e espectro na região do infravermelho. O poli (Azure A) apresentou uma boa atividade e estabilidade eletroquímica em solução aquosa e diferentes características espectrais em relação ao Azure A<sup>(46)</sup>. Outros autores estudaram as propriedades eletroquímica do azul de metileno imobilizado numa estrutura de celulose/TiO<sub>2</sub> e misturado com os óxidos SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> através da técnica de voltametria cíclica. As observações experimentais e a análise de dados para separação do pico,  $\Delta E_p$ , indicam que uma matriz à base de Si/TiOAM, solução KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> e velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup>, independente do pH do sistema, são as condições ótimas para este sistema enquanto que valores próximos da unidade para razão de corrente  $|I_{pa}/I_{pc}|$  são encontrados na face correspondente à Cel/TiOAM<sup>(47)</sup>.

Através dos estudos do comportamento eletroquímico do azul de orto toluidina adsorvido sobre a superfície da sílica modificada com óxido de nióbio, sendo possível observar que a imobilização do azul de orto toluidina sobre a sílica modificada com óxido de nióbio proporcionou uma boa estabilidade no eletrodo quando comparado com testes realizados somente com o azul de orto toluidina dissolvido em solução aquosa<sup>(48)</sup>.

#### **1.4. N-Acetilcisteína**

Acetilcisteína, também conhecido por N-acetilcisteína (abreviação NAC), é um agente farmacológico usado principalmente como agente mucolítico (para reduzir a viscosidade de secreções de muco) e no controle da overdose de paracetamol/acetaminofeno.

A N-acetilcisteína (Figura 8) (L- $\alpha$ -acetamido- $\beta$ -ácido mercaptopropiônico), é um pó cristalino branco, tendo leve odor acético. É facilmente solúvel em água e em álcool; praticamente insolúvel em clorofórmio e éter.

Recentemente, estudos em animais e humanos têm mostrado ser a N-acetilcisteína um poderoso antioxidante e um agente terapêutico potente no

tratamento do câncer, doenças do coração, infecção com o vírus do HIV, intoxicação com metais pesados, e outras doenças caracterizadas por radicais livres. N-acetilcisteína tem-se mostrado eficaz também no tratamento da síndrome do Sjögren, gripes, hepatite C e nos males causado pelo hábito de fumar.<sup>[76]</sup>

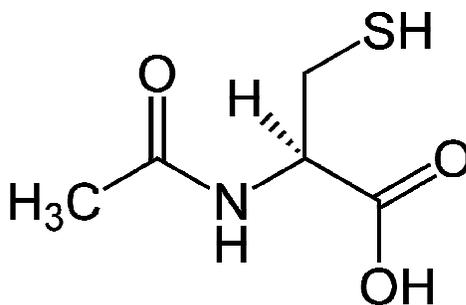


FIGURA 8 - Fórmula estrutural da N-acetilcisteína.

### 1.5. Cisteína

A cisteína ou (ácido 2-bis-(2-amino-propiónico)-3-dissulfeto ou ácido 3-tiol-2-amino-propanóico) possui um grupo tiol na sua cadeia lateral e é principalmente encontrado em proteínas e no tripeptídeo GSH. Quando exposto ao ar, e sob determinadas condições fisiológicas (incluindo no interior de proteínas), a cisteína pode oxidar-se formando cistina. A cistina é um aminoácido natural, formado pela dimerização da cisteína em condições oxidantes, que contém uma ligação entre dois átomos de enxofre, presentes na urina e em cálculos biliares e renais e, sob forma combinada, em proteínas (por exemplo, no cabelo). Assim sendo, a cistina não é considerada um dos 20 aminoácidos. Este produto de oxidação é encontrado em abundância em diversas proteínas, como a queratina capilar, a insulina, e as enzimas digestivas cromotripsinogênio A, papaína e tripsinogênio, onde estabiliza a estrutura terciária destas macromoléculas. A Figura 9 abaixo mostra a estrutura da cisteína (A) e cistina (B), respectivamente.

Alimentos ricos em cisteína incluem pigmentos vermelhos tais como: alho, cebola, brócolis, couve-de-bruxelas, aveia e gérmen de trigo. Não é, contudo, um aminoácido essencial: é sintetizado no organismo humano se existir uma quantidade disponível suficiente de metionina.

A cisteína (particularmente a L-cisteína) é usada não só em investigação laboratorial mas também como suplemento alimentar, em produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal. Uma de suas maiores aplicações é a produção de aromatizantes. Por exemplo, a reação de cisteína com açúcares, pela reação de Maillard, resulta num produto com gosto de carne. Também é usada industrialmente em pastelaria e padaria, em doses que não excedem as dezenas de ppm, para amaciar a massa, reduzindo o seu tempo de processamento.

A cisteína é usada em produtos para o cabelo para fazer permanentes. Neste caso, são as ligações dissulfureto na queratina no cabelo quem sofrem a ação interferente deste aminoácido.<sup>[77]</sup>

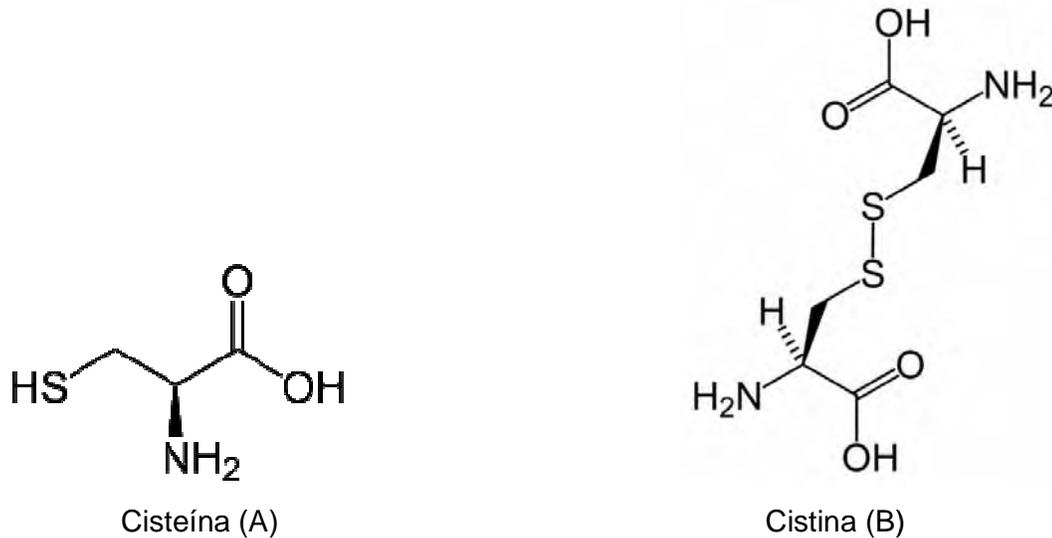


FIGURA 9 - Fórmula estrutural da Cisteína (A) e Cistina (B).

## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo estudar as potencialidades analíticas, empregando técnicas de adsorção e eletroquímicas, de dois tipos de materiais porosos, a saber: 1) Sílica micelar template; 2) Dióxido de Titânio. As estratégias empregadas para a realização deste trabalho foram:

- Preparar a sílica micelar template inorganofuncionalizada com Ti(IV), e posterior reação com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Caracterizar o produto formado pelas seguintes técnicas: Termogravimetria (TG), Difração de raios X (DRX), Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise de porosidade e medida de área superficial. Em outra etapa, ancorar compostos fenotiazínicos nas cavidades da sílica preparada e realizar estudos do comportamento voltamétrico deste material.
- Preparar óxido de titânio modificado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Caracterizar o produto formado pelas técnicas supracitadas. Em seguida, realizar estudos do comportamento adsorptivo deste novo material com metais como  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  em diferentes solventes (meio aquoso, etanol/água(42%) e etanol (99%)). Por fim, realizar estudos da eletro oxidação de fármacos, como n-acetilcisteína, cisteína, hidrazina, procaína, ácido ascórbico entre outros, utilizando a técnica de voltametria cíclica.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. *Síntese da Sílica Micelar Template (SMT)*

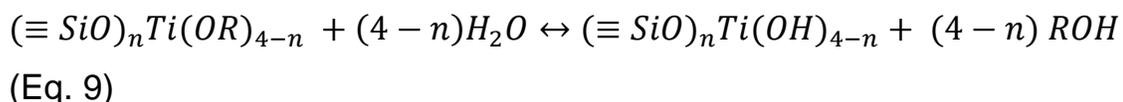
A síntese da sílica micelar template (SMT) foi realizada segundo método proposto por Brunel<sup>(18)</sup>. Em uma primeira etapa, uma mistura contendo Zeosil (42 gramas) e hidróxido de sódio (8 gramas) em meio aquoso (400 mL) ficou sob agitação por quatro horas, em seguida foi adicionado brometo de cetiltrimetilamônio (22 gramas) lentamente, até que toda mistura se tornasse homogênea. Na segunda etapa, levou-se esta mistura em uma autoclave com temperatura média controlada em 120°C por 16 horas. Na terceira etapa, depois de 16 horas na autoclave, a mistura foi separada com funil de placa sinterizada, sendo lavada sucessivamente com água deionizada até o desaparecimento da espuma e conseqüentemente a remoção do acetiltrimetilamonio. Por fim, o filtrado branco foi calcinado a 550°C por 7 horas, armazenado e mantido em um dessecador.

#### 3.2. *Inorganofuncionalização da Sílica Micelar Template com alcoóxido de titânio (SMT-1)*

Para a inorganofuncionalização da sílica micelar template foi montado um sistema contendo um balão de três bocas de 500 mL, manta térmica, uma coluna de destilação e um agitador mecânico. Adicionou-se 22 gramas de sílica micelar template em 250 mL de tolueno sob agitação constante e atmosfera inerte de nitrogênio mantida a 110 °C; em seguida 6,9 mL de isopropóxido de titânio (IV) foi adicionado à mistura. O sistema ficou em refluxo por oito horas. A síntese pode ser representada de acordo com a equação 8:



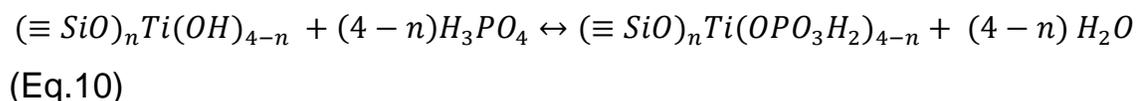
O sólido resultante foi separado por um funil de placa sinterizada e lavado com solvente a frio. A fase sólida foi devidamente empacotada com papel de filtro e transferida para um extrator de Soxhlet e sifonado por 2 h com tolueno seco com a finalidade de eliminar o excesso de isopropóxido de titânio (IV) não ligado. O material resultante foi seco a 120 °C em estufa, em seguida o sólido foi hidrolisado e lavado com água deionizada de acordo com a equação 9:



Por fim, o sólido foi filtrado, seco a 80°C e mantido em um dessecador sob vácuo. Por motivo de concisão, a sílica modificada quimicamente  $(\equiv SiO)_nTi(OH)_{4-n}$  será denotada como SMT-1.

### **3.3. Tratamento com ácido fosfórico na Sílica Micelar Template inorganofuncionalizada com alcoóxido de titânio (SMT-2)**

Depois da sílica micelar template inorganofuncionalizada com alcoóxido de titânio, realizou-se um tratamento com ácido fosfórico. Pesou-se 100 mg de sílica micelar template inorganofuncionalizada e esta foi colocada em um béquer, pipetou-se 2 mL de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%) para um litro de água deionizada e a sílica ficou sob agitação por quatro dias. Por fim, a fase sólida foi filtrada e seca a 80°C. O material obtido por questão de concisão foi descrito como SMT-2. O tratamento da SMT-1 com ácido fosfórico pode ser representado pela equação 10:



### **3.4. Adsorção das fenotiazinas na superfície da SMT-2**

Para a adsorção das fenotiazinas estudadas (azul de metileno, azul de orto toluidina e Azure A) adicionou-se 500 mg da (SMT-2) em 25 mL de água deionizada

contendo 25 mg de fenotiazina. A mistura foi agitada por 4 horas e em seguida filtrada a vácuo e seca a temperatura ambiente. Os produtos obtidos pelos compostos fenotiazínico Azul de Orto Toluidina, Azul de Metileno e Azure A por questão de concisão foram descritos como SMT-3, SMT-4 e SMT-5 respectivamente.

### **3.5. Síntese do óxido de titânio ( $TiO_2$ ) com ácido fosfórico (TiP)**

De acordo com trabalhos encontrados na literatura, as sínteses de hidrogenofosfato de metais(IV) com fórmula  $\alpha\text{-M}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Ti, Sn, Pb}$ ) estão sendo obtidos da melhor maneira possível tendo uma fase única de rendimento de um material altamente cristalino<sup>(53)</sup>.

Nestes estudos, propôs-se uma síntese tendo titânio como metal ligante, nesta síntese dióxido de titânio é ativado com ácido fosfórico e água deionizada num sistema em refluxo por três dias. Porém uma nova rota de síntese foi proposta, nesta nova síntese o material precursor para a ligação do grupo fosfato no titânio foi o isopropóxido de titânio. A síntese foi realizada conforme descrito a seguir: em um béquer de 100mL adicionou-se 35mL de ácido fosfórico P.A.(85%) em seguida foi adicionado 20mL de isopropóxido de titânio (IV) e 10mL de água deionizada. A mistura turva foi deixada em repouso ao abrigo da luz, por um dia. Em seguida a fase sólida formada foi separada por um funil de placa sinterizada e seca a temperatura ambiente. O material obtido foi armazenado em um dessecador e descrito como TiP.

### **3.6. Formação do complexo binuclear com o TiP**

Adicionou-se 2,0 g de TiP em 25mL de uma solução  $1,0 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$  de íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$ . Esta mistura foi agitada por 30 minutos à temperatura ambiente e a fase sólida foi então filtrada e lavada com água deionizada por várias vezes. O material preparado foi denominado como TiPCu. Em seguida, o material foi adicionado a uma solução contendo  $1,0 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$  do composto eletroativo

hexacianoferrato de potássio ( $K_3[Fe(CN)_6]$ ) por algumas horas, em seguida o precipitado foi lavado exaustivamente com água deionizada, filtrado e seco a temperatura ambiente. O material formado foi denominado como TiPCuFe.

### 3.7. Estudos de adsorção de metais com óxido de titânio

Os estudos de adsorção de metais com óxido de titânio foram realizados empregando-se técnicas em batelada (batchwise), em frascos termostatizados a  $25,0 \pm 0,1^\circ C$ , filtração e em seguida titulação como mostrado na figura abaixo:

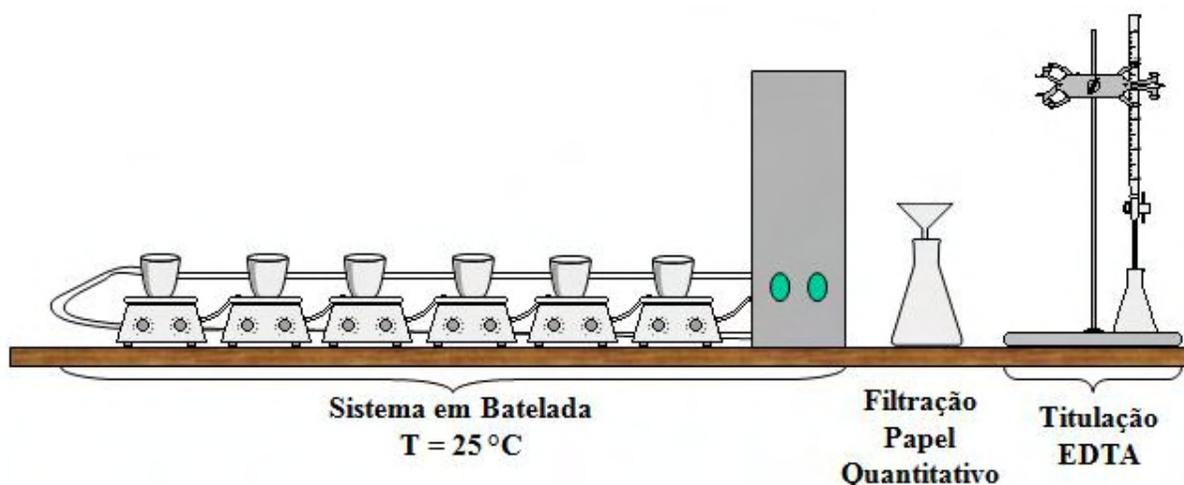


FIGURA 10 - Sistema utilizado para adsorção de metais em dióxido de titânio tratado com ácido fosfórico.

#### 3.7.1. Determinação do tempo de equilíbrio de adsorção

Pesou-se amostras com cerca de 50 mg do material funcionalizado. Estes são colocados em frascos termostatizados a  $25,0 \pm 0,1^\circ C$ . Pipetou-se alíquotas de 5 mL da solução ( $5,0 \times 10^{-3} M$ ) contendo os cátions metálicos em estudo ( $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ou  $Co^{2+}$ ) e diluiu-se a solução para 50 mL, que é a seguir transferida para os frascos termostatizados. As misturas foram agitadas e coletadas em diferentes intervalos de tempo (5, 10, 20, 30, 40 e 50 minutos) e filtradas. Depois de filtrado, o sobrenadante contendo os íons metálicos não adsorvidos foi titulado. Para determinação de  $Cu^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  a titulação foi realizada utilizando EDTA ( $1,0 \times 10^{-3} M$ ) como titulante, solução

HCl (2M) e solução tampão pH 10 ( $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ) para controle do pH da solução titulada e murexida como indicador. Para determinação de  $\text{Co}^{2+}$  a titulação foi realizada utilizando EDTA ( $1,0 \times 10^{-3}\text{M}$ ) como titulante, solução hexametilenotetramina (1%) e alaranjado de xilenol como indiciador.

### **3.7.2. Capacidade adsorvente do material: Curva de adsorção**

Estes estudos também foram realizados empregando-se técnicas de batelada, em frascos termostatizados a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . 50 mg do material suportado foi adicionado no interior dos frascos termostatizados. Diferentes alíquotas (2,5 , 5,0 , 7,5 , 10, 12,5 , 15, 20, 25 e 30 mL) de soluções padrões ( $5 \times 10^{-3}\text{M}$ ) contendo os cátions metálicos em estudo ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ou  $\text{Co}^{2+}$ ) foram pipetadas e adicionadas nestes frascos e diluídos a 50 mL. O sistema foi submetido à agitação no tempo determinado no estudo anterior (item 3.7.1), em seguida as soluções contidas nos frascos foram filtradas. Os íons sobrenadantes foram também analisados através da titulação complexométrica descrita no item anterior.

### **3.8. Estudos do comportamento voltamétrico da SMT-3, SMT-4 e SMT-5.**

As medidas eletroquímicas foram efetuadas utilizando-se o sistema eletroquímico com um potenciostato, Mod./MQPG01 da Microquímica. Para isso foi empregado um sistema constituído por três eletrodos: um eletrodo de referência (Ag/AgCl) e outro auxiliar platina, e o terceiro de trabalho, um eletrodo modificado com pasta de carbono<sup>(54)</sup>. O eletrodo de pasta de carbono foi preparado misturando-se grafite com o material modificado, a princípio em diferentes proporções (10, 20, 30 e 40% m/m) e uma gota de parafina líquida a fim de se determinar a melhor composição entre carbono grafite e material modificado. Depois de determinada a proporção massa/massa de material e grafite, foram realizados estudos de pH (2, 3, 4, 5, 6 e 7) afim de estudar o comportamento cíclico voltamétrico dos compostos fenotiazínicos ancorado na sílica micelar template.

### 3.9. Estudos da eletro-oxidação da Cisteína e N-Acetilcisteína

#### 3.9.1. Método eletroquímico aplicado

A técnica eletroquímica utilizada neste trabalho foi a voltametria cíclica. Os voltamogramas obtidos foram medidos através das curvas da corrente ( $I$ ) vs potencial ( $E$ ). A Figura 8 lustra um exemplo de voltamograma cíclico típico de um processo reversível e seus principais parâmetros de interesse medidos por esta técnica. Os valores dos potenciais médios ( $E_m$ ) foram medidos através da média aritmética dos potenciais do pico anódico ( $E_{pa}$ ) e catódico ( $E_{pc}$ ), ou seja, [ $E_m = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$ ]. A diferença entre os potenciais de pico correspondem a  $\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}|$ . As correntes de pico anódico e catódico  $I_{pa}$  e  $I_{pc}$ , respectivamente, foram obtidas pela medida da distância tomada verticalmente do máximo da corrente ao prolongamento da linha base<sup>(79)</sup> conforme mostra a Figura 11.

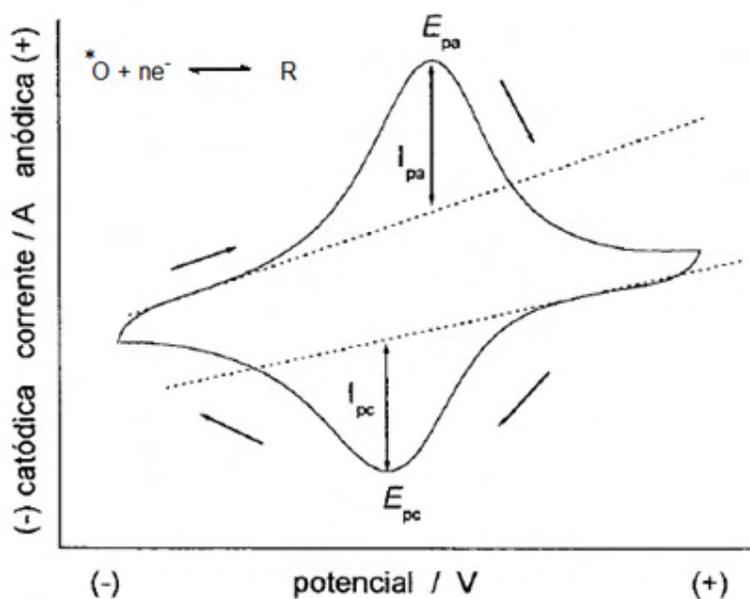


FIGURA 11 - Esquema de um voltamograma cíclico reversível e seus principais parâmetros.  $E_{pa}$  = potencial de pico anódico,  $E_{pc}$  = potencial de pico catódico,  $I_{pa}$  = corrente de pico anódica e  $I_{pc}$  = corrente de pico catódica. \* O e R são as espécies oxidada e reduzida na superfície do eletrodo.

Serão considerados reversíveis os sistemas que possuírem as seguintes características:  $\Delta E_p = 59/n$  mV ;  $I_{pa}/I_{pc} = 1$  ;  $I_p \propto V^{1/2}$  ;  $E_p$  independe de  $V^{(79)}$ .

Os voltamogramas cíclicos foram realizados em um potenciostato da Microquímica (MQPG-01) em uma escala de potencial variando de -0,2 a 1,1 V (vs Ag/AgCl). Para estas medidas, utilizou-se um sistema contendo três eletrodos: eletrodo de trabalho de pasta de grafite modificada (20% m/m) com 50 $\mu$ L de Nujol, eletrodo de referência (Ag/AgCl) e eletrodo auxiliar de platina.

### **3.9.2. Estudos de influência da natureza e concentração do eletrólito**

Para os estudos de influência da natureza e concentração do eletrólito, empregou-se o sistema eletroquímico acima descrito.

Em uma primeira etapa, foram estudados diferentes sais de metais alcalinos como  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $NH_4^+$  em concentrações 1,0 mol L<sup>-1</sup> e velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup> numa faixa de potencial onde o eletrólito suporte não é eletroativo. Destes estudos, pretendeu-se verificar se há influência de alguns cátions ou ânions na resposta eletroquímica do eletrodo de trabalho.

Em uma segunda etapa, estudou-se o efeito da concentração do eletrólito escolhido nos processos redox do eletrodo de pasta de grafite modificado; para isso, foram realizados estudos variando-se a concentração do eletrólito de 1,0x10<sup>-3</sup> a 2 mol L<sup>-1</sup>.

### **3.9.3. Estudos sobre a influência do pH no meio**

Nestes estudos, foram preparadas sete soluções (1,0 molL<sup>-1</sup>) de KCl a diferentes pH (2,0 a 8,0). O pH foi calibrado com HCl e NaOH empregando-se um medidor de pH (pHmetro) acoplado com um eletrodo combinado de vidro, previamente calibrado com tampões acetato/ácido acético pH 3,0 e 6,5. A resposta eletroquímica do eletrodo de trabalho foi avaliada empregando-se uma velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup> e tem como objetivo verificar se a concentração hidrogeniônica afeta o potencial médio do eletrodo.

Por fim, foram realizados estudos de variação da velocidade de varredura (10-100 mVs<sup>-1</sup>) afim de determinar se o processo redox é adsortivo ou difusional.

### **3.10. Métodos de caracterização e técnicas utilizadas**

#### **3.10.1. Espectroscopia na região do infravermelho**

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos usando um espectrofotômetro Nicolet 5DXB FT-IR (Nicolet Instruments, Madison, WI). Aproximadamente 150 mg de KBr (cristalino, grau espectroscópico, da International Crystal Laboratories) foi moído num graal com pistilo com suficiente amostra para compor 1,0 % (m/m) da mistura. Um mínimo de 64 varreduras espectral foi empregado para cada amostra numa resolução de  $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ , na faixa de 4000 a  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

#### **3.10.2. Difração de Raios X**

Foi utilizada a técnica de difração em pó, onde um feixe de raios X monocromático é direcionado para uma amostra pulverizada, espalhada em um suporte de vidro, e a intensidade da difração é medida quando o detector é movido em diferentes ângulos.

Os difratogramas foram registrados empregando-se um Difratorômetro de Raios X modelo XRD-6000 da SHIMADZU, empregando radiações Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Os difratogramas foram registrados utilizando como parâmetros uma varredura no ângulo de 5 a 80 graus, foi aplicado como velocidade de varredura do ângulo 1°/min com um step de 0,02°, utilizou-se um porta-amostra de alumínio de grande área de superfície.

### **3.10.3. Porosidade e área superficial**

As características físicas da sílica modificada tais como área superficial, porosidade e distribuição de poros foram determinadas pela sorção de N<sub>2</sub> (BET) empregando-se um aparelho de sorção físico-química Micromeritics ASAP 2010.

### **3.10.4. Análises termogravimétricas**

Os TGs das amostras foram determinados usando-se um equipamento SDT Q-600 (TA Instruments, Inc., New Castle, DE). As medidas foram obtidas usando-se amostras com 6-11 mg colocadas em cadinhos de alumina e aquecidas sob um fluxo contínuo de nitrogênio (100mL/min), de 10°C/min até 1100°C.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Estudos de difração de Raios-X

Os difratogramas de raios-x da SMT, SMT-1, SMT-2 e SMT-2 com azul de metileno, azul de orto toluidina e azure A são apresentados na Figura 12. É possível observar que a SMT (Fig.9 (A)), SMT-1 (Fig.9 (B)) e SMT-2 (Fig.9 (C)) apresentaram um pico largo em torno de 23-24 graus característico de materiais amorfos mesoporosos. Para os difratogramas da Figura 9 (D), (E), (F) que correspondem a SMT-2 ancorada com compostos fenotiazínicos, a saber: azul de orto toluidina (SMT-3), azul de metileno (SMT-4) e azure A (SMT-5) foi possível observar um pico largo também em torno de 23-24 graus, porém com maior intensidade, caracterizando assim que o material quando ancorado com os grupos fenotiazínicos continua tendo estrutura amorfa<sup>[57]</sup>.

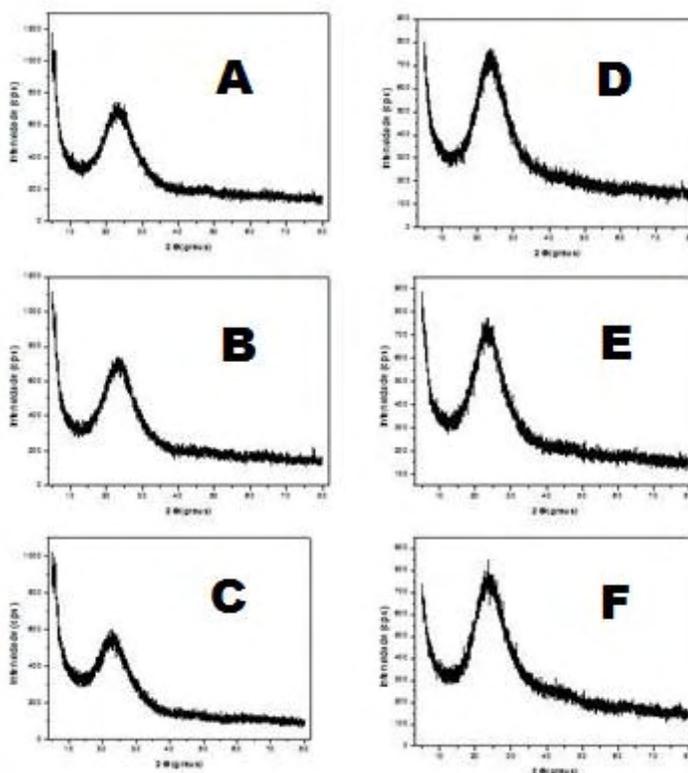


FIGURA 12 - Difratogramas de raio-x da: A)SMT-2; B)SMT-1; C)SMT; D)SMT-5 (Azure A); E)SMT-3 (azul de orto toluidina); F) SMT-4 (azul de metileno).

A Figura 13 apresenta um difratograma de Raio-X do (TiP). O difratograma foi analisado através do software Search-Match a fim de determinar os picos cristalinos e encontrar o composto formado nesta nova rota sintética. Os quatro picos intensos encontrados no difratograma apresentam-se nas regiões de 11,55; 20,73; 25,60 e 35,72 graus. Através do software foi possível determinar que estes picos são característicos do composto  $Ti_3(PO_4)_4$ , cuja ficha do banco de dados é JCPDS #52-327.

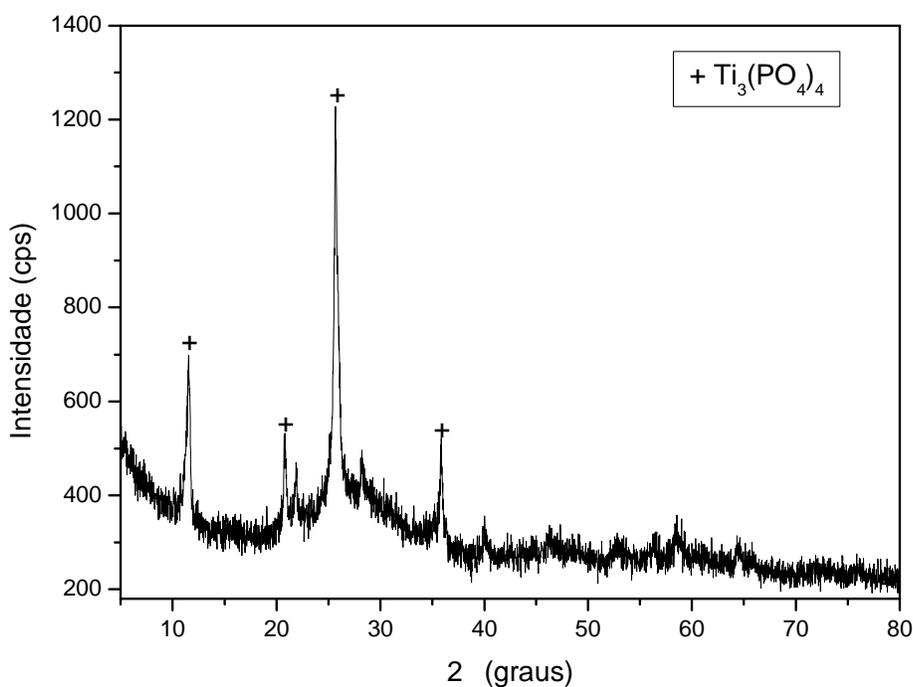


FIGURA 13 - Difratograma de Raio-X do produto da síntese do isopropóxido de titânio (IV) com ácido fosfórico (TiP).

## **4.2. Estudos de espectroscopia na região do infravermelho**

Os espectros de FTIR para a (SMT), a (SMT-1) e (SMT-2) estão ilustrados na Figura 14. Comparando os três espectros é possível observar que não houve mudança nos picos devido provavelmente a pequena quantidade de espécies adsorvidas, foi possível observar apenas diferenças na intensidade dos picos. Dos espectros apresentados foi possível observar uma banda larga entre 3700 a 3200  $\text{cm}^{-1}$  referente às vibrações de estiramento simétrico dos grupos silanóis (Si-OH). Picos discretos são encontrados na faixa de 2000-1870  $\text{cm}^{-1}$  referentes à combinação do esqueleto da sílica. É possível também observar um pico em 1630  $\text{cm}^{-1}$  correspondente a deformação angular da molécula da água<sup>(55)</sup>. O pico intenso apresentado na região de 1100 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento assimétrico da estrutura de Si-O-Si. Um pico em 950  $\text{cm}^{-1}$  foi encontrado sendo este característico de estiramento de grupo silanol Si-O, em 805  $\text{cm}^{-1}$  foi encontrado outro pico referente ao estiramento simétrico dos grupos Si-O-Si e por fim observou-se um pico em 450  $\text{cm}^{-1}$  referente a banda de ligação Si-O-Si<sup>(56)</sup>.

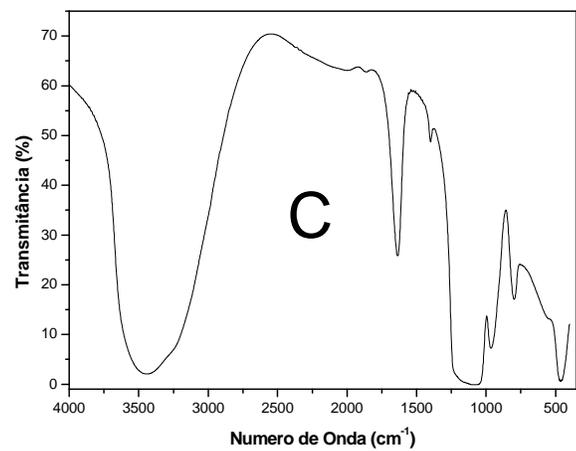
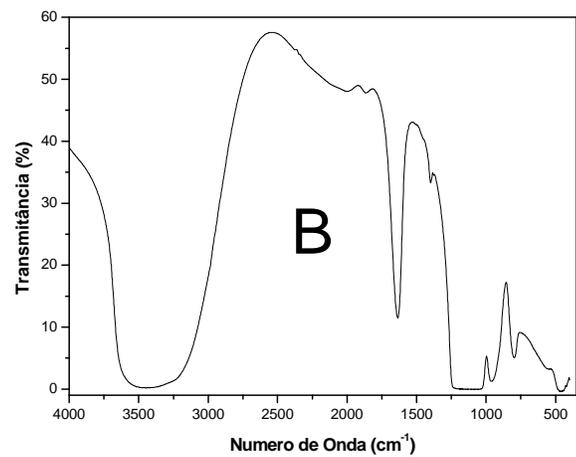
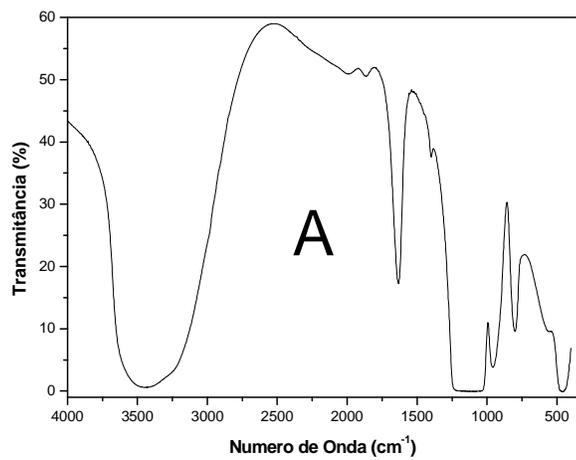


FIGURA 14 - Espectro na região do infravermelho: A) SMT; B) SMT-1; C) SMT-2.

Foram realizados também estudos de espectroscopia na região do infravermelho da SMT-2 comparada com a SMT-3, SMT-4 e SMT-5 que estão ilustradas pelas Figuras 15, 16 e 17 respectivamente. Foi possível observar através destes estudos o aparecimento de novos picos em  $1495\text{ cm}^{-1}$  e  $1453\text{ cm}^{-1}$  que evidencia a presença do anel aromático<sup>(56)</sup> encontrado na estrutura do azul A, azul de metileno e azul de orto toluidina, cujas estruturas estão apresentadas na seção 1.3. Isso torna patente que os grupos fenotiazínicos foram quimicamente, por forças eletrostáticas, ligados a estrutura da SMT-2.

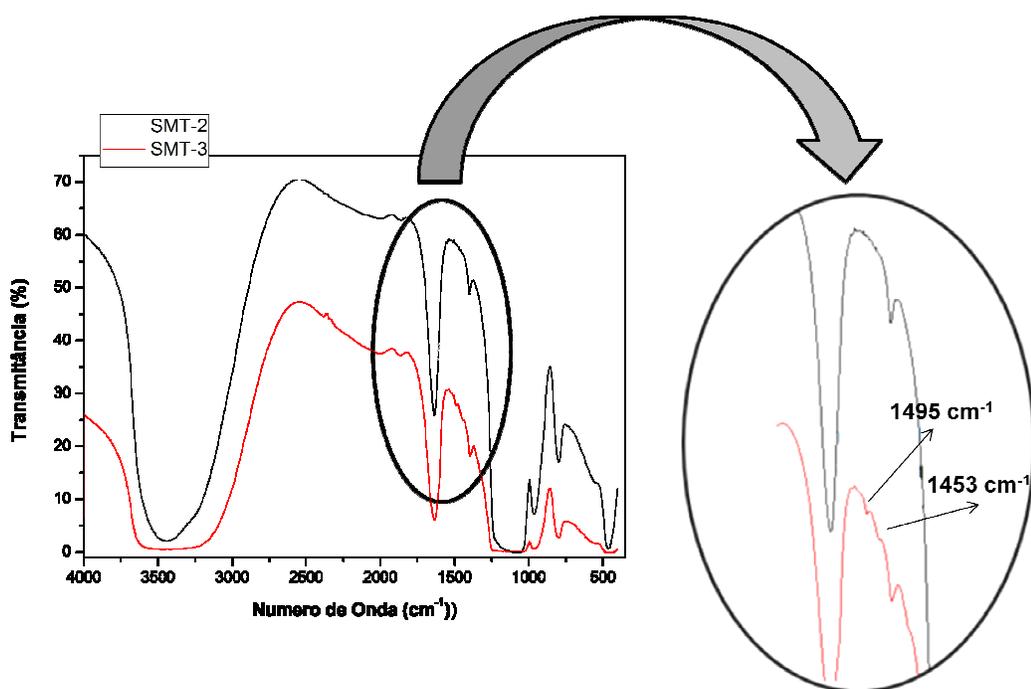


FIGURA 15 - Espectro na região do infravermelho da SMT-2 e da SMT-3.

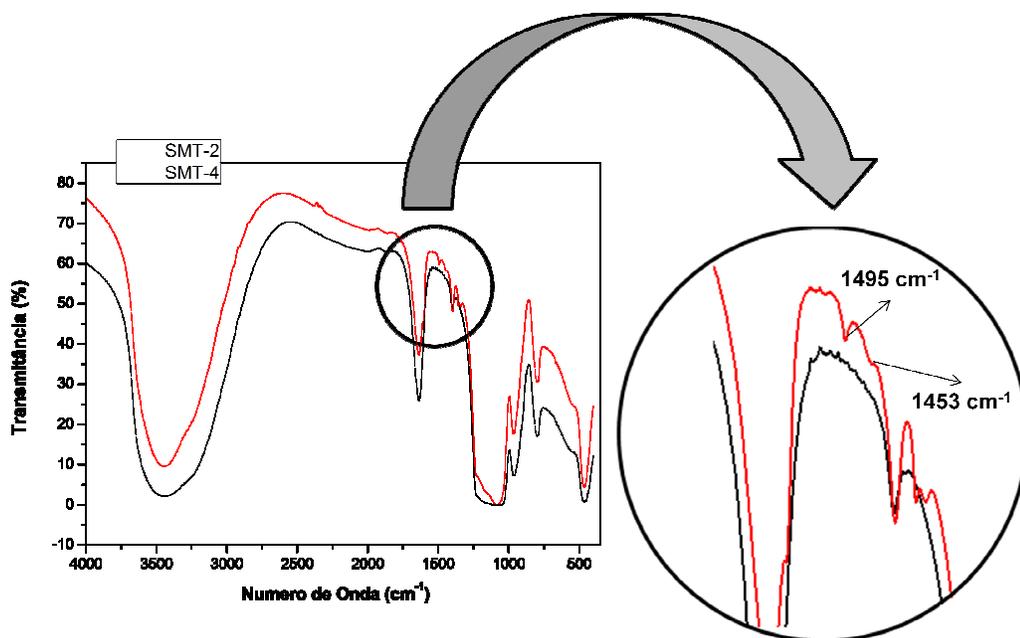


FIGURA 16 - Espectro na região do infravermelho da SMT-2 e da SMT-4.

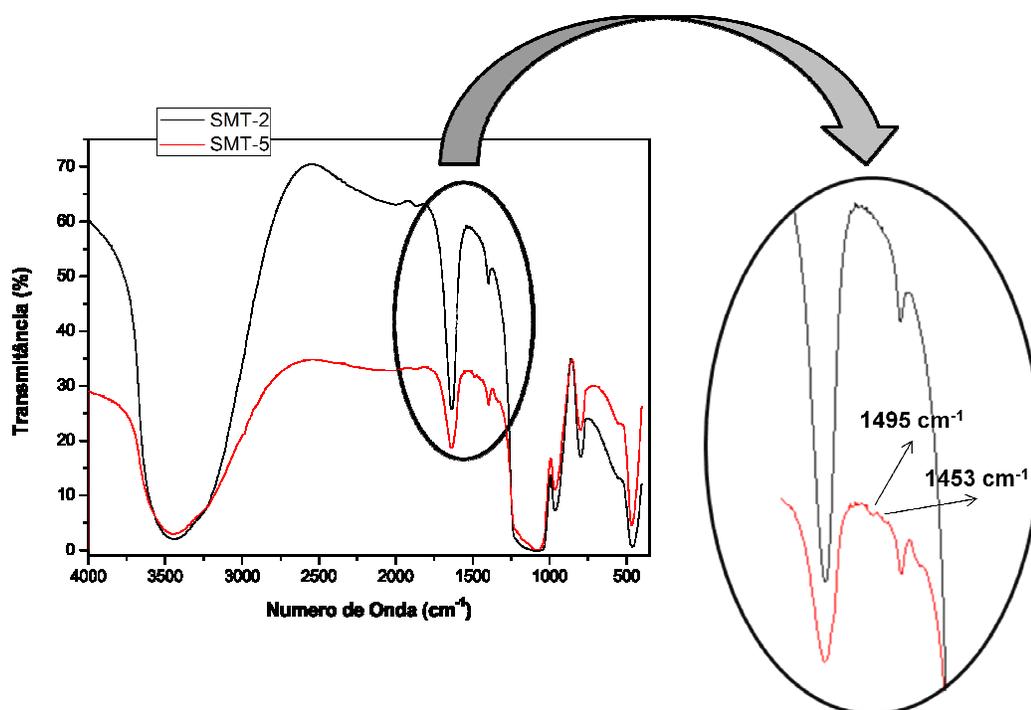


FIGURA 17 - Espectro na região do infravermelho da SMT-2 e da SMT-5.

A Figura 18 ilustra o espectro na região do infravermelho do produto da síntese do isopróxido de titânio com ácido fosfórico (TiP), foi possível detectar uma banda larga na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$  que foi atribuído ao estiramento simétrico e assimétrico  $\text{-OH}$ , uma banda média e estreita em  $1620\text{ cm}^{-1}$  que foi atribuído a ligação  $\text{H-O-H}$  da água. A banda grande na região de  $1035\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída a presença de estiramento  $\nu(\text{P=O})$ . A banda encontrada em  $1400\text{ cm}^{-1}$  foi atribuído a presença do estiramento  $\delta(\text{POH})$  <sup>(60)</sup>. As bandas apresentadas na região de  $400$  a  $600\text{ cm}^{-1}$  com valores em  $518\text{ cm}^{-1}$  e  $607\text{ cm}^{-1}$  correspondem a ligações  $\text{O-Ti-O}$  <sup>(61)</sup>. O resultado dos espectros de infravermelho vem confirmar a estrutura encontrada nos difratogramas de Raio-X que o produto formado pela síntese do isopróxido de titânio com o ácido fosfórico descrito na seção 3.5 é o  $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_4$ , fosfato de titânio (IV), o resultado foi coerente ao encontrado na literatura <sup>(60)</sup>.

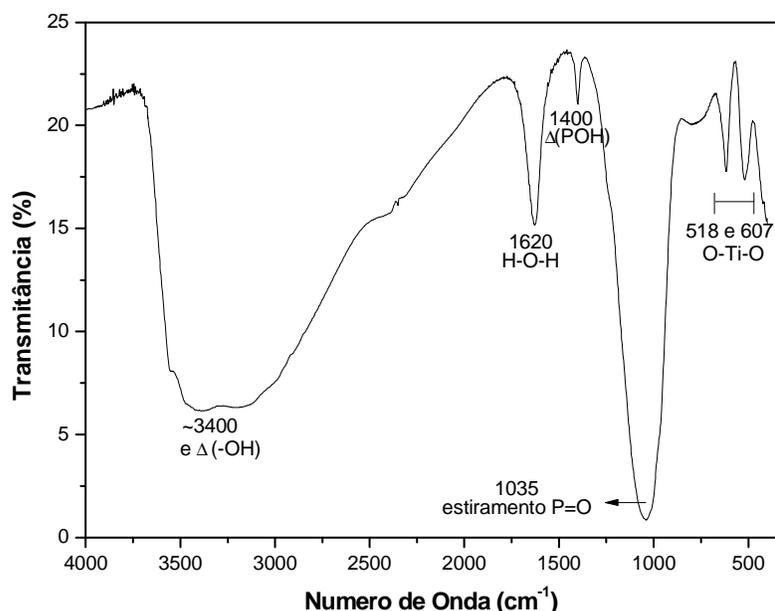


FIGURA 18 - Espectro na região do infravermelho do TiP.

A Figura 19 ilustra o espectro na região do infravermelho da TiP após a adsorção de cobre (TiPCu) e TiP com cobre mais adição de hexacianoferrato de potássio (TiPCuFe). Tanto o espectro da TiPCu quanto o da TiPCuFe apresentam os picos na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$  que foi atribuído ao estiramento simétrico e assimétrico  $\text{-OH}$ , uma banda média e estreita em  $1620\text{ cm}^{-1}$  que foi atribuído a

ligação H–O–H da água. A banda grande na região de  $1035\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída à presença de estiramento  $\nu(\text{P}=\text{O})$ . A banda encontrada em  $1400\text{ cm}^{-1}$  foi atribuído a presença do estiramento  $\delta(\text{POH})$  <sup>(60)</sup>. As bandas apresentadas na região de  $400$  a  $600\text{ cm}^{-1}$  com valores em  $518\text{ cm}^{-1}$  e  $607\text{ cm}^{-1}$  correspondem a ligações O–Ti–O <sup>(61)</sup>, todas essas bandas estão relacionadas com o espectro da TiP. Há apenas um pico que diferente entre os dois espectros com frequência em  $2090\text{ cm}^{-1}$ , pico este atribuído ao estiramento  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  característico da presença de hexacianoferrato de cobre <sup>(70)</sup> formado na superfície do TiP.

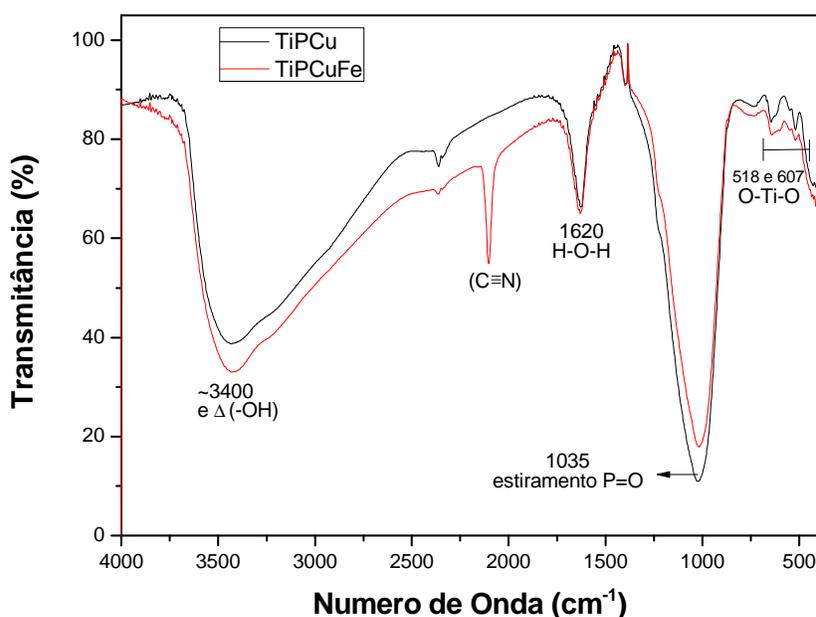


FIGURA 19 - Espectro na região do infravermelho do TiPCu e TiPCuFe.

### 4.3. Estudos sobre porosidade e área superficial

#### 4.3.1. Porosidade e área superficial da SMT e da SMT-1

Através dos estudos das isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  foi possível analisar as modificações físicas na estrutura da superfície da sílica, bem como as modificações nos poros.

A distribuição de poros dá uma grande noção sobre a reatividade de grupos silanóis livres disponíveis para reação com outras moléculas <sup>(62)</sup>. Isto explica também

as características de sorção de moléculas. A caracterização da porosidade por meio de isotermas de sorção de  $N_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  permite determinar a distribuição de tamanho de poros de amostras contendo microporos (tamanho entre 0,5 e 2,5 nm) e mesoporos (tamanho entre 2,5 e 100 nm).

Alguns autores, no ano de 1951, determinaram a distribuição do tamanho dos poros conhecido como método BJH, onde se considera as diferentes formas geométricas de poros, podendo ser aplicada tanto à isoterma de adsorção quanto à de dessorção.<sup>(63)</sup>

A Figura 20 ilustra os diferentes tipos de isotermas de adsorção. A isoterma do tipo I (reversível) relaciona-se a sólidos microporosos, que apresenta pequena área superficial. O tipo II relaciona-se a adsorventes não porosos ou macroporosos. O tipo III não é comum, entretanto há vários sistemas (por exemplo, nitrogênio em polietileno) que dão isotermas com curvatura gradual com indistinto ponto B. O ponto B indica o início da linearidade e freqüentemente indica o estágio na qual a sorção da monocamada está completa e a sorção sobre multicamada começa a ocorrer. O tipo IV caracteriza-se por apresentar uma curva de histerese que esta associada com a condensação por capilaridade. O tipo V também é incomum e está relacionado ao tipo III em que há interação adsorvente-adsorvente, este tipo é obtido com certos adsorventes porosos. O tipo VI em que a agudez das etapas depende do sistema e da temperatura e geralmente representa a sorção de uma multicamada sobre uma superfície não porosa<sup>(63)</sup>.

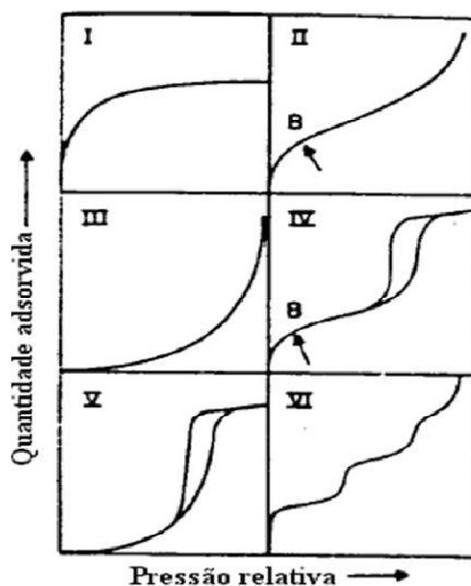


FIGURA 20 - Tipos de isotermas de adsorção<sup>(1)</sup>.

A área superficial específica foi obtida pela técnica de BET, Brunauer, Emmet e Teller – BET, que elaboraram em 1938 um modelo para a determinação da área específica de sólidos a partir das isotermas de sorção.

Diferentes tipos de histereses <sup>(63)(1)</sup> podem ser encontrados, conforme ilustra a Figura 21. Este espectro é freqüentemente obtido para sólidos com mesoporos contendo aglomerados de partículas esféricas com ordem e tamanho regularmente uniformes, apresentando poros com seção transversal uniforme, com apenas pequenas variações da seção transversal ao longo da direção longitudinal.

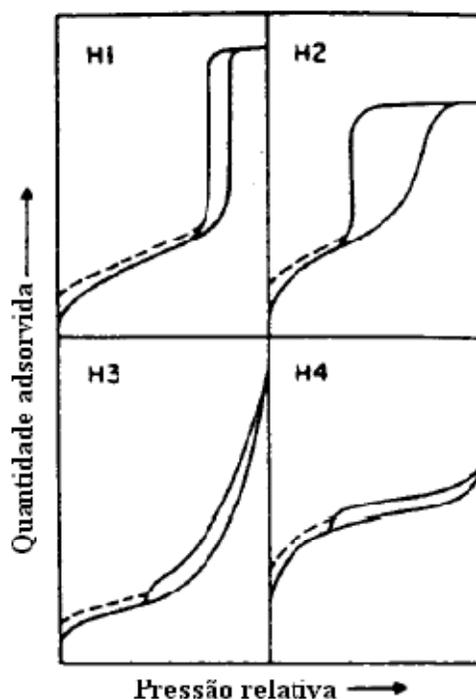


FIGURA 21 - Diferentes tipos de histeres <sup>(1)</sup>.

As Figuras 22 e 23 ilustram as isotermas de adsorção-dessorção para a SMT e a SMT-1 respectivamente, estas apresentam histeres do tipo IV - H1 o que está relacionado com uma baixa definição na forma e tamanho dos poros. Este fato está relacionado com a não uniformidade da abertura dos poros de forma cônica, o que dificulta o enchimento e esvaziamento (sorção e dessorção) dos poros. A curva de inflexão  $P/P_0$  para a SMT inicia-se a partir de 0,34 e vai até 0,38 e para SMT-1 de 0,24 a 0,38.

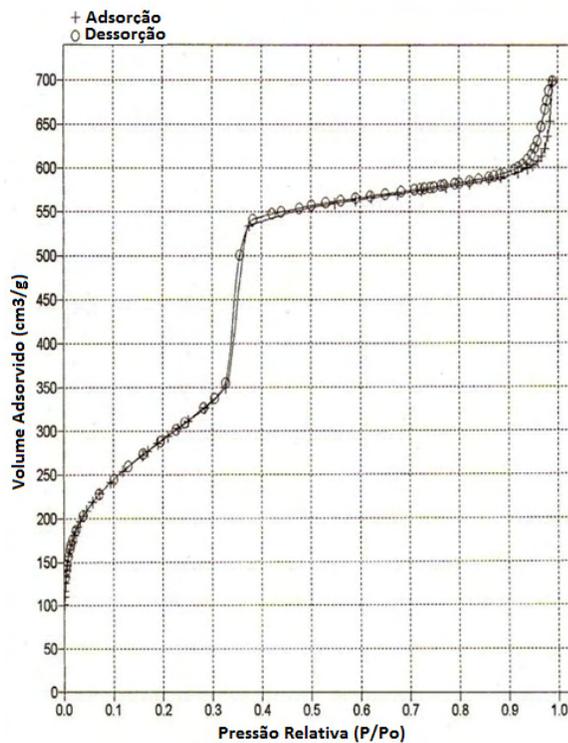


FIGURA 22 - Isotherma de adsorção-dessorção de nitrogênio para a SMT (método BET).

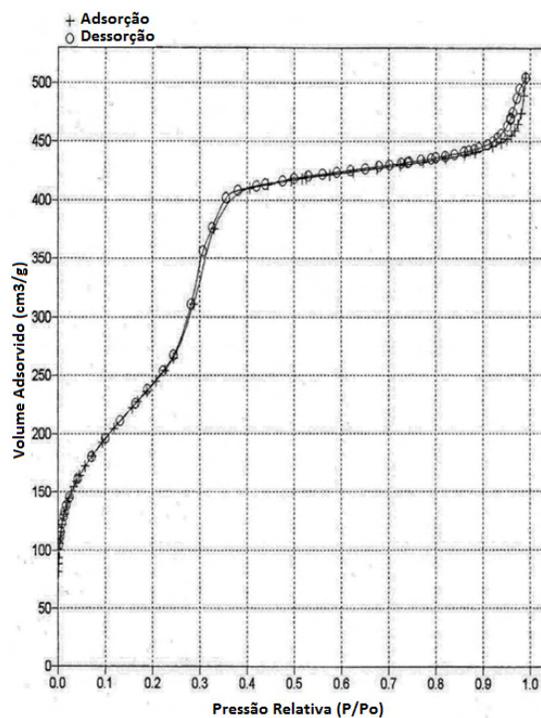


FIGURA 23 - Isotherma de adsorção-dessorção de nitrogênio para a SMT-1 (método BET).

De acordo com as curvas de distribuição de tamanho de poros obtidas dos ramos de adsorção e dessorção das isotermas da SMT e SMT-1 ilustradas pelas Figura 24 a Figura 27, pode-se obter informações sobre o tamanho da abertura dos poros e o tamanho predominante dos vazios, respectivamente.

Nas curvas obtidas para SMT e SMT-1, os ramos da isoterma têm formas semelhantes, indicando que aberturas e vazios dos poros têm tamanhos bem próximos. Isto significa que a reação da sílica com os modificadores causa um decréscimo do tamanho médio dos poros e volume de poros. Estes fatores indicam que as moléculas funcionais imobilizadas nas paredes da sílica ocupam parte do volume dos poros, ocorrendo uma distribuição irregular das moléculas do modificador no interior dos poros da sílica.

A Tabela 1 lista os valores da área superficial, volume do poro e tamanho médio do poro da sílica micelar template (SMT) e da sílica micelar template após inorganofuncionalizada com isopropóxido de titânio (IV), conforme esperado foi evidente a diminuição da área superficial da SMT para a SMT-1 de mais de  $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Nota-se também uma diminuição no volume de poro e tamanho médio do poro. A redução pode estar relacionada com o impedimento do acesso livre de nitrogênio nos poros do material devido à presença do óxido de titânio incluso nos poros da sílica mesoporosa.

TABELA 1 - Parâmetros estruturais para SMT e SMT-1.

Amostra	Área Superficial ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	Volume de poro ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )	Tamanho médio do poro 4V/A
SMT	1050,0459	1,15	34,5547
SMT-1	892,9425	0,84	30,3933

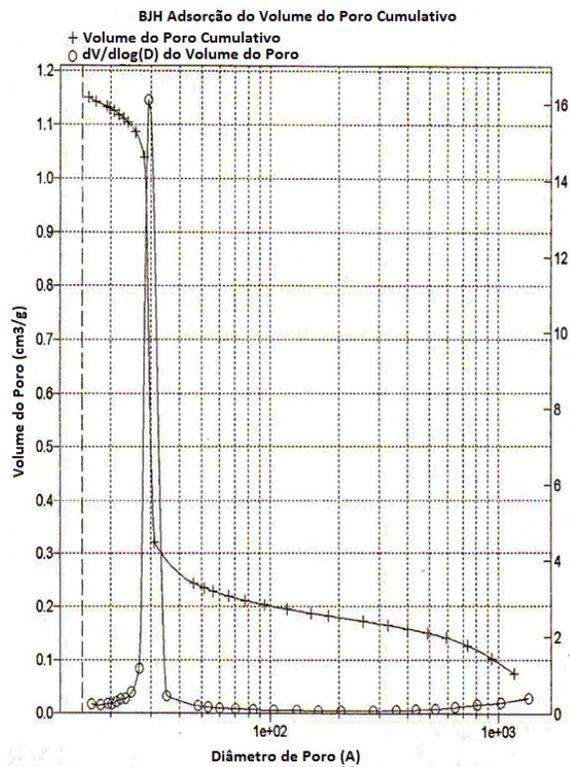


FIGURA 24 - Distribuição de tamanho de poros determinada pela isoterma de sorção da SMT (método BJH).

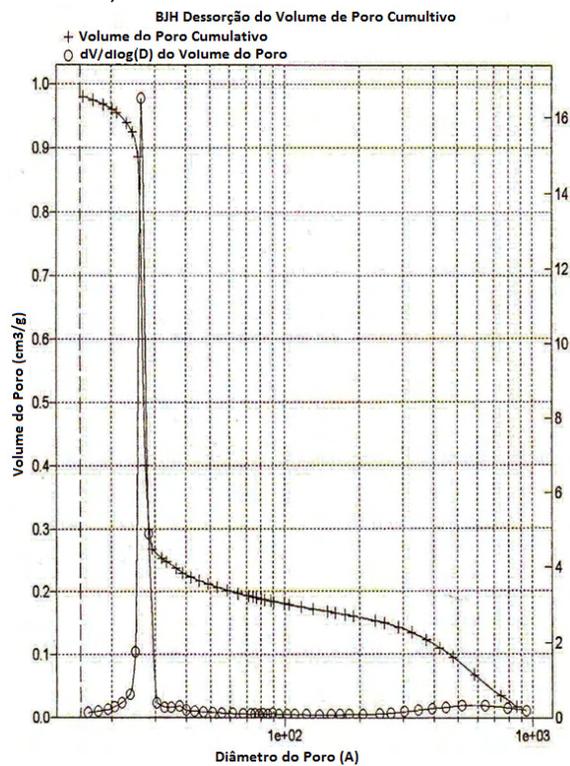


FIGURA 25 - Distribuição de tamanho de poros determinada pela isoterma de sorção da SMT (método BJH).

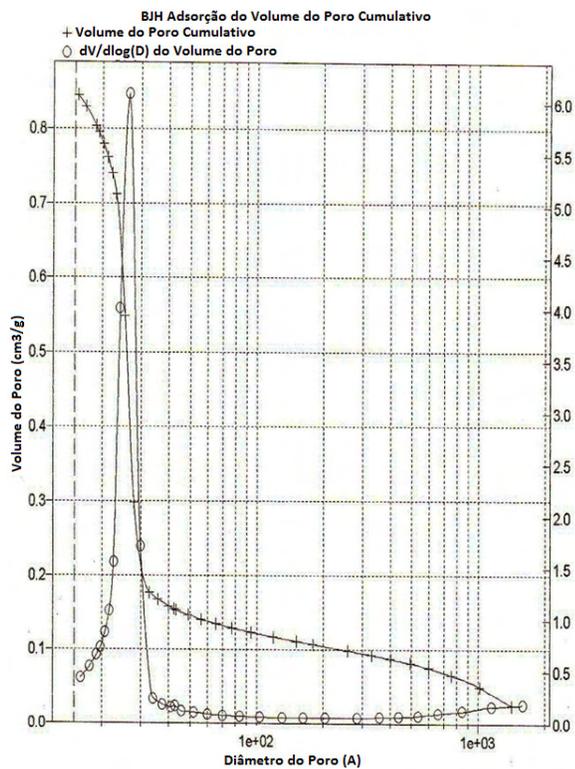


FIGURA 26 - Distribuição de tamanho de poros determinada pela isoterma de sorção da SMT-1 (método BJH).

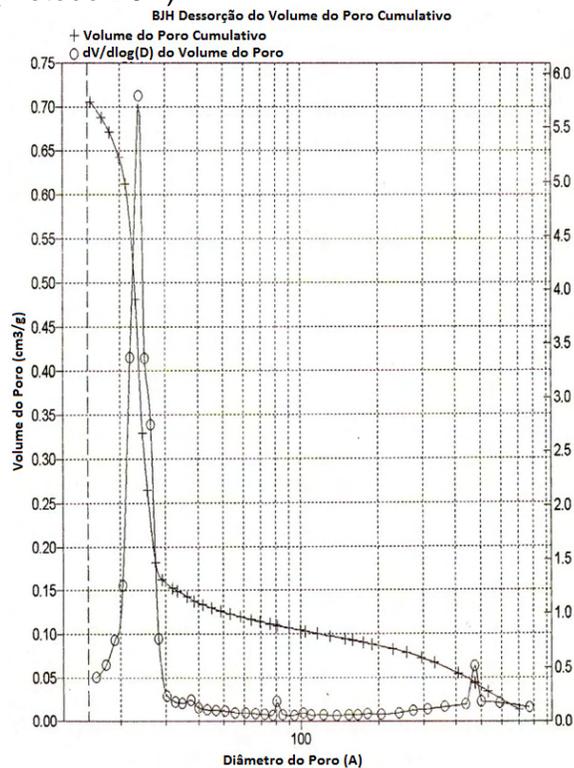


FIGURA 27 - Distribuição de tamanho de poros determinada pela isoterma de sorção da SMT-1 (método BJH).

### 4.3.2. Porosidade e área superficial da $\text{TiO}_2$ e da TiP

As Figuras 28 e 29 ilustram as isotermas de adsorção-dessorção para o  $\text{TiO}_2$  e a TiP respectivamente. A Figura 28 apresenta histeres do tipo III – H1 o que está associado com materiais porosos conhecidos. Consiste de compostos aglomerados ou compactos, de aproximadamente esferas uniformes na matriz bastante regular e têm distribuições estreitas de tamanho de poros. A Figura 29 apresenta histeres do tipo IV – H3 o que esta associado a adsorção de multicamadas gradual de forma não uniforme da superfície porosa.

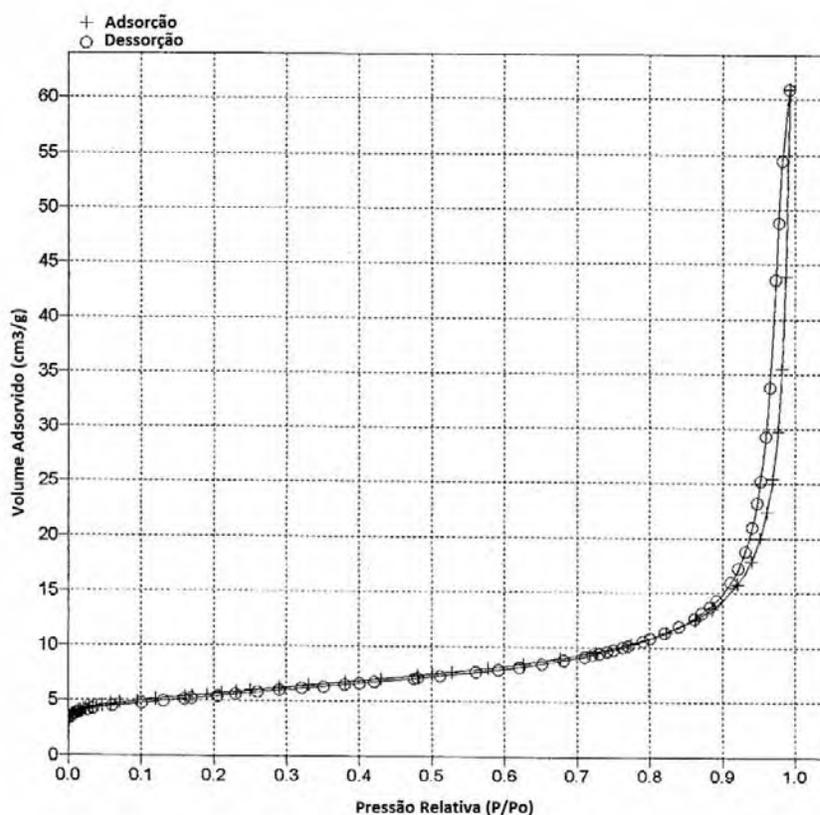


FIGURA 28 - Isotherma de adsorção-dessorção de nitrogênio para o  $\text{TiO}_2$  (método BET).

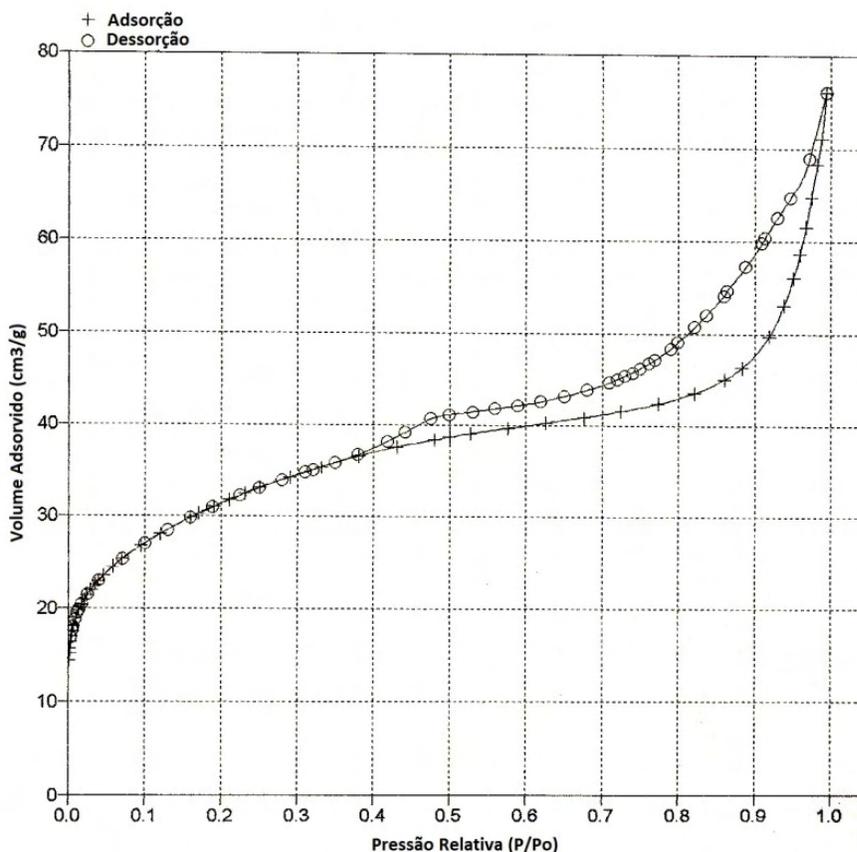


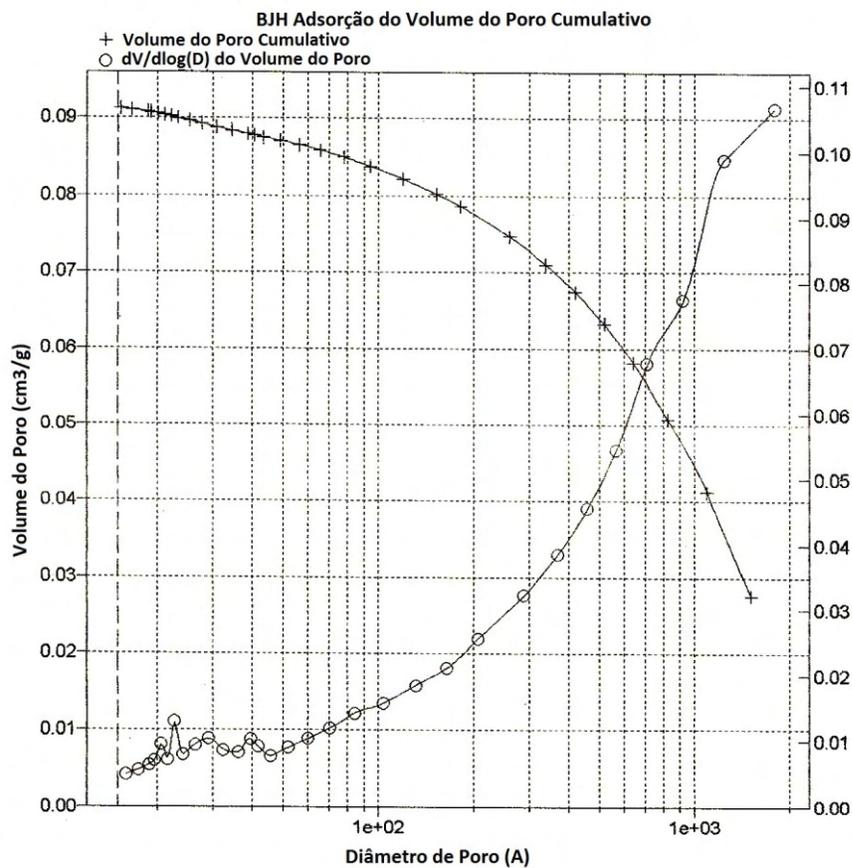
FIGURA 29 - Isotherma de adsorção-dessorção de nitrogênio para o TiP (método BET).

De acordo com as curvas de distribuição de tamanho de poros obtidas dos ramos de adsorção e dessorção das isotermas do  $\text{TiO}_2$  e TiP ilustradas pelas Figuras 30 a 33, pode-se obter informações sobre o tamanho da abertura dos poros e o tamanho predominante dos vazios, respectivamente.

A Tabela 2 lista os valores da área superficial, volume do poro e tamanho médio do poro do Dióxido de Titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e do produto da síntese de dióxido de titânio com ácido fosfórico (TiP). De acordo com a Tabela, houve um aumento da área superficial da  $\text{TiO}_2$  para a TiP de aproximadamente  $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , este aumento se torna interessante para aplicação deste material em estudos de adsorção pois tendo uma grande área superficial há uma grande área de sítios ativos para adsorção dos cátions em estudo, também se torna interessante para aplicação em eletrodos quimicamente modificados. Nota-se também um aumento no volume de poro e uma diminuição do tamanho médio do poro.

TABELA 2 - Parâmetros estruturais para TiO<sub>2</sub> e TiP.

Amostra	Área Superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume de poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Tamanho médio do poro 4V/A
TiO <sub>2</sub>	6,4164	0,0020	235,8848
TiP	95,8649	0,0500	46,8081

FIGURA 30 - Distribuição de tamanho de poros determinada pela isoterma de sorção da TiO<sub>2</sub> (método BJH).

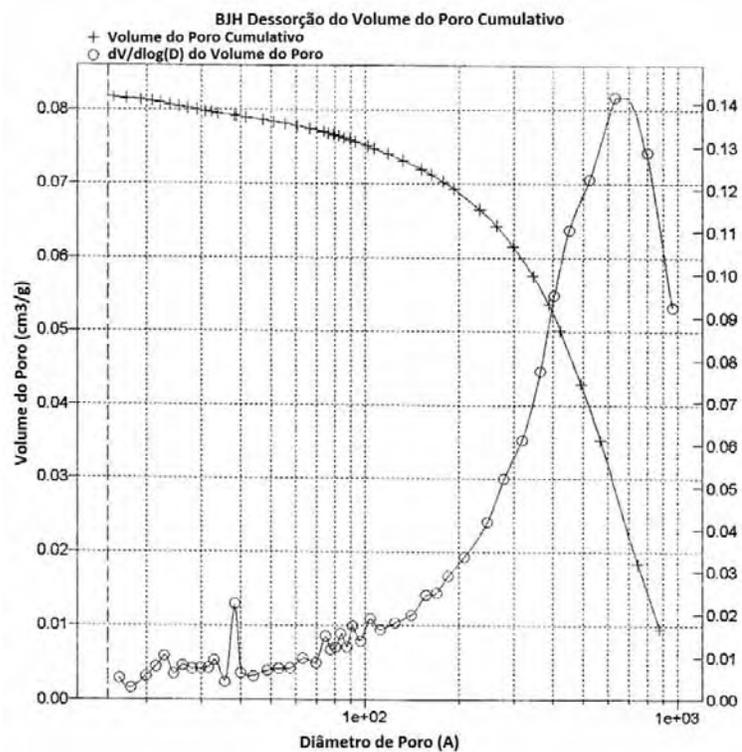


FIGURA 31 - Distribuição de tamanho de poros determinada pela isoterma de sorção da TiO<sub>2</sub> (método BJH).

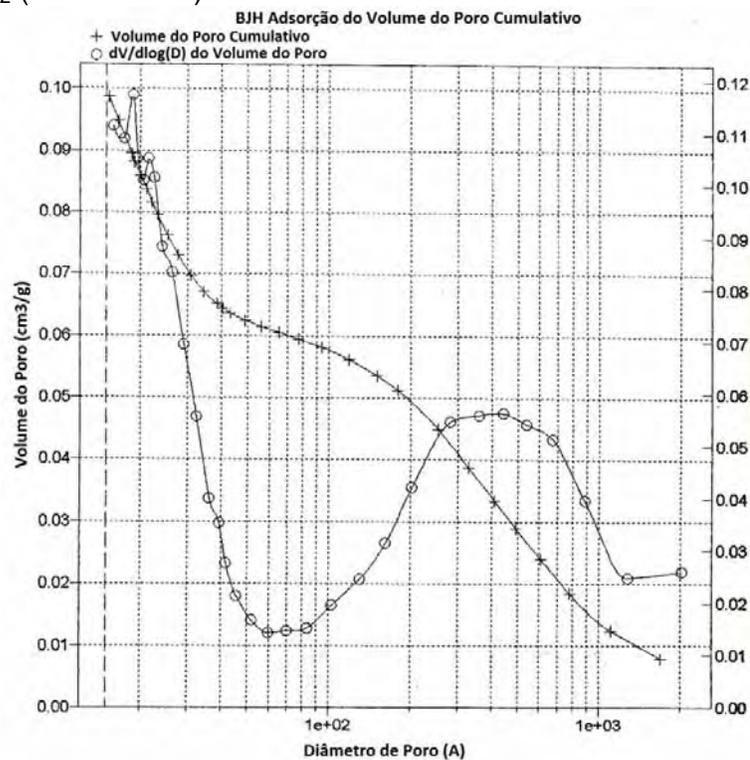


FIGURA 32 - Distribuição de tamanho de poros determinada pela isoterma de sorção da TiP (método BJH).

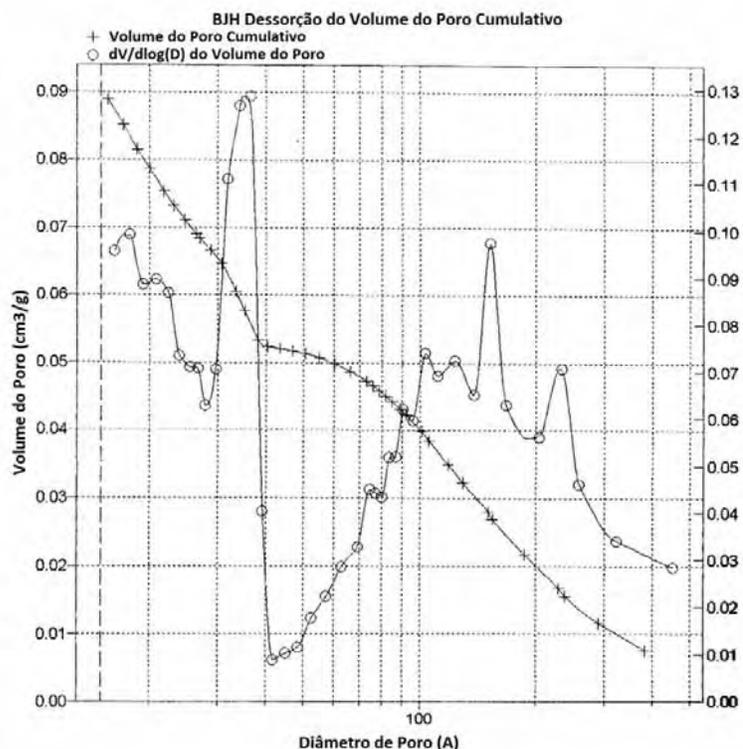


FIGURA 33 - Distribuição de tamanho de poros determinada pela isoterma de sorção da TiP (método BJH).

#### 4.4. Análises termogravimétricas

A Figura 34 ilustra a curva termogravimétrica para a SMT, SMT-1 e SMT-2 obtida em atmosfera de nitrogênio. Observaram-se três estágios de perda de massa para as três análises. Para a curva termogravimétrica da SMT, o primeiro estágio está relacionado a temperatura ambiente até 150 °C, com perda de massa de 3,84%, que corresponde a eliminação de moléculas de água adsorvida fisicamente. O segundo estágio vai de 600 a 950 °C, com perda de massa de 1,03% que foi atribuído a eliminação do resíduo de compostos orgânicos cetiltrimetilamônio e o terceiro estágio 950 a 1200 °C, com perda de massa em 1,04%, atribuído a condensação dos grupos silanóis situados na superfície e formação de carbonáceos.

Na curva termogravimétrica da SMT-1, o primeiro estágio está relacionado a temperatura ambiente até 150 °C, com perda de massa registrado em 3,89%, tal perda foi atribuída a eliminação de moléculas de água adsorvida fisicamente, o segundo estágio vai de 150 a 400 °C, com perda de massa de 1,29% que

corresponde a eliminação do composto orgânico isopropóxido de titânio e o terceiro estágio 400 a 1200 °C, com perda de massa de 2,99% atribuído a condensação dos grupos silanóis situados na superfície e formação de carbonáceos.

Na curva termogravimétrica da SMT-2, o primeiro estágio está relacionado a temperatura ambiente até 200 °C, com perda de massa registrado em 7,48% atribuída a eliminação de moléculas de água adsorvida fisicamente, o segundo estágio vai de 200 a 450 °C, com perda de massa de 2,04% que foi atribuído a eliminação do composto orgânico (isopropóxido) e o terceiro estágio 450 a 1500 °C, com perda de massa em 2,60% atribuído a condensação dos grupos silanóis situados na superfície <sup>(65)</sup>.

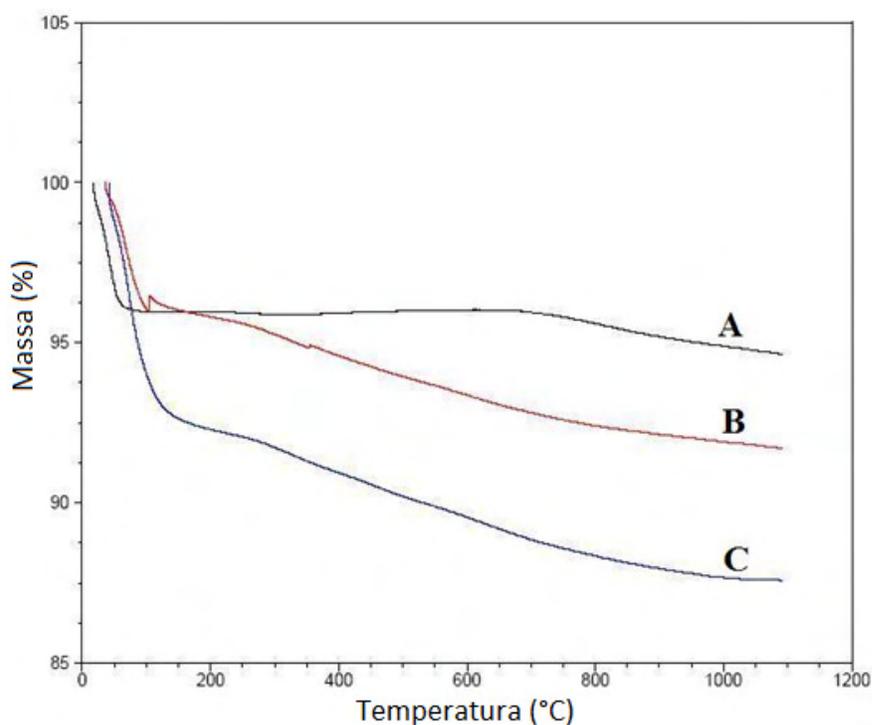


FIGURA 34 - Análise termogravimétrica da SMT (A) SMT-1 (B) SMT-2 (C).

A Figura 35 apresenta a curva termogravimétrica para a SMT-3 (A); SMT-5 (B) e SMT-4 (C), obtida em atmosfera de nitrogênio. Observaram-se três estágios de perda de massa próximos para as três análises: o primeiro está relacionado a temperatura ambiente até 200 °C, com perda de massa registrado em (A) 29,29%; (B) 12,23%, (C) 13,91%, tal perda foi atribuída a eliminação de moléculas de água adsorvida fisicamente, valor de massa alto devido o material ter sido secado a

temperatura ambiente após reagir com os grupos fenotiazínicos, o segundo estágio vai de 200 a 450/475 °C, com perda de massa em (A) 1,72% (B) 2,32% e (C) 1,93% que corresponde a eliminação dos compostos orgânicos fenotiazínicos e o terceiro estágio 450/475 a 1500 °C relaciona-se a condensação dos grupos silanóis situados na superfície <sup>(64)</sup>.

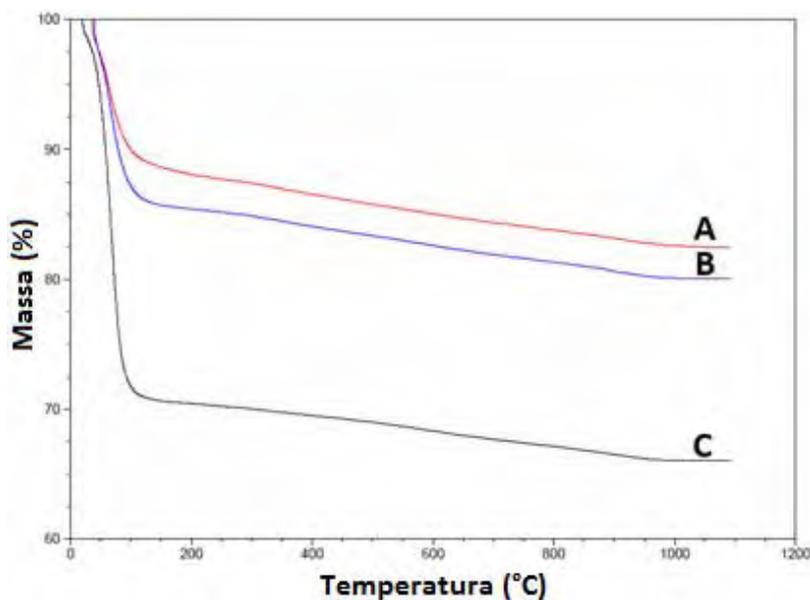


FIGURA 35 - Análise termogravimétrica da SMT-3 (A); SMT-5 (B) e SMT-4(C).

A Figura 36 apresenta a curva termogravimétrica para a TiP, obtida em atmosfera de nitrogênio. Observaram-se dois estágios de perda de massa: o primeiro está relacionado a temperatura ambiente até 225 °C, com perda de massa registrado em 18,2%, tal perda está relacionada a eliminação de moléculas de água adsorvida fisicamente, o segundo estágio vai de 225 a 790 °C, com perda de massa de 3,42% que foi atribuído a condensação dos grupos funcionais fosfato de hidrogênio <sup>(66)</sup>.

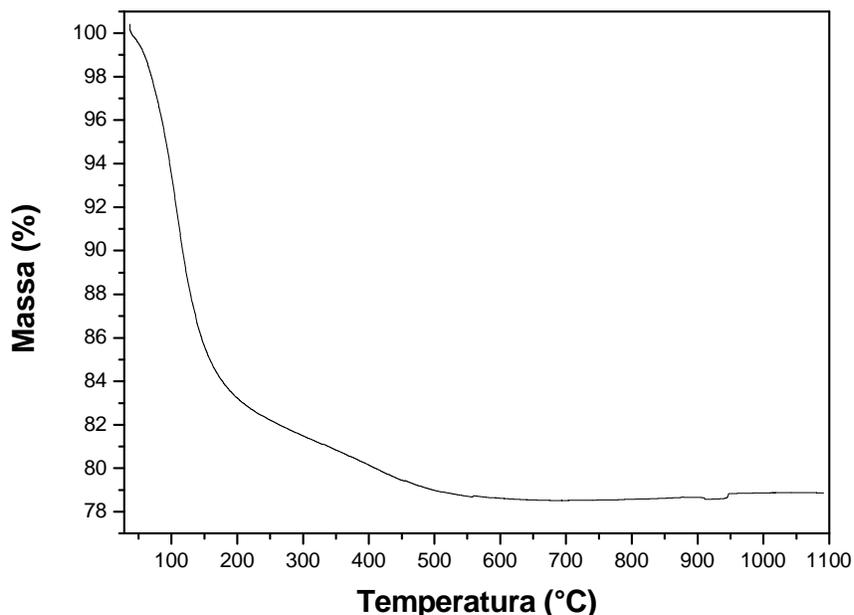


FIGURA 36 - Análise termogravimétrica da TiP.

#### 4.5. Estudos de adsorção

A adsorção é a adesão de moléculas ou íon de um fluido (o adsorvido) a uma espécie sólida (o adsorvente), o grau de adsorção depende da temperatura, da pressão e da área superficial do sólido estudado. Existem dois tipos de adsorção: a adsorção física, também chamada de fisissorção, onde o átomo ou molécula é fixado à superfície do adsorvente por forças de Van der Waals. A adsorção química, também chamada de quimissorção, nela as moléculas ou átomos unem-se à superfície do adsorvente através da formação de ligações químicas (geralmente covalente) e tendem a se acomodarem em sítios que propiciem o maior número de coordenação possível com o substrato <sup>(67)</sup>.

Um dos modelos teóricos mais simples de adsorção é o de Langmuir, que foi proposto para descrever a adsorção de gases em sólidos. Esse modelo supõe que a superfície do sólido é coberta por um grande número de sítios, sendo que cada sítio pode ser ocupado por uma molécula adsorvida. A adsorção completa-se quando todos os sítios forem ocupados, correspondendo a uma monocamada de adsorbato.

A adsorção em monocamada pode ser expressa por isotermas de adsorção do teor de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente  $N_f$ , versus a concentração do soluto na solução quando se estabelece o equilíbrio de adsorção  $N_c$ . A isoterma de adsorção do tipo Langmuir é representada pela Figura 37, onde a reta linear representada pela letra A, indica uma adsorção proporcional às concentrações de equilíbrio. Neste caso, porções da superfície do adsorvente ainda permanecem livres. Com o aumento da concentração, a quantidade do material adsorvido na superfície sólida tende a um valor constante e os sítios de adsorção encontram-se completamente saturados com o adsorvato, representado pela curva B <sup>(68)</sup>.

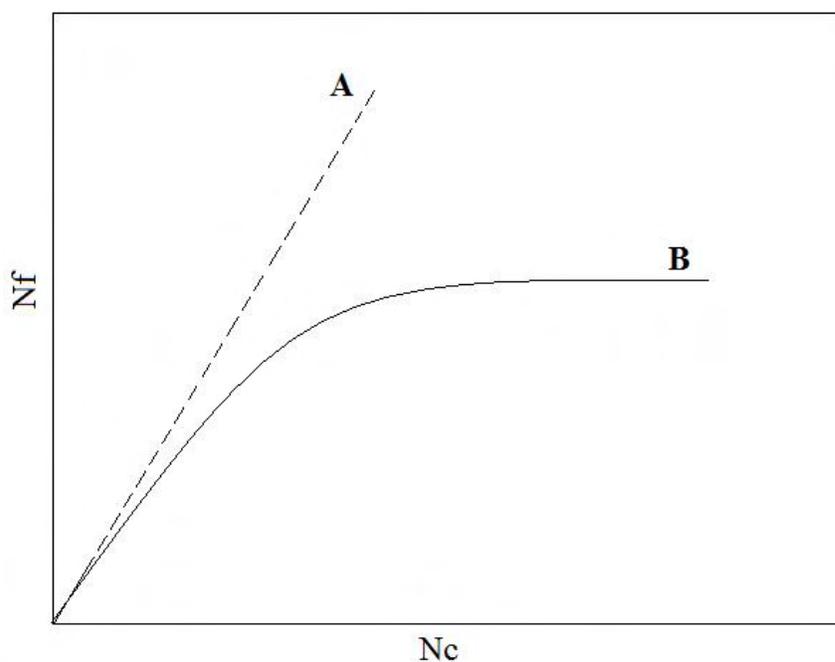


FIGURA 37 - Isotermas de adsorção do tipo Langmuir.

#### 4.5.1. Estudo cinético de adsorção

Os estudos de cinética de adsorção foram realizados através de curvas de adsorção expressas por  $N_f$  em relação ao tempo (minutos). O estudo cinético de adsorção determinou o tempo necessário de adsorção para que os íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  entrem em equilíbrio com a matriz  $\text{TiO}_2$  modificada com grupos fosfato (TiP) com temperatura constante (25 °C) e em diferentes solventes: meio aquoso,

alcoólico 42% e 99% que são de interesse para realização de estudos de adsorção de metais em amostras reais, tais como álcool combustível e aguardentes. Os tempos de contato do TiP com as soluções contendo os íons estudados foram variados no intervalo de 5 a 50 minutos.

Através dos resultados, observou-se que em meio aquoso o tempo necessário para atingir a saturação dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  foi de 30, 10 e 20 minutos respectivamente conforme ilustra a Figura 38. Curiosamente observou-se uma dessorção para o íon Ni(II) após 20 minutos. Em meio alcoólico 42%, os tempos para a máxima adsorção encontrada para os íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  foram de 40, 20 e 30 minutos respectivamente conforme ilustra a Figura 39. Porém, em meio alcoólico 99% o tempo necessário para atingir a saturação dos íons em estudo foi de 30 minutos de acordo com a Figura 40. Nota-se que o estudo cinético de adsorção foi importante, pois houve grandes variações no tempo máximo de sorção variando entre 10 a 40 minutos.

O dióxido de titânio modificado com grupos fosfato (TiP) interage fortemente com os íons metálicos em solução. Esta interação ocorre devido a grupos fosfato terminais ancorados na estrutura do  $\text{TiO}_2$  que por sua vez se tornam interessantes agentes seqüestrantes de cátions metálicos, através de interações eletrostáticas.

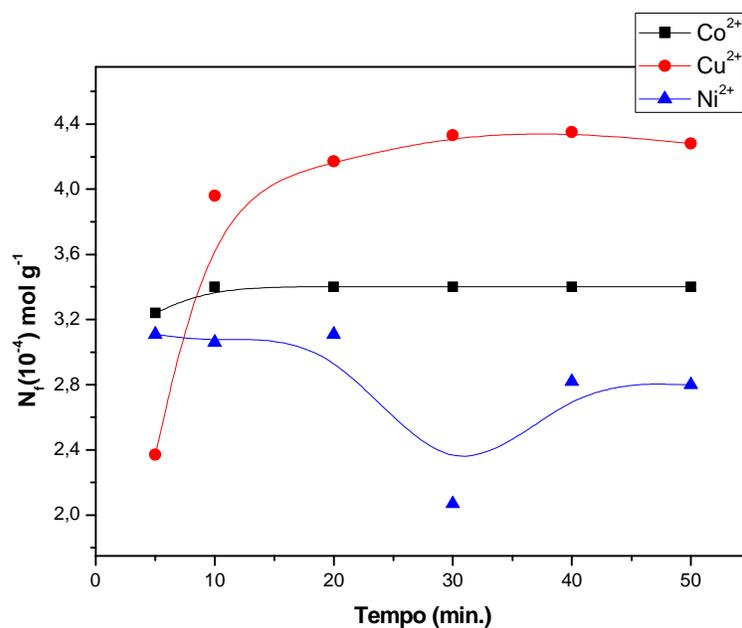


FIGURA 38 - Isotermas de adsorção em meio aquoso do estudo cinético para os diferentes íons metálicos.

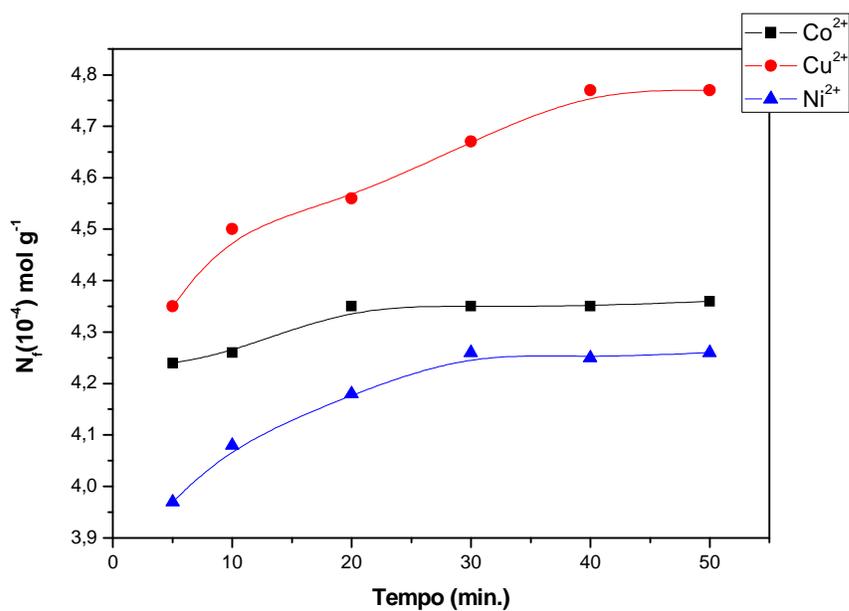


FIGURA 39 - Isotermas de adsorção em meio alcoólico(42%) do estudo cinético para os diferentes íons metálicos.

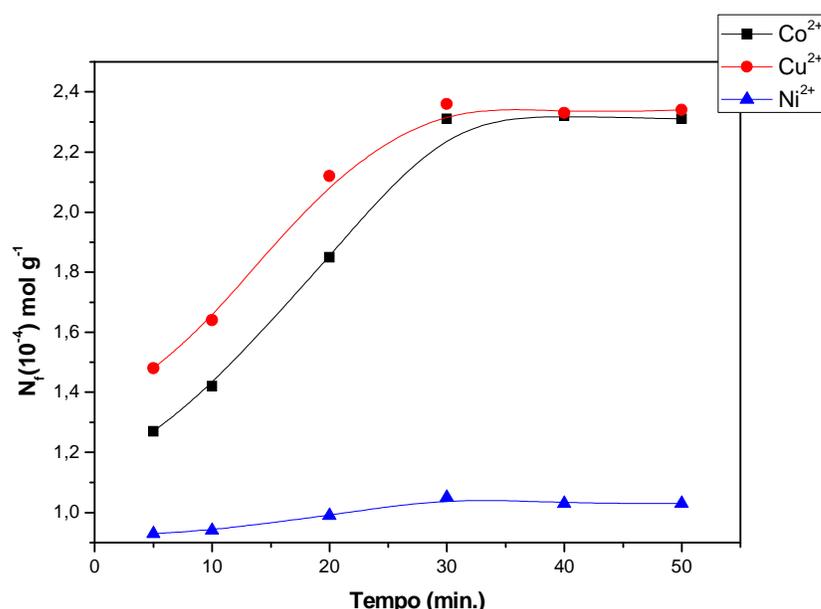


FIGURA 40 - Isotermas de adsorção em meio alcoólico(99%) do estudo cinético para os diferentes íons metálicos.

#### 4.5.2. Estudo da capacidade adsortiva do material

Os resultados dos experimentos visando avaliar a capacidade de adsorção dos íons metálicos estão expressos por isotermas de sorção, obedecendo a relação  $N_f/C$ . A quantidade máxima de mols de íons metálicos adsorvidos ( $N_f^{\text{máx}}$ ), denominado capacidade específica de sorção, é igual à quantidade de mols de íons metálicos adsorvidos quando a concentração ( $C$ ) do metal tende ao limite de saturação. Os valores de  $N_f$  são calculados pela diferença entre o número de mols do íon metálico adicionado ( $N_a$ ), antes do equilíbrio, e o número de mols do íon metálico em solução ( $N_s$ ), não adsorvido, após o equilíbrio, dividido pela massa (g) do TiP ( $W$ )<sup>(58)(59)</sup>. Tudo isso pode ser representado pela seguinte equação:

$$N_f = \frac{(N_a - N_s)}{W} \quad (\text{Eq.11})$$

Para todas as isotermas da capacidade adsortiva do material que serão apresentadas a seguir, pode-se observar que no início da sorção dos metais, o  $N_f$  e a concentração do soluto apresentam baixos valores. Conforme aumenta a concentração do soluto o valor de  $N_f$  torna-se independente, até quando ocorre a saturação dos sítios ativos onde  $N_f$  tende a um valor constante, ou seja, não varia mais.

A Figura 41 e as tabelas 3, 4 e 5, ilustram os resultados da capacidade adsortiva do material em meio aquoso para os íons  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ . O  $\text{Cu}^{2+}$  adquire uma parcial saturação dos seus sítios ativos a partir de  $13,20 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  porém para concentração de  $23,07 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  há um aumento da capacidade adsortiva com um  $N_f$  de  $7,13 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ . O  $\text{Co}^{2+}$  adquire uma saturação dos seus sítios ativos em  $18,62 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  com  $N_f$  em  $4,97 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$  e o  $\text{Ni}^{2+}$  adquire uma saturação dos seus sítios ativos em  $22,82 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  com  $N_f$  em  $4,15 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ . Podemos observar ainda através da isoterma de sorção da Figura 41 que em meio aquoso, houve uma maior adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  no TiP quando comparado aos outros íons ( $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ ).

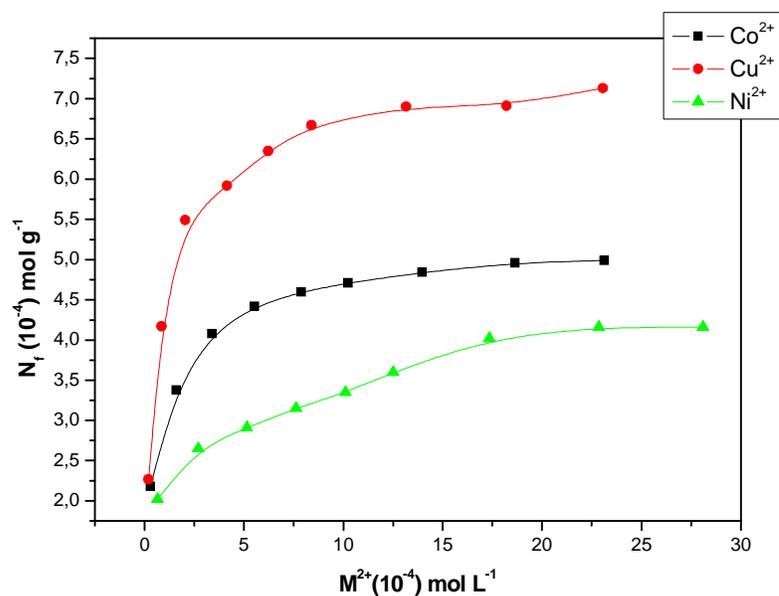


FIGURA 41 - Isotermas de adsorção da capacidade adsorvente do material em meio aquoso para os diferentes íons metálicos ( $M^{2+} = \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ ).

TABELA 3 - Adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  sobre o TiP em meio aquoso, a 25°C.

$[\text{Cu}^{2+}]. 10^4 \text{ mol L}^{-1}$	Nf. $10^4 \text{ mol g}^{-1}$
0,212	2,277
0,871	4,173
2,019	5,497
4,167	5,925
6,213	6,352
8,435	6,677
13,199	6,903
18,215	6,923
23,068	7,127

TABELA 4 - Adsorção do  $\text{Co}^{2+}$  sobre o TiP em meio aquoso, a 25°C.

$[\text{Co}^{2+}]. 10^4 \text{ mol L}^{-1}$	Nf. $10^4 \text{ mol g}^{-1}$
0,286	2,174
1,612	3,378
3,412	4,070
5,560	4,417
7,857	4,603
10,325	4,702
13,933	4,845
18,623	4,968
23,156	4,968

TABELA 5 - Adsorção do Ni<sup>2+</sup> sobre o TiP em meio aquoso, a 25°C.

[Ni <sup>2+</sup> ]. 10 <sup>4</sup> mol L <sup>-1</sup>	Nf. 10 <sup>4</sup> mol g <sup>-1</sup>
0,626	2,013
2,679	2,646
5,146	2,910
7,620	3,154
10,080	3,358
12,465	3,602
17,311	4,010
22,823	4,151
28,083	4,153

A Figura 42 e as tabelas 6, 7 e 8, ilustram os resultados da capacidade adsorptiva do material em meio alcoólico (42%) para os íons Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup>. O Cu<sup>2+</sup> adquire uma parcial saturação dos seus sítios ativos em 11,15 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>, porém para concentração de 15,84 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> há um aumento da capacidade adsorptiva com um N<sub>f</sub> de 9,04 x 10<sup>-4</sup> mol g<sup>-1</sup>. O Co<sup>2+</sup> adquire uma saturação dos seus sítios ativos em 4,09 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> com N<sub>f</sub> em 5,89 x 10<sup>-4</sup> mol g<sup>-1</sup>, e o Ni<sup>2+</sup> adquire uma saturação dos seus sítios ativos em 5,81 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> com N<sub>f</sub> em 5,05 x 10<sup>-4</sup> mol g<sup>-1</sup>. É possível observar ainda através da isoterma de sorção da Figura 42 que em solução alcoólica (42%), houve uma maior adsorção dos íons Cu<sup>2+</sup> quando comparado aos outros íons (Co<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup>).

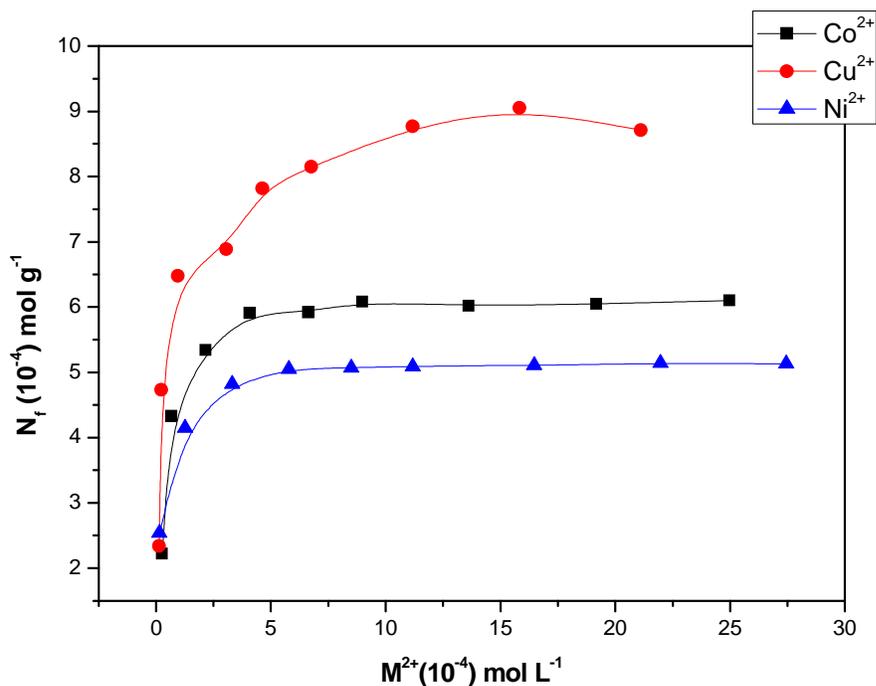


FIGURA 42 - Isotermas de adsorção da capacidade adsorvente do material em meio alcoólico(42%) para os diferentes íons metálicos metálicos ( $M^{2+} = \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ ).

TABELA 6 - Adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  sobre o TiP em meio alcoólico 42%, a 25°C.

$[\text{Cu}^{2+}] \cdot 10^4 \text{ mol L}^{-1}$	Nf. $10^4 \text{ mol g}^{-1}$
0,141	2,335
0,223	4,732
0,963	6,493
3,021	6,899
4,657	7,821
6,715	8,169
11,149	8,775
15,835	9,036
21,091	8,713

TABELA 7 - Adsorção do  $\text{Co}^{2+}$  sobre o TiP em meio alcoólico 42%, a 25°C.

$[\text{Co}^{2+}]. 10^4 \text{ mol L}^{-1}$	Nf. $10^4 \text{ mol g}^{-1}$
0,305	2,218
0,719	4,328
2,199	5,338
4,094	5,887
6,633	5,916
9,017	6,061
13,614	6,002
19,203	6,033
25,029	6,090

TABELA 8 - Adsorção do  $\text{Ni}^{2+}$  sobre o TiP em meio alcoólico 42%, a 25°C.

$[\text{Ni}^{2+}]. 10^4 \text{ mol L}^{-1}$	Nf. $10^4 \text{ mol g}^{-1}$
0,135	2,567
1,208	4,152
3,265	4,818
5,812	5,047
8,521	5,080
11,231	5,078
16,500	5,107
21,973	5,138
27,447	5,138

A Figura 43 e as tabelas 9, 10 e 11, apresentam os resultados da capacidade adsorvente do material em meio alcoólico (99%) para os íons  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ . Para o  $\text{Cu}^{2+}$  no intervalo de concentração estudado, os sítios ativos não foram saturados e seu  $N_f$  máximo registrado foi de  $5,17 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ . O  $\text{Co}^{2+}$  adquire uma saturação dos seus sítios ativos em  $16,66 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  com  $N_f$  registrado em  $2,99 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ , e o  $\text{Ni}^{2+}$  adquire uma saturação dos seus sítios ativos em  $25,19 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  com  $N_f$  registrado em  $2,37 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ . É possível observar ainda que em solução alcoólica (99%), houve uma maior adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  no TiP quando comparado aos outros íons ( $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ ).

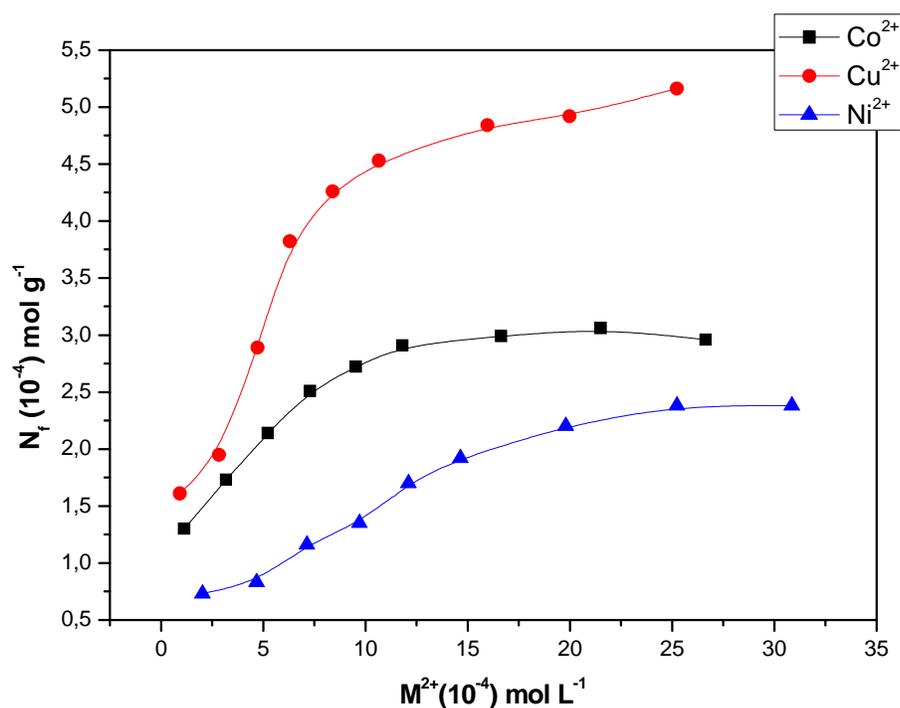


FIGURA 43 - Isotermas de adsorção da capacidade adsorvente do material em meio alcoólico(99%) para os diferentes íons metálicos metálicos ( $M^{2+} = \text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ).

TABELA 9 - Adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  sobre o TiP em meio alcoólico 99%, a 25°C.

$[\text{Cu}^{2+}]. 10^4 \text{ mol L}^{-1}$	Nf. $10^4 \text{ mol g}^{-1}$
0,932	1,619
2,820	1,959
4,716	2,894
6,330	3,828
8,422	4,253
10,695	4,525
15,999	4,830
19,980	4,933
25,190	5,169

TABELA 10 - Adsorção do  $\text{Co}^{2+}$  sobre o TiP em meio alcoólico 99%, a 25°C.

$[\text{Co}^{2+}]. 10^4 \text{ mol L}^{-1}$	Nf. $10^4 \text{ mol g}^{-1}$
1,214	1,295
3,204	1,720
5,288	2,147
7,373	2,504
9,551	2,707
11,831	2,894
16,665	2,995
21,492	3,029
26,710	2,963

TABELA 11 - Adsorção do Ni<sup>2+</sup> sobre o TiP em meio alcoólico 99%, a 25°C.

[Ni <sup>2+</sup> ]. 10 <sup>4</sup> mol L <sup>-1</sup>	Nf. 10 <sup>4</sup> mol g <sup>-1</sup>
1,966	0,736
4,614	0,872
7,083	1,161
9,637	1,365
12,113	1,688
14,675	1,926
19,792	2,197
25,190	2,369
30,879	2,384

#### 4.5.3. Estabilidade dos complexos formados na superfície da TiP

Um processo de adsorção em solução de um soluto por um sólido, a temperatura e volume constantes, pode ser representado pela competição entre o soluto e o solvente em contato com a superfície.<sup>(68)</sup>

O completo processo de sorção pode ser obtido quantitativamente das isotermas de sorção, onde se obtém dados da quantidade adsorvida e da concentração de soluto após se atingir o equilíbrio.<sup>(82)</sup>

Supondo a formação de monocamadas podem-se aplicar a equação de Langmuir para linearizar as isotermas de sorção e estimar importantes parâmetros relacionados ao equilíbrio. De acordo com a equação 12:

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N_s} + \frac{1}{N_s k} \quad (\text{Eq.12})$$

Onde,  $C_s$  representa a concentração da solução no equilíbrio em  $\text{mol L}^{-1}$ ,  $N_f$  a capacidade de adsorção, conforme definido anteriormente ( $\text{mol g}^{-1}$ ),  $N_s$  é a máxima quantidade de soluto adsorvido por grama do adsorvente ( $\text{mol g}^{-1}$ ) e  $K$  é a medida de intensidade de sorção que é relacionada com a constante de equilíbrio. O gráfico de  $C_s/N_f$  em função de  $C_s$ , obtém-se  $1/N_s$  e  $1/(KN_s)$  que são os coeficientes angular e linear, respectivamente, permitindo assim calcular os valores das constantes  $K$  e  $N_s$ .<sup>(83,68)</sup>

As Figuras 44 a 46, representam as isotermas de linearização de  $C/N_f$  em função de  $C$  para o TiP, respectivamente.

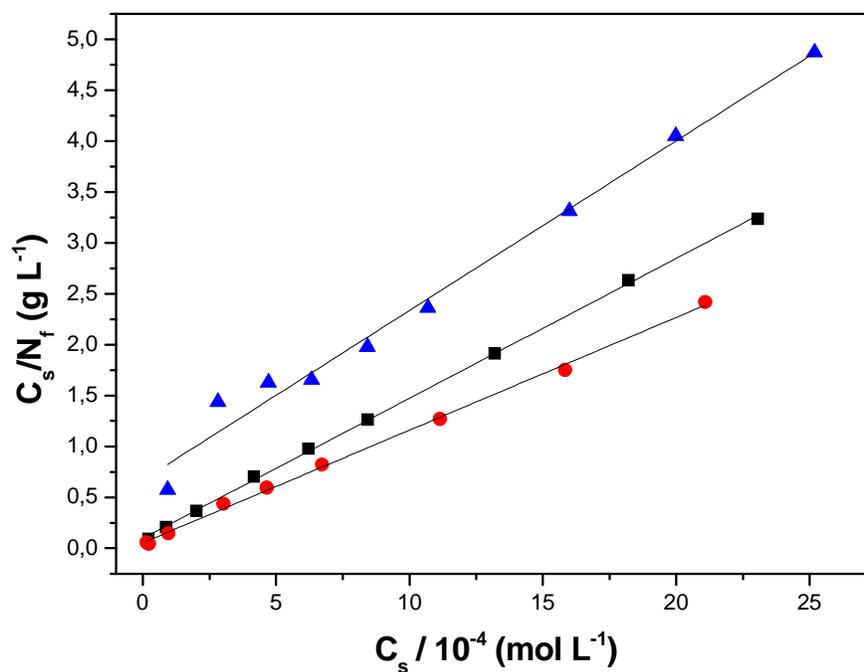


FIGURA 44 - Isotermas linearizadas de sorção do  $\text{CuCl}_2$  para TiP nos meios:

▲ etanólico 99%; ● etanólico 42%; ■ aquoso.

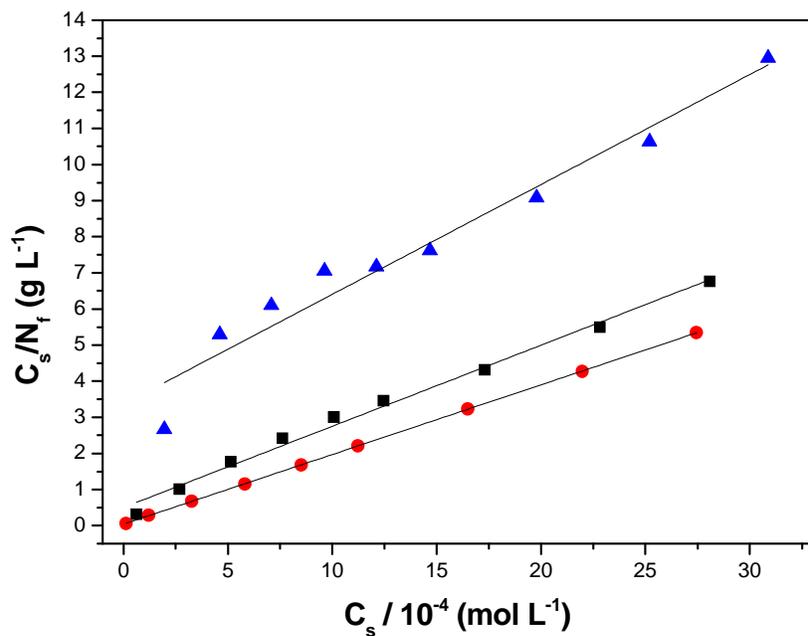


FIGURA 45 - Isothermas linearizadas de sorção do  $\text{NiCl}_2$  para TiP nos meios:

▲ etanólico 99%; ● etanólico 42%; ■ aquoso.

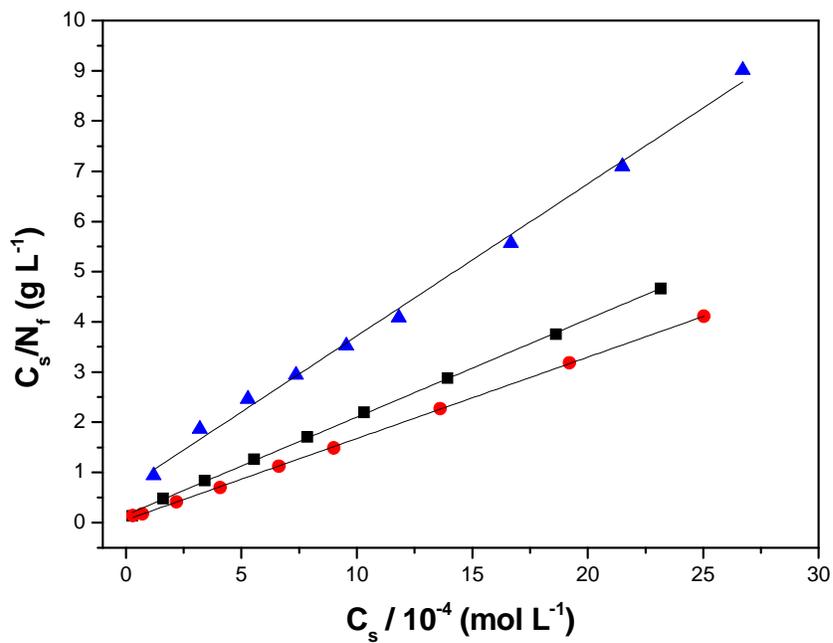


FIGURA 46 - Isothermas linearizadas de sorção do  $\text{CoCl}_2$  para TiP nos meios:

▲ etanólico 99%; ● etanólico 42%; ■ aquoso.

A Tabela 12 representa os parâmetros calculados da sorção em solução de  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  e  $\text{CoCl}_2$  para a TiP. Os valores de  $N_f$  máximo também estão representados nas tabelas para efeito de comparação.

TABELA 12 - Parâmetros calculados para a sorção de  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  e  $\text{CoCl}_2$  na TiP, valores de  $N_f$  e coeficiente de correlação (R).

Material adsorvido	Solvente	$N_f^{\text{máximo}} 10^4$ ( $\text{mol g}^{-1}$ )	$N_s 10^4$ ( $\text{mol g}^{-1}$ )	$K 10^{-3}$ ( $\text{L mol}^{-1}$ )	R
$\text{CuCl}_2$	Água	7,127	7,273	10,136	0,999
	Água/Etanol 42%	9,036	9,038	18,218	0,998
	Etanol	5,169	6,002	1,492	0,984
$\text{NiCl}_2$	Água	4,153	4,451	1,980	0,991
	Água/Etanol 42%	5,138	5,180	25,044	0,999
	Etanol	2,384	3,287	0,297	0,949
$\text{CoCl}_2$	Água	4,968	5,127	6,611	0,999
	Água/Etanol 42%	6,090	6,166	18,975	0,999
	Etanol	3,029	3,300	1,455	0,995

Segundo o modelo de Langmuir,  $N_f$  se aproxima de  $N_s$  no ponto de saturação da superfície. De acordo com a Tabela 12, pode-se observar que os valores de  $N_f$  e  $N_s$  em  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  e  $\text{CoCl}_2$  são próximos para os solventes estudados, estando de acordo com o modelo de Langmuir. Somente no estudo de sorção para o  $\text{Ni}^{2+}$  em solução etanólica 99% há uma discrepância nos valores de  $N_f$  e  $N_s$  que foi atribuído ao baixo valor do coeficiente de correlação ( $R=0,949$ ) ou possivelmente a não saturação da superfície no intervalo de concentração estudado de soluto.

A linearização das isotermas permitiu calcular a intensidade de sorção dos complexos representada pela constante, K. De acordo com os valores elevados da constante, na ordem de  $10^3 \text{ L mol}^{-1}$ , sugere-se que os complexos formados na superfície dos adsorventes são termodinamicamente estáveis.<sup>(83)</sup>

## **4.6. Estudos do comportamento voltamétrico da SMT-3, SMT-4 e SMT-5.**

### **4.6.1. Estudo do comportamento voltamétrico da SMT-3.**

A Figura 47 apresenta o voltamograma cíclico da pasta do eletrodo de grafite modificado com SMT-3 (azul de orto toluidina) 40% m/m em diferentes velocidades de varredura (50 a 1000 mV/s). O comportamento eletroquímico de azul de orto toluidina encapsulado na sílica mesoporosa foi estudado por voltametria cíclica na escala de potencial de -0,4 a 0,8 V empregando como eletrólito suporte o tampão Britton-Robson - pH 2).

A sílica mesoporosa apresenta canais, que funciona como um buraco para toluidina. A inserção (encapsulamento) do azul de orto toluidina no interior da sílica mediante a variação de potencial possibilitou a retenção da eletroatividade do átomo de nitrogênio heterocíclico. Além disso, o azul de orto toluidina adsorvido na sílica mesoporosa, também contém ligações de nitrogênio entre as unidades monoméricas. Estas ligações (pontes) de nitrogênio devem ser eletroativas, tais como, aquelas encontradas em filmes de polianilinas, desta forma o potencial redox para o átomo de nitrogênio heterocíclico e a ponte de nitrogênio deve ser diferente. Isto explica a existência dos dois pares redox, um perfeitamente definido e outro não muito, conforme ilustrado pela Figura 47.

De acordo com o voltamograma, foi possível observar dois pares redox com potencial padrão ( $E^{0i}$ ), onde  $E^{0i}=(E_{pa}+E_{pc})/2$ , para o pico I ( $E^{0i}= 0,16$  V) que é próximo daquele observado para o monômero de azul de orto toluidina e para o pico II ( $E^{0i}= 0,71$  V) atribuído ao comportamento redox das ligações de nitrogênio.

Karyakin<sup>(81)</sup> também descreveu a presença de dois pares redox, em seus estudos sobre eletropolimerização do azul de metileno em carbono vítreo. Eles descreveram que um tipo de conjugação de monômero pode estar presente no polímero de azul de metileno. Eles também atribuíram o par redox mais negativo, que corresponde ao par redox I, neste estudo, a eletroatividade do monômero. Desta forma podemos afirmar que no interior dos canais da sílica mesoporosa deva ocorrer a polimerização do azul de orto toluidina, devido a sua estrutura perfeitamente

propícia para que a mesma ocorra. Um aspecto muito importante na estabilidade da sílica mesoporosa modificada com orto toluidina, é que após formado, o eletrodo não pode ser ciclado em potenciais anódicos maiores que 0,8 V, pois na medida que se efetua a varredura do potencial para regiões mais anódicas o filme formado no interior da sílica mesoporosa, sai facilmente para a solução, perdendo gradualmente sua estabilidade. Realizando varredura de potencial com o eletrodo entre -0,4 e 0,8 V a estabilidade do eletrodo filme é muito boa.

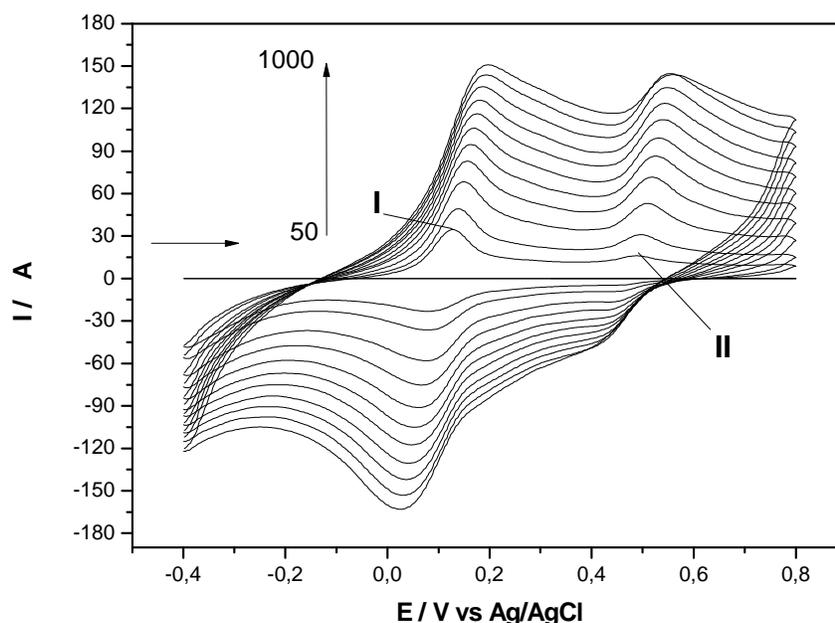


FIGURA 47 - Voltamograma cíclico da SMT-3 em diferentes velocidades de varredura 50-1000 mV s<sup>-1</sup> (solução tampão Britton-Robinson; pH 2).

O estudo do comportamento da raiz da quadrada da velocidade de varredura pela corrente anódica dos picos I e II foram construídos de acordo com a Figura 48 e 49. Através desses estudos verificou-se que os valores de  $E_{1/2}$  deslocam-se suavemente para regiões de potenciais catódicos com o aumento da velocidade de varredura e observou-se ainda uma linearidade entre a intensidade de corrente dos picos I e II e a raiz quadrada da velocidade de varredura, característico de um processo difusional<sup>(69)</sup>.

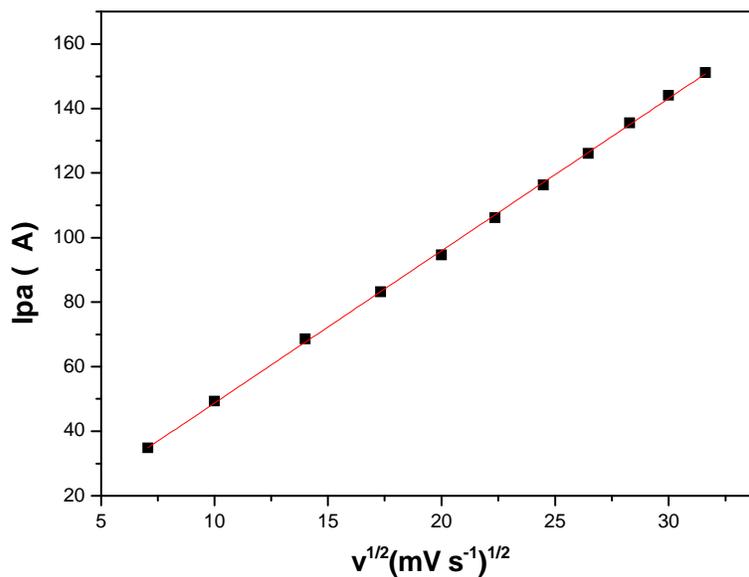


FIGURA 48 - Efeito da variação da corrente do pico I em função da raiz quadrada da velocidade de varredura da SMT-3 (tampão BR; pH 2).

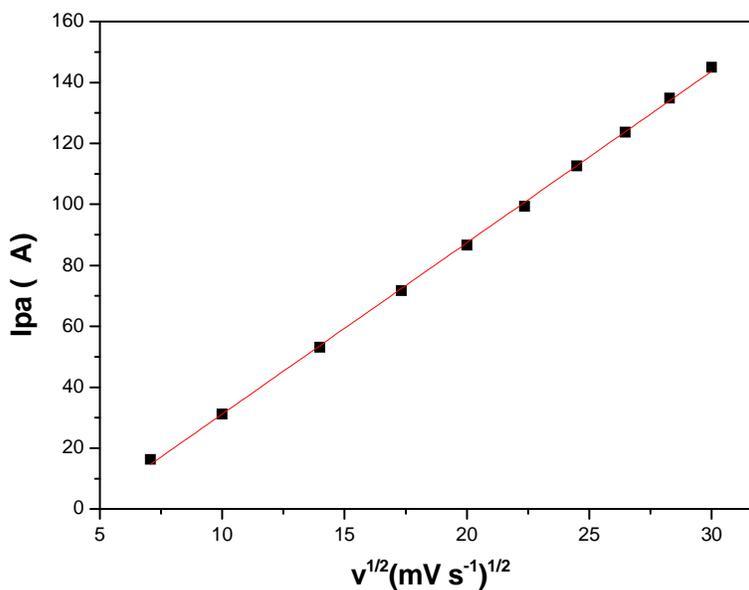


FIGURA 49 - Efeito da variação da corrente do pico II em função da raiz quadrada da velocidade de varredura da SMT-3 (tampão BR; pH 2).

A Figura 50 ilustra o voltamograma cíclico da SMT-3 em presença de diferentes concentrações hidrogeniônicas. Observou-se através deste voltamograma que com o aumento do pH, o par redox dos picos I e II se deslocam para potenciais mais negativos e os picos vão se tornando menos pronunciados. Para  $\text{pH} > 4$  a polimerização do monômero é gradualmente dificultada porque o polímero se desprende da superfície do eletrodo e a resposta eletroquímica é simplesmente bloqueada. Este comportamento é similar aquele que ocorre com a eletropolimerização do azul de orto toluidina<sup>(64)</sup>.

Estudos do potencial médio ( $E_{1/2}$ ) versus pH foram realizados, os dados estão ilustrados de acordo com a tabela 13. Através do gráfico inserido na Figura 50 relacionado a este estudo foi possível observar uma linearidade entre o  $E_{1/2}$  e o pH. A inclinação da reta foi de -0,258 mV por unidade de pH.

TABELA 13 - Parâmetros eletroquímicos do estudo de pH para a SMT-3.

pH	$E_{pa}$ (V)	$E_{pc}$ (V)	$E_{1/2}$ (V)
2	0,127	0,078	0,102
3	0,059	0,011	0,035
4	-0,023	-0,084	-0,053
5	-0,084	-0,135	-0,109

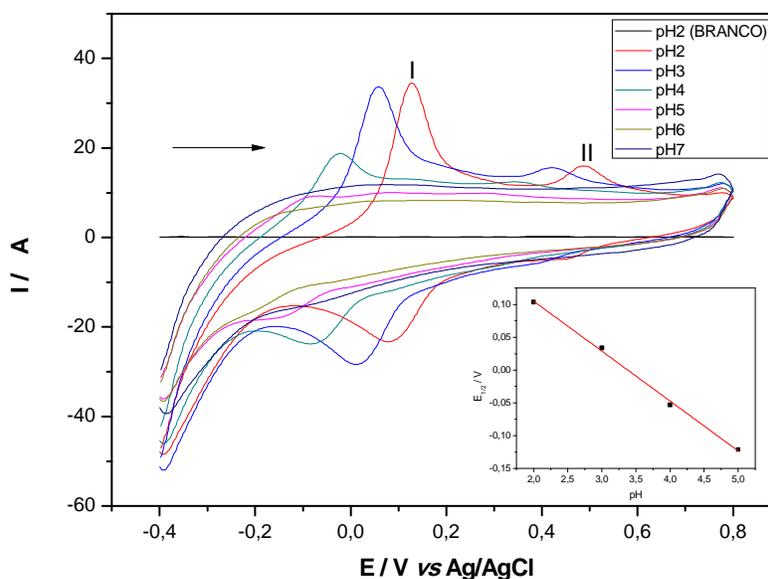


FIGURA 50 - Voltamograma cíclico da SMT-3 em diferentes pH ( $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ). (gráfico inserido:  $E_{1/2}$  vs pH para o par redox I).

#### 4.6.2. Estudo do comportamento voltamétrico da SMT-4.

A Figura 51 apresenta o voltamograma cíclico da pasta do eletrodo de grafite modificado com SMT-4 (azul de metileno) 20% m/m em diferentes velocidades de varredura (50 a 1000 mV/s) e pH 2. Observou-se através deste voltamograma que com o aumento da velocidade de varredura há uma separação dos picos anódico e catódico. Verificou-se para o sistema SMT-4 dois pares redox com potencial padrão ( $E^{0'}$ ), onde  $E^{0'} = (E_{pa} + E_{pc})/2$ , 0,15 V e 0,65 V para o picos I e II respectivamente ( $v=50$  mV s<sup>-1</sup>; solução tampão Britton-Robinson; pH 2), versus Ag/AgCl relacionado ao monômero e dímero do azul de metileno. O comportamento voltamétrico do azul de metileno é análogo ao azul de orto toluidina portanto a explicação para os picos I e II são as mesmas discutidas no item 4.6.1.

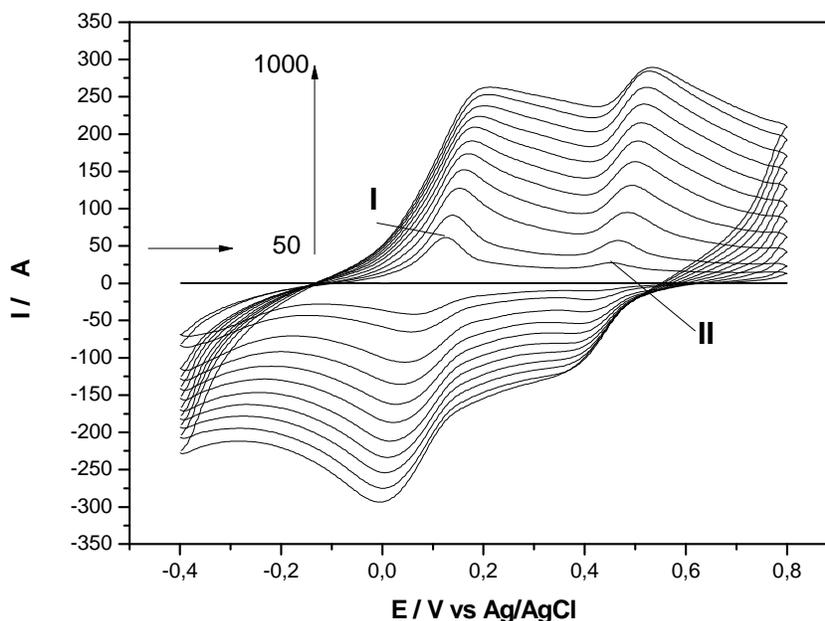


FIGURA 51 - Voltamograma cíclico da SMT-4 (azul de metileno) em diferentes velocidades de varredura (solução tampão Britton-Robinson; pH 2).

As Figuras 52 e 53 ilustram o gráfico da intensidade da corrente com a raiz quadrada da velocidade de varredura. Através desses estudos observou-se uma linearidade da intensidade de corrente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, característico de um processo difusional.

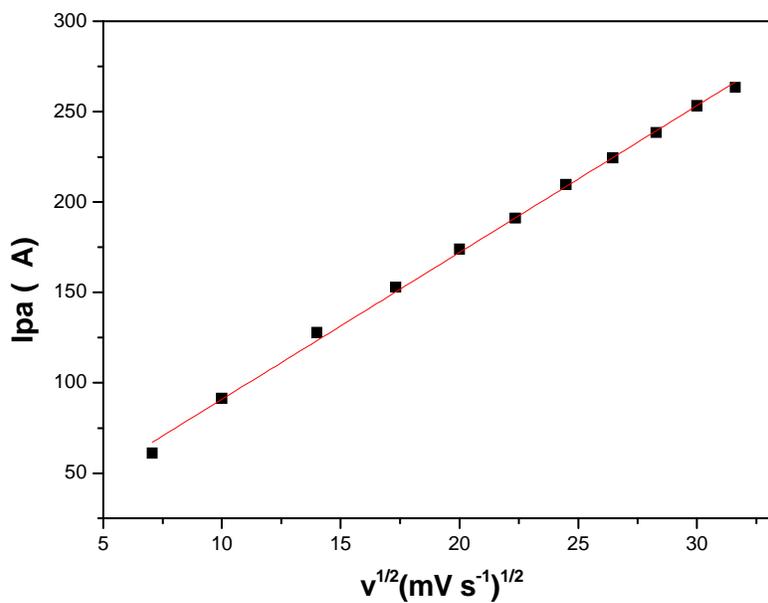


FIGURA 52 - Efeito da variação da corrente do pico I em função da raiz quadrada da velocidade de varredura da SMT-4 (tampão BR; pH 2).

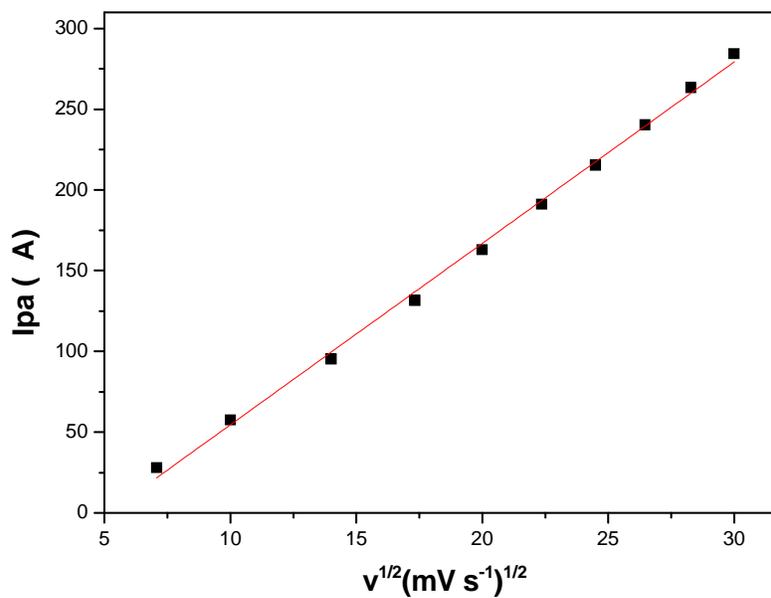


FIGURA 53 - Efeito da variação da corrente do pico II em função da raiz quadrada da velocidade de varredura da SMT-4 (tampão BR; pH 2).

A Figura 54 ilustra o efeito da concentração hidrogeniônica da SMT-4 a diferentes pH tampão B-R (2, 3, 4, 5, 6 e 7). Observou-se um comportamento similar a da SMT-3 onde com o aumento do pH, o par redox dos picos I e II se deslocam para potenciais mais negativos e os picos vão se tornando menos pronunciados. Para  $\text{pH} > 4$  a polimerização do monômero é gradualmente dificultada porque o polímero possui baixa condutividade e a resposta eletroquímica é simplesmente bloqueada. Este comportamento é similar aquele que ocorre com a eletropolimerização do azul de orto toluidina <sup>(64)</sup>. Ainda nos estudos de pH para o sistema SMT-4, observou-se uma linearidade entre  $E_{1/2}$  e a concentração hidrogeniônica mostrado no gráfico inserido na Figura 54. Os dados estão ilustrados de acordo com a Tabela 14. A inclinação da reta foi de  $-0,253$  mV por unidade de pH.

TABELA 14 - Parâmetros eletroquímicos do estudo de pH para a SMT-4.

pH	$E_{pa}$ (V)	$E_{pc}$ (V)	$E_{1/2}$ (V)
2	0,126	0,062	0,094
3	0,054	0,006	0,030
4	-0,019	-0,101	-0,060
5	-0,103	-0,163	-0,133

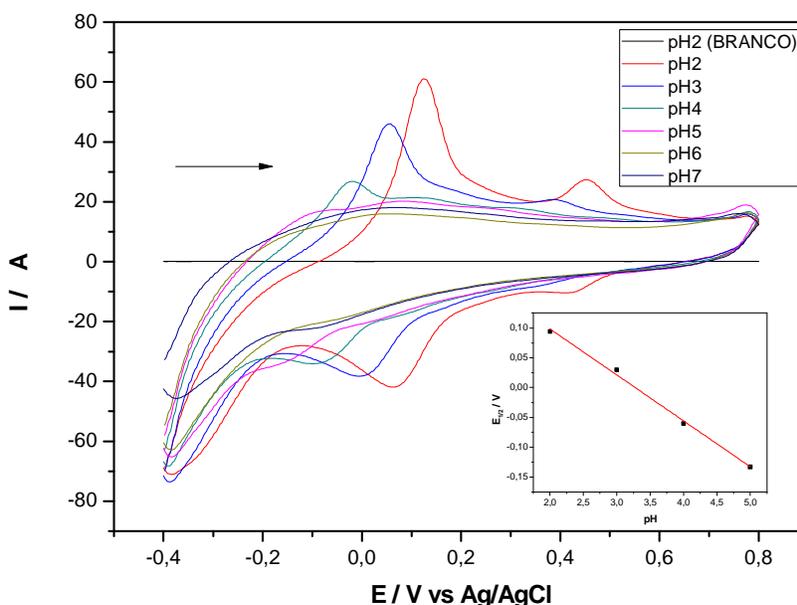


FIGURA 54 - Voltamograma cíclico da SMT-4 em diferentes pH ( $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ). (gráfico inserido:  $E_{1/2}$  vs pH para o par redox I)

#### 4.6.3. Estudo do comportamento voltamétrico da SMT-5.

A Figura 55 ilustra o voltamograma cíclico da pasta do eletrodo de grafite modificado com SMT-5 (Azure A) 20% m/m em diferentes velocidades de varredura (50 a 1000 mV/s) e pH 2. Observou-se através deste voltamograma que com o aumento da velocidade de varredura há uma separação dos picos anódico e catódico. Há dois pares redox com potencial padrão ( $E^{0'}$ ), onde  $E^{0'} = (E_{pa} + E_{pc})/2$ , 0,16 V para o pico I e 0,69 V para o pico II ( $v=50 \text{ mV s}^{-1}$ ; solução tampão B-R; pH 2), versus Ag/AgCl relacionado ao monômero e dîmero do azure A. O comportamento voltamétrico do azure A é análogo ao azul de orto toluidina portanto a explicação para os picos I e II são as mesmas discutidas no item 4.6.1.

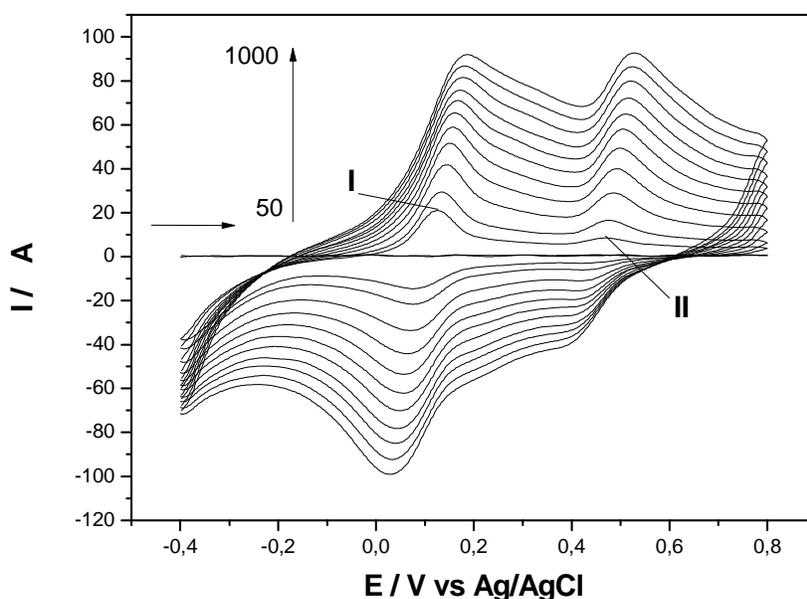


FIGURA 55 - Voltamograma cíclico da SMT-5 (azure A) em diferentes velocidades de varredura (solução tampão Britton-Robinson; pH 2).

As Figuras 56 e 57 ilustram o gráfico da intensidade da corrente com a raiz quadrada da velocidade de varredura. Através desses estudos observou-se uma linearidade da intensidade de corrente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, característico de um processo difusional.

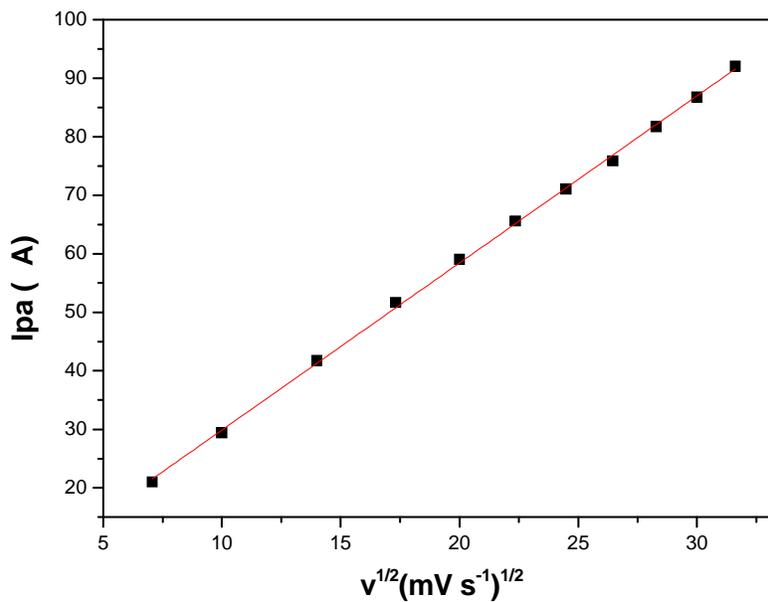


FIGURA 56 - Efeito da variação da corrente do pico I em função da raiz quadrada da velocidade de varredura da SMT-5 (tampão BR; pH 2).

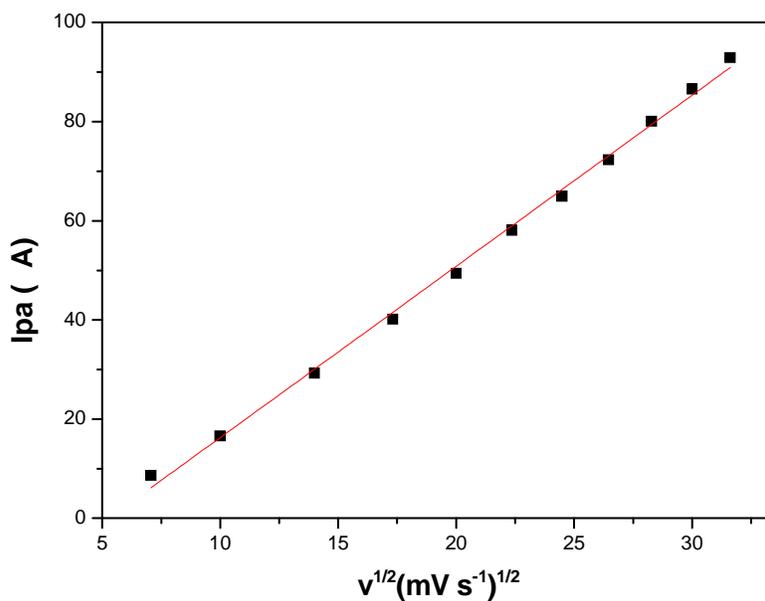


FIGURA 57 - Efeito da variação da corrente do pico II em função da raiz quadrada da velocidade de varredura da SMT-5 (tampão BR; pH 2).

A Figura 58 ilustra o efeito da concentração hidrogeniônica da SMT-5 a diferentes pH tampão B-R (2, 3, 4, 5, 6 e 7). Observou-se um comportamento similar ao da SMT-3 onde com o aumento do pH, o par redox dos picos I e II se deslocam para potenciais mais negativos e as intensidades de corrente dos picos vão se tornando menos pronunciados. Para  $\text{pH} > 4$  a polimerização do monômero é gradualmente dificultada porque o polímero possui baixa condutividade e a resposta eletroquímica é simplesmente bloqueada. Este comportamento é similar aquele que ocorre com a eletropolimerização do azul de orto toluidina<sup>(64)</sup>. Estudos do potencial médio ( $E_{1/2}$ ) versus pH foram realizados, os dados estão ilustrados de acordo com a tabela 15. Através do gráfico inserido na Figura 58 relacionado a este estudo foi possível observar uma linearidade entre o  $E_{1/2}$  e o pH. A inclinação da reta foi de  $-0,265 \text{ mV}$  por unidade de pH.

TABELA 15 - Parâmetros eletroquímicos do estudo de pH para a SMT-5.

pH	$E_{pa}$ (V)	$E_{pc}$ (V)	$E_{1/2}$ (V)
2	0,126	0,075	0,101
3	0,056	0,009	0,033
4	-0,020	-0,087	-0,054
5	-0,103	-0,170	-0,136

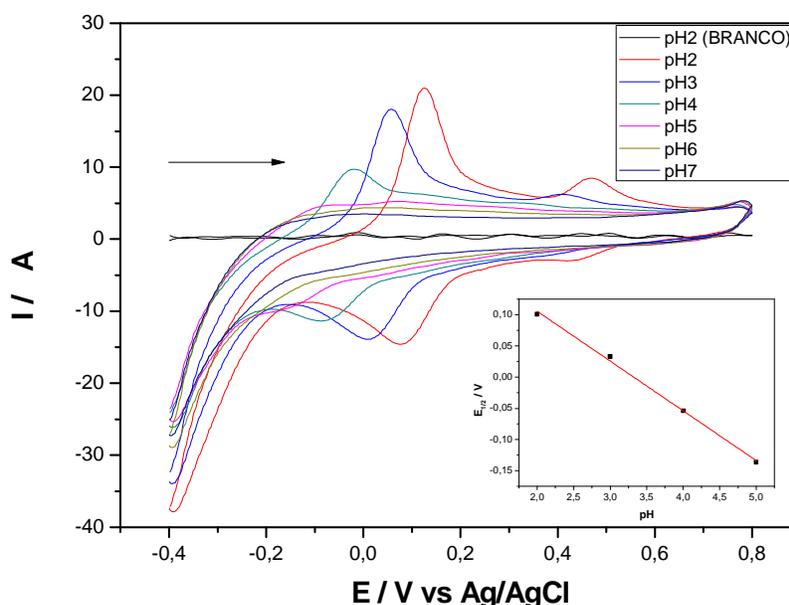


FIGURA 58 - Voltamograma cíclico da SMT-5 em diferentes pH ( $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ). (gráfico inserido:  $E_{1/2}$  vs pH para o par redox I)

## 4.7. Estudos do comportamento voltamétrico do complexo binuclear TiPCuFe

### 4.7.1. Caracterização eletroquímica da TiPCuFe

O TiPCuFe foi caracterizado por voltametria cíclica como mostra a Figura 59. Através do voltamograma cíclico do eletrodo modificado com pasta de grafite (20% m/m), foi possível obter um par redox bem definido (pico II) com potencial médio  $E_{m1} = 0,76V$  que foi atribuído ao processo redox  $Fe^{(II)}(CN)_6 / Fe^{(III)}(CN)_6$  do complexo binuclear formado, e outro par não muito bem definido (pico I) e de baixa corrente com  $E_m = 0,18 V$  atribuído ao processo  $Cu^{(I)}/Cu^{(II)}$ .

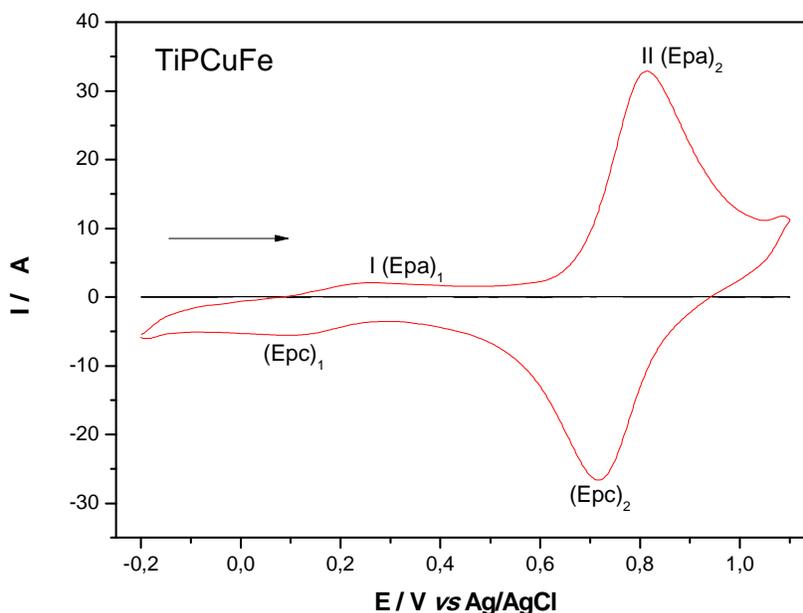


FIGURA 59 - Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com TiPCuFe ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $KCl \text{ } 1,0 \text{ molL}^{-1}$ ).

### 4.7.2. Estudo sobre o efeito dos cátions e ânions

O processo de oxidação e redução dos compostos modificados na superfície do TiPCuFe se dá, inicialmente, pelo equilíbrio do cátion presente no eletrólito suporte com a superfície do eletrodo contendo o material.

Os estudos sobre o efeito dos cátions e ânions foram realizados empregando diferentes eletrólitos de suporte (LiCl, NaCl, KCl e NH<sub>4</sub>Cl) para o estudos de cátions e (NaNO<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) para os estudos dos ânions. Foi possível verificar que a natureza dos cátions afetou os E<sub>m</sub> e as intensidades de corrente. A Figura 60 apresenta os voltamogramas cíclicos da influência dos cátions no eletrodo de grafite modificado com o TiPCuFe. Observou-se através dos voltamogramas um deslocamento nos potenciais médios (E<sub>m</sub>)<sub>2</sub> para potenciais mais positivos, seguindo a ordem: NH<sub>4</sub><sup>+</sup>>K<sup>+</sup>>Na<sup>+</sup>>Li<sup>+</sup>, conforme lista a Tabela 16, respectivamente, onde também estão listados os principais parâmetros eletroquímicos dos compostos supracitados e seus respectivos raios de hidratação. Compostos como o azul da prússia e análogos exibem estruturas que apresentam cavidade zeolítica, ou seja, canais que permitem a inserção de pequenas moléculas e íons e se comportam portanto como zeólitas<sup>(71)</sup>. Por possuírem raios de hidratação menores, os cátions K<sup>+</sup> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup> se alojam com maior facilidade nos poros da estrutura zeolítica. Devido uma maior afinidade desses cátions, é possível observar através dos voltamogramas da Figura 60, uma melhor resposta eletroquímica do eletrodo de pasta de grafite modificada na presença do eletrólito contendo os cátions K<sup>+</sup> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, porém, através dos dados obtidos mostrados na Tabela 16, é possível concluir que o eletrólito contendo o cátion K<sup>+</sup> possui uma melhor performance eletroquímica em relação ao cátion NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, embora tenha praticamente o mesmo raio hidratado, isso pode ser explicado pelo fato do cátion NH<sub>4</sub><sup>+</sup> apresentar uma baixa mobilidade iônica em relação ao K<sup>+</sup><sup>(72)</sup>. Já a natureza dos ânions (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), praticamente não afetaram o processo redox do pico I.

É possível observar ainda, pela Figura 60, a presença de apenas um par redox perfeitamente nítido, independentemente dos cátions que estão sendo responsáveis pela compensação das cargas, para determinados eletrólitos, pode-se observar com razoável nitidez os dois pares redox (Fig.60 (C) e (D)). Este processo está relacionado à transição Cu<sup>(II)</sup>/Fe<sup>(II)</sup> – Cu<sup>(III)</sup>/Fe<sup>(III)</sup> e é equivalente ao segundo par redox no sistema Azul de Prússia.<sup>(73)</sup>

É sabido que a escolha do eletrólito é de importância fundamental no comportamento eletroquímico dos eletrodos de pasta de grafite modificados. Sendo

assim, através deste estudo foi possível escolher o KCl como eletrólito de suporte por este apresentar boa estabilidade química e boa performance voltamétrica.

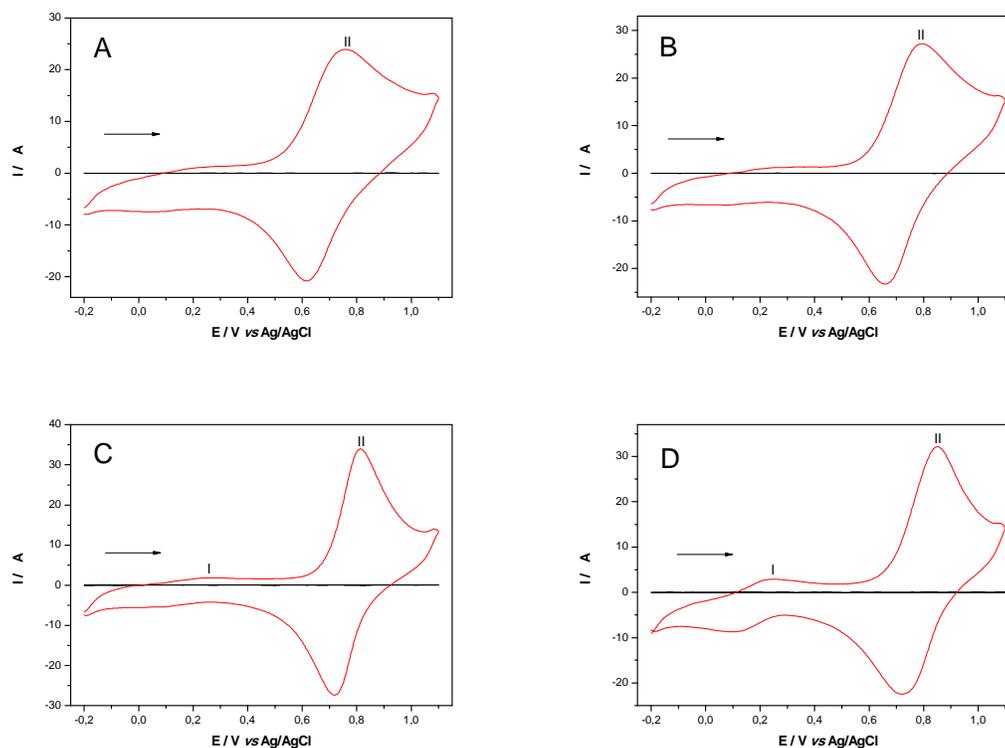


FIGURA 60 - Influência da natureza dos cátions no eletrodo de grafite modificado com TiPCuFe: A) LiCl, B) NaCl, C) KCl, D) NH<sub>4</sub>Cl ( KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>; v= 20 mv s<sup>-1</sup>).

TABELA 16 - Principais parâmetros voltamétricos da TiPCuFe em presença de diferentes eletrólitos de suporte.

Cátion	$\Delta E p_1$ (V) [E <sub>pa</sub> -E <sub>pc</sub> ] <sub>1</sub>	$\Delta E p_2$ (V) [E <sub>pa</sub> -E <sub>pc</sub> ] <sub>2</sub>	(E <sub>m</sub> ) <sub>1</sub> (V)	(E <sub>m</sub> ) <sub>2</sub> (V)	Diâmetro do cátion hidratado (nm)
Li <sup>+</sup>	0,14	----	0,69	----	0,470
Na <sup>+</sup>	0,13	----	0,73	----	0,360
K <sup>+</sup>	0,09	0,18	0,76	0,16	0,240
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,13	0,15	0,79	0,17	0,245

### 4.7.3. Influência das concentrações dos cátions para o TiPCuFe.

A Figura 61 apresenta os voltamogramas cíclicos registrados em diferentes concentrações de KCl ( $1 \times 10^{-3}$  a 2,0 M), o pico II apresentou um deslocamento de potencial para valores mais positivos com o aumento da concentração dos eletrólitos. Aumentando-se a concentração de KCl pode-se observar a participação do íon  $K^+$  no processo redox, onde o deslocamento dos potenciais é atribuído à mudança na atividade destes íons <sup>(72)</sup>. É possível observar ainda que com o aumento da concentração de eletrólito há um aumento na corrente do pico II.

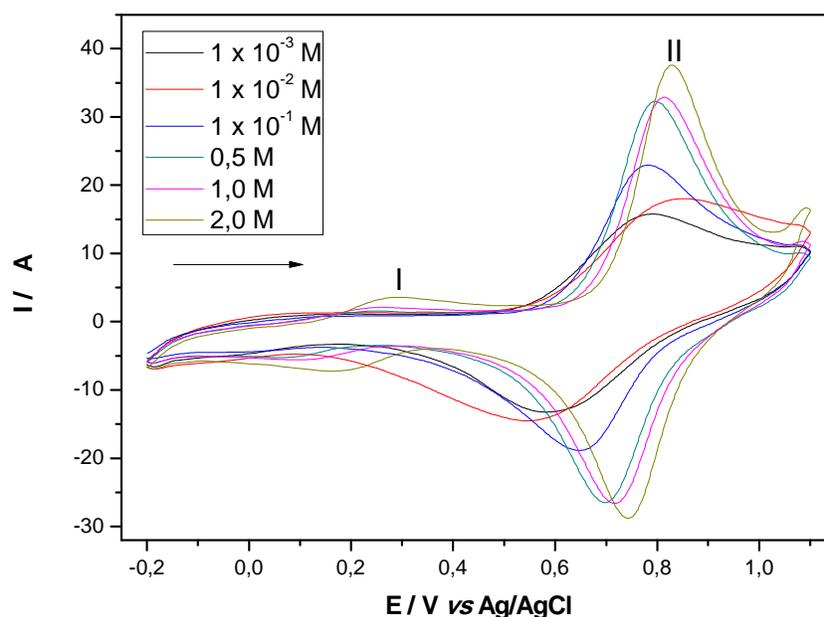


FIGURA 61 - Voltamograma Cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificada com o TiPCuFe a diferentes concentrações ( $1 \times 10^{-3}$  - 2,0 mol L<sup>-1</sup>).

A Figura 62 ilustra um gráfico do potencial médio do pico II em relação ao log da concentração do eletrólito  $K^+$ , através deste estudo observou-se que para o eletrodo de pasta de grafite modificada com TiPCuFe, a inclinação da reta é de 53 mV por década de concentração de íons potássio, respectivamente, indicando um processo quase nerstiano <sup>(71)</sup>.

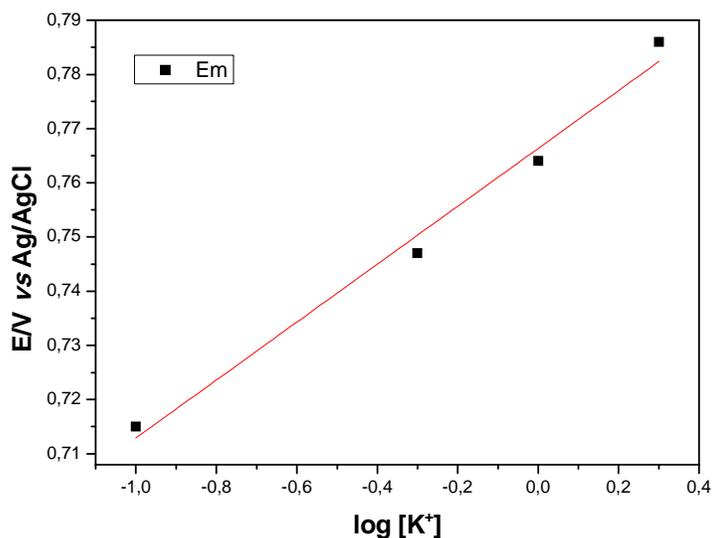


FIGURA 62 - Potencial médio ( $E_m$ ) da pasta de grafite modificada com TiPCuFe em função do log da concentração de KCl.

De acordo com os resultados obtidos através deste estudo de concentração do eletrólito, escolheu-se o KCl ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) para ser usado em todos os estudos voltamétricos posteriores.

#### 4.7.4. Estudo com diferentes concentrações hidrogeniônicas para o TiPCuFe

A Figura 63 apresenta o voltamograma cíclico em diferentes valores de pH (2-8). Com o aumento da concentração hidrogeniônica, observou-se um grande aumento de intensidade de corrente do pico I ( $E_{m1} = 0,26 \text{ V}$ ) atribuído anteriormente ao par redox  $\text{Cu}^{(I)}/\text{Cu}^{(II)}$ . Já o segundo pico (pico II), o seu potencial médio ( $E_{m2} = 0,76 \text{ V}$ ) permanece praticamente inalterado. Portanto, a partir de valores de  $\text{pH} < 4$ , o processo redox I, torna-se mais nítido, que pode ser explicado devido a presença de alta concentração de íons  $\text{H}^+$ , a qual governa a eletroatividade de uma ou mais formas de espécies intermediárias<sup>(71)</sup>.

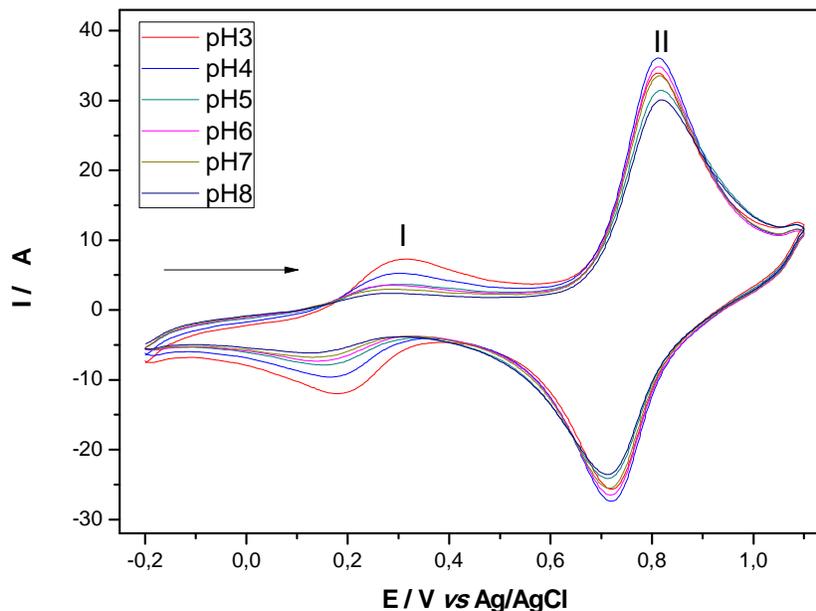


FIGURA 63 - Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com TiPCuFe a diferentes valores de pH (3-8); (KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>, V= 20 mV s<sup>-1</sup>).

#### 4.7.5. Influência das velocidades de varredura para o TiPCuFe

A Figura 64 ilustra o voltamograma cíclico do TiPCuFe, respectivamente, em diferentes velocidades de varredura (10 a 100 mV s<sup>-1</sup>). Com o aumento da velocidade de varredura, ocorre um aumento da corrente do pico II e um deslocamento do potencial médio para valores mais positivos.

Conforme ilustra o gráfico inserido na Figura 64, observou-se uma dependência linear entre a intensidade de corrente do pico anódico/catódico e a raiz quadrada da velocidade de varredura para o pico II, caracterizando-se, dessa forma, um processo difusional <sup>(74)</sup>.

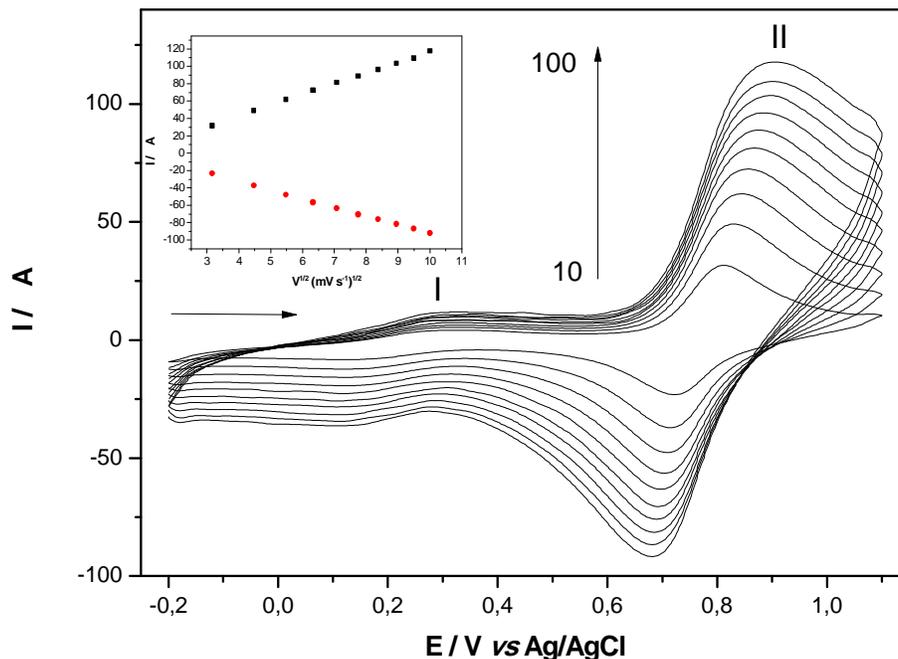


FIGURA 64 - Voltamograma cíclico do TiPCuFe a diferentes velocidades de varredura: 10-100  $\text{mV s}^{-1}$ ; (KCl 1,0  $\text{mol L}^{-1}$ ; pH 7,0). (gráfico inserido: Dependência da intensidade de corrente do pico I (anódico e catódico) com a raiz quadrada da velocidade de varredura).

#### 4.7.6. Oxidação eletrocatalítica da N-acetilcisteína

A Figura 65 apresenta o comportamento eletroquímico do eletrodo de pasta de grafite modificada com TiPCuFe para a eletro-oxidação da N-acetilcisteína em 1,0  $\text{mol L}^{-1}$  KCl. O comportamento do eletrodo de pasta de grafite em solução KCl 1,0  $\text{mol L}^{-1}$  foi apresentado de acordo com o voltamograma cíclico (curva a), o comportamento do eletrodo de pasta de grafite em solução  $2,0 \times 10^{-3}$   $\text{mol L}^{-1}$  de N-acetilcisteína esta ilustrado de acordo com o voltamograma cíclico (curva b), ambos não apresentaram nenhum par redox na faixa de potencial estudado (-0,2 a 1,1 V). Já no voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCuFe em solução KCl 1,0  $\text{mol L}^{-1}$  (curva c) pode-se observar um par redox já anteriormente mencionado. Por fim, no voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de

grafite modificado com TiPCuFe em solução  $2,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de N-acetilcisteína (curva d), observou-se um aumento na intensidade da corrente anódica para o pico de maior potencial. A intensidade da corrente do pico anódico aumenta proporcionalmente com o aumento da concentração de N-acetilcisteína representado de acordo com a Figura 65. Este aumento da intensidade da corrente anódica ocorre devido a oxidação eletrocatalítica da N-acetilcisteína pelo mediador de elétrons TiPCuFe.

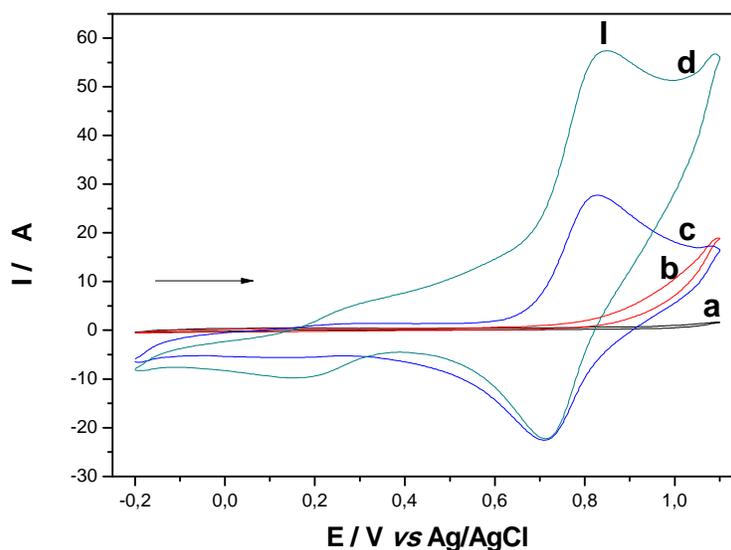


FIGURA 65 - Voltamogramas cíclicos de: a) eletrodo de pasta de grafite; b) eletrodo de pasta de grafite em  $2,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de n-acetilcisteína; c) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCuFe; d) pasta de grafite modificada com TiPCuFe e  $2,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de n-acetilcisteína (KCl 1 mol L<sup>-1</sup> ;  $v = 20$  mV s<sup>-1</sup>).

A Figura 66 ilustra o voltamograma do estudo de concentração da N-acetilcisteína. Observou-se através destes estudos um aumento da corrente para o pico I ( $E_{1/2} = 0,83$  V) de acordo com o aumento da concentração do fármaco. Com isso, foi possível determinar que na superfície do eletrodo, conforme se adiciona alíquotas do fármaco, este é oxidado através de uma oxidação eletrocatalítica.

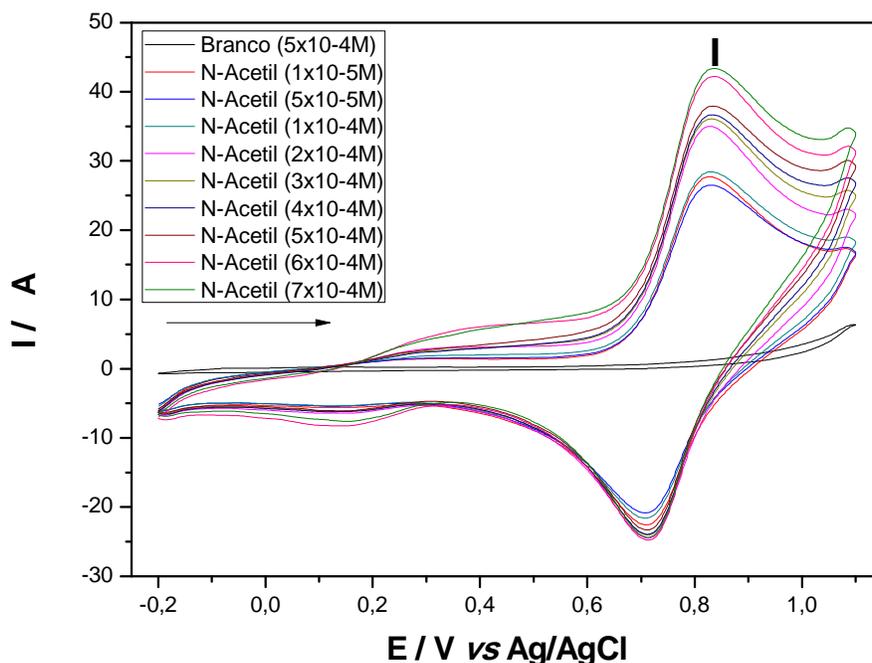


FIGURA 66 - Voltamogramas cíclicos das aplicações de diversas concentrações de N-acetilcisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCuFe ( $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$  ;  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ).

O processo de oxidação electrocatalítica da N-acetilcisteína foi proposto da seguinte forma: o Fe(III) produzido durante a varredura anódica oxida quimicamente a molécula de N-acetilcisteína quando este é reduzido a Fe(II), que será de novo electroquimicamente oxidado a Fe(III). O mecanismo da resposta voltamétrica do eletrodo modificado está representado de acordo com a Figura 67. O pico anódico, com potencial médio registrado em 0,83 V corresponde a oxidação  $\text{Cu(II)[Fe(II)(CN)}_6\text{] / Cu(II)[Fe(III)(CN)}_6\text{]}^{(75)}$ .

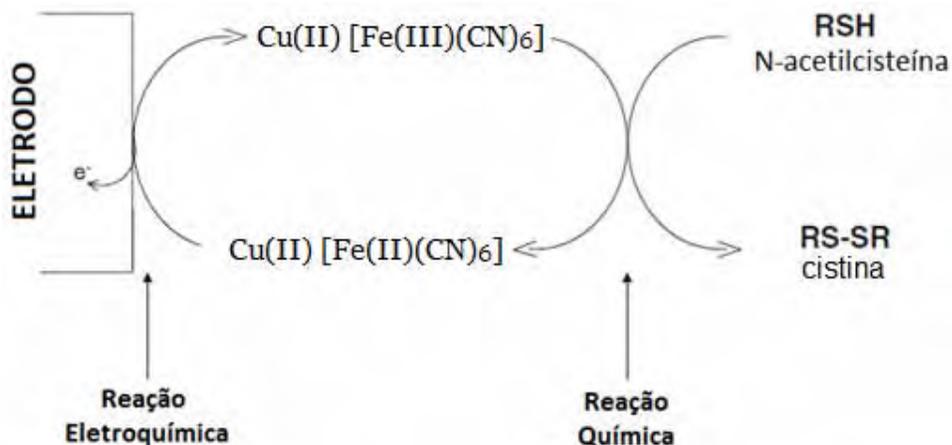


FIGURA 67 - Esquema ilustrativo da oxidação eletroquímica da N-acetilcisteína.

A Figura 68 ilustra a curva analítica da concentração de N-acetilcisteína em função da corrente anódica para o pico anódico com potencial médio registrado em 0,83 V, o eletrodo modificado apresentou uma resposta linear de  $1,0 \times 10^{-5}$  a  $7,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> tendo uma equação correspondente  $Y(\mu A) = 24790 x + 26,469$  [N-acetilcisteína] com um coeficiente de correlação de  $r = 0.9957$ . O método apresenta um limite de detecção de  $6,96 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> com uma sensibilidade amperométrica  $24,79 \times 10^{-3}$  A/mol L<sup>-1</sup> para N-acetilcisteína.

O limite de detecção é a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, porém não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas. Para calcular o limite de detecção utilizou-se a seguinte equação:

$$LD = \frac{SD \times 3}{S} \quad (\text{Eq.13})$$

onde SD é o desvio de 10 medidas do branco de, no mínimo, três curvas padrões construídas contendo concentrações próximas a do suposto limite de quantificação e S é a inclinação da curva analítica.<sup>[80]</sup>

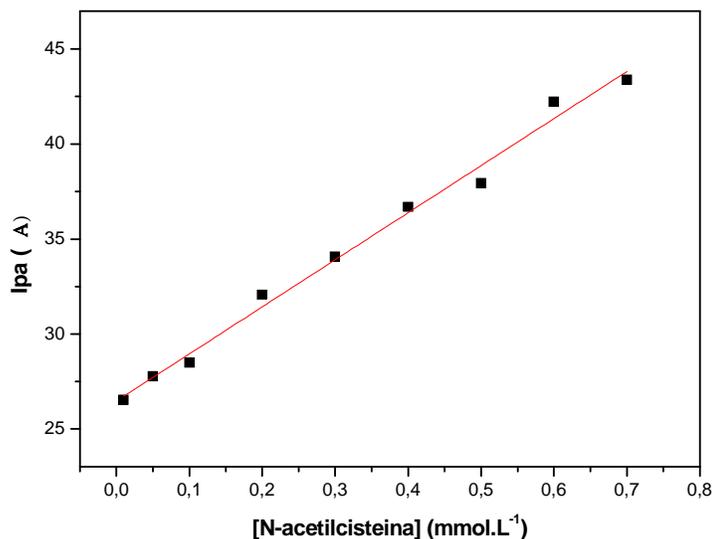


FIGURA 68 - Curva analítica do pico anódico para determinação de N-acetilcisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCuFe (KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>, pH 7,0;  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ).

#### 4.7.7. Oxidação eletrocatalítica da Cisteína

A Figura 69 ilustra o comportamento eletroquímico do eletrodo de pasta de grafite modificada com TiPCuFe para a oxidação eletroquímica da Cisteína em 1,0 mol L<sup>-1</sup> KCl. O comportamento do eletrodo de pasta de grafite em solução KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> foi apresentado de acordo com o voltamograma cíclico (curva a), o comportamento do eletrodo de pasta de grafite em solução 1,0x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> de Cisteína esta ilustrado de acordo com o voltamograma cíclico (curva b), ambos não apresentaram nenhum par redox na faixa de potencial estudado (-0,2 a 1,1 V). Já no voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCuFe em solução KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> (curva c) pode-se observar um par redox com potencial médio ( $E_m$ )<sub>2</sub> registrado em 0,77 V. Por fim, no voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCuFe em solução 1,0x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> de Cisteína (curva d), observou-se um aumento na intensidade da corrente anódica para o potencial médio do pico II e o surgimento de um novo par redox (pico I) com

potencial médio ( $E_m$ )<sub>1</sub> registrado em 0,54 V possivelmente devido ao processo  $\text{Cu}^{(I)}/\text{Cu}^{(II)}$ .

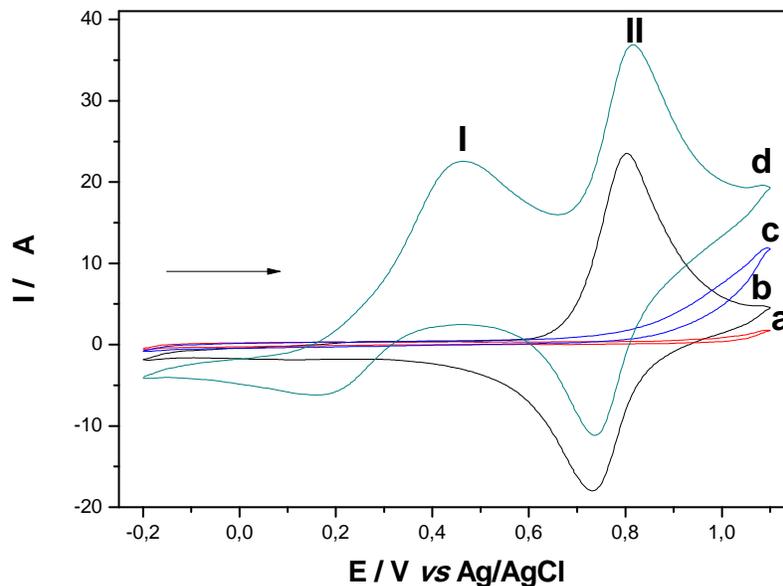


FIGURA 69 - Voltamogramas cíclicos de: a) eletrodo de pasta de grafite; b) eletrodo de pasta de grafite em  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de Cisteína; c) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCuFe; d) pasta de grafite modificado com TiPCuFe e  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de Cisteína ( $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$  ;  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ).

A intensidade da corrente do pico anódico aumenta proporcionalmente em relação à concentração de N-acetilcisteína representado de acordo com a Figura 70. Este aumento da intensidade da corrente anódica ocorre devido a oxidação eletrocatalítica da Cisteína pelo mediador de elétrons TiPCuFe.

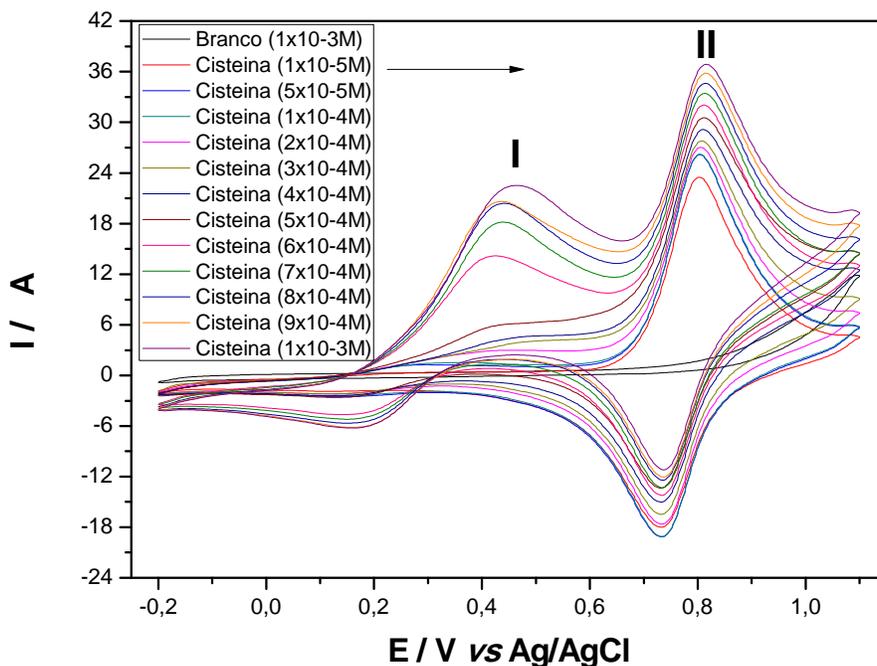
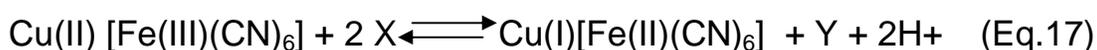
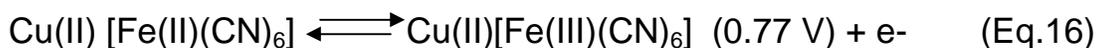
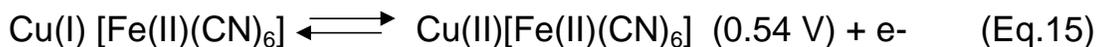


FIGURA 70 - Voltamogramas cíclicos das aplicações de diversas concentrações de Cisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCuFe (KCl 1 mol L<sup>-1</sup> ;  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ).

A oxidação eletroquímica da Cisteína pode ser descrito conforme a equação abaixo:



Desta forma Cisteína é oxidada na superfície eletródica, sendo que este processo ocorre tanto no pico I como no pico II, podendo ser descrito de acordo com as equações 15, 16 e 17:



Onde X = N-acetilcisteína e Y = N-acetilcistina

Provavelmente a oxidação da cisteína ocorrido na superfície do eletrodo de pasta de carbono modificado com TiPCuFe, se deve a liberação de  $H^+$ , produto da oxidação de cisteína em cistina, conforme já descrito, um aumento elevado na concentração hidrogeniônica propicia a formação de uma espécie eletroativa intermediária, é interessante ressaltar que tal fato só ocorre em concentrações de cisteína elevada (acima de  $5 \times 10^{-4}M$ ). Portanto a determinação de cisteína utilizando este processo eletroquímico seria viável em baixas concentrações tendo visto que em altas concentrações poderá ocorrer uma variação no pH do eletrólito em razão da liberação de  $H^+$  no processo de oxidação da cisteína.

A Figura 71 ilustra a curva analítica da concentração de cisteína em função da corrente anódica para o pico anódico (pico II) com potencial médio registrado em 0,77 V, o eletrodo modificado apresentou uma resposta linear de  $1,0 \times 10^{-5}$  a  $1,0 \times 10^{-3}$  mol  $L^{-1}$  tendo uma equação correspondente  $Y(\mu A) = 12517 x + 24,512$  [Cisteína] com um coeficiente de correlação de  $r = 0.9993$ . O método apresenta um limite de detecção de  $1,98 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$  com uma sensibilidade amperométrica  $12,52 \times 10^{-3}$  A/mol  $L^{-1}$  para cisteína.

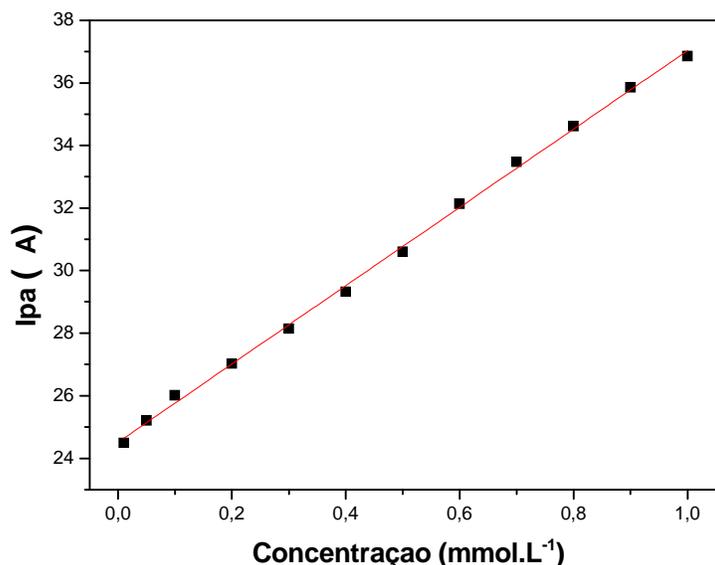


FIGURA 71 - Curva analítica do pico anódico para determinação de Cisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCuFe (KCl  $1,0$  mol  $L^{-1}$ , pH 7,0;  $v = 20$  mV  $s^{-1}$ ).

## 5. CONCLUSÃO

No presente trabalho foi possível concluir que a sílica micelar template inorganofuncionalizada com Ti(IV) e tratada com  $H_3PO_4$  (SMT-2), não apresentou propriedades adsorptivas de íons metálicos porém se mostrou eficiente na adsorção de compostos orgânicos catiônicos (fenotiazinas), com isso, foi possível realizar estudos ciclo voltamétricos de caracterização destes compostos utilizando para isto eletrodo de pasta de grafite modificado com o novo material, que se mostrou bastante estável durante todas as medidas realizadas.

O outro material estudado, dióxido de titânio ancorado com grupos fosfato em sua superfície (TiP), mostrou-se eficiente nos estudos de adsorção dos íons metálicos. A adsorção foi mais eficiente para os íons Cu(II), do que para os íons Co(II) e Ni(II) nas medidas realizadas em alguns solventes, porém foi observado que o tempo de adsorção para os íons de Co(II) foi cineticamente mais rápido do que os demais metais estudados. Portanto, este material se tornou um material de interesse na aplicação para remoção de íons metálicos em solução aquosa e não aquosa. O óxido de titânio modificado com ácido fosfórico (TiP), seguido com adsorção de íons cúpricos (TiPCu), interagiu-se fortemente ao ferricianeto de potássio (TiPCuFe) formando um complexo binuclear extremamente eletroativo. Com este material, foi possível confeccionar eletrodos de pasta de grafite modificado e realizar estudos de eletro oxidação de fármacos. Os eletrodos modificados, que se mostraram estáveis durante todos os estudos realizados, apresentaram uma boa sensibilidade eletroquímica com diversos fármacos e uma expressiva resposta eletroquímica para o comportamento eletro oxidativo da n-acetilcisteína e cisteína, sendo assim, estes eletrodos se tornam potenciais candidatos na quantificação de alguns compostos em formulações farmacêuticas.

## 6. REFERÊNCIAS

1. SING, K. S. W.; EVERETT, R. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure Applied Chemistry**, Great Britain, v.57, n.4, p.603-619, 1985.
2. HAGFELDT, A; GRATZEL, M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. **Chemical Reviews**, Washington, v.95, n.1, p.49-68, 1995.
3. LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J.T. Photocatalysis in TiO<sub>2</sub> surfaces principles, mechanisms, and selected results. **Chemical Reviews**, Washington, v.95, n.3, p.735-758, 1995.
4. CARMO, D. R. **Propriedades espectroscópicas e eletroquímicas de complexos de ferro, rutênio e ósmio ancorados em filmes de óxido de titânio**. 1999. 107f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.
5. CAMPANELLA, L.; CONSTANZA, C. Photosensor of environmental persistence for chemical risk assessment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Rome, v.72, n.1. p.261–272, 2009.
6. KUO, J. F.; YEN, T. F. Some aspects in predicting the point of zero charge of a composite oxide system. **Journal of Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v.121, n.1, p.220-225, 1988.
7. PARK, S. W.; HUANG, C. P. The surface acidity of hydrous CdS(s). **Journal of Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v.117, n.2, p.431-441, 1987.
8. NEUMANN, M. G.; QUINA, F. H. A fotoquímica no Brasil. **Química Nova**, São Paulo, v.25, Supl. 1, p.34-38, 2002.

9. DAGAN, G.; TOMKIEWICZ, M. TiO<sub>2</sub> aerogels for photocatalytic decontamination of aquatic environments. **The Journal of Physical Chemistry**, Washington, v.97, n.49, p.12651-12655, 1993.
10. HAARSTRICK, A.; KUT, O. M.; HEINZLE, E. TiO<sub>2</sub>-assisted degradation of environmentally relevant organic compounds in wastewater using a novel fluidized bed photoreactor. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 30, n.3, p.817-824, 1996.
11. GUILLARD, C.; LACHHEB, H.; HOUAS, A.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; HERRMANN, J.M. Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub> comparison of the efficiency of powder and supported TiO<sub>2</sub>. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Amsterdam, v.158, n.1, p.27–36, 2003.
12. ICHIURA, H.; KITAOKA, T.; TANAKA, H. Photocatalytic oxidation of NO<sub>x</sub> using composite sheets containing TiO<sub>2</sub> and a metal compound. **Chemosphere**, Amsterdam, v.51, n.9, p.855-860, 2003.
13. NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, São Paulo, v.21, n.1, p.69-72, 1998.
14. LI, Q.; SU, H.; TAN, T. Synthesis of ion-imprinted chitosan-TiO<sub>2</sub> adsorbent and its multi-functional performances. **Biochemical Engineering Journal**, Amsterdam, v.38, n.2, p.212–218, 2008.
15. JÉZÉQUEL, H.; CHU, K. H. Removal of arsenate from aqueous solution by adsorption onto titanium dioxide nanoparticles. **Journal of Environmental Science and Health**, Philadelphia, v.41, n.8, p.1519 – 1528, 2006.
16. BECK, J. S.; CHU, C. T. W.; JOHNSON, I. D.; KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULI, W.O. **Process for the preparation of a micro-**

**meso porous material with a high surface area and controlled distribution of the porosity.** Patent 91/11390, 1991.

17. BECK, J. S.; VARTULLI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T. W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHELENKER, J. L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v.114, n.27, p.10834-10843, 1992.
18. BRUNEL, D.; CAUVEL, A.; FAJULA, F.; DI RENZO, F. MCM-41 type silicas as supports for immobilized catalysts. **Studies in Surface Science and Catalysis**, Amsterdam, v.97, n.1, p.173-180, 1995.
19. CAUVEL, A.; G. RENARD, G.; BRUNEL, D., Monoglyceride synthesis by heterogeneous catalysis using MCM-41 type silicas functionalized with amino groups. **The Journal of Organic Chemistry**, Washington, v.62, n.3, p.749-751, 1997.
20. LASPÉRAS, M.; LLORETT, T.; CHAVES, L.; RODRIGUEZ, I.; CAUVEL, A.; BRUNEL, D. Amine functions linked to MCM-41-type silicas as a new class of solid base catalysts for condensation reactions. **Studies in Surface Science and Catalysis**, Amsterdam, v.108, n.1, p.75-82, 1997.
21. WATER DE VAN, L.G.A.; MASCHMEYER, T. Mesoporous Membranes - A Brief Overview of Recent Developments. **Topics in Catalysis**, New York, v.29, n.1-2, p.67-77, 2004.
22. ISMAIL, A. A.; EL-MIDANY, A. A.; IBRAHIM, I. A.; MATSUNAGA, H. Heavy metal removal using SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> binary oxide: experimental design approach. **Adsorption**, New York, v.14, n.1, p.21-29, 2008.

23. LIU, S.-S.; LEE, C.-K.; CHEN, H.-C.; WANG, C.-C.; JUANG, L.-C. Application of titanate nanotubes for Cu(II) ions adsorptive removal from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v.146, n.1, p.188-193, 2009.
24. KRESGE, C.T.; LEONOWICZ, M.E.; ROTH, W.J.; VARTULLI, J.C.; BECK, J.S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, London, v.359, n.1, p.710-712, 1992.
25. BRUNEL, D., Functionalized micelle-templated silica (MTS) and their use as catalysts for fine chemicals. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v.27, n.2, p.329-344, 1999.
26. CLARK, J.H.; MACQUARRIE, D.J. Catalysis of liquid phase organic reactions using chemically modified mesoporous inorganic solids. **Chemical Communications**, London, v.10, n.1, p.853-860, 1998.
27. GANJALI, M.R.; HAJIAGHA BABAEI, L.; BADIEI, A.; SABERIAN, K.; BEHBAHANI, S.; MOHAMMADI ZIARANI, G.; SALVATI-NIASARI, M. A novel method for fast enrichment and monitoring of hexavalent and trivalent chromium at the ppt level with modified silica MCM-41 and its determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n.1, p. 440-443, 2006.
28. SHERRINGTON, D.C.; KYBETT, A.P. **Supported catalysts and their applications**. United Kingdom: Royal Society of Chemistry, 2001. p.89.
29. BONNEVIOT, L.; B LAND, F.; DANUMAH, C.; GIASSON, S.; KALIAGUINE, S. Mesoporous Molecular Sieve. **Studies in Surface Science and Catalysis**, Amsterdam, v. 13, n.1, p.117, 1998.
30. KIM, J.M.; RYOO, R. Disintegration of mesoporous structures of MCM-41 and MCM-48 in water. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, Korea, v.17, n.1, p.66-68, 1996.

31. KIM, J. M.; JUN, S.; RYOO, R. Improvement of hydrothermal stability of mesoporous silica using salts: reinvestigation for time-dependent effects. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v.103, n.30, p.6200-6205, 1999.
32. LANDAU, M.V.; VARKEY, S.P.; HERSKOWITZ, M.; REGEV, O.; PEVZNER, S.; SEN, T.; LUZ, Z., Wetting stability of Si-MCM-41 mesoporous material in neutral, acidic and basic aqueous solutions. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v.33, n.1, p.149-163, 1999.
33. TANEV, P. T.; CHIBWE, M.; PINNAVAIA, T. J. Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds. **Nature**, London, v.368, n.1, p.321-323, 1994.
34. DAVIS, S. A.; BURKETT, S. L.; MENDELSON, N. H.; MANN, S. Bacterial templating of ordered macrostructures in silica and silica-surfactant mesophases. **Nature**, London, v.385, n.1, p.420-423, 1997.
35. INNOCENZI, P.; MARTUCCI, A.; GUGLIELMI, M.; BEARZOTTI A., TRAVERSA, E. Electrical and structural characterization of mesoporous silica thin films as humidity sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Amsterdam, v.76, n.1, p.299-303, 2001.
36. KIM, T-W.; RYOO, R.; KRUK, M.; GIERSZAL, K.P.; JARONIEC, M.; KAMIYA, S.; TERASAKI, O. Tailoring the pore structure of SBA-16 silica molecular sieve through the use of copolymer blends and control of synthesis temperature and time. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v.108, n.31, p.11480-11489, 2004.
37. LEI, C.; SHIN, Y.; LIU, J.; ACKERMAN E. J. Entrapping Enzyme in a Functionalized Nanoporous Support. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v.124, n.38, p.11242-11243, 2002.

38. FAN, J.; YU, C.; GAO, F.; LEI, J.; TIM, B.; WANG, L.; LUO, Q.; TU, B.; ZHOU, W.; ZHAO, D. Cubic mesoporous silica with large controllable entrance sizes and advanced adsorption properties. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v.42, n.1, p.3146-3150, 2003.
39. YOSHITAKE, H.; YOKOI, T.; TATSUMI, T. Adsorption behavior of arsenate at transition metal cations captured by amino-functionalized mesoporous silicas. **Chemistry of Materials**, Washington, v.15, n.8, p.1713-1721, 2003.
40. YOSHITAKE, H.; YOKOI, T.; TATSUMI, T. Adsorption of chromate and arsenate by amino-functionalized MCM-41 and SBA-1. **Chemistry of Materials**, Washington, v.14, n.11, p.4603-4610, 2002.
41. FENG, X.; FRYXELL, G. E.; WANG, L. Q.; KIM, A. Y.; LIU, J.; KEMMER, K. M. Functionalized monolayers on ordered mesoporous Supports. **Science**, Washington, v.276, n.5314, p.923-926, 1997.
42. SCOTT, B. J.; WIRNSBERGER, G.; STUCKY, G. D. Mesoporous and Mesostructured Materials for Optical Applications. **Chemistry of Materials**, Washington, v.13, n.10, p.3140-3150, 2001.
43. NASSIVERA, T.; EKLUND, A. G.; LANDRY, C. C. Size-exclusion chromatography of low-molecular-mass polymers using mesoporous sílica. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v.973, n.1, p.97-101, 2002.
44. DANIEL, D. **Desenvolvimento de célula espectroeletróquímica em fluxo e sua aplicação analítica ao estudo e a determinação de derivados fenotiazínicos**. 2004. 160f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
45. KARPINSKA, J.; STARCZEWSKA, B.; TARASIEWICZ, T. H. Analytical properties of 2- and 10-Disubstituted phenothiazine derivatives. **Analytical Sciences**, Japan, v.12, n.2, p.161-170, 1996.

46. CHEN, C.; MU, S.; Electrochemical polymerization of Azure A and properties of poly(Azure A). **Journal of Applied Polymer Science**, Massachusetts, v.88, n.5, p.1218-1224, 2003.
47. SCOTTI, R.; LIMA, E. C.; BENVENUTTI, E. V.; PIATNICKI, C. M. S.; DIAS, L. S. P.; GUSHIKEM, Y.; KUBOTA, L. T. Azul de metileno imobilizado na celulose/TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>: propriedades eletroquímicas e planejamento fatorial. **Química Nova**, São Paulo, v.29, n.2, p.208-212, 2006.
48. SANTOS, A. S.; PEREIRA, A. C.; KUBOTA, L. T. Electrochemical and Electrocatalytic Studies of Toluidine Blue Immobilized on a Silica Gel Surface Coated with Niobium Oxide. **Journal of Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v.13, n.4, p.495-501, 2002.
49. COLLMAN, J.P.; MARROCO, M.; DENISEVICH, P.; KOVAL, C.; ANSON, F.C. Potent catalysis of the electroreduction of oxygen to water by dicobalt porphyrin dimmers adsorbed on graphite electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v.101, n.1, p.117-122, 1979.
50. KORMAN, C.; BAHNEMANN, D. W.; HOFFMANN, M. R. Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous titanium dioxide suspensions. **Environmental Science & Technology**, Washington, v.25, n.2, p.494-500, 1991.
51. NAZEERUDDIN, M. K.; KAY, A.; RODICIO, I.; HUMPRHY-BAKER, R.; MULLER, E.; LISKA, P.; VLACHOPOULOS, N.; GRATZEL, M. Conversion of light to electricity by cis-X<sub>2</sub> Bis(2,2-bipyridyl-4,4-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup> and SCN<sup>-</sup>) on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v.115, n.1, p.6382-6390, 1993.
52. HARTLEY, F. R.; VESEY, P. N. Supported transition metal complexes as catalysts. **Advances in Organometallic Chemistry**, London, v.15, n.1, p.189-234, 1977.

53. BRUQUE, S.; ARANDA, M. A. G.; LOSILLA, E. R.; PASTOR, P. O.; TORRES, P. M. Synthesis Optimization and crystal structures of layered metal(IV) hydrogen phosphates,  $\alpha$ -M(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (M = Ti, Sn, Pb). **Inorganic Chemistry**, Washington, v.34, n.4, p.893-899, 1995.
54. BLITZ, J. P.; LITTLE, C. B. **Fundamental and applied aspects of chemically modified surfaces**. Cambridge: Royal Society Chemistry, 1999, p.225.
55. LLER, R. K. **The chemistry of silica**: solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry of silica. New York: John Willey and Sons, 1979, p.326.
56. SMITH, B. C. **Infrared spectral interpretation**: a systematic approach. Boca Raton: **CRC Press LLC**, 1999, p.158.
57. YU, W; CHUN, M; XIAO, S.; HENG, L. Synthesis and characterization of mesoporous TiO<sub>2</sub> with wormhole-like framework structure. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v.246, n.1, p.161–170, 2003.
58. PAIM, L. **Preparação, caracterização e aplicação de materiais nanoestruturados suportados em sílica gel**. 2004. 115f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2004.
59. DIAS FILHO, N. L. Adsorption of copper(II) and cobalt(II) complexes on a silica gel surface chemically modified with 3-amino-1,2,4-triazol. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v.144, n.1, p.219-227, 1998.
60. THAKKAR, R.; CHUDASAMA, U. Synthesis, characterization and proton transport properties of a mixed material-Zirconium titanium phosphate, a tetravalent bimetallic acid salt. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v.54, n.10, p. 2720–2726, 2009.

61. COSTA, A. C. F. M.; VILAR, M. A.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. **Cerâmica**, São Paulo, v.52, n.324, p. 255-259, 2006.
62. JAL, P. K.; PATEL, S.; MISHRA, B. K. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. **Talanta**, Amsterdam, v.62, n.5, p.1005-1028, 2004.
63. BARRETT, E. P.; JOYNER, L.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v.73, n.1, p.373-380, 1951.
64. DO CARMO, D. R.; GUINESI, L. S.; DIAS FILHO, N. L.; STRADIOTTO, N. R. Thermolysis of octa (hydridodimethylsiloxyl) octasilsesquioxane in pyridine media and subsequent toluidine blue O adsorption. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v.235, n.4, p.449-459, 2004.
65. BALLESTEROS, R.; PÉREZ, Y.; FAJARDO, M.; SIERRA, I.; HIERRO, I. Grafting or tethering titanium alkoxo complexes on MCM-41? Strategies to prepare epoxidation catalysts. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v.116, n.1, p.452-460, 2008.
66. Maslova, M. V.; Rusanova, D.; Naydenov, V.; Antzutkin, O. N.; Gerasimova, L. G. Formation of titanium phosphate composites during phosphoric acid decomposition of natural sphene. **Journal of Solid State Chemistry**, Amsterdam, v.181, n. 12, p.3357-3365, 2008.
67. TÓTH, J. **Encyclopedia of surface and colloid science**: adsorption isotherms. 2<sup>nd</sup> ed. Budapest: Ed. Hungary, 2002, p.212-224.
68. MARANGONI, F. **Síntese de um novo oligômero poliédrico de silsesquioxano funcionalizado com 3-amino-1,2,4-triazolpropil e sua**

- aplicação para sorção de íons metálicos em solução.** 2004. 126f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2004.
69. KUBOTA, L. T.; GUSHIKEM, Y.; PEREZ, J.; TANAKA, A. A. Electrochemical properties of iron phythalocyanine immobilized on titanium (IV) oxide coated on silica gel surface. **Langmuir**, Washington, v.11, n.3, p.1009-1013, 1995.
70. LOOS-NESKOVIC, C.; AYRAULT, S.; BADILLO, V.; JIMENEZ, B.; GARNIER, E.; FEDOROFF, M.; JONES, D. J.; MERINOV, B. Structure of copper-potassium hexacyanoferrate (II) and sorption mechanisms of cesium. **Journal of Solid State Chemistry**, Amsterdam, v.177, n.6, p.1817-1828, 2004.
71. DO CARMO, D. R.; SILVA, R. M.; STRADIOTTO, N. R. Estudo eletroquímico de Fe[Fe(CN)<sub>5</sub>NO] em eletrodo de pasta de grafite. **Eclética Química**, São Paulo, v.27, n.esp., 2002.
72. JAYASRI, D.; NARAYANAN, S. S. Electrocatalytic oxidation and amperometric determination of BHA at graphite-wax composite electrode with silver hexacyanoferrate as electrocatalyst. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Amsterdam, v.119, n.1, p. 135–142, 2006.
73. BAIANI, A. P.; VIDOTTI, M.; FIORITO, P. A.; TORRESI, S. I. C. Copper hexacyanoferrate nanoparticles modified electrodes: A versatile tool for biosensors. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v.622, n.2, p. 219-224, 2008.
74. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods**. New York: Wiley, 1980. p.196.
75. SUAREZ, W. T.; JÚNIOR, L. H. M.; FATIBELLO-FILHO, O. Voltammetric determination of N-acetylcysteine using a carbon paste electrode modified with copper(II) hexacyanoferrate(III). **Microchemical Journal**, Amsterdam, v.82, n.2, p. 163-167, 2006.

76. SUAREZ, W. T. **Desenvolvimento de procedimentos analíticos para a determinação de N-acetilcisteína em produtos farmacêuticos**. 2005. 117f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.
77. ROOS, D. H. **O Complexo metilmercúrio-cisteína altera o acúmulo de mercúrio em diferentes tecidos de camundongos**. 2009. 50f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Bioquímica Toxicológica, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.
78. ARAÚJO, A. B. **Degradação de poluentes orgânicos utilizando filmes de TiO<sub>2</sub> modificados com íons prata**. 2006. 72f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Araraquara, 2006.
79. GOSSER JR.; D. K. **Cyclic voltametry**: simulation and analysis of reaction mechanisms. New York: Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, 1993. p.153.
80. LEITE, F. **Validação em análise química**. Campinas: Átomo, 1996. p.168.
81. KARIAKIN, A. A.; STRAKHOVA, A. K.; KARIAKINA, E. E.; VARFOLOMEYER, D.; YATMIRSKY. The electrochemical polymerization of methylene-blue and bioelectrochemical activity of the resulting film. **Synthetic Metals**, Amsterdam, v. 60, n.3, p. 289-292, 1993.
82. SALES, J. A. A.; FARIA, F. P.; PRADO, A. G. S.; AIROLDI, C. Attachment of 2-aminomethylpyridine molecule onto grafted silica gel surface and its ability in chelating cations. **Polyhedron**, Lausanne, v. 23, n. 5, p. 719-725, 2004.
83. ROSA, A. H. et al. New analytical procedure based on a cellulose bag and ionic exchanger with p-aminobenzoic acid groups for differentiation of labile and inert metal species in aquatic systems. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 386, n. 7-8, p. 2153-2160, 2006.