



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA

**“POTENCIALIDADES ELETROANALÍTICAS DE COMPLEXOS
BINUCLEARES DE NITROPRUSSIATO DE METAIS DE TRANSIÇÃO
SUPPORTADO EM 3-AMINOPROPIL SÍLICA”**

ACELINO CARDOSO DE SÁ

Orientador: Prof. Dr. Devaney Ribeiro do Carmo

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia – UNESP – Campus de Ilha Solteira, para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Física da matéria condensada.

Ilha Solteira – SP

2010

FICHA CATALOGRÁFICA

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

- | | |
|-------|--|
| S111p | <p>Sá, Acelino Cardoso de.
Potencialidades eletroanalíticas de complexos binucleares de nitroprussiato de metais de transição suportado em 3-aminopropil sílica / Acelino Cardoso de Sá. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2010
81 f.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de Conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2010</p> <p>Orientador: Devaney Ribeiro do Carmo</p> <p>1. 3-aminopropiltriétoxissilano. 2. Nitroprussiato de cobre.
3. Nitroprussiato de cobalto. 4. Eletrodo quimicamente modificado.</p> |
|-------|--|



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


CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Potencialidades Eletroanalíticas de Complexos Binucleares de Nitroprussiato de Metais de Transição Suportado em 3-AMINOPROPIL Silica

AUTOR: ACELINO CARDOSO DE SÁ
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. JEOSADAGUE JOSÉ DE SENE
Departamento de Química / Centro Universitário Da Fundação Educacional de Barretos

Data da realização: 26 de janeiro de 2010.

Dedicatória

Dedico este trabalho a três pessoas:

Minha querida e muito dedicada mãe, Adalgisa, que amo muito. Não importa o tempo ou a distância que separa um filho de uma mãe, mas sim o amor e o respeito que são carregados no coração.

Ananias, meu querido pai, um homem sério, honesto e trabalhador, obrigado pelo apoio. Não tem como expressar todo orgulho e sorte que tenho de ter um pai como você. As poucas qualidades que tenho como homem pode ter certeza que aprendi com você, quero apenas agradecer por ser meu querido pai.

Minha noiva Silvia, obrigado pelo amor, carinho, amizade e por tantas vezes que ficou chorando na rodoviária de Bebedouro. Agradeço todos os dias por ter conhecido você, uma mulher humilde, inteligente, batalhadora e muito linda. Você me fez uma pessoa melhor, e de tudo que aprendi e conquistei nesse período do mestrado o melhor foi aprender a amar, e isso deve a você minha querida Silvia. Eu simplesmente te amo muito.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, Quem me permitiu realizar este trabalho e Quem me deu forças diante das pedras que encontrei no caminho.

Ao meu orientador e amigo Prof. Dr. Devaney Ribeiro do Carmo pela orientação, apoio, compreensão e ensinamentos transmitidos durante este trabalho e durante minha jornada, o meu sincero agradecimento.

À Prof. Urquiza pelos bons momentos, pelas longas conversas e pela nossa amizade.

Ao Prof. Newton, pelo apoio.

Ao Prof. João Cordeiro e Ana pelo apoio e pelas caronas, obrigado por tudo que vocês fizeram por mim e pela contínua amizade.

Com todo carinho agradeço aos amigos que são mais que amigos (Dani, Floreal e Guaíra), porque amigo é amigo e fia... é fia..... Obrigado por serem meus amigos, amo vocês de coração...

Aos amigos da republica Lucas e Bruno, obrigado pelo apoio e das noites de estudos e discussões, aquele abraço.

Ao meu grande amigo André pelos longos almoços na cantina

Aos amigos de laboratório, Leonardo Paim, Diego, Ângelo, Suelino, William, Laicyane e Bianca

A todos os amigos de Ilha Solteira, deixo aqui meu abraço e agradecimento.

Obrigado aos meus irmãos Isabel, Deneval, Roberval e Getulio pelo apoio, amo muito vocês.

À Capes pela bolsa de estudo concedida.

RESUMO

O objetivo deste trabalho está resumido através de três etapas. 1 - A primeira etapa consistiu em funcionalizar e caracterizar a sílica gel com grupos 3-aminopropiltriétoxissilano. Nesta etapa o material obtido (Si) foi caracterizado por técnicas de Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido (^{29}Si e ^{13}C) e espectroscopia vibracional (FTIR). 2- Numa segunda etapa promoveu-se a adsorção de íons de cobre (II) e de cobalto (II) na superfície da sílica (Si). Os materiais obtidos (SiCu e SiCo) foram caracterizados por espectroscopia vibracional e voltametria cíclica. 3- Na terceira etapa reagiu-se os materiais preparados (SiCu e SiCo) com nitroprussiato de sódio para formar os complexos binucleares (SiCuNP e SiCoNP). Estes materiais também foram caracterizados por espectroscopia vibracional e voltametria cíclica. Estes materiais foram utilizados na construção do eletrodo de pasta de grafite e testados na oxidação eletrocatalítica de substâncias biologicamente importantes tais como a hidrazina e N-acetilcisteína sendo empregado para isto a técnica de voltametria cíclica. Observou-se que o eletrodo de SiCuNP apresentam dois pares redox nos potenciais $(E_m)_1 = 0,34 \text{ V}$ e $(E_m)_2 = 0,76 \text{ V}$ vs Ag/AgCl, O primeiro foi atribuído ao processo de oxidação do par $\text{Cu}^{(I)}/\text{Cu}^{(II)}$ e o segundo ao processo de oxidação $\text{Fe}^{(II)}(\text{CN})_5\text{NO} / \text{Fe}^{(III)}(\text{CN})_5\text{NO}$ do complexo binuclear. O sistema SiCoNP foram observados dois pares redox distintos com os seguintes potenciais médios (E_m) ; $(E_m)_1 = 0,29 \text{ V}$ e $(E_m)_2 = 0,56 \text{ V}$ vs Ag/AgCl, o primeiro foi atribuído ao processo redox do par $\text{Co}^{(II)}/\text{Co}^{(III)}$ e o segundo ao processo redox $\text{Fe}^{(II)}(\text{CN})_5\text{NO} / \text{Fe}^{(III)}(\text{CN})_5\text{NO}$ do complexo binuclear formado. O sistema SiCuNP foi sensível a concentração de hidrazina apresentando um limite de detecção e sensibilidade amperométrica de $3,07 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $5,84 \times 10^{-6} \text{ A / mol L}^{-1}$ respectivamente e também foi sensível a concentração de N-Acetilcisteína apresentando um limite de detecção e sensibilidade amperométrica de $8,92 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $18,58 \times 10^{-6} \text{ A / mol L}^{-1}$ respectivamente para uma determinada faixa de concentração. De forma análoga o sistema SiCoNP também foi sensível a concentração de hidrazina. Para a oxidação eletrocatalítica da hidrazina o sistema apresentou um limite de detecção $6,63 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e a sensibilidade amperométrica de $3,84 \times 10^{-3} \text{ A / mol L}^{-1}$, em uma determinada faixa de concentração. Os eletrodos modificados foram bastante estáveis (65 a 105 dias) e apresentaram boa reprodutibilidade.

Palavras chaves: 3-aminopropiltriétoxissilano, Nitroprussiato de cobre, Nitroprussiato de cobalto, Hidrazina, N-acetilcisteína, Voltametria cíclica, Eletrodo quimicamente modificado.

ABSTRACT

The objective of this work is summarized in three stages. 1 - The first stage functionalizes and characterizes the silica gel with 3-aminopropyltriethoxysilane groups. At this stage the material obtained (Si) was characterized by solid state Nuclear Magnetic Resonance techniques (^{24}Si and ^{13}C) and vibrational spectroscopy (FTIR). 2 - The second stage promotes the adsorption of copper (II) and cobalt (II) ions on the surface of the silica (Si). The materials obtained (SiCu and SiCo) were characterized by vibrational spectroscopy and cyclic voltammetry. 3 - The third stage prepares the reaction of the materials (SiCu and SiCo) with sodium nitroprusside to form the binuclear complex (SiCuNP and SiCoNP). These materials were characterized by vibrational spectroscopy and cyclic voltammetry. These materials were used to construct the electrode carbon paste and were tested for electrocatalytic oxidation of biologically important substances such as hydrazine and N-acetylcysteine using the cyclic voltammetry technique. It was observed that the electrode SiCuNP has two redox pairs in the potential $(E_m)_1 = 0.34 \text{ V}$ and $(E_m)_2 = 0.76 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl, the first was attributed to the oxidation process of the pair $\text{Cu}^{(I)}/\text{Cu}^{(II)}$ and the second to the oxidation process $\text{Fe}^{(II)}(\text{CN})_5\text{NO} / \text{Fe}^{(III)}(\text{CN})_5\text{NO}$ of the binuclear complex. For the SiCoNP system, two distinct redox couples were observed with the following mean potentials (E_m) ; $(E_m)_1 = 0.29 \text{ V}$ and $(E_m)_2 = 0.56 \text{ V}$ vs Ag/AgCl, the first one was assigned to the redox process of the $\text{Co}^{(II)}/\text{Co}^{(III)}$ pair and the second one to the redox process $\text{Fe}^{(II)}(\text{CN})_5\text{NO} / \text{Fe}^{(III)}(\text{CN})_5\text{NO}$ of the binuclear complex formed. The SiCuNP system was sensitive to the hydrazine concentration, exhibiting a detection limit and amperometric sensitivity of $3.07 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ and $5.84 \times 10^{-6} \text{ A / mol L}^{-1}$ respectively and was also sensitive to the N-Acetylcysteine concentration, showing a detection limit and amperometric sensitivity of $8.92 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ and $18.58 \times 10^{-6} \text{ A / mol L}^{-1}$ respectively for a specific concentration range. Similarly, the SiCoNP system was also sensitive to the hydrazine concentration. For the electrocatalytic oxidation of hydrazine the system showed a detection limit of $6.63 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ and amperometric sensitivity of $3.84 \times 10^{-3} \text{ A / mol L}^{-1}$, in a specific concentration range. The modified electrodes were very stable (65 to 105 days) and showed good reproducibility.

Key words: 3-aminopropyltriethoxysilane, copper nitroprusside, cobalt nitroprusside, hydrazine, N-acetylcysteine, Cyclic voltammetry, chemically modified electrode.

Lista de Figuras

FIGURA 1. ESQUELETO REPRESENTATIVO DA SÍLICA GEL.	15
FIGURA 2. DISTRIBUIÇÃO DE GRUPOS SILANÓIS NA SUPERFÍCIE DA SÍLICA ⁽³⁾	16
FIGURA 3. REAÇÃO DE ORGANOFUNCIONALIZAÇÃO DA SÍLICA GEL:(A) ATRAVÉS DE REAGENTE DE GRIGNARD; (B) DE ALCOXISSILANO; (C) DE CLOROSSILANO.	18
FIGURA 4. REAÇÕES DE INORGANOFUNCIONALIZAÇÕES NA SUPERFÍCIE DA SÍLICA GEL. (M = TI, ZR).	18
FIGURA 5. ESTRUTURA DO ÍON NITROPRUSSIATO $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ ⁽³³⁾	19
FIGURA 6. ORBITAL MOLECULAR DO NO^0	20
FIGURA 7. ELETRODO QUIMICAMENTE MODIFICADO.	25
FIGURA 8. VOLTAMOGRAMA CÍCLICO TÍPICO DE ESPÉCIES REDOX EM SOLUÇÃO E SEUS PARÂMETROS CARACTERÍSTICOS ⁽⁴²⁾	27
FIGURA 9. ESTRUTURA QUÍMICA DA HIDRAZINA.	28
FIGURA 10: ESTRUTURA QUÍMICA DA N-ACETILCISTEÍNA.	29
FIGURA 11. SISTEMA ELETROQUÍMICO UTILIZADO.	34
FIGURA 12. ESPECTRO DE RMN DE ^{29}Si NO ESTADO SÓLIDO PARA Si.	37
FIGURA 13. ESPECTRO DE RMN DE ^{13}C NO ESTADO SÓLIDO PARA Si.	37
FIGURA 14. ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DE: A – SÍLICA GEL PURA, B – 3-AMINOPROPIL SÍLICA GEL (Si).	39
FIGURA 15. ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DE: A – SÍLICA GEL PURA, B – Si.	40
FIGURA 16. ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO: SiCu (A) E SiCuNP (B).	41
FIGURA 17. ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO: Si (A) E SiCoNP (B).	42
FIGURA 18. VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DE SiCu; (1 MOL L ⁻¹ NaCl, v = 20 mV s ⁻¹ , PH=7)	44
FIGURA 19. VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DO SiCuNP; (1,0 MOL L ⁻¹ KCl; PH 7.0; v =20 mV s ⁻¹).	45
FIGURA 20. INFLUÊNCIA DE DIFERENTES CÁTIOS NA RESPOSTA ELETROQUÍMICA DO ELETRODO DE PASTA DE GRAFITE MODIFICADA COM SiCuNP: A) LiCl; B) NaCl; C) KCl; D)NH ₄ Cl (1 MOL L ⁻¹ ; 20 mV s ⁻¹).	47
FIGURA 21. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE KCl DO ELETRODO DE PASTA DE GRAFITE MODIFICADA COM SiCuNP; (v=20 mV s ⁻¹ ; PH=7).	48

FIGURA 22. POTENCIAL (E_M) ₂ EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO (MOL L^{-1}) DE ÍONS DE K^+ PARA O ELETRODO DE PASTA DE GRAFITE MODIFICADO COM SiCuNP; ($v=20 \text{ mV s}^{-1}$).....	49
FIGURA 23. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DE SiCuNP EM DIFERENTES VALORES DE PH; GRÁFICO INSERIDO: IPA VS PH PARA O PICO II.	50
FIGURA 24. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DE SiCuNP EM DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURAS: $10\text{-}100 \text{ mV s}^{-1}$; ($1,0 \text{ MOL L}^{-1} \text{ KCL}$; PH 7.0).	51
FIGURA 25. DEPENDÊNCIA DOS PICOS ANÓDICOS E CATÓDICOS COM A RAIZ QUADRADA DA VELOCIDADE DE VARREDURA PARA O PICO II.....	51
FIGURA 26. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DE: A) ELETRODO DE PASTA DE GRAFITE; B) ELETRODO DE PASTA DE GRAFITE EM $7,0 \times 10^{-3} \text{ MOL L}^{-1}$ HIDRAZINA; C) ELETRODO DE PASTA DE GRAFITE MODIFICADA COM SiCuNP; D) PASTA DE GRAFITE MODIFICADA COM SiCuNP E $7,0 \times 10^{-3} \text{ MOL L}^{-1}$ HIDRAZINA ($1 \text{ MOL L}^{-1} \text{ KCL}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).....	53
FIGURA 27. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS APÓS A ADIÇÃO DE DIFERENTES ALÍQUOTAS DE HIDRAZINA ($1,0 \text{ MOL L}^{-1} \text{ KCL}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; PH 7,0).....	55
FIGURA 28. CURVA ANALÍTICA DO PICO I PARA DETERMINAÇÃO DE HIDRAZINA EMPREGANDO O ELÉTRODO DE PASTA DE GRAFITE MODIFICADO COM SiCuNP ($\text{KCL } 1,0 \text{ MOL L}^{-1}$, PH 7,0; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	55
FIGURA 29. CURVA ANALÍTICA DO PICO II PARA DETERMINAÇÃO DE HIDRAZINA EMPREGANDO O ELÉTRODO DE PASTA DE GRAFITE MODIFICADO COM SiCuNP ($\text{KCL } 1,0 \text{ MOL L}^{-1}$, PH 7,0; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	56
FIGURA 30. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DE: A) ELETRODO DE PASTA DE GRAFITE; B) ELETRODO DE PASTA DE GRAFITE E $8,92 \times 10^{-4} \text{ MOL L}^{-1}$ N-ACETILCISTEÍNA; C) ELETRODO DE PASTA DE GRAFITE MODIFICADA COM SiCuNP; D) PASTA DE GRAFITE MODIFICADA COM SiCuNP E $8,92 \times 10^{-4} \text{ MOL L}^{-1}$ N-ACETILCISTEÍNA ($1 \text{ MOL L}^{-1} \text{ KCL}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).....	57
FIGURA 31. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DAS APLICAÇÕES DE DIVERSAS CONCENTRAÇÕES DE N-ACETILCISTEÍNA EMPREGANDO O ELETRODO DE PASTA DE GRAFITE MODIFICADO COM SiCuNP ($1 \text{ MOL L}^{-1} \text{ KCL}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).....	59
FIGURA 32. CURVA ANALÍTICA DO PICO I PARA DETERMINAÇÃO DE N-ACETILCISTEÍNA EMPREGANDO O ELETRODO DE PASTA DE GRAFITE MODIFICADO COM SiCuNP ($\text{KCL } 1,0 \text{ MOL L}^{-1}$, PH 7,0; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).....	60

FIGURA 33. CURVA ANALÍTICA DO SEGUNDO PICO II PARA DETERMINAÇÃO DE N-ACETILCISTEÍNA EMPREGANDO O ELÉTRODO DE PASTA DE GRAFITE MODIFICADO COM SiCoNP (KCL 1,0 MOL L ⁻¹ , PH 7,0; v = 20 MV S ⁻¹).	60
FIGURA 34. VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DO SiCoNP; (1,0 MOL L ⁻¹ NA ₂ SO ₄ ; PH 7.0).....	61
FIGURA 35. INFLUÊNCIA DE DIFERENTES CÁTIOS NA RESPOSTA ELETROQUÍMICA DO ELETRODO DE PASTA DE GRAFITE MODIFICADA COM SiCoNP: A) KCL; B) NA ₂ SO ₄ ; C) LiCL; D)NACL; E)KNO ₃ ; F)NH ₄ CL (1,0 MOL L ⁻¹ ; 20 MV S ⁻¹).	62
FIGURA 36. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DO ELETRODO DE PASTA DE GRAFITE MODIFICADA COM SiCoNP COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE NA ₂ SO ₄ , PH 7,0.	64
FIGURA 37. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DE SiCoNP EM DIFERENTES VALORES DE PH; GRÁFICO INSERIDO: PH VS IPA (CORRENTE ANÓDICA).	65
FIGURA 38. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DE SiCoNP EM DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURAS: 10-100 MV S ⁻¹ ; (1,0 MOL L ⁻¹ NA ₂ SO ₄ ; PH 7.0).	66
FIGURA 39. DEPENDÊNCIA DA INTENSIDADE DA CORRENTE ANÓDICA E CATÓDICA COM A RAIZ QUADRADA DA VELOCIDADE DE VARREDURA, PARA O PICO I.	66
FIGURA 40. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DE: A) ELETRODO DE PASTA DE GRAFITE; B) ELETRODO DE PASTA DE GRAFITE MODIFICADA COM SiCoNP C) ELETRODO DE PASTA DE GRAFITE COM 9,0x10 ⁻³ MOL L ⁻¹ HIDRAZINA; D) PASTA DE GRAFITE MODIFICADA COM SiCoNP E 9,0x10 ⁻³ MOL L ⁻¹ HIDRAZINA (1 MOL L ⁻¹ NA ₂ SO ₄ ; v = 20 MV S ⁻¹).	68
FIGURA 41. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DAS APLICAÇÕES DE DIVERSAS CONCENTRAÇÕES DE HIDRAZINA EMPREGANDO ELETRODO DE PASTA DE GRAFITE MODIFICADO COM SiCoNP (1 MOL L ⁻¹ NA ₂ SO ₄ ; v = 20 MV S ⁻¹).	69
FIGURA 42. CURVA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DE HIDRAZINA EMPREGANDO O ELÉTRODO DE PASTA DE GRAFITE MODIFICADO COM SiCoNP (NA ₂ SO ₄ 1,0 MOL L ⁻¹ , PH 7,0; v = 20 MV S ⁻¹). ..	69

Lista de Tabelas

TABELA 1. ATRIBUIÇÕES DE BANDAS NO ESPECTRO VIBRACIONAL.....	43
TABELA 2. RELAÇÃO DO DIÂMETRO DOS CÁTIOS HIDRATADO COM OS PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS DE SiCuNP.	47
TABELA 3: PARÂMETROS DA CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE HIDRAZINA. ...	54
TABELA 4: PARÂMETROS DA CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE N- ACETILCISTEÍNA.	58
TABELA 5: RELAÇÃO DOS CÁTIOS COM OS PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS DE SiCoNP PARA O PRIMEIRO POTENCIAL.	63
TABELA 6: RELAÇÃO DOS CÁTIOS COM OS PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS DE SiCoNP PARA O SEGUNDO POTENCIAL.	63
TABELA 7: PARÂMETROS DA CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE HIDRAZINA. ...	68

Lista de Abreviaturas e Siglas

Si – 3-aminopropil sílica gel;

NP- Íon Nitroprussiato ;

SiCu - Cobre adsorvido na 3-aminopropil sílica gel;

SiCu NP- Nitroprussiato de cobre adsorvido na 3- aminopropil sílica gel;

SiCoNP- Nitroprussiato de cobalto adsorvido na 3- aminopropil sílica gel;

EQMs- Eletrodos quimicamente modificados;

VC- Voltametria cíclica;

NAC- N-Acetilcisteína;

FTIR – Espectroscopia na Região do Infravermelho;

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

Sumário

1.....	INTRODUÇÃO	
.....		15
1.1	<i>Aspectos gerais da sílica gel.</i>	15
1.2	<i>Organofuncionalização da Sílica Gel.</i>	17
1.3	<i>Íon Nitroprussiato (NP).</i>	19
1.4	<i>Eletrodos quimicamente modificados (EQMs).</i>	23
1.4.1	<i>Eletrodos de pasta de grafite modificados com sílica gel.</i>	24
1.5	<i>Voltametria cíclica (VC).</i>	25
1.6	<i>Substâncias de interesse biológico e industrial.</i>	27
1.6.1	<i>Hidrazina (N₂H₄).</i>	27
1.6.2	<i>N-Acetilcisteína (NAC).</i>	29
2.....	OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS	
.....		30
3.....	PARTE EXPERIMENTAL	
.....		31
3.1	<i>Reagentes e soluções.</i>	31
3.2	<i>Métodos e preparação dos materiais.</i>	31
3.2.1	<i>Funcionalização da sílica com 3-aminopropiltriétoxissilano.</i>	31
3.2.2	<i>Formação dos complexos binucleares com a sílica</i>	32
3.3	<i>Procedimentos Experimentais.</i>	33
3.3.1	<i>RMN no estado sólido.</i>	33
3.3.2	<i>Espectroscopia na região do infravermelho.</i>	33
3.3.3	<i>Espectroscopia de absorção atômica.</i>	33
3.3.4	<i>Estudos eletroquímicos.</i>	34
4.....	RESULTADOS E DISCUSSÃO	
.....		36
4.1	<i>Ressonância magnética nuclear de ²⁹Si e ¹³C no estado sólido para o 3-aminopropil sílica gel (Si).</i>	36
4.2	<i>Estudos de espectroscopia vibracional para os materiais.</i>	38

4.2.1	Espectroscopia vibracional do 3- Aminopropil silica gel (Si).....	38
4.2.2	Espectroscopia vibracional da SiCu e SiCuNP.	40
4.2.3	Espectroscopia vibracional da Si e SiCoNP.	42
4.3	<i>Determinação do teor de cobre na sílica (Si-Cu).....</i>	43
4.4	<i>Estudos de Voltametria Cíclica.....</i>	44
4.4.1	Comportamento Voltamétrico de SiCu e SiCuNP.....	44
4.4.2	Influência do eletrólito.....	46
4.4.3	Influência da pH.....	49
4.4.4	Influência da velocidade de Varredura.	50
4.4.5	Oxidação eletrocatalítica da hidrazina.....	52
4.4.6	Oxidação eletrocatalítica da N-acetilcisteína.....	56
4.5	<i>Comportamento voltamétrico do SiCoNP.....</i>	61
4.5.1	Influência do eletrólito.....	61
4.5.2	Influência do pH.....	64
4.5.3	Influência da velocidade de varredura.....	65
4.5.4	Oxidação eletrocatalítica da hidrazina.....	67
5CONCLUSÕES	
	70
6PERSPECTIVAS FUTURAS	
	72
7 REFERÊNCIAS	
	73

1 INTRODUÇÃO.

1.1 Aspectos gerais da sílica gel.

A sílica gel (SiO_2) está entre os adsorventes inorgânicos mais empregados como suporte ^(1,2,3,4,5). Este material possui uma estrutura constituída de unidades tetraédricas de SiO_4 ligadas pelos vértices, arestas e faces formando espirais sendo que, cada volta da espiral pode ter 5-8 membros ^(1,3) conforme ilustrada na Figura 1. Estas ligações, entre os tetraedros, são do tipo siloxanos (Si-O-Si).

A sílica gel é um material de grande área superficial, não-cristalino, resistente, poroso, formado de partículas irregulares e que pode ser obtida com granulometria diversificada ^(2,3).

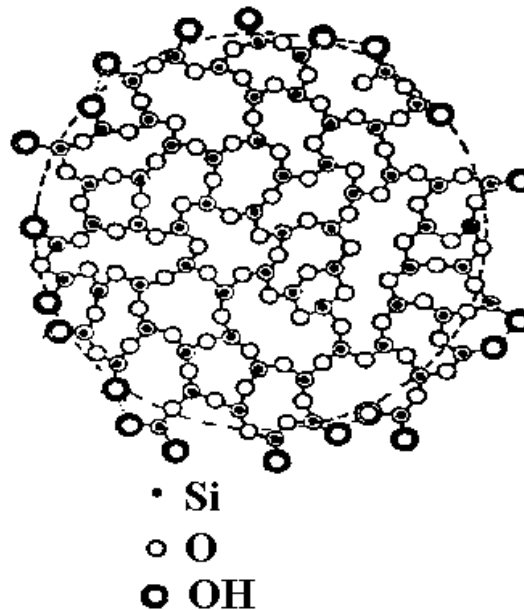


Figura 1. Esqueleto representativo da sílica gel.

As unidades que formam este esqueleto provêm da condensação do ácido silícico (Si(OH)_4) o qual após a hidrólise, começa a formar oligômeros que, por sua vez condensam-se para formar as partículas da sílica. Como resultado parte dos grupos reativos denominados de silanóis (SiOH) permanecem na superfície interna e externa

da sílica gel. Estes grupos silanóis determinam o comportamento químico de sua superfície, exercendo importante função nos processos de adsorção^(3,4). Adsorvidas sobre a superfície da sílica encontram-se portanto as moléculas de água as quais exercem também um importante papel em reações na superfície. Para se ter uma superfície de sílica ativa para posterior adsorção, devem ser considerada as seguintes condições:

a) A superfície deve conter um número máximo de grupos silanóis por unidade de área ($8,0 - 13,0 \mu\text{moles}/\text{m}^2$ que corresponde a $4,5-8,0$ grupos $/\text{nm}^2$)^(3,5) cuja distribuição pode ser esquematizada pela Figura 2.

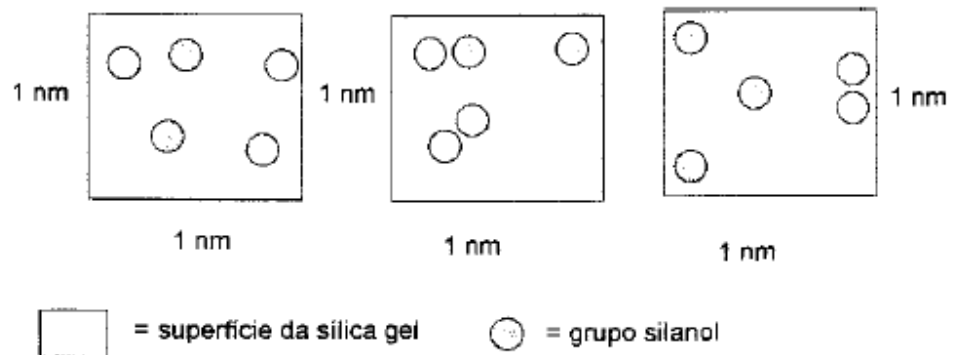


Figura 2. Distribuição de grupos silanóis na superfície da sílica⁽³⁾.

b) Possibilidade da remoção da água adsorvida fisicamente ou por pontes de hidrogênio.

Dentre as vantagens do uso da sílica pode ser destacadas: sua estabilidade térmica e o fato de ser mecanicamente estável, em função da macroestrutura formada pelos tetraedros, dificilmente pode sofrer diminuição da eficiência e tamanho⁽⁶⁾ suportando altas pressões sem danificar sua estrutura. É disponível comercialmente em elevado grau de pureza, a custos relativamente baixos e com dimensões de áreas e de poros variados.

1.2 Organofuncionalização da Sílica Gel.

A superfície da sílica gel pode ser modificada por dois processos distintos:

A organofuncionalização, onde o agente modificador é um grupo orgânico^(5,6,7,8). Onde os procedimentos mais comuns envolvem a reação de grupos silanóis na superfície da sílica com reagente de Grignard, alcoxissilano e clorossilano conforme ilustra a Figura 3 (A, B, C) respectivamente.

As sílicas organofuncionalizadas apresentam uma vasta quantidade de aplicações, devido às suas vantagens em relação a outros suportes orgânicos^(1,3,9). Podem-se destacar alguns aspectos, como:

- a) A imobilização em sílica pode ser feita por uma variedade enorme de agentes sililantes, o que proporciona uma quantidade considerável de grupos funcionais pendentes.
- b) A matriz apresenta um alto grau de ligações cruzadas, o que a torna muito estável.
- c) A sílica não sofre inchamento em solventes orgânicos.
- d) Grande resistência a solventes orgânicos.

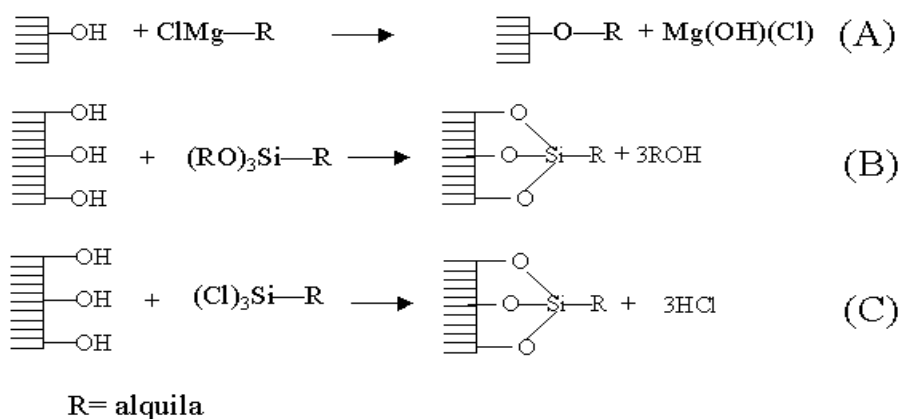


Figura 3. Reação de organofuncionalização da sílica gel: (A) Através de reagente de Grignard; (B) de alcoxisilano; (C) de clorossilano.

A inorganofuncionalização, onde o grupo ancorado sobre a superfície pode ser, um composto organometálico ou um óxido metálico como óxido de titânio^(10,11) conforme ilustra a Figura 4.

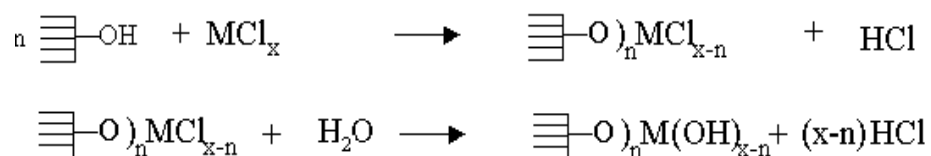


Figura 4. Reações de inorganofuncionalizações na superfície da sílica gel. (M = Ti, Zr).

Os complexos suportados têm sido largamente empregados para fins bem diversificados tais como: catálise⁽¹²⁾, extração de cátions⁽¹³⁾, remoção de corantes⁽¹⁴⁾, agroquímicos^(15,16), precursores de cerâmica magnética, sensores químicos e eletroquímicos^(17,18,19), adsorção, pré-concentração de metais^(20,21,22), fase estacionária em cromatografia^(23,24,25).

Estudos sobre a influência da matriz no comportamento das espécies imobilizadas, revelam que a sílica em alguns casos pode afetar as propriedades do complexo suportado^(26,27,28).

1.3 Íon Nitroprussiato (NP).

O íon nitroprussiato $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, (NP) tem sido objeto de várias investigações devido as suas propriedades químicas e eletroquímicas. ^(29,30,31). Os estudos são interessantes não somente em função das propriedades físico-química do grupo nitrosil coordenado, o qual reage com vários compostos orgânicos e inorgânicos formando precipitados coloridos, mas também, é conhecido com relação ao papel biológico do NP como fonte viva de oxido nítrico⁽³¹⁾.

O NP Figura 5 é composto de um íon central de Fe, contendo cinco ligantes CN e um NO, os cianetos conferem uma grande estabilidade aos íons de metais de transição, o ligante NO por ser muito eletrofílico, é o principal responsável pelas reações dos íons NP com substâncias biologicamente importantes ⁽³²⁾.

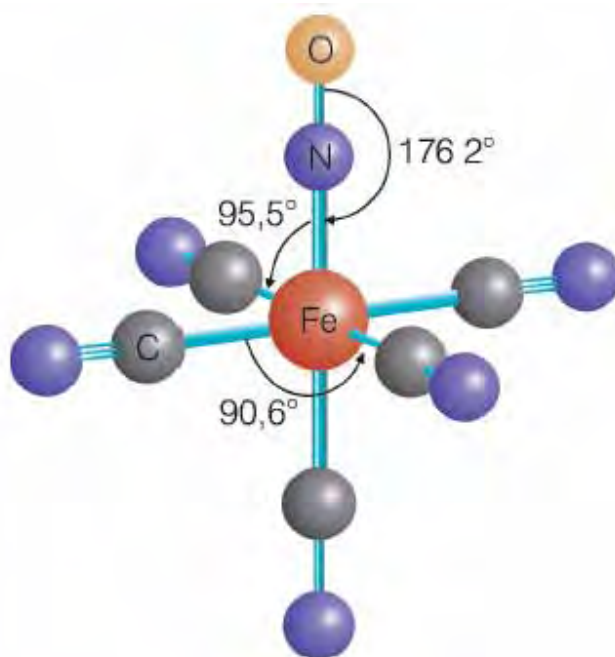


Figura 5. Estrutura do íon nitroprussiato $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ ⁽³²⁾.

O NO tem configuração eletrônica $\sigma^2 \sigma^{*2}, \sigma^2 \pi^4 \pi^*$, com um elétron desemparelhado no seu orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) π^* , que pode ser facilmente removido (através de potencial de ionização de 9,23 eV) ocasionando a formação do cátion nitrosônio (NO^+)

O NO^0 é coordenado linearmente com o Fe do nitroprussiato na forma de complexo metal-nitrosila, esse tipo de coordenação é observado quando o metal apresenta baixo número de oxidação. A exemplo do que foi descrito acima, ocorre a perda do elétron do orbital π^* , formando o cátion nitrosônio (NO^+), o nitrogênio fica com o número de oxidação 3^+ e o ligante fica formalmente como $\text{NO}^{+(3)}$. A Figura 6 ilustra o diagrama dos orbitais moleculares do NO^0 .

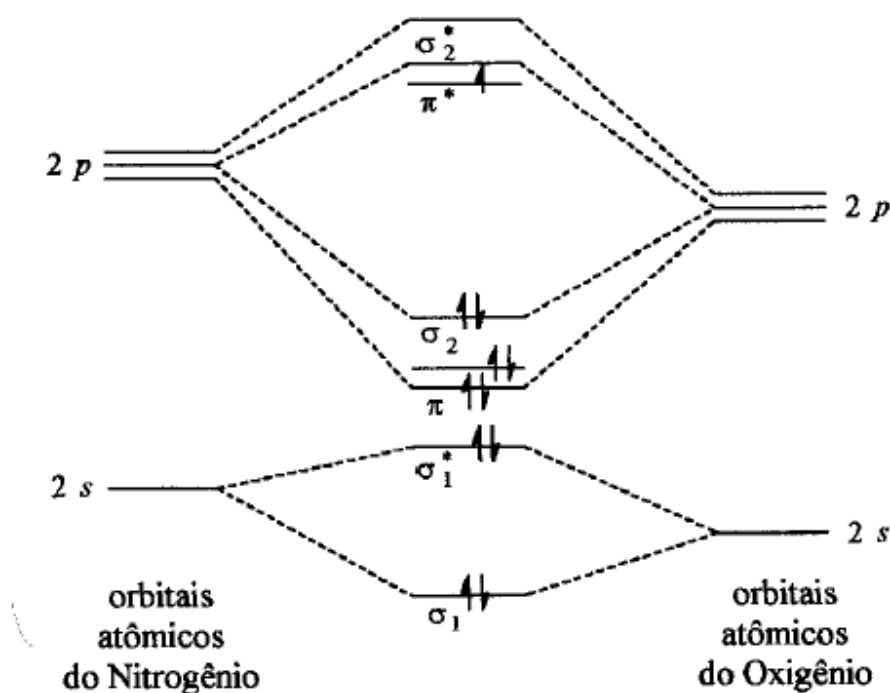
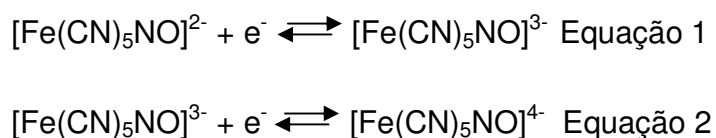


Figura 6. Orbital molecular do NO^0 .

Um estudo pioneiro sobre o comportamento polarográfico, empregando técnica de corrente contínua para investigação de NP, foi realizado por KOLTHOFF e TOREN^(34, 35). O composto em estudo exibe três ondas de redução, no intervalo de pH entre 6,0 a 10 em potenciais ao redor de -0,4; -0,6 e -1,2 V (ECS), cujo mecanismo de redução é mostrado no Esquema 1. Os autores postulam que as duas primeiras ondas de redução são reversíveis e envolvem transferência de apenas um elétron em cada etapa (equações 1 e 2 do esquema 1). A terceira etapa de redução é atribuída a um processo irreversível e o número de elétrons varia de 1,2 a 2,3 no intervalo de pH investigado. Segundo os autores, o produto da segunda etapa, $([\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{4-})$, pode ser seguido de

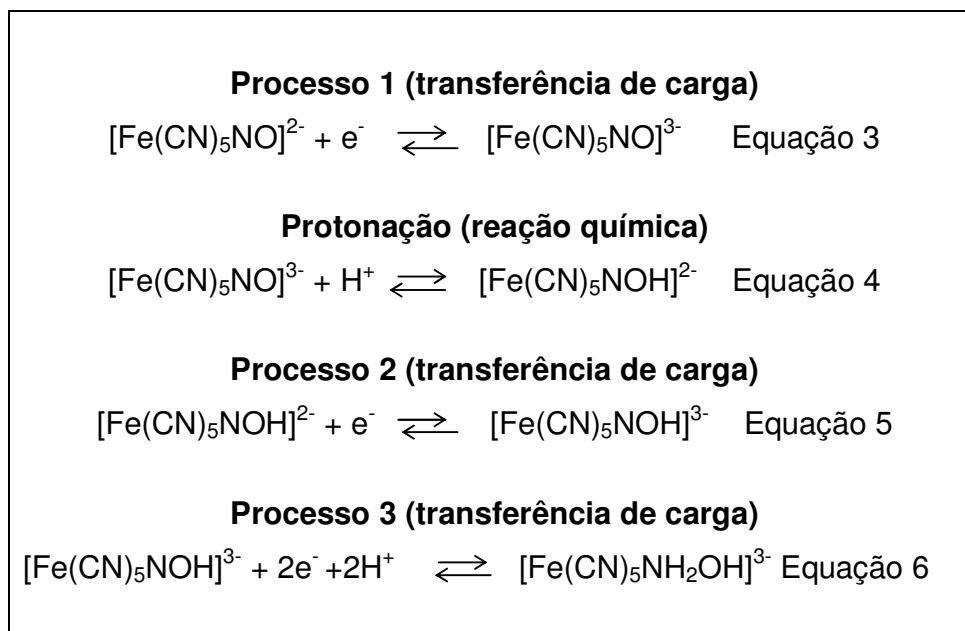
uma decomposição hidrolítica produzindo $(\text{HNO})_2$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOH}]^{-4}$. Portanto, é de se esperar que o terceiro processo de redução do NP seja completamente irreversível.



Esquema 1. Esquema de redução do NP sobre superfície do eletrodo de mercúrio

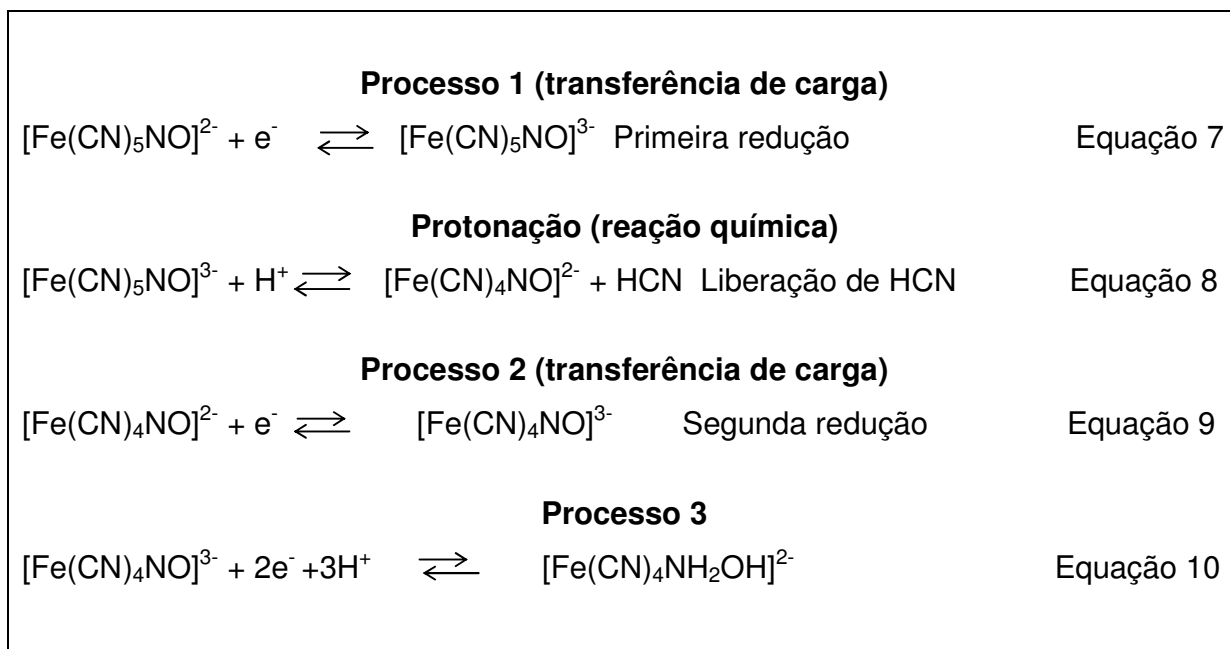
Os autores afirmam que as duas primeiras ondas de redução são reversíveis e envolvem transferência de apenas um elétron em cada etapa (Equações 1 e 2 do esquema 1). A terceira etapa de redução é atribuída a um processo irreversível e o número de elétrons varia de 1,2 a 2,3 no intervalo de pH investigado. Segundo os autores, o produto da segunda etapa, $([\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{4-})$, pode ser seguido de uma decomposição hidrolítica produzindo $(\text{HNO})_2$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOH}]^{-4}$. Ainda de acordo com os autores ^(34,35) é de se esperar que o terceiro processo de redução do NP poderá ser completamente irreversível.

Segundo os autores⁽³⁶⁾ estudaram o comportamento polarográfico de NP em solução ácida ilustrada no esquema 2, propondo o seguinte mecanismo no qual o regente do processo 2 é o íon protonado $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOH}]^{2-}$.



Esquema 2. Esquema de redução do NP em meio ácido sobre superfície do eletrodo de mercúrio .

Mais recentemente, novas investigações tem sido apresentadas sobre o mecanismo de redução do NP em meio ácido sobre eletrodo de mercúrio conforme mostrado no Esquema 3⁽³¹⁾. Segundo estes estudos de eletrólise a potencial constante e identificação dos produtos mostram que a irreversibilidade da primeira etapa de redução é atribuída à perda de cianeto axial em meio ácido e não a formação da espécie protonada, como descrito por MASEK e MASLOVA⁽³⁶⁾. A segunda etapa de redução (equação 9) corresponde à redução da espécie $[\text{Fe}(\text{CN})_4\text{NO}]^{2-}$ resultante e a terceira etapa de redução (equação 10) corresponde a um processo com múltiplas transferências eletrônicas gerando hidroxilamina.



Esquema 3. Esquema de redução do NP em meio ácido em eletrodo de mercúrio .

O NP pode ser utilizado também na formação de complexos binucleares de metais de transição Fe(II)⁽³⁷⁾, Cu(II)⁽³⁰⁾. Estes compostos podem formar filmes homogêneos sobre a superfície de eletrodos metálicos ou de eletrodos quimicamente modificados aplicados na detecção de espécies como ácido ascórbico, N-acetilcisteína e de outras substâncias biologicamente importantes.

1.4 Eletrodos quimicamente modificados (EQMs).

O termo eletrodo quimicamente modificado (EQM) foi inicialmente utilizado na eletroquímica por MURRAY e colaboradores em 1975 para designar espécies quimicamente ativas, efetivamente imobilizadas em suas superfícies, com o objetivo de estudar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução ^(38,39).

Os eletrodos utilizados eram convencionais como ouro, platina, mercúrio e carbono, porém esses eletrodos apresentavam alguns problemas como fenômenos de adsorção ou precipitação do analito na superfície do eletrodo e o alto custo desses

materiais nobres para aplicação prática em escala industrial reduziam a sua utilidade tanto em química analítica quanto em outras áreas.

Além dessas desvantagens existe a necessidade de se possuir um sensor uma boa reatividade e seletividade impulsionando o desenvolvimento dos eletrodos quimicamente modificados sendo objeto de extenso estudo^(30,39).

As propriedades dos eletrodos modificados dependem do processo de preparação e das características do filme formado na superfície do eletrodo. Uma das principais vantagens dos EQMs é a sua capacidade em mediar a oxidação de algumas espécies que exibem elevado potencial em eletrodos convencionais, aumentando assim sua sensibilidade e seletividade de resposta no que se refere ao analito investigado⁽²⁹⁾.

Os EQMs, assim como os biossensores também encontram vasta aplicação nas indústrias de alimentos, bioprocessos, onde o monitoramento em tempo real é muito valioso, ou ainda, em aplicações ambientais onde, tanto a indústria quanto os órgãos de vigilância ambiental, necessitam de sensores para análise quantitativa de inúmeras substâncias tóxicas e/ou poluentes emitidos pelas indústrias tais como hidrazinas, nitritos e triclorotriazinas^(43,63).

1.4.1 Eletrodos de pasta de grafite modificados com sílica gel.

O uso de sílicas para a construção de eletrodos quimicamente modificados somente foi possível a partir do desenvolvimento dos eletrodos de pasta de grafite ilustrado na Figura 7.

As sílicas contendo a espécie eletroativa adsorvida em sua superfície são incorporadas à pasta. Através da construção destes eletrodos é possível a caracterização destes sistemas pelo estudo do comportamento eletroquímico das espécies adsorvidas. Devido à capacidade de adsorção de um número bastante variado de espécies eletroativas pela sílica gel modificada, um grande número de eletrodos modificados podem ser obtidos⁽⁴⁰⁾.

A variedade de materiais a base de sílica juntamente com a química de sua superfície, implica em um grande potencial para aplicação desses materiais em eletroquímica.

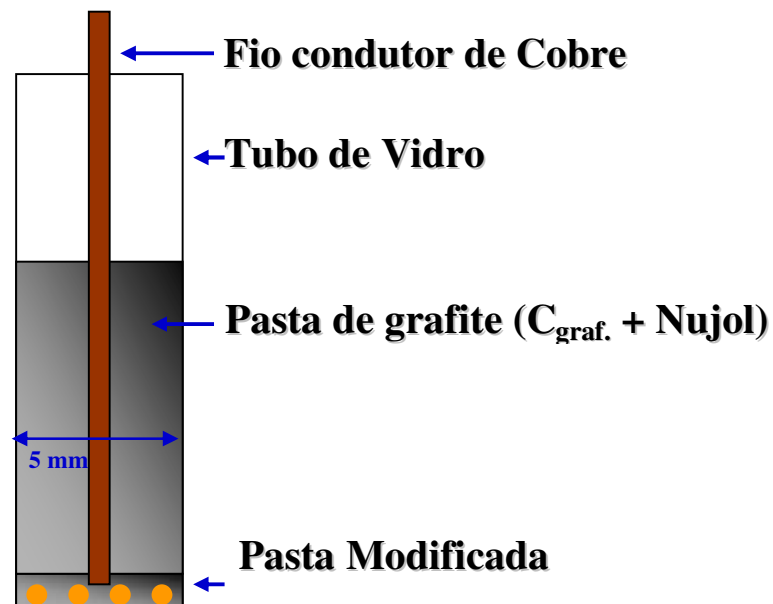


Figura 7. Eletrodo quimicamente modificado.

1.5 Voltametria cíclica (VC).

Existe um grande número de técnicas eletroquímicas que têm sido utilizadas para várias aplicações analíticas, dentre estas a Voltametria Cíclica (VC) se destaca por ser uma técnica rápida e versátil para estudo de espécies eletroativas em solução ou imobilizadas sobre eletrodos, fornecendo informações tanto quantitativas quanto qualitativas sobre o processo redox, o que permite não só a caracterização como também a quantificação de várias espécies.

Esta versatilidade combinada com a facilidade de medida tem resultado num extensivo uso da voltametria cíclica nos campos da eletroquímica, química Inorgânica e bioquímica, destacando-se nas aplicações como por exemplo no monitoramento ambiental, no controle de qualidade de produtos e processos industriais e nas análises biomédicas.

A voltametria cíclica oferece uma série de vantagens tais como (I) seletividade e especificidade das determinações resultantes da oxirredução das espécies analíticas de

interesse em um potencial aplicado específico; (II) seletividade decorrente dos processos de oxirredução do analíto em eletrodo de trabalho feito com material específico; (III) grande sensibilidade e baixos limites de detecção resultante das técnicas de pré-concentração e modos de aquisição de sinal com baixa corrente de fundo⁽⁴¹⁾.

A voltametria cíclica é uma técnica que se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície. Essa técnica é classificada como dinâmica, pois a cela eletroquímica é operada na presença de corrente elétrica ($I > 0$) que, por sua vez, é medida em função da aplicação controlada de um potencial ⁽⁴²⁾.

Assim, as informações voltamétricas do analíto são obtidas através da utilização de três eletrodos: o eletrodo de trabalho, no qual a reação de interesse está localizada num potencial aplicado, medido relativamente a um eletrodo de referência (os utilizados são o eletrodo de Ag/AgCl ou eletrodo de calomelano saturado), e para a medição da magnitude da corrente elétrica é utilizado o eletrodo auxiliar (sendo utilizado um fio de platina).

O potencial (E) é ajustado em uma determinada escala e o parâmetro medido é a corrente resultante (I). Neste caso o registro da corrente em função do potencial, é denominado voltamograma conforme ilustra a Figura 8.

Em um voltamograma cíclico típico, os principais parâmetros de interesse medidos são os valores dos potenciais de pico anódico e catódico, E_{pa} e E_{pc} respectivamente, as correntes de pico anódico e catódico, I_{pa} e I_{pc} respectivamente e a diferença entre os potenciais de pico $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$. O potencial de pico médio pode ser obtido através de média entre os potenciais de pico [$E_m = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$].

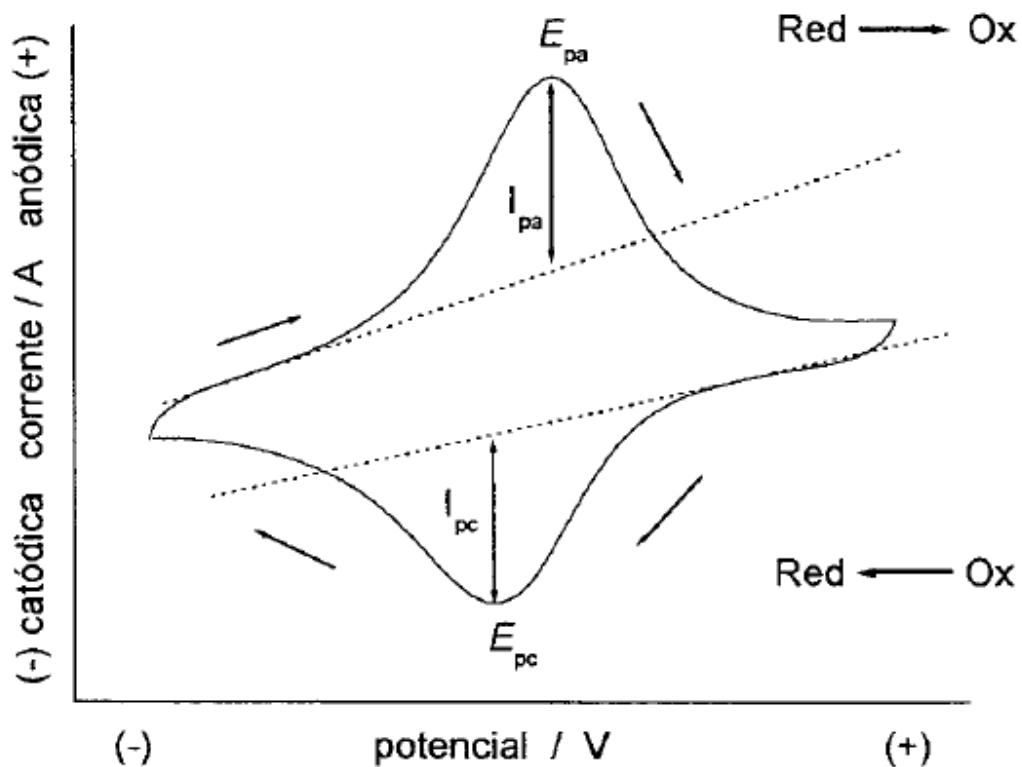
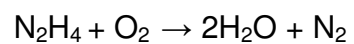


Figura 8. Voltamograma cíclico típico de espécies redox em solução e seus parâmetros característicos⁽⁴¹⁾.

1.6 Substâncias de interesse biológico e industrial.

1.6.1 Hidrazina (N₂H₄).

A hidrazina, (Figura 9) atualmente é muito utilizada na indústria como agente redutor, sendo responsável pela remoção de oxigênio de águas de caldeira e sistemas de aquecimento ou no desincrustamento de resíduos de caldeiras com a finalidade de prevenir a corrosão. Neste processo, hidrazina decompõe-se formando nitrogênio e água^(39,43).



Equação 11

Devido à elevada temperatura utilizada em águas de caldeira, determinados compostos tais como: íons cálcio, magnésio, silicatos, sulfatos e carbonatos, os quais são mantidos solubilizados em água de alimentação e reposição, tendem a depositar sobre a superfície da caldeira face à redução de sua solubilidade. Outros metais tais como ferro, zinco, cobre e chumbo podem também contribuir para incrustações das caldeiras, bem como em tubulações industriais provocando grandes prejuízos econômicos.

Ações corretivas e preventivas destas incrustações são utilizadas pelas indústrias, incluindo adição de hidrazina. Sua função no interior das caldeiras é de agente redutor, que atua na desaeração química das águas em altas temperaturas, reduz a corrosão galvânica e elimina a contaminação da água por cobre metálico.

A hidrazina também é empregada como matéria-prima para muitos derivados, tais como agentes espumantes para plásticos⁽⁴⁴⁾, antioxidantes,⁽⁴³⁾ na fabricação de inseticidas^(44,45), fertilizantes e de produtos farmacêuticos⁽⁴⁵⁾. No entanto, seu uso tem sido desencorajado, pois a hidrazina é uma substância volátil e tóxica, podendo apresentar características carcinogênicas⁽⁴⁶⁾ e mutagênicas^(43,44).

Sendo assim, existe um grande interesse das indústrias na utilização de técnicas analíticas rápidas, de baixo custo e maior sensibilidade na sua quantificação e detecção no controle de águas residuais provenientes de vários tipos de indústria e efluentes, para atender a legislação e aos órgãos de fiscalização.

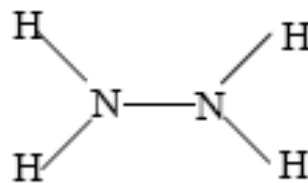


Figura 9. Estrutura química da Hidrazina.

1.6.2 N-Acetilcisteína (NAC).

A N-Acetilcisteína (NAC) representada na Figura 10 (L- α -acetamido- β -ácido mercaptopropiônico) é considerada um importante agente terapêutico, é uma droga freqüentemente utilizada na prática clínica, sendo derivado do aminoácido cisteína e portanto tem um papel importante em sistemas vivos. Empregado como agente mucolítico desde a década de sessenta, seu grupo sulfídrico (ou sulfidríla) (S-H) reage com os grupos dissulfeto presentes nas mucoproteínas fragmentando-as em unidades menores para reduzir a viscosidade das secreções dos pulmões devido a doenças respiratórias e também como antídoto de intoxicação por paracetamol (acetoaminofeno) (47).

Recentemente, estudos em animais e humanos mostram a NAC como um poderoso antioxidante e um agente terapêutico potente no tratamento do câncer, doenças do coração, infecção com HIV, gripes, hepatite C e males causados por habito de fumar. Por possuir atividade quelante com relação a diversos metais pesados é utilizado no tratamento de intoxicação por metais pesados e também possui efeito antimutagênico(48).

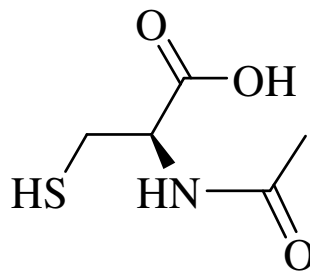


Figura 10: Estrutura química da N-Acetilcisteína.

2 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS.

O objetivo deste trabalho foi organofuncionalizar a sílica gel com 3-aminopropiltrietoxissilano, posteriores reações com os íons metálicos de cobre e cobalto e em seguida com o composto de transição: nitroprussiato de sódio, formando complexos binucleares estáveis. Todos os materiais preparados foram caracterizados por Ressonância magnética nuclear no estado sólido (RMN), Infra-vermelho (FTIR) e Voltametria cíclica.

A estratégia para preparar o nitroprussiato de metais de transição na superfície da sílica se deve aos seguintes fatos:

Além do nitroprussiato ser uma molécula de interesse biológico^(49,50,51), empregada na terapia de câncer⁽⁵²⁾ e também no controle de hipertensão⁽⁵³⁾, tem enorme interesse analítico⁽²⁹⁾ e apresenta boa performance voltamétrica, pares redox bem definidos, constituindo-se desta forma em potencial candidato a estudos eletroanalíticos⁽³⁷⁾.

Neste trabalho, as potencialidades eletroanalíticas destes binucleares suportados, após um rigoroso estudo eletroquímico, foram testadas nas oxidações eletrocatalíticas de algumas substâncias de interesse biológico tais como: hidrazina e N-Acetilcisteína. A otimização dos principais parâmetros eletroquímicos visou montar um sistema eletroanalítico, em que os compostos modificados na superfície do eletrodo, serviram para nos dar importantes informações para as determinações destas importantes substâncias em amostras biológicas e fármacos.

3 PARTE EXPERIMENTAL.

3.1 Reagentes e soluções.

Os reagentes empregados nas sínteses dos compostos precursores, foram de grau de pureza analítica (Sigma-Aldrich, Across, Merck, VETEC, Rhône-Poulenc).

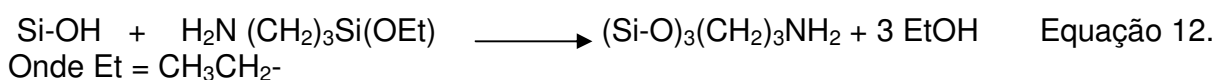
As soluções foram preparadas utilizando-se água deionizada e purificada em sistema MILLI-Q com condutividade de $18,2 \Omega \text{ m}^{-2}$.

3.2 Métodos e preparação dos materiais.

3.2.1 Funcionalização da sílica com 3-aminopropiltriétoxisilano.

A funcionalização das sílicas com 3-aminopropiltriétoxisilano foi efetuada empregando métodos conhecidos.

A primeira etapa antes da funcionalização de aproximadamente 15 g de sílica gel 60 (Merck) consistiu na sua ativação a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ em uma estufa à vácuo por 4 h. Este procedimento é indispensável para se retirar todas as moléculas de água que estejam ligadas fisicamente à sílica, deixando desta forma uma maior quantidade de grupos silanóis livres, responsáveis pela interação com o agente modificador, neste caso o 3-aminopropiltriétoxisilano. Desta forma a segunda etapa consistiu em adicionar 8,0 mL de 3-aminopropiltriétoxisilano em um balão de fundo redondo contendo sílica ativada e 55,0 mL de tolueno seco (previamente tratado com sódio metálico), formando desta maneira, uma suspensão que foi agitada por 38 h sob refluxo em banho de óleo a 130°C em atmosfera inerte (N_2). Os grupos etoxilas do 3-aminopropiltriétoxisilano reagem com os grupos silanóis livres conforme a Equação 12.



O sólido resultante foi separado por um funil de placa sinterizada fino e lavado várias vezes com o solvente. A fase sólida foi devidamente empacotada com papel de filtro e transferida para um extrator de Soxhlet e sifonado por 48 h com tolueno seco com a finalidade de eliminar o excesso de alcoxisilano não ligado. O material resultante denominado por 3-aminopropil sílica gel foi seco a 80 °C e mantido em um dessecador sob vácuo.

A área superficial específica para a Sílica precursora e para a 3- amipropil sílica gel (Si) foi obtida pela técnica de BET, Brunauer, Emmett e Teller – BET. Observou-se uma razoável diminuição da área superficial (BET) da sílica gel precursora de $498,73 \pm 22 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para Si ($370, 64 \pm 18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), ou seja na medida em que a sílica for modificada com agentes sililantes e outros modificadores a área vai diminuindo. Este redução pode ser explicada pela ocorrência da imobilização do agente modificador nos poros das paredes da sílica onde se encontravam alguns grupos silanóis, impedindo o acesso das moléculas de nitrogênio.

3.2.2 Formação dos complexos binucleares na superfície da sílica.

Adicionou-se 2,0 g da 3-aminopropil sílica gel, em 25 mL de uma solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de cobre. Agitou-se a mistura por 1,0 hora à temperatura ambiente e a fase sólida foi lavada e filtrada exaustivamente com água bidestilada, sendo que o material foi designado por SiCu. Em uma segunda etapa adicionou-se 1,0 g do material (SiCu) recém preparado a uma solução contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de composto eletroativo (nitroprussiato de sódio), agitou-se por 1,0 hora e a fase solida foi lavado com água deionizada milli-Q, sendo que este material foi designado por SiCuNP.

A adsorção de nitroprussiato de cobalto na sílica seguiu um procedimento diferente daquele empregado para o nitroprussiato de cobre.

Adicionou-se 2,0 g da 3-aminopropil sílica gel, em 25 mL de solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de nitroprussiato de sódio em pH 2, agitou-se por 1, 0 hora à temperatura ambiente e a fase sólida foi lavada e filtrada com solução de KCl $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Adicionou-se o solido a uma solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de íon metálico de cobalto em pH 2, agitou-se por 1,0 hora

à temperatura ambiente e a fase sólida foi lavada e filtrada com solução de KCl 10^{-2} mol L^{-1} , secou-se o material em temperatura ambiente, o material foi designado por SiCoNP.

3.3 Procedimentos Experimentais.

3.3.1 RMN no estado sólido.

Os espectros de ressonância magnética de ^{29}Si (59.6 MHz) e ^{13}C (75.4 MHz) foram obtidos em um espectrofotômetro INOVA 300-Varian com rotor de nitreto de silício. O experimento com ^{29}Si foi realizado usando um tempo de aquisição de 0,005 s, pulso de $84,4^\circ$, com 156 repetições, uma razão de rotação de 2300 e um tempo médio de 2h. O ^{13}C foi realizado usando um tempo de aquisição de 0,0050 s, pulso de $28,4^\circ$, com 13300 repetições, uma razão de rotação de 6000 e um tempo médio de 15h.

3.3.2 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 gral com pistilo com suficiente amostra para compor 1,0 % (m/m) da mistura. Um mínimo de 64 "varreduras" foi empregado para cada amostra numa resolução de 4 cm^{-1} , na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.3.3 Espectroscopia de absorção atômica.

As concentrações das soluções contendo os íons de cobre após a digestão do SiCuNP foram determinadas por Espectroscopia de absorção atômica por chama, com um aparelho da Perkin Elmer modelo Analyst 700. Para a determinação do cobre foi usado um comprimento de onda de 324,8 nm com uma abertura de fenda de 0,7 cm, fluxo de gás acetileno e ar de $2,0\text{ L min}^{-1}$ e $17,0\text{ L min}^{-1}$, respectivamente, a curva

analítica foi feita com um intervalo de concentração de 1 a 7 mg L⁻¹ e o coeficiente de correlação linear obtido foi de 0,9999.

3.3.4 Estudos eletroquímicos.

Todas as medidas voltamétricas foram conduzidas com o potenciostato modelo Microquímica (MQPG-01) ilustrado na Figura 11 e utilizado para realizar os experimentos de voltametria cíclica equipado com um sistema de três eletrodos, constituído de um eletrodo de referência de Ag/AgCl_(Sat), um eletrodo auxiliar de platina e um eletrodo de pasta de grafite modificada como eletrodo de trabalho⁽⁵⁴⁾. Os parâmetros inerentes à técnica para diagnosticar a reversibilidade do sistema, foram obtidos segundo procedimentos descritos na literatura^(41,55).

Os eletrodos modificados de pasta de grafite foram preparados na proporção de 40% e 50 µL de nujol (óleo mineral).



Figura 11. Sistema eletroquímico utilizado.

3.3.5 Limite de detecção.

Limite de detecção é a menor quantidade do analíto presente em uma amostra que pode ser detectado, porém não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas. É estabelecido por meio da análise de soluções de concentrações conhecidas e decrescentes do analíto, até o menor nível detectável. A estimativa do limite de detecção pode ser determinada pela equação 13:

$$LD = \frac{Sdx3}{S} \quad \text{Equação 13}$$

Onde S_d é o desvio de 10 medidas do branco de, no mínimo, três curvas padrões construídas contendo concentrações próximas e do suposto limite de quantificação e S é a inclinação da curva analítica ^(56,57).

3.3.6 Sensibilidade.

Sensibilidade de um método indica sua capacidade de discriminar, com uma fidelidade estabelecida, concentrações próximas de um analíto. Essa grandeza pode ser determinada por intermédio da inclinação do gráfico de calibração. No caso de uma reta, quanto maior o ângulo de inclinação da reta, mais sensível será o método ⁽⁵⁶⁾.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.

4.1 Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C no estado sólido para o 3-aminopropil sílica gel (Si).

Esta técnica fornece informações sobre as relações quantitativas de espécies ligadas, reatividade, elucidação de estrutura de ligantes ancorados na matriz, composição e também, formação de complexos sobre superfícies quimicamente modificadas.

A condição de ressonância de um núcleo magnético é resultado da contribuição das interações representadas pelos deslocamentos químicos isotrópicos, pelos acoplamentos spin-spin e pelas interações anisotrópicas (interação quadrupolar e dipolo-dipolo).

O espectro de ^{29}Si RMN do Si apresentou 2 picos em 100,2 e 112,5 ppm, conforme ilustra a Figura 12. A primeira ressonância em 100,2 ppm de menor intensidade corresponde aos sítios do tipo $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$ (Q_3) enquanto que a ressonância em 112,5 ppm corresponde a sítios do tipo $\text{Si}(\text{OSi})_4$ (Q_4). A julgar pelas larguras dos picos há uma possibilidade de existência de mais um pico centrado em aproximadamente 90 ppm referente ao sítio do tipo $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})_2$ (Q^2). O RMN ^{13}C da Si, conforme ilustra a Figura 13 apresentou 5 tipos de ressonância muito bem resolvidos em 9,04; 21,51; 43,03 e 57,44 ppm. Os picos em 43,03; 21,51; 9,04 ppm foram atribuídos aos carbonos C1, C2 e C3 em $(-\text{O}-)_3\text{SiCH}_2(1)\text{CH}_2(2)\text{CH}_2(3)\text{NH}_2$. Já os picos mais estreitos e agudos situados em 57,44 e 16,49 ppm foram atribuídos ao carbono dos grupos etóxidos residuais $(\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2(4)\text{CH}_3(5))$ estes resultados estão condizentes com aqueles encontrados na literatura ^(58, 59).

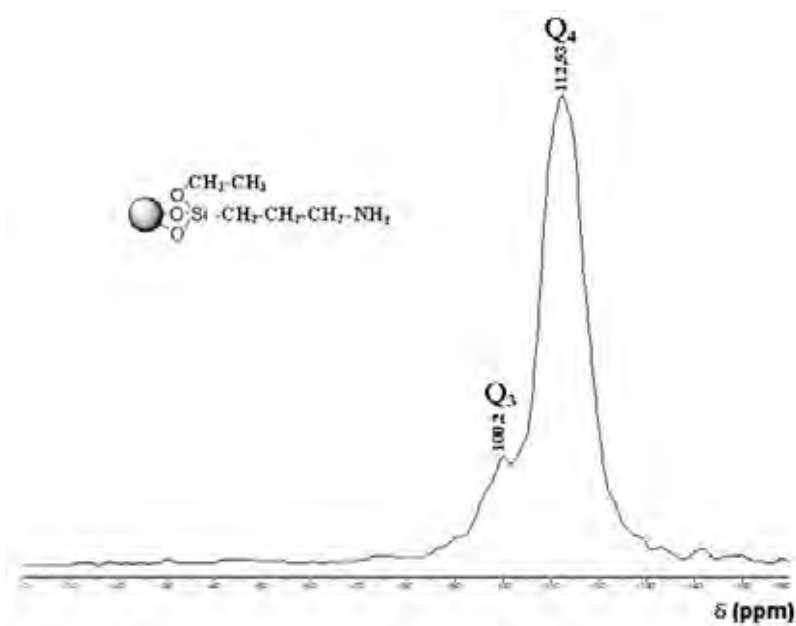


Figura 12. Espectro de RMN de ^{29}Si no estado sólido para Si.

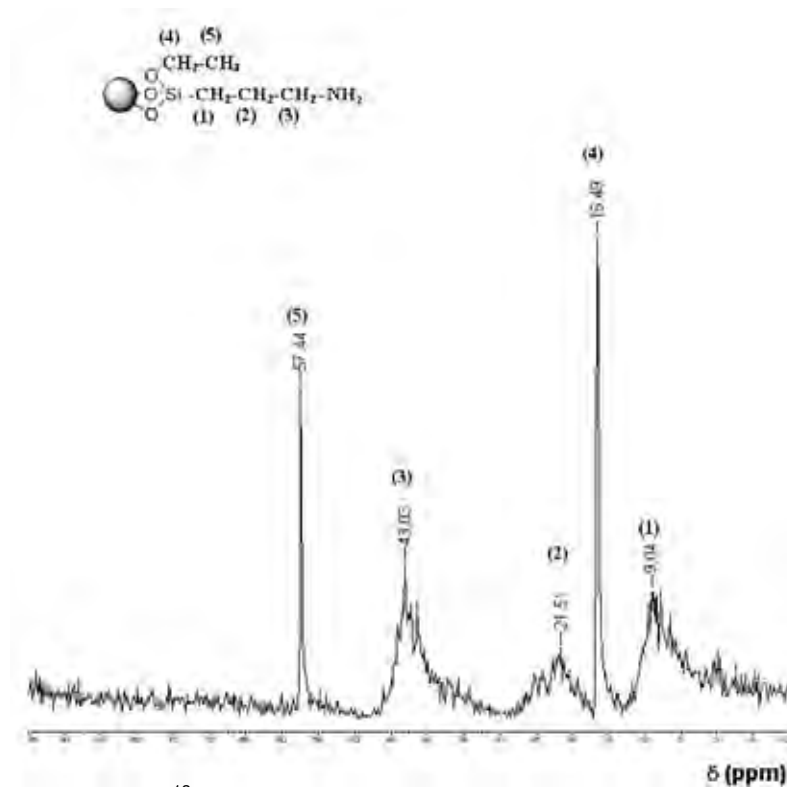


Figura 13. Espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido para Si.

4.2 Estudos de espectroscopia vibracional para os materiais.

4.2.1 Espectroscopia vibracional do 3- Aminopropil sílica gel (Si).

Os espectros vibracionais da sílica e do 3-aminopropil sílica gel estão ilustrados pela Figura 14. O espectro da sílica gel ilustrado pela Figura 14A apresenta uma banda próxima a 3750 cm^{-1} que foi atribuída aos estiramentos dos grupos silanóis da superfície⁽⁶⁰⁾.

Na região entre 3700 e 3200 cm^{-1} , observou-se uma banda larga correspondente as vibrações de estiramento simétrico do grupo Si-OH. As absorções referentes a combinação do esqueleto da sílica ocorrem na região entre 2000 - 1870 cm^{-1} . Também verificou-se uma banda em 1630 e outra em 3350 cm^{-1} , correspondente a deformação angular da molécula da água⁽¹⁾. Atribui-se na região abaixo de 1300 cm^{-1} as vibrações assimétricas da cadeia Si-O-Si, porém as informações espectrais dos compostos funcionalizados, nesta região da sílica gel, são obtidas com dificuldades devido fortes absorções causadas pela dispersão da luz pela matriz da sílica gel. O espectro na região do infravermelho da sílica gel pura, apresenta limitações para a caracterização de grupos organofuncionais quimicamente ligados a superfície⁽¹⁾, tais como afinidade física por água, baixa quantidade de material orgânico ligado à superfície e também as absorções da matriz (sílica gel), que obscurecem as absorções do grupo funcional em algumas regiões do espectro, por exemplo, absorção na região de 3445 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-N}}$). Pode-se observar conforme ilustra a Figura 14B, a ausência de grupos silanóis demonstrando que estes grupos Si-OH em 3744 cm^{-1} ⁽¹⁾ não estão presentes em uma concentração significativa no material funcionalizado o que torna patente a sua funcionalização⁽¹⁾. Uma melhor visualização destas absorções supracitadas da 3-aminopropil sílica gel está representado pela Figura 15.

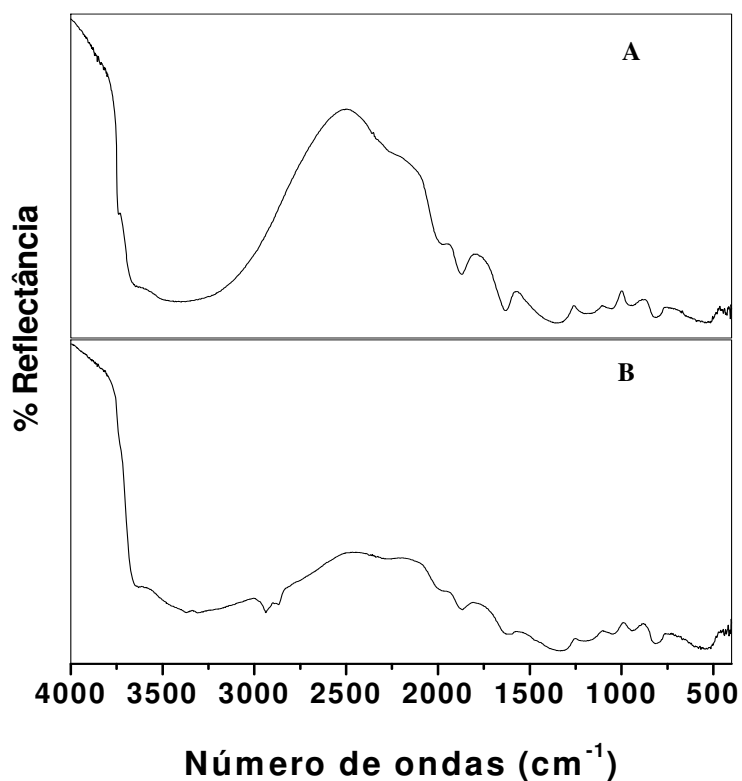


Figura 14. Espectro na região do infravermelho de: A – Sílica gel pura, B – 3- Aminopropil sílica gel (Si).

Muitas absorções previstas para o 3-aminopropil sílica gel, tais como δ (NH₂) em 1596 cm⁻¹ e ν (N-H) em 3342 cm⁻¹ e outras absorções de intensidades fracas não foram possíveis de serem identificadas. Entretanto identificou-se a presença de duas bandas em 2878 e 2944cm⁻¹ atribuídas ambas ao ν (C-H), conforme pode ser visualizado na Figura 15.

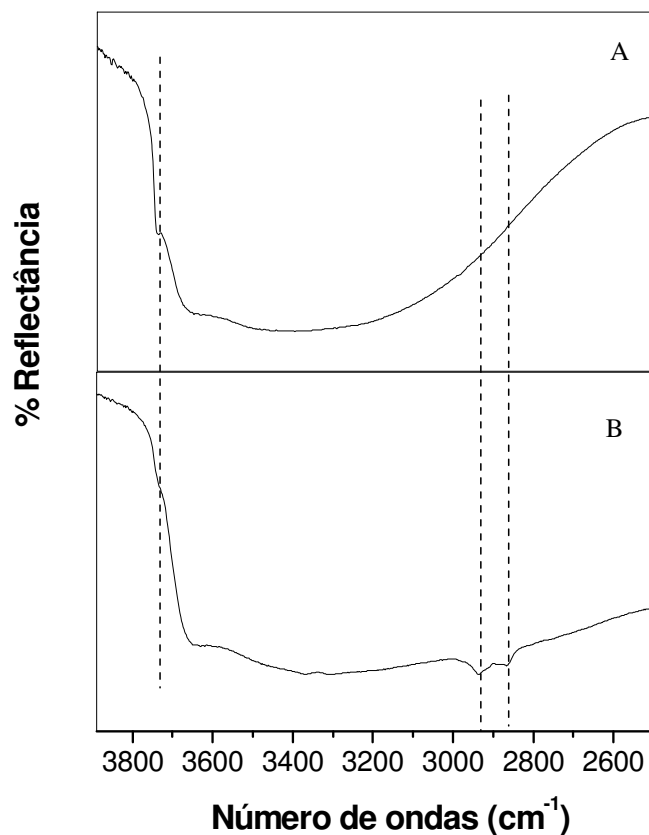


Figura 15. Espectro na região do infravermelho de: A – Sílica gel pura, B –Si.

4.2.2 Espectroscopia vibracional da SiCu e SiCuNP.

O espectro de absorção na região do infravermelho do 3-aminopropil sílica gel adsorvido cobre (SiCu) e 3-aminopropil sílica gel adsorvido com o nitroprussiato de cobre (SiCuNP) , estão ilustrados pela Figura 16.

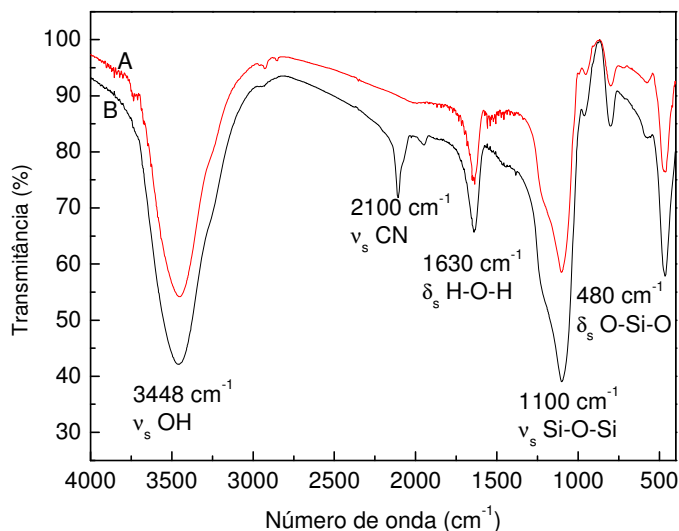


Figura 16. Espectros na região do infravermelho: SiCu (A) e SiCuNP (B).

Na região 3448 cm^{-1} , observou-se nos espectros vibracionais em estudo uma banda forte e larga entre 3700 a 3000 cm^{-1} , característica da vibração de estiramento simétrico do grupo $\nu_s\text{ OH}^{(1)}$.

Em torno de 2936 cm^{-1} , possui um estiramento assimétrico que é característico do C-H dos grupos metilênicos⁽¹⁾.

Também verificou-se uma absorção em 1630 cm^{-1} e outra em 1100 cm^{-1} , correspondente a deformação angular dos grupos OH da água⁽¹⁾ e ao estiramento de vibrações assimétricas da cadeia $\nu_s\text{ Si-O-Si}$ respectivamente.

As absorções verificadas em regiões menores que 1100 cm^{-1} foram atribuídas ao esqueleto da sílica, como por exemplo a absorção em 480 cm^{-1} que está relacionada à ligação O-Si-O⁽¹⁾.

No espectro na região do infra-vermelho da SiCuNP, conforme ilustrado na Figura 16 (B) observou-se um pico em 2108 cm^{-1} característico do estiramento $\nu_s\text{ (CN)}$ observados em pentacianoferratos. O fato de esta frequência estar deslocada em relação àquela encontrada no Nitroprussiato de cobre onde os valores de $\nu_s\text{ (CN)}$ se encontram em torno de 2196 cm^{-1} a $2208\text{ cm}^{-1(61)}$, sugere um possível efeito de matriz da 3-aminopropil sílica gel.

Observou-se também uma pequena banda em torno de 1949 cm^{-1} característica do estiramento $\nu_s(\text{NO})^{(61)}$, sendo mais um indicativo que o nitroprussiato de cobre está adsorvido na 3-aminopropil sílica gel.

4.2.3 Espectroscopia vibracional da Si e SiCoNP.

O espectro de absorção na região do infravermelho do 3-aminopropil sílica gel (Si) e 3-aminopropil sílica gel adsorvido com o nitroprussiato de cobalto (SiCoNP), está ilustrado pela Figura 17.

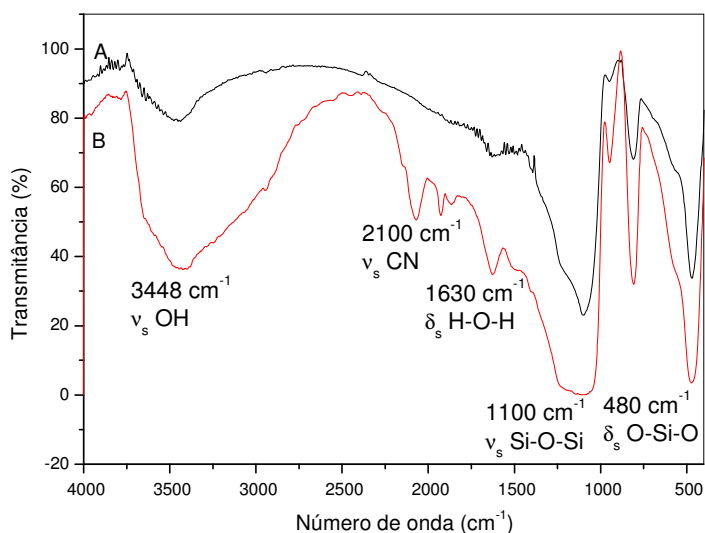


Figura 17. Espectros na região do infravermelho: Si (A) e SiCoNP (B).

Na região 3448 cm^{-1} , observou-se nos espectros vibracionais em estudo uma banda de absorção forte e larga entre $3700\text{ a }3000\text{ cm}^{-1}$, característica da vibração de estiramento simétrico do grupo $\nu_s\text{ OH}^{(1)}$.

Também foi verificada uma banda em 1630 cm^{-1} , correspondente a deformação angular dos grupos OH da água⁽¹⁾.

Uma banda intensa em 1100 cm^{-1} relacionado com o estiramento de vibrações assimétricas da cadeia ν_s Si-O-Si, e regiões menores de 1100 cm^{-1} são atribuídos ao esqueleto da sílica assim como no pico a 480 cm^{-1} é relacionado à ligação O-Si-O⁽¹⁾.

No espectro no infra-vermelho da SiCoNP, conforme ilustrado na Figura 17(B) observou-se um pico em 2100 cm^{-1} característico do estiramento ν_s (CN) observados em pentacianoferratos de metais de transição.

Observou-se também uma pequena banda em torno de 1949 cm^{-1} característica do estiramento ν_s (NO)⁽⁶¹⁾, sendo mais um indicativo que o nitroprussiato de cobalto está adsorvido na 3-aminopropil sílica gel.

A Tabela 1 reúne as principais absorções e suas respectivas atribuições.

Tabela 1. Atribuições de bandas no espectro vibracional.

<i>Grupo funcional</i>	<i>Numero de ondas (cm^{-1})</i>	<i>Tipo de vibração</i>
O-H	3700 a 3000	ν_s
CN	2100	ν_s
H-O-H	1630	δ_s
Si-O-Si	1100	ν_s
NO	1949	ν_s

ν_s = Estiramento simétrico; δ_s deformação angular simétrica.

4.3 Determinação do teor de cobre na sílica (Si-Cu).

O teor de cobre determinado por absorção atômica de chama, para a SiCuNP foi de 0,17 mmol de cobre / g sílica.

4.4 Estudos de Voltametria Cíclica.

4.4.1 Comportamento Voltamétrico de SiCu e SiCuNP.

A Sílica SiCu foi também caracterizada pela técnica de voltametria cíclica. A Figura 18 ilustra o voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de grafite contendo a SiCu, pode-se observar a presença de um par redox, não muito bem definidos com

potencial médio (E_m) onde :
$$E_m = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$$
 Equação 14.

E_{pa} = Potencial do pico anódico

E_{pc} = Potencial do pico catódico

em torno de 0,24 V, deixando clara a presença de íons cúpricos na superfície da sílica.

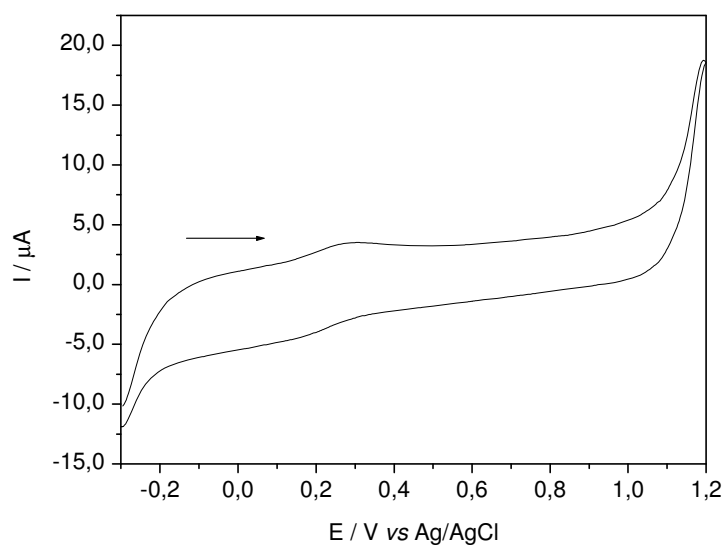


Figura 18. Voltamograma cíclico de SiCu; ($1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, pH 7,0)

O Voltamograma do eletrodo de pasta de grafite modificada com SiCuNP mostrada na Figura 19 apresentou dois pares redox distintos com os seguintes potenciais médios $(E_m)_1 = 0,34 \text{ V}$ e $(E_m)_2 = 0,76 \text{ V}$ vs Ag/AgCl ($1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$). O primeiro foi atribuído ao processo redox do par $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ e o segundo ao processo redox ao $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO} / \text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{NO}$ do complexo binuclear formado.

Observou-se que o potencial do cobre apresentou um deslocamento de $(0,10 \text{ V})$ para potenciais mais positivos, relativamente igual aquele encontrado na SiCu ($0,24 \text{ V}$), esse comportamento foi tentativamente relacionado a possível alteração na densidade eletrônica dos centros metálicos de cobre e ferro na matriz sílica.

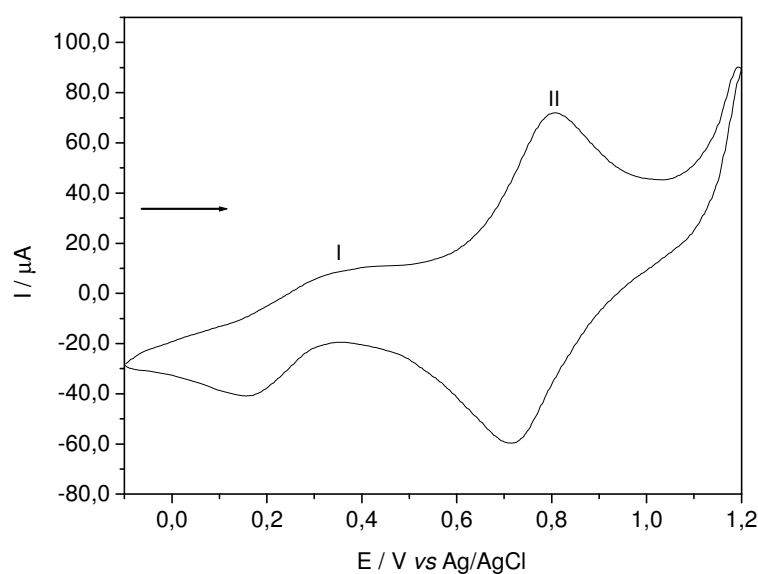


Figura 19. Voltamograma cíclico do SiCuNP; ($1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$; $\text{pH } 7,0$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

4.4.2 Influência do eletrólito.

Conforme ilustrado pela Figura 20 para os estudos realizados com diferentes cátions de metais alcalinos observou-se que, tanto a corrente anódica como o potencial médio do primeiro pico (E_m)₁, não são alterados, já o potencial médio do par redox do pico II (E_m)₂ não só a intensidade de corrente anódica e catódica como também o potencial médio são influenciados pela natureza dos cátions. O (E_m) para o pico II (E_m)₂ foi deslocado para potenciais mais positivos, na seguinte ordem: $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. Os principais parâmetros eletroquímicos destes estudos estão ilustrados pela Tabela 2.

A explicação para este fato é que os raios do cátion hidratado presente em solução, é fator que governa a seletividade deste processo redox. Compostos como azul da Prússia e análogos exibem estruturas zeolíticas que apresentam canais que permitem a inserção de pequenas moléculas ou cátions.

A Tabela 2 lista o diâmetro de raio hidratado de alguns cátions de metais alcalinos e de amônio, percebe-se que os cátions estudados apresentam diâmetro hidratado de 0,240 nm (K^+) e 0,245 nm (NH_4^+) estes íons podem entrar na cavidade com a maior facilidade para gerar o processo redox. Enquanto que, para cátions Li^+ 0,420 nm e Na^+ 0,360 nm com diâmetros maiores que a cavidade zeolítica o mesmo não ocorre devido a dificuldade da difusão no interior da cavidade zeolítica, estimada em 0,32 nm⁽⁶²⁾, provocando um bloqueio no processo eletroquímico e uma indesejada resposta eletroquímica. Deve-se deixar claro que o tamanho das cavidades zeolíticas é dependente dos diversos processos de síntese e natureza destes compostos.

Não se observou qualquer variação do E_m para os dois pares redox da SiCuNP, quando diferentes ânions de sais de sódio (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^-) foram testados.

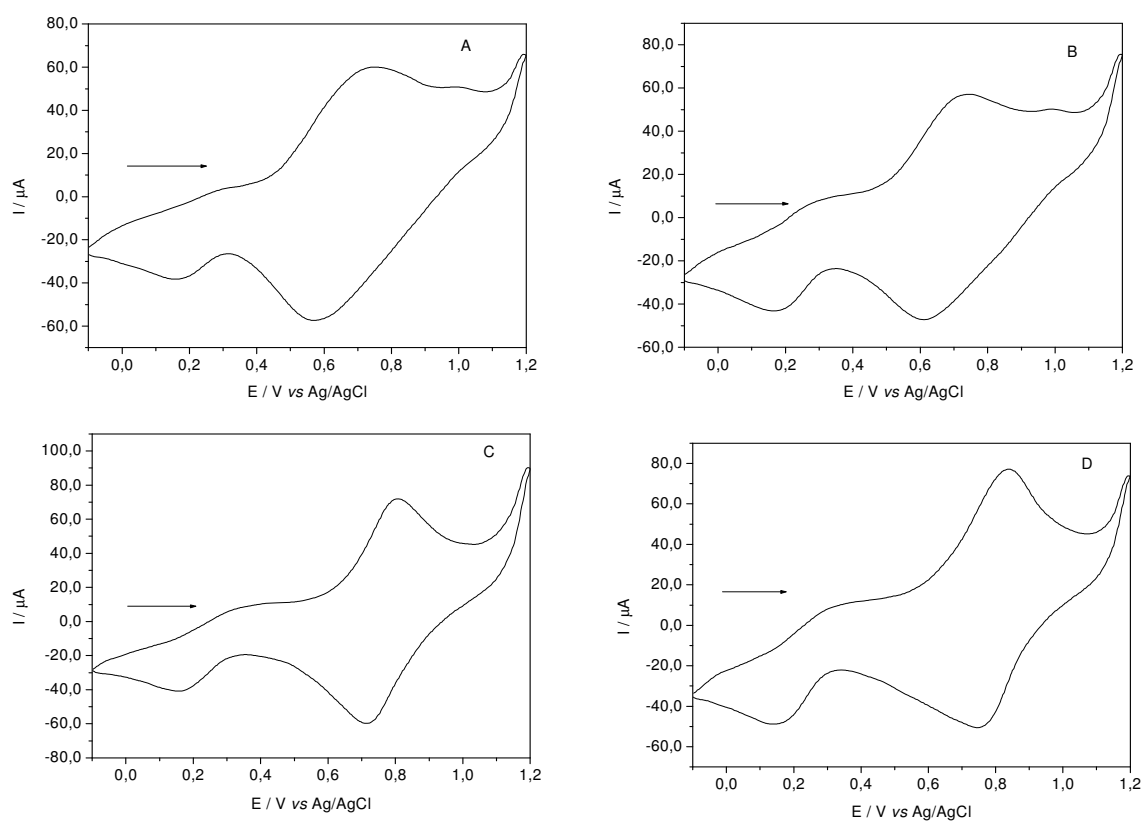


Figura 20. Influência de diferentes cátions na resposta eletroquímica do eletrodo de pasta de grafite modificada com SiCuNP: A) LiCl; B) NaCl; C) KCl; D) NH₄Cl (1 mol L⁻¹; 20 mV s⁻¹).

Tabela 2. Relação do diâmetro dos cátions hidratado com os parâmetros eletroquímicos de SiCuNP.

Cátion	[I_{pc}/I_{pa}]	ΔE_p (V)	(E_m)₂ (V)	Diâmetro do cátion hidratado nm*
		[E_{pa}-E_{pc}]		
Li ⁺	1,17	0,18	0,66	0,470
Na ⁺	0,74	0,13	0,68	0,360
K ⁺	0,63	0,08	0,76	0,240
NH ₄ ⁺	0,70	0,09	0,79	0,245

*Ref (62) Erro! Indicador não definido. Eletrólito=1,0 mol L⁻¹; T=25°C; v=20 mV s⁻¹

Estudou-se o comportamento voltamétricos do SiCuNP em diferentes concentrações de eletrólitos suportes. A Figura 21 ilustra o efeito das diferentes concentrações de KCl ($0,01 - 2,0 \text{ mol L}^{-1}$). Para concentrações de KCl inferiores a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ não se observa corrente faradaica, conforme ilustra a Figura 21A.

Percebe-se que os voltamogramas obtidos em diferentes concentrações do mesmo eletrólito suporte mostram um ligeiro deslocamento dos picos I e II para potenciais mais positivos à medida que se aumenta a concentração do eletrólito.

Este dado revela a participação do íon K^+ nos dois processos redox. Assim como ilustrado na Figura 22, os valores do $(E_m)_2$ deslocam-se linearmente para potenciais mais positivos à medida que se varia a concentração de potássio de $0,01$ a $2,0 \text{ mol L}^{-1}$. Para o eletrodo de pasta de grafite modificado com SiCuNP a inclinação desta reta foi de 66 mV por década de concentração de íons potássio indicando, um processo quase nernstiano⁽⁵⁴⁾.

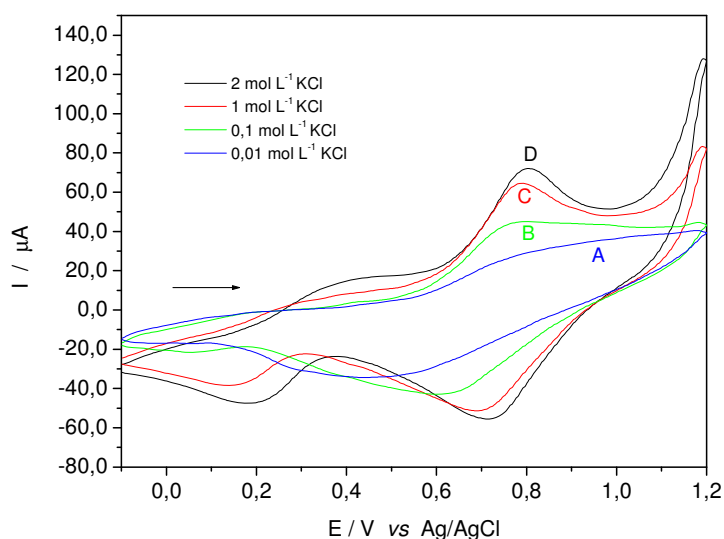


Figura 21. Voltamogramas Cíclicos com diferentes concentrações de KCl do eletrodo de pasta de grafite modificada com SiCuNP; ($v=20 \text{ mV s}^{-1}$; pH 7,0).

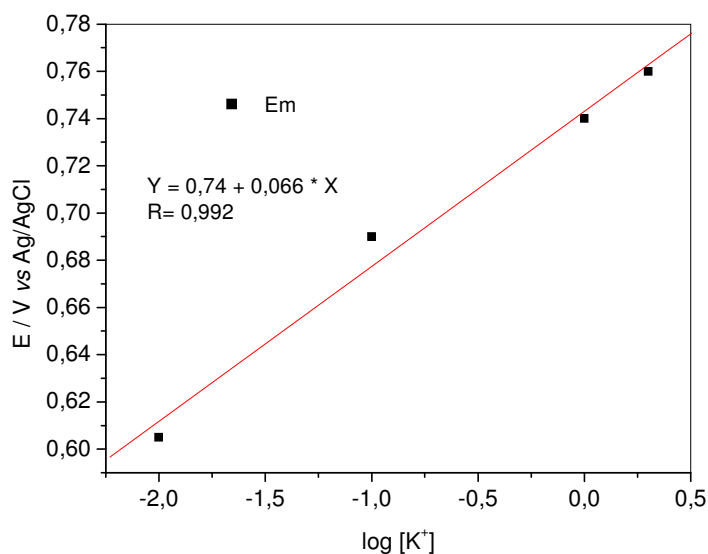


Figura 22. Potencial (E_m)₂ em função da concentração (mol L^{-1}) de íons de K^+ para o eletrodo de pasta de grafite modificado com SiCuNP; ($v=20 \text{ mV s}^{-1}$).

4.4.3 Influência da pH.

Verificou-se que com a variação da concentração hidrogeniônica (pH 8,0 a 4,0) os dois processos redox (E_m)₁ e (E_m)₂ permaneceram praticamente inalterados. No entanto, a $\text{pH} < 3$ um novo processo ocorre em 0,49 V (Figura 23, pico III). Este novo processo não está bem compreendido mas pode ser atribuído a formação de espécies eletroativas protonadas possíveis de ocorrer em concentrações hidrogeniônicas elevadas.

Este comportamento também foi observado no eletrodo de pasta de grafite modificado com nitroprussiato de ferro FeNP em altas concentrações hidrogênionicas ($\text{pH} < 3$)⁽⁵⁴⁾.

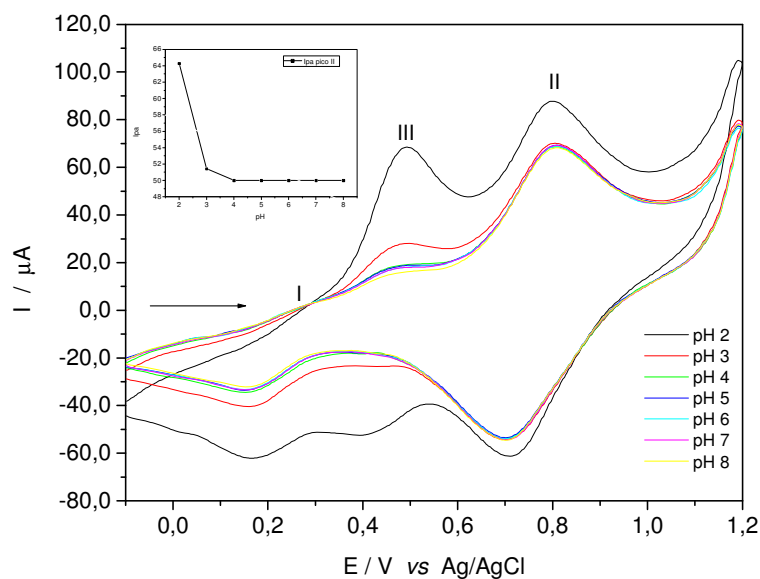


Figura 23. Voltamogramas cíclicos de SiCuNP em diferentes valores de pH; Gráfico inserido: I_{pa} vs pH para o pico II.

4.4.4 Influência da velocidade de Varredura.

Os voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo de pasta de grafite modificada com SiCuNP a diferentes velocidades de varredura (10 a 100 mV s^{-1}) estão ilustrados na Figura 24. Para o processo II encontrou-se uma dependência linear entre a corrente de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura (Figura 25), o que caracteriza um processo eletródico controlado por difusão ⁽⁵⁵⁾.

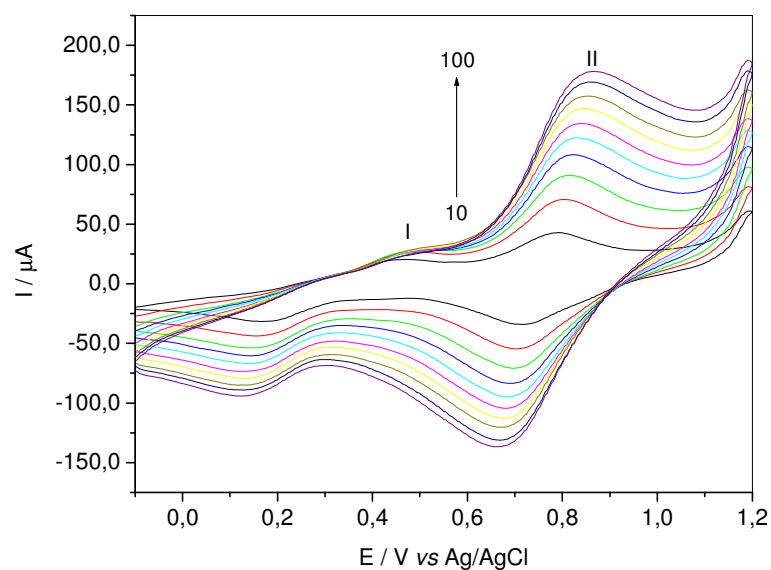


Figura 24. Voltamogramas cíclicos de SiCuNP em diferentes velocidades de varreduras: 10-100 mV s^{-1} ; ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$ KCl; pH 7,0).

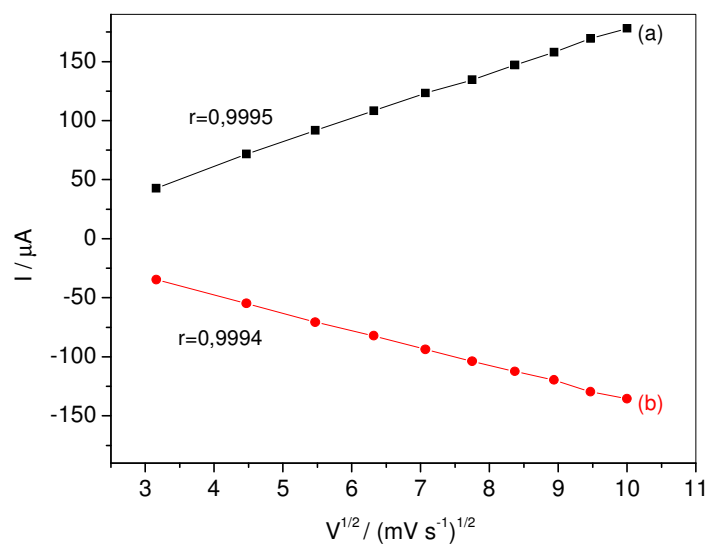
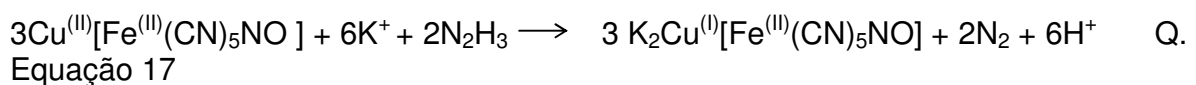
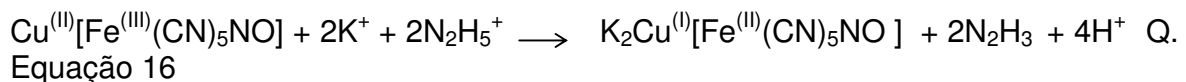
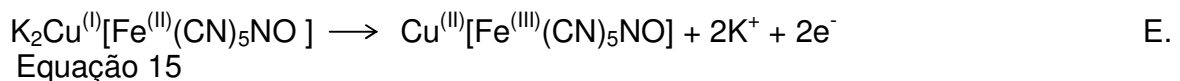


Figura 25. Dependência dos picos anódico (a) e catódico (b) com a raiz quadrada da velocidade de varredura para o pico II.

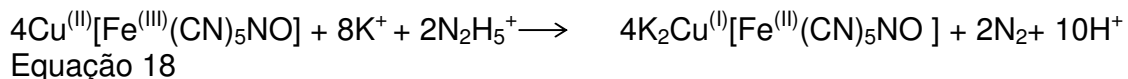
4.4.5 Oxidação eletrocatalítica da hidrazina.

O comportamento eletroquímico do eletrodo de pasta de grafite modificado com SiCuNP em presença de hidrazina em solução de KCl 1,0 mol L⁻¹ está ilustrado na Figura 26. O eletrodo de pasta de grafite não apresentou nenhum par redox na faixa de potencial estudado (-0,1 e 1,2 V) tanto na ausência como na presença de hidrazina (curvas a, b respectivamente). A curva c refere-se ao eletrodo de pasta de grafite modificado com SiCuNP na ausência de hidrazina, sendo que após a adição de diferentes alíquotas de hidrazina observou-se um aumento na intensidade da corrente anódica para os dois picos (I e II) (curva d). As intensidades da corrente anódica dos picos I e II aumentaram proporcionalmente em relação à concentração de hidrazina.

As adições de alíquotas de hidrazina foram conduzidas em solução de eletrólito suporte pH 7,2 portanto nestas condições há uma predominância das espécies N₂H₅⁺ pois o pKa da hidrazina é 7,9⁽⁶³⁾. O íon hidrazinico ao oxidar libera prótons reduzindo o centro metálico de Fe^(III) para Fe^(II)⁽⁶³⁾, conforme segue abaixo:



Reação química global



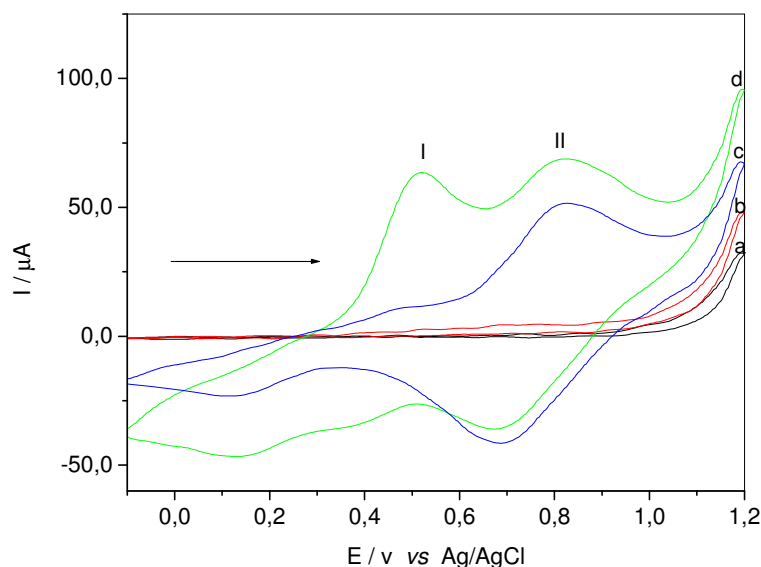


Figura 26. Voltamogramas cíclicos de: a) eletrodo de pasta de grafite; b) eletrodo de pasta de grafite em $7,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ hidrazina; c) eletrodo de pasta de grafite modificada com SiCuNP; d) pasta de grafite modificada com SiCuNP e $7,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ hidrazina ($1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

Desta forma a oxidação da hidrazina ocorre na superfície do eletrodo de pasta de grafite modificado com SiCuNP com a liberação de H^+ , sendo que os dois centros metálicos participam deste processo. O mecanismo proposto foi descrito e baseado nos estudos do efeito da concentração hidrogeniônica no processo redox do composto binuclear formado. Desta forma um aumento elevado na concentração hidrogeniônica propicia a formação de uma espécie eletroativa intermediária com um pico anódico em 0,49 V. A natureza desta espécie não está bem estabelecida mas pode estar relacionada à protonação dos grupos cianetos ou NO presentes.

De acordo com os resultados apresentados pelo gráfico contido na Figura 28, a curva analítica para o primeiro potencial apresentou duas regiões lineares distintas. A primeira vai de $0,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a $3,88 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e a segunda vai de $3,88 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a $9,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. O desvio observado para as duas faixas de concentração foi atribuído a liberação de N_2 na superfície do eletrodo, produto da oxidação da N_2H_5^+ que está em concordância com o descrito na literatura⁽⁶³⁾, sendo que este em elevada concentração, pode interferir no processo de difusão eletródica. A resposta linear para

primeira região apresentou um coeficiente de correlação de $r = 0.998$, com limite de detecção de $2,38 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, sensibilidade amperométrica de $1,30 \times 10^{-5} \text{ A / mol L}^{-1}$ e a região linear apresentou uma equação de $Y(\mu\text{A}) = 5,04 + 10.270 [\text{Hidrazina}]$. Já para a segunda região apresentou um coeficiente de correlação de $r = 0,998$, sendo que o limite de detecção e sensibilidade amperométrica foi de $3,07 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $5,84 \times 10^{-6} \text{ A / mol L}^{-1}$ respectivamente. A região linear apresentou uma equação de $Y(\mu\text{A}) = 12,43 + 5.840 [\text{Hidrazina}]$, com um desvio padrão de $\pm 0,05$

Já o segundo potencial anódico em $0,80 \text{ V}$ ilustrado pela Figura 29, após a adição de diferentes alíquotas de hidrazina ($5,0 \times 10^{-4}$ a $8,33 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), apresentou uma única região linear com uma equação $Y(\mu\text{A}) = 7,67 + 3.840 [\text{Hidrazina}]$ e $r = 0,997$. O sistema apresentou um limite de detecção de $6,63 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e a sensibilidade amperométrica foi de $3,84 \times 10^{-3} \text{ A / mol L}^{-1}$, com um desvio $\pm 0,04$. A Tabela 3 lista os principais resultados.

Tabela 3: Parâmetros da curva de calibração para a determinação de Hidrazina.

<i>Pico</i>	<i>Faixa linear</i>	<i>C. C. (r)</i>	<i>L. D. mol L⁻¹</i>	<i>S. A. A / mol L⁻¹</i>	<i>E. C.</i>
1	$5,0 \times 10^{-4} - 3,88 \times 10^{-3}$	0,998	$2,38 \times 10^{-4} \pm 0,05$	$1,30 \times 10^{-5}$	$Y(\mu\text{A}) = 5,04 + 10.270 [\text{Hidrazina}]$
1	$3,88 \times 10^{-3} - 9,2 \times 10^{-3}$	0,998	$3,07 \times 10^{-4} \pm 0,05$	$5,84 \times 10^{-6}$	$Y(\mu\text{A}) = 12,43 + 5.840 [\text{Hidrazina}]$
2	$5,0 \times 10^{-4} - 8,33 \times 10^{-3}$	0,997	$6,63 \times 10^{-4} \pm 0,04$	$3,84 \times 10^{-3}$	$Y(\mu\text{A}) = 7,67 + 3.840 [\text{Hidrazina}]$

C.C. = Coeficiente de Correlação; L.D. = Limite de Detecção; S. A. = *Sensibilidade Amperométrica*; E.C. = *Equação de calibração*; D.P. = *Desvio Padrão*; $n=3$.

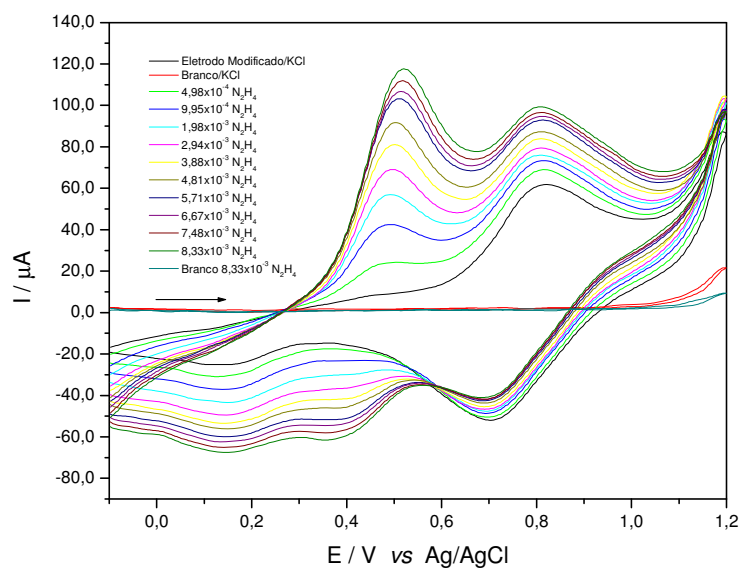


Figura 27. Voltamogramas cíclicos após a adição de diferentes alíquotas de hidrazina ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$ KCl ; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; pH 7,0).

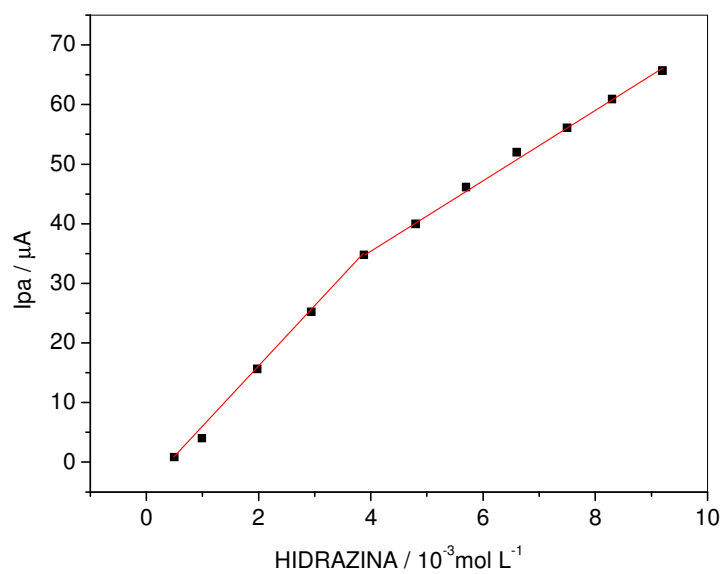


Figura 28. Curva analítica do pico I para determinação de hidrazina empregando o elétrodo de pasta de grafite modificado com SiCuNP (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

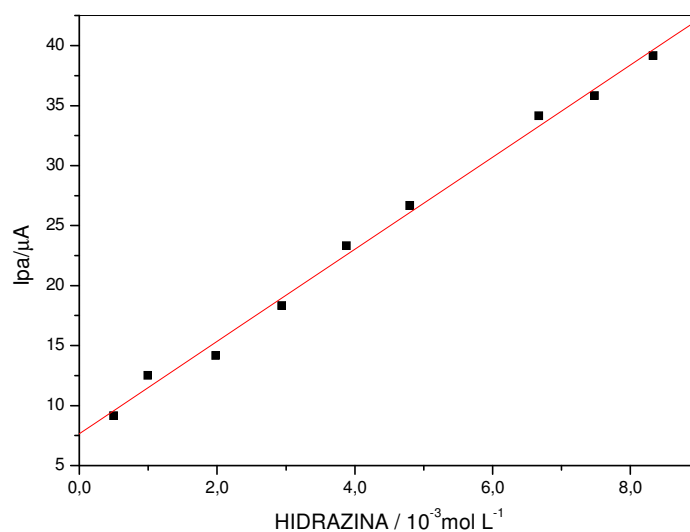


Figura 29. Curva analítica do pico II para determinação de hidrazina empregando o elétrodo de pasta de grafite modificado com SiCuNP (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

4.4.6 Oxidação eletrocatalítica da N-acetilcisteína.

O comportamento eletroquímico do eletrodo de pasta de grafite modificado com SiCuNP para a oxidação eletrocatalítica da N-acetilcisteína em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ KCl esta ilustrado na Figura 30. O eletrodo de pasta de grafite não apresentou nenhum par redox na faixa de potencial estudado ($-0,1$ e $1,2 \text{ V}$) tanto na ausência como na presença de N-acetilcisteína (curvas a, b respectivamente). A curva c apresenta o eletrodo de pasta de grafite modificado com SiCuNP podendo observar os potenciais $(E_m)_1$ e $(E_m)_2$ na ausência de N-acetilcisteína, sendo que após a adição de diferentes concentrações de N-acetilcisteína observou-se um aumento na intensidade da corrente anódica para os dois processos (curva d). As intensidades da corrente dos potenciais de picos anódicos aumentaram proporcionalmente em relação à concentração de N-acetilcisteína.

Este aumento da intensidade da corrente anódica ocorre devido à oxidação eletrocatalítica da N-acetilcisteína pelo mediador de elétrons SiCuNP.

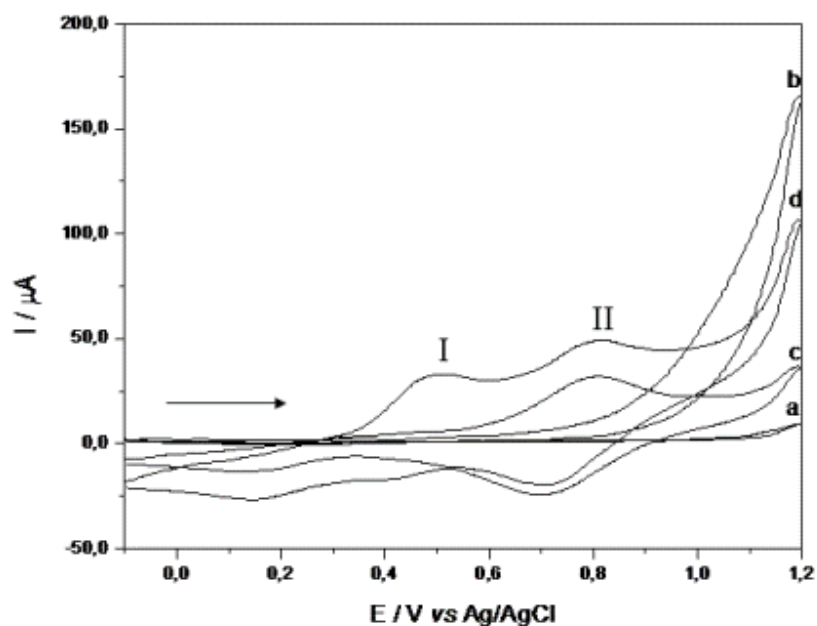
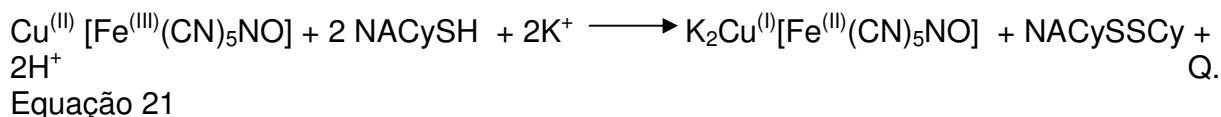
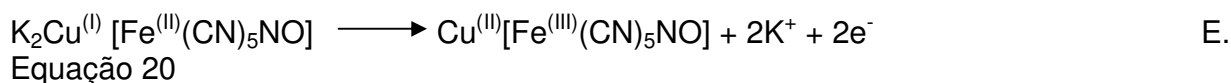
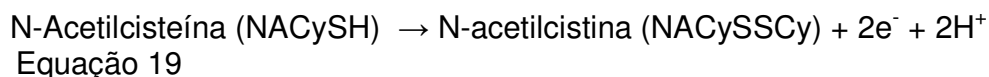


Figura 30. Voltamogramas cíclicos de: a) eletrodo de pasta de grafite; b) eletrodo de pasta de grafite e $8,92 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ n-acetilcisteína; c) eletrodo de pasta de grafite modificada com SiCuNP; d) pasta de grafite modificada com SiCuNP e $8,92 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ n-acetilcisteína (1 mol L^{-1} KCl ; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

A oxidação eletrocatalítica da N-acetilcisteína nos dois centro metálicos por analogia a L-cisteína, pode ser descrito conforme a Equação 19⁽⁶⁴⁾:



Desta forma N-acetilcisteína é oxidada na superfície eletródica, sendo que este processo ocorre tanto no pico I como no pico II. O processo de oxidação não é verificado quando se emprega eletrodo de pasta de grafite sem o modificador, conforme ilustra a Figura 30(a, b).

Analogamente ao estudo de hidrazina, ao adicionar alíquotas de N-acetilcisteína, há um aumento da intensidade de corrente anódica não só do pico I como do pico II levando ao aparecimento da espécie intermediária (0,55 V). Este fato pode estar relacionado a liberação de H⁺ no processo de oxidação da n-acetilcisteína para n-acetilcistina.

A Figura 32 ilustra a curva analítica da concentração de N-acetilcisteína em função da corrente anódica para o primeiro pico anódico ao redor de 0.49 V o eletrodo modificado apresentou uma resposta linear de $9,95 \times 10^{-5}$ a $8,92 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ tendo uma equação correspondente $Y(\mu A) = 2,544 + 30.194 [N\text{-acetilcisteína}]$ com um coeficiente de correlação de $r = 0.998$. O método apresentou um limite de detecção de $4,18 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ com uma sensibilidade amperométrica $30,20 \times 10^{-3}$ A/mol L⁻¹ para N-acetilcisteína. Já o segundo pico anódico em 0,80 V ilustrado na Figura 33, após a adição de N-acetilcisteína, apresentou uma equação $Y = 3,395 + 18.577 [N\text{-acetilcisteína}]$ com um coeficiente de correlação de $r = 0,997$. O método apresenta um limite de detecção de $8,92 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ e a sensibilidade amperométrica foi de $18,58 \times 10^{-3}$ A / mol L⁻¹. A Tabela 4 lista os principais parâmetros.

Tabela 4: Parâmetros da curva de calibração para a determinação de N-acetilcisteína.

Pico	Faixa linear	C. C. (r)	L. D. mol L ⁻¹	S. A. A / mol L ⁻¹	E. C.
1	$9,95 \times 10^{-5}$ – $8,92 \times 10^{-4}$	0.998	$4,18 \times 10^{-5} \pm 0,04$	$30,20 \times 10^{-3}$	$Y(\mu A) = 2,544 + 30.194 [NAC]$
2	$9,95 \times 10^{-5}$ – $8,92 \times 10^{-4}$	0.997	$8,92 \times 10^{-5} \pm 0,04$	$18,58 \times 10^{-3}$	$Y(\mu A) = 3,395 + 18.577 [NAC]$

C.C. = Coeficiente de Correlação; L.D. = Limite de Detecção; S. A. = Sensibilidade Amperométrica;
E.C. = Equação de calibração; D.P. = Desvio Padrão; n=3.

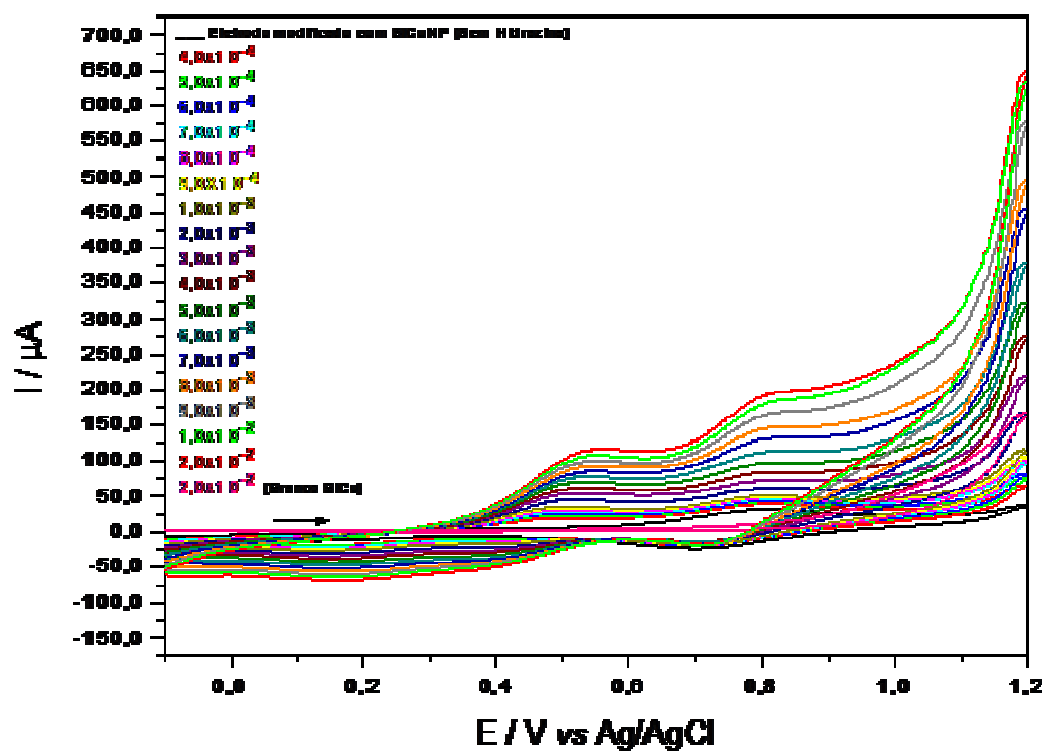


Figura 31. Voltamogramas cíclicos das aplicações de diversas concentrações de N-Acetilcisteínaa empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com SiCuNP ($1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

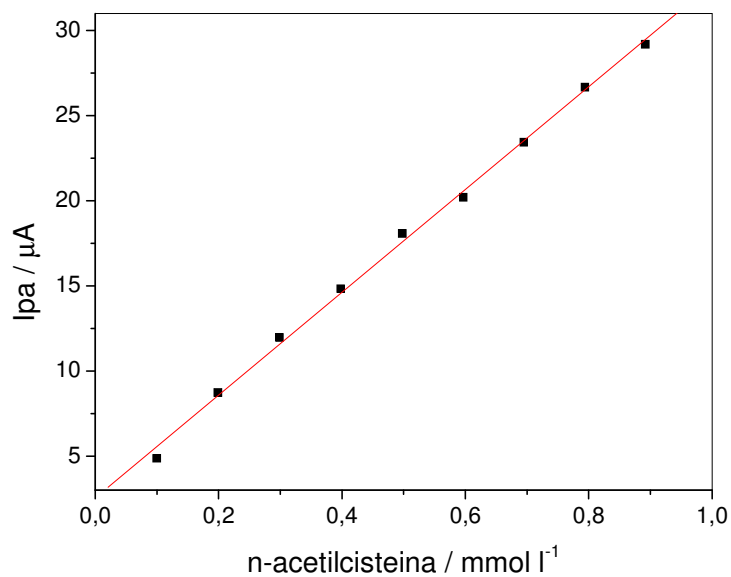


Figura 32. Curva analítica do pico I para determinação de N-acetilcisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com SiCuNP (KCl 1,0 mol L⁻¹, pH 7,0; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

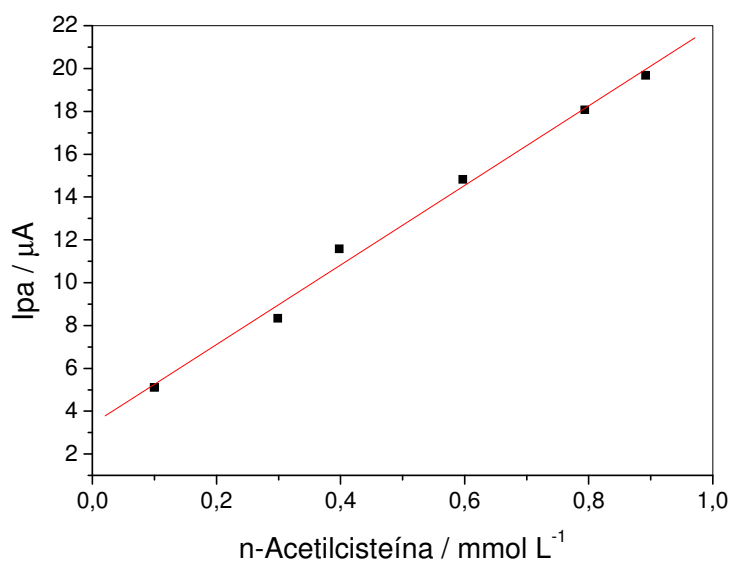


Figura 33. Curva analítica do segundo pico II para determinação de N-acetilcisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com SiCuNP (KCl 1,0 mol L⁻¹, pH 7,0; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

4.5 Comportamento voltamétrico do SiCoNP.

O Voltamograma do eletrodo de pasta de grafite modificada com SiCoNP ilustrado na Figura 34 apresenta dois pares redox distintos com os seguintes potenciais médios (E_m); $(E_m)_1 = 0,29$ V e $(E_m)_2 = 0,56$ V vs Ag/AgCl ($1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$). O primeiro é atribuído ao processo redox do par $\text{Co}^{(II)}/\text{Co}^{(III)}$ e o segundo ao processo redox $\text{Fe}^{(II)}(\text{CN})_5\text{NO} / \text{Fe}^{(III)}(\text{CN})_5\text{NO}$ ⁽⁶⁵⁾.

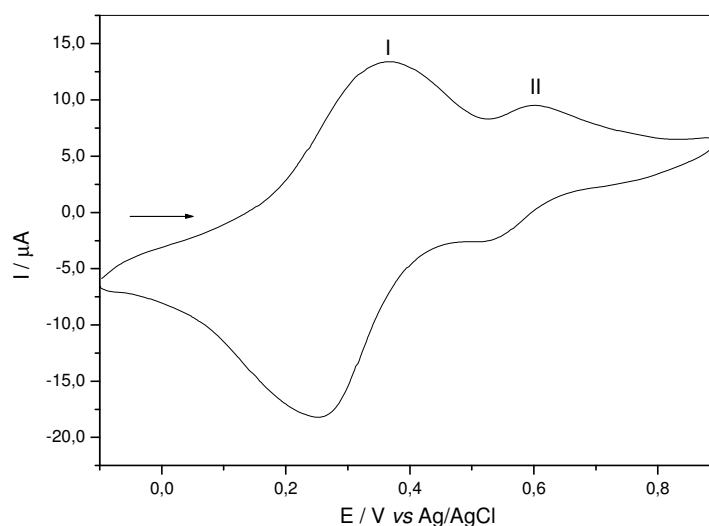


Figura 34. Voltamograma cíclico do SiCoNP; ($1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$; pH 7,0).

4.5.1 Influência do eletrólito.

Conforme ilustrado pela Figura 35 para os estudos realizados com diferentes cátions de metais alcalinos observou-se que, tanto a corrente anódica como o primeiro potencial médio $(E_m)_1$, não foram alterados, porém a relação I_{pa}/I_{pc} apresentaram valores diferentes.

Os principais parâmetros eletroquímicos destes estudos estão listados pela Tabelas 5 e 6 .

Curiosamente não se observou qualquer variação do E_m para os dois pares redox do eletrodo de pasta de grafite modificada com SiCoNP em presença de diferentes ânions de sais de sódio (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^-).

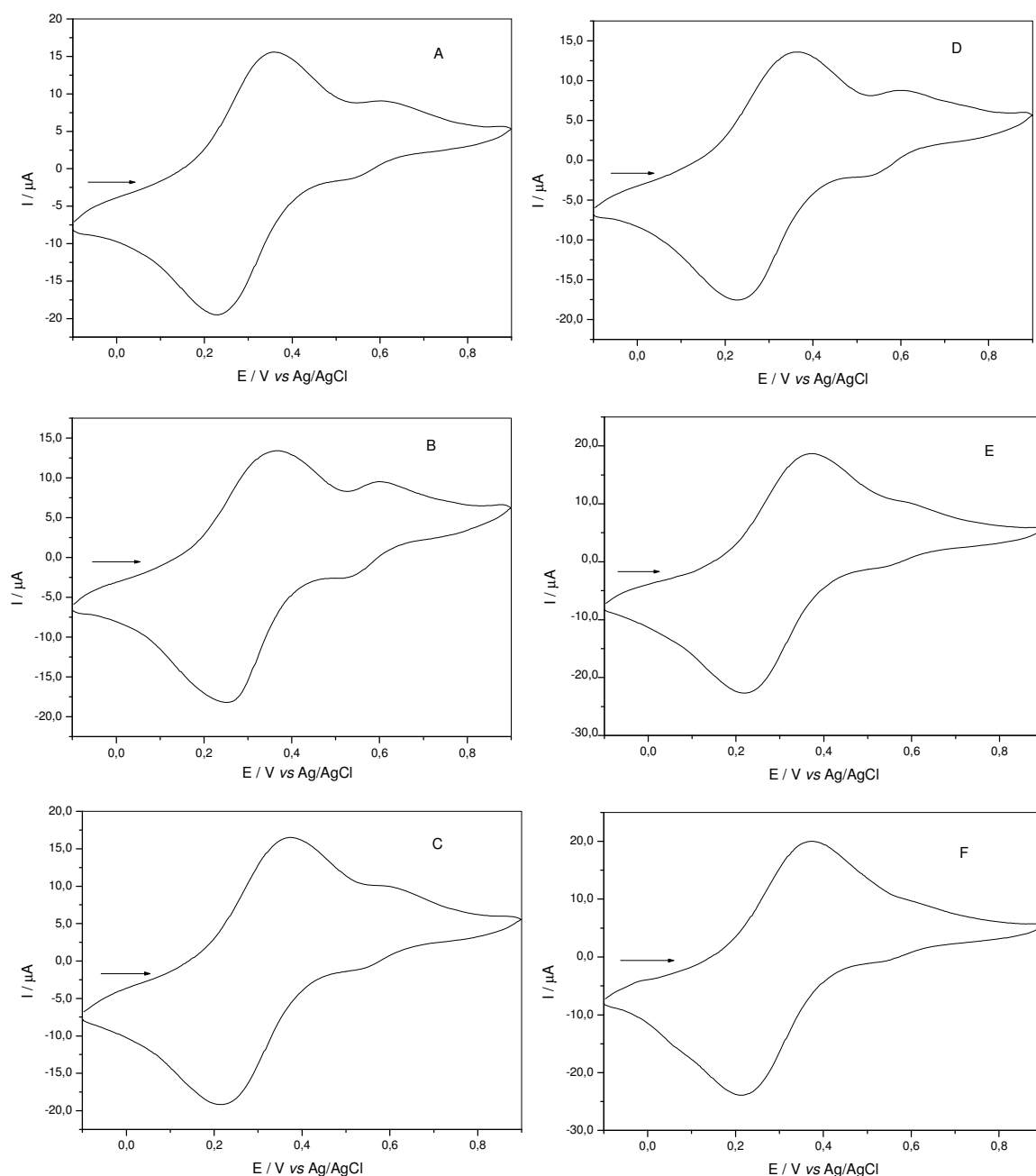


Figura 35. Influência de diferentes cátions na resposta eletroquímica do eletrodo de pasta de grafite modificada com SiCoNP: A) KCl; B) Na_2SO_4 ; C) LiCl; D) NaCl; E) KNO_3 ; F) NH_4Cl ($1,0 \text{ mol l}^{-1}$; 20 mV s^{-1}).

Tabela 5: Relação dos cátions com os parâmetros eletroquímicos de SiCoNP para o primeiro potencial.

<i>Cátion</i>	<i>[Ipa/Ipc]</i>	ΔE_p (V)	$(E_m)_1$ (V)
Li ⁺	0,88	0,16	0,29
Na ⁺	0,69	0,11	0,29
K ⁺	0,77	0,15	0,29
NH ₄ ⁺	0,85	0,17	0,29

Tabela 6: Relação dos cátions com os parâmetros eletroquímicos de SiCoNP para o segundo potencial.

<i>Cátion</i>	<i>[Ipa/Ipc]</i>	ΔE_p (V)	$(E_m)_2$ (V)
Li ⁺	0,92	0,23	0,56
Na ⁺	1,11	0,08	0,56
K ⁺	1,20	0,07	0,56
NH ₄ ⁺	nd	nd	nd

nd: não detectado

Estudou-se as o comportamento voltamétricas do SiCoNP em diferentes concentrações de eletrólitos suportes. A Figura 36 ilustra o efeito das diferentes concentrações de Na₂SO₄ (0,01 – 2,0 mol L⁻¹). Para concentrações de Na₂SO₄ inferiores a 0,01 mol L⁻¹ a performance voltamétrica não foi muito boa conforme ilustra o voltamograma da Figura 36 A.

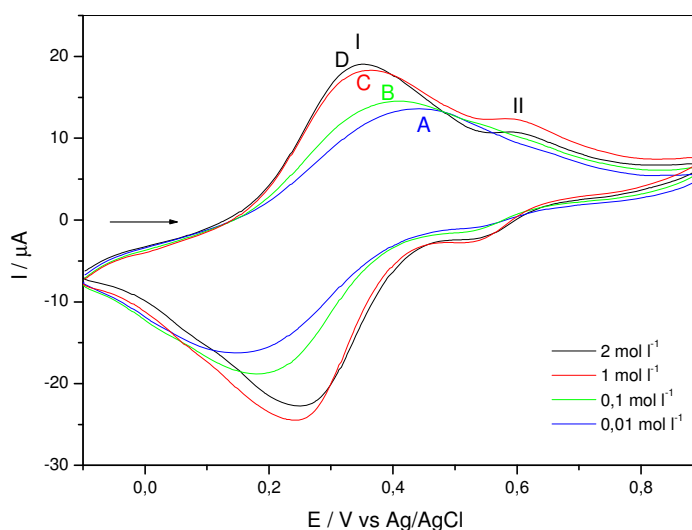


Figura 36. Voltamogramas Cíclicos do eletrodo de pasta de grafite modificada com SiCoNP com diferentes concentrações de Na_2SO_4 , (pH 7,0).

4.5.2 Influência do pH.

Verificou-se que com a variação da concentração hidrogeniônica (pH 8,0 a 4,0), os dois processos redox $(E_m)_1$ e $(E_m)_2$ permaneceram praticamente inalterados. No entanto, a $\text{pH} < 3$ um novo processo irreversível ocorre a 0,56 V (Figura 37, pico III). A existência deste novo processo foi atribuída tentativamente a formação de espécies intermediárias eletroativas possíveis de ocorrer em concentrações hidrogeniônicas elevadas.

Comportamento semelhante verificado no eletrodo de pasta de grafite modificado com nitroprussiato de ferro FeNP em altas concentrações hidrogênioicas ($\text{pH} < 3$)⁽⁵⁴⁾.

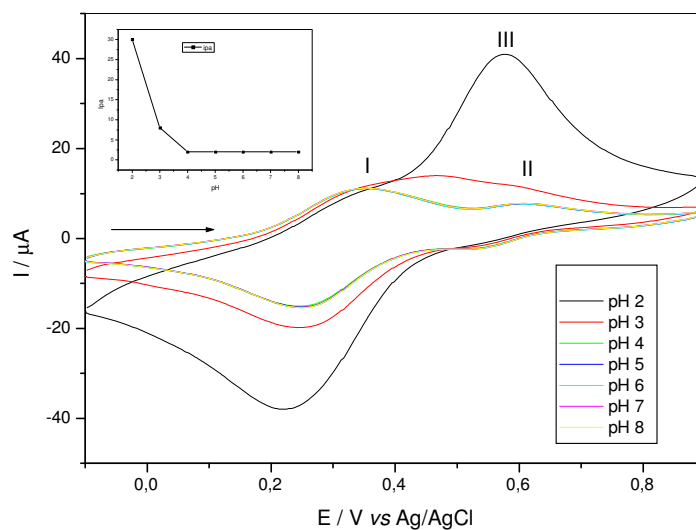


Figura 37. Voltamogramas cíclicos de SiCoNP em diferentes valores de pH; Gráfico inserido: pH vs I_{pa} (Corrente anódica).

4.5.3 Influência da velocidade de varredura.

Os voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo de pasta de grafite modificada com SiCoNP a diferentes velocidades de varredura (10 a 90 mV s^{-1}) estão ilustrados na Figura 38. Para os dois potenciais encontrou-se uma dependência linear entre a corrente de pico e a velocidade de varredura, o que caracteriza um processo eletródico controlado por difusão⁽⁵⁵⁾, conforme ilustra a Figura 39 para o segundo pico.

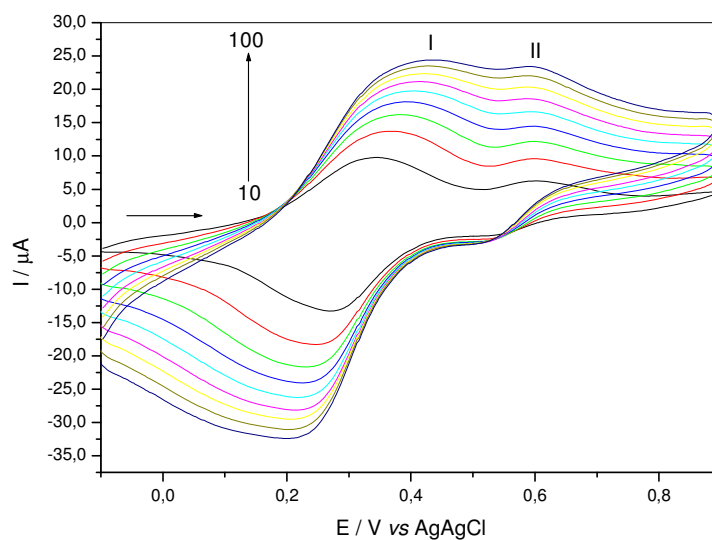


Figura 38. Voltamogramas cíclicos de SiCoNP em diferentes velocidades de varreduras: 10-100 mV s^{-1} ; ($1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$; pH 7,0).

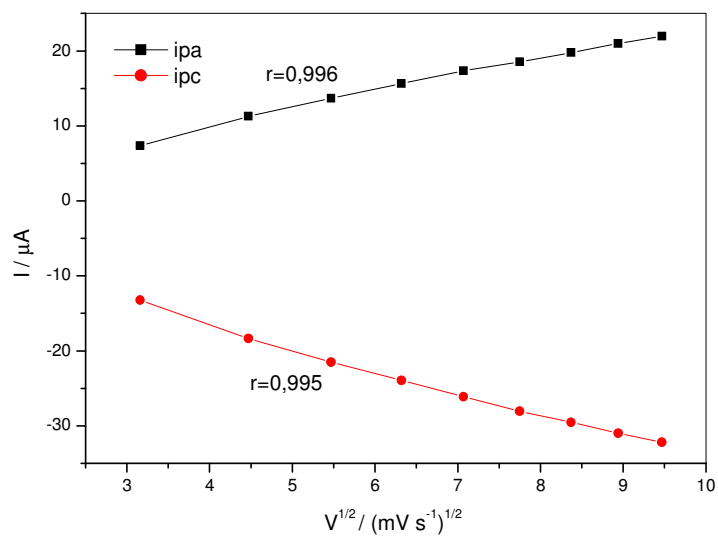


Figura 39. Dependência da intensidade da corrente anódica e catódica com a raiz quadrada da velocidade de varredura, para o pico I.

4.5.4 Oxidação eletrocatalítica da hidrazina.

O comportamento eletroquímico do eletrodo de pasta de grafite modificado com SiCoNP para a oxidação eletrocatalítica da hidrazina em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ esta ilustrado na Figura 40. O eletrodo de pasta de grafite não apresenta qualquer eletroatividade na escala de potencial entre $-0,1$ e $0,9 \text{ V}$ tanto na ausência como na presença de hidrazina (curvas a, c respectivamente). A Figura 40b ilustra o comportamento do eletrodo de pasta de grafite modificado com SiCoNP na ausência de hidrazina, após a adição de diferentes concentrações de hidrazina (Figura 40d) observou-se um aumento na intensidade da corrente anódica para os dois picos. Os aumentos de corrente dos potenciais de picos anódicos aumentaram proporcionalmente com o aumento da concentração de hidrazina.

Conforme descrito antes para o sistema SiCuNP, o SiCuNP apresentou um comportamento semelhante na presença de hidrazina, e os mesmos argumentos são válidos, porém neste sistema observou-se a presença de um novo processo irreversível a $0,56 \text{ V}$.

De acordo com os resultados obtidos a partir dos voltamogramas ilustrados pela Figura 41 pode-se construir uma curva analítica de intensidade de corrente em função das concentrações de hidrazina (Figura 42).

Obteve-se duas regiões lineares distintas. A primeira vai de $0,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a $3,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e a segunda vai de $4,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. O desvio observado para as duas faixas de concentração foi atribuído a liberação de N_2 na superfície do eletrodo, produto da oxidação da $\text{N}_2\text{H}_5^{+(63)}$, sendo que este em elevada concentração interfere no processo de difusão eletrodica inicial, fato este descrito anteriormente para o sistema SiCuNP.

A resposta linear da primeira região apresentou uma equação correspondente $Y(\mu\text{A}) = 1,79 + 1.372 [\text{Hidrazina}]$ com um coeficiente de correlação de $r = 0.998$. O método apresenta um limite de detecção de $2,38 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e a sensibilidade amperométrica foi de $1,37 \times 10^{-6} \text{ A / mol L}^{-1}$.

Já para a segunda região apresentou uma equação correspondente de $Y(\mu\text{A}) = 7,03 + 253,3 [\text{Hidrazina}]$ com um coeficiente de correlação de $r = 0,942$. O sistema

apresenta um limite de detecção de $1,51 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e a sensibilidade amperométrica de $2,53 \times 10^{-5} \text{ A / mol L}^{-1}$ para hidrazina. A Tabela 7 lista os principais resultados.

Tabela 7: Parâmetros da curva de calibração para a determinação de Hidrazina.

Pico	Faixa linear	C. C. (r)	L. D. mol L^{-1}	S. A. A / mol L^{-1}	E. C.
1	$5,0 \times 10^{-4} - 3,9 \times 10^{-3}$	0.998	$2,38 \times 10^{-4}$	$1,37 \times 10^{-6} \pm 0,04$	$Y(\mu\text{A}) = 1,79 + 1.380 [\text{Hidrazina}]$
2	$4,8 \times 10^{-3} - 7,5 \times 10^{-3}$	0.942	$1,51 \times 10^{-3}$	$2,53 \times 10^{-5} \pm 0,05$	$Y(\mu\text{A}) = 7,03 + 253,3 [\text{Hidrazina}]$

C.C. = Coeficiente de Correlação; L.D. = Limite de Detecção; S. A. = Sensibilidade Amperométrica; E.C. = Equação de calibração; D.P. = Desvio Padrão; $n=3$.

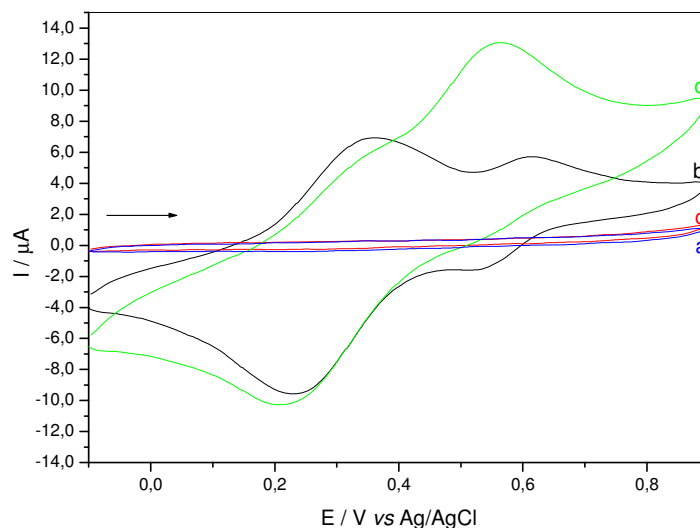


Figura 40. Voltamogramas cíclicos de: a) eletrodo de pasta de grafite; b) eletrodo de pasta de grafite modificada com SiCoNP c) eletrodo de pasta de grafite com $9,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ hidrazina; d) pasta de grafite modificada com SiCoNP e $9,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ hidrazina ($1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

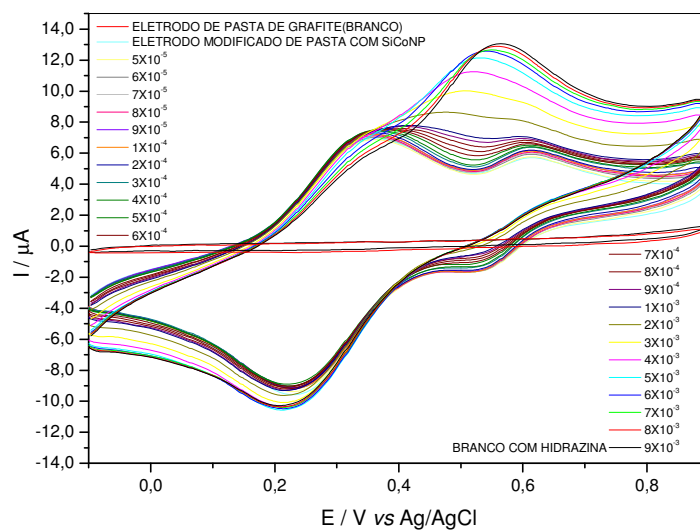


Figura 41. Voltamogramas cíclicos das aplicações de diversas concentrações de hidrazina empregando eletrodo de pasta de grafite modificado com SiCoNP ($1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

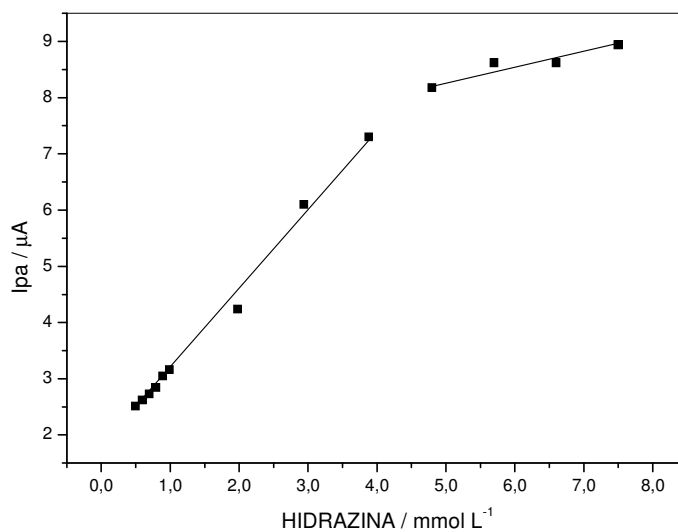


Figura 42. Curva analítica para determinação de hidrazina empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com SiCoNP (Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

5 CONCLUSÕES.

A funcionalização da 3-aminopropil sílica gel, com nitroprussiato de Cobre (SiCuNP), cobalto (SiCoNP) e a aplicação destes materiais em determinações eletroanalíticas, foram realizadas com relativo sucesso. Os estudos de caracterização empregando as técnicas de FTIR e RMN no estado sólido juntamente com a voltametria cíclica comprovaram em parte o sucesso da preparação dos materiais em estudo.

O voltamograma cíclico do SiCuNP apresentou dois pares redox distintos com os seguintes potenciais médios $(E_m)_1 = 0,34 \text{ V}$ e $(E_m)_2 = 0,76 \text{ V vs Ag/AgCl}$, O primeiro foi atribuído ao processo de oxidação do par $\text{Cu}^{(I)}/\text{Cu}^{(II)}$ e o segundo ao processo de oxidação $\text{Fe}^{(II)}(\text{CN})_5\text{NO} / \text{Fe}^{(III)}(\text{CN})_5\text{NO}$ do complexo binuclear formado. O SiCuNP foi sensível a concentrações de hidrazina em duas faixas de concentrações, a primeira faixa apresentou um limite de detecção de $2,38 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, sensibilidade amperométrica de $1,30 \times 10^{-5} \text{ A / mol L}^{-1}$ ($r = 0,998$). Já para a segunda faixa apresentou um limite de detecção e sensibilidade amperométrica de $3,07 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $5,84 \times 10^{-6} \text{ A / mol L}^{-1}$ respectivamente ($r = 0,998$). O mesmo eletrodo foi utilizado para a oxidação eletrocatalítica de N-acetilcisteína, apresentando um limite de detecção de $4,18 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e sensibilidade amperométrica de $30,20 \times 10^{-3} \text{ A/mol L}^{-1}$ ($r=0,998$), já o segundo pico apresentou um limite de detecção de $8,92 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e a sensibilidade amperométrica foi de $18,58 \times 10^{-5}$. O sistema SiCoNP apresentou dois pares redox distintos com os seguintes potenciais médios (E_m) ; $(E_m)_1 = 0,29 \text{ V}$ e $(E_m)_2 = 0,56 \text{ V vs Ag/AgCl}$, o primeiro foi atribuído ao processo redox do par $\text{Co}^{(II)}/\text{Co}^{(III)}$ e o segundo ao processo redox $\text{Fe}^{(II)}(\text{CN})_5\text{NO} / \text{Fe}^{(III)}(\text{CN})_5\text{NO}$ do complexo binuclear formado. Analogamente ao sistema SiCuNP, observou-se para o sistema SiCoNP uma sensibilidade para hidrazina em duas faixas de concentrações. A primeira faixa apresentou um limite de detecção de $6,63 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e a sensibilidade amperométrica de $3,84 \times 10^{-3} \text{ A / mol L}^{-1}$. Já para a segunda faixa apresentou um limite de detecção de $1,51 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e sensibilidade amperiométrica de $2,53 \times 10^{-5} \text{ A / mol L}^{-1}$ para hidrazina. .

De forma geral, o trabalho apresentou bons resultados tanto na caracterização dos materiais sintetizados quanto nos estudos e aplicações eletroanalíticas. Os

objetivos foram alcançados e foi possível demonstrar que as sílicas modificadas com o SiCuNP e SiCoNP podem ser utilizadas em estudos futuros, nas determinações de hidrazina e n-acetilcisteína em amostras reais tais como águas de caldeiras e fármacos além da possibilidade de monitoramento ambiental.

O uso destes eletrodos com pasta de grafite modificado com SiCuNP e SiCoNP, é vantajoso pelo fato de que os mesmos são de fácil confecção e permite que sua superfície seja rapidamente renovada. Esta característica é importante quando se quer executar efetivamente várias medidas em curto espaço de tempo, outra vantagem é a falta de necessidade de qualquer tratamento químico prévio, os mesmos são estáveis por 65 e 105 dias respectivamente e apresentam boa reprodutibilidade.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS.

A escassez de trabalhos empregando eletrodos de pasta de grafite modificados com sílica a base de nitroprussiato de metais de transição para aplicações eletroanalíticas, serve como estímulo para estudos futuros.

Os materiais SiCuNP e SiCoNP mostraram-se promissores para estudos futuros, visto a escassez de trabalhos com pentacianoferratos ligados na superfície de suportes inertes como sílica e aplicados como sensores em processos eletroanalíticos

A caracterização eletroquímica dos materiais foi restrita à técnica de voltametria cíclica devido às limitações do potenciostato (Microquímica MQPG-01) utilizado nos experimentos. Estudos mais detalhados com técnicas mais sensíveis aos processos eletródicos, como por exemplo, pulso diferencial, ondas quadradas, poderia fornecer com maior precisão informações sobre os processos que ocorrem na superfície dos eletrodos modificados com esses materiais, além de melhorar a sensibilidade e o limite de detecção, que são fatores imprescindíveis para se determinar concentrações a níveis de ppb de espécies biológicas eletroquimicamente ativas.

7 REFERÊNCIAS.

-
- ¹ ILLER, R. K. **The chemistry of sílica**. New York: John Willey and Sons, 1979. 326p.
- ² MANIAR, P.D.; NAVROTSK, Y. A. Energetics and structure of sol gel sílica. **Journal Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 120, p. 20 – 25, 1990.
- ³ AIROLDI, C.; DE FARIAS, R. F. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante de metais. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 496 – 503, 2000.
- ⁴ WOOD, D.L.; RABINOVICH, E. M. Study of Alkoxide Sílica Gels by Infrared Spectroscopy. *Appl. Spectr, New Jersey*, v. 43, p. 263 – 267, 1989.
- ⁵ MACQUARIE, D.J. **Organically modified hexagonal mesoporous sílicas. Clean synthesis of catalysts and the effect of high loading and non-catalytic second groups on catalytic activity of amine-derivatised materials.** **Green Chemistry**, Cambridge, v. 1, p.195 – 198, 1999.
- ⁶ QUIGNARD, F.; LECUYER, C.; BOUGAULT, C.; LEFEBRE, F.; CHOPLIN, A.; OLIVIER, D.; BASSET, J. M. Surface organometallic chemistry: synthesis and characterization of a tris(neopentyl)zirconium(iv) complexrafted to the surface of a partially dehydroxylated Sílica. **Inorganic Chemistry**, Easton, v.31, p. 928 – 930, 1992.
- ⁷ SANTOS, J. A. V. **Ancoramento e reatividade de compostos de rutênio em sílica gel funcionalizada.** 1997. 140 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.
- ⁸ DIAS FILHO, N. L.; POLITO, W. L.; GUSHIKEM, Y. Sorption and preconcentration of some heavy metals by 2 - mercaptobenzothiazole - clay. **Talanta**, Oxford, v.42, p. 1031-1036, 1995.

⁹ LYGIN, V.I. The structure of the silica surface and its modification by thermal-treatment. **Kinetics and Catalysis**, New York, v. 35, n. 4, p. 480 – 486, 1994.

¹⁰ DUTOIT, D.C.M; GÖBEL, U; SCHENEIDER, M; BAIKER, A. Titania – silica mixed oxides: Influence of sol – gel and Drying conditions on structural properties. **Journal Catalalysis**, New York, v.153, p. 165 – 176, 1995.

¹¹ KUBOTA, L.T. **Síntese e caracterização de algumas propriedades de óxido de titânio (IV) enxertado sobre a superfície de sílica gel**. 1992. 141 f. Tese (Doutorado)- Instituto de Química, Universidade de Campinas, Campinas, 1992.

¹² CORMA, A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. **Chemical Reviews**, Washington, v. 97, p. 2373 – 2419, 1997.

¹³ SALES, J.A.A.; PRADO, A.G.S.; AIROLDI, C. Interaction of divalent copper with two diaminealkyl hexagonal mesoporous silicas evaluated by adsorption and thermochemical data. **Surface Science**, New York, v. 590, p. 51-62, 2005.

¹⁴ PRADO, A.G.S.; FARIA, E.A.; SOUZADE, J.R.; TORRES, J.D. Ammonium complex of niobium as a precursor for the Hydrothermal preparation of cellulose acetate/Nb₂O₅ photocatalyst. **Journal of Molecular Catalysis . A: Chemical**, Amsterdam, v. 237, p. 115-119, 2005.

¹⁵ AIROLDI, C.; PRADO, A.G.S. The toxic effect on soil microbial activity caused by the free or immobilized pesticide diuron. **Thermochemica Acta**, Amsterdam, v. 394, p. 155-162, 2002.

-
- ¹⁶ AIROLDI, C.; SALES, J.A. Calorimetric investigation of metal ion adsorption on 3-glycidoxypropyltrimethylsiloxane + propane-1,3-diamine immobilized on silica gel. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, Estados Unidos, v. 427, n. 01, p. 77-83, 2005.
- ¹⁷ DIAS FILHO, N.L.; CARMO, D.R. Study of an organically modified clay: selective adsorption of heavy metal ions and voltammetric determination of mercury(II). **Talanta**, Oxford, v. 68, p. 919-927, 2006.
- ¹⁸ KUBOTA, L.T.; GOUEVA, F.; ANDRADE, A.N.; MILAGRES, B.G.; OLIVEIRA NETO, G. Electrochemical Sensor For NADH Based On Meldola's Blue Immobilized on Silica gel Modified With titanium Phosphate. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 41, n. 9, p. 1465-1469, 1996.
- ¹⁹ MILAGRES, B.G.; OLIVEIRA NETO, G.; KUBOTA, L.T. Immobilized Ferrocene And Glucose Oxidase On Titanium (IV) Oxide Grafted Onto A Silica Gel Surface And Its Application As An Amperometric Glucose Biosensor. *Electroanal*, Germany, v. 8, n. 5, p. 489-493, 1996.
- ²⁰ DIAS FILHO, N.L.; CAETANO, L.; CARMO, D.R.; ROSA, A.H. Preparation of a silica gel modified with 2-Amino-1, 3, 4-thiadiazole for adsorption of metal ions and electroanalytical application. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 17, n. 3, p. 473-481, 2006.
- ²¹ PU, Q.S.; SUN, Q.Y.; HU, Z.; SU, Z.X. Application of 2-mercaptobenzothiazole-modified silica gel to on-line preconcentration and separation of silver for its atomic absorption spectrometric determination, **Analyst.**, London, v. **123**, p. 239–244, 1998.
- ²² MAHMOUD, M.E.; Silica gel-immobilized Eriochrome black-T as a potential solid phase extractor for zinc (II) and magnesium (II) from calcium (II). **Talanta**, Oxford, v. 45, p. 309 – 315, 1997.

²³ POOLE, C.F.; POOLE, S.K. Recent advances in chromatography. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 219, p. 109 – 145, 1989.

²⁴ KROKHIM, O.V.; SVINTSOVA, N.V.; OBREZKOV, O.N.; SHPINGUN, O.A. Modified silica gel for the determination of anions by single-column ion chromatography. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 52, n. 11, p. 1066 – 1668, 1997.

²⁵ KEPP, D.R.; SIDELMANN, U.G.; TJORNELUND, J.; HANSEN, S.H.; Simultaneous quantitative determination of the major phase I and II metabolites of ibuprofen in biological fluids by high-performance liquid chromatography on dynamically modified sílica. **Journal of Chromatography, B**, Amsterdam, v. 696, p. 235 – 241, 1997.

²⁶ PEIXOTO, C.R.M. Imobilização e estudos eletroquímicos dos complexos co(sepulcrato)³⁺ e de sílica gel modificada. 1996. 101 f. Tese (Doutorado)- Instituto de Química Unicamp, Universidade de Campinas, Campinas, 1996.

²⁷ CARMO, D.R. The cyanide photoisomerization in zinc hexacyanoferrate(II) supported on titanium dioxide-silica gel composite: a matrix effect . *Journal of Coordination Chemistry*, New York, v. 54, p. 455-468, 2001.

²⁸ CARMO, D.R.; GUSHIKEM, Y.; FRANCO, D. W. Spectroscopic and electrochemical properties of [(CN)₅Ru(CN)Ru(NH₃)₅]- anchored on thin film of ti(iv) oxide dispersed on the silica gel surface. In: BLITZ, J.P.; LITTLE, C.B. (Org.). **Fundamental and applied aspects of chemically modified surfaces**. 235.ed. New York: The Royal Society of Chemistry (RSC), 1999. p.325-332.

²⁹ CARMO, D.R.; SILVA, R.M.; STRADIOTTO, N.R. Electrocatalytic and voltammetric determination of sulfhydryl compounds through iron nitroprusside modified graphite paste electrode. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 14, n. 4, p. 616-620, 2003.

-
- ³⁰ CARMO, D.R.; SILVA, R.M.; STRADIOTTO, N.R. Electrochemical behaviour of copper nitroprusside generated in situ onto the graphite paste electrode surface, and its application in determination of n-acetylcysteine. **Portugaliae Electrochimica Acta**, Aveiro, v. 23, n. 4, p. 457-470, 2005.
- ³¹ CARAPUÇA, H.M.; FILIPE, O.M.S.; SIMÃO, J.E.J.; FOGG, A.G. Electrochemical studies of nitroprusside in the presence of copper^(II): formation of Cu^(I) reduced nitroprusside species. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 480, p. 84 – 93, 2000.
- ³² SANTOS, L.C. **Caracterização das reações do nitroprussiato de sódio com tióis e oxihemoglobina**. 2003. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade de Campinas, 2003, Campinas, 2003.
- ³³ SHISHIDO, S.M. **Decomposição do nitroprussiato de sódio e da s-nitroso-L-cisteína em matrizes de água e de poli(etileno glicol)**. 1998. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.
- ³⁴ KOLTHOFF, I.M.; TOREN, P.E. Polarography Of Nitroprusside. Equilibrium Constant Of The Reaction Between Nitroprusside and Hydroxyl Ions. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 75, p. 1197-1201, 1953.
- ³⁵ SWINEHART, J.H. The Nitroprusside Ion. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v.2, p. 385-402, 1967.
- ³⁶ MASEK, J.; MASLOVA, E. The Nitroprusside Ion reduction products. **Collection of Czechoslovak Chemical Communications**, Praha, v. 39, n. 8, p. 2141-2161, 1974.

-
- ³⁷ CARMO, D.R.; SILVA, R.M.; STRADIOTTO, N. R. Electrocatalysis and determination of ascorbic acid through graphite paste electrode modified with iron nitroprusside. **Portugaliae Electrochimica Acta**, Aveiro, v. 22, n. 2, p. 71-79, 2004.
- ³⁸ SVANCARA, I.; WALCARIUS, A.; KALCHER, K.; VYTRAS, K.; Carbon paste electrodes in the new millennium. **Central European Journal of Public Health**, Prague, v.7, n.4, p.598–656, 2009.
- ³⁹ CONCEIÇÃO, C.D.C. **Construção e aplicação analítica de eletrodos de pasta de carbono modificada com ftalocianina de cobalto para determinação de analitos de interesse**. 2004. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
- ⁴⁰ FUJIWARA, S.T. **Filme fino do polieletrólito cloreto de 3-n-propilpiridínio silsexquiosano sobre SiO₂/Al₂O₃: preparação, caracterização e aplicação**. 2002. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
- ⁴¹ BRETT C.M.A.; BRETT, A.M.O. **Electroanalysis**. Oxford: Chemistry Primer, 1998. (Oxford Science Publications, 64).
- ⁴² SKOOG, A.D.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de análise instrumental**. 5.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- ⁴³ BRUGNERA, M.F.; SANTOS, D.P.; ZANONI, M.V.B. Eletrodo modificado com filme de poli aminoácido para determinação de hidrazina em água de caldeira; **Eclética Química**, São Paulo, v. 31, n. 4, p. 63 – 68, 2006.
- ⁴⁴ YANG, C.C.; KUMAR, A.S.; KUO, M.C.; CHIEN, S.H.; ZEN, S.M. Copper–palladium alloy nanoparticle plated electrodes for the electrocatalytic determination of hydrazine. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 554, p. 66 – 73, 2005.

⁴⁵ AMLATHE, S.; GUPTA, V.K. Spectrophotometric determination of trace amounts of hydrazine in polluted water. **Analyst**, London, v. 113, p.1481–1483, 1988.

⁴⁶ VERNOT, E.H.; MACEWEN, J.D.; BRUNER, R.H. Long-term inhalation toxicity of hydrazine. **Fundamental and Applied Toxicology** , Akron, v. 5, p.1050–1064, 1985.

⁴⁷ HARADA, D.; NAITO, S.; KAWAUCHI, Y.; ISHIKAWA, K.; KOSHITANI, O.; HIRAOKA, I.; OTAGIR, M. Determination of reduced, protein-unbound, and total concentrations of n-acetyl-L-cysteine and l-cysteine in rat plasma by postcolumn ligand substitution high-performance liquid chromatography **Analytical Biochemistry**, New York, v. 290, p.251–259, 2001.

⁴⁸ SUAREZ, W. T. **Desenvolvimento de processos analíticos para a determinação de n-acetilcisteína em produtos farmacêuticos**. 2005. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

⁴⁹ KAYA, K.; OG, M.; AKAR, A.R.; DURDU, S.; ASLAN, A.; ERTURK, S.; TAS, R.; OZYURDA, U. The effect of sodium nitroprusside infusion on renal function during reperfusion period in patients undergoing coronary artery bypass grafting: a prospective randomized clinical trial. **European Journal of Cardio-Thoracic Surgery, Berlin**, v. 31, p. 290 – 297, 2007.

⁵⁰ GONG, C.; CHIU, Y.; LIN, N.; CHENG, C.; LI H.; KUO, J. Regulation of common carotid arterial blood flow by nitrergic neurons in the medulla of cats. **European Journal of Pharmacology**, Amsterdam, v. 556, p. 84 – 88, 2007.

⁵¹ YANG, S.; LOU, Y.; Sodium nitroprusside decreased leukotriene C4 generation by inhibiting leukotriene C4 synthase expression and activity in hepatic ischemia-reperfusion injured ratsbiochem. **Pharmacolyst**, Berlin, v. 73, p. 724 – 735, 2007.

-
- ⁵² SASAKI, T.; YOSHIDA, K.; KONDO, H.; OHMORI, H.; KUNIYASU, H.; Heme oxygenase-1 accelerates protumoral effects of nitric oxide in cancer cells. **Virchows Archiv**, Berlin, v. 446, p. 525 – 531, 2005.
- ⁵³ STOCHE, R.M. ; GARCIA, L.V. ; REIS, M.P. ; MIRANDA JUNIOR, O. Clonidina por via venosa na técnica de hipotensão arterial induzida para timpanoplastia. **Revista Brasileira de Anestesiologia**, Rio de Janeiro, v. 53, n.4, p. 457-466, 2003.
- ⁵⁴ CARMO, D.R.; SILVA, R.M.; STRADIOTTO, N.R. Estudo eletroquímico de Fe[Fe(CN)₅NO] em pasta de carbono. **Eclética Química**, São Paulo, v. 27, p. 197-210, 2002.
- ⁵⁵ BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. **Electrochemical methods**. New York: Wiley, 1980. 196p.
- ⁵⁶ RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, São Paulo, v.27, n.5, p. 771-780, 2004.
- ⁵⁷ GOSSER Jr, D. K. Cyclic Voltametry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms, p. 153, Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, New York, 1993.
- ⁵⁸ CARAVAJAL, G.S. et al. Structural characterization of (3 – aminopropyl) triethoxysilane modified silicas by silicon – 29 and Carbon – 13 Nuclear Magnetic Resonance. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 60, n. 17, p. 1776 – 1786, 1988.
- ⁵⁹ YANG, J.J.; EL-NAHHAL, I.S.; MACIEL, G.E. Synthesis and solid-state NMR structural characterization of polysiloxane-immobilized amine ligands and their metal complexes. **Journal of Non Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 209, n.1/2, p. 19 – 39, 1997.

⁶⁰ FULCHER, C. et al. Synthetic aspects of the characterization of some silica – bound complexing agents. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 129, n. 1, p. 29 – 47, 1981.

⁶¹ GOMEZ, A.; RODRIGUEZ HERNANDEZ, J.; REGUERA, E. Unique coordination in metal nitroprussides: The structure of $\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$. **Journal of Chemical Crystallography**, New York, v. 34, n.12, p.30-42, 2004.

⁶² ENGEL, D ; GRABNER, E.W. Copper hexacyanoferrate – modified glassy carbon: A novel type of potassium-selective electrode. **Berichte / Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie**, Weinheim, v.89, p.982-986, 1985.

⁶³ RAZMI-NERBIN, H.; POURNAGHI-AZAR M.H. Nickel pentacyanonitrosylferrate film modified aluminum electrode for electrocatalytic oxidation of hidrazine. **Journal Solid State Electrochem**, v. 6, p.126–133, 2002.

⁶⁴ RALPH , T.R.; HITCHMAN, M.L.; MILLINGTON, J.P.; WALSH, F.C. The electrochemistry of l-cystine and l-cysteine: thermodynamic and kinetic studies. **Journal of Electroanalytical Chemistry, Amsterdam**, v. 375, p. 1-15, 1994.

⁶⁵ POURNAGHI-AZAR, M. H.; SABZI, R.; Electrochemical characteristics of a cobalt pentacyanonitrosylferrate film on a modified glassy carbon electrode and its catalytic effect on the electrooxidation of hydrazine. **Journal of Electroanalytical Chemistry, Amsterdam**, v, 543, p. 115-/125, 2003.