



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de Ilha Solteira

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**Materiais porosos inorganofuncionalizados com Ti(IV) e
Zr(IV) para aplicações eletroanalíticas**

MAIARA DE SOUZA MAGOSSÍ

Ilha Solteira - SP

Agosto/2019



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de Ilha Solteira

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**Materiais porosos inorganofuncionalizados com Ti(IV) e
Zr(IV) para aplicações eletroanalíticas**

MAIARA DE SOUZA MAGOSSÍ

Orientador: Prof. Dr. Devaney Ribeiro do Carmo

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia –
UNESP – Campus de Ilha Solteira, para obtenção
do título de Doutor em Ciência dos Materiais.
Área de conhecimento: Química dos Materiais

Ilha Solteira - SP

Agosto/2019

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

Magossi, Maiara de Souza.

M211m Materiais porosos inorganofuncionalizados com Ti(IV) e Zr(IV) para aplicações eletroanalíticas. / Maiara de Souza Magossi. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2019

156 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química dos Materiais, 2019

Orientador: Devaney Ribeiro do Carmo

Inclui bibliografia

1. Sílica mesoporosa. 2. Zeólita. 3. Hexacianoferrato de Níquel. 4. Voltametria cíclica. 5. Eletro-oxidação catalítica.



João Josué Barbosa

Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

Diretor Técnico

CRB 8-5642

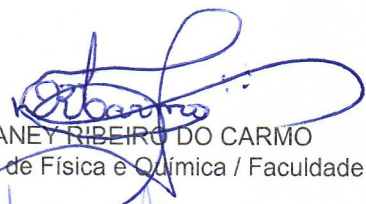
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Materiais porosos inorganofuncionalizados com Ti(IV) e Zr(IV) para aplicações eletroanalíticas

AUTORA: MAIARA DE SOUZA MAGOSSÍ

ORIENTADOR: DEVANEY RIBEIRO DO CARMO

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: Química dos Materiais pela Comissão Examinadora:



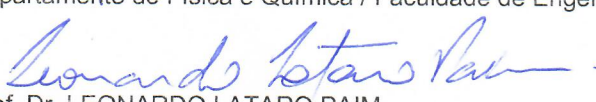
Prof. Dr. DEVANEY RIBEIRO DO CARMO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



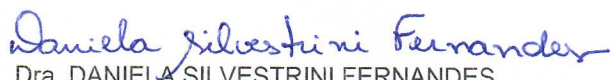
Prof. Dr. RENATO GRILLO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Prof. Dr. LEONARDO LATARO PAIM
Departamento de Engenharia de Energia / UNESP - Campus Experimental de Rosana



Dra. DANIELA SILVESTRINI FERNANDES
Departamento de Química / Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP

Ilha Solteira, 16 de agosto de 2019

Aos meus pais, Antonio e Denilva e às minhas irmãs Mariana e Marcela, por estarem sempre ao meu lado me dando forças pra continuar, pelo amor, carinho e principalmente pelas suas orações.

Ao meu noivo Vitor, por ter me dado força nos momentos difíceis, pelo amor e carinho, pela compreensão e paciência que teve comigo durante essa fase da minha vida.

Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

A Deus pela minha vida, por estar presente em todos os momentos, me abençoando, protegendo e me concedendo paciência, sabedoria, discernimento e principalmente forças para superar todas as dificuldades que passei nessa fase da minha vida.

Aos meus pais Antonio e Denilva, e às minhas irmãs Mariana e Marcela, pelas orações, conselhos, amor, carinho, apoio, compreensão, otimismo que tiveram comigo nessa etapa de minha vida, sem eles acredito que não conseguiria superar os desafios encontrados.

Ao meu orientador Prof. Dr. Devaney Ribeiro do Carmo pela oportunidade concedida, dedicação, paciência, e pelos ensinamentos transmitidos durante esse período.

Ao meu noivo Vitor pela paciência, pelo amor, carinho, incentivo e principalmente pela compreensão e por sempre me ouvir nos momentos de desânimo.

Ao Grupo de Analítica e Materiais Nanoestruturados: Bianca, Denys e em especial Mariana e o Vitor por todo apoio, amizade, conselhos, pelos conhecimentos compartilhados e pelas inúmeras conversas e risadas.

Às minhas amigas Vanessa, Kely, Tayla e Dani que são ex-integrantes do grupo, obrigada pela amizade, conversas, apoio, conselhos, ensinamentos e principalmente pelos bons momentos de descontração e diversão que passamos juntas.

Aos meus amigos do departamento e integrantes do grupo “deselegância”, obrigada pela amizade, ajuda, risadas e por todos os momentos de diversão e descontração durante essa fase da minha vida.

Aos professores e funcionários do Departamento de Física e Química da UNESP Campus de Ilha Solteira pela contribuição na realização desse projeto e no crescimento profissional.

Aos colaboradores e professores Dr. Eudes, Dr. Luiz Francisco, Saulo e Élton, que contribuíram na execução de diversas análises.

Ao colaborador e professor Dr. Fábio S. de Vicente do Departamento de Física - UNESP/IGCE, Campus Rio Claro pelas análises de área superficial e porosidade.

Ao Instituto de Química da UNESP Campus de Araraquara.

Ao LabMEV – FCT/UNESP Campus de Presidente Prudente pela utilização do EDX.

RESUMO

O presente trabalho descreve a preparação de materiais porosos (MCM-41 e Zeólita FAU) inorganofuncionalizados com Titânio e Zircônio e subsequente modificação química com hexacianoferrato de níquel. Os materiais preparados foram caracterizados empregando diferentes técnicas: Espectroscopia na Região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), Análise Termogravimétrica (TGA), Porosidade e Área superficial. Após a obtenção dos materiais (MTiNiH, MZrNiH, ZTiNiH e ZZrNiH), realizou-se um estudo sistemático sobre o comportamento voltamétrico desses materiais, empregando a técnica de Voltametria Cíclica (VC) e eletrodos de pasta de grafite. O voltamograma cíclico dos materiais MTiNiH e ZTiNiH exibiram um par redox bem definido com $E^{\theta} = 0,49$ V e os eletrodos de pasta de grafite modificados com MZrNiH e ZZrNiH exibiram um par redox com $E^{\theta} = 0,50$ V, atribuídos ao processo $Fe^{(II)}/Fe^{(III)}$ em presença de níquel (II). Os eletrodos de pasta de grafite modificados com os materiais citados anteriormente mostraram-se sensíveis a concentrações de isoniazida e sulfito, sendo que apresentaram melhores desempenhos na eletro-oxidação catalítica da isoniazida. Após os testes de eletro-oxidação catalítica dessas substâncias, realizou-se uma investigação da influência dos principais interferentes, de forma que a interferência observada não se mostrou significativa para a isoniazida. Avaliou-se também a recuperação destas substâncias a partir de amostras de água da torneira e urina sintética. Para a eletro-oxidação catalítica da isoniazida, o eletrodo de pasta de grafite modificado com MTiNiH apresentou resposta linear com concentração em um intervalo de $2,0 \times 10^{-5}$ a $5,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de isoniazida com limite de detecção de $6,12 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹. Já o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZTiNiH apresentou resposta linear com concentração em um intervalo de $4,0 \times 10^{-5}$ a $7,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de isoniazida com limite de detecção de $4,9 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. Os materiais MTiNiH e ZTiNiH, se destacaram por apresentarem bons limites de detecção, excelente sensibilidade amperométrica e eficiência na recuperação em amostras reais. Desta maneira, os materiais MTiNiH e ZTiNiH são potenciais candidatos para a construção de sensores eletroquímicos na detecção de isoniazida.

Palavras-chave: Sílica mesoporosa. Zeólita. Hexacianoferrato de níquel. Voltametria Cíclica. Eletro-oxidação Catalítica.

ABSTRACT

The present work describes the preparation of porous materials (MCM-41 and FAU Zeolite) inorganofunctionalized with Titanium and Zirconium and subsequent chemical modification with nickel hexacyanoferrate. The prepared materials were characterized using different techniques: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Nuclear Magnetic Resonance (NMR), X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX), Thermogravimetric Analysis (TGA), Porosity and Surface Area. After obtaining the materials (MTiNiH, MZrNiH, ZTiNiH and ZZrNiH), a systematic study on the voltammetric behavior of these materials was performed using the Cyclic Voltammetry technique (CV) and modified graphite paste electrodes. The cyclic voltammogram of the MTiNiH and ZTiNiH materials exhibited a well-defined redox pair with $E^{\theta'} = 0.49$ V whereas the MZrNiH and ZZrNiH modified graphite paste electrodes exhibited a redox pair with $E^{\theta'} = 0.50$ V, all of them being assigned to the redox process $Fe^{(II)}/Fe^{(III)}$ in the presence of nickel (II). The graphite paste electrodes modified with the aforementioned materials were sensitive to isoniazid and sulfite concentrations, and showed greater performance in the catalytic electro-oxidation of isoniazid. After the catalytic electro-oxidation tests of these substances, the influence of the main interferents was investigated and so the observed interference was not significant for isoniazid. Recovery of these substances from tap water and synthetic urine samples was also evaluated. For the catalytic electro-oxidation of isoniazid, the MTiNiH-modified graphite paste electrode showed linear response with concentration in a range of 2.0×10^{-5} to 5.0×10^{-4} mol L⁻¹ isoniazid with detection limit of 6.12×10^{-6} mol L⁻¹. The ZTiNiH-modified graphite paste electrode presented linear response with concentration in a range of 4.0×10^{-5} to 7.0×10^{-4} mol L⁻¹ isoniazid with detection limit of 4.9×10^{-5} mol L⁻¹. The MTiNiH and ZTiNiH materials stood out for their great detection limit, excellent amperometric sensitivity and recovery efficiency in real samples. Thus, MTiNiH and ZTiNiH materials are potential candidates for the construction of electrochemical sensors for isoniazid detection.

Keywords: Mesoporous silica. Zeolite. Nickel hexacyanoferrate. Cyclic voltammetry. Catalytic electro-oxidation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema representativo dos diferentes tipos de MCM.	27
Figura 2 - Possíveis etapas da formação da sílica mesoporosa.	28
Figura 3 - Diferentes estruturas zeolíticas a partir de unidades de construção primária do tipo TO_4	29
Figura 4 – Esquema ilustrativo das unidades básicas na estrutura de zeólitas e o cátion (M^+) compensando a carga negativa gerada ao redor do átomo de Al.....	30
Figura 5 - Estrutura da Zeólita Faujasita.	31
Figura 6 - Esquema mostrando a estrutura cristalina do hexacianoferrato (III) de cobre (II) e a difusão do íon metálico M^+ (o M^+ representado na figura pode ser K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ dependendo do eletrólito de suporte utilizado).....	32
Figura 7 - Voltamograma cíclico reversível obtido por voltametria cíclica, onde Ox representa a espécie oxidada, Red a espécie reduzida e ne^- o número de elétrons envolvidos.	34
Figura 8 - Estrutura da Isoniazida.	36
Figura 9 - Estrutura do Sulfito de Sódio.....	37
Figura 10 - Tipos de isotermas de adsorção.	45
Figura 11 - Tipos de histereses.....	46
Figura 12 - Esquema representativo de uma célula eletroquímica contendo três eletrodos: (A) Contra eletrodo ou eletrodo auxiliar; (B) Eletrodo de referência e (C) Eletrodo de trabalho.	47
Figura 13 - Espectro vibracional na região do infravermelho: (A) MCM-41; (B) MTi e (C) MZr.....	52
Figura 14 - Espectro de RMN no estado sólido de ^{29}Si para (A) MCM-41e (B) MTi.....	53
Figura 15 - Espectro de RMN no estado sólido de ^{13}C para MTi.....	54
Figura 16 - Difratoograma de raios-X do MCM-41, MTi e MZr.....	55
Figura 17 - Imagens da MEV com aumento de 50.000X: (A) MCM-41; (B) MTi e (C) MZr.	56
Figura 18 - Espectros de EDX: (A) MCM-41, (B) MTi e (C) MZr.	57
Figura 19 - Termograma do: (A) MCM-41; (B) MTi e (C) MZr, ambos em atmosfera de N_2	58

Figura 20- Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio (A) MCM-41, (B) MTi e (C) MZr.	59
Figura 21- Gráficos de distribuição de tamanho dos poros: (A) MCM-41, (B) MTi e (C) MZr.	59
Figura 22 - Espectro vibracional na região do infravermelho: (A) Hexacianoferrato (III) de potássio, (B) MTiNiH e (C) MZrNiH.	61
Figura 23- Imagens da MEV com aumento de 20.000X do: (A) MTiNiH e (B) MZrNiH....	62
Figura 24- Espectros de EDX do (A) MTiNiH e (B) MZrNiH.....	63
Figura 25 - Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificado com: (A) MTiNiH e (B) MZrNiH (20% m/m; KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	64
Figura 26- Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com MTiNiH em diferentes eletrólitos: (20 % m/m; 1,0 mol L ⁻¹ ; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$). (A) KCl; NaCl e NH ₄ Cl; (B) NaNO ₃ ; KNO ₃ e NH ₄ NO ₃	65
Figura 27 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com MZrNiH em diferentes eletrólitos (20 % m/m; 1,0 mol L ⁻¹ ; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$). (A) KCl; NaCl e NH ₄ Cl; (B) NaNO ₃ ; KNO ₃ e NH ₄ NO ₃	66
Figura 28 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: (A) MTiNiH e (B) MZrNiH em diferentes concentrações de KCl (20% m/m; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	68
Figura 29 - Potencial médio (E^0) da pasta de grafite modificada com: (A) MTiNiH e (B) MZrNiH em função do log da concentração de KCl (20% m/m; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	70
Figura 30 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: (A) MTiNiH e (B) MZrNiH em diferentes valores de pH (3,0 a 8,0); (20% m/m; KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	71
Figura 31 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: (A) MTiNiH e (B) MZrNiH em diferentes velocidades de varredura (20% m/m; KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0).	73
Figura 32 - Dependência da intensidade de corrente do pico anódico com a velocidade de varredura para (A) MTiNiH e (B) MZrNiH.	74
Figura 33 - Voltamogramas cíclicos do: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite na presença de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de isoniazida, (C) eletrodo de pasta de grafite modificado com MTiNiH na ausência de isoniazida e (D) eletrodo de pasta de grafite modificado com MTiNiH na presença de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de isoniazida (20% m/m; KCl, 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	76
Figura 34 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com MTiNiH na presença de diferentes concentrações de isoniazida ($2,0 \times 10^{-5}$ a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$); (20% m/m; KCl; 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mVs}^{-1}$).	77

- Figura 35** - Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de isoniazida empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com MTiNiH (20% m/m; KCl; 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$). 77
- Figura 36** - Voltamogramas cíclicos do: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite na presença de $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de isoniazida, (C) eletrodo de pasta de grafite modificado com MZrNiH na ausência de isoniazida e (D) eletrodo de pasta de grafite modificado com MZrNiH na presença de $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de isoniazida (20% m/m; KCl, 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$). 78
- Figura 37** - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com MZrNiH na presença de diferentes concentrações de isoniazida ($3,0 \times 10^{-5}$ a $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$); (20% m/m; KCl; 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$). 79
- Figura 38** - Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de isoniazida empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com MZrNiH (20% m/m; KCl; 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$). 79
- Figura 39** - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com MTiNiH na presença de diferentes concentrações de uma solução mista contendo ácido ascórbico, dopamina e sacarose na presença de $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ de isoniazida (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$). 81
- Figura 40** - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com MZrNiH na presença de diferentes concentrações de uma solução mista contendo ácido ascórbico, dopamina e sacarose na presença de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de isoniazida (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$). 81
- Figura 41** - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com MTiNiH na presença de diferentes concentrações da solução padrão de isoniazida (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$). 83
- Figura 42** - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com MZrNiH na presença de diferentes concentrações da solução padrão de isoniazida (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$). 84
- Figura 43** - Curva analítica da aplicação do método de adição e recuperação de isoniazida em amostras de urina sintética empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com: (A) MTiNiH e (B) MZrNiH (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0). 85
- Figura 44** - Voltamogramas cíclicos do: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite na presença de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfito, (C) eletrodo de pasta de grafite modificado com MTiNiH na ausência de sulfito e (D) eletrodo de pasta de grafite modificado com MTiNiH na presença de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfito (20% m/m; KCl, 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$). 87
- Figura 45** - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com MTiNiH na presença de diferentes concentrações de sulfito ($5,0 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$); (20% m/m; KCl; 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$). 88

Figura 46 - Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de sulfuro empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com MTiNiH (20% m/m; KCl; 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	88
Figura 47 - Voltamogramas cíclicos do: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite na presença de $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfito, (C) eletrodo de pasta de grafite modificado com MZrNiH na ausência de sulfito e (D) eletrodo de pasta de grafite modificado com MZrNiH na presença de $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfito (20% m/m; KCl, 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	89
Figura 48 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com MZrNiH na presença de diferentes concentrações de sulfito ($5,0 \times 10^{-4}$ a $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$); (20% m/m; KCl; 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	90
Figura 49 - Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de sulfito empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com MZrNiH (20% m/m; KCl; 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	90
Figura 50 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com MTiNiH na presença de diferentes concentrações de uma solução mista contendo ácido ascórbico, ácido cítrico e glicose na presença de $500 \mu\text{mol L}^{-1}$ de sulfito (20% m/m; KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	92
Figura 51 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com MZrNiH na presença de diferentes concentrações de uma solução mista contendo ácido ascórbico, ácido cítrico e glicose na presença de $500 \mu\text{mol L}^{-1}$ de sulfito (20% m/m; KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	92
Figura 52 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com MTiNiH na presença de diferentes concentrações da solução padrão de sulfito (20% m/m; KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	94
Figura 53 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com MZrNiH na presença de diferentes concentrações da solução padrão de sulfito (20% m/m; KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	95
Figura 54 - Curva analítica da aplicação do método de adição e recuperação de sulfito em amostras de água da torneira empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com: (A) MTiNiH e (B) MZrNiH (20% m/m; KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0).	95
Figura 55 - Espectro vibracional na região do infravermelho: (A) Zeólita FAU; (B) ZTi e (C) ZZr.	98
Figura 56 - Espectro de RMN no estado sólido de ²⁹ Si para (A) Zeólita e (B) ZTi.	99
Figura 57 - Espectro de RMN no estado sólido de ²⁷ Al para (A) Zeólita e (B) ZTi.	100
Figura 58 - Difrátograma de raios-X: Zeólita FAU, ZTi e ZZr.	101
Figura 59 - Imagens da MEV com aumento de 20.000X: (A) Zeólita FAU; (B) ZTi e (C) ZZr.	101

Figura 60 - Espectros de EDX: (A) Zeólita FAU, (B) ZTi e (C) ZZr.	103
Figura 61 - Termograma do: (A) Zeólita FAU; (B) ZTi e (C) ZZr, ambos em atmosfera de N ₂	104
Figura 62 - Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio (A) Zeólita, (B) ZTi e (C) ZZr.	105
Figura 63 - Gráficos de distribuição de tamanho dos poros: (A) Zeólita, (B) ZTi e (C) ZZr.	105
Figura 64 - Espectro vibracional na região do infravermelho: (A) Hexacianoferrato (III) de potássio, (B) ZTiNiH e (C) ZZrNiH.	107
Figura 65 - Imagens da MEV com aumento de 20.000X do: (A) ZTiNiH e (B) ZZrNiH. ...	108
Figura 66 - Espectros de EDX: (A) ZTiNiH e (B) ZZrNiH.	108
Figura 67 - Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificado com: (A) ZTiNiH e (B) ZZrNiH (20% m/m; KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	109
Figura 68 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com ZTiNiH em diferentes eletrólitos: (20 % m/m; 1,0 mol L ⁻¹ ; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$). (A) KCl; NaCl e NH ₄ Cl; (B) NaNO ₃ ; KNO ₃ e NH ₄ NO ₃	110
Figura 69 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com ZZrNiH em diferentes eletrólitos (20 % m/m; 1,0 mol L ⁻¹ ; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$). (A) KCl; NaCl e NH ₄ Cl; (B) NaNO ₃ ; KNO ₃ e NH ₄ NO ₃	111
Figura 70 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: (A) ZTiNiH e (B) ZZrNiH em diferentes concentrações de KCl (20% m/m; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	113
Figura 71 - Potencial médio (E^0) da pasta de grafite modificada com: (A) ZTiNiH e (B) ZZrNiH em função do log da concentração de KCl (20% m/m; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	115
Figura 72 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: (A) ZTiNiH e (B) ZZrNiH em diferentes valores de pH (3,0 a 8,0); (20% m/m; KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	116
Figura 73 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: (A) ZTiNiH e (B) ZZrNiH em diferentes velocidades de varredura (20% m/m; KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0).	118
Figura 74 - Dependência da intensidade de corrente do pico anódico com a velocidade de varredura para (A) ZTiNiH e (B) ZZrNiH.	119
Figura 75 - Voltamogramas cíclicos do: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite na presença de $7,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de isoniazida, (C) eletrodo de pasta de grafite modificado com ZTiNiH na ausência de isoniazida e (D) eletrodo de pasta de grafite modificado com ZTiNiH na presença de $7,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de isoniazida (20% m/m; KCl, 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	121

- Figura 76** - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZTiNiH na presença de diferentes concentrações de isoniazida ($4,0 \times 10^{-5}$ a $7,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹); (20% m/m; KCl; 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20$ mVs⁻¹). 122
- Figura 77** - Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de isoniazida empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZTiNiH (20% m/m; KCl; 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s⁻¹). 122
- Figura 78** - Voltamogramas cíclicos do: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite na presença de $3,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de isoniazida, (C) eletrodo de pasta de grafite modificado com ZZrNiH na ausência de isoniazida e (D) eletrodo de pasta de grafite modificado com ZZrNiH na presença de $3,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de isoniazida (20% m/m; KCl, 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s⁻¹). 123
- Figura 79** - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZZrNiH na presença de diferentes concentrações de isoniazida ($1,0 \times 10^{-5}$ a $3,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹); (20% m/m; KCl; 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20$ mVs⁻¹). 124
- Figura 80** - Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de isoniazida empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZZrNiH (20% m/m; KCl; 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s⁻¹). 124
- Figura 81** - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZTiNiH na presença de diferentes concentrações de uma solução mista contendo ácido ascórbico, dopamina e sacarose na presença de 100 μ mol L⁻¹ de isoniazida (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s⁻¹). 126
- Figura 82** - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZZrNiH na presença de diferentes concentrações de uma solução mista contendo ácido ascórbico, dopamina e sacarose na presença de 10 μ mol L⁻¹ de isoniazida (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s⁻¹). 127
- Figura 83** - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZTiNiH na presença de diferentes concentrações da solução padrão de isoniazida (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s⁻¹). 129
- Figura 84** - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZZrNiH na presença de diferentes concentrações da solução padrão de isoniazida (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s⁻¹). 129
- Figura 85** - Curva analítica da aplicação do método de adição e recuperação de isoniazida em amostras de urina sintética empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com: (A) ZTiNiH e (B) ZZrNiH (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0). 130
- Figura 86** - Voltamogramas cíclicos do: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite na presença de $3,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de sulfito, (C) eletrodo de pasta de grafite modificado com ZTiNiH na ausência de sulfito e (D) eletrodo de pasta de grafite modificado com ZTiNiH na presença de $3,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de sulfito (20% m/m; KCl, 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s⁻¹). 132

- Figura 87** - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZTiNiH na presença de diferentes concentrações de sulfito ($7,0 \times 10^{-4}$ a $3,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹); (20% m/m; KCl; 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20$ mVs⁻¹). 133
- Figura 88** - Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de sulfito empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZTiNiH (20% m/m; KCl; 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s⁻¹). 133
- Figura 89** - Voltamogramas cíclicos do: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite na presença de $3,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de sulfito, (C) eletrodo de pasta de grafite modificado com ZZrNiH na ausência de sulfito e (D) eletrodo de pasta de grafite modificado com ZZrNiH na presença de $3,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de sulfito (20% m/m; KCl, 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s⁻¹). 134
- Figura 90** - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZZrNiH na presença de diferentes concentrações de sulfito ($8,0 \times 10^{-4}$ a $3,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹); (20% m/m; KCl; 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20$ mVs⁻¹). 135
- Figura 91** - Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de sulfito empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZZrNiH (20% m/m; KCl; 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s⁻¹). 135
- Figura 92** - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZTiNiH na presença de diferentes concentrações de uma solução mista contendo ácido ascórbico, ácido cítrico e glicose na presença de 700 μ mol L⁻¹ de sulfito (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s⁻¹). 137
- Figura 93** - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZZrNiH na presença de diferentes concentrações de uma solução mista contendo contendo ácido ascórbico, ácido cítrico e glicose na presença de 800 μ mol L⁻¹ de sulfito (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s⁻¹). 138
- Figura 94** - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZTiNiH na presença de diferentes concentrações da solução padrão de sulfito (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s⁻¹). 140
- Figura 95** - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZZrNiH na presença de diferentes concentrações da solução padrão de sulfito (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s⁻¹). 140
- Figura 96** - Curva analítica da aplicação do método de adição e recuperação de sulfito em amostras de água da torneira empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com: (A) ZTiNiH e (B) ZZrNiH (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0). 141

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Diâmetro de poro segundo a IUPAC.	26
Tabela 2 – Parâmetros da análise de superfície dos materiais MCM-41, MTi e MZr.	60
Tabela 3 - Principais parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com MTiNiH em diferentes eletrólitos (20% m/m; 1,0 mol L ⁻¹ ; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	67
Tabela 4 - Principais parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com MZrNiH em diferentes eletrólitos (20% m/m; 1,0 mol L ⁻¹ ; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	67
Tabela 5 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com MTiNiH em diferentes concentrações de KCl. (20% m/m; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	69
Tabela 6 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com MZrNiH em diferentes concentrações de KCl. (20% m/m; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	69
Tabela 7 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com MTiNiH em diferentes concentrações hidrogeniônicas (20% m/m; KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	72
Tabela 8 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com MZrNiH em diferentes concentrações hidrogeniônicas (20% m/m; KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	72
Tabela 9 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com MTiNiH em diferentes velocidades de varredura (20% m/m; KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0).	74
Tabela 10 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com MZrNiH em diferentes velocidades de varredura (20% m/m; KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0).	75
Tabela 11 - Interferência de ácido ascórbico, dopamina e sacarose na presença de 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de isoniazida utilizando-se o eletrodo de pasta de grafite modificado com MTiNiH (20% m/m; KCl; 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0).	82
Tabela 12 - Interferência de ácido ascórbico, dopamina e sacarose na presença de 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de isoniazida utilizando-se o eletrodo de pasta de grafite modificado com MZrNiH (20% m/m; KCl; 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0).	82
Tabela 13 - Valores obtidos na determinação de isoniazida em amostras de urina sintética empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com MTiNiH (20% m/m; KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0).	85
Tabela 14 - Valores obtidos na determinação de isoniazida em amostras de urina sintética empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com MZrNiH (20% m/m; KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0).	86
Tabela 15 - Interferência de ácido ascórbico, ácido cítrico e glicose na presença de 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de sulfito utilizando-se o eletrodo de pasta de grafite modificado com MTiNiH (20% m/m; KCl; 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0).	93

Tabela 16 - Interferência de ácido ascórbico, ácido cítrico e glicose na presença de 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de sulfito utilizando-se o eletrodo de pasta de grafite modificado com MZrNiH (20% m/m; KCl; 1,0 mol L^{-1} ; pH 7,0).	93
Tabela 17 - Valores obtidos na determinação de sulfito em amostras de água da torneira empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com MTiNiH (20% m/m; KCl 1,0 mol L^{-1} ; pH 7,0).	96
Tabela 18 - Valores obtidos na determinação de sulfito em amostras de água da torneira empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com MZrNiH (20% m/m; KCl 1,0 mol L^{-1} ; pH 7,0).	96
Tabela 19 – Parâmetros da análise de superfície dos materiais Zeólita, ZTi e ZZr.	106
Tabela 20 - Principais parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com ZTiNiH em diferentes eletrólitos (20% m/m; 1,0 mol L^{-1} ; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	112
Tabela 21 - Principais parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com ZZrNiH em diferentes eletrólitos (20% m/m; 1,0 mol L^{-1} ; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	112
Tabela 22 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com ZTiNiH em diferentes concentrações de KCl. (20% m/m; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	114
Tabela 23 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com ZZrNiH em diferentes concentrações de KCl. (20% m/m; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	114
Tabela 24 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com ZTiNiH em diferentes concentrações hidrogeniônicas (20% m/m; KCl 1,0 mol L^{-1} ; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	117
Tabela 25 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com ZZrNiH em diferentes concentrações hidrogeniônicas (20% m/m; KCl 1,0 mol L^{-1} ; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	117
Tabela 26 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com ZTiNiH em diferentes velocidades de varredura (20% m/m; KCl 1,0 mol L^{-1} ; pH 7,0).	119
Tabela 27 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com ZZrNiH em diferentes velocidades de varredura (20% m/m; KCl 1,0 mol L^{-1} ; pH 7,0).	120
Tabela 28 - Comparação de parâmetros analíticos descritos na literatura para a detecção electrocatalítica de isoniazida através de diferentes eletrodos modificados e técnicas voltamétricas.....	125
Tabela 29 - Interferência de ácido ascórbico, dopamina e sacarose na presença de 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de isoniazida utilizando-se o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZTiNiH (20% m/m; KCl; 1,0 mol L^{-1} ; pH 7,0).....	127
Tabela 30 - Interferência de ácido ascórbico, dopamina e sacarose na presença de 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de isoniazida utilizando-se o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZZrNiH (20% m/m; KCl; 1,0 mol L^{-1} ; pH 7,0).	128

Tabela 31 - Valores obtidos na determinação de isoniazida em amostras de urina sintética empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZTiNiH (20% m/m; KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0).	131
Tabela 32 - Valores obtidos na determinação de isoniazida em amostras de urina sintética empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZZrNiH (20% m/m; KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0).	131
Tabela 33 - Comparação de parâmetros analíticos descritos na literatura para a detecção electrocatalítica de sulfito através de diferentes eletrodos modificados e técnicas voltamétricas.	136
Tabela 34 - Interferência de ácido ascórbico, ácido cítrico e glicose na presença de 700 µmol L ⁻¹ de sulfito utilizando-se o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZTiNiH(20% m/m; KCl; 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0).	138
Tabela 35 - Interferência de ácido ascórbico, ácido cítrico e glicose na presença de 800 µmol L ⁻¹ de sulfito utilizando-se o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZZrNiH (20% m/m; KCl; 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0).	139
Tabela 36 - Valores obtidos na determinação de sulfito em amostras de água da torneira empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZTiNiH (20% m/m; KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0).	142
Tabela 37 - Valores obtidos na determinação de sulfito em amostras de água da torneira empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZZrNiH (20% m/m; KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0).	142

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Ácido ascórbico
AC	Ácido cítrico
AIISO	Ácido isonicotínico
DOP	Dopamina
DRX	Difração de Raios-X
E.E.	Etapa eletroquímica
EDX	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X
E.Q.	Etapa química
EQMs	Eletrodos quimicamente modificados
FTIR	Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier
FAU	Zeólita pertencente a família Faujasita
G	Glicose
HCF(II)	Hexacianoferrato (III) de potássio
INZ	Isoniazida
MCM-41	Sílica mesoporosa
MTi	MCM-41 + Titânio
MZr	MCM-41 + Zircônio
MTiNiH	MCM-41 + Titânio + íons de níquel + Hexacianoferrato (III) de potássio
MZrNiH	MCM-41 + Zircônio + íons de níquel + Hexacianoferrato (III) de potássio
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NiHCF	Hexacianoferrato de níquel
pH	Potencial Hidrogeniônico
RMN	Ressonância Magnética Nuclear

SAC	Sacarose
TGA	Análise Termogravimétrica
VC	Voltametria Cíclica
ZTi	Zeólita FAU + Titânio
ZZr	Zeólita FAU + Zircônio
ZTiNiH	Zeólita FAU + Titânio + íons de níquel + Hexacianoferrato (III) de potássio
ZZrNiH	Zeólita FAU + Zircônio + íons de níquel + Hexacianoferrato (III) de potássio

LISTA DE SÍMBOLOS

θ	ângulo de difração
v	deformações axiais
δ	deformações angulares
mL	unidade de volume (mililitro)
L	unidade de volume (litro)
<i>ks</i>	constante de velocidade
m/m	massa/massa
ne⁻	número de elétrons
Å	unidade de medida de comprimento (angstrom)
V	volt
mV	milivolt
eV	elétron volt
kV	quilovolt
nm	unidade de medida de comprimento (nanômetro)
v	velocidade de varredura
$v^{1/2}$	raiz quadrada da velocidade de varredura
A	ampere
μA	micro-ampere
mA	mili ampere
E	potencial
E_{pa}	potencial de pico anódico
E_{pc}	potencial de pico catódico
ΔE_p	variação entre o potencial dos picos anódico e catódico
E⁰	potencial médio
I	corrente
I_{pa}	corrente de pico anódico

Ipc	corrente de pico catódico
LD	limite de detecção
S	sensibilidade amperométrica
SD	desvio padrão

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	26
1.1 MATERIAIS POROSOS	26
1.1.1 MCM-41	26
1.1.2 Zeólitas	28
1.1.2.1 Zeólita Faujasita (FAU)	30
1.2 MEDIADORES DE TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS	31
1.2.1 Hexacianoferrato de metais de transição	31
1.3 ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS (EQMs).....	32
1.4 VOLTAMETRIA CÍCLICA (VC)	34
1.5 SUBSTÂNCIAS DE INTERESSE BIOLÓGICOS	35
1.5.1 Isoniazida.....	35
1.5.2 Sulfito	37
1.6 ELETRO-OXIDAÇÃO CATALÍTICA	38
2 OBJETIVOS	39
3 PARTE EXPERIMENTAL	40
3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES.....	40
3.2 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS	40
3.2.1 Preparação da MCM-41.....	40
3.2.2 Inorganofuncionalização das matrizes com Ti(IV) e Zr(IV).....	40
3.2.3 Adsorção de Ni (II) e posterior reação com Hexacianoferrato (III) de potássio ...	41
3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO E TÉCNICAS UTILIZADAS	41
3.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	41
3.3.2 Ressonância magnética nuclear de ²⁹ Si, ¹³ C e ²⁷ Al no estado sólido (RMN).....	42
3.3.3 Difração de raios X (DRX).....	42
3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	43
3.3.5 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX).....	43
3.3.6 Análise termogravimétrica (TGA).....	43
3.3.7 Porosidade e Área Superficial	44
3.3.8 Caracterização voltamétrica da pasta de grafite modificada com MTiNiH, MZrNiH, ZTiNiH e ZZrNiH.	47
3.3.9 Estudos de influência da natureza e concentração do eletrólito de suporte.....	48

3.3.10 Estudos sobre a influência da concentração hidrogeniônica e da velocidade de varredura.....	48
3.3.11 Estudos de eletro-oxidação catalítica	48
3.3.12 Estudos de interferentes.....	49
3.3.13 Aplicação em amostras reais	49
3.3.13.1 Adição e recuperação de padrão em amostra de urina sintética.....	49
3.3.13.2 Adição e recuperação de padrão em amostra de água da torneira.....	50
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
4.1 CARACTERIZAÇÕES DA MCM-41, MTi E MZr	51
4.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	51
4.1.2 Ressonância magnética nuclear de ²⁹ Si e ¹³ C no estado sólido (RMN)	52
4.1.3 Difração de raios X (DRX).....	54
4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	55
4.1.5 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX).....	56
4.1.6 Análise termogravimétrica (TGA).....	57
4.1.7 Porosidade e Área Superficial	58
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS MTiNiH E MZrNiH.....	60
4.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	60
4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	62
4.2.3 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX).....	63
4.2.4 Comportamento voltamétrico dos materiais MTiNiH e MZrNiH.....	63
4.2.4.1 Estudo sobre o efeito dos diferentes eletrólitos.....	64
4.2.4.2 Influência das concentrações do eletrólito de suporte.....	67
4.2.4.3 Estudo sobre o efeito das diferentes concentrações hidrogeniônicas.....	70
4.2.4.4 Influências das velocidades de varredura	72
4.3 APLICAÇÃO DOS MATERIAIS MTiNiH E MZrNiH NA ELETRO-OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE ISONIAZIDA E SULFITO	75
4.3.1 Eletro-oxidação catalítica da Isoniazida	75
4.3.1.1 Estudo de interferentes na eletro-oxidação catalítica de isoniazida	80
4.3.1.2 Aplicação do eletrodo modificado na determinação de isoniazida em amostras de urina sintética.	83
4.3.2 Eletro-oxidação catalítica do Sulfito	86
4.3.2.1 Estudo de interferentes na eletro-oxidação catalítica de sulfito.....	91

4.3.2.2 <i>Aplicação do eletrodo modificado na determinação de sulfito em amostra de água da torneira</i>	94
4.4 CARACTERIZAÇÕES DA ZEÓLITA FAU, ZTi e ZZr	97
4.4.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	97
4.4.2 Ressonância magnética nuclear de ²⁹ Si e ²⁷ Al no estado sólido (RMN)	98
4.4.3 Difração de raios X (DRX).....	101
4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	101
4.4.5 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX).....	102
4.4.6 Análise termogravimétrica (TGA).....	103
4.4.7 Porosidade e Área Superficial	104
4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS ZTiNiH E ZZrNiH.....	106
4.5.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	106
4.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	108
4.5.3 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX).....	108
4.5.4 Comportamento voltamétrico dos materiais ZTiNiH e ZZrNiH	109
4.5.4.1 <i>Estudo sobre o efeito dos diferentes eletrólitos</i>	109
4.5.4.2 <i>Influência das concentrações do eletrólito de suporte</i>	113
4.5.4.3 <i>Estudo sobre o efeito das diferentes concentrações hidrogeniônicas</i>	115
4.5.4.4 <i>Influências das velocidades de varredura</i>	117
4.6 APLICAÇÃO DOS MATERIAIS ZTiNiH E ZZrNiH NA ELETRO-OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE ISONIAZIDA E SULFITO	120
4.6.1 Eletro-oxidação catalítica da Isoniazida	120
4.6.1.1 <i>Estudo de interferentes na eletro-oxidação catalítica de isoniazida</i>	126
4.6.1.2 <i>Aplicação do eletrodo modificado na determinação de isoniazida em amostras de urina sintética</i>	128
4.6.2 Eletro-oxidação catalítica do Sulfito	131
4.6.2.1 <i>Estudo de interferentes na eletro-oxidação catalítica de sulfito</i>	137
4.6.2.2 <i>Aplicação do eletrodo modificado na determinação de sulfito em amostra de água da torneira</i>	139
5. CONCLUSÃO	143
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	144

1. INTRODUÇÃO

1.1 MATERIAIS POROSOS

Os materiais porosos possuem grande utilidade como catalisadores e adsorventes para muitas aplicações industriais. A presença de poros e suas características, possibilita que as moléculas tenham acesso a elevadas áreas superficiais, aos quais estão associadas altas atividades catalíticas e adsortivas ^[1,2].

Segundo a IUPAC, os materiais porosos são classificados em três grupos: microporos, mesoporos e macroporos, de acordo com os diâmetros de poros, conforme representado na Tabela 1.

Tabela 1 – Diâmetro de poro segundo a IUPAC.

Classificação	Tamanho do poro
Microporos	< 2 nm
Mesoporos	2nm – 50 nm
Macroporos	> 50 nm

Fonte: Adaptado de ROQUEROL (1994) ^[3].

As zeólitas são um exemplo de material microporoso, são cristalinas e possuem diâmetro de poros muito bem definido. A sílica gel apresenta macroporos e é amorfa, o diâmetro de seus poros variam consideravelmente. A sílica mesoporosa situa-se entre estes dois materiais, não só em diâmetro de poros como em sua distribuição, dessa forma, possui diâmetro superior ao das zeólitas e por apresentarem poros suficientemente grandes são potenciais materiais para aplicações em eletroquímica ^[4]. Neste trabalho, utilizou-se uma sílica mesoporosa (MCM-41) e uma zeólita pertencente a família Faujasita (FAU).

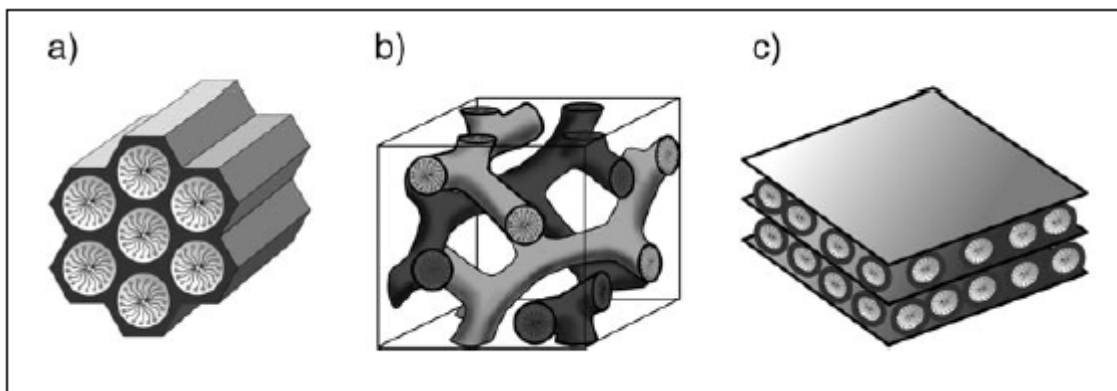
1.1.1 MCM-41

A descoberta de novos materiais porosos, resultou em um grande avanço na pesquisa, um exemplo disso, foi a descoberta da família M41S.

Em 1992, pesquisadores da Mobil Oil Corporation descobriram uma família de materiais mesoporosos, que apresentam tamanho e formato de poros bem definidos. Essa família de materiais mesoporosos (M41S) é constituída pelos seguintes materiais: a) MCM-

41, uma sílica com estrutura hexagonal e sistema unidimensional de poros; b) MCM-48 com estrutura cúbica e sistema tridimensional de poros interconectados; c) MCM-50 apresentando uma estrutura lamelar e sistema bidimensional de camada de sílicas alternativas por camadas duplas de surfactantes^[5-7], conforme ilustra a Figura 1.

Figura 1 - Esquema representativo dos diferentes tipos de MCM.

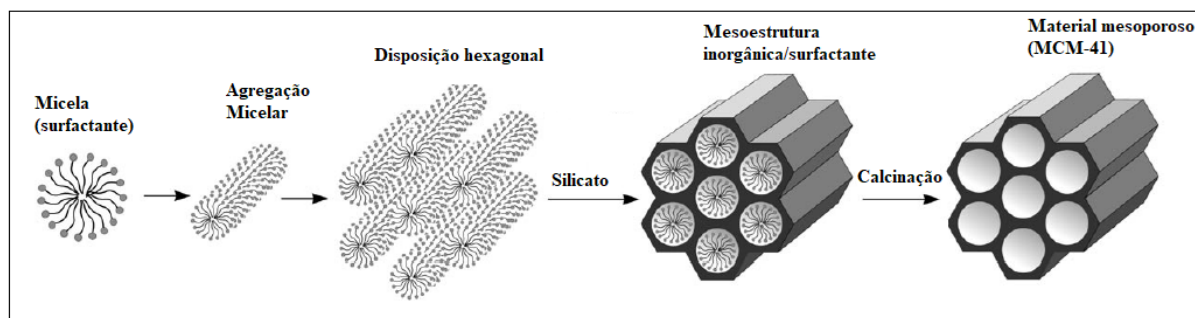


Fonte: Adaptado de GIBSON (2014) ^[7].

Dentre materiais citados anteriormente, a MCM-41 é o material mais investigado da família M41S, devido às suas possíveis aplicabilidades e por apresentar características, como, elevada área superficial, acima de $700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e diâmetro de poros entre 1,5 e 10 nm. A MCM-41 é constituída por sílica amorfa, pois os átomos que constituem a parede inorgânica da sílica não apresentam uma distribuição regular no espaço, sendo assim, possuem paredes amorfas ^[4, 8].

O processo de síntese da MCM-41 baseia-se no uso de um surfactante, que atua como agente direcionador de estrutura, na presença de uma fonte de silício e em condições básicas. A última etapa da síntese é a calcinação, onde ocorre a remoção do surfactante de dentro dos poros do material, dessa forma, obtém-se um material poroso, com um arranjo hexagonal de poros bem definidos, de tamanhos uniformes e com canais lineares ^[2,8,9], conforme é ilustrado na Figura 2.

Figura 2 - Possíveis etapas da formação da sílica mesoporosa.



Fonte: Adaptado de MORAIS (2012) [2,10].

Na literatura existem muitos trabalhos publicados sobre as diversas aplicações da MCM-41, tais como, adsorção de metais pesados [11-18], catálise [19-22], fotocatálise [23], incorporação de diferentes espécies químicas, como moléculas orgânicas [13,15,16,24], metais [8,18-20,25], surfactantes [26] e polímeros [13,14], também possui aplicações relacionada a liberação controlada de fármacos [24,27] e eletrocatalise [28,29].

No entanto, a limitação de sítios ácidos ativos na matriz da sílica mesoporosa, requer a incorporação de íons metálicos, como Ti, Al, Cu, V, Cr, Fe, Ni, Mn e Zr na superfície dos poros [8,21,25,30,31], podendo assim ampliar as aplicações e a preparação de novos materiais.

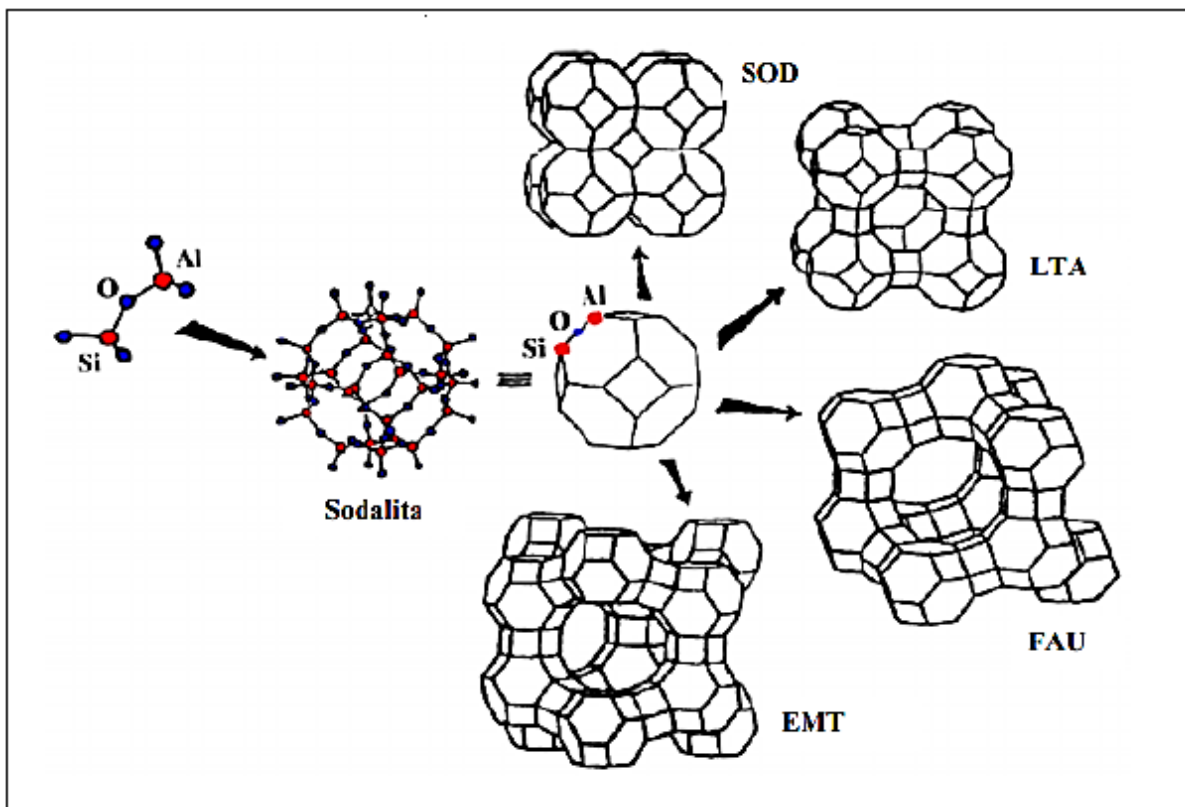
1.1.2 Zeólitas

Em 1756, Alex Fredrik Cronstedt, um mineralogista sueco, descobriu um novo tipo de mineral natural, conhecido como estilbita, que quando aquecido era possível observar a eliminação de vapor de água, proveniente da evaporação de água adsorvida nos microporos do material. A essa nova família de minerais, foi denominado de “Zeólita”, palavra de origem grega, formada a partir dos termos “zeo” (ferver) e “lithus” (pedra), ou seja, “perda que ferve” [32-34].

As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. São aluminossilicatos que possuem uma rede cristalina tridimensional, compostas de tetraedros do tipo TO_4 , onde o “T” pode ser Al, Si, Ga, Ge, entre outros, o mais utilizado é o Si^{4+} ou Al^{3+} , ligados entre si por um átomo de oxigênio. Os átomos de silício e alumínio localizam-se no centro dos tetraedros e os de oxigênio nos vértices [35,36]. A união dos tetraedros leva a formação de uma estrutura porosa de dimensões moleculares bastante diferentes, composta por canais e cavidades interconectados, como

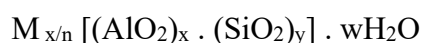
representado na Figura 3. Devido as suas cavidades e canais, as zeólitas possuem uma estrutura interna muito grande em relação à superfície externa [37,38].

Figura 3 - Diferentes estruturas zeolíticas a partir de unidades de construção primária do tipo TO_4 .



Fonte: Adaptado de AUERBACH et al. (2003) [39].

A substituição isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} nos tetraedros gera cargas negativas na estrutura, que são neutralizadas por cátions (M^+) [32,36], exemplificado na Figura 3. Devido a essas substituições que podem ocorrer na estrutura, uma fórmula genérica que pode representar a composição química das zeólitas é:



Onde:

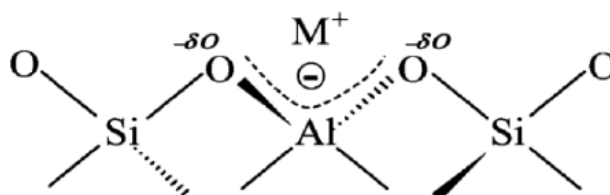
M = representa o cátion de compensação (geralmente metal alcalino ou alcalino terroso);

n = representa a valência do cátion;

w = representa o número de moléculas;

(x + y) = representa o número total de tetraedros por célula unitária.

Figura 4 – Esquema ilustrativo das unidades básicas na estrutura de zeólitas e o cátion (M^+) compensando a carga negativa gerada ao redor do átomo de Al.



Fonte: Adaptado de MARTINS, CARDOSO (2006) [36].

As zeólitas apresentam propriedades, tais como, estrutura microporosa, formando um sistema de canais e cavidades com dimensões de poros uniformes, capacidade de troca iônica, devido a mobilidade dos cátions de compensação, alta estabilidade térmica, elevada área superficial, alta capacidade de adsorção, disponibilidade de criação de sítios catalíticos e uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade [40].

Além da porosidade existente nas zeólitas, um outro fator importante é a quantidade de alumínio presente na estrutura da zeólita, pois pode afetar a distribuição de carga negativa na rede, a estabilidade térmica, as dimensões da célula unitária, a hidrofiliabilidade, a capacidade de troca iônica, a densidade e a força dos sítios ácidos de Brønsted [41].

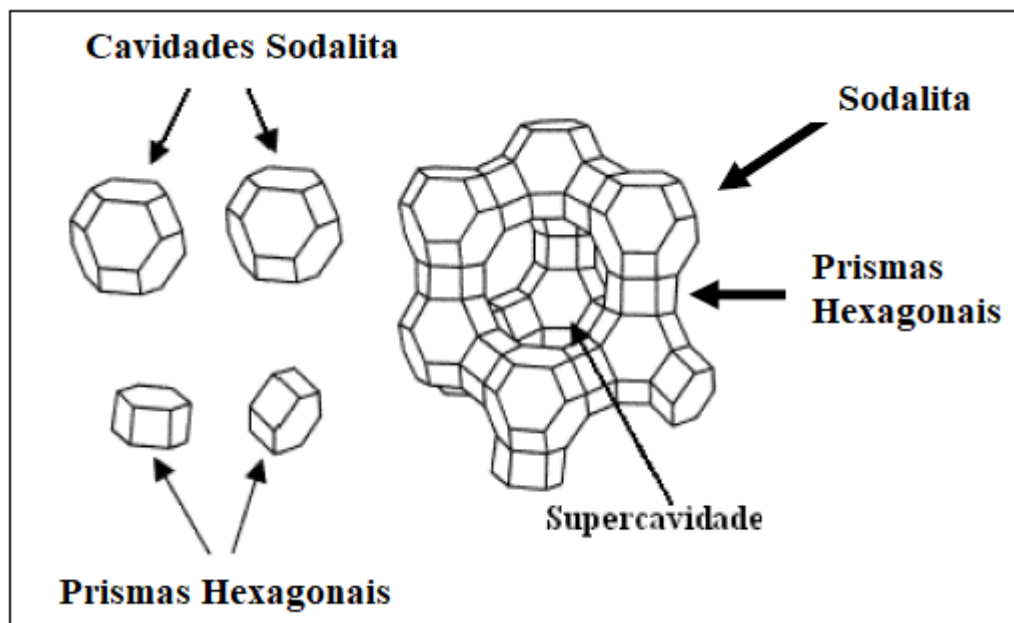
As aplicações das zeólitas são diversas, tais como: catálise [36,42,43], eletrocatalise [44,45], adsorção de metais pesados em águas residuais e no solo [46-48], em catalisadores heterogêneos nas indústrias petroquímicas [49-51] e entre outras.

1.1.2.1 Zeólita Faujasita (FAU)

As zeólitas da família faujasita, são conhecidas como: zeólita X que possui uma razão Si/Al com valores entre 1,0 e 1,5 e zeólita Y com razão Si/Al superior a 1,5. A estrutura cristalina da faujasita, natural ou sintética, é formada pela união de dois tipos de poliedros: um prisma hexagonal e um octaedro truncado denominado por cavidade sodalita. As faces hexagonais da cavidade sodalita são ligadas entre si através dos prismas hexagonais, formando assim cavidade α ou super-cavidades, cujo diâmetro interno é aproximadamente igual a 13 Å e o diâmetro do poro de entrada de 7,4 Å [32,52,53]. A Figura 5 representa a estrutura tridimensional da zeólita FAU.

A zeólita FAU quando está na forma sódica ou hidratada apresenta um parâmetro de célula unitária que varia de 2,4 a 2,5 nm e isso irá depender da razão Si/Al em sua estrutura [52].

Figura 5 - Estrutura da Zeólita Faujasita.



Fonte: Adaptado de MARTINS, CARDOSO (2006) [37].

Devido às propriedades das zeólitas do tipo faujasitas, podem ser encontrados diversos tipos de aplicações na literatura [42,54-57].

Neste trabalho, utilizou-se a zeólita Y (Na-FAU-Si/Al 2,5) e a sílica mesoporosa (MCM-41) que foram incorporadas com titânio e zircônio para serem utilizadas na eletro-oxidação catalítica da isoniazida e do sulfito.

1.2 MEDIADORES DE TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS

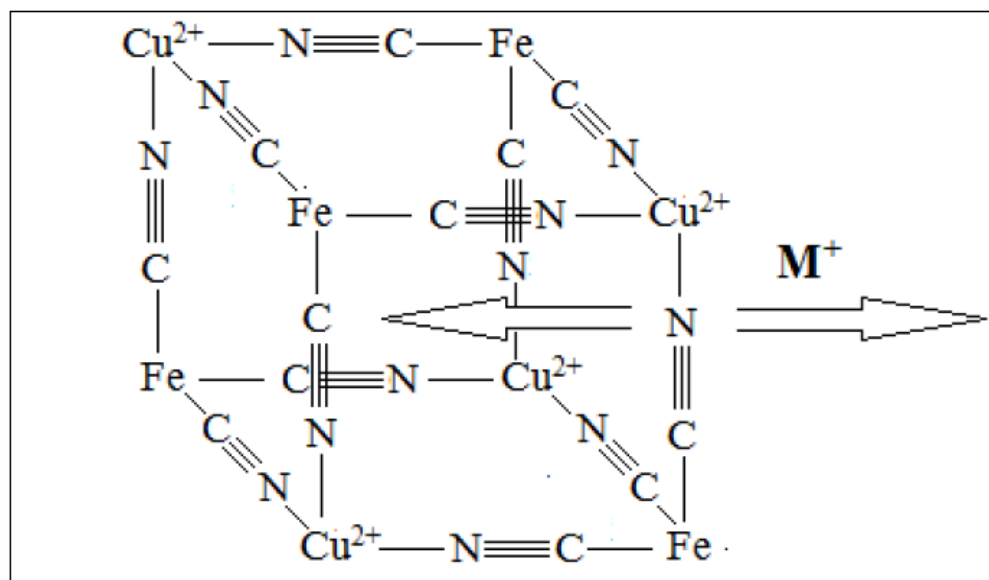
1.2.1 Hexacianoferrato de metais de transição

Mediadores redox ou mediadores de transferência de elétrons permitem que as propriedades de transferência heterogênea de carga sejam maximizadas, quando utilizados em eletrodos quimicamente modificados, permitindo assim a redução do sobrepotencial de ativação em processos eletroquímicos [58,59]. Os hexacianoferratos de metais de transição, análogos ao Azul da Prússia são os mediadores redox mais comuns.

Os hexacianoferratos de metais de transição (MHCFs) são complexos de valência mista, considerados excelentes mediadores de transferência de elétrons, por apresentar alta estabilidade, seletividade no transporte de íons e reversibilidade eletroquímica [60]. Os MHCFs apresentam como estrutura uma rede tridimensional cúbica que possibilita a difusão de

cátions de metais alcalinos dentro e fora da estrutura da rede durante os processos redox para manter a neutralidade eletrônica ^[61-63], conforme é representado na Figura 6.

Figura 6 - Esquema mostrando a estrutura cristalina do hexacianoferrato (III) de cobre (II) e a difusão do íon metálico M^+ (o M^+ representado na figura pode ser K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ dependendo do eletrólito de suporte utilizado).



Fonte: Adaptado de Gabriel Junior (2010) ^[62].

O Azul da Prússia, nome dado ao hexacianoferrato de ferro (III), é um dos compostos de coordenação mais conhecido e estudado. Os primeiros relatos sobre a descoberta desse composto foi início do século 18 durante a fabricação de tintas e assim passou a ser utilizado como pigmento em pinturas, decoração e tecidos. Posteriormente, em 1978 foram publicados estudos que traçaram uma nova linha de pesquisa denominada investigação das aplicações eletroquímicas do Azul da Prússia ^[64-66].

Ao longo dos anos, o hexacianoferrato de ferro (III) e seus análogos têm sido utilizados para muitas finalidades, tais como sensores ^[67], mediadores de elétrons e eletrocatalise ^[68,69] e troca iônica seletiva ^[70]. Seu uso em eletrocatalise tem sido amplamente encontrado na determinação de hidrazina ^[71,72], sulfito ^[67,69], dipirona ^[73], nitrito ^[74], L-cisteína ^[60,75], entre outros.

1.3 ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS (EQMs)

Os eletrodos quimicamente modificados (EQM) começaram a ser utilizados na eletroquímica por Murray e colaboradores ^[76] no início da década de 70, para designar

eletrodos que resultam da imobilização de um agente modificador sobre a superfície do eletrodo [58,59,77].

A modificação dos eletrodos tem como principal objetivo gerar propriedades diferentes daquelas que existiam antes do processo de modificação, melhorando assim suas propriedades. Em comparação a outros eletrodos, os eletrodos quimicamente modificados apresentam um maior controle na reatividade e seletividade, uma vez que a imobilização transfere as propriedades físico-químicas do modificador à superfície do eletrodo, possibilitando assim o desenvolvimento de eletrodos para diversas aplicações [78,79].

Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), os eletrodos quimicamente modificados são feitos por um material condutor ou semicondutor, que é revestido por um modificador químico selecionado, podendo ser um material monomolecular, multimolecular, iônico ou filme polimérico. As reações ocorrem por meio de uma corrente faradaica (transferência de carga), havendo uma diferença de potencial interfacial.

Há um crescente interesse nesta área devido às inúmeras aplicações potenciais que este tipo de sistema pode apresentar, dentre elas, o desenvolvimento de sistemas eletrocatalíticos com alta seletividade, revestimento de eletrodos semicondutores com propriedades anticorrosivas e fotossensibilizantes, dispositivos eletrocromáticos e micro eletroquímicos para o campo da eletrônica molecular e sensores eletroquímicos. Os principais benefícios para aplicações analíticas incluem aceleração de reações de transferência de elétrons, pré-concentração e exclusão de interferentes [58,59,77-79].

A preparação dos eletrodos quimicamente modificados é um aspecto muito importante, pois o material escolhido deverá apresentar características eletroquímicas apropriadas e ser adequado para o método de imobilização escolhido. Os eletrodos mais utilizados são os de pasta de carbono, carbono vítreo, ouro, platina e filmes de mercúrio [58,59,80].

Os eletrodos preparados com pasta de grafite são bastante utilizados em eletroanálises por apresentarem diversas vantagens tais como, baixo custo, facilidade de renovação de superfície, versatilidade, baixa corrente de fundo, baixo ruído, ampla faixa de potencial de trabalho, possibilidade de miniaturização [58], além de permitir uma fácil incorporação de suportes e mediadores que aumentam as aplicações em diversas áreas, principalmente em estudos eletroanalíticos envolvendo técnicas voltamétricas e amperométricas [81-85].

Esses eletrodos são constituídos basicamente de uma mistura de pó de grafite e aglutinante (ex.: óleo mineral, parafina) que fixa a pasta ao eletrodo, preenche as cavidades entre as partículas do grafite e “isola” o eletrodo do contato com soluções aquosas, e no caso

de um eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado, é incorporado um modificador específico.

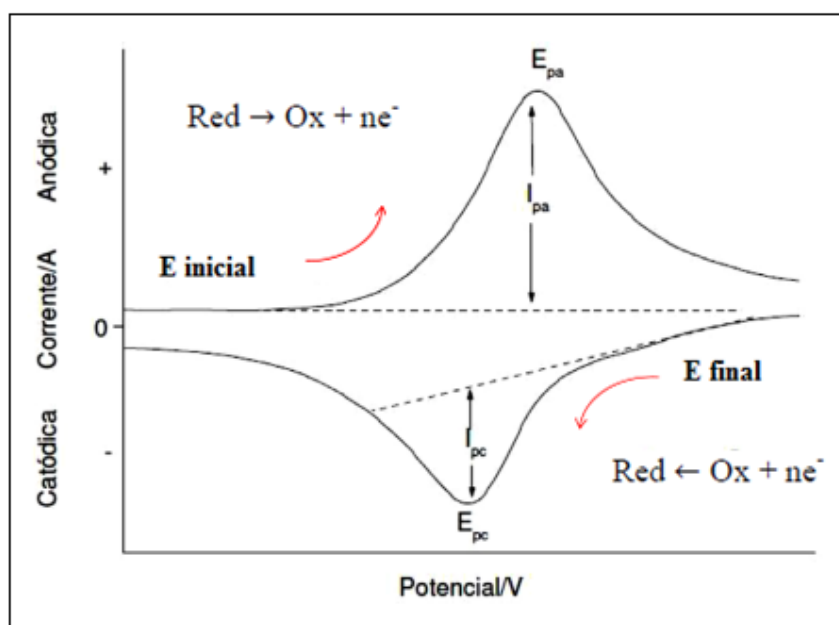
1.4 VOLTAMETRIA CÍCLICA (VC)

A Voltametria Cíclica é uma das técnicas eletroanalíticas capaz de fornecer informações qualitativas no estudo de espécies eletroativas, baseando-se na medição da corrente resultante de uma oxidação e/ou redução na superfície de um eletrodo de trabalho durante a aplicação de uma diferença de potencial na célula eletroquímica [86, 87].

Essa técnica consiste na aplicação de potencial linear em forma de onda triangular a um eletrodo de trabalho, ocasionando reações redox de espécies eletroativas que estão presentes na superfície do eletrodo ou na solução [88, 89].

O voltamograma cíclico é obtido pela varredura do potencial inicial a uma velocidade constante em função do tempo até o potencial final desejado, obtendo assim um gráfico de corrente (I) vs potencial (E). Desta forma, a partir do voltamograma cíclico pode-se obter os principais parâmetros eletroquímicos, tais como: potencial de pico anódico (E_{pa}), potencial de pico catódico (E_{pc}), corrente de pico anódico (I_{pa}), corrente de pico catódico (I_{pc}), os potenciais médios de pico anódico e pico catódico ($E^{\theta'}$) e a diferença entre o potencial de anódico e de pico catódico (ΔE_p) [90, 91], conforme ilustrados nas Figura 7.

Figura 7 - Voltamograma cíclico reversível obtido por voltametria cíclica, onde Ox representa a espécie oxidada, Red a espécie reduzida e ne^- o número de elétrons envolvidos.



Fonte: Adaptado de BARD (2001) [87].

A corrente de pico anódico (I_{pa}) e a corrente do pico catódico (I_{pc}) são obtidas pela medida da distância tomada verticalmente do máximo da corrente ao prolongamento da linha base ^[91] (Fig. 7).

O potencial médio ($E^{0'}$) é obtido com a média aritmética dos potenciais dos picos anódicos (E_{pa}) e catódicos (E_{pc}) ^[89], conforme descrito na Equação 1.

$$E^{0'} = (E_{pa} + E_{pc}) / 2 \quad (\text{Eq.1})$$

A diferença entre o potencial (ΔE_p) de pico anódico (E_{pa}) e de pico catódico (E_{pc}) ^[90] pode ser obtido, conforme mostra a Equação 2:

$$\Delta E_p = | E_{pa} - E_{pc} | \quad (\text{Eq.2})$$

A partir dos principais parâmetros extraídos de um voltamograma cíclico, pode-se obter informações relacionadas à reversibilidade do sistema, onde o tipo de voltamograma obtido é dependente do mecanismo redox que o composto em estudo sofre na superfície do eletrodo. Os sistemas estudados por voltametria cíclica podem ser classificados em três tipos: reversível, “*quasi*” reversível e irreversível ^[87, 92].

Em um sistema reversível, a velocidade da reação de transferência de carga é elevada (constante de velocidade $k_s > 10^{-1} \text{ cm s}^{-1}$) estabelecendo um equilíbrio dinâmico na interface do eletrodo. Nesse tipo de sistema, a equação de Nernst é satisfeita e o processo é controlado apenas pela transferência de massa. Os principais critérios de reversibilidade que devem ser observados para sistemas considerados reversíveis ^[87] são:

- $|I_{pa}| = |I_{pc}|$, ou seja $|I_{pa}/I_{pc}| \approx 1$
- Potenciais de pico, E_{pa} e E_{pc} , são independentes da velocidade de varredura v
- $E^{0'}$ está posicionado entre E_{pa} e E_{pc} segundo a Equação 1;
- I_p é proporcional a $v^{1/2}$;
- ΔE_p corresponde a $59 \text{ mV}/n$

1.5 SUBSTÂNCIAS DE INTERESSE BIOLÓGICAS

1.5.1 Isoniazida

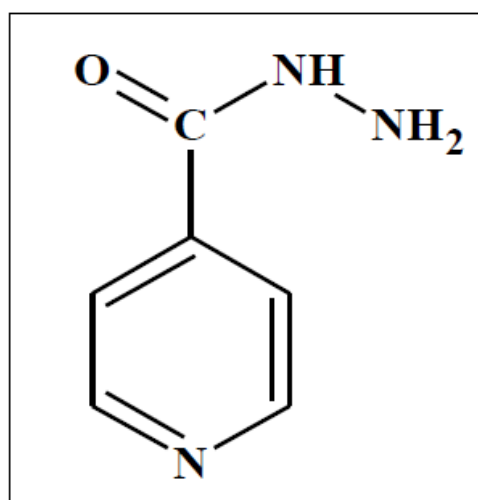
O Ácido isonicotínico ou ácido 4-piridinocarboxílico, comercialmente conhecido como isoniazida (INZ), em que sua estrutura química é ilustrada na Figura 8.

A isoniazida, associada a rifampicina, é amplamente utilizada para tratamento e prevenção da tuberculose, possui ação bacteriostática e bactericida para interferir no metabolismo de ácidos nucléicos, proteínas bacterianas, carboidratos e lipídios. Desta forma, a isoniazida desempenha um papel vital no tratamento terapêutico da doença da tuberculose [93, 94].

No entanto, a alta concentração de isoniazida no organismo causa toxicidade, inflamação, podendo levar à perda na função hepática, epilepsia e até a morte em terapias de longa duração. Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), a dose diária é de 4-6 mg/kg de peso corporal [93]. Cerca de 75% da quantidade ingerida (dose oral) de INZ são excretadas na urina em 24 horas, deste modo, metade dessa quantidade se encontra na forma não metabolizada [95].

Desta forma, a dosagem de isoniazida em fluídos biológicos é de extrema importância para o controle terapêutico, surgindo então a necessidade de se desenvolver métodos rápidos, sensíveis e seletivos para a análise quantitativa de isoniazida em fluídos biológicos [96-99].

Figura 8 - Estrutura da Isoniazida.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

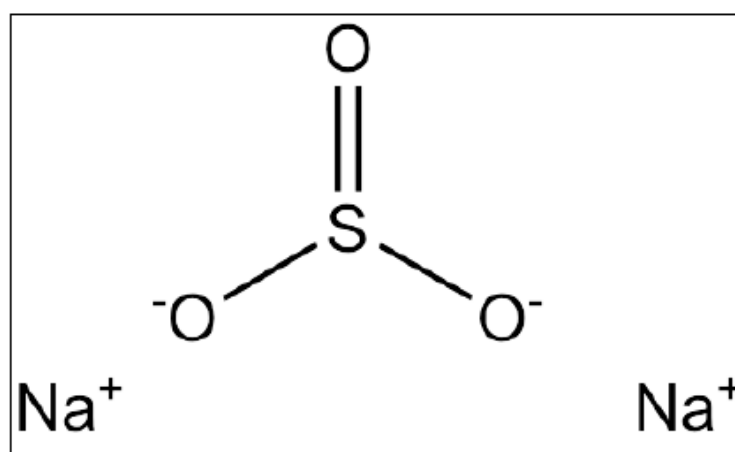
Devido o uso terapêutico em grande escala deste fármaco, vários métodos analíticos tem sido utilizados para determinação de isoniazida em amostras farmacêuticas, tais como a cromatografia líquida de alta eficiência [100], eletroforese capilar [101], fluorimetria [102], quimiluminescência [103], titulometria [104,105], espectrofotometria [106] e métodos eletroquímicos [105-108]. Dentre esses métodos citados anteriormente, os métodos eletroquímicos se destacam por causa de suas vantagens notáveis, tais como simplicidade, praticidade, baixo custo, detecção em tempo real e boa sensibilidade [94].

1.5.2 Sulfito

O sulfito de sódio (Na_2SO_3) é amplamente utilizado como antioxidante, conservante de bebidas e alimentos, inibe o crescimento bacteriano, a atividade enzimática causando escurecimento durante o processo de armazenamento dos alimentos. Além disso, atua como um agente redutor, que é usado em águas de caldeiras para regular o nível de oxigênio dissolvido, porém, excesso de sulfito nas águas de caldeiras reduz o pH e pode causar a corrosão ^[109].

Apesar da sua grande aplicação, o teor de sulfito em alimentos e bebidas deve ser estritamente limitado, uma vez que altos níveis podem ser prejudiciais para a saúde humana, causando diversos efeitos, como asma, reação alérgica, alergia cutânea, doenças gastrointestinais e dificuldades respiratórias ^[109].

Figura 9 - Estrutura do Sulfito de Sódio.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A fim de quantificar o nível de sulfito, vem sendo utilizado vários métodos, porém os métodos eletroquímicos ^[109-111] se destacam devido à sua simplicidade, praticidade e e baixo custo. Vários eletrodos quimicamente modificados (EQMs) foram projetados para a determinação de sulfito utilizando diferentes procedimentos de modificação e materiais ^[112-115].

Atualmente, continua o interesse no desenvolvimento de novos eletrodos quimicamente modificados para determinação de sulfito e outras substâncias, com melhor desempenho analítico.

1.6 ELETRO-OXIDAÇÃO CATALÍTICA

A eletro-oxidação catalítica consiste em reduzir a energia de ativação proveniente de um processo de transferência de elétrons em uma célula eletroquímica, aumentando a velocidade de reação e ampliando o sinal analítico [87].

Desta forma, em um processo redox onde há eletro-oxidação de uma determinada espécie, ocorre um aumento na intensidade de corrente conforme se adiciona o analito, assim, é possível construir uma curva analítica para a quantificação de diferentes substâncias eletroativas.

A curva analítica fornece informações sobre o limite de detecção (LD) e sensibilidade amperométrica (S) do método, onde o limite de detecção é definido como sendo a menor quantidade de analito que pode ser detectada em uma amostra com um certo grau de confiança [86], e pode ser calculado de acordo com Equação 3:

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

Onde SD é o desvio padrão e S é a sensibilidade amperométrica. A sensibilidade pode ser definida como a variação no sinal de resposta pela variação da unidade de concentração do analito, e é a inclinação da curva analítica [58, 86].

2 OBJETIVOS

Objetivos Gerais

- ✓ Promover a preparação da MCM-41.
- ✓ Incorporar o titânio (IV) e o zircônio (IV) nas matrizes porosas (MCM-41 e Zeólita) e adsorver íons níquel ao material e posteriormente reagir-los com hexacianoferrato (III) de potássio.
- ✓ Caracterizar esses materiais por diversas técnicas espectroscópicas, tais como: Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Ressonância Magnética Nuclear (RMN-sólido), Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (MEV-EDX), Difração de Raios-X (DRX), Análise Termogravimétrica (TGA), área superficial e porosidade.

Objetivos Específicos

- ✓ Avaliar o comportamento eletroquímico desses materiais por Voltametria Cíclica (VC) empregando eletrodo de pasta de grafite.
- ✓ Estudar as propriedades eletroquímicas dos materiais obtidos, e avaliá-los na detecção e determinação via eletro-oxidação catalítica da isoniazida e sulfito, aplicando a técnica de Voltametria Cíclica (VC).

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Os reagentes empregados nas preparações e nos procedimentos laboratoriais foram de alto grau de pureza analítica (Sigma-Aldrich, Synth e Vetec).

As soluções foram preparadas utilizando água deionizada com condutividade de 18,2 Ωm^{-2} obtida através de um equipamento de osmose reversa.

3.2 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS

3.2.1 Preparação da MCM-41

Dentre as diferentes rotas de síntese da MCM-41 descritas na literatura, o método de GRÜN, M., et.al ^[116] foi escolhido, devido a eficácia e rapidez no preparo da amostra e ao alto grau de organização dos materiais mesoporosos. A MCM-41 foi preparada conforme descrito a seguir: Dissolveu-se 25,60 g de hidróxido de amônio (NH_4OH) e 3,70 g de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em 69,4 g de água deionizada e em seguida, adicionou-se 37,80 g de etanol. A solução foi mantida sob agitação, a temperatura ambiente, até a obtenção de uma solução incolor. Adicionou-se lentamente 7,10 g de ortossilicato de tetraetila (TEOS) e homogeneizou-se a solução, mantendo-a sob agitação durante 2 horas. Posteriormente, a mistura foi filtrada, lavada com água deionizada e seca a temperatura de 60°C. A amostra foi calcinada a 550°C (taxa de: 1°C min^{-1}) e mantida a essa temperatura durante 5 horas ^[118]. O material foi armazenado ao abrigo da luz e descrito como MCM-41.

3.2.2 Inorganofuncionalização das matrizes com Ti(IV) e Zr(IV)

Em um balão de três bocas (sistema fechado) foram adicionados 40 mL de tetrahidrofurano (THF), 500 mg dos materiais porosos (MCM-41 e Zeólita) e $1,0 \times 10^{-3}$ mol (1,0 mL) de isopropóxido de titânio. A solução foi mantida sob agitação por 24 horas a uma temperatura de 65°C. Em seguida o material foi filtrado e lavado com tetrahidrofurano (THF) (3x 20 mL) e seco a 100 °C. O material foi hidrolisado deixando-o em água deionizada por uma noite, após esta etapa, o material foi filtrado e lavado com água deionizada e seco a 100 °C. Os materiais obtidos foram descritos como MTi e ZTi.

Realizou-se a inorganofuncionalização das matrizes com Zr(IV) utilizando a mesma rota de síntese descrita anteriormente, porém utilizou-se o propóxido de zircônio. Os materiais resultantes foram descritos como MZr e ZZr.

3.2.3 Adsorção de Ni (II) e posterior reação com Hexacianoferrato (III) de potássio

Em um béquer adicionou-se 200 mg de MTi e 50 mL de solução aquosa de cloreto de níquel (1×10^{-3} mol L⁻¹). A solução foi deixada sob agitação a temperatura ambiente por 2 horas, em seguida, a fase sólida foi separada por centrifugação e lavada com água deionizada. O material obtido foi seco a temperatura de 80°C. Em uma segunda etapa, adicionou-se o MTiNi em 50 mL de hexacianoferrato (III) de potássio ($5,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) e deixou-se sob agitação a temperatura ambiente por 2 horas. Posteriormente, a fase sólida foi separada por centrifugação, lavada com água deionizada e seco a temperatura de 80°C. O material foi armazenado ao abrigo da luz e descrito como MTiNiH. O mesmo procedimento foi realizado com os demais materiais (MZr, ZTi e ZZr) e descritos como MZrNiH, ZTiNiH e ZZrNiH.

3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO E TÉCNICAS UTILIZADAS

3.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica fundamentada no aumento da energia de vibração ou de rotação associado com uma ligação covalente, onde esse aumento resulta numa variação do momento dipolar da molécula. A absorção de radiação desta técnica é um processo quantizado, onde apenas uma molécula absorve as frequências selecionadas de radiação do infravermelho [118, 119].

Os modos fundamentais vibracionais de uma molécula, ativos no infravermelho e que dão origem a absorções são dos tipos de vibrações de estiramento (deformações axiais – ν) e vibrações de flexão (deformações angulares – δ). As vibrações de estiramento consistem em movimentos rítmicos ao longo do eixo de ligação, diminuindo ou aumentando a distância interatômica. Já as vibrações de flexão, são caracterizadas por mudanças nos ângulos entre as ligações [119].

O espectro de absorção vibracional de uma molécula é obtido através da passagem da radiação infravermelha pela amostra, onde a fração da radiação incidente é absorvida a uma determinada energia, de modo que essa energia corresponde à frequência de vibração da molécula [118].

Essa técnica é muito importante na análise química, pois é amplamente utilizado na identificação de diferentes substâncias, como por exemplo, no controle e acompanhamento de reações e detecção de impurezas [119].

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos com a utilização de um espectrofotômetro Nicolet 5DXB FT-IR (Nicolet Instruments, Madison, Wi). As pastilhas utilizadas na análise foram feitas a partir da mistura de aproximadamente 150 mg de brometo de potássio previamente seco, e amostra suficiente para compor 1% (m/m) da mistura, que foi macerada até ficar totalmente uniforme. As medidas foram realizadas empregando-se para cada amostra, um mínimo de 64 varreduras numa resolução de $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.3.2 Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si , ^{13}C e ^{27}Al no estado sólido (RMN)

A ressonância magnética nuclear é uma técnica utilizada na determinação de estruturas orgânicas ou inorgânicas, pois oferece informações sobre o número de átomos magneticamente distintos do isótopo estudado. É uma técnica que consiste na interação da radiação eletromagnética (radiofrequência) com a matéria, ou seja, os núcleos atômicos (spin) absorvem a radiação, na presença de um forte campo magnético, causando a excitação de certos núcleos para níveis de energia maiores [120].

Os espectros de ressonância magnética de ^{29}Si , ^{13}C e ^{27}Al foram obtidos em um Espectrofotômetro Avance III 400 MHz WB – Bruker. Os experimentos foram realizados com um tempo de contato de 1,5 ms; $\text{pw } 90=2,9 \text{ us}$; o tempo de relaxação foi de 15 segundos e rotação de 9 KHz utilizando um rotor de zircônia.

3.3.3 Difração de raios-X (DRX)

É uma técnica que permite a obtenção de informações sobre a estrutura cristalina do material analisado. Os raios-X são uma forma de radiação eletromagnética que possui altas energias e curtos comprimentos de onda.

Essa técnica consiste na interação da radiação monocromática (feixe de raios X) com os elétrons da amostra, onde uma porção deste feixe é espalhada em todas as direções pelos elétrons associados com cada átomo ou íon que fica no caminho do feixe e através do feixe difratado determina-se experimentalmente a estrutura cristalina do material [121].

A caracterização feita por difração de raios-X, utilizou-se a técnica de difração em pó, na qual um feixe de raios-X monocromático é direcionado para uma amostra pulverizada,

espalhada em um suporte de vidro, e a intensidade da difração é medida quando o detector é movido em diferentes ângulos.

Os difratogramas foram obtidos empregando um difratômetro Rigaku Ultima IV, utilizando como fonte de radiação a linha de emissão do cobre $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os parâmetros utilizados foram: varredura no ângulo de 1° a 10° e uma velocidade de varredura do ângulo $1^\circ/\text{min}$ com um *step* de $0,02^\circ$ para as amostras contendo MCM-41. Para as amostras contendo zeólita utilizou-se: varredura no ângulo de 5 a 50° e uma velocidade de varredura do ângulo $1^\circ/\text{min}$ com um *step* de $0,02^\circ$.

3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é de fundamental importância por produzir imagens que passam informações topográficas da superfície do material analisado.

Desta maneira é usada como uma ferramenta útil na investigação da superfície de uma amostra a ser analisada, onde é varrida com um feixe de elétrons, e o feixe refletido é coletado e depois exibido na mesma taxa de varredura sobre um tubo de raio catódico (similar a uma tela de TV), onde a imagem que aparece na tela, e que pode ser fotografada, representando as características superficiais da amostra [121].

As micrografias foram obtidas por um microscópio eletrônico EVO LS15 da marca Carl Zeiss. As amostras analisadas estavam na forma de pó e as medidas foram realizadas no Departamento de Física e Química de Ilha Solteira (UNESP).

3.3.5 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX)

A espectroscopia de energia dispersiva de raios-X é uma técnica analítica utilizada para a análise elementar ou caracterização química de uma amostra, que permite identificar e conhecer a composição do material estudado.

Os espectros foram obtidos utilizando um equipamento acoplado no microscópio eletrônico de varredura, da marca Carl Zeiss, modelo EVO LS15.

3.3.6 Análise termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria é uma técnica utilizada como um método para investigar a decomposição térmica e a estabilidade térmica de um material, onde a massa de uma substância é medida em função da temperatura, ou seja, nessa técnica é acompanhado a variação da massa de um dado material através de um aquecimento controlado [121, 122].

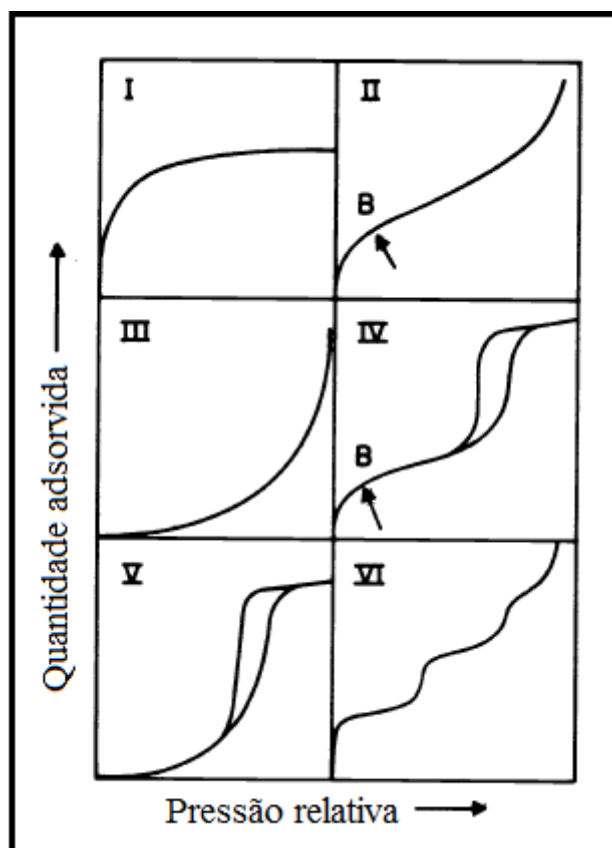
As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando um equipamento SDT Q600 da TA Instruments. As curvas termogravimétricas foram obtidas utilizando aproximadamente 10 mg das amostras em cadinhos de alumina e submetidas a um programa controlado de temperatura sob atmosfera de nitrogênio, com uma rampa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em um intervalo da temperatura ambiente a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.3.7 Porosidade e Área Superficial

As análises de porosidade e área superficial das amostras contendo a sílica mesoporosa e a zeólita foram obtidas através das isotermas de adsorção-dessorção de N_2 . Este processo estuda as alterações na estrutura da superfície da sílica, como as modificações no volume e no tamanho dos poros.

As isotermas de adsorção-dessorção podem ser classificadas em 6 tipos característicos, conforme são ilustrados na Figura 10. A isoterma do tipo I classificada como reversível, está relacionada a sólidos microporosos que apresentam superfícies relativamente pequenas, como o carvão ativado. A do tipo II é a isoterma obtida para adsorvente não poroso ou macroporoso, onde a adsorção ocorre em monocamada-multicamada. O ponto B no início da linearidade, indica o estágio no qual a adsorção da monocamada está completa e a adsorção em multicamada começa. A isoterma do tipo III não é comum, no entanto há sistemas que fornecem isotermas com curvatura gradual e indistinto ponto B, como por exemplo, nitrogênio em polietileno. O tipo IV são típicas de sólidos mesoporosos, apresentam uma curva de histerese que esta associada à condensação capilar nas estruturas mesoporosas. O tipo V é incomum e está relacionado ao tipo III em que a interação adsorvente-adsorbato é fraca, é obtida em adsorventes porosos. A isoterma do tipo VI, ocorre em materiais com uma superfície uniforme não porosa, apresentando degraus que depende do sistema e da temperatura, representando uma adsorção em multicamada ^[123, 124].

Figura 10 - Tipos de isotermas de adsorção.

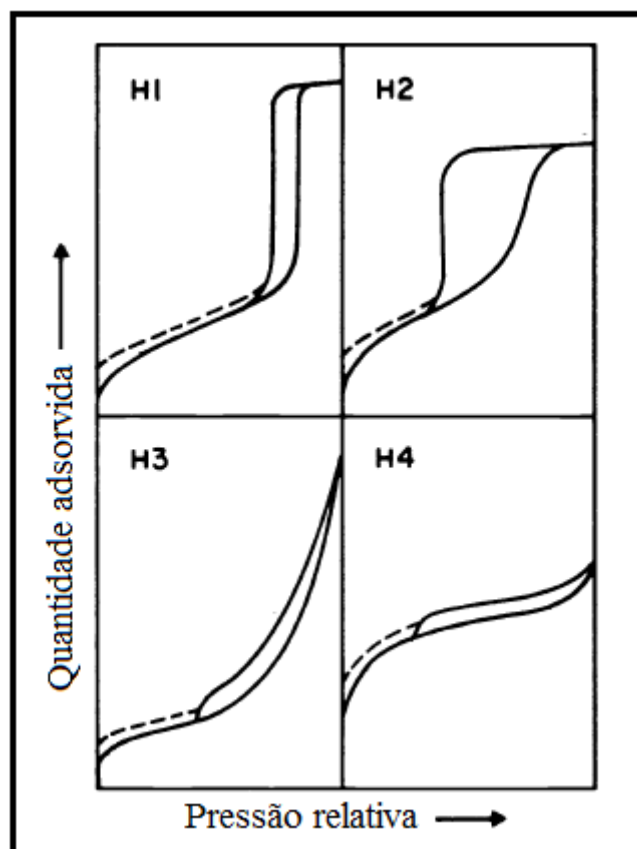


Fonte: SING (1985) ^[124]

A determinação da área superficial específica foi obtida pela técnica de BET (Brunauer, Emmett e Teller), essa técnica foi desenvolvida em 1938 com o objetivo de determinar a área superficial específica de sólidos a partir das isotermas de adsorção. Diferentes tipos de histereses podem ser encontrados, conforme ilustrado na Figura 11.

Dois tipos extremos são apresentados como H1 e H4, no H1 as duas curvas são quase verticais e paralelas dentro de uma gama apreciável de captação de gás, enquanto que no H4 elas permanecem quase horizontais e paralelas ao longo de uma vasta faixa de pressão relativa. Os tipos H2 e H3 podem ser considerados como intermediários entre estes dois extremos ^[124].

Figura 11 - Tipos de histereses.



Fonte: SING (1985) ^[124]

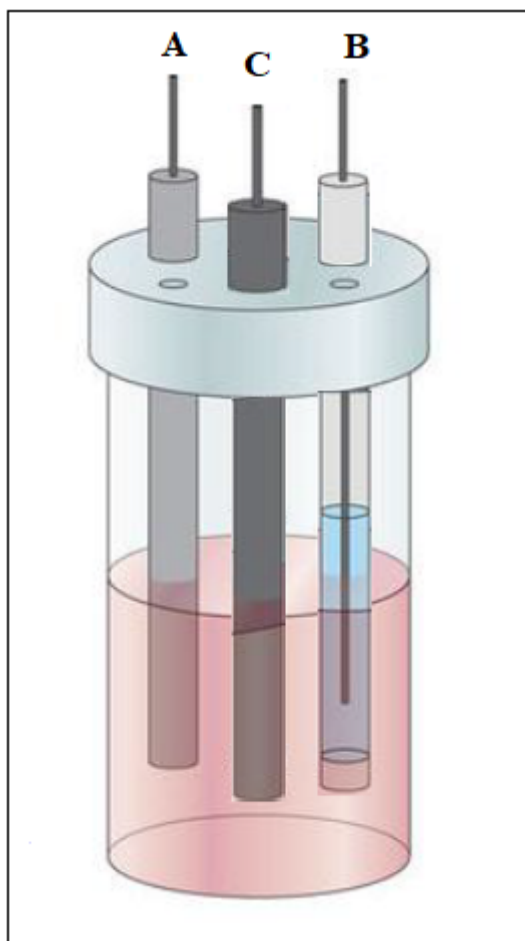
A área superficial e porosidade da sílica mesoporosa e da zeólita antes e depois da inorganofuncionalização com Ti e Zr, foram determinadas por isotermas de adsorção de nitrogênio e obtidas na temperatura de nitrogênio líquido (77 K), utilizando um analisador de poros Micromeritics ASAP 2010. A área específica da superfície (S_{BET}) foi determinada usando o método BET (Brunauer-Emmett-Teller). O volume total de adsorção de poros por unidade de massa (V_p) foi medido como o volume total de nitrogênio adsorvido em um ponto próximo à pressão de saturação de nitrogênio. As curvas de distribuição de tamanho de poro foram determinadas a partir da isoterma de adsorção (ramo de adsorção) utilizando um software Micromeritics (DFT Plus) baseado na equação clássica de Kelvin usando a isoterma de Harkins e Jura para a espessura da camada adsorvida e um modelo de poros cilíndricos ^[125,126]. O tamanho médio de poro (l_p) foi avaliado como $l_p = 4 V_p / S_{\text{BET}}$ com base no raio médio de poros de adsorção $r_p = 2 V_p / S_{\text{BET}}$.

3.3.8 Caracterização voltamétrica da pasta de grafite modificada com MTiNiH, MZrNiH, ZTiNiH e ZZrNiH.

Para as medidas eletroquímicas utilizou-se um Potenciostato PGSTAT 128N da Autolab e um sistema eletroquímico constituído por uma célula de três eletrodos (Figura 12), sendo um eletrodo de trabalho modificado de pasta de grafite, um eletrodo de referência (Ag/AgCl/KCl_(sat)) e um eletrodo auxiliar de platina, empregando-se a técnica de voltametria cíclica.

A pasta modificada foi preparada misturando-se material com o grafite na proporção de 20% (m/m) e 20 μ L de óleo mineral Nujol.

Figura 12- Esquema representativo de uma célula eletroquímica contendo três eletrodos: **(A)** Contra eletrodo ou eletrodo auxiliar; **(B)** Eletrodo de referência e **(C)** Eletrodo de trabalho.



Fonte: Adaptado de Lee (2017) [127].

3.3.9 Estudos de influência da natureza e concentração do eletrólito de suporte

Realizou-se um estudo do comportamento voltamétrico em relação a diferentes cátions e ânions, a saber: K^+ , Na^+ , NH_4^+ e Cl^- , NO_3^- . Estes experimentos foram conduzidos empregando concentrações de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ destes sais e a voltametria cíclica foi conduzida a uma velocidade de varredura (v) de 20 mV s^{-1} numa faixa de potencial onde o eletrólito de suporte não é eletroativo ($-0,2$ a $1,1 \text{ V}$). O objetivo desse estudo é verificar se há influência dos cátions ou ânions na resposta eletroquímica do eletrodo de trabalho. Com o intuito de se obter alguma informação sobre o comportamento do processo redox envolvido foi verificada também a influência da concentração do eletrólito de suporte utilizado ($1,0 \times 10^{-3}$ a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$).

3.3.10 Estudos sobre a influência da concentração hidrogeniônica e da velocidade de varredura

Para os estudos sobre a influência da concentração hidrogeniônica no comportamento voltamétrico dos materiais, foram preparadas soluções $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ do eletrólito de suporte a diferentes valores de pH (3,0 a 8,0). O pH das soluções foi ajustado com um ácido e uma base correspondente ao sal do eletrólito de suporte utilizado, empregando-se um medidor de pH (pHmetro) acoplado com um eletrodo combinado de vidro, previamente calibrado com tampões pH 4,0 e 7,0.

Após o estudo da influência hidrogeniônica, realizou-se um estudo de variação da velocidade de varredura ($10\text{-}100 \text{ mV s}^{-1}$) para determinar se o processo redox é adsorptivo ou difusional.

3.3.11 Estudos de eletro-oxidação catalítica

As propriedades electrocatalíticas dos materiais foram testadas utilizando a adição de alíquotas das diferentes substâncias, dipirona, hidrazina, L-cisteína, N-acetilcisteína, piridoxina, ácido ascórbico, ácido cítrico, dopamina, sulfito, nitrito, D-glucose, L-glutationa, ureia, isoniazida e tetraciclina, sendo que destas substâncias apenas a isoniazida e o sulfito apresentaram resposta electrocatalítica para sua detecção.

3.3.12 Estudos de interferentes

Investigou-se através da técnica de voltametria cíclica, o efeito de eventuais interferentes no sistema MTiNiH, MZrNiH, ZTiNiH e ZZrNiH.

Visto que a isoniazida e o sulfito apresentaram resposta eletrocatalítica, os interferentes estudados foram aqueles eventualmente encontrados nas suas determinações e formulações, tais como: amostras sintéticas (urina).

Para a isoniazida realizou-se o estudo dos principais interferentes, tais como: ácido ascórbico, dopamina e sacarose para isoniazida. O mesmo foi realizado para o sulfito, porém seus principais interferentes são: ácido ascórbico, ácido cítrico e glicose.

Todos os estudos foram realizados em uma célula eletroquímica contendo 20,0 mL do eletrólito de suporte nas condições previamente otimizadas ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e pH 7,0). Inicialmente preparou-se duas soluções: uma solução padrão do analito (isoniazida ou sulfito) com concentrações de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e outra solução mista contendo concentração equimolares dos possíveis interferentes destes analitos.

Desta maneira, o estudo dos interferentes dos analitos citados anteriormente, foi realizado adicionando-se uma alíquota da solução padrão do analito em questão ao sistema e em seguida, adicionou-se consecutivas alíquotas de diferentes concentrações da solução dos interferentes.

3.3.13 Aplicação em amostras reais

Com a finalidade de determinar os analitos em amostras reais utilizou-se o método de adição e recuperação. Este método consiste na adição de quantidades conhecidas do analito na amostra. A matriz permanece quase inalterada após cada adição, a única diferença é concentração do analito ^[128].

3.3.13.1 Adição e recuperação de padrão em amostra de urina sintética

A solução de urina sintética foi preparada de acordo com o procedimento descrito por Brooks e Keevil ^[129]. Dissolveu-se as seguintes quantidades: 0,19 g ($2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) de ácido cítrico; 1,05 g ($2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) de bicarbonato de sódio; 5,10 g ($1,70 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) de ureia; 0,18 g ($2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) de cloreto de cálcio; 2,63 g ($9,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) de cloreto de sódio; 0,12 g ($2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) de sulfato de magnésio; 0,47 g ($7,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) de di-hidrogenofosfato de potássio; 0,61 g ($7,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) de hidrogenofosfato de dipotássio e

0,67g ($2,5 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹) de cloreto de amônio em 0,5 L de água deionizada. O pH da solução foi ajustado para 6,0 com ácido clorídrico ($1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹).

Após a preparação da solução de urina sintética, preparou-se duas soluções: uma solução de urina sintética fortificada com isoniazida e outra solução padrão de isoniazida, ambas com concentrações de $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹.

As curvas de adição de padrão da isoniazida foram realizadas utilizando as seguintes condições: em uma célula eletroquímica adicionou-se 20 mL do eletrólito escolhido. Em seguida, foram realizadas quatro adições, a primeira adição foi da amostra (solução de urina sintética fortificada) e as outras três adições foram da solução padrão de isoniazida.

3.3.13.2 Adição e recuperação de padrão em amostra de água da torneira

Preparou-se duas soluções: uma da amostra de água da torneira fortificada com sulfito e outra solução padrão de sulfito, ambas com concentrações $1,0 \times 10^{-1}$ mol L⁻¹ [128].

A curva de adição de padrão de sulfito foi realizada utilizando as seguintes condições: em uma célula eletroquímica adicionou-se 20 mL do eletrólito escolhido. Em seguida, foram realizadas quatro adições, a primeira adição foi da amostra (água da torneira), e as outras três adições foram da solução padrão de sulfito.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÕES DA MCM-41, MTi E MZr

4.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR da matriz MCM-41 e dos materiais MTi e MZr, originados da inorganofuncionalização com Ti e Zr, são ilustrados na Figura 13 (A), (B) e (C), respectivamente.

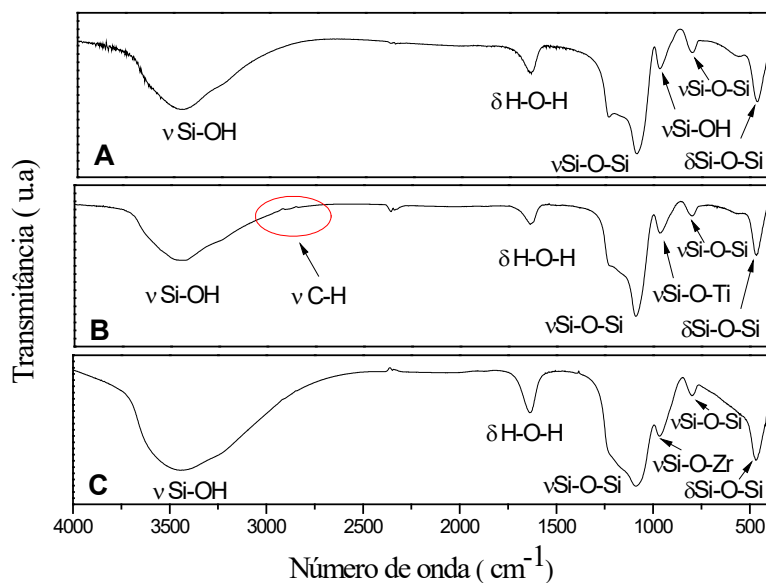
O espectro da MCM-41 (Fig. 13 (A)) não apresentou bandas referente às ligações da molécula do surfactante, indicando que todos os materiais orgânicos foram removidos durante a calcinação [131].

Na Figura 13 (B), observou-se “ombros” na região de 2903 cm^{-1} a 2842 cm^{-1} associados ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação C-H, respectivamente, provenientes do isopropóxido de titânio [132].

Nas Figuras 13 (A), (B) e (C) observou-se banda larga de absorção na região de 3453 cm^{-1} e uma banda fraca em 967 cm^{-1} referentes aos estiramentos das ligações Si-OH, respectivamente, essas bandas estão associadas à ligação O-H dos grupos silanóis e moléculas de água adsorvidas, enquanto que a banda presente na região de 1639 cm^{-1} é caracterizada por vibrações de deformação das moléculas de água adsorvida. As bandas em 1088 cm^{-1} e 800 cm^{-1} corresponde às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico das ligações Si-O-Si, respectivamente. Pode-se observar também uma banda de absorção em 465 cm^{-1} referente à deformação dos grupos Si-O-Si [18,119, 132, 133].

Nos espectros dos materiais MTi e MZr (Fig. 13 (B) e (C)), a banda de absorção em 965 cm^{-1} é atribuída à vibração de Si-O ligados aos átomos de titânio e zircônio. No entanto, foi necessário ter cautela na atribuição desta banda, pois a MCM-41 também exibe uma banda na região de 967 cm^{-1} atribuída à vibração de deformação angular das ligações Si-OH de grupos silanol presentes na estrutura mesoporosa. Portanto, esta região pode ser interpretada em termos da sobreposição de vibrações de ligações Si-OH e Si-O-M (em que M = Ti ou Zr) [133].

Figura 13 - Espectro vibracional na região do infravermelho: **(A)** MCM-41; **(B)** MTi e **(C)** MZr.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.1.2 Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C no estado sólido (RMN)

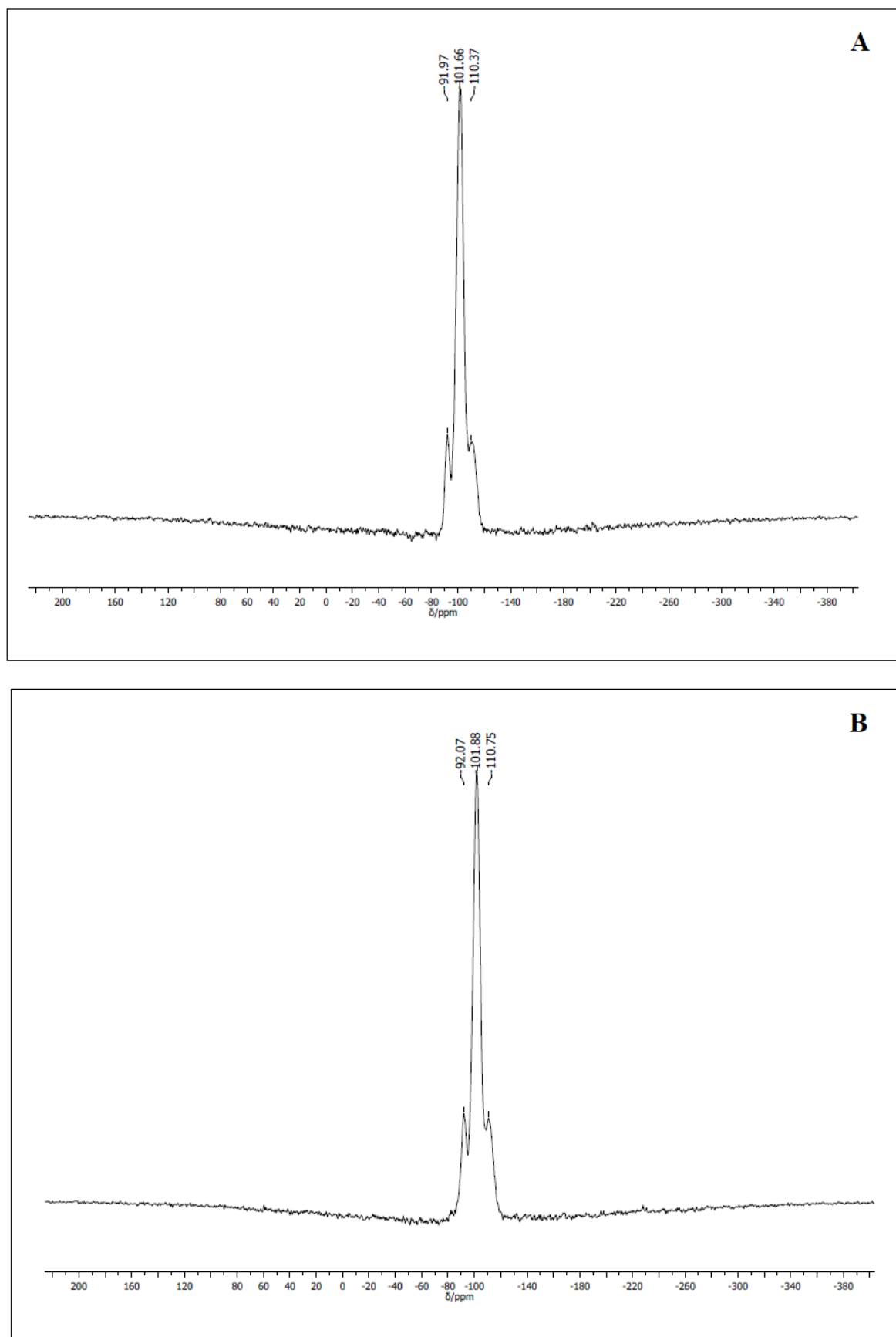
Os espectros de ^{29}Si e ^{13}C RMN da MCM-41 e MTi estão ilustrados nas Figuras 14 e 15, respectivamente.

O espectro de ^{29}Si RMN da MCM-41 (Fig. 14 (A)), observou-se três picos em -91 ppm, -101 ppm e -110 ppm, correspondente a $Q_2 = [\text{SiO}_2(\text{OH})_2]$, $Q_3 = [\text{SiO}_3(\text{OH})]$ e $Q_4 = [\text{SiO}_4]$, respectivamente. As unidades estruturais Q_4 representam tetraedros de SiO_4 interligados no interior das paredes dos mesoporos, as unidades Q_2 e Q_3 são unidades estruturais associadas com grupos silanóis presentes na superfície do material [19,135].

No espectro de ^{29}Si RMN do MTi (Fig. 14 (B)), observou-se os picos característico da matriz MCM-41, porém a presença de átomos de titânio, provocou um deslocamento no sinal dos picos, indicando que o Ti reagiu com os grupos silanóis presentes na superfície da matriz para formar uma ligação covalente Si-O-Ti [19, 135,136].

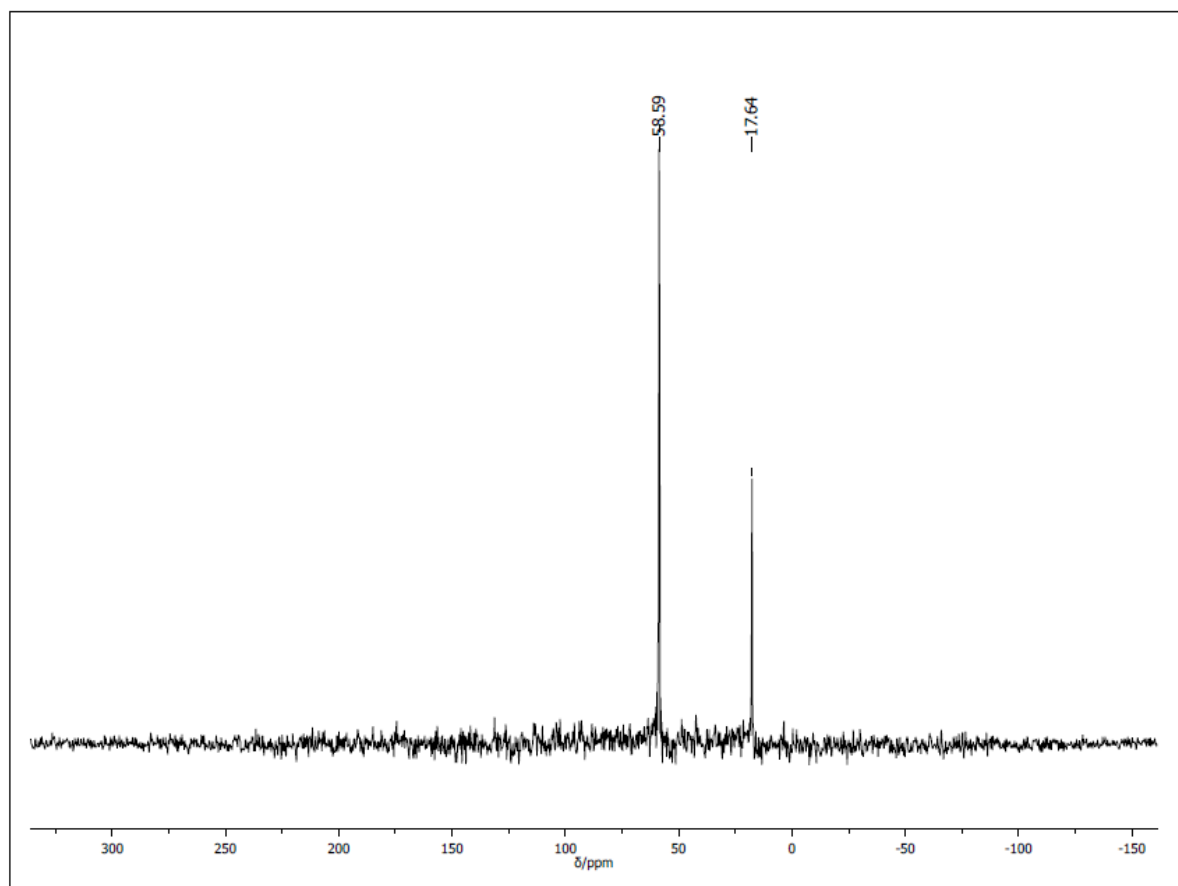
O espectro de ^{13}C RMN do MTi (Fig. 15), observou-se dois picos de ressonância em aproximadamente 58 ppm e 17 ppm atribuídos a C-O e C-C, respectivamente. Esses dois picos são provenientes do isopropóxido de titânio [137].

Figura 14 - Espectro de RMN no estado sólido de ^{29}Si para **(A)** MCM-41e **(B)** MTi.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 15 - Espectro de RMN no estado sólido de ^{13}C para MTi.

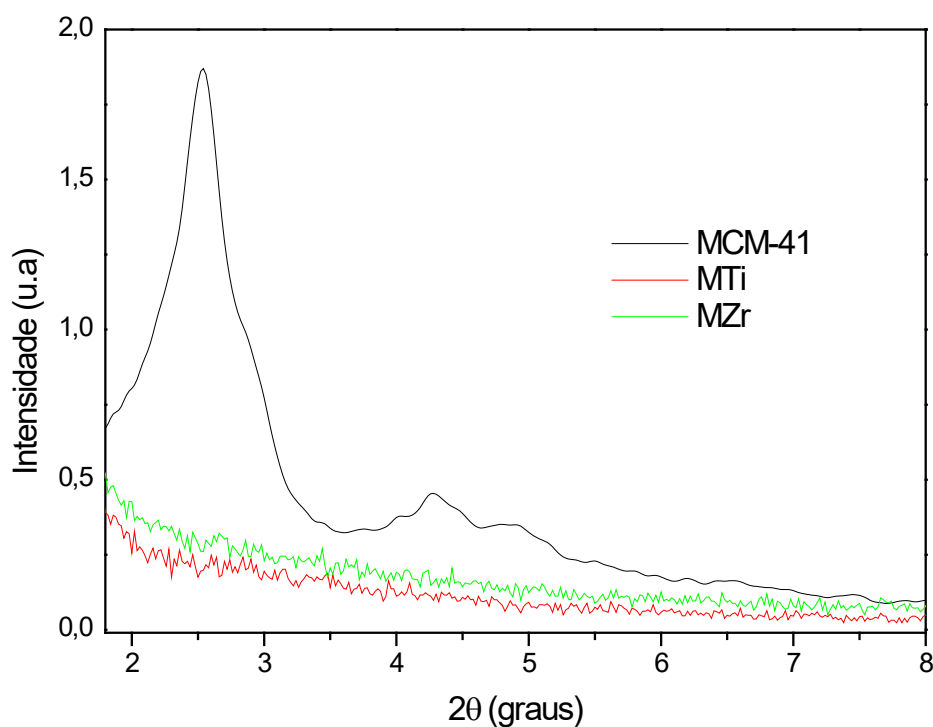


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.1.3 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X da MCM-41, MTi e MZr estão ilustrados na Figura 16. Observou-se que o DRX da MCM-41 apresentou três picos característicos, um com maior intensidade, atribuída à linha de reflexão do plano (100) e dois outros com menor intensidade, atribuídos às reflexões dos planos (110) e (200), característicos de uma estrutura hexagonal mesoporosa como descrito na literatura [2,11, 18, 22].

Nos difratogramas de raio-X do MTi e MZr, observou-se o desaparecimento dos picos característicos da estrutura da matriz, sugerindo que a estrutura hexagonal foi alterada, devido a incorporação do Ti e Zr nos poros das matrizes, afetando assim a cristalinidade da MCM-41 [18, 31, 133].

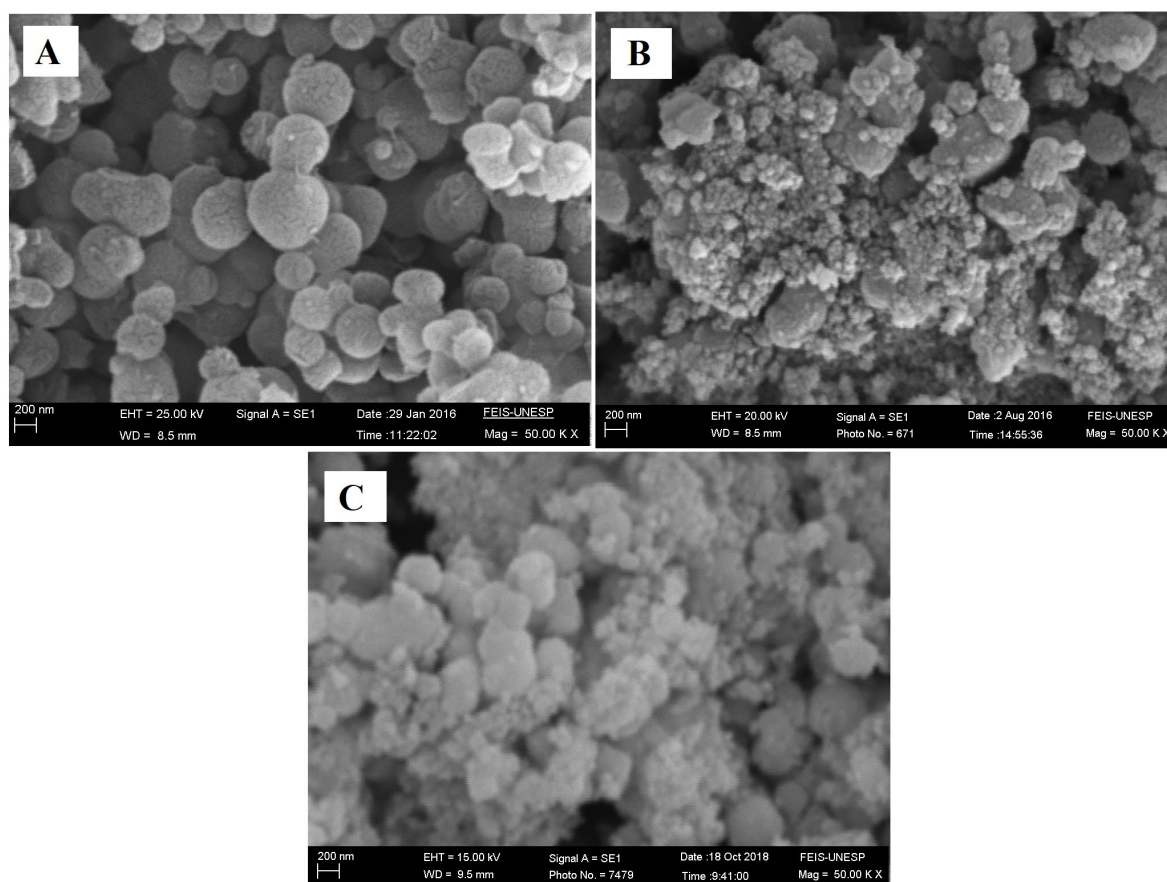
Figura 16 - Difratoograma de raios-X do MCM-41, MTi e MZr.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura para a MCM-41, MTi e MZr, com um aumento de 50.000X, estão ilustradas na Figura 17 (A), (B) e (C), respectivamente. A MEV da MCM-41 (Fig. 17 (A)), observou-se partículas esféricas distribuídas homogeneamente com dimensões que variam entre 730 nm a 330 nm, após a modificação com Ti e Zr (Fig. 17 (B) e (C)), observou-se que as partículas formadas manteve suas dimensões e que houve a formação de aglomerados, evidenciando assim que a modificação da MCM-41 com o Ti e Zr influenciou nas características morfológicas da matriz.

Figura 17- Imagens da MEV com aumento de 50.000X: **(A)** MCM-41; **(B)** MTi e **(C)** MZr.

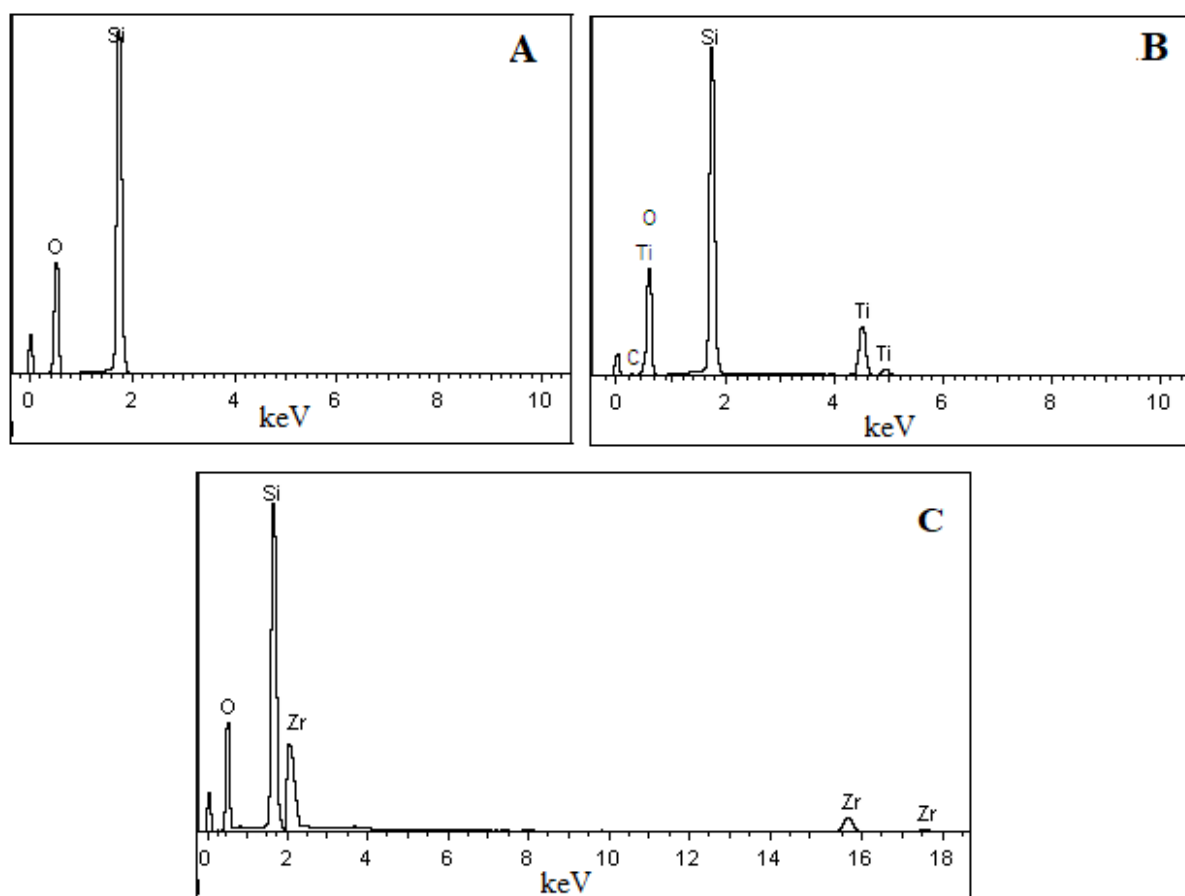


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.1.5 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX)

Os espectros obtidos a partir das análises de EDX, da MCM-41, MTi e MZr estão ilustrados na Figura 18 (A), (B) e (C), observou-se a presença dos elementos Si, O, Ti e Zr que são característicos da matriz MCM-41 e dos modificadores, o que reforça a modificação da matriz com o Ti e Zr, estando em concordância com os resultados obtidos por FTIR.

Figura 18- Espectros de EDX: (A) MCM-41, (B) MTi e (C) MZr.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.1.6 Análise termogravimétrica (TGA)

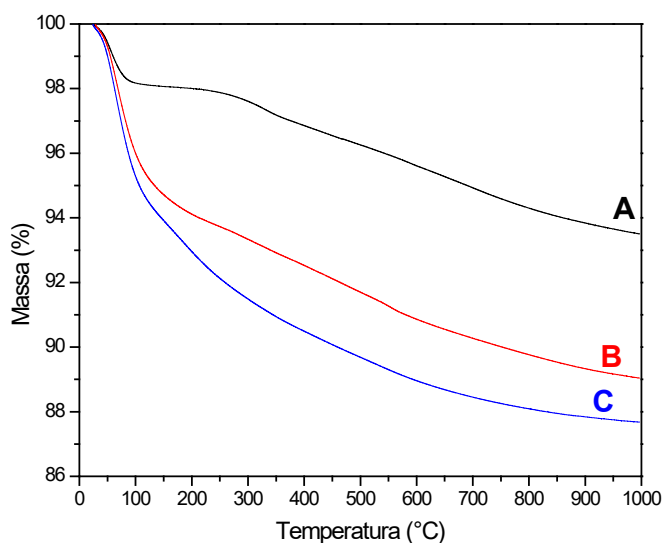
As curvas termogravimétricas indicam a estabilidade térmica dos materiais frente a um aquecimento com taxa contínua e temperatura programada [134]. A Figura 19 representam as curvas termogravimétricas em atmosfera de nitrogênio da MCM-41, MTi e MZr.

A Figura 19 (A), ilustra a TGA da MCM-41 em N₂, observou-se praticamente dois estágios de perda de massa. No primeiro a 100 °C (1,82%) foi atribuído a eliminação das moléculas de água adsorvidas fisicamente nos poros do material e o segundo a 340 °C (3%), refere-se à perda de água por condensação de grupos silanol da superfície interna dos poros [25,138].

No termograma do MTi e MZr, apresentado na Figura 19 (B) e (C), observou-se perda de massa em 140 °C (6%), essa perda de massa está relacionada à decomposição das moléculas de água presentes nos materiais [138].

Dessa forma, ao comparar as análises termogravimétricas realizadas para ambos os materiais, concluiu-se que o MTi é mais estável termicamente do que o MZr.

Figura 19- Termograma do: (A) MCM-41; (B) MTi e (C) MZr, ambos em atmosfera de N₂.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

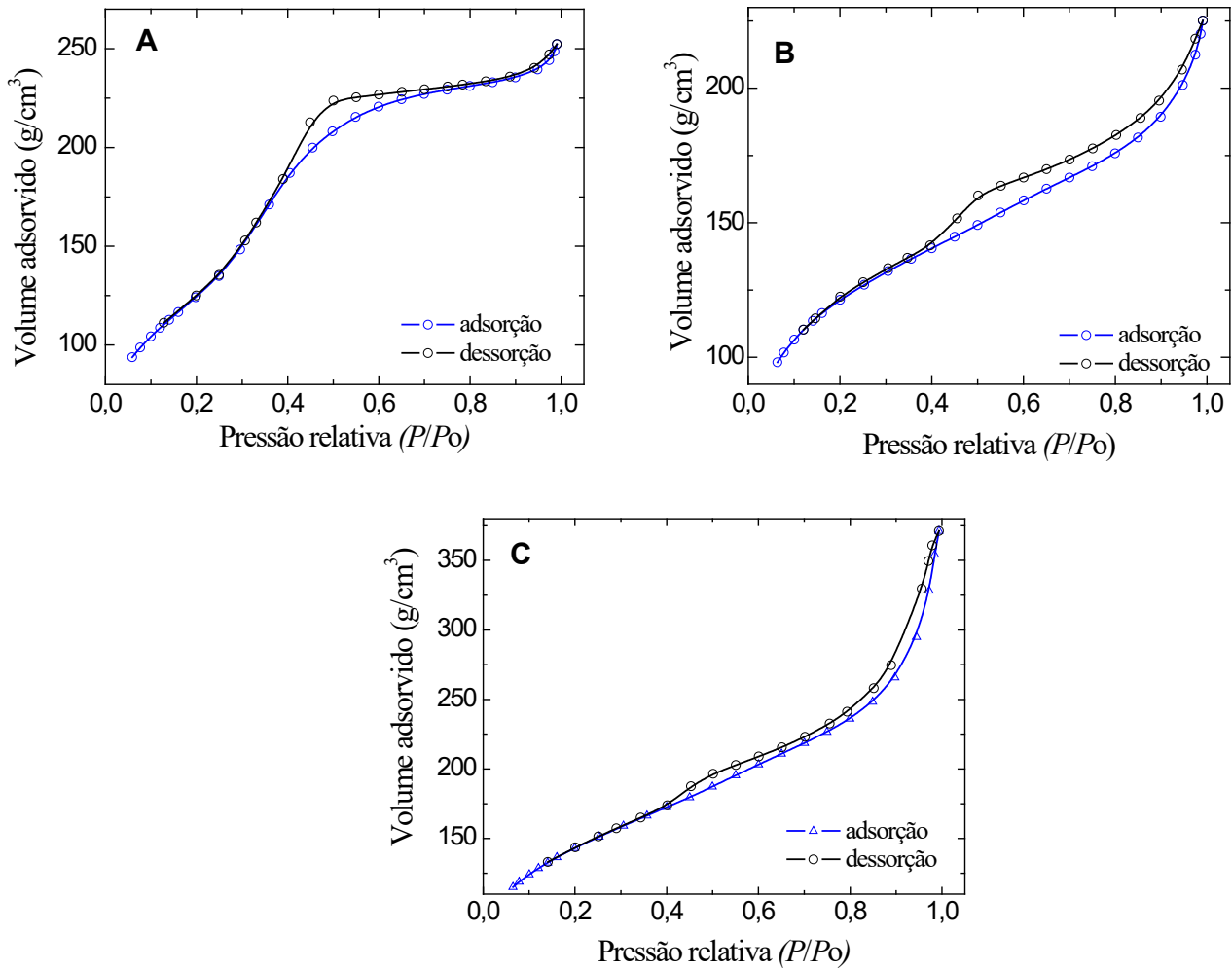
4.1.7 Porosidade e Área Superficial

A Figura 20 ilustra as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ da (A) MCM-41, (B) MTi e (C) MZr. Por intermédio das isotermas, observou-se que o volume de N₂ adsorvido aumenta continuamente com a pressão relativa (P/P_0), indicando a condensação capilar de nitrogênio dentro da estrutura mesoporosa, o que confirma a característica de ambos os materiais de possuir uma isoterma do tipo IV com histerese do tipo H1. As duas linhas são aproximadamente paralelas representando que os poros da sílica possuem tamanho e formas praticamente uniformes e estão abertos, o que é comum em materiais mesoporosos [125, 139].

Os gráficos de distribuição do tamanho dos poros dos materiais MCM-41, MTi e MZr, são ilustrados na Figura 21, observou-se uma quantidade de poros relativamente menor da MCM-41, além de um aumento no diâmetro dos poros, sugerindo uma oclusão de Ti e Zr na matriz (Fig. 21 (B) e (C)).

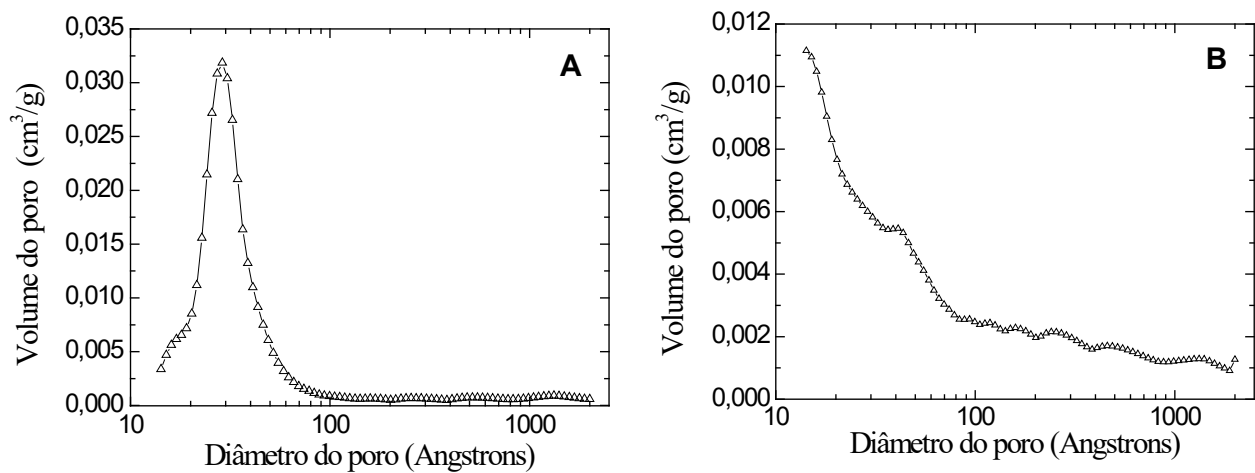
A Tabela 2 lista os parâmetros da análise de superfície destes materiais, observou-se uma diminuição no tamanho médio de poros e na área superficial (BET) do MTi em relação à MCM-41, entretanto, o material MZr apresentou um comportamento contrário, isso pode ser explicado pelo fato que a incorporação de metais na estrutura de sílicas pode ocorrer uma contração ou alargamento do poro, dependendo do diâmetro dos íons metálicos, que ocorre entre a ligação do metal e o oxigênio [140].

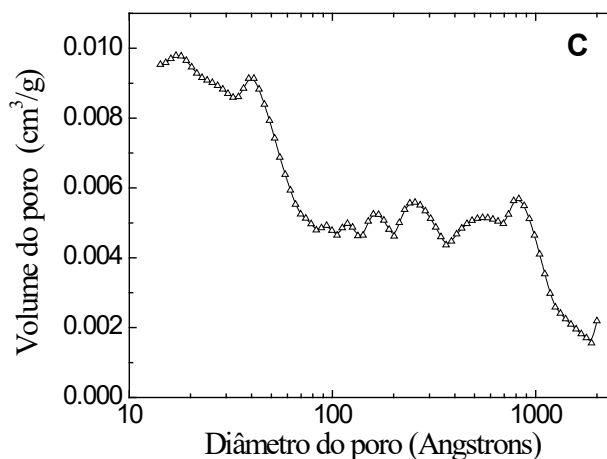
Figura 20- Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio **(A)** MCM-41, **(B)** MTi e **(C)** MZr.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Figura 21- Gráficos de distribuição de tamanho dos poros: **(A)** MCM-41, **(B)** MTi e **(C)** MZr.





Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Tabela 2 – Parâmetros da análise de superfície dos materiais MCM-41, MTi e MZr.

Amostra	Área superficial, S_{BET} (m^2/g)	Tamanho médio do poro, l_p (nm)	Volume do poro, V_p (cm^3/g)
MCM-41	453	3,4	0.385
MTi	433	3,1	0.341
MZr	512	4,3	0.548

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS MTiNiH E MZrNiH

4.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A modificação química do MTi e do MZr com íons Ni^{2+} e posteriormente com $K_3[Fe(CN)_6]$ foi realizada conforme já descrito no tópico 3.2.3.

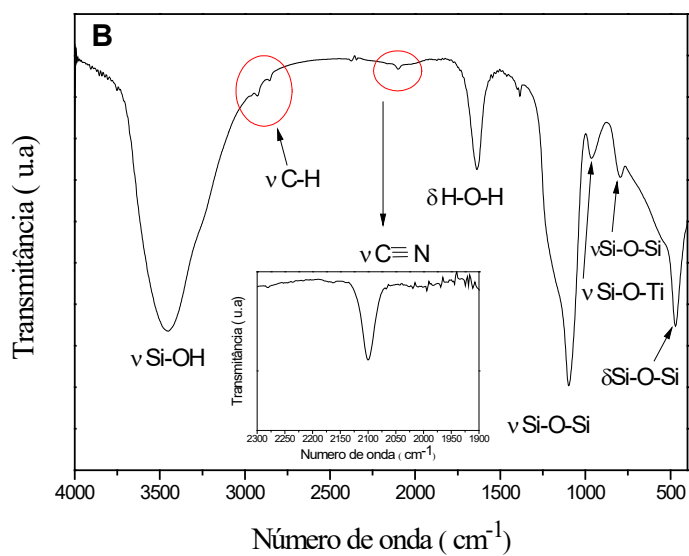
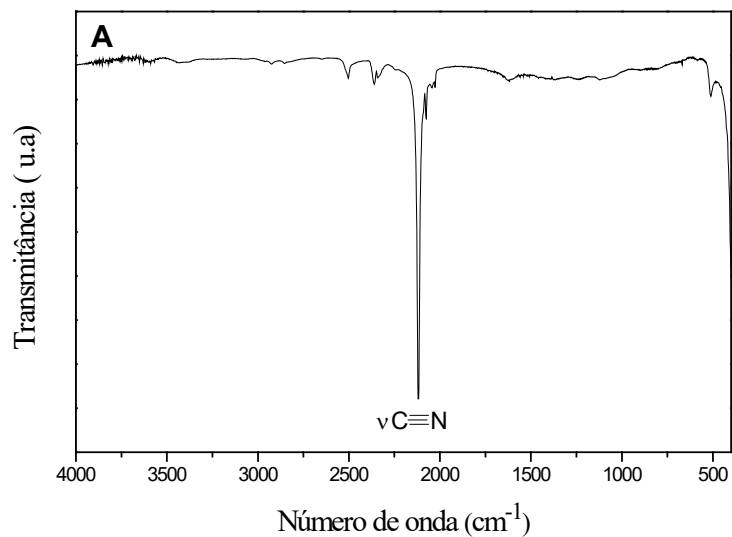
A Figura 22 (A), (B) e (C), ilustram os espectros na região do infravermelho do hexacianoferrato (III) de potássio (HCF(III)) e dos materiais MTiNiH e MZrNiH, respectivamente.

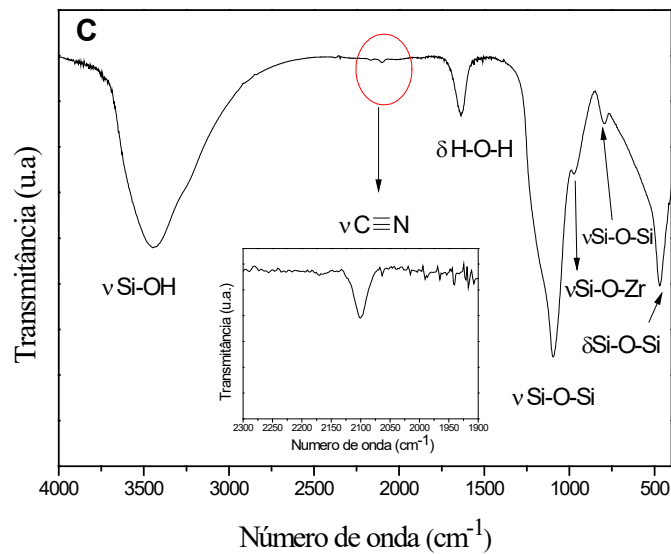
A Figura 22 (A) ilustra o espectro do HCF(III), sendo que a principal banda de absorção em 2123 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação $C\equiv N$ [119].

No espectro dos materiais MTiNiH e MZrNiH (Fig. 22 (B) e (C)) observou-se bandas correspondente a estrutura da matriz MCM-41, conforme discutido no item 4.1.1., e uma banda na região de 2100 cm^{-1} , referente ao estiramento $C\equiv N$ [119, 141]. O deslocamento de

aproximadamente 23 cm^{-1} , para regiões de menor frequência, em relação ao seu precursor (HCF(III)), sugere a formação do complexo.

Figura 22 - Espectro vibracional na região do infravermelho: (A) Hexacianoferrato (III) de potássio, (B) MTiNiH e (C) MZrNiH.



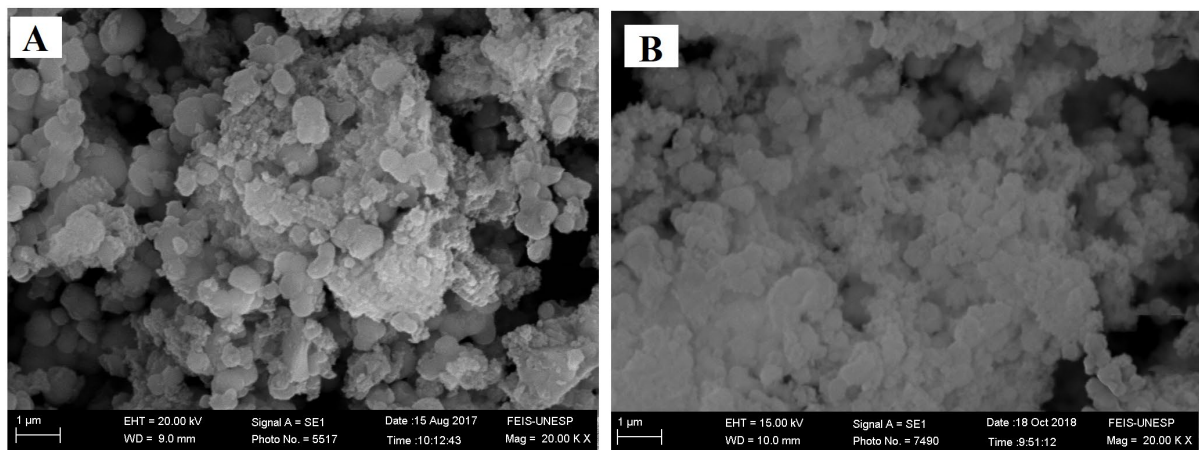


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 23 (A) e (B), ilustra a microscopia eletrônica de varredura do MTiNiH e MZrNiH, com um aumento de 20.000X, respectivamente. As microscopias eletrônicas de varredura dos materiais MTiNiH e MZrNiH apresentaram um aglomerado de partículas esféricas e um aumento nas dimensões das partículas que variam de 830 nm a 580 nm, respectivamente. Desta forma, evidenciando que as sucessivas reações alteram a topologia do precursor.

Figura 23- Imagens da MEV com aumento de 20.000X do: **(A)** MTiNiH e **(B)** MZrNiH.

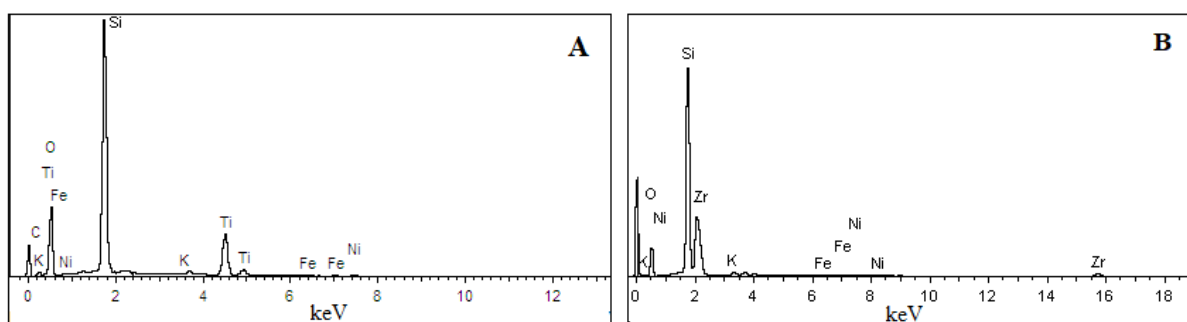


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.2.3 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX)

A Figura 24, ilustra os EDX dos materiais MTiNiH (A) e MZrNiH (B). Após a interação dos precursores MTi e MZr com Ni^{2+} e hexacianoferrato (III) de potássio, observou-se a presença dos elementos titânio, zircônio, níquel e ferro nos materiais obtidos, o que era previamente esperado, se houvesse a reação e adsorção dos materiais supracitados na matriz.

Figura 24- Espectros de EDX do (A) MTiNiH e (B) MZrNiH.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

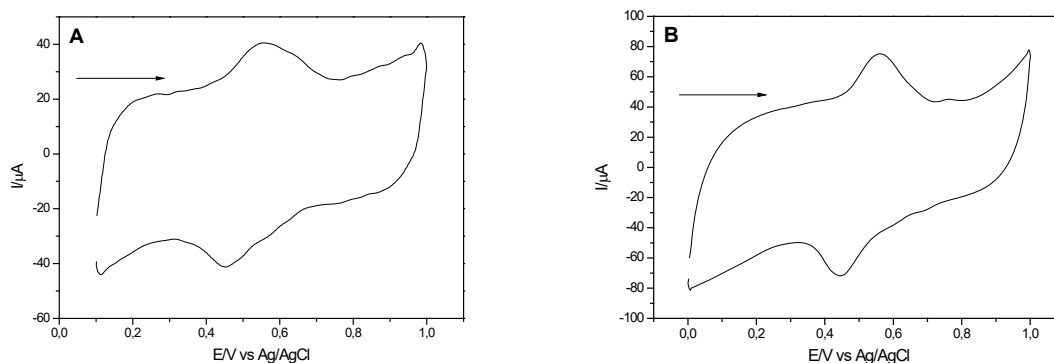
4.2.4 Comportamento voltamétrico dos materiais MTiNiH e MZrNiH

Com o intuito de se investigar as propriedades eletroquímica, realizou-se um minucioso estudo sobre o comportamento voltamétrico da pasta de grafite modificada com MTiNiH e MZrNiH.

Utilizando a técnica de voltametria cíclica, realizou-se a caracterização dos materiais supracitados aplicando uma faixa de potencial entre 0,0 a 1,0 V. Os eletrodos contendo pasta de grafite modificada com MTiNiH e MZrNiH (Fig. 25), exibiram um par redox com $E^{0'} = 0,49$ V e $E^{0'} = 0,50$ V (vs $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat})}$), respectivamente, atribuídos ao processo $\text{Fe}^{(\text{II})}/\text{Fe}^{(\text{III})}$ em presença de níquel (II), e estão em concordância com os dados descritos na literatura para eletrodos quimicamente modificados com hexacianoferrato de níquel [141-143]. O voltamograma do material MTiNiH (Fig. 25 (A)) apresentou um ombro que é atribuído a oxidação incompleta do Ni^{2+} [144].

Os voltamogramas do MTiNiH e MZrNiH foram diferentes, a performance do MZrNiH (B) foi melhor comparado a do MTiNiH (A), pois as intensidades de corrente anódica e catódica foram maiores e seus respectivos picos foram mais definidos.

Figura 25 - Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificado com: **(A)** MTiNiH e **(B)** MZrNiH (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



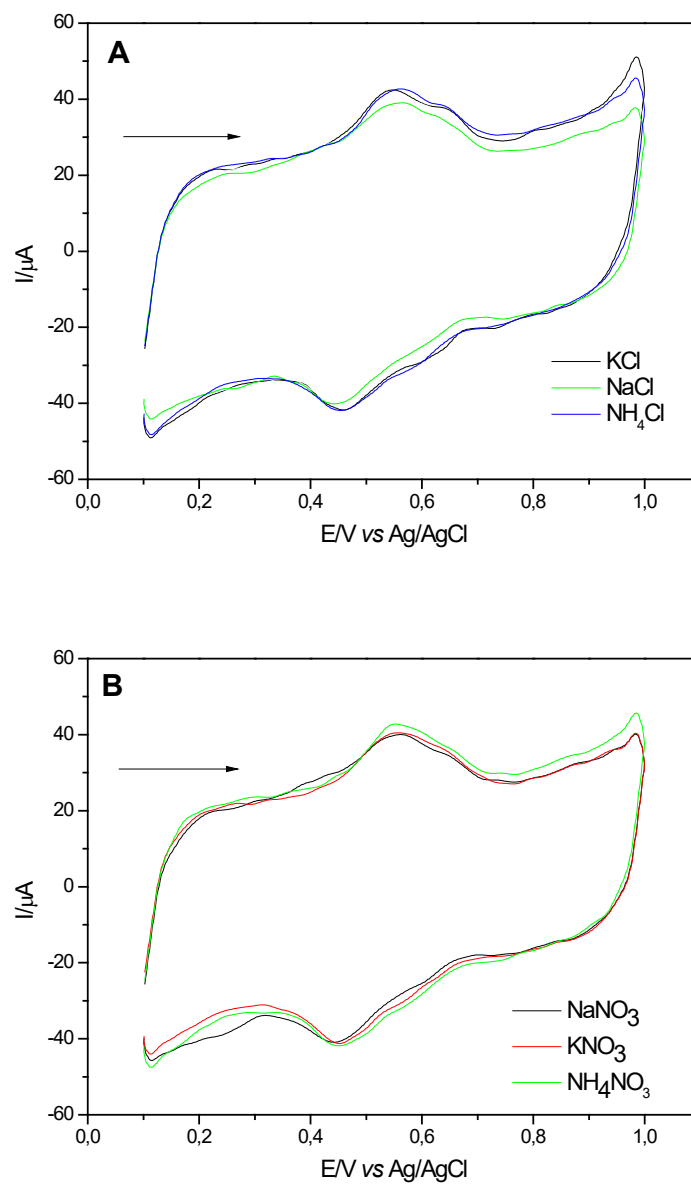
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.2.4.1 Estudo sobre o efeito dos diferentes eletrólitos

Realizou-se o estudo da influência dos cátions e dos ânions provenientes dos eletrólitos de suporte no comportamento voltamétrico dos materiais MTiNiH e MZrNiH, diferentes eletrólitos de suporte foram testados: KCl, KNO₃, NaCl, NaNO₃, NH₄Cl e NH₄NO₃, conforme ilustrado nas Figuras 26 e 27.

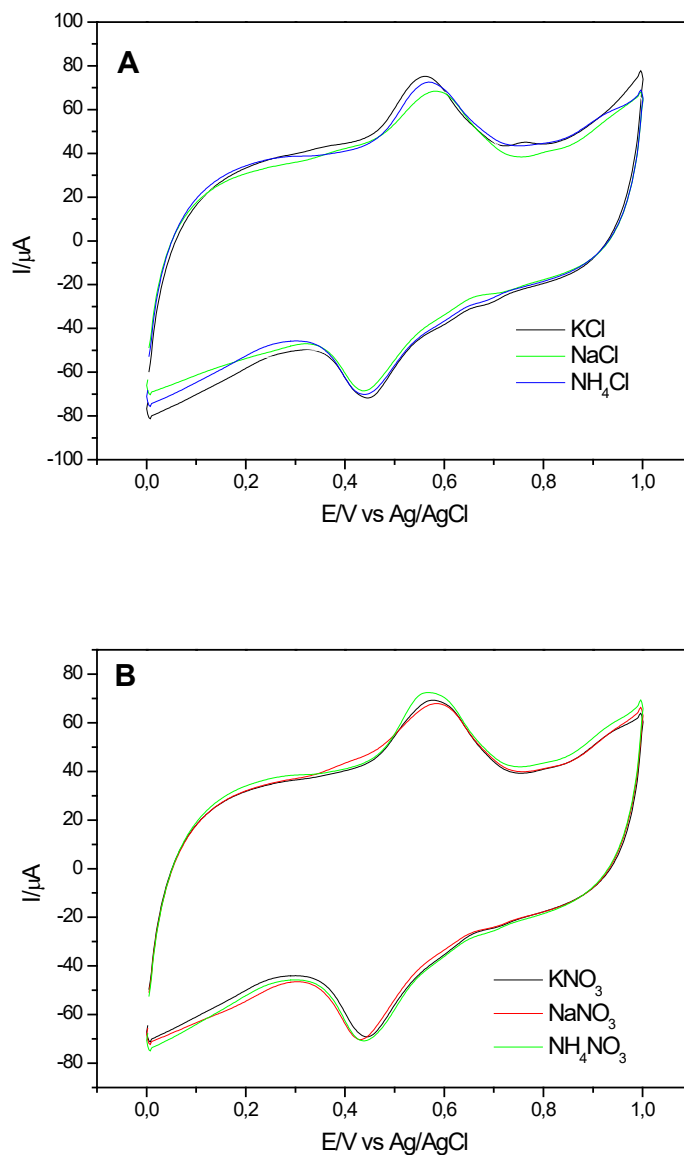
Através do estudo da influência de cátions e ânions no processo de óxido-redução dos eletrodos de pasta de grafite modificados com MTiNiH e MZrNiH (Figuras 26 e 27), observou-se que para ambos materiais a natureza dos cátions e ânions não proporcionou grandes alterações nos potenciais de pico, porém houve um ligeiro aumento na intensidade de corrente do pico anódico.

Figura 26- Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com MTiNiH em diferentes eletrólitos: (20 % m/m; 1,0 mol L⁻¹; $\nu = 20$ mV s⁻¹). **(A)** KCl; NaCl e NH₄Cl; **(B)** NaNO₃; KNO₃ e NH₄NO₃.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 27 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com MZrNiH em diferentes eletrólitos (20 % m/m; 1,0 mol L⁻¹; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$). **(A)** KCl; NaCl e NH₄Cl; **(B)** NaNO₃; KNO₃ e NH₄NO₃.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Ao analisar a Figura 26 e 27, observou-se que os voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com MTiNiH e MZrNiH apresentaram melhores perfarmace em KCl, isso pode ser explicado pelo fato de que o cátion K⁺ apresenta um raio hidratado menor (0,24 nm), em função disso, se difunde com maior facilidade nos poros da estrutura mesoporosa do NiHCF formado, apresentando melhor resposta voltamétrica [145]. Baseando-se nestes argumentos, o eletrólito de suporte escolhido foi o KCl para os estudos subsequentes.

As Tabelas 3 e 4 apresentam os principais parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de grafite modificados com MTiNiH e MZrNiH após o estudo de eletrólito.

Tabela 3 - Principais parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com MTiNiH em diferentes eletrólitos (20% m/m; 1,0 mol L⁻¹; $\nu = 20$ mV s⁻¹).

Eletrólito	I _{pa} (μ A)	I _{pc} (μ A)	I _{pa} / I _{pc}	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E ^{0'} (V)	Δ E _p (V)	Diâmetro do cátion hidratado (nm)*
KCl	11,83	- 12,7	0,93	0,54	0,45	0,49	0,09	0,24
NaCl	10,04	- 11,24	0,89	0,55	0,44	0,49	0,11	0,36
NH ₄ Cl	12,27	-11,38	1,07	0,55	0,45	0,50	0,10	0,24
KNO ₃	12,45	- 14,86	0,83	0,55	0,45	0,50	0,10	0,24
NaNO ₃	8,83	- 10,84	0,81	0,55	0,44	0,49	0,11	0,36
NH ₄ NO ₃	13,14	-10,95	1,20	0,55	0,45	0,50	0,10	0,24

* ENGEL (1985) ^[145].

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 4 - Principais parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com MZrNiH em diferentes eletrólitos (20% m/m; 1,0 mol L⁻¹; $\nu = 20$ mV s⁻¹).

Eletrólito	I _{pa} (μ A)	I _{pc} (μ A)	I _{pa} / I _{pc}	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E ^{0'} (V)	Δ E _p (V)	Diâmetro do cátion hidratado (nm)*
KCl	24,34	- 24,95	0,97	0,56	0,44	0,50	0,12	0,24
NaCl	16,81	- 28,45	0,59	0,58	0,43	0,50	0,15	0,36
NH ₄ Cl	27,38	-25,33	1,08	0,57	0,44	0,50	0,13	0,24
KNO ₃	25,33	- 28,75	0,88	0,57	0,44	0,50	0,13	0,24
NaNO ₃	17,46	- 29,74	0,58	0,58	0,43	0,50	0,15	0,36
NH ₄ NO ₃	28,75	-26,33	1,09	0,57	0,43	0,50	0,14	0,24

* ENGEL (1985) ^[145].

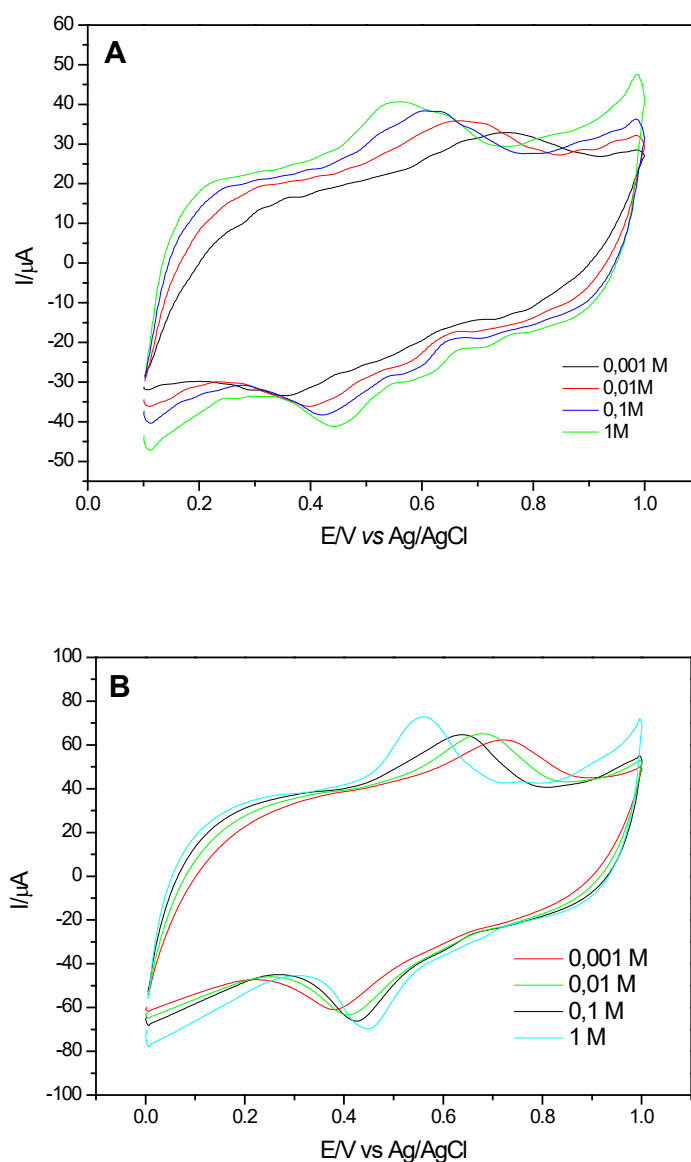
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.2.4.2 Influência das concentrações do eletrólito de suporte

A Figura 28 A e B, ilustram os voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de grafite modificados com MTiNiH e MZrNiH, respectivamente, em diferentes concentrações de KCl

($1,0 \times 10^{-3}$ a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$). Observou-se que à medida que se aumenta a concentração do eletrólito de suporte, o pico anódico desloca-se para regiões de menor potencial diminuindo o potencial médio (E^{θ}), além de ocorrer um aumento na intensidade de corrente, indicando a participação efetiva do cátion K^+ no processo redox [145, 146].

Figura 28 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: (A) MTiNiH e (B) MZrNiH em diferentes concentrações de KCl (20% m/m; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Tabela 5 e 6 listam os parâmetros voltamétricos destes estudos para os materiais MTiNiH e MZrNiH, respectivamente.

A Figura 29 (A) e (B), apresentam os gráficos do potencial médio vs o log da concentração do eletrólito (K^+) para o MTiNiH e MZrNiH, respectivamente, onde observou-

se uma relação linear, verificando que o processo redox é altamente dependente da concentração de K^+ . A inclinação da reta foi de 49 mV (Fig. 29 A) e 50 mV (Fig. 29 B) por década de concentração de íons K^+ , indicando um processo *quasi* nernstiano, com a participação de um elétron no processo de óxido-redução [87, 147].

Tabela 5 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com MTiNiH em diferentes concentrações de KCl. (20% m/m; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

Concentração (mol L ⁻¹)	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	I _{pa} /I _{pc}	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E ^{0'} (V)	ΔE_p (V)
0,001	----	----	----	0,74	0,35	0,54	0,39
0,01	8,54	-9,86	0,86	0,66	0,39	0,52	0,27
0,1	9,86	- 8,76	1,12	0,60	0,42	0,51	0,18
1	11,39	- 11,38	1,0	0,55	0,44	0,49	0,11

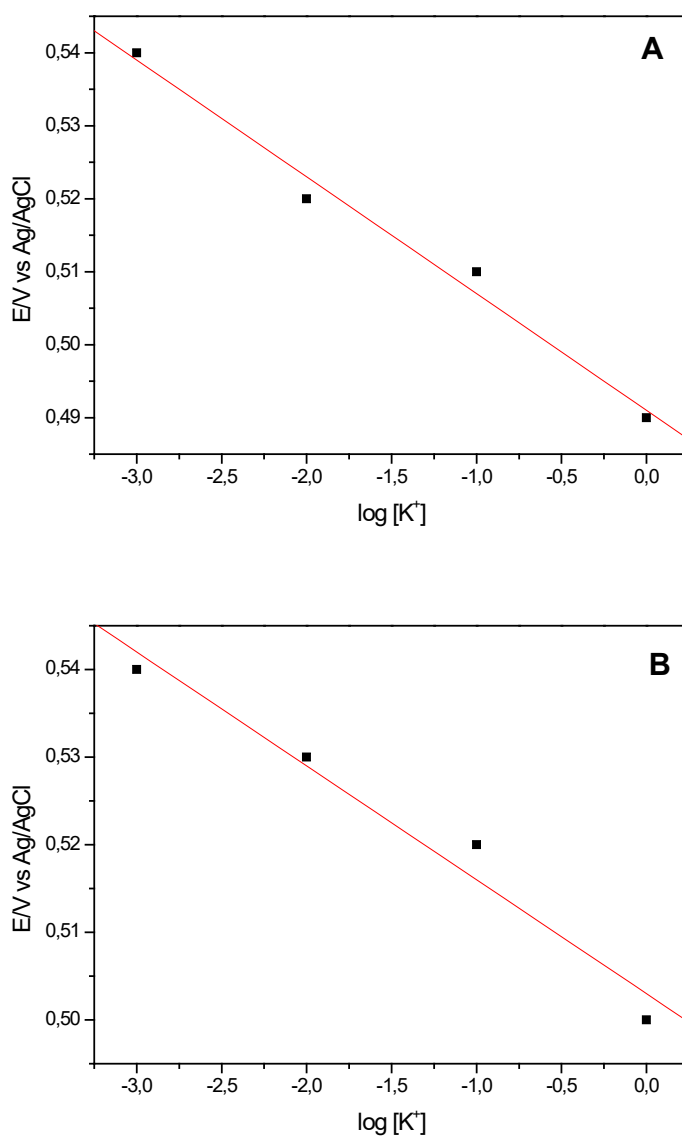
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 6 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com MZrNiH em diferentes concentrações de KCl. (20% m/m; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

Concentração (mol L ⁻¹)	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	I _{pa} /I _{pc}	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E ^{0'} (V)	ΔE_p (V)
0,001	10,95	-14,56	0,75	0,72	0,37	0,54	0,35
0,01	14,61	-18,86	0,77	0,67	0,40	0,53	0,27
0,1	20,08	-23,73	0,84	0,63	0,42	0,52	0,21
1	24,34	- 24,95	0,97	0,56	0,44	0,50	0,12

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 29 - Potencial médio ($E^{\theta'}$) da pasta de grafite modificada com: **(A)** MTiNiH e **(B)** MZrNiH em função do log da concentração de KCl (20% m/m; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



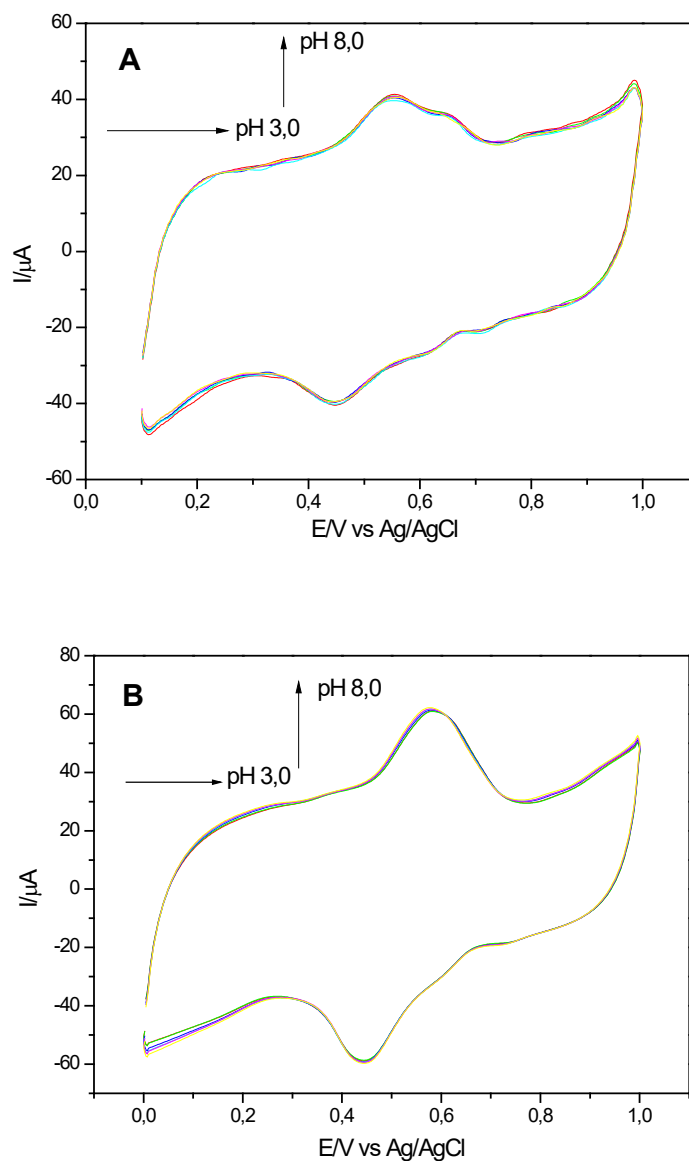
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Baseando nos resultados obtidos neste estudo, a concentração do eletrólito de suporte escolhida para continuar os estudos subsequentes foi de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, por apresentar melhor performance voltamétrica.

4.2.4.3 Estudo sobre o efeito das diferentes concentrações hidrogeniônicas

Os voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes concentrações hidrogeniônicas (pH 3,0 a 8,0) para o MTiNiH e MZrNiH, estão ilustrados na Figura 30 (A) e (B), respectivamente.

Figura 30 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: **(A)** MTiNiH e **(B)** MZrNiH em diferentes valores de pH (3,0 a 8,0); (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Ao analisar os parâmetros eletroquímicos obtidos (Tabela 7 e 8), verificou-se que a intensidade de corrente independe do pH, para ambos materiais. Dessa forma, o pH 7,0 foi escolhido para estudos subsequentes levando em consideração a possibilidade de se realizar estudos para detecção eletrocatalítica de fármacos em meio biológico com pH próximo de 7,0.

Tabela 7 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com MTiNiH em diferentes concentrações hidrogeniônicas (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

pH	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	I _{pa} /I _{pc}	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E ^{0'} (V)	ΔE_p (V)
3	10,95	- 10,07	1,08	0,55	0,44	0,49	0,11
4	10,07	- 9,2	1,08	0,55	0,44	0,49	0,11
5	11,15	- 9,64	1,15	0,55	0,44	0,49	0,11
6	11,39	- 10,07	1,13	0,55	0,44	0,49	0,11
7	11,83	- 10,95	1,08	0,55	0,44	0,49	0,11
8	12,26	- 10,51	1,16	0,55	0,44	0,49	0,11

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 8 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com MZrNiH em diferentes concentrações hidrogeniônicas (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

pH	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	I _{pa} /I _{pc}	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E ^{0'} (V)	ΔE_p (V)
3	20,54	-26,81	0,76	0,58	0,44	0,51	0,14
4	20,54	-26,25	0,78	0,58	0,44	0,51	0,14
5	19,97	- 25,68	0,77	0,58	0,44	0,51	0,14
6	20,54	- 25,10	0,81	0,58	0,44	0,51	0,14
7	21,68	- 25,94	0,83	0,57	0,44	0,50	0,13
8	21,99	- 26,24	0,83	0,57	0,44	0,50	0,13

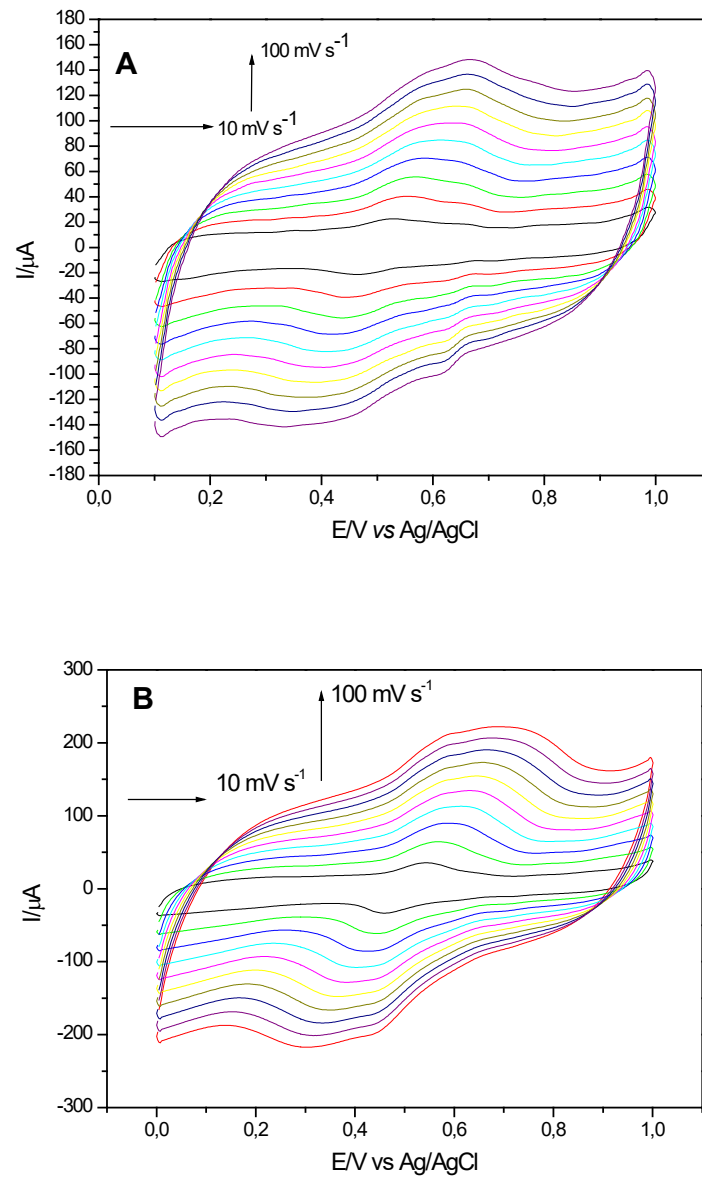
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.2.4.4 Influências das velocidades de varredura

Os voltamogramas cíclicos obtidos a partir do estudo do comportamento voltamétrico da pasta de grafite modificada com MTiNiH e MZrNiH em diferentes velocidades de varredura (10 a 100 mV s⁻¹) estão ilustrados na Figura 31 (A) e (B), respectivamente. Observou-se que à medida que a velocidade de varredura do sistema aumenta, ocorre, conseqüentemente, um aumento na intensidade das correntes de anódica e catódica, além de um pequeno deslocamento do potencial para regiões mais positivas.

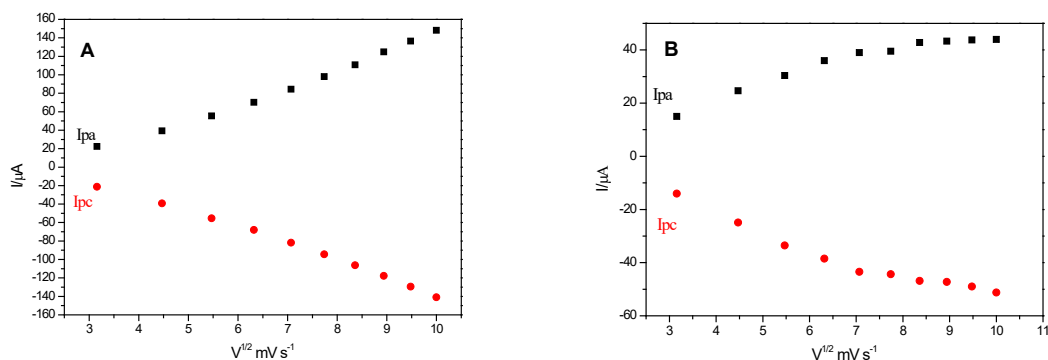
A Figura 32 (A) e (B) ilustram a dependência linear entre a intensidade de corrente do pico anódico/catódico e a raiz quadrada da velocidade de varredura, caracterizando assim um processo difusional para um sistema “*quasi*” reversível [87, 147].

Figura 31 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: **(A)** MTiNiH e **(B)** MZrNiH em diferentes velocidades de varredura (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 32 - Dependência da intensidade de corrente do pico anódico com a velocidade de varredura para (A) MTiNiH e (B) MZrNiH (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Ass Tabela 9 e 10 apresentam os principais parâmetros eletroquímicos do MTiNiH e MZrNiH, respectivamente, em diferentes velocidades de varredura. Através dos resultados obtidos permitiram escolher a velocidade de 20 mV s⁻¹.

Tabela 9 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com MTiNiH em diferentes velocidades de varredura (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0).

Velocidade (mV)	$I_{pa}(\mu A)$	$I_{pc}(\mu A)$	$ I_{pa}/I_{pc} $	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	E^{θ} (V)	ΔE_p (V)
10	22,44	- 21,22	1,05	0,52	0,46	0,49	0,06
20	39,02	- 39,31	1,01	0,55	0,44	0,49	0,11
30	55,38	- 55,48	0,99	0,56	0,43	0,49	0,13
40	70,24	- 68,02	1,03	0,50	0,42	0,50	0,16
50	84,39	- 81,86	1,03	0,61	0,41	0,50	0,19
60	97,93	-94,39	1,03	0,62	0,40	0,51	0,22
70	110,77	- 106,32	1,04	0,63	0,39	0,51	0,24
80	124,71	-117,84	1,05	0,65	0,38	0,51	0,27
90	136,54	-129,45	1,05	0,65	0,34	0,49	0,31
100	148,16	-140,99	1,05	0,66	0,33	0,49	0,33

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 10 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com MZrNiH em diferentes velocidades de varredura (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0).

Velocidade (mV)	I _{pa} (μ A)	I _{pc} (μ A)	I _{pa} /I _{pc}	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E ^{0'} (V)	Δ E _p (V)
10	15,00	- 14,06	1,06	0,54	0,46	0,50	0,08
20	24,67	- 24,95	0,98	0,56	0,44	0,50	0,12
30	30,35	- 33,54	0,90	0,58	0,42	0,50	0,16
40	35,99	- 38,53	0,93	0,60	0,41	0,50	0,19
50	38,99	- 43,46	0,89	0,62	0,38	0,50	0,24
60	39,50	-44,33	0,89	0,62	0,37	0,49	0,25
70	42,77	- 46,87	0,91	0,64	0,35	0,49	0,29
80	43,33	-47,27	0,91	0,65	0,33	0,49	0,32
90	43,73	-49,01	0,89	0,67	0,31	0,49	0,36
100	43,93	-51,26	0,85	0,68	0,31	0,49	0,37

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.3 APLICAÇÃO DOS MATERIAIS MTiNiH E MZrNiH NA ELETRO-OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE ISONIAZIDA E SULFITO

Após otimização das melhores condições experimentais para o eletrodo de pasta de grafite modificada com MTiNiH e MZrNiH, testou-se os mesmos na eletro-oxidação de várias substâncias de interesse biológico, farmacêutico e ambiental, como: dipirona, hidrazina, L-cisteína, N-acetilcisteína, piridoxina, ácido ascórbico, ácido cítrico, dopamina, sulfito, nitrito, D-glucose, L-glutationa, ureia, isoniazida e tetraciclina. De todas as substâncias testadas, duas apresentaram uma resposta favorável, a saber: Isoniazida e sulfito.

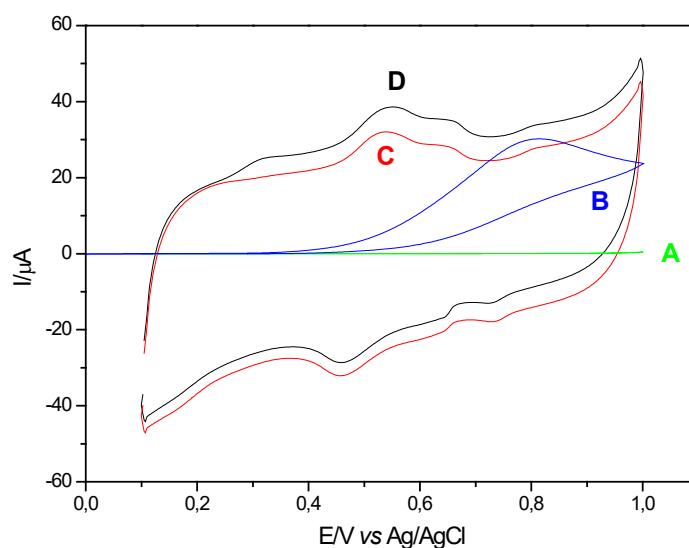
4.3.1 Eletro-oxidação catalítica da Isoniazida

A Figura 33 ilustra a eletro-oxidação catalítica da isoniazida no eletrodo de pasta de grafite modificado com MTiNiH. Observou-se que o eletrodo de pasta de grafite sem modificador (A) não apresentou nenhum par redox na escala de potencial empregado (0,1 a 1,0 V) na ausência de isoniazida, no entanto, nas condições otimizadas, apresentou um pico de oxidação em torno de 0,80 V, na presença de isoniazida ($1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) (B).

O eletrodo de pasta de grafite modificada com MTiNiH, na ausência de isoniazida (C), exibiu um pico anódico em 0,55 V, no entanto na presença de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de isoniazida (D) observou-se um aumento na intensidade da corrente do pico anódico, proporcionando também uma diminuição de 0,25 V no pico de oxidação da isoniazida, nas condições

otimizadas, e uma diminuição na intensidade da corrente do pico catódico, o que caracteriza uma eletrocatalise.

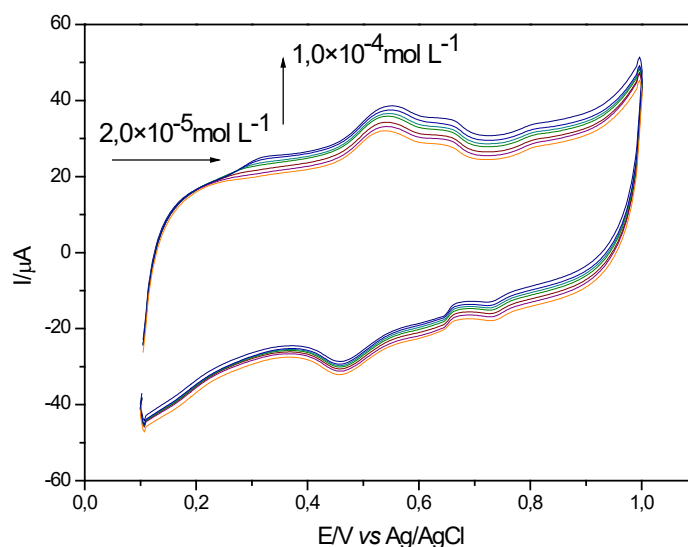
Figura 33 - Voltamogramas cíclicos do: **(A)** eletrodo de pasta de grafite, **(B)** eletrodo de pasta de grafite na presença de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de isoniazida, **(C)** eletrodo de pasta de grafite modificado com MTiNiH na ausência de isoniazida e **(D)** eletrodo de pasta de grafite modificado com MTiNiH na presença de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de isoniazida (20% m/m; KCl, 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s⁻¹).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

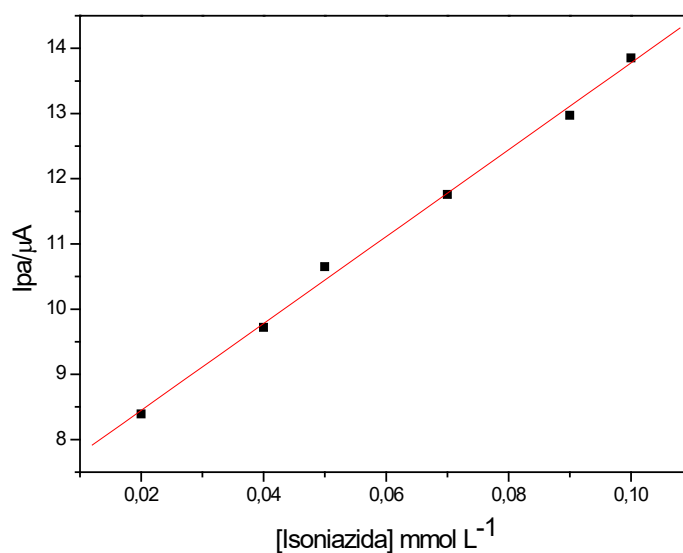
Após sucessivas adições de isoniazida (Figura 34), observou-se um pequeno deslocamento do pico anódico para regiões de potenciais mais positivos, além de uma linearidade da corrente anódica (I_{pa}) em função da concentração de isoniazida para o MTiNiH, o que permitiu a confecção de uma curva analítica, conforme a Figura 35. O eletrodo de pasta de grafite modificado apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $2,0 \times 10^{-5}$ a $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ tendo uma equação correspondente $Y(\mu A) = 7,11 + 66,61 \times 10^3$ [Isoniazida] e um coeficiente de correlação $R = 0,998$. O limite de detecção foi de $6,12 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ com desvio padrão relativo de $\pm 2\%$ ($n = 3$) e sensibilidade amperométrica de $66,61$ mA/mol L⁻¹.

Figura 34 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com MTiNiH na presença de diferentes concentrações de isoniazida ($2,0 \times 10^{-5}$ a $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹); (20% m/m; KCl; 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $v = 20$ mVs⁻¹).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

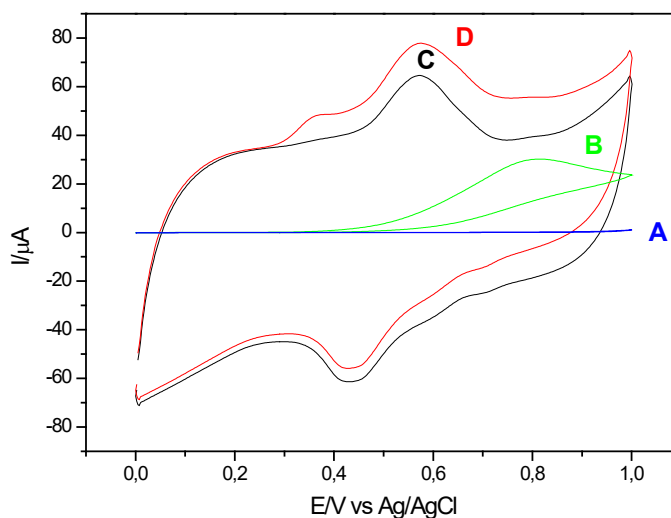
Figura 35 - Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de isoniazida empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com MTiNiH (20% m/m; KCl; 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $v = 20$ mV s⁻¹).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

O material MZrNiH também apresentou resposta favorável para a eletro-oxidação catalítica da isoniazida (Figura 36).

Figura 36 - Voltamogramas cíclicos do: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite na presença de $3,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de isoniazida, (C) eletrodo de pasta de grafite modificado com MZrNiH na ausência de isoniazida e (D) eletrodo de pasta de grafite modificado com MZrNiH na presença de $3,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de isoniazida (20% m/m; KCl, 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s⁻¹).



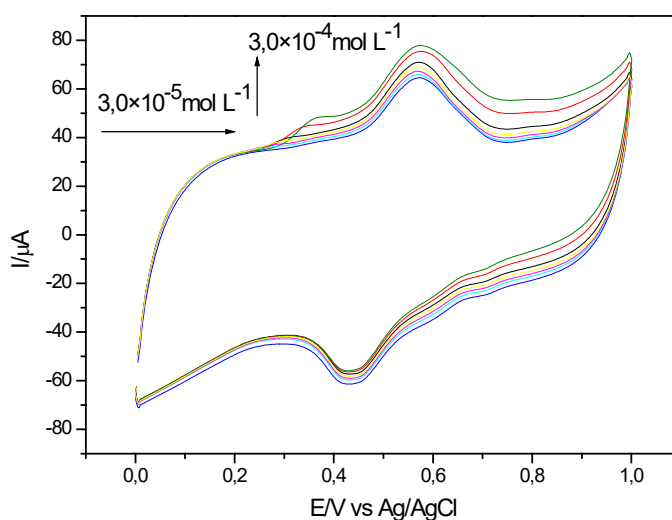
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Observou-se que o eletrodo de pasta de grafite na ausência de isoniazida (A) também não apresentou nenhum processo redox na escala de potencial empregada (0,0 a 1,0 V), porém na presença de isoniazida ($3,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) (B), apresentou um pico de oxidação em torno de 0,80 V. O eletrodo de pasta de grafite modificada com MZrNiH, na ausência de isoniazida (C), exibiu um pico anódico em 0,57 V, porém na presença de $3,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de isoniazida (D), observou-se um aumento na intensidade da corrente do pico anódico, seguida de uma diminuição na intensidade da corrente do pico catódico, caracterizando um processo electrocatalítico. Nesse caso, a oxidação da isoniazida foi diminuída em 0,23 V nas condições otimizadas.

A Figura 37 ilustra os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com MZrNiH após a adição de diferentes alíquotas de isoniazida, também se observou uma linearidade da corrente anódica (I_{pa}) em função da concentração de isoniazida para o MZrNiH, o que permitiu a confecção de uma curva analítica (Figura 38). O eletrodo de pasta de grafite modificado apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $3,0 \times 10^{-5}$ a $3,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ tendo uma equação correspondente $Y(\mu A) = 23,43 + 44,23 \times 10^3$ [Isoniazida] e um coeficiente de correlação $R = 0,998$. O limite de

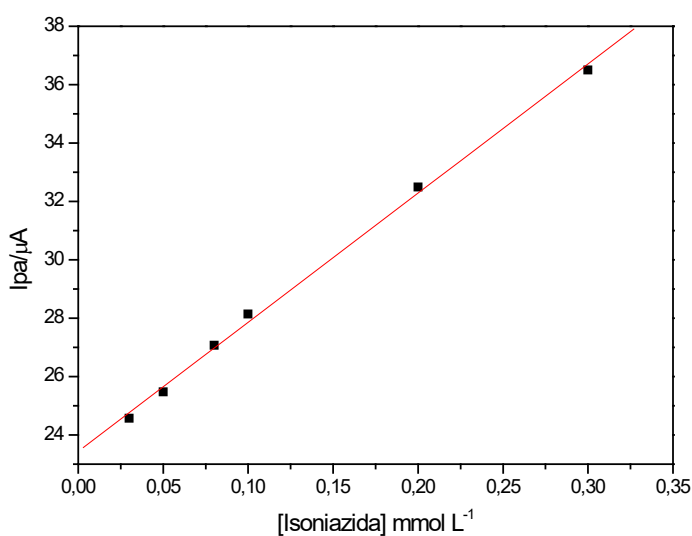
detecção foi de $1,66 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com desvio padrão relativo de $\pm 2\%$ ($n = 3$) e sensibilidade amperométrica de $44,23 \text{ mA/mol L}^{-1}$.

Figura 37 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com MZrNiH na presença de diferentes concentrações de isoniazida ($3,0 \times 10^{-5}$ a $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$); (20% m/m; KCl; $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mVs}^{-1}$).



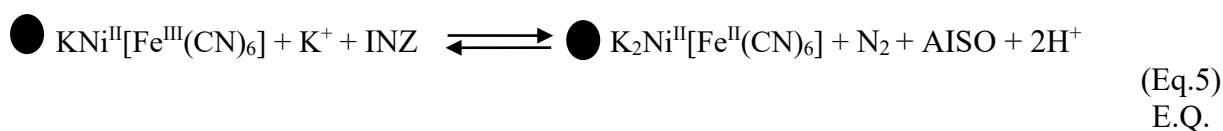
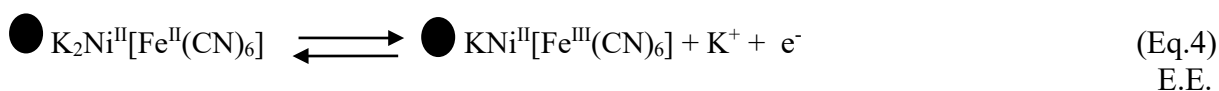
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 38 - Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de isoniazida empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com MZrNiH (20% m/m; KCl; $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

O aumento proporcional da intensidade da corrente do pico anódico (I_{pa}) verificado para os sistemas é devido a oxidação eletrocatalítica da isoniazida para ambos materiais (MTiNiH e MZrNiH), ocorrendo em duas etapas. O Fe^{III} , produzido durante a varredura anódica, oxida quimicamente a isoniazida em ácido isonicotínico sendo que o Fe^{III} é reduzido a Fe^{II} , que posteriormente deverá ser oxidado a Fe^{III} na superfície do eletrodo de trabalho [94,148,149]. Esse processo ocorre em duas etapas: uma etapa eletroquímica (E.E.) e outra etapa química (E.Q.) que estão representadas pelas equações 4 e 5, respectivamente.



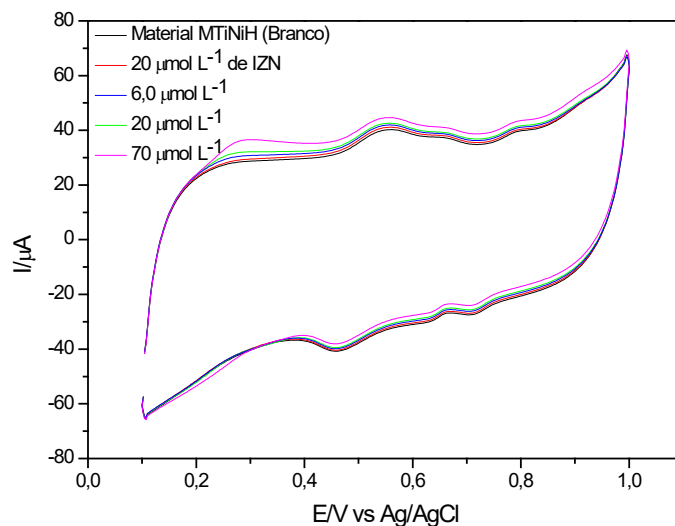
onde: \bullet = MTi ou MZr; INZ = isoniazida e AISO = ácido isonicotínico.

Observou-se que os eletrodos de pasta de grafite modificados com MTiNiH e MZrNiH, utilizados neste trabalho, mostrou-se próximo a eletrodos confeccionados pelo grupo [148] e a outros eletrodos descritos na literatura [150-152].

4.3.1.1 Estudo de interferentes na eletro-oxidação catalítica de isoniazida

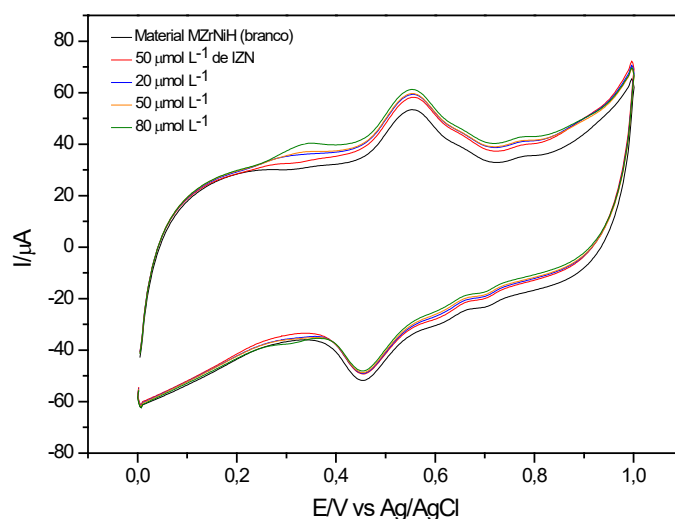
As Figuras 39 e 40, ilustram o efeito dos principais interferentes (ácido ascórbico, dopamina e sacarose) [93, 153] para os materiais MTiNiH e MZrNiH, respectivamente, na detecção de isoniazida, que foram avaliados por meio de adições de alíquotas de uma solução mista dessas substâncias, utilizando-se a técnica de voltametria cíclica, conforme descrito anteriormente. Os resultados obtidos no estudo de interferentes estão apresentados na Tabela 11 e 12.

Figura 39 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com MTiNiH na presença de diferentes concentrações de uma solução mista contendo ácido ascórbico, dopamina e sacarose na presença de $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ de isoniazida (20% m/m; KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 40 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com MZrNiH na presença de diferentes concentrações de uma solução mista contendo ácido ascórbico, dopamina e sacarose na presença de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de isoniazida (20% m/m; KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 11 - Interferência de ácido ascórbico, dopamina e sacarose na presença de $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ de isoniazida utilizando-se o eletrodo de pasta de grafite modificado com MTiNiH (20% m/m; KCl; $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0).

Espécies de interferentes*	Concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Nível de interferência (%)
AA + DOP + SAC	6,0	1,82
AA + DOP + SAC	20	3,64
AA + DOP + SAC	70	8,65

* AA = ácido ascórbico; DOP = dopamina; SAC = sacarose

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 12 - Interferência de ácido ascórbico, dopamina e sacarose na presença de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de isoniazida utilizando-se o eletrodo de pasta de grafite modificado com MZrNiH (20% m/m; KCl; $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0).

Espécies de interferentes*	Concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Nível de interferência (%)
AA + DOP + SAC	20	1,88
AA + DOP + SAC	50	3,40
AA + DOP + SAC	80	5,04

* AA = ácido ascórbico; DOP = dopamina; SAC = sacarose

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Analisando os resultados obtidos para MTiNiH (Tabela 11), observou-se que em situações onde a concentração de interferentes foi menor e igual a concentração de isoniazida presente no meio ($20 \mu\text{mol L}^{-1}$), a variação da intensidade de corrente observada foi menor que 5%, sendo esta uma variação analiticamente permitida. Já para as concentrações maiores ($70 \mu\text{mol L}^{-1}$) de interferentes, observou-se um aumento significativo (8,65%) na intensidade de corrente do pico anódico quando comparado com o pico anódico da pasta de grafite modificada com MTiNiH, em presença de $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ de isoniazida.

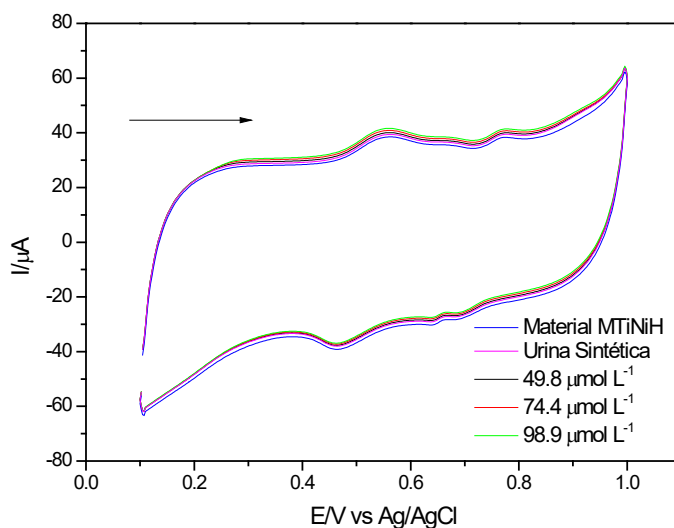
Na Tabela 12, observou-se que para todas as concentrações de interferentes analisadas, a porcentagem de aumento de corrente do pico anódico quando comparado com a do pico anódico do material MZrNiH, em presença de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de isoniazida foi de ~ 5%.

Assim, após investigar o efeito de interferentes conclui-se que em concentrações menores e iguais, não se observou uma significativa perturbação dos eletrodos, sendo assim, os materiais citados poderão ser utilizados na detecção de isoniazida em amostra real, como por exemplo, em amostra de urina sintética.

4.3.1.2 Aplicação do eletrodo modificado na determinação de isoniazida em amostras de urina sintética.

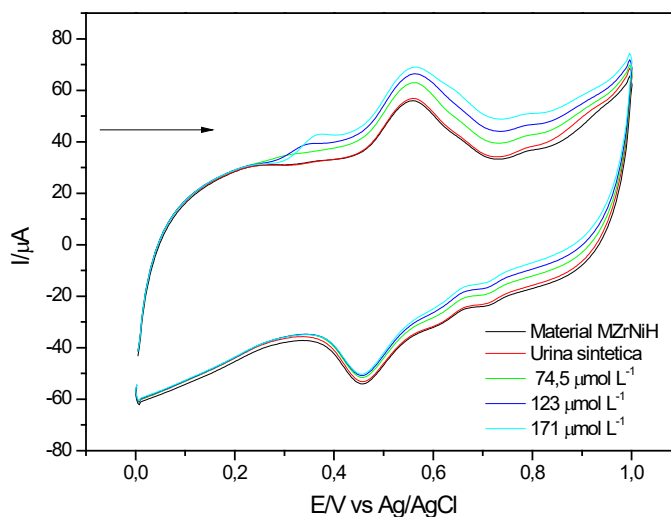
Investigou-se o desempenho analítico do eletrodo de pasta de grafite modificado com MTiNiH e MZrNiH para possível aplicação em sensores eletroquímicos na determinação de isoniazida em amostra de urina sintética, utilizando o método de adição e recuperação (método *spiked*) e a técnica de voltametria cíclica, conforme ilustrados nas Figuras 41 e 42.

Figura 41 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com MTiNiH na presença de diferentes concentrações da solução padrão de isoniazida (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

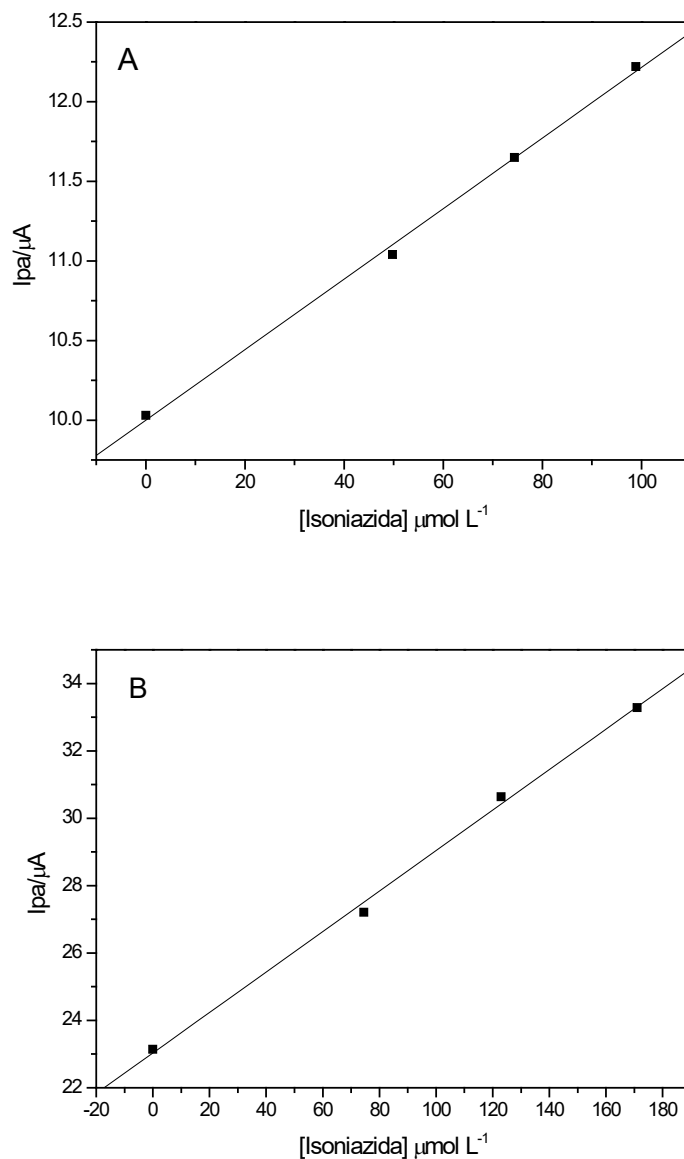
Figura 42 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com MZrNiH na presença de diferentes concentrações da solução padrão de isoniazida (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 43 (A) e (B) ilustram a curva analítica empregando o método de adição e recuperação (método *spiked*) de isoniazida em amostras de urina sintética para os materiais MTiNiH e MZrNiH, respectivamente. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 13 e 14, mostraram-se satisfatórios, apresentando bom percentual de recuperação de isoniazida, sugerindo que o método utilizado é eficiente e pode ser facilmente aplicado na determinação de concentrações de isoniazida.

Figura 43 – Curva analítica da aplicação do método de adição e recuperação de isoniazida em amostras de urina sintética empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com: (A) MTiNiH e (B) MZrNiH (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 13 - Valores obtidos na determinação de isoniazida em amostras de urina sintética empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com MTiNiH (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0).

Concentração adicionada [μmol L ⁻¹]	Concentração encontrada [μmol L ⁻¹]	Recuperação [%]
49,8	47,4	95,18
74,4	74,9	100,07
98,9	100	101,79

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 14 - Valores obtidos na determinação de isoniazida em amostras de urina sintética empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com MZrNiH (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0).

Concentração adicionada [μmol L ⁻¹]	Concentração encontrada [μmol L ⁻¹]	Recuperação [%]
74,5	69,5	93,28
123	126	102,43
171	170	99,41

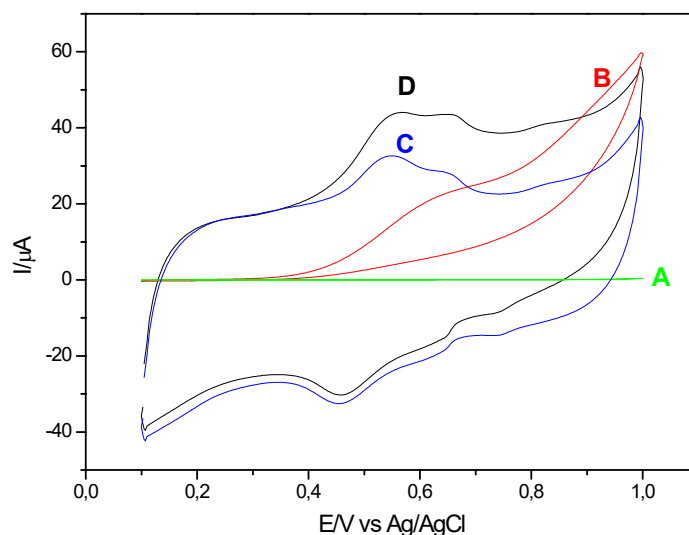
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.3.2 Eletro-oxidação catalítica do Sulfito

A Figura 44 ilustra a eletro-oxidação catalítica do sulfito no eletrodo de pasta de grafite modificado com MTiNiH. Observou-se que o eletrodo de pasta de grafite não modificada na ausência de sulfito (A) não apresentou qualquer processo redox na escala de potencial empregado (0,1 a 1,0 V), no entanto, na presença de sulfito ($1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) (B) pode-se observar um pico de oxidação em torno de 0,63 V.

O eletrodo de pasta de grafite modificada com MTiNiH na ausência de sulfito (C), exibiu um pico anódico em 0,54 V, porém, na presença de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de sulfito (D) observou-se um aumento na intensidade da corrente desse pico, seguido de uma diminuição da intensidade de corrente do pico catódico, proporcionando também uma diminuição de 0,09 V no pico de oxidação do sulfito, nas condições otimizadas, o que caracteriza um processo eletrocatalítico.

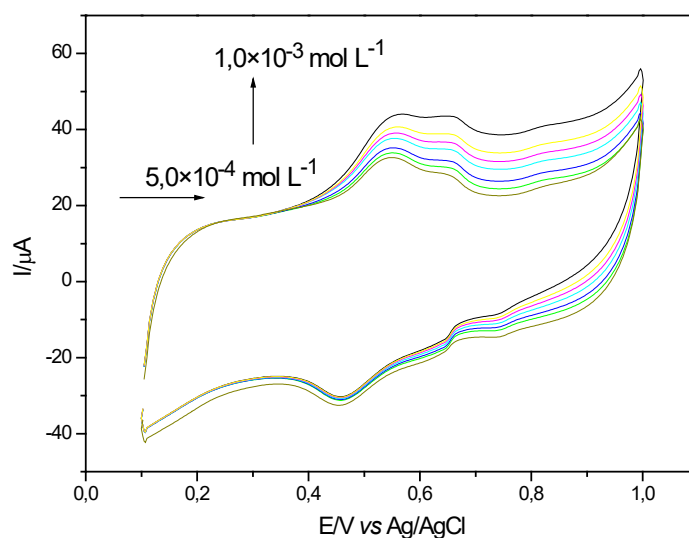
Figura 44 - Voltamogramas cíclicos do: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite na presença de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de sulfito, (C) eletrodo de pasta de grafite modificado com MTiNiH na ausência de sulfito e (D) eletrodo de pasta de grafite modificado com MTiNiH na presença de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de sulfito (20% m/m; KCl, 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s⁻¹).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

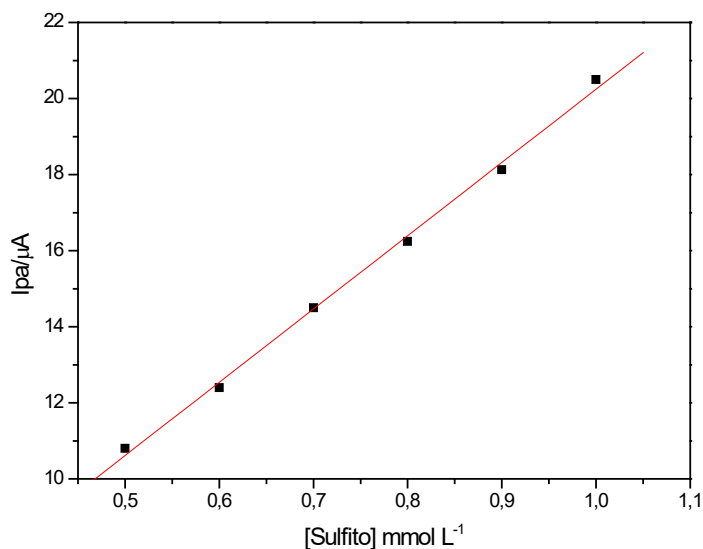
Após sucessivas adições de sulfito (Fig. 45), observou-se um pequeno deslocamento do pico anódico para regiões de potenciais mais positivos, além de uma linearidade da corrente anódica (I_{pa}) em função da concentração de sulfito para o MTiNiH, o que permitiu a confecção de uma curva analítica, conforme a Figura 46. O eletrodo de pasta de grafite modificado apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $5,0 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ tendo uma equação correspondente $Y(\mu A) = 0,97 + 19,26 \times 10^3 [\text{Sulfito}]$ e um coeficiente de correlação $R = 0,998$. O limite de detecção foi de $3,30 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ com desvio padrão relativo de $\pm 2\%$ ($n = 3$) e sensibilidade amperométrica de $19,26$ mA/mol L⁻¹.

Figura 45 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com MTiNiH na presença de diferentes concentrações de sulfito ($5,0 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹); (20% m/m; KCl; 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $v = 20$ mVs⁻¹).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

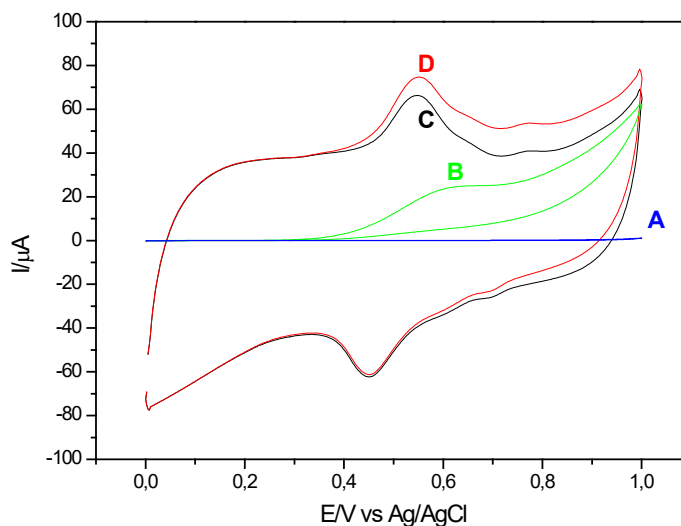
Figura 46 - Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de sulfuro empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com MTiNiH (20% m/m; KCl; 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $v = 20$ mV s⁻¹).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

O material MZrNiH também apresentou resposta favorável para a eletro-oxidação catalítica do sulfito (Fig. 47).

Figura 47 - Voltamogramas cíclicos do: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite na presença de $8,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de sulfito, (C) eletrodo de pasta de grafite modificado com MZrNiH na ausência de sulfito e (D) eletrodo de pasta de grafite modificado com MZrNiH na presença de $8,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de sulfito (20% m/m; KCl, 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s⁻¹).

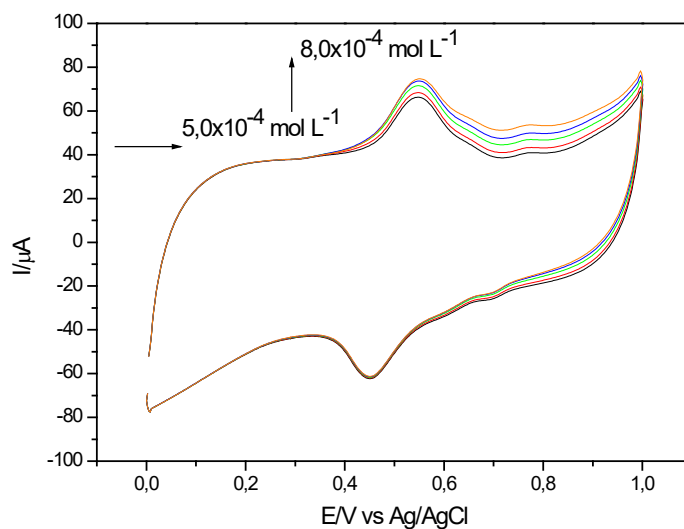


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Observou-se que o eletrodo de pasta de grafite na ausência de sulfito (A) não apresentou nenhum processo redox na escala de potencial empregada (0,0 a 1,0 V), porém na presença de sulfito ($8,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) (B), apresentou um pico de oxidação em torno de 0,61 V. O eletrodo de pasta de grafite modificada com MZrNiH na ausência de sulfito (C), exibiu um pico anódico em 0,54 V, porém, na presença de $8,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de sulfito (D), observou-se um aumento na intensidade da corrente desse pico. Portanto, nesse caso a oxidação do sulfito foi diminuída em 0,07 V nas condições otimizadas.

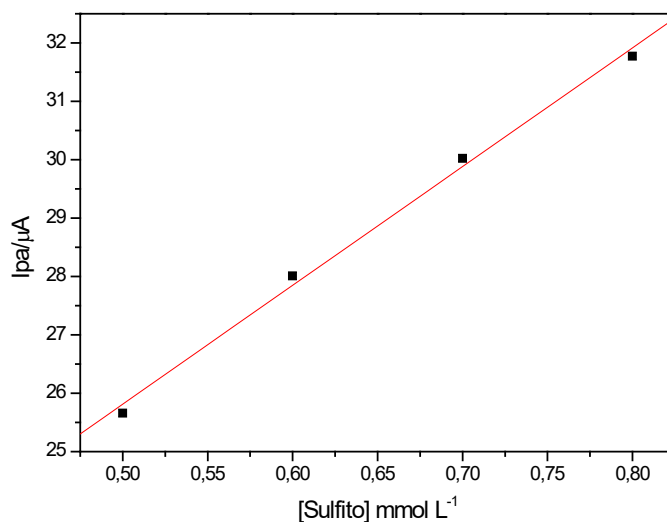
A Figura 48 apresenta os voltamogramas cíclicos de diferentes concentrações de sulfito utilizando eletrodo de pasta de grafite modificado com MZrNiH. Ao adicionar alíquotas de sulfito confeccionou uma curva analítica, conforme a Figura 49. O eletrodo de pasta de grafite modificado apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $5,0 \times 10^{-4}$ a $8,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ tendo uma equação correspondente $I(\mu\text{A}) = 15,64 + 20,34 \times 10^3 [\text{Sulfito}]$ e um coeficiente de correlação $R = 0,997$. O limite de detecção foi de $3,13 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ com desvio padrão relativo de $\pm 2\%$ ($n = 3$) e sensibilidade amperométrica de $20,34$ mA/mol L⁻¹.

Figura 48 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com MZrNiH na presença de diferentes concentrações de sulfito ($5,0 \times 10^{-4}$ a $8,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹); (20% m/m; KCl; 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20$ mVs⁻¹).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

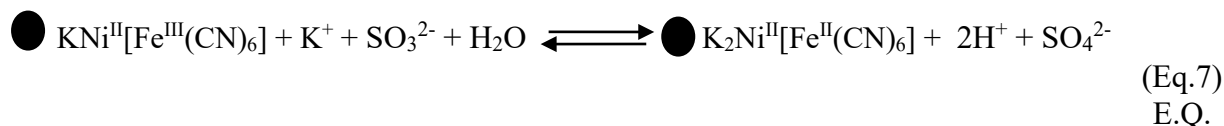
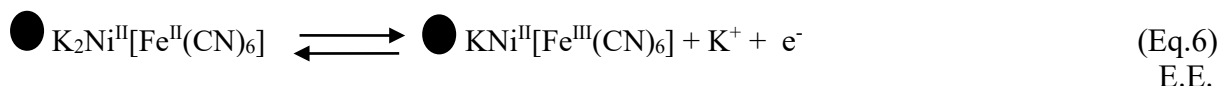
Figura 49 - Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de sulfito empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com MZrNiH (20% m/m; KCl; 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s⁻¹).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

O aumento proporcional da intensidade da corrente do pico anódico (I_{pa}) é devido a oxidação electrocatalítica do sulfito para ambos materiais (MTiNiH e MZrNiH), ocorrendo em duas etapas. O Fe^{III} , produzido durante a varredura anódica, oxida quimicamente o sulfito em

sulfato enquanto que o Fe^{III} é reduzido a Fe^{II} , que posteriormente deverá ser oxidado a Fe^{III} na superfície do eletrodo de trabalho [151-153]. Este processo ocorre em duas etapas: uma etapa eletroquímica (E.E.) e outra etapa química (E.Q.) que estão representadas pelas equações 6 e 7, respectivamente.



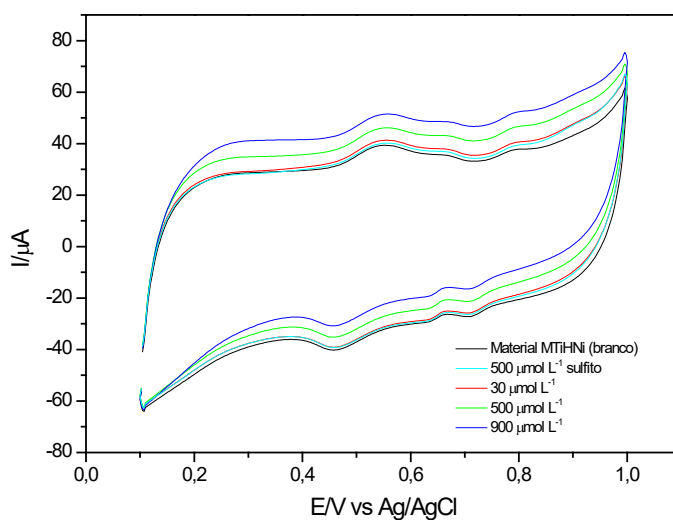
onde: \bullet = MTi ou MZr; SO_3^{2-} = sulfito e SO_4^{2-} = sulfato

Observou-se que os eletrodos de pasta de grafite modificados com MTiNiH e MZrNiH, utilizados neste trabalho, mostrou-se próximo ao descrito na literatura para detecção electrocatalítica de sulfito [110, 154, 155].

4.3.2.1 Estudo de interferentes na eletro-oxidação catalítica de sulfito

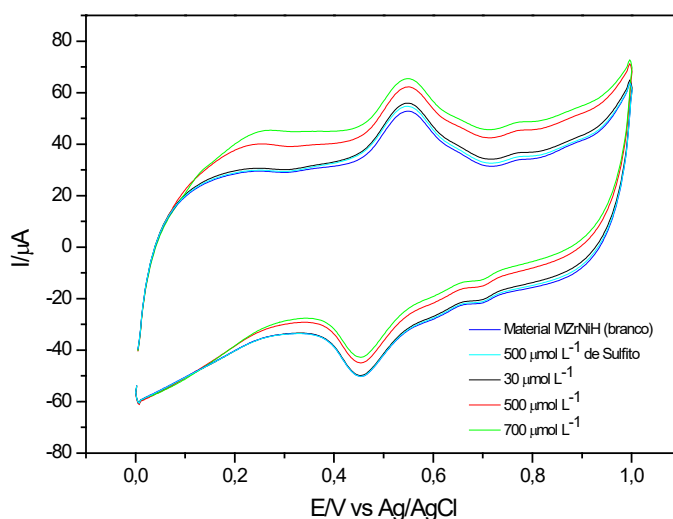
As Figuras 50 e 51, ilustram o efeito dos principais interferentes (ácido ascórbico, ácido cítrico e glicose) [109, 154] para os materiais MTiNiH e MZrNiH, respectivamente, na detecção de sulfito, que foram avaliados por meio de adições de alíquotas de uma solução mista dessas substâncias, utilizando-se a técnica de voltametria cíclica, conforme descrito no item 3.3.12. Os resultados obtidos no estudo de interferentes estão apresentados na Tabela 15 e 16.

Figura 50 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com MTiNiH na presença de diferentes concentrações de uma solução mista contendo ácido ascórbico, ácido cítrico e glicose na presença de $500 \mu\text{mol L}^{-1}$ de sulfito (20% m/m; KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 51 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com MZrNiH na presença de diferentes concentrações de uma solução mista contendo ácido ascórbico, ácido cítrico e glicose na presença de $500 \mu\text{mol L}^{-1}$ de sulfito (20% m/m; KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 15 - Interferência de ácido ascórbico, ácido cítrico e glicose na presença de 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de sulfito utilizando-se o eletrodo de pasta de grafite modificado com MTiNiH (20% m/m; KCl; 1,0 mol L^{-1} ; pH 7,0).

Espécies de interferentes*	Concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Nível de interferência (%)
AA + AC + G	30	2,33
AA + AC + G	500	14,72
AA + AC + G	900	27,82

* AA = ácido ascórbico; AC = ácido cítrico; G = glicose

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 16 - Interferência de ácido ascórbico, ácido cítrico e glicose na presença de 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de sulfito utilizando-se o eletrodo de pasta de grafite modificado com MZrNiH (20% m/m; KCl; 1,0 mol L^{-1} ; pH 7,0).

Espécies de interferentes*	Concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Nível de interferência (%)
AA + AC + G	30	2,66
AA + AC + G	500	14,06
AA + AC + G	700	20,09

* AA = ácido ascórbico; AC = ácido cítrico; G = glicose

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

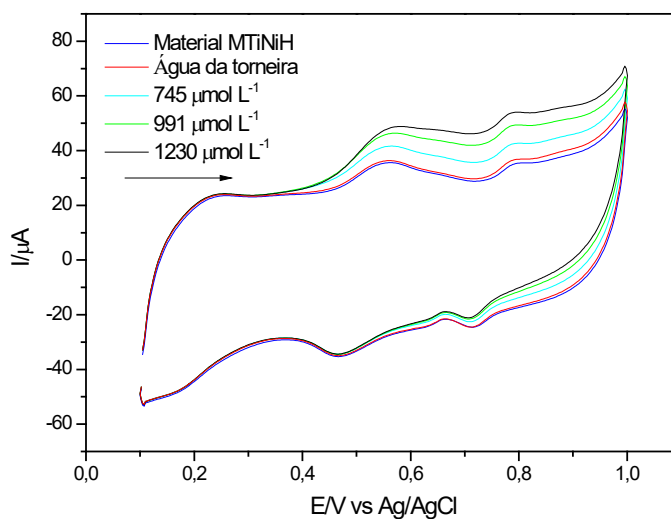
Analisando os resultados obtidos nas Tabelas 15 e 16 para MTiNiH e MZrNiH, respectivamente, observou-se que em situações onde a concentração de interferentes foi menor a concentração de sulfito presente no meio (500 $\mu\text{mol L}^{-1}$), a variação da intensidade de corrente observada foi menor que 5%. Já para as concentrações iguais e maiores de interferentes, observou-se um aumento significativo (maior que 5%) na intensidade de corrente do pico anódico quando comparado com o pico anódico da pasta de grafite modificada com MTiNiH e MZrNiH, em presença de 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de sulfito.

Assim, após investigar o efeito de interferentes conclui-se que em concentrações menores não se observou uma perturbação significativa, sendo assim, os materiais citados poderão ser utilizados na detecção de sulfito em amostra real, como por exemplo, em amostra de água da torneira, porém em concentrações menores dos interferentes.

4.3.2.2 Aplicação do eletrodo modificado na determinação de sulfito em amostra de água da torneira

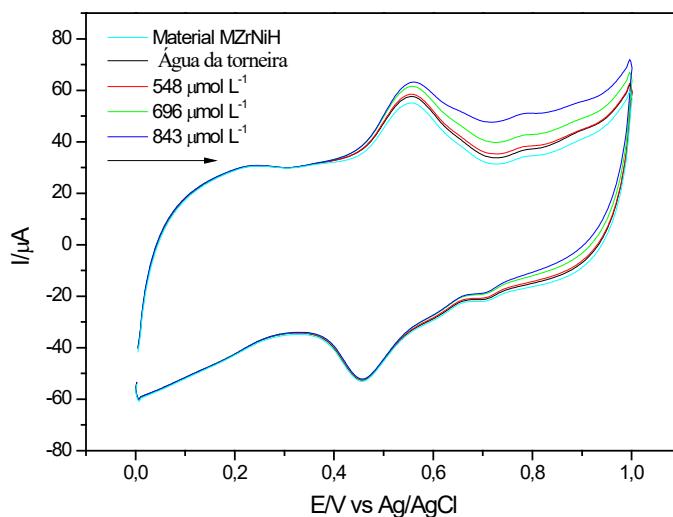
Investigou-se também a potencialidade analítica do eletrodo de pasta de grafite modificado com MTiNiH e MZrNiH para possível aplicação em sensores eletroquímicos na determinação de sulfito em amostra de água da torneira, utilizando o método de adição e recuperação (método *spiked*) e a técnica de voltametria cíclica, conforme ilustrados nas Figuras 52 e 53.

Figura 52 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com MTiNiH na presença de diferentes concentrações da solução padrão de sulfito (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

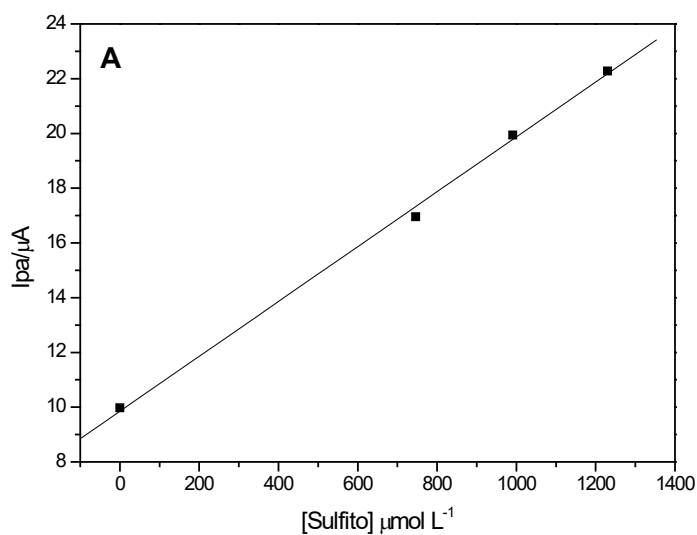
Figura 53 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com MZrNiH na presença de diferentes concentrações da solução padrão de sulfito (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s⁻¹).

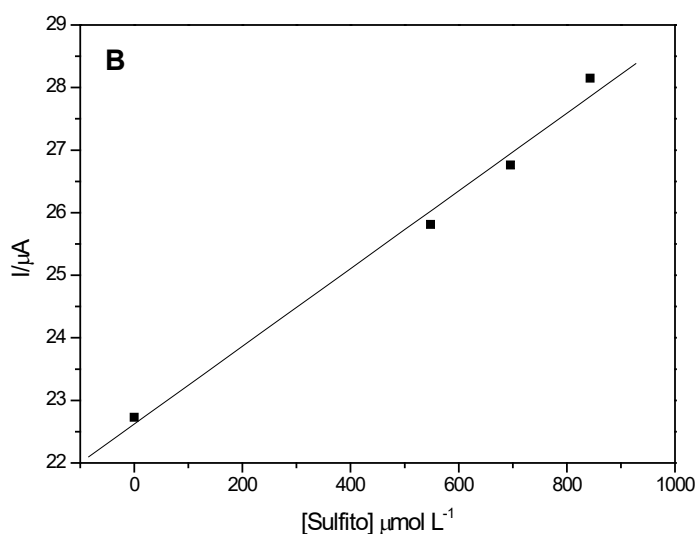


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 54 (A) e (B) ilustra a curva analítica empregando o método de adição e recuperação (método *spiked*) de sulfito em amostras de água da torneira para os materiais MTiNiH e MZrNiH, respectivamente. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 17 e 18, e mostraram-se satisfatórios, pois apresentam bons percentuais de recuperação de sulfito.

Figura 54 – Curva analítica da aplicação do método de adição e recuperação de sulfito em amostras de água da torneira empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com: (A) MTiNiH e (B) MZrNiH (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0).





Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 17 - Valores obtidos na determinação de sulfito em amostras de água da torneira empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com MTiNiH (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0).

Concentração adicionada [$\mu\text{mol L}^{-1}$]	Concentração encontrada [$\mu\text{mol L}^{-1}$]	Recuperação [%]
745	708	94
991	1000	101,30
1230	1240	100,80

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 18 - Valores obtidos na determinação de sulfito em amostras de água da torneira empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com MZrNiH (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0).

Concentração adicionada [$\mu\text{mol L}^{-1}$]	Concentração encontrada [$\mu\text{mol L}^{-1}$]	Recuperação [%]
548	513	93,61
696	666	95,68
843	890	105,57

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Após a realização da eletro-oxidação catalítica, estudo de interferentes e aplicação em amostras reais da isoniazida e do sulfito, pode-se concluir que os eletrodos de pasta de grafite

modificados com os materiais MTiNiH e MZrNiH apresentaram maior eficiência na detecção eletrocatalítica da isoniazida quando comparado ao sulfito.

4.4 CARACTERIZAÇÕES DA ZEÓLITA FAU, ZTi e ZZr

4.4.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

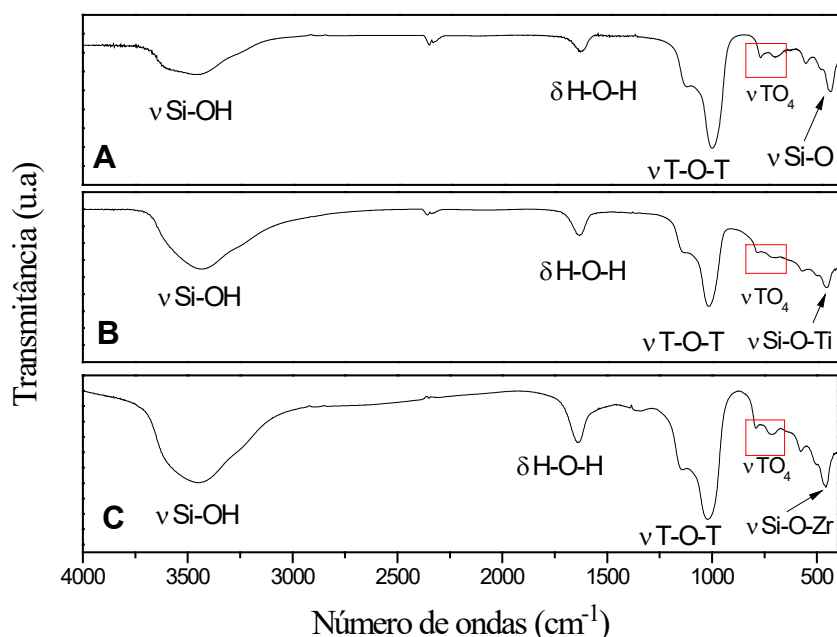
A Figura 55 lista os espectros de FTIR da matriz Zeólita FAU (A) e dos materiais originados da inorganofuncionalização com titânio e zircônio, ZTi (B) e ZZr (C).

O espectro da zeólita FAU (Fig. 55 (A)), observou-se bandas na região de 3510 e 1640 cm^{-1} , que indicam a presença de grupos silanóis na estrutura e moléculas de água fisicamente adsorvida. Os materiais zeolíticos são constituídos tipicamente de unidades TO_4 com ligações Si-O-Si, Si-O-Al ou Si-O na estrutura. A banda de vibração bastante intensa, na região 1025 cm^{-1} está associada com o estiramento assimétrico das ligações T-O-T bem característica das zeólitas, onde T representa os átomos de silício e alumínio coordenados tetraedricamente, ou seja, TO_4 (T = Si ou Al) [40, 156,157].

As bandas na região entre 790 e 728 cm^{-1} são atribuídas às vibrações externas aos tetraedros TO_4 , devido ao estiramento simétrico dos tetraedros TO_4 , observou-se também uma banda na região de 576 cm^{-1} , que é característica dos anéis (D6R) presentes na estrutura básica da zeólita do tipo faujasita (FAU). Observou-se também uma banda de absorção localizada em 460 cm^{-1} , que pode ser atribuído à flexão da ligação T-O [40, 156,157].

Na Figura 55 (B) e (C), observou-se bandas características da matriz (Zeólita FAU) e a banda de absorção em 459 e 456 cm^{-1} , respectivamente, atribuída a vibração de T-O (T = Al ou Si) ligados aos átomos de titânio e zircônio [158].

Figura 55 - Espectro vibracional na região do infravermelho: **(A)** Zeólita FAU; **(B)** ZTi e **(C)** ZZr.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.4.2 Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{27}Al no estado sólido (RMN)

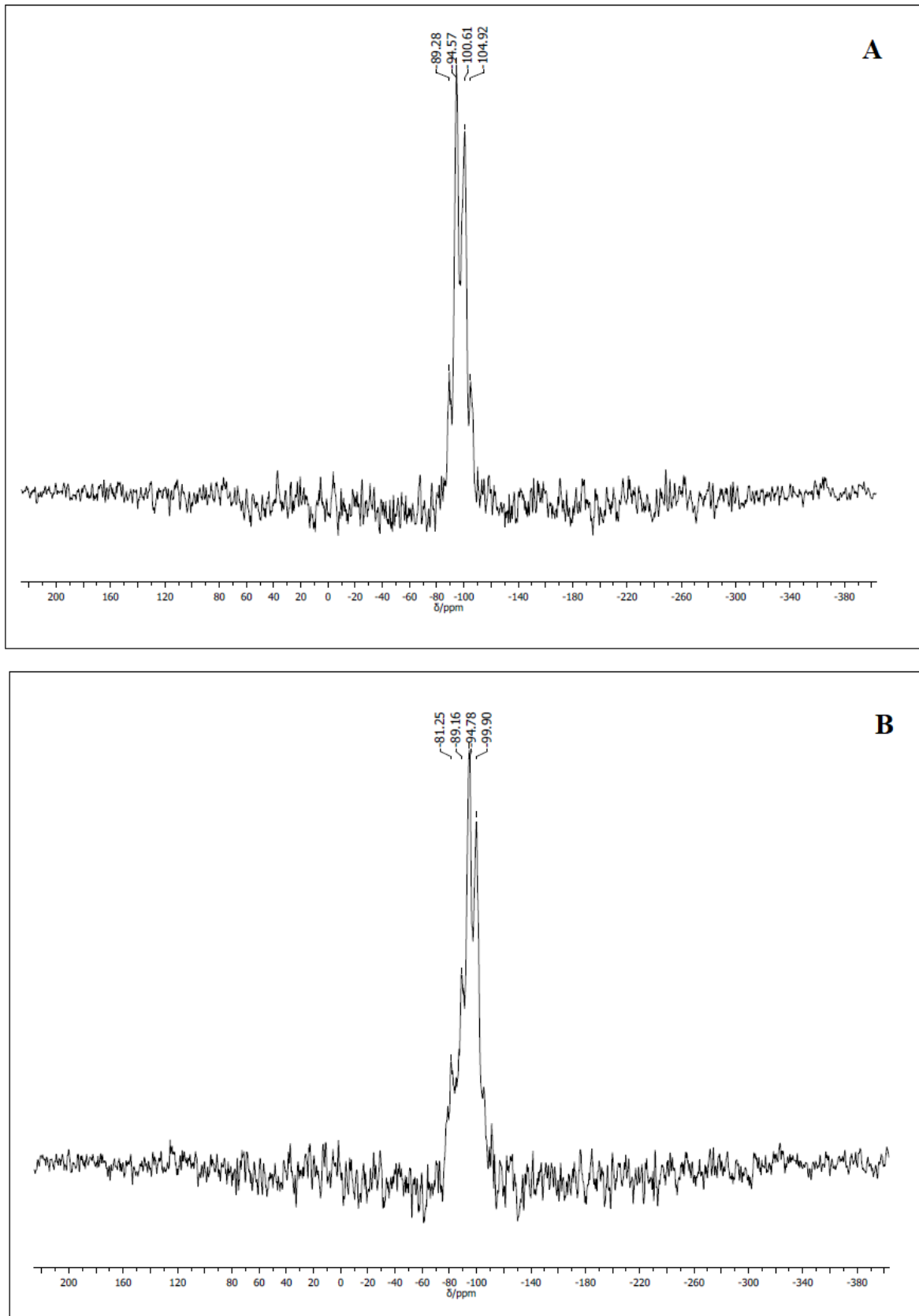
Os espectros de ^{29}Si e ^{27}Al RMN da Zeólita e ZTi estão representados nas Figuras 56 e 57, respectivamente.

O espectro de ^{29}Si RMN da Zeólita (Fig. 56 (A)), apresentou quatro picos em -89, -94, -100 e -105 ppm atribuídos às espécies $\text{Si}(\text{OSi})(\text{OAl})_3$, $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OAl})_2$, $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OAl})$ e $\text{Si}(\text{OSi})_4$, respectivamente. Portanto, esses picos correspondem aos átomos de alumínio ligados ao oxigênio de um átomo de silício [159,160].

No espectro de ^{29}Si RMN do ZTi (Fig. 56 (B)), observou-se os picos característico da zeólita e um deslocamento no sinal dos picos, indicando a incorporação do titânio na estrutura [161].

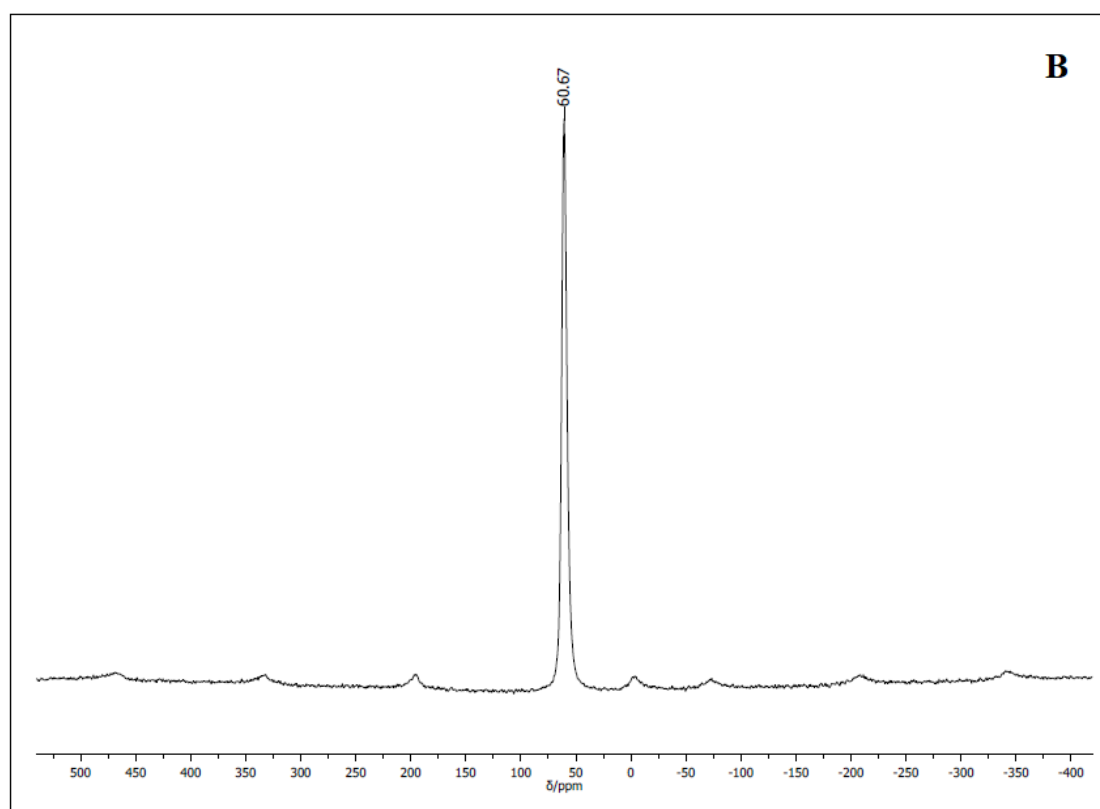
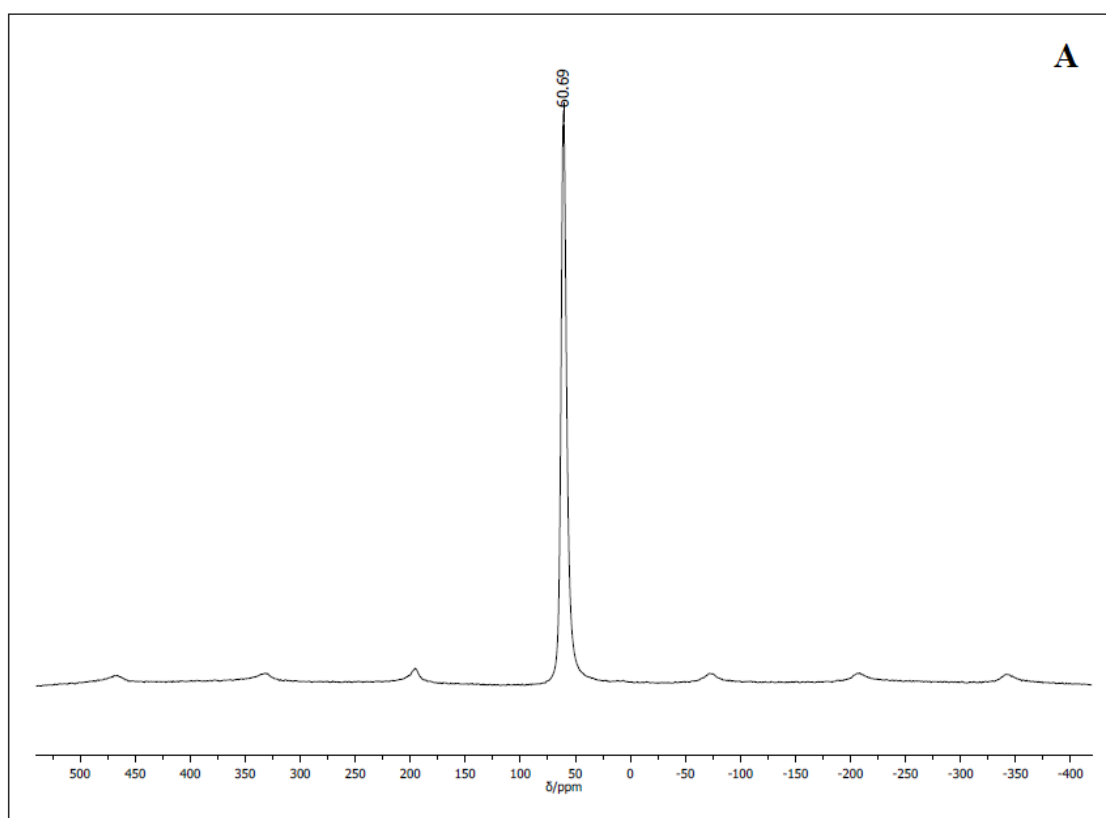
A Figura 57 (A), ilustra o espectro ^{27}Al RMN da Zeólita, observou-se um único pico em torno de 60 ppm, referente aos alumínios tetraédricos existentes na rede cristalina. Após a incorporação do titânio na zeólita (Fig. 57 (B)), observou-se um pequeno deslocado no pico e o aparecimento do pico em torno de 0 ppm, referente a presença de alumínio octaédrico, ou seja, alumínio que está fora da rede cristalina da zeólita [160]. Os demais picos são considerados bandas laterais decorrentes da medida.

Figura 56- Espectro de RMN no estado sólido de ^{29}Si para (A) Zeólita e (B) ZTi.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 57 - Espectro de RMN no estado sólido de ^{27}Al para **(A)** Zeólita e **(B)** ZTi.

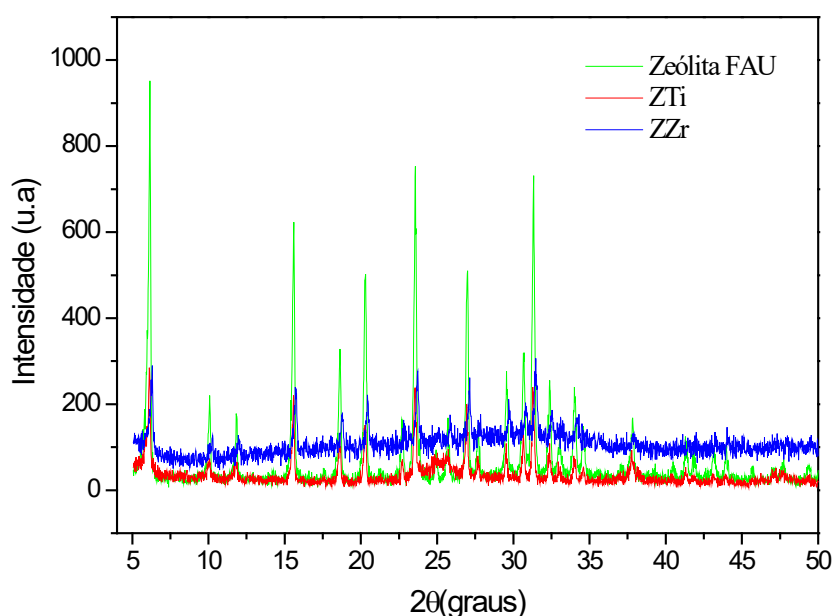


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.4.3 Difração de raios-X (DRX)

Na Figura 58, apresenta uma intensa reflexão a $2\theta = 6,1^\circ$ relativa ao plano (111) da faujasita. Outros principais picos referentes a esta estrutura também foram identificados em $15,6^\circ$; $23,5^\circ$ e $31,3^\circ$ [40,42]. Comparando-se os difratogramas de raios-X das zeólitas FAU com os DRX dos materiais ZTi e ZZr é possível que ambas apresentem um padrão de difração típico de zeólita com estrutura do tipo faujasita, porém as intensidades dos picos foram alteradas, possivelmente devido a oclusão do Ti e Zr nos poros da matriz, diminuindo sua cristalinidade.

Figura 58 - Difratograma de raios-X: Zeólita FAU, ZTi e ZZr.



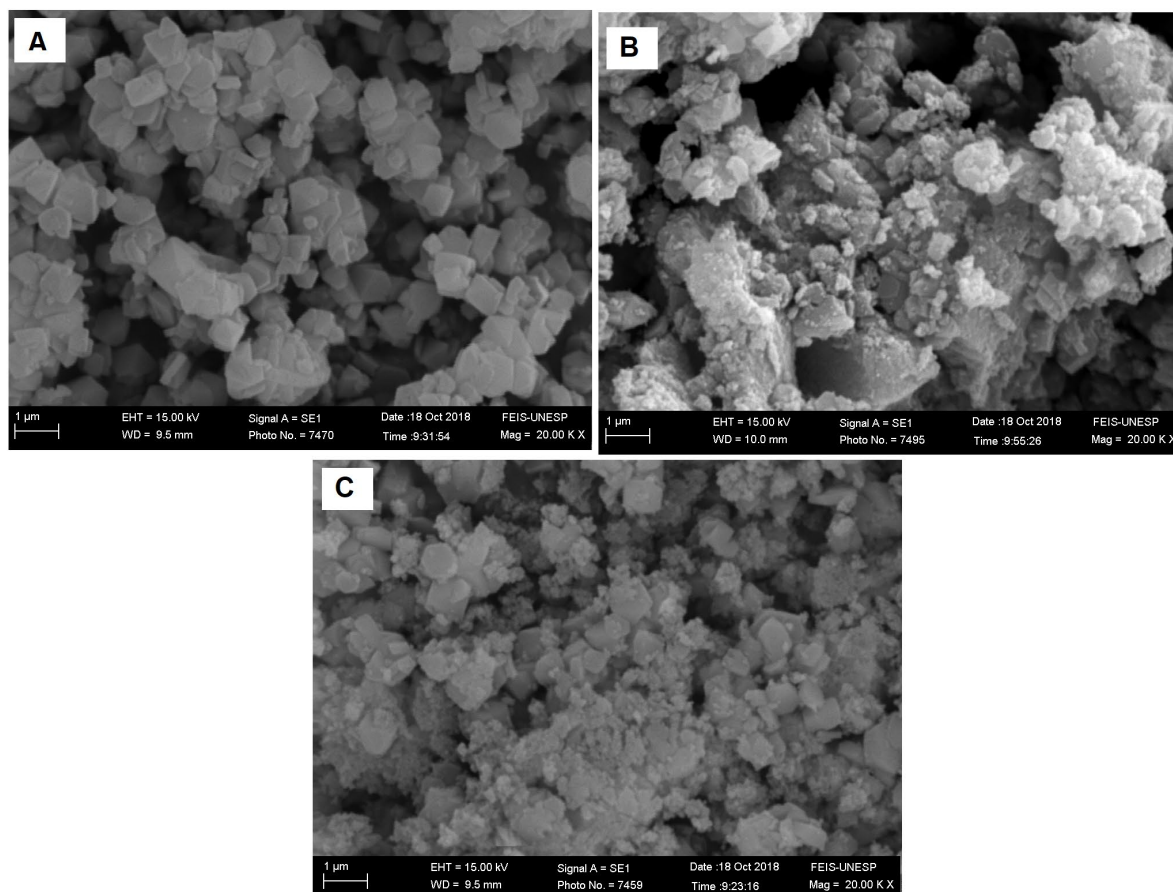
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias eletrônicas de varredura para a Zeólita FAU, ZTi e ZZr, com um aumento de 20.000X, estão ilustradas na Figura 59 (A), (B) e (C), respectivamente.

A MEV da Zeólita FAU (Fig. 59 (A)), observou-se aglomerados de partículas com tamanhos variados, possuindo dimensões entre 660 a 860 nm, aproximadamente. Após a modificação com Ti e Zr (Fig. 59 (B) e (C)), observou-se um aglomerado de partículas maiores em relação ao seu precursor, sugerindo que a inorganofuncionalização influenciou nas características morfológicas da Zeólita FAU.

Figura 59 - Imagens da MEV com aumento de 20.000X: (A) Zeólita FAU; (B) ZTi e (C) ZZr.



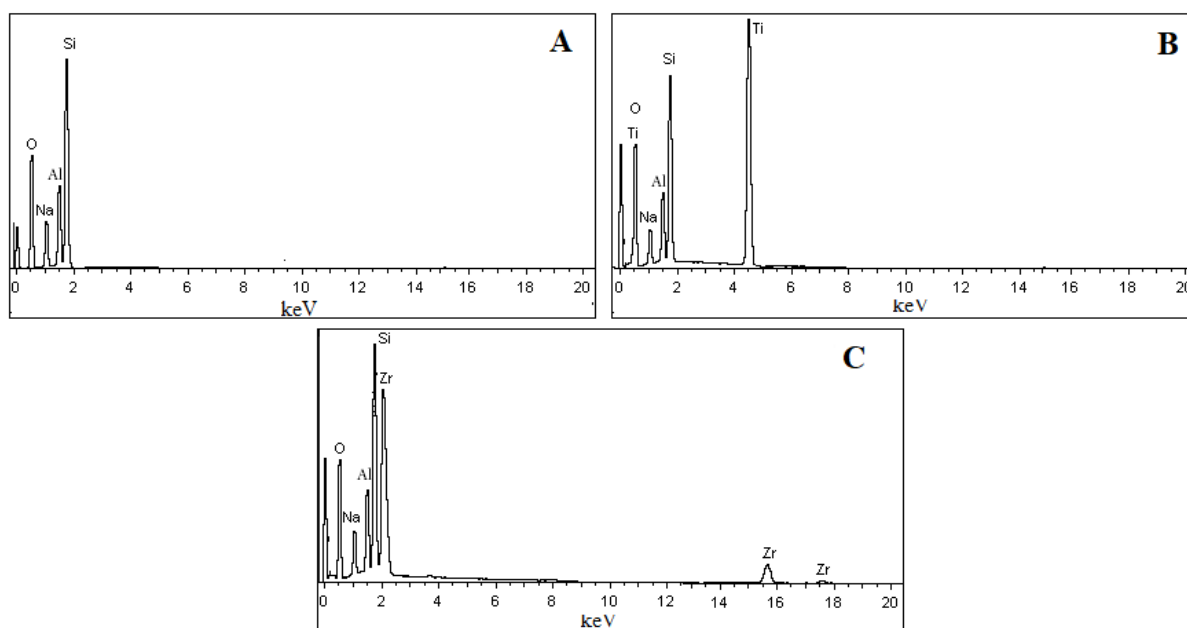
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.4.5 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX)

Os espectros obtidos a partir das análises de EDX para os materiais Zeólita FAU, ZTi e ZZr, estão ilustrados na Figura 60 (A), (B) e (C), respectivamente.

Na Figura 60 (A), observou-se a presença dos elementos Si, O, Al que são característicos da zeólita FAU, após a modificação (Fig. 60 (B) e (C)), observou-se os elementos que são característicos da matriz e dos modificadores (Ti e Zr), o que reforça a modificação da matriz com o titânio e zircônio. Os resultados obtidos pela análise de EDX estão em concordância com o FTIR.

Figura 60 - Espectros de EDX: **(A)** Zeólita FAU, **(B)** ZTi e **(C)** ZZr.



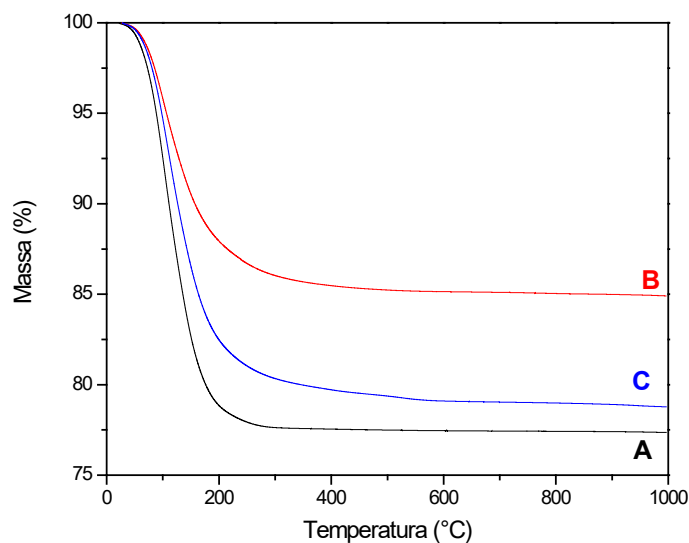
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.4.6 Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 61 (A), (B) e (C) representam as curvas termogravimétricas em atmosfera de nitrogênio dos materiais Zeólita FAU, ZTi e ZZr, respectivamente, pode-se observar uma perda de massa na faixa de 60 a 100°C, na qual corresponde a remoção de água fisicamente adsorvida dentro dos poros e uma outra perda de massa em torno de 200°C, refere ao processo de desidroxilação da estrutura da zeólita [162,163].

A diferença entre as curvas termogravimétricas é a perda de massa dos materiais, que representam aproximadamente 23%, 15% e 20% para os materiais Zeólita FAU, ZTi e ZZr, respectivamente. Dessa forma, concluiu-se que os materiais mostram uma alta estabilidade térmica. Ao comparar as análises termogravimétricas, o ZTi é mais estável termicamente do que o ZZr.

Figura 61 - Termograma do: (A) Zeólita FAU; (B) ZTi e (C) ZZr, ambos em atmosfera de N₂.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

4.4.7 Porosidade e Área Superficial

A Figura 62 ilustra as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ da (A) Zeólita, (B) ZTi e (C) ZZr. Por intermédio das isotermas, observou-se uma acentuada adsorção de N₂ em baixa pressão relativa (P/P_0), possuindo combinações de isotermas do tipo I e II com histerese do tipo H4, que são geralmente encontradas em materiais com absorção mais pronunciada a baixa pressão relativa associada ao preenchimento dos microporos, características encontradas frequentemente em zeólitas [139].

Os gráficos de distribuição do tamanho dos poros dos materiais Zeólita, ZTi e ZZr, são ilustrados na Figura 63. Observou-se um aumento no diâmetro dos poros, confirmando a oclusão de Ti e Zr na matriz (Fig. 63 (B) e (C)).

Na Tabela 19 estão listados os parâmetros da análise superficial, observou-se uma diminuição na área superficial (BET) do ZTi e ZZr em relação à Zeólita, observou-se também um aumento no tamanho do poro, isso pode ser explicado pelo a incorporação de metais na estrutura da matriz [140].

Figura 62 - Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio **(A)** Zeólita, **(B)** ZTi e **(C)** ZZr.

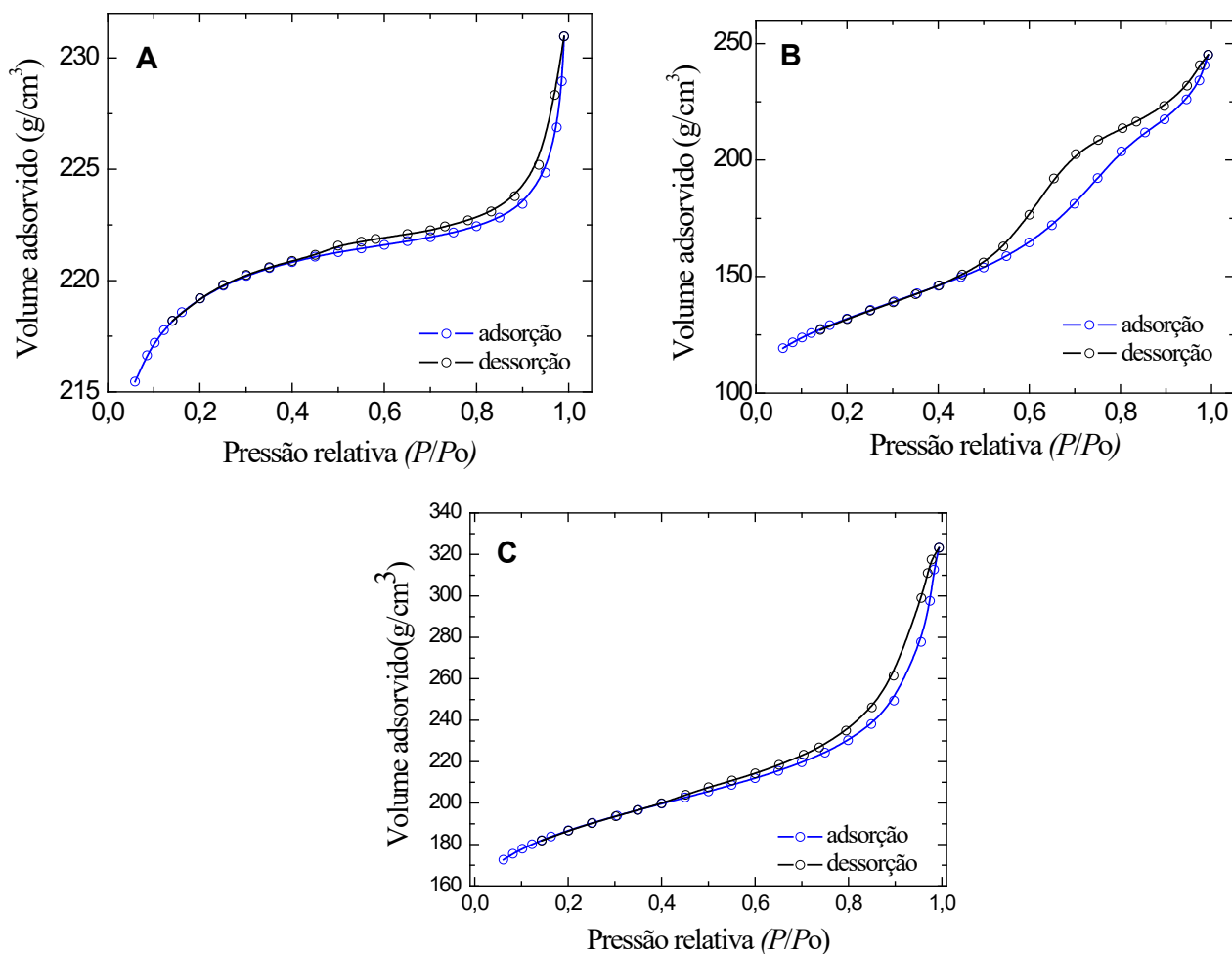
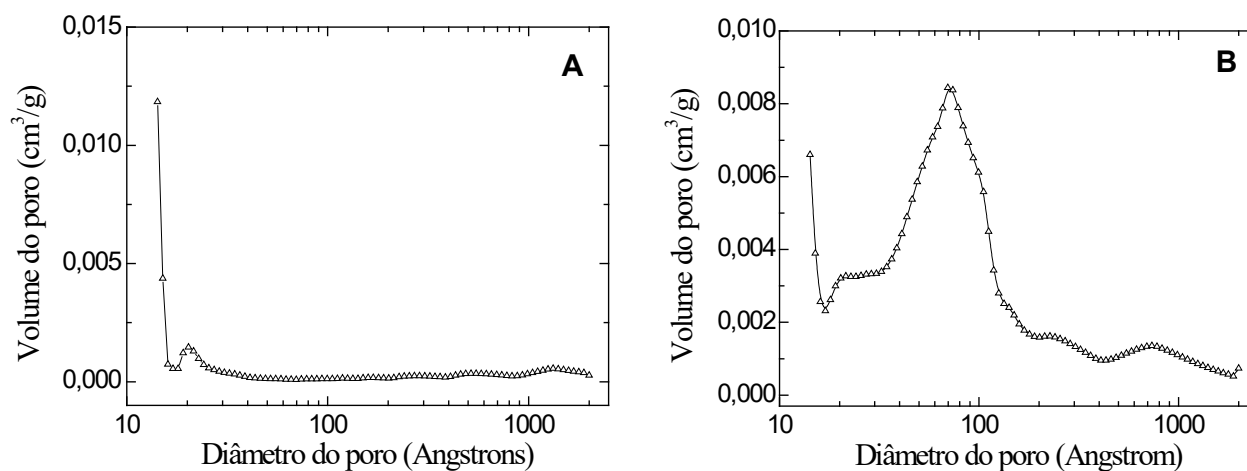
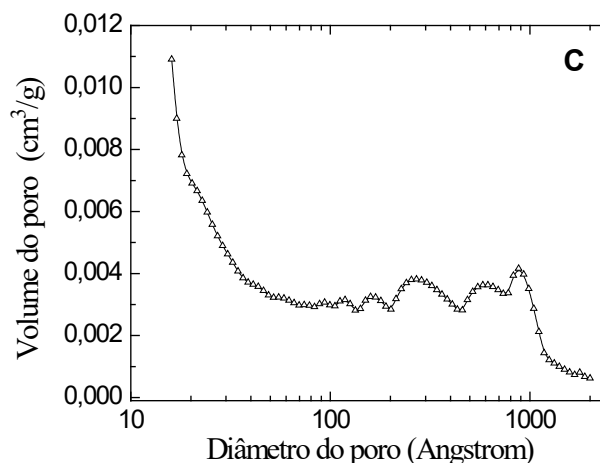


Figura 63 - Gráficos de distribuição de tamanho dos poros: **(A)** Zeólita, **(B)** ZTi e **(C)** ZZr.





Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Tabela 19 – Parâmetros da análise de superfície dos materiais Zeólita, ZTi e ZZr.

Amostra	Área superficial, S_{BET} (m^2/g)	Tamanho médio do poro, l_p (Å)	Volume do poro, V_p (cm^3/g)
Z1	744	1,9	0.354
ZTi	452	3,3	0.372
ZZr	640	3,0	0.484

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS ZTiNiH E ZZrNiH

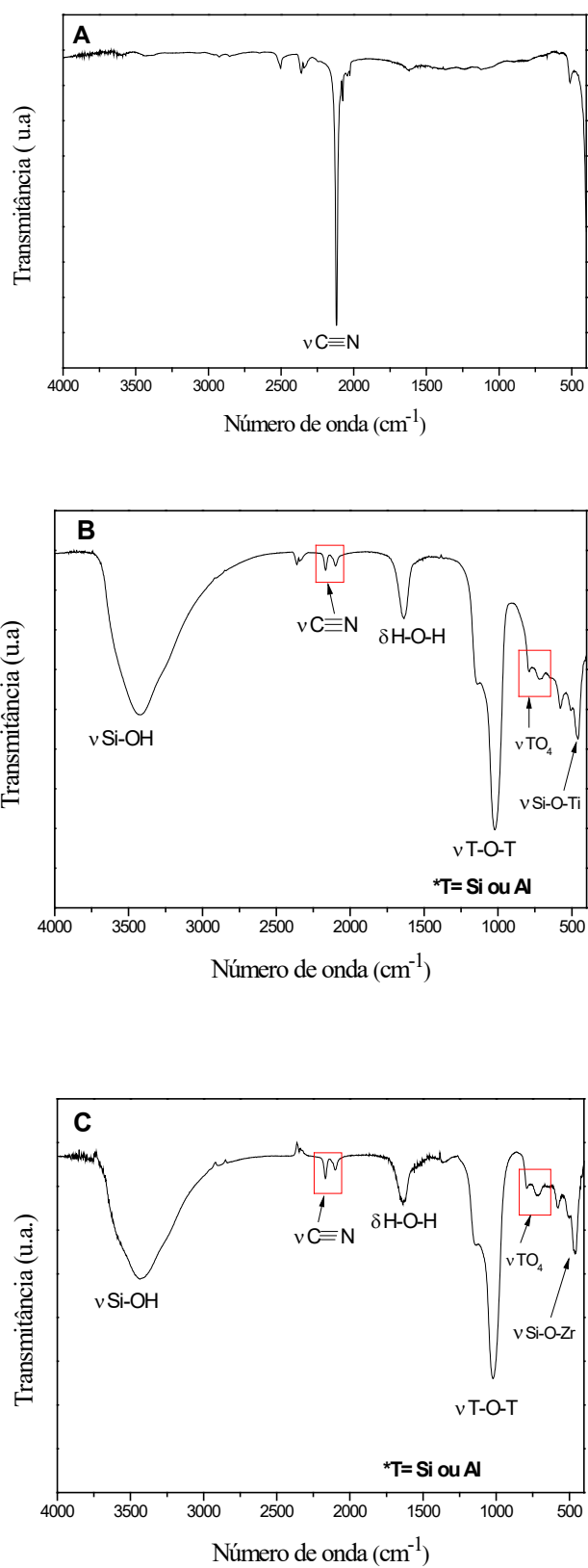
4.5.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A Figura 64 (A), (B) e (C), ilustram os espectros na região do infravermelho do hexacianoferrato (III) de potássio e dos materiais ZTiNiH e ZZrNiH, respectivamente.

Na Figura 64 (A), observou-se a principal banda de absorção do hexacianoferrato (III) de potássio em 2123 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ ^[119].

Nos espectros dos materiais ZTiNiH e ZZrNiH (Fig. 64 (B) e (C)) observou-se bandas correspondente a estrutura da zeólita FAU, conforme discutido no item 4.4.1, também pode-se observar duas bandas uma na região de 2169 cm^{-1} e outra em 2103 cm^{-1} , as quais foram atribuídas ao estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$ ^[119], evidenciando a formação do complexo.

Figura 64 - Espectro vibracional na região do infravermelho: **(A)** Hexacianoferrato (III) de potássio, **(B)** ZTiNiH e **(C)** ZZrNiH.

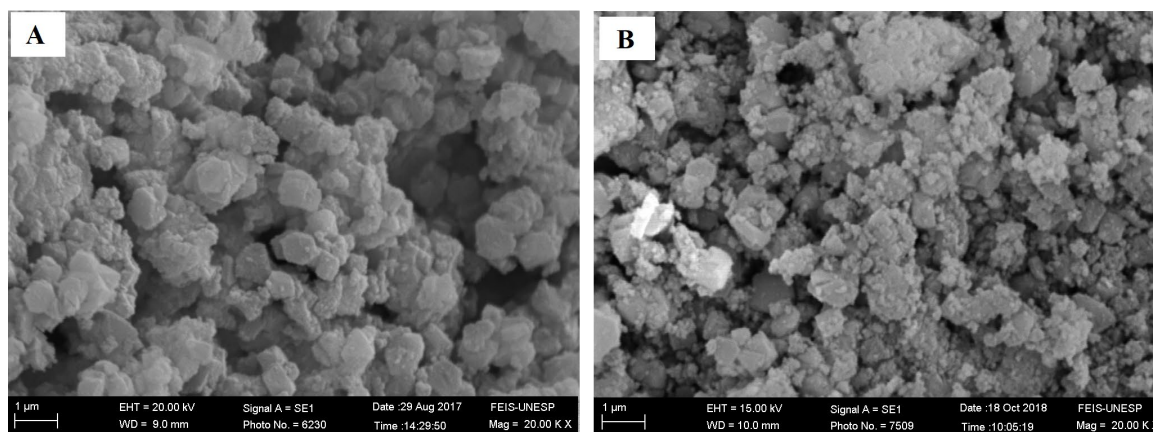


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 65 (A) e (B), ilustra a MEV do ZTiNiH e ZZrNiH, com um aumento de 20.000X, respectivamente. As microscopias eletrônicas de varredura dos materiais ZTiNiH e ZZrNiH apresentaram um aglomerado de partículas. Desta forma, evidenciando que as reações realizadas alteram a topologia dos materiais.

Figura 65 - Imagens da MEV com aumento de 20.000X do: (A) ZTiNiH e (B) ZZrNiH.

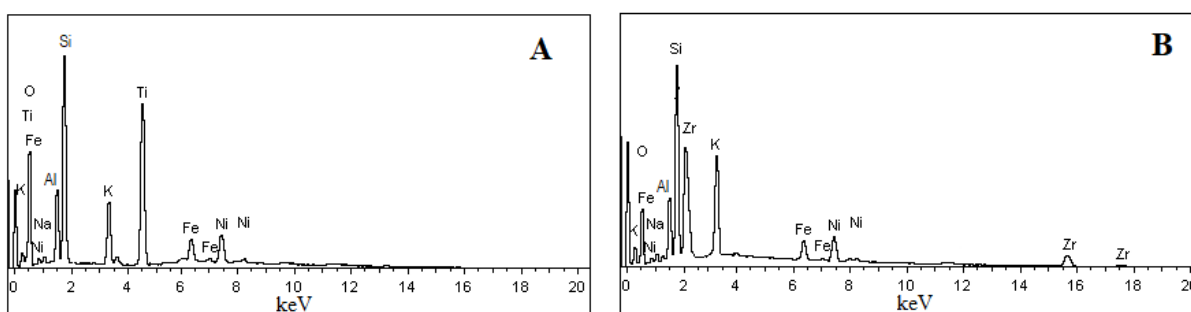


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.5.3 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX)

A Figura 66, ilustra os EDX dos materiais ZTiNiH (A) e ZZrNiH (B). Após a interação dos precursores ZTi e ZZr com Ni^{2+} e hexacianoferrato (III) de potássio, observou-se a presença dos elementos titânio, zircônio, níquel e ferro nos materiais obtidos, o que era previamente esperado, devido o êxito obtido na adsorção dos materiais supracitados na matriz.

Figura 66 - Espectros de EDX: (A) ZTiNiH e (B) ZZrNiH.



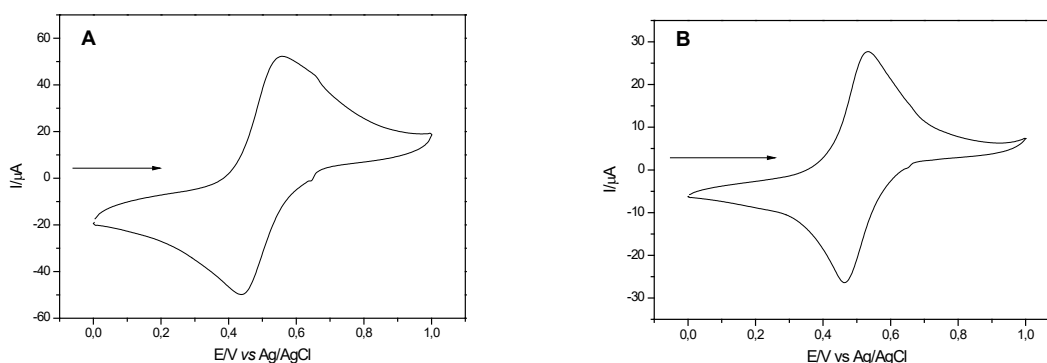
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.5.4 Comportamento voltamétrico dos materiais ZTiNiH e ZZrNiH

Inicialmente a caracterização eletroquímica dos materiais ZTiNiH e ZZrNiH foi realizada, utilizando a técnica de voltametria cíclica, em uma faixa de potencial entre 0,0 a 1,0 V. Os eletrodos contendo pasta de grafite modificada com ZTiNiH e ZZrNiH (Fig. 67), exibiram um par redox com $E^{\theta'} = 0,49$ V e $E^{\theta'} = 0,50$ V (vs Ag/AgCl_(sat)), respectivamente, atribuídos ao processo $Fe^{(II)}/Fe^{(III)}$ em presença de níquel (II), e estão em concordância com aqueles descritos na literatura para eletrodos quimicamente modificados com hexacianoferrato de níquel [141-143]. No voltamograma do material ZTiNiH (Fig. 67(A)) apresentou um ombro que é atribuído a oxidação incompleta do Ni^{2+} [144].

Os voltamogramas do ZTiNiH e ZZrNiH apresentaram algumas diferenças, tais como: as intensidades de corrente (I_{pa} e I_{pc}) e a largura dos picos, sendo assim, a performance do ZZrNiH foi melhor quando comparado ao ZTiNiH, pois seus respectivos picos foram mais estreitos e bem definidos.

Figura 67 - Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com: (A) ZTiNiH e (B) ZZrNiH (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; $\nu = 20$ mV s⁻¹).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

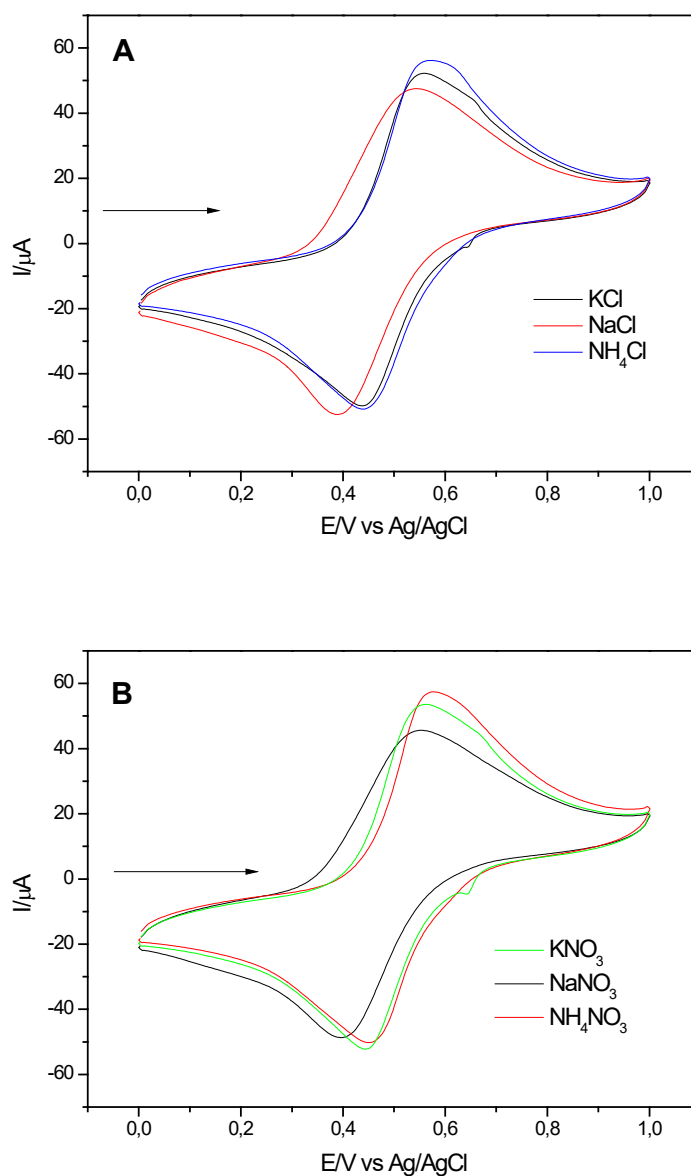
4.5.4.1 Estudo sobre o efeito dos diferentes eletrólitos

Realizou-se o estudo sobre a influência dos cátions e dos ânions provenientes dos eletrólitos de suporte no comportamento voltamétrico dos materiais ZTiNiH e ZZrNiH, conforme ilustrado nas Figuras 68 e 69. Diferentes eletrólitos de suporte (KCl, KNO₃, NaCl, NaNO₃, NH₄Cl e NH₄NO₃) foram empregados no estudo de cátions e ânions.

A Figura 68 e 69 ilustram os voltamogramas cíclicos obtidos através do estudo da influência de cátions e ânions no processo de óxido-redução dos eletrodos de pasta de grafite

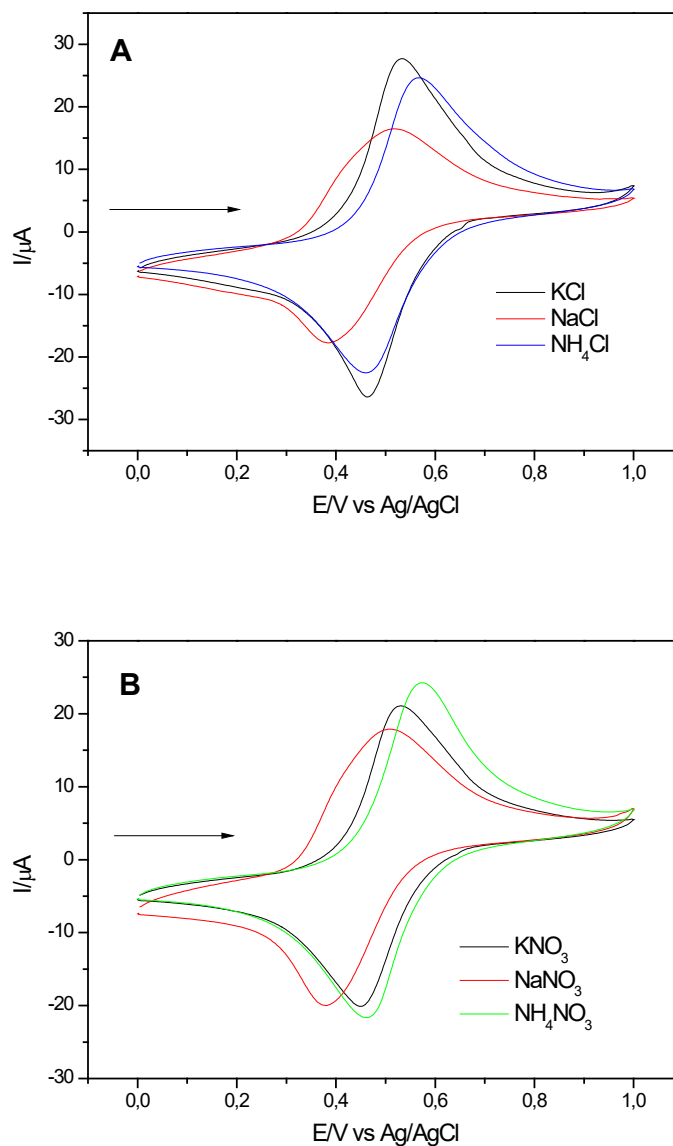
modificado com ZTiNiH e ZZrNiH, respectivamente. Através deste estudo foi possível verificar que a natureza dos cátions afetou o potencial médio ($E^{\circ'}$) e a intensidade de corrente dos voltamogramas obtidos para ambos materiais. O deslocamento no potencial médio ($E^{\circ'}$) para potenciais mais positivos, seguindo a ordem $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+$.

Figura 68 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com ZTiNiH em diferentes eletrólitos: (20 % m/m; 1,0 mol L⁻¹; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$). **(A)** KCl; NaCl e NH₄Cl; **(B)** NaNO₃; KNO₃ e NH₄NO₃.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 69 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com ZZrNiH em diferentes eletrólitos (20 % m/m; 1,0 mol L⁻¹; $\nu = 20$ mV s⁻¹). **(A)** KCl; NaCl e NH₄Cl; **(B)** NaNO₃; KNO₃ e NH₄NO₃.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

O deslocamento de potencial se deve ao fato de os compostos análogos ao azul da prússia exibem estruturas que permitem a inserção de pequenas moléculas e íons [140]. Sendo assim, como o K⁺ apresenta um raio hidratado menor (0,24 nm), ele se difunde com maior facilidade nos poros da estrutura do NiHCF formado, apresentando melhor resposta voltamétrica. Sendo assim, o eletrólito de suporte escolhido foi o KCl para os estudos subsequentes.

As Tabelas 20 e 21 apresentam os principais parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de grafite modificados com ZTiNiH e ZZrNiH após o estudo de eletrólito.

Tabela 20- Principais parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com ZTiNiH em diferentes eletrólitos (20% m/m; 1,0 mol L⁻¹; $\nu = 20$ mV s⁻¹).

Eletrólito	I _{pa} (μ A)	I _{pc} (μ A)	I _{pa} / I _{pc}	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E ^{0'} (V)	Δ E _p (V)	Diâmetro do cátion hidratado (nm)*
KCl	50,77	- 48,39	1,04	0,55	0,43	0,49	0,12	0,24
NaCl	42,41	- 50,51	0,83	0,54	0,38	0,46	0,16	0,36
NH ₄ Cl	54,09	-49,82	1,08	0,57	0,43	0,50	0,14	0,24
KNO ₃	52,36	- 50,58	1,03	0,56	0,44	0,50	0,12	0,24
NaNO ₃	40,70	- 46,63	0,87	0,55	0,39	0,47	0,16	0,36
NH ₄ NO ₃	55,03	-49,35	1,11	0,57	0,45	0,51	0,12	0,24

* ENGEL (1985) [145].

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 21 - Principais parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com ZZrNiH em diferentes eletrólitos (20% m/m; 1,0 mol L⁻¹; $\nu = 20$ mV s⁻¹).

Eletrólito	I _{pa} (μ A)	I _{pc} (μ A)	I _{pa} / I _{pc}	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E ^{0'} (V)	Δ E _p (V)	Diâmetro do cátion hidratado (nm)*
KCl	27,15	- 26,31	1,03	0,54	0,46	0,50	0,08	0,24
NaCl	15,10	- 17,51	0,86	0,51	0,38	0,44	0,13	0,36
NH ₄ Cl	24,32	-22,13	1,09	0,56	0,45	0,50	0,11	0,24
KNO ₃	20,74	-19,65	1,05	0,53	0,45	0,49	0,08	0,24
NaNO ₃	16,44	- 19,05	0,86	0,50	0,37	0,31	0,13	0,36
NH ₄ NO ₃	23,51	-21,45	1,09	0,57	0,46	0,51	0,11	0,24

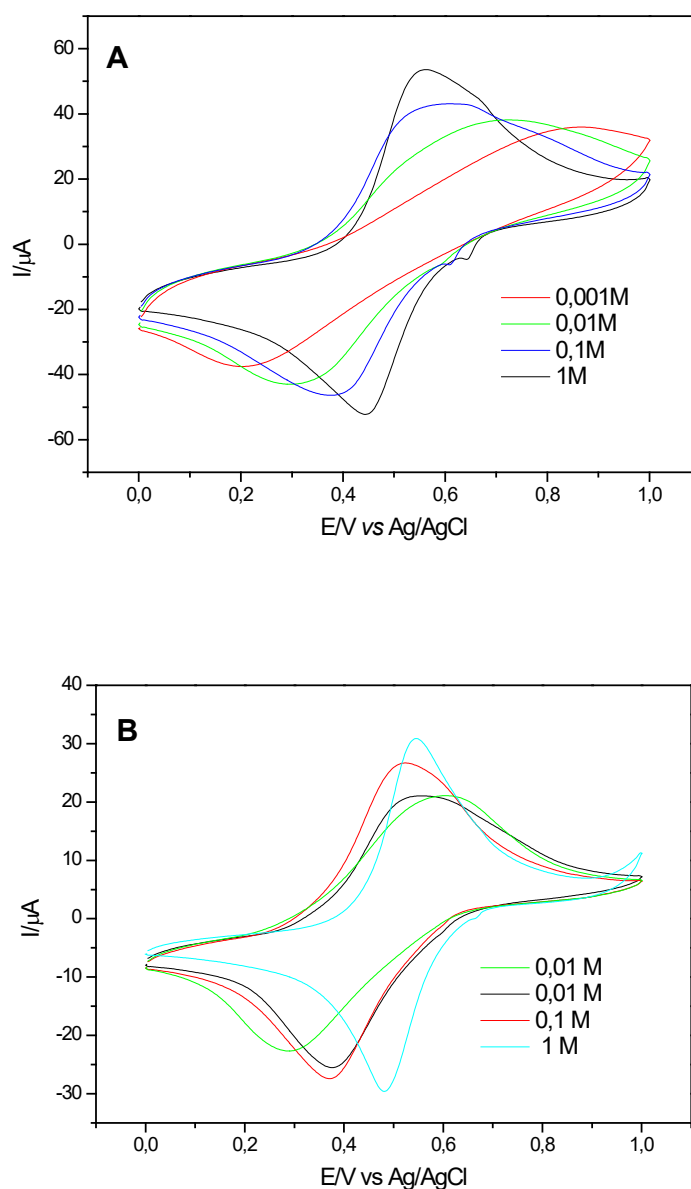
* ENGEL (1985) [145].

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.5.4.2 Influência das concentrações do eletrólito de suporte

A Figura 70 (A) e (B), ilustram os voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de grafite modificados com ZTiNiH e ZZrNiH, respectivamente, em diferentes concentrações de KCl ($1,0 \times 10^{-3}$ a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$). Observou-se que à medida que se aumenta a concentração do eletrólito de suporte, o pico anódico desloca-se para regiões de menor potencial diminuindo o potencial médio (E^{θ}), além de ocorrer um aumento na intensidade de corrente. Esse comportamento é devido à participação do íon K^+ no processo redox [145, 146].

Figura 70 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: (A) ZTiNiH e (B) ZZrNiH em diferentes concentrações de KCl (20% m/m; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Tabela 22 e 23 listam os parâmetros voltamétricos destes estudos para os materiais ZTiNiH. e ZZrNiH.

A Figura 71 (A) e (B), apresentam os gráficos do potencial médio vs o log da concentração do eletrólito (K^+) para o ZTiNiH e ZZrNiH, respectivamente, na qual observou-se uma relação linear, verificando que o processo redox é altamente dependente da concentração de K^+ . A inclinação da reta foi de 49 mV (A) e 50 mV (B) por década de concentração de íons K^+ , indicando um processo *quasi* nernstiano, com a participação de um elétron no processo de óxido-redução^[87, 147]. Esse comportamento foi observado em trabalhos publicados pelo grupo e em materiais similares^[164].

De acordo com os resultados obtidos neste estudo, a concentração do eletrólito de suporte escolhida para continuar os estudos subsequentes, foi de 1,0 mol L⁻¹, devido apresentar melhor performance voltamétrica.

Tabela 22 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com ZTiNiH em diferentes concentrações de KCl. (20% m/m; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

Concentração (mol L ⁻¹)	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	I _{pa} /I _{pc}	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E ^{0'} (V)	ΔE _p (V)
0,001	----	----	----	0,86	0,19	0,51	0,67
0,01	25,91	-29,92	0,86	0,72	0,29	0,50	0,43
0,1	36,79	-40,29	0,91	0,60	0,37	0,48	0,23
1	52,36	-50,58	1,03	0,55	0,43	0,49	0,12

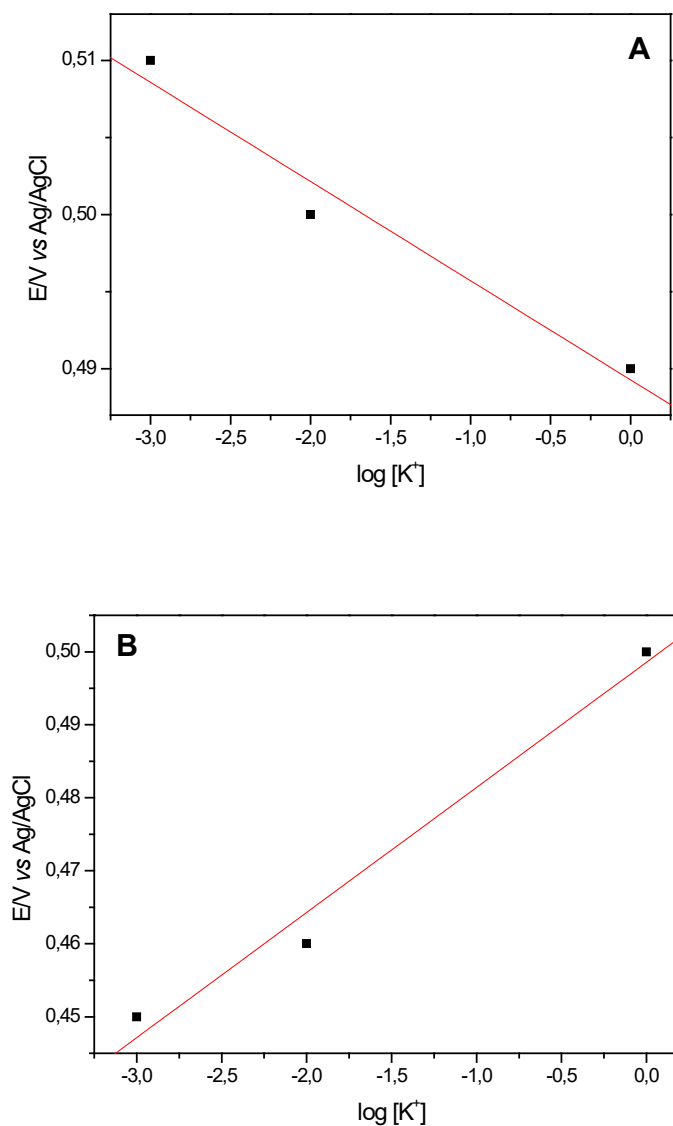
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 23 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com ZZrNiH em diferentes concentrações de KCl. (20% m/m; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

Concentração (mol L ⁻¹)	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	I _{pa} /I _{pc}	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E ^{0'} (V)	ΔE _p (V)
0,001	17,36	-20,50	0,84	0,61	0,29	0,45	0,32
0,01	20,35	-24,26	0,83	0,55	0,37	0,46	0,18
0,1	24,49	-26,09	0,93	0,53	0,37	0,45	0,16
1	30,24	-29,67	1,02	0,54	0,47	0,50	0,07

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 71 - Potencial médio ($E^{\theta'}$) da pasta de grafite modificada com: **(A)** ZTiNiH e **(B)** ZZrNiH em função do log da concentração de KCl (20% m/m; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

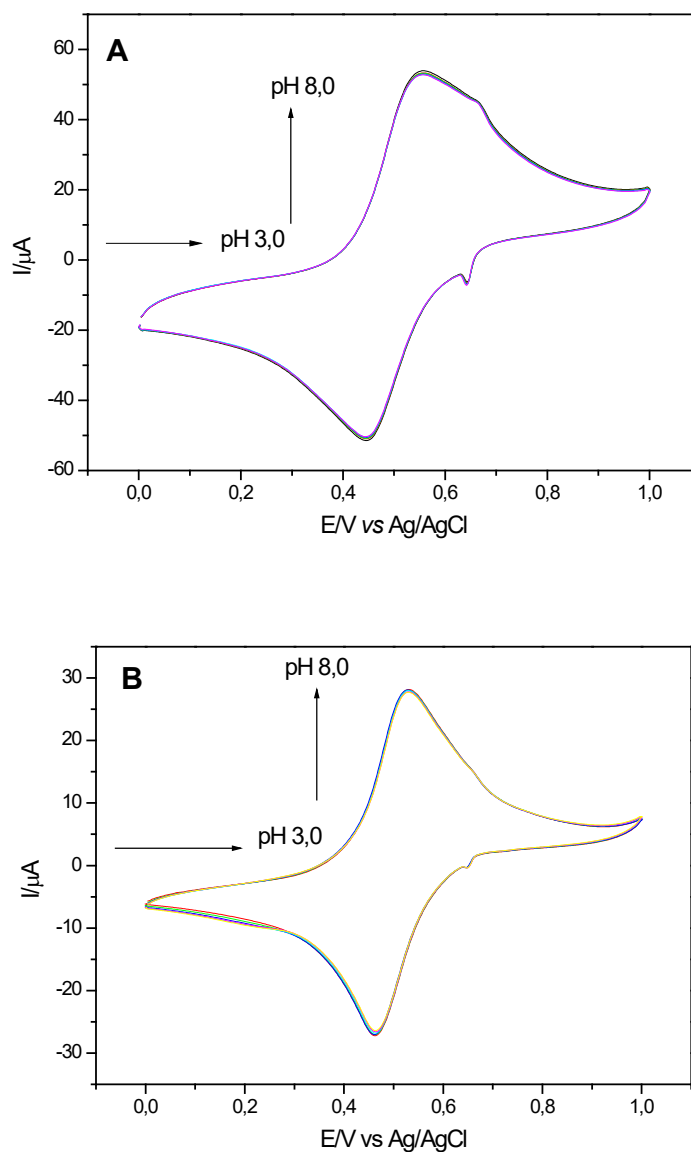


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.5.4.3 Estudo sobre o efeito das diferentes concentrações hidrogeniônicas

Os voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes concentrações hidrogeniônicas (pH 3,0 a 8,0) para o ZTiNiH e ZZrNiH, estão ilustrados na Figura 72 (A) e (B), respectivamente.

Figura 72 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: **(A)** ZTiNiH e **(B)** ZZrNiH em diferentes valores de pH (3,0 a 8,0); (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Ao analisar os parâmetros eletroquímicos obtidos (Tabela 24 e 25), verificou-se que o E^{θ} não foi dependente do pH, pois manteve-se em 0,49 V e 0,50 V para ZTiNiH e ZZrNiH, respectivamente. Dessa forma, o pH 7,0 foi escolhido para estudos subsequentes levando em consideração a possibilidade de se realizar estudos para detecção eletrocatalítica de fármacos em meio biológico.

Tabela 24 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com ZTiNiH em diferentes concentrações hidrogeniônicas (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

pH	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	I _{pa} /I _{pc}	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E ^{0'} (V)	ΔE_p (V)
3	50,76	-49,35	1,03	0,55	0,44	0,49	0,11
4	50,76	-49,35	1,03	0,55	0,44	0,49	0,11
5	50,76	-49,82	1,02	0,55	0,44	0,49	0,11
6	50,77	-50,29	1,00	0,55	0,44	0,49	0,11
7	50,77	-50,29	1,00	0,55	0,44	0,49	0,11
8	51,72	-50,76	1,01	0,55	0,44	0,49	0,11

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 25 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com ZZrNiH em diferentes concentrações hidrogeniônicas (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

pH	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	I _{pa} /I _{pc}	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E ^{0'} (V)	ΔE_p (V)
3	27,77	-26,89	1,03	0,54	0,46	0,50	0,08
4	27,69	-26,67	1,03	0,54	0,46	0,50	0,08
5	27,15	-26,11	1,03	0,54	0,46	0,50	0,08
6	27,65	-26,62	1,03	0,54	0,46	0,50	0,08
7	27,07	-26,56	1,02	0,54	0,46	0,50	0,08
8	27,26	-26,36	1,03	0,54	0,46	0,50	0,08

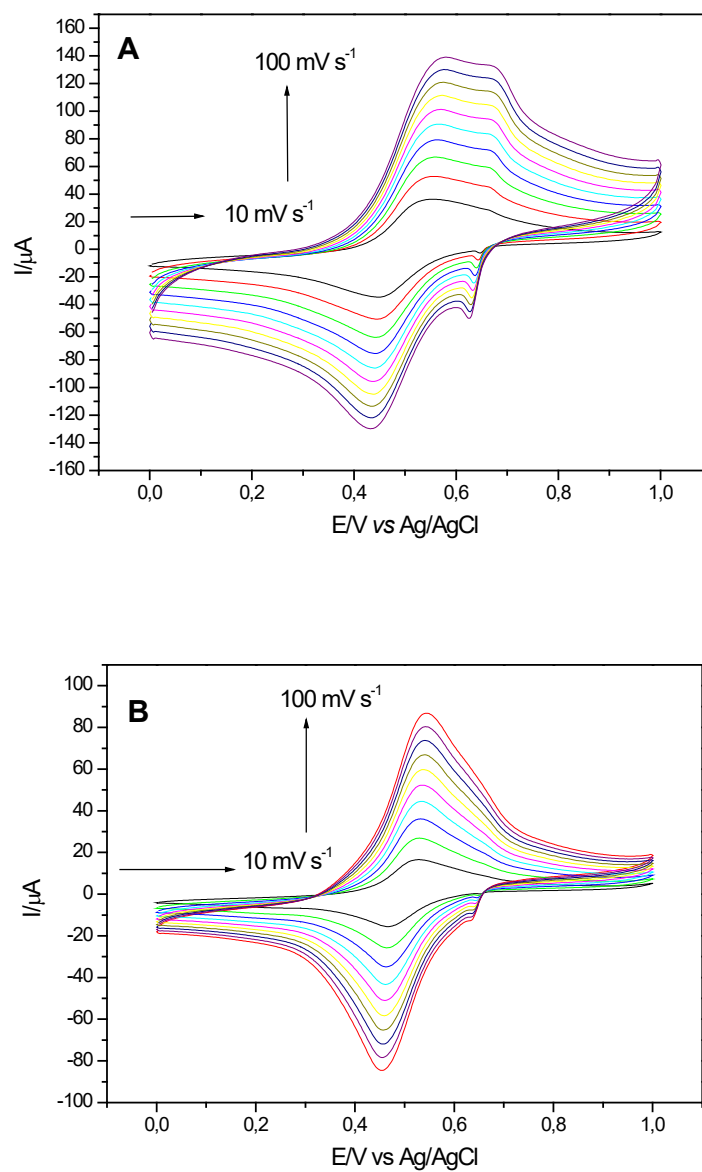
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.5.4.4 Influências das velocidades de varredura

Os voltamogramas cíclicos obtidos a partir do estudo do comportamento voltamétrico da pasta de grafite modificada com ZTiNiH e ZZrNiH em diferentes velocidades de varredura (10 a 100 mV s⁻¹) estão ilustrados na Figura 73 (A) e (B), respectivamente. Observou-se que à medida que a velocidade de varredura do sistema aumenta, ocorre, conseqüentemente, um aumento na intensidade das correntes de anódica e catódica, além de um pequeno deslocamento do potencial anódico para regiões mais positivas. Observou-se também o aparecimento de um segundo pico, atribuído a incorporação de potássio na superfície do eletrodo.

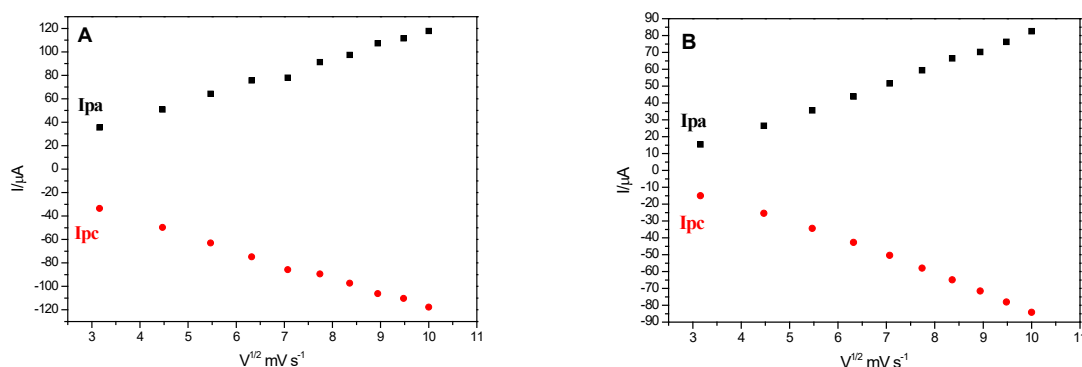
A Figura 74 (A) e (B) ilustram a dependência linear entre a intensidade de corrente do pico anódico/catódico e a raiz quadrada da velocidade de varredura, caracterizando assim um processo difusional para um sistema “quasi” reversível [87, 147].

Figura 73 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: **(A)** ZTiNiH e **(B)** ZZrNiH em diferentes velocidades de varredura (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 74 - Dependência da intensidade de corrente do pico anódico com a velocidade de varredura para (A) ZTiNiH e (B) ZZrNiH.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

As Tabelas 26 e 27 apresentam os principais parâmetros eletroquímicos do ZTiNiH e ZZrNiH, respectivamente, em diferentes velocidades de varredura. Através dos resultados obtidos permitiram escolher a velocidade de 20 mV s^{-1} .

Tabela 26 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com ZTiNiH em diferentes velocidades de varredura (20% m/m; KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0).

Velocidade (mV)	Ipa(μA)	Ipc (μA)	Ipa/Ipc	Epa (V)	Epc (V)	E ⁰ (V)	ΔEp (V)
10	35,48	- 33,50	1,06	0,55	0,44	0,49	0,11
20	50,77	- 49,82	1,01	0,55	0,44	0,49	0,11
30	64,23	- 63,06	1,02	0,55	0,44	0,49	0,11
40	75,59	- 74,89	1,01	0,56	0,44	0,50	0,12
50	77,98	- 85,84	0,91	0,56	0,43	0,49	0,13
60	91,24	-89,42	1,02	0,56	0,43	0,49	0,13
70	97,36	- 97,35	1,00	0,57	0,43	0,50	0,14
80	107,3	-106,2	1,01	0,57	0,43	0,50	0,14
90	111,5	-110,31	1,01	0,57	0,43	0,50	0,14
100	117,7	-117,7	1,00	0,57	0,43	0,50	0,14

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 27 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com ZZrNiH em diferentes velocidades de varredura (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0).

Velocidade (mV)	Ipa(µA)	Ipc (µA)	Ipa/Ipc	Epa (V)	Epc (V)	E ^{0'} (V)	ΔEp (V)
10	15,40	- 15,06	1,02	0,52	0,46	0,49	0,06
20	26,46	- 25,47	1,03	0,54	0,46	0,50	0,08
30	35,60	- 34,46	1,03	0,54	0,46	0,50	0,08
40	43,81	- 42,76	1,02	0,54	0,46	0,50	0,08
50	51,62	- 50,43	1,02	0,54	0,46	0,50	0,08
60	59,37	-58,04	1,02	0,54	0,46	0,50	0,08
70	66,39	- 64,97	1,02	0,54	0,45	0,49	0,09
80	70,21	-71,57	0,98	0,54	0,45	0,49	0,09
90	76,25	-78,12	0,97	0,54	0,45	0,49	0,09
100	82,57	-84,25	0,98	0,54	0,45	0,49	0,09

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.6 APLICAÇÃO DOS MATERIAIS ZTiNiH E ZZrNiH NA ELETRO-OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE ISONIAZIDA E SULFITO

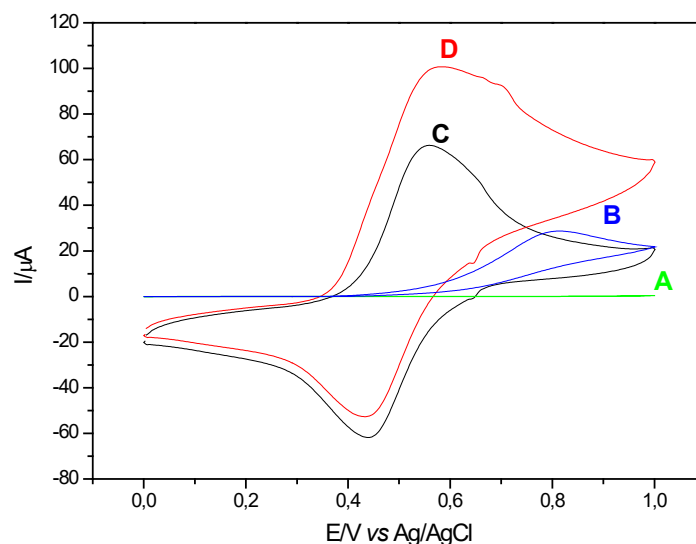
Após otimização das melhores condições experimentais para o eletrodo de pasta de grafite modificada com ZTiNiH e ZZrNiH, testou-se os mesmos na eletro-oxidação de várias substâncias de interesse biológico, farmacêutico e ambiental, como: dipirona, hidrazina, L-cisteína, N-acetilcisteína, piridoxina, ácido ascórbico, ácido cítrico, dopamina, sulfito, nitrito, D-glucose, L-glutationa, ureia, isoniazida e tetraciclina. De todas as substâncias testadas, os analitos que apresentaram uma resposta favorável à sua detecção, foi a isoniazida e sulfito.

4.6.1 Eletro-oxidação catalítica da Isoniazida

A Figura 75 ilustra a eletro-oxidação catalítica da isoniazida no eletrodo de pasta de grafite modificado com ZTiNiH. Observou-se que o eletrodo de pasta de grafite sem o modificador (A) não apresentou nenhum par redox na escala de potencial empregada (0,0 a 1,0 V) na ausência de isoniazida, no entanto, nas condições otimizadas, apresentou um pico de oxidação em torno de 0,81 V, na presença de isoniazida ($7,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) (B).

O eletrodo de pasta de grafite modificada com ZTiNiH, na ausência de isoniazida (C), exibiu um pico anódico em 0,56 V, no entanto na presença de $7,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de isoniazida (D) observou-se um aumento na intensidade deste pico e uma diminuição do seu pico catódico, além de uma diminuição de 0,23 V no pico de oxidação da isoniazida nas condições otimizadas, caracterizando uma eletrocatalise.

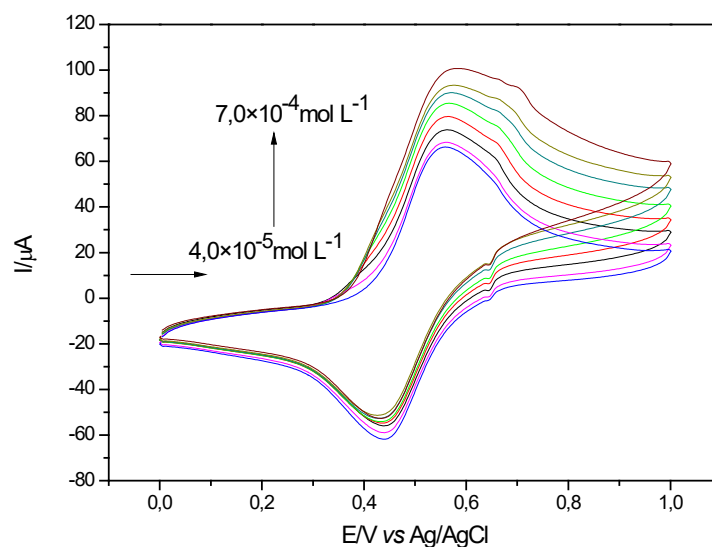
Figura 75 - Voltamogramas cíclicos do: **(A)** eletrodo de pasta de grafite, **(B)** eletrodo de pasta de grafite na presença de $7,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de isoniazida, **(C)** eletrodo de pasta de grafite modificado com ZTiNiH na ausência de isoniazida e **(D)** eletrodo de pasta de grafite modificado com ZTiNiH na presença de $7,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de isoniazida (20% m/m; KCl, 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s⁻¹).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

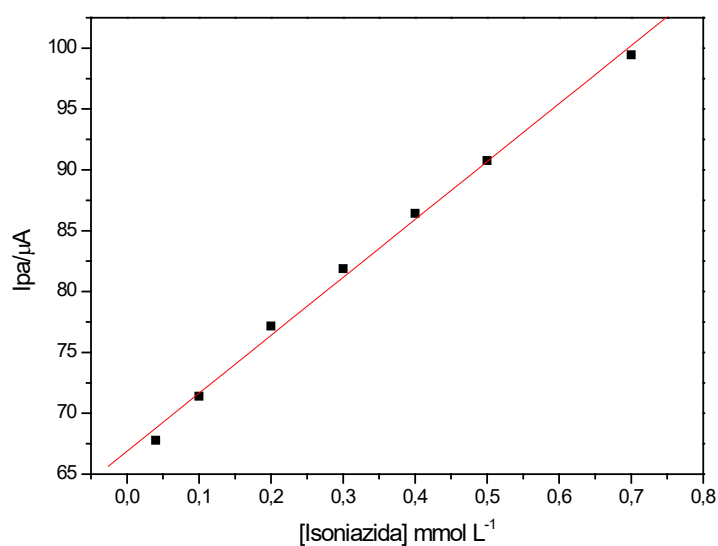
Após sucessivas adições de isoniazida (Fig. 76), observou-se um pequeno deslocamento do pico anódico para regiões de potenciais mais positivos, além de uma linearidade da corrente anódica (I_{pa}) em função da concentração de isoniazida para o ZTiNiH, o que permitiu a confecção de uma curva analítica, conforme a Figura 77. O eletrodo de pasta de grafite modificado apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $4,0 \times 10^{-5}$ a $7,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ tendo uma equação correspondente $I(\mu A) = 66,88 + 47,59 \times 10^3$ [Isoniazida] e um coeficiente de correlação $R = 0,997$. O limite de detecção foi de $4,9 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ com desvio padrão relativo de $\pm 3\%$ ($n = 3$) e sensibilidade amperométrica de $47,59$ mA/mol L⁻¹.

Figura 76 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZTiNiH na presença de diferentes concentrações de isoniazida ($4,0 \times 10^{-5}$ a $7,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹); (20% m/m; KCl; 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20$ mVs⁻¹).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

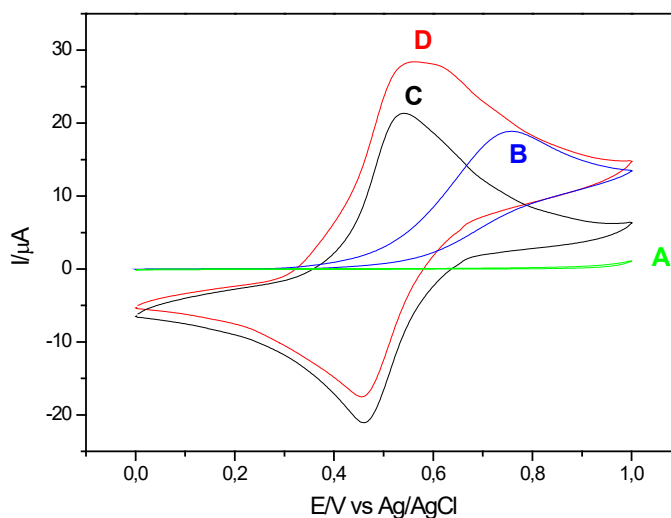
Figura 77 - Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de isoniazida empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZTiNiH (20% m/m; KCl; 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s⁻¹).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

O material ZZrNiH também apresentou resposta favorável para a eletro-oxidação catalítica da isoniazida (Fig. 78).

Figura 78 - Voltamogramas cíclicos do: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite na presença de $3,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de isoniazida, (C) eletrodo de pasta de grafite modificado com ZZrNiH na ausência de isoniazida e (D) eletrodo de pasta de grafite modificado com ZZrNiH na presença de $3,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de isoniazida (20% m/m; KCl, 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s⁻¹).

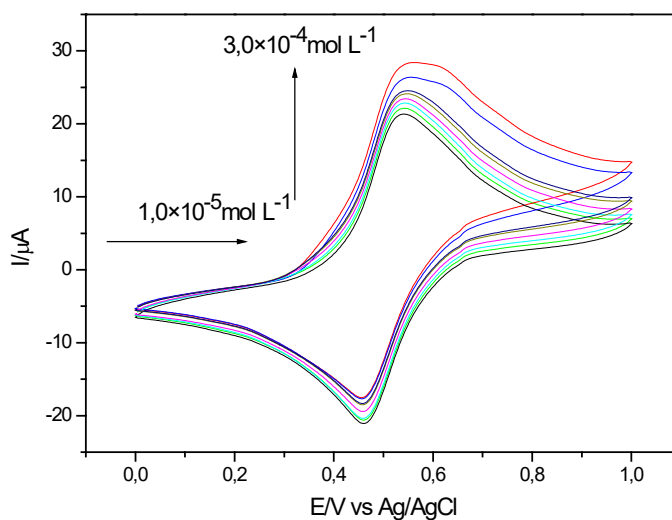


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Observou-se que o eletrodo de pasta de grafite na ausência de isoniazida (A) não apresentou nenhum processo redox na escala de potencial empregado (0,0 a 1,0 V), porém na presença de isoniazida ($3,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) (B), apresentou um pico de oxidação em torno de 0,76 V. O eletrodo de pasta de grafite modificada com ZZrNiH, na ausência de isoniazida (C), exibiu um pico anódico em 0,54 V, porém na presença de $3,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de isoniazida (D), observou-se um aumento na intensidade da corrente do pico anódico, seguida de uma diminuição na intensidade da corrente do pico catódico, caracterizando uma eletrocatalise. Nesse caso, a oxidação da isoniazida foi diminuída em 0,20 V nas condições otimizadas.

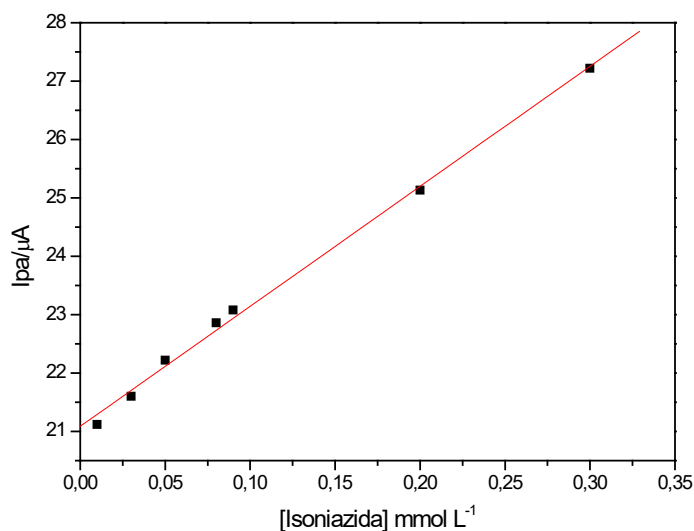
A Figura 79 ilustra os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZZrNiH após a adição de diferentes alíquotas de isoniazida, também se observou uma linearidade da corrente anódica (I_{pa}) em função da concentração de isoniazida para o ZZrNiH, o que permitiu a confecção de uma curva analítica (Fig. 80). O eletrodo de pasta de grafite modificado apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $1,0 \times 10^{-5}$ a $3,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ tendo uma equação correspondente $I(\mu A) = 21,08 + 20,55 \times 10^3$ [Isoniazida] e um coeficiente de correlação $R = 0,998$. O limite de detecção foi de $2,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ com desvio padrão relativo de $\pm 2\%$ ($n = 3$) e sensibilidade amperométrica de 20,55 mA/mol L⁻¹.

Figura 79 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZZrNiH na presença de diferentes concentrações de isoniazida ($1,0 \times 10^{-5}$ a $3,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹); (20% m/m; KCl; 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20$ mVs⁻¹).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

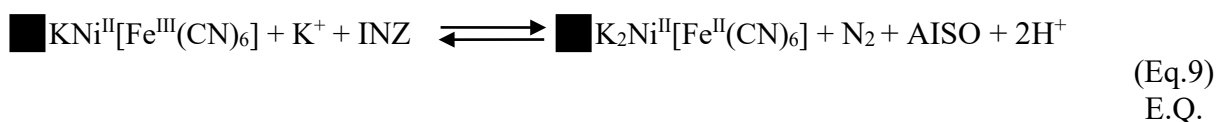
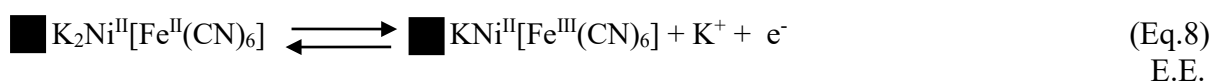
Figura 80 - Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de isoniazida empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZZrNiH (20% m/m; KCl; 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s⁻¹).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

O aumento proporcional da intensidade da corrente do pico anódico (I_{pa}) é devido a oxidação electrocatalítica da isoniazida para ambos materiais (ZTiNiH e ZZrNiH), ocorrendo

em duas etapas (descritas no item 4.3.1), uma etapa eletroquímica (E.E.) e outra etapa química (E.Q.) que estão representadas pelas equações 8 e 9, respectivamente.



onde: \blacksquare = ZTi ou ZZr; INZ = isoniazida e AISO = ácido isonicotínico.

Os eletrodos de pasta de grafite modificados com ZTiNiH e ZZrNiH, mostrou-se próximo aos eletrodos descritos na literatura na detecção electrocatalítica de isoniazida [149, 151-153]. A Tabela 28 lista os parâmetros electroanalíticos descritos na literatura para outros eletrodos e técnicas utilizados na detecção electrocatalítica de isoniazida, como também comparação com os materiais estudados neste trabalho.

Tabela 28 - Comparação de parâmetros analíticos descritos na literatura para a detecção electrocatalítica de isoniazida através de diferentes eletrodos modificados e técnicas voltamétricas.

Técnicas*	Eletrodo	Intervalo de concentração (mol L ⁻¹)	Limite de detecção (mol L ⁻¹)	Referência
VC	Pasta de grafite/GOPAgH	9,0×10 ⁻⁷ – 1,0×10 ⁻⁴	5,0×10 ⁻⁶	[148]
VL	Carbono vítreo/ARS	1,0×10 ⁻⁵ – 8,0×10 ⁻⁴	3,94×10 ⁻⁶	[150]
VC	Carbono vítreo/ OPPy	3,99×10 ⁻⁶ – 1,26×10 ⁻⁴	3,15×10 ⁻⁶	[152]
VL	Carbono vítreo/Rh	7,0×10 ⁻⁵ – 1,3×10 ⁻³	1,30×10 ⁻⁵	[151]
VC	Pasta de grafite/MTiNiH	2,0×10 ⁻⁵ - 1,0×10 ⁻⁴	6,12×10 ⁻⁶	Este trabalho
VC	Pasta de grafite/MZrNiH	3,0×10 ⁻⁵ – 3,0×10 ⁻⁴	1,66×10 ⁻⁵	Este trabalho
VC	Pasta de grafite/ZTiNiH	4,0×10 ⁻⁵ - 7,0×10 ⁻⁴	4,9×10 ⁻⁵	Este trabalho
VC	Pasta de grafite/ZZrNiH	1,0×10 ⁻⁵ – 3,0×10 ⁻⁴	2,0×10 ⁻⁵	Este trabalho

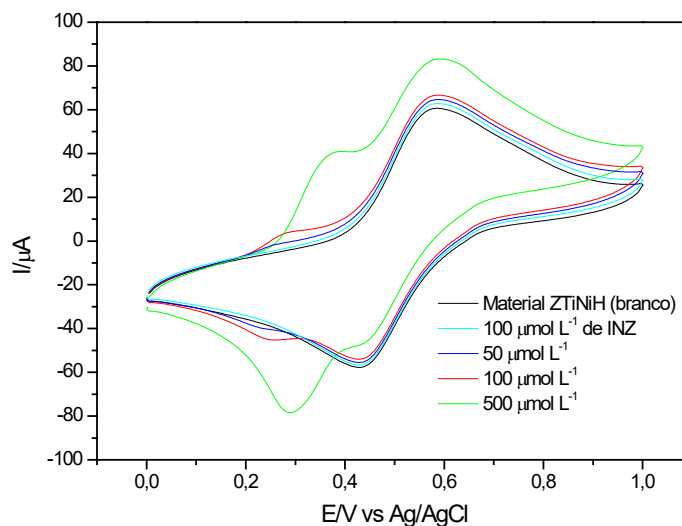
* VC = Voltametria Cíclica; VL = Voltametria de Varredura Linear;

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.6.1.1 Estudo de interferentes na eletro-oxidação catalítica de isoniazida

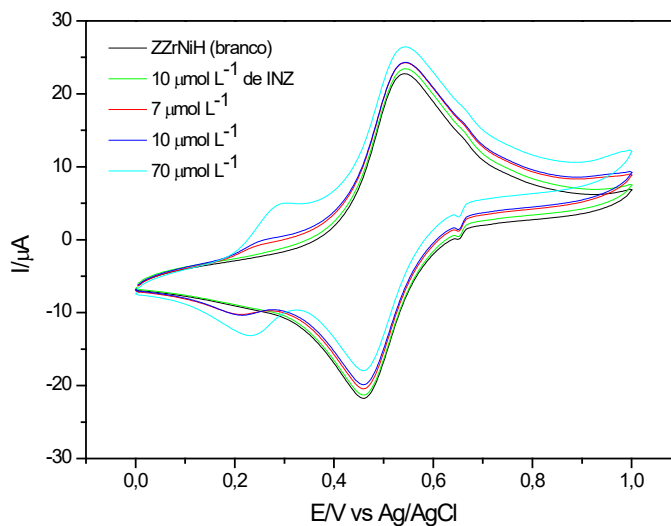
As Figuras 81 e 82, ilustram o efeito dos principais interferentes (ácido ascórbico, dopamina e sacarose) [93, 153] para os materiais ZTiNiH e ZZrNiH, respectivamente, na detecção de isoniazida, que foram avaliados por meio de adições de alíquotas de uma solução mista dessas substâncias, utilizando-se a técnica de voltametria cíclica, conforme descrito no item 3.3.12. Os resultados obtidos no estudo de interferentes estão apresentados na Tabela 29 e 30.

Figura 81 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZTiNiH na presença de diferentes concentrações de uma solução mista contendo ácido ascórbico, dopamina e sacarose na presença de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de isoniazida (20% m/m; KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 82 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZZrNiH na presença de diferentes concentrações de uma solução mista contendo ácido ascórbico, dopamina e sacarose na presença de $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de isoniazida ($20\% \text{ m/m}$; $\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $\text{pH } 7,0$; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 29- Interferência de ácido ascórbico, dopamina e sacarose na presença de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de isoniazida utilizando-se o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZTiNiH ($20\% \text{ m/m}$; KCl ; $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $\text{pH } 7,0$).

Espécies de interferentes*	Concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Nível de interferência (%)
AA + DOP + SAC	50	3,00
AA + DOP + SAC	100	6,65
AA + DOP + SAC	500	38,24

* AA = ácido ascórbico; DOP = dopamina; SAC = sacarose

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 30 - Interferência de ácido ascórbico, dopamina e sacarose na presença de $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de isoniazida utilizando-se o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZZrNiH (20% m/m; KCl; $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0).

Espécies de interferentes*	Concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Nível de interferência (%)
AA + DOP + SAC	7	3,75
AA + DOP + SAC	10	3,88
AA + DOP + SAC	70	12,68

* AA = ácido ascórbico; DOP = dopamina; SAC = sacarose

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Analisando os resultados obtidos para ZTiNiH (Tabela 29), observou-se que em situações onde a concentração de interferentes foi menor do que a concentração de isoniazida presente no meio ($100 \mu\text{mol L}^{-1}$), à variação da intensidade de corrente observada foi menor que 5%, sendo esta uma variação analiticamente permitida. Já para as concentrações maiores de interferentes, observou-se um aumento significativo de 38,24 %, na intensidade de corrente do pico anódico quando comparado com o pico anódico da pasta de grafite modificada com ZTiNiH, em presença de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de isoniazida.

Na Tabela 30, observou-se para o sistema ZZrNiH que para as concentrações de interferentes menores e igual a concentração de isoniazida presente no meio ($10 \mu\text{mol L}^{-1}$), à variação da intensidade de corrente observada foi menor que 5%. No entanto, para as concentrações maiores de interferentes, observou-se um aumento de 12,68 %, na intensidade de corrente do pico anódico quando comparado com o pico anódico da pasta de grafite modificada com ZZrNiH, em presença de $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de isoniazida.

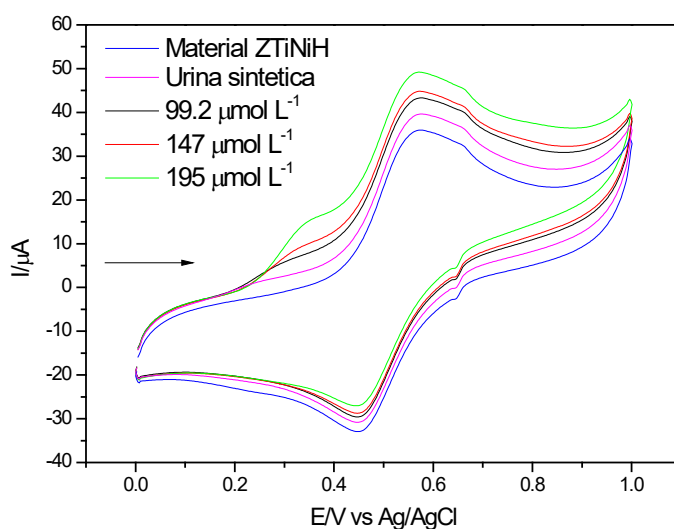
Assim, após investigar o efeito de interferentes conclui-se que em concentrações menores e iguais, não se observou uma significativa perturbação dos eletrodos, sendo assim, os materiais citados poderão ser utilizados na detecção de isoniazida em amostra real, como por exemplo, em amostra de urina.

4.6.1.2 Aplicação do eletrodo modificado na determinação de isoniazida em amostras de urina sintética.

Investigou-se também o desempenho analítico do eletrodo de pasta de grafite modificado com ZTiNiH e ZZrNiH para possível aplicação em sensores eletroquímicos na determinação de isoniazida em amostra de urina sintética, utilizando o método de adição e

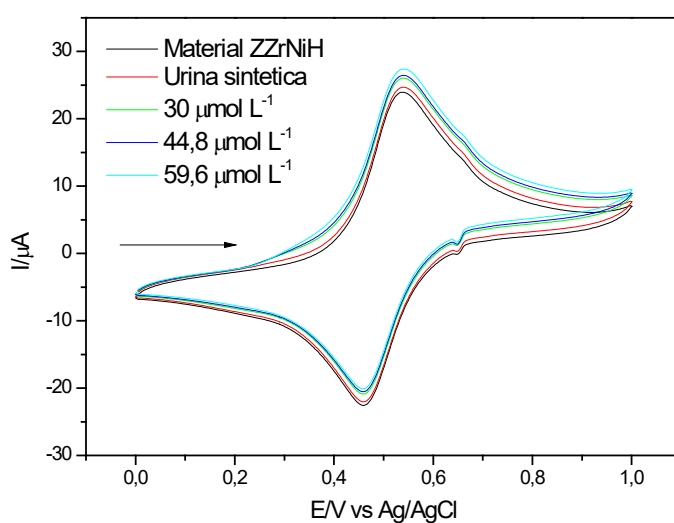
recuperação (método *spiked*) e a técnica de voltametria cíclica, conforme ilustrados nas Figuras 83 e 84.

Figura 83 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZTiNiH na presença de diferentes concentrações da solução padrão de isoniazida (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

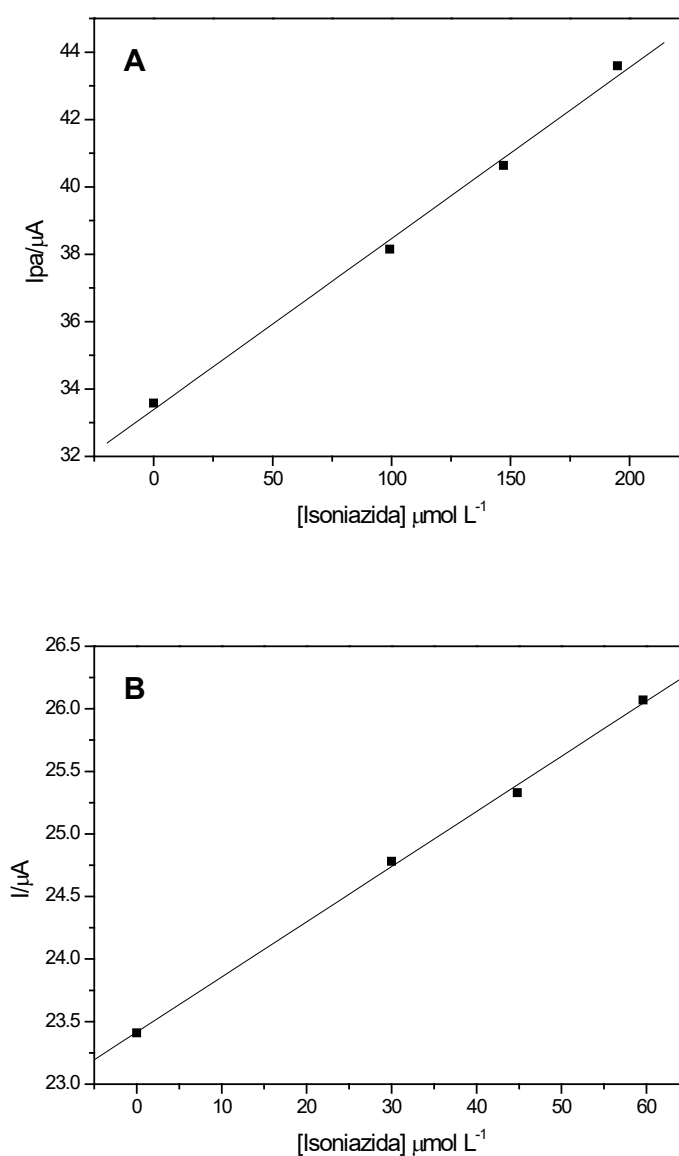
Figura 84 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZZrNiH na presença de diferentes concentrações da solução padrão de isoniazida (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 85 (A) e (B) ilustram a curva analítica empregando o método de adição e recuperação (método *spiked*) de isoniazida em amostras de urina sintética para os materiais ZTiNiH e ZZrNiH, respectivamente. Os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 31 e 32, e mostraram-se satisfatórios, apresentando bom percentual de recuperação de isoniazida, sugerindo que o método utilizado é eficiente e pode ser facilmente aplicado na determinação de concentrações de isoniazida.

Figura 85 – Curva analítica da aplicação do método de adição e recuperação de isoniazida em amostras de urina sintética empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com: (A) ZTiNiH e (B) ZZrNiH (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 31 - Valores obtidos na determinação de isoniazida em amostras de urina sintética empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZTiNiH (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0).

Concentração adicionada [μmol L ⁻¹]	Concentração encontrada [μmol L ⁻¹]	Recuperação [%]
99,2	93	93,80
147	140	95,60
195	196	100,51

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 32 - Valores obtidos na determinação de isoniazida em amostras de urina sintética empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZZrNiH (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0).

Concentração adicionada [μmol L ⁻¹]	Concentração encontrada [μmol L ⁻¹]	Recuperação [%]
30	31	103,33
44,8	43,5	97,09
59,6	60,3	101,17

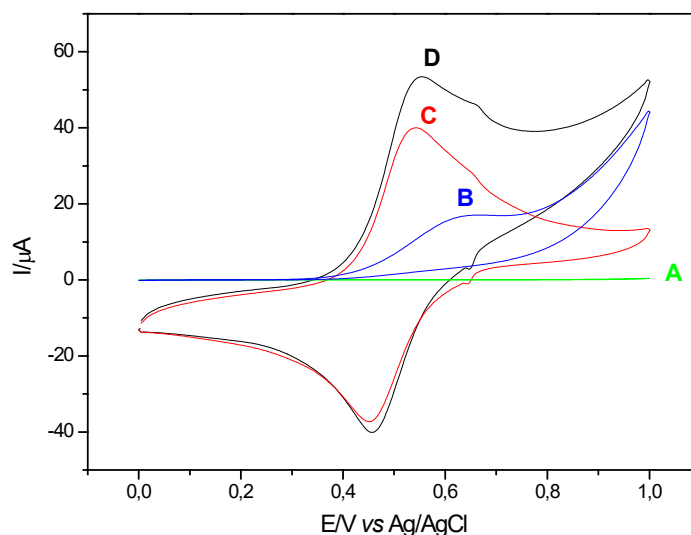
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.6.2 Eletro-oxidação catalítica do Sulfito

A Figura 86 ilustra a eletro-oxidação catalítica do sulfito no eletrodo de pasta de grafite modificado com ZTiNiH. Observou-se que o eletrodo de pasta de grafite (A) não apresentou nenhum par redox na escala de potencial empregado (0,0 a 1,0 V) na ausência de sulfito, no entanto, nas condições otimizadas, apresentou um pico de oxidação em torno de 0,63 V, na presença de sulfito ($3,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) (B).

O eletrodo de pasta de grafite modificada com ZTiNiH, na ausência de sulfito (C), exibiu um pico anódico em 0,54 V, na presença de $3,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de sulfito (D) observou-se um aumento na intensidade da corrente do pico anódico, proporcionando também uma diminuição de 0,08 V no pico de oxidação do sulfito, nas condições otimizadas, caracterizando um processo eletrocatalítico.

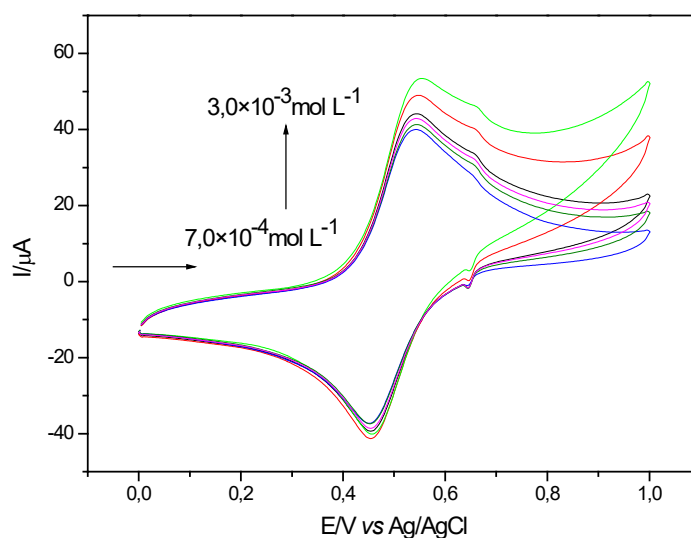
Figura 86 - Voltamogramas cíclicos do: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite na presença de $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfito, (C) eletrodo de pasta de grafite modificado com ZTiNiH na ausência de sulfito e (D) eletrodo de pasta de grafite modificado com ZTiNiH na presença de $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfito (20% m/m; KCl, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

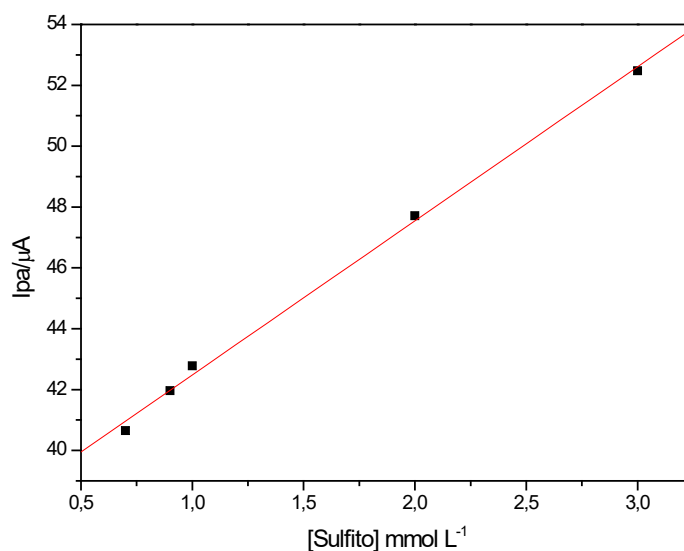
Após sucessivas adições de sulfito (Fig. 87), observou-se um pequeno deslocamento do pico anódico para regiões de potenciais mais positivos, além de uma linearidade da corrente anódica (I_{pa}) em função da concentração de sulfito para o ZTiNiH, o que permitiu a confecção de uma curva analítica, conforme a Figura 88. O eletrodo de pasta de grafite modificado apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $7,0 \times 10^{-4}$ a $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ tendo uma equação correspondente $I(\mu\text{A}) = 37,41 + 5,06 \times 10^3 [\text{Sulfito}]$ e um coeficiente de correlação $R = 0,998$. O limite de detecção foi de $1,64 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com desvio padrão relativo de $\pm 3\%$ ($n = 3$) e sensibilidade amperométrica de $5,06 \text{ mA/mol L}^{-1}$.

Figura 87 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZTiNiH na presença de diferentes concentrações de sulfito ($7,0 \times 10^{-4}$ a $3,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹); (20% m/m; KCl; 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $v = 20$ mVs⁻¹).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

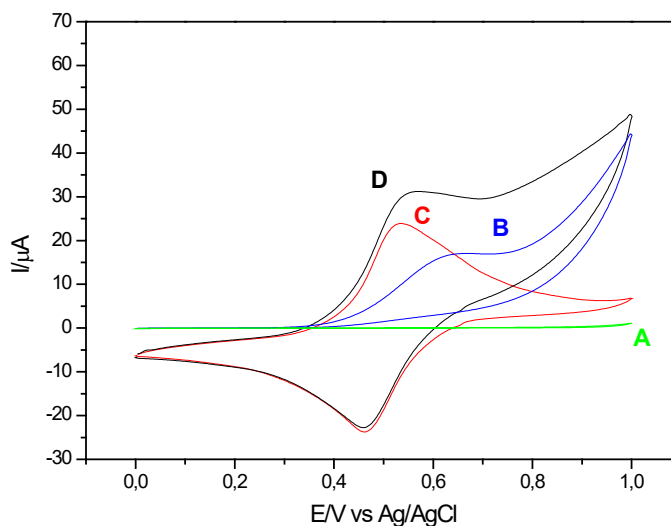
Figura 88 - Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de sulfito empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZTiNiH (20% m/m; KCl; 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $v = 20$ mV s⁻¹).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

O material ZZrNiH também apresentou resposta favorável para a eletro-oxidação catalítica do sulfito (Fig. 89).

Figura 89 - Voltamogramas cíclicos do: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite na presença de $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfito, (C) eletrodo de pasta de grafite modificado com ZZrNiH na ausência de sulfito e (D) eletrodo de pasta de grafite modificado com ZZrNiH na presença de $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfito (20% m/m; KCl, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

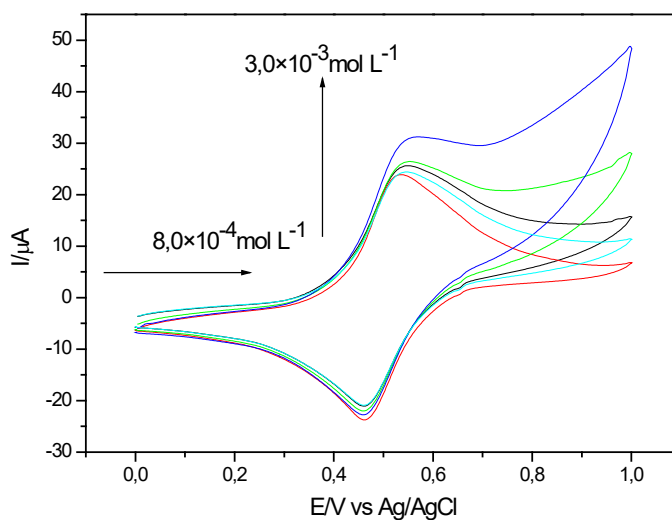


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Observou-se que o eletrodo de pasta de grafite na ausência de sulfito (A) não apresentou nenhum processo redox na escala de potencial empregado (0,0 a 1,0 V), porém na presença de sulfito ($3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) (B), apresentou um pico de oxidação em torno de 0,63 V. O eletrodo de pasta de grafite modificada com ZZrNiH, na ausência de sulfito (C), exibiu um pico anódico em 0,53 V, na presença de $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfito (D), observou-se um aumento na intensidade da corrente do pico anódico, seguida de uma pequena diminuição na intensidade da corrente do pico catódico, caracterizando uma eletrocatalise. Nesse caso, a oxidação do sulfito foi diminuída em 0,07 V nas condições otimizadas.

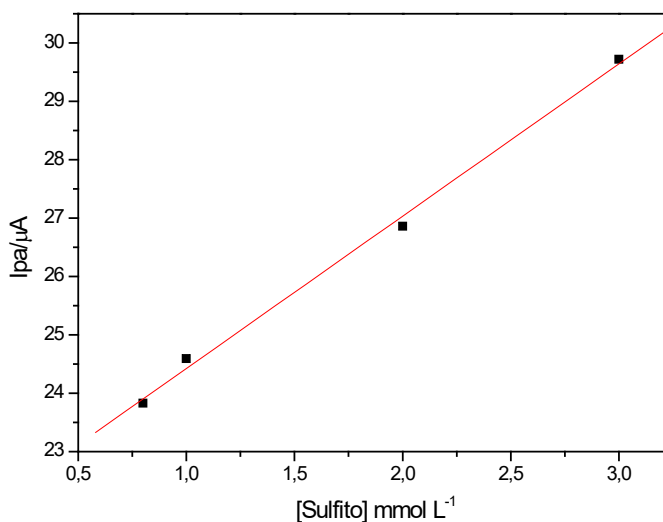
As Figuras 90 e 91 apresentam os voltamogramas cíclicos de diferentes concentrações de sulfito e a curva analítica obtida pelas adições das alíquotas de sulfito. O eletrodo de pasta de grafite modificado com ZZrNiH apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $8,0 \times 10^{-4}$ a $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ tendo uma equação correspondente $I(\mu\text{A}) = 21,81 + 2,60 \times 10^3 [\text{Sulfito}]$ e um coeficiente de correlação $R = 0,998$. O limite de detecção foi de $2,13 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com desvio padrão relativo de $\pm 2\%$ ($n = 3$) e sensibilidade amperométrica de $2,60 \text{ mA/mol L}^{-1}$.

Figura 90 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZZrNiH na presença de diferentes concentrações de sulfito ($8,0 \times 10^{-4}$ a $3,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹); (20% m/m; KCl; 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $v = 20$ mVs⁻¹).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

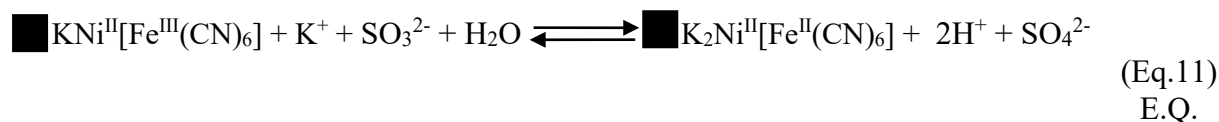
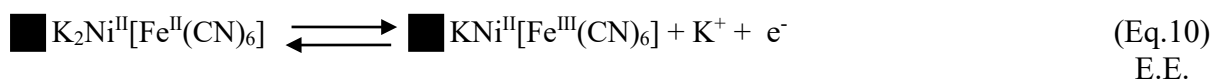
Figura 91 - Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de sulfito empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZZrNiH (20% m/m; KCl; 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $v = 20$ mV s⁻¹).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

O aumento proporcional da intensidade da corrente do pico anódico (I_{pa}) é devido a oxidação electrocatalítica do sulfito para ambos materiais (ZTiNiH e ZZrNiH), ocorrendo em

duas etapas (descritas no item 4.3.2), uma etapa eletroquímica (E.E.) e outra etapa química (E.Q.) que estão representadas pelas equações 10 e 11, respectivamente.



onde: \blacksquare = ZTi ou ZZr; SO_3^{2-} = sulfito e SO_4^{2-} = sulfato

Os parâmetros eletroanalíticos obtidos na detecção electrocatalítica de sulfito para os materiais ZTiNiH e ZZrNiH mostram que os resultados estão próximos aos descritos na literatura [110,154,155]. A Tabela 33 lista os parâmetros eletroanalíticos descritos na literatura e a comparação com os materiais estudados neste trabalho, na detecção electrocatalítica de sulfito.

Tabela 33- Comparação de parâmetros analíticos descritos na literatura para a detecção electrocatalítica de sulfito através de diferentes eletrodos modificados e técnicas voltamétricas.

Técnicas*	Eletrodo	Intervalo de concentração (mol L ⁻¹)	Limite de detecção (mol L ⁻¹)	Referência
VC	n-CoNP CPE	2,0×10 ⁻³ – 8,0×10 ⁻³	0,4×10 ⁻⁵	[154]
VC	Ni/poly(4-AB)/SDS/CPE	1,0×10 ⁻⁴ – 1,0×10 ⁻²	6,3×10 ⁻⁵	[165]
VC	Pasta de grafite/ZTTiPNiH	5,0×10 ⁻⁵ – 8,0×10 ⁻⁴	5,0×10 ⁻⁵	[155]
VC	Pasta de grafite/MTiNiH	5,0×10 ⁻⁴ - 1,0×10 ⁻³	3,30×10 ⁻⁵	Este trabalho
VC	Pasta de grafite/MZrNiH	5,0×10 ⁻⁴ – 8,0×10 ⁻⁴	3,13×10 ⁻⁵	Este trabalho
VC	Pasta de grafite/ZTiNiH	7,0×10 ⁻⁴ - 3,0×10 ⁻³	1,64×10 ⁻⁴	Este trabalho
VC	Pasta de grafite/ZZrNiH	8,0×10 ⁻⁴ – 3,0×10 ⁻³	2,13×10 ⁻⁴	Este trabalho

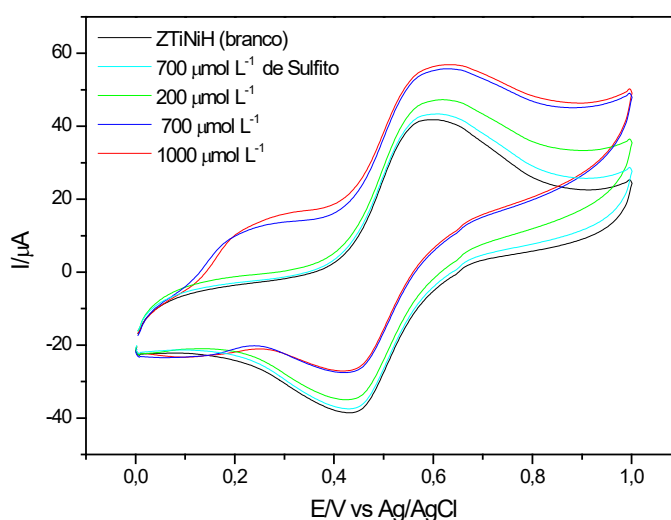
* VC = Voltametria Cíclica;

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.6.2.1 Estudo de interferentes na eletro-oxidação catalítica de sulfito

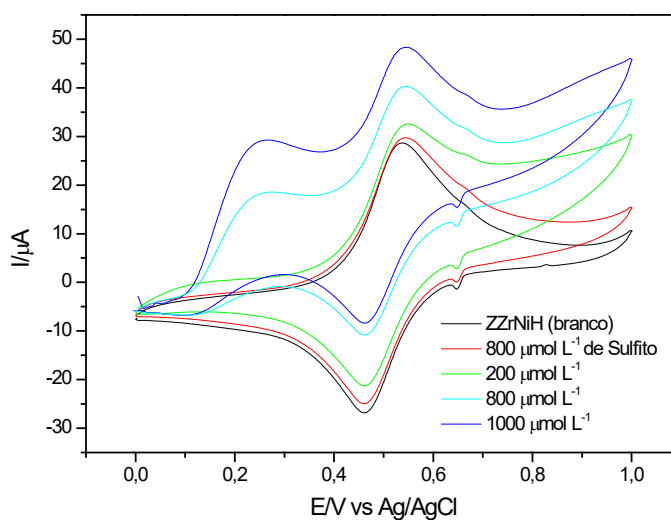
As Figuras 92 e 93, ilustram o efeito dos principais interferentes (ácido ascórbico, ácido cítrico e glicose) para os materiais ZTiNiH e ZZrNiH, respectivamente, na detecção de sulfito, que foram avaliados por meio de adições de alíquotas de uma solução mista dessas substâncias, utilizando-se a técnica de voltametria cíclica. Os resultados obtidos no estudo de interferentes estão apresentados nas Tabelas 34 e 35.

Figura 92 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZTiNiH na presença de diferentes concentrações de uma solução mista contendo ácido ascórbico, ácido cítrico e glicose na presença de $700 \mu\text{mol L}^{-1}$ de sulfito ($20\% \text{ m/m}$; $\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $\text{pH } 7,0$; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 93 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZZrNiH na presença de diferentes concentrações de uma solução mista contendo ácido ascórbico, ácido cítrico e glicose na presença de $800 \mu\text{mol L}^{-1}$ de sulfito (20% m/m; KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 34- Interferência de ácido ascórbico, ácido cítrico e glicose na presença de $700 \mu\text{mol L}^{-1}$ de sulfito utilizando-se o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZTiNiH(20% m/m; KCl; $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0).

Espécies de interferentes*	Concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Nível de interferência (%)
AA + AC + G	200	8,56
AA + AC + G	700	28,30
AA + AC + G	1000	31,36

* AA = ácido ascórbico; AC = ácido cítrico; G = glicose

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 35 - Interferência de ácido ascórbico, ácido cítrico e glicose na presença de 800 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de sulfito utilizando-se o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZZrNiH (20% m/m; KCl; 1,0 mol L^{-1} ; pH 7,0).

Espécies de interferentes*	Concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Nível de interferência (%)
AA + AC + G	200	9,20
AA + AC + G	800	35,20
AA + AC + G	1000	62,07

* AA = ácido ascórbico; AC = ácido cítrico; G = glicose

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

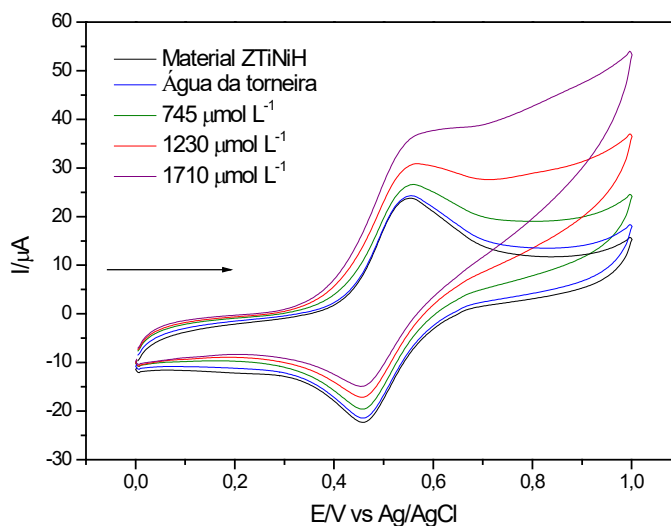
Analisando os resultados obtidos nas Tabelas 34 e 35 observou-se que em todas as concentrações de interferentes houve um aumento significativo na intensidade de corrente do pico anódico quando comparado com o pico anódico dos materiais ZTiNiH e ZZrNiH, em presença de 700 e 800 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de sulfito, respectivamente.

Sendo assim, conclui-se que nas concentrações estudadas apresentou uma interferência significativa, portanto, os materiais citados poderão ser utilizados na detecção de sulfito em amostra real (amostra de água da torneira), porém em concentrações menores.

4.6.2.2 Aplicação do eletrodo modificado na determinação de sulfito em amostra de água da torneira

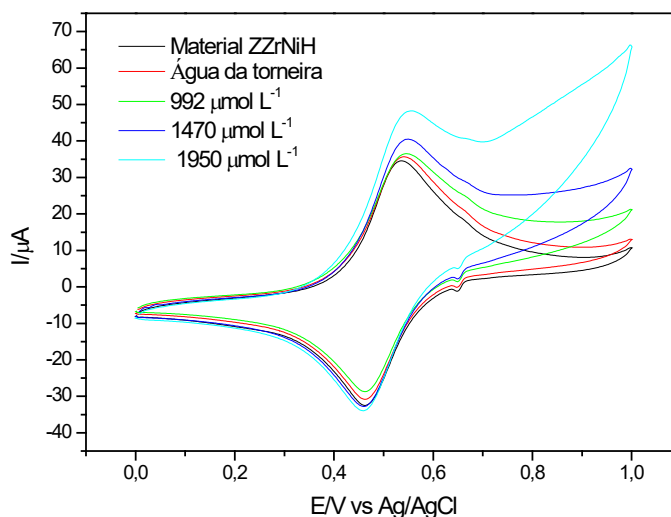
Investigou-se a potencialidade analítica do eletrodo de pasta de grafite modificado com ZTiNiH e ZZrNiH para possível aplicação em sensores eletroquímicos na determinação de sulfito em amostra de água da torneira, utilizando o método de adição e recuperação (método *spiked*) e a técnica de voltametria cíclica, conforme ilustrados nas Figuras 94 e 95.

Figura 94 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZTiNiH na presença de diferentes concentrações da solução padrão de sulfito (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 95 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZZrNiH na presença de diferentes concentrações da solução padrão de sulfito (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

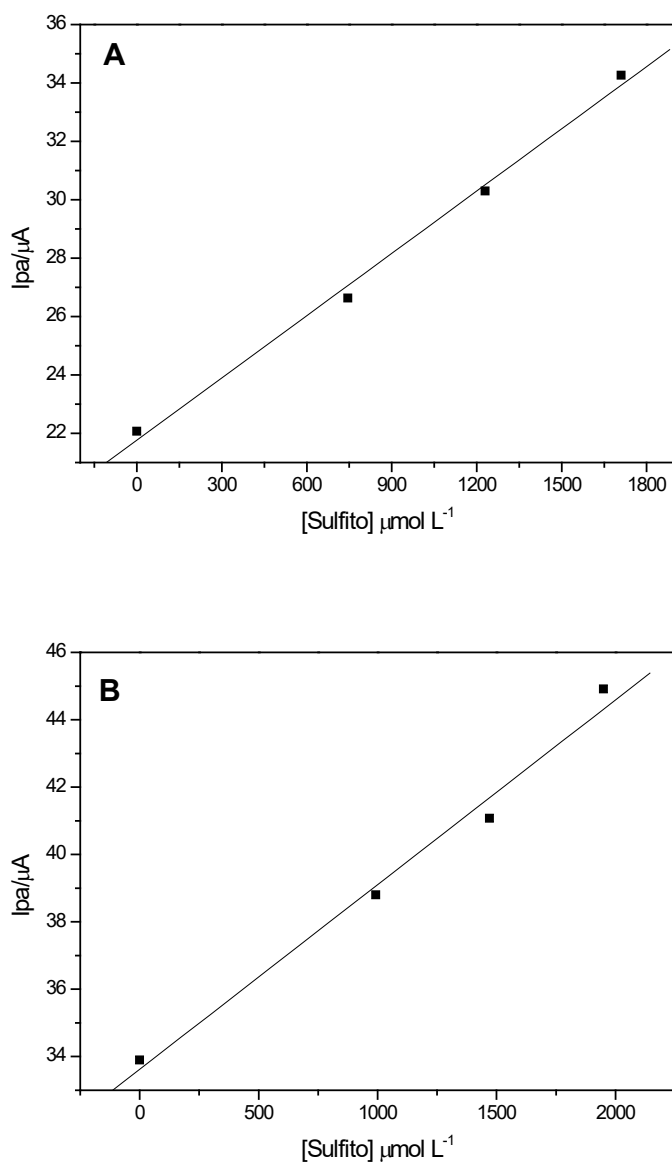


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 96 (A) e (B) ilustra a curva analítica empregando o método de adição e recuperação (método *spiked*) de sulfito em amostras de água da torneira para os materiais ZTiNiH e ZZrNiH, respectivamente. Os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 36

e 37, observou-se percentuais satisfatórios na recuperação de sulfito, sugerindo que o método utilizado pode ser aplicado na determinação de concentrações de sulfito.

Figura 96 – Curva analítica da aplicação do método de adição e recuperação de sulfito em amostras de água da torneira empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com: **(A)** ZTiNiH e **(B)** ZZrNiH (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 36 - Valores obtidos na determinação de sulfito em amostras de água da torneira empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZTiNiH (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0).

Concentração adicionada [$\mu\text{mol L}^{-1}$]	Concentração encontrada [$\mu\text{mol L}^{-1}$]	Recuperação [%]
745	685	92,00
1230	1200	97,56
1710	1750	102,85

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 37 - Valores obtidos na determinação de sulfito em amostras de água da torneira empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZZrNiH (20% m/m; KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0).

Concentração adicionada [$\mu\text{mol L}^{-1}$]	Concentração encontrada [$\mu\text{mol L}^{-1}$]	Recuperação [%]
992	944	95,16
1470	1350	91,83
1950	2050	105,12

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Após a realização da eletro-oxidação catalítica, estudo de interferentes e aplicação em amostras reais da isoniazida e do sulfito, pode-se concluir que os eletrodos de pasta de grafite modificados com os materiais ZTiNiH e ZZrNiH apresentaram maior eficiência na detecção electrocatalítica da isoniazida quando comparado ao sulfito.

5. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos através das técnicas de caracterização utilizadas, como: Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si , ^{13}C e ^{27}Al no estado sólido (RMN), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), Análise termogravimétrica (TGA), Porosidade e Área Superficial, permitiram concluir que a síntese de incorporação do titânio e zircônio nas matrizes MCM-41 e Zeólita FAU foram realizadas com sucesso.

As sínteses dos materiais (MTi, MZr, ZTi e ZZr) com os íons de níquel e hexacianoferrato de potássio foram realizadas com sucesso, conforme demonstrado nas análises de FTIR, MEV e EDX.

Através da Voltametria Cíclica (VC) verificou-se que os eletrodos de pasta de grafite modificados com MTiNiH e ZTiNiH exibiram um par redox bem definido com $E^{\theta} = 0,49 \text{ V}$ (*vs* $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat})}$). Por outro lado, os eletrodos de pasta de grafite modificados com MZrNiH e ZZrNiH exibiram um par redox com $E^{\theta} = 0,50 \text{ V}$ (*vs* $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat})}$), para ambos os materiais, são atribuídos ao processo $\text{Fe}^{(\text{II})}/\text{Fe}^{(\text{III})}$ em presença de níquel (II).

Os eletrodos de pasta de grafite modificados com os materiais citados anteriormente permitiram a determinação eletrocatalítica da isoniazida e sulfito, porém apresentaram melhores desempenhos na eletro-oxidação catalítica de isoniazida, empregando a técnica de voltametria cíclica (VC).

O material MTiNiH se destacou por apresentar bom limite de detecção, excelente sensibilidade amperométrica e eficiência na recuperação em amostras reais. Desta forma, o material MTiNiH é um potencial candidato para a construção de sensor eletroquímico na detecção de isoniazida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 SANTOS, D. O. **Avaliação da versatilidade do MCM-41 funcionalizado**. 2012. 122 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Sergipe, São Cristóvão, 2012.
- 2 BECK JS et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 10, p. 10834–81043, 1992.
- 3 ROQUEROL, J.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; SING, K. S. W. **Characterization of porous solids III**. Amsterdam: Elsevier, 1994.
- 4 WALCARIUS, A. Mesoporous materials and electrochemistry. **Chemical Society Review**, v. 42, p. 4098-4140, 2013.
- 5 HOFFMANN, F.; CORNELIUS, M.; MORELL, J.; FROBA, M. Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials. **Angewandte Chemie International**, v. 45, p. 3216 – 3251, 2006.
- 6 SCHIWANKE, A. J.; PERGHER S. B. C. MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves: A historical perspective – the role of reagents and its basic characterization. **Perspectiva**, Erechim, v. 36, n. 135, p. 13, 2012.
- 7 GIBSON, L.T. Mesosilica materials and organic pollutant adsorption: part A removal from air. **Chemical Society Review**, v. 43, p. 5163-5172, 2014.
- 8 FONTES, M. S. B.; et al. Kinetic study of CTMA⁺ removal from the pores of the Ti-MCM-41 molecular sieve. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 119, p. 197–204, 2015.
- 9 MARTINS, L.; CARDOSO, D. Influence of surfactant chain length on basic catalytic properties of Si-MCM-41. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 106 8-16, 2007.
- 10 MORAIS, L. A. **Avaliação da remoção de hidrocarbonetos aromáticos (BTEX) em águas utilizando materiais nanoestruturados do tipo Ti-MCM-41**. 2012. 116 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte São Cristóvão, 2012.
- 11 FU, Y.; HUANG Y.; HU, J. Preparation of chitosan/MCM-41-PAA nanocomposites and the adsorption behaviour of Hg(II) ions. **Royal Society Open Science**, v. 5, p. 2054-5703, 2018.
- 12 ZHU W.; et al. Investigating the heavy metal adsorption of mesoporous silica materials prepared by microwave synthesis. **Nanoscale Research Letters**, v. 12, p. 323–332, 2017.
- 13 MOHAMMADNEZHAD G.; ABAD S.; SOLTANI R.; DINARI M. Study on thermal, mechanical and adsorption properties of amine-functionalized MCM-41/PMMA and MCM-41/PS nanocomposites prepared by ultrasonic irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 39, p.765–773, 2017.

14 LI W.; et al. One-step synthesis of periodic ion imprinted mesoporous silica particles for highly specific removal of Cd^{2+} from mine wastewater. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 78, 632–640, 2016.

15 JAVADIAN H.; TAGHAVI M. Application of novel polypyrrole/thiol-functionalized zeolite beta/MCM-41 type mesoporous silica nanocomposite for adsorption of Hg^{2+} from aqueous solution and industrial wastewater: kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Applied Surface Science**, v. 289, 487–494, 2014.

16 SAAD A.; et al. Mesoporous silica/polyacrylamide composite: preparation by UV-graft photopolymerization, characterization and use as Hg (II) adsorbent. **Applied Surface Science**, v. 367, 181–189, 2016.

17 WANG, X.; PEI, Y.; LU, M.; LU, X.; DU, X. Highly efficient adsorption of heavy metals from wastewaters by graphene oxide-ordered mesoporous silica materials. **Journal of Materials Science**, v. 50, p. 2113–2121, 2015.

18 FOAD, R.; ALIREZA, S.; MAJID, P.; FARIDREZA A. Removal of Pb(II) from aqueous solution by mesoporous silica MCM-41 modified by ZnCl_2 : kinetics, thermodynamics, and isotherms. **RSC Advances**, v. 5, p. 37066–37077, 2015.

19 FUKUDA, M.; et al. Highly active and selective Ti-incorporated porous silica catalysts derived from grafting of titanium(IV) acetylacetonate **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, p. 15280–15291, 2015.

20 QIN, J.; et al. Synthesis, characterization and catalytic performance of well-ordered mesoporous Ni-MCM-41 with high nickel content. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 208, p. 181–187, 2015.

21 AMBURSA, M. M.; SUDARSANAM, P.; VOON, L. H.; ABDHAMID, S. B.; BHARGAVA, S. K. Bimetallic Cu-Ni catalysts supported on MCM-41 and Ti-MCM-41 porous materials for hydrodeoxygenation of lignin model compound into transportation fuels. **Fuel Processing Technology**, v. 162, p. 87–97, 2017.

22 HASSAN, H. M.A.; BETIHA, M. A.; ELSHAARAWY, R. F.M.; EL-SHALL, M. S. Promotion effect of palladium on Co_3O_4 incorporated within mesoporous MCM-41 silica for CO Oxidation. **Applied Surface Science**, v. 402, p. 99–107, 2017.

23 JAFARZADEH, A.; SOHRABNEZHAD, S.; ZANJANCHI, M. A.; ARVAND M. Synthesis and characterization of thiol-functionalized MCM-41 nanofibers and its application as photocatalyst. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 236, 109–119, 2016.

24 XIAO, D.; JIA, H.-Z.; ZHANG, J.; LIU, C.-W.; ZHUO, R.-X.; ZHANG, X.-Z. A dual responsive mesoporous silica nanoparticle for tumor-triggered targeting drug delivery. **Small**, v. 10, p. 591–598, 2014.

25 FONTES, M. S. B.; et al. Comparison of Kinetic Study of CTMA^+ Removal of Molecular Sieve Ti-MCM-41 Synthesized with Natural and Commercial Silica. **Materials Research**, v.18, n.3, p. 608–6013, 2015.

- 26 ZARGARTALEBI, M.; KHARRAT, R.; BARATI, N. Enhancement of surfactant flooding performance by the use of silica nanoparticles. **Fuel**, v. 143, p. 21–27, 2015.
- 27 LUO, Z.; et al. Mesoporous Silica Nanoparticles End-Capped with Collagen: Redox-Responsive Nanoreservoirs for Targeted Drug Delivery. **Angewandte Chemie**, v. 50, p.640-643, 2011.
- 28 LEMUS, I. A.; GÓMEZ, Y. V.; CONTRERAS, L. A. Platinum Nanoparticles Synthesis Supported in Mesoporous Silica and Its Effect in MCM-41 Lattice. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 6, p. 4176 – 4187, 2011.
- 29 WALCARIUS, A. Electrocatalysis, sensors and biosensors in analytical chemistry based on ordered mesoporous and macroporous carbon-modified electrodes. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 38, p. 79- 97, 2012.
- 30 WANG J. A.; et al. Mesoporous structure, surface acidity and catalytic properties of Pt/Zr–MCM-41 catalysts promoted with 12-tungstophosphoric acid. **Microporous Mesoporous Materials**, v. 112, p. 61–76, 2008.
- 31 HE, D.; BAI, C.; JIANG, C.; ZHOU. T. Synthesis of titanium containing MCM-41 and its application for catalytic hydrolysis of cellulose. **Powder Technology**, v. 249, p. 151–156, 2013.
- 32 GIANETTO, G. E, **Zeolitas: características, propiedades e aplicaciones industriales**. Caracas: Editorial Innovacion Tecnologica, 1989.
- 33 MAESEN, T. The zeolite scene – No overview. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.168, p.1-12, 2007.
- 34 COLELLA, C.; GUALTIERI, A. F. Cronstedt’s zeolite. **Microporous e Mesoporous Materials**, v. 105, n. 3, p. 213-221, 2007.
- 35 CEJKA, J. et al. **Introduction to Zeolite Molecular Sieves**. 3. ed. Oxford: Elsevier Science, p.1094, 2007.
- 36 MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 358-364, 2006.
- 37 BIESEKI, L. **Síntese de zeólitas e argilas ácidas pilarizadas a partir de matérias primas naturais**. 2012. 127 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.
- 38 WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, v. 131, p. 175–188, 2000.
- 39 AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of Zeolite Science and Technology**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, p. 1204, 2003.
- 40 OLIVEIRA, T.G. et al. Adsorção de CO₂ em peneiras moleculares micro e mesoporosas. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 610-617, 2014.

- 41 BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, p. 178-188, 2007.
- 42 PACHECO, P. M. et al. Synthesis of FAU(Y)- and MFI(ZSM5)-nanosized crystallites for catalytic cracking of 1,3,5-triisopropylbenzene. **Catalysis Today**, v.166, p. 25–38, 2011.
- 43 PHUNG, T. K.; CARNASCIALI, M. M.; FINOCCHIO, E.; BUSCA, G. Catalytic conversion of ethyl acetate over faujasite zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 470, p. 72– 80, 2014.
- 44 WALCARIUS, A. **Implication of zeolite chemistry in electrochemical science and applications of zeolite-modified electrodes in handbook of zeolite science and technology**. Marcel Dekker, New York, Chapter 14, 2003.
- 45 CARBÓ, A. D. Theoretical scenarios for the electrochemistry of porous silicate-based materials: an overview. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 19, p. 1887–1903, 2015.
- 46 FRANUS, W.; WDOWN, M.; FRANUS, M. Synthesis and characterization of zeolites prepared from industrial fly ash. **Environ Monit Assess**, v. 186, p. 5721–5729, 2014.
- 47 ZANIN, E. et al. Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 105, p. 194-200, 2017.
- 48 WEN, J.; YI, Y.; ZENG, G. Effects of modified zeolite on the removal and stabilization of heavy metals in contaminated lake sediment using BCR sequential extraction. **Journal of Environmental Management**, v. 178, p. 63-69, 2016.
- 49 MUENPOL, S.; YUWAPORNPANIT, R.; JITKARNKA, S. Valuable petrochemicals, petroleum fractions, and sulfur compounds in oils derived from waste tyre pyrolysis using five commercial zeolites as catalysts: impact of zeolite properties. **Clean Techn Environ Policy**, v.17, p. 1149–1159, 2015.
- 50 VOGT, E.T.C.; WECKHUYSEN, B. M. Fluid catalytic cracking: recente developments on the grand old lady of zeolite catalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 44, p. 7342-7370, 2015.
- 51 CEJKA, J., MORRIS, R. E., NACHTIGALL, P. **Zeolites in Catalysis: Properties and Applications**. Royal Society of Chemistry: UK, 2017.
- 52 BRECK, D.W. **Zeolite molecular sieves, structure and use**. John Wiley & Sons Inc, Nova York, 1974.
- 53 FRISING, T.; LEFLAIVE, P. Extraframework cation distributions in X and Y faujasite zeolites: A review. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 114, n. 1-3, p. 27–63, 2008.
- 54 WALCARIUS, A. et al. Low Temperature Synthesis of Zeolite Films on Glassy Carbon: Towards Designing Molecularly Selective Electrochemical Devices. **Electroanalysis**, New York, v. 16, n. 18, p. 1550-1554, 2004.
- 55 KUMAKIRI, I. et al. Application of FAU zeolite membranes to alcohol/acrylate mixture systems. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 236, Part A, p. 86-91, 2014.

- 56 YUAN, H.; LI, G. Preparation and catalytic performance of FAU-type zeolite films supported on FeCrAl grids. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, China, v. 40, n. 5, p. 558-563, 2012.
- 57 MARTINS, L.; HÖLDERICH, W.; CARDOSO, D. Methylammonium-FAU zeolite: Investigation of the basic sites in base catalyzed reactions and its performance. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 258, n. 1, p. 14-24, 2008.
- 58 PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. S.; KUBOTA, L. T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações electroanalíticas. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 6, p. 1012-1021, 2002.
- 59 SOUZA, M. F. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à electroanálise: uma breve abordagem. **Química Nova**, São Paulo, v. 20, n. 2, p. 191-195, 1997.
- 60 ABBASPOUR, A.; GHAFFARINEJAD, A. Electrocatalytic oxidation on L-cysteine with a stable copper-cobalt hexacyanoferrate electrochemically modified carbon paste electrode. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 53, n. 22, p. 6643-6650, 2008.
- 61 SAFAVI, A.; KAZEMI, S. H.; KAZEMI, H. Electrochemically deposited hybrid nickel cobalt hexacyanoferrate nanostructures for electrochemical supercapacitors. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 56, n. 25, p. 9191-9196, 2011.
- 62 GABRIEL JUNIOR, S. **Preparação, caracterização e aplicações electroanalíticas de silsesquioxanos e dendrímeros modificados suportados na superfície da sílica gel**. 2010. 117 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2010.
- 63 GHOLIVAND, M. B.; AZADBAKHT, A. A novel hydrazine electrochemical sensor based on a zirconium hexacyanoferrate film-bimetallic Au–Pt inorganic–organic hybrid nanocomposite onto glassy carbon-modified electrode. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 56, n. 27, p. 10044-10054, 2011.
- 64 KARYAKIN, A. A.; KARYAKINA, E. E. Electroanalytical applications of Prussian Blue and its analogs. **Russian Chemical Bulletin - International Edition**, New York, v. 50, n. 10, p. 1811-1817, 2001.
- 65 NEFF, V. D. Electrochemical oxidation and reduction of thin films of Prussian Blue. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 125, n. 6, p. 886-887, 1978.
- 66 KARYAKIN, A. A. Prussian Blue and its analogues: electrochemistry and analytical applications. **Electroanalysis**, Weinheim, v. 13, n. 10, p. 813-819, 2001.
- 67 YANG, Y.; YAN, Y.; CHEN, X.; ZHAI, W.; XU, Y.; LIU, Y. Investigation of a polyaniline-coated copper hexacyanoferrate modified glassy carbon electrode as a sulfite sensor. **Electrocatalysis**, New York, v. 5, n. 4, p. 344–353, 2014.
- 68 SITNIKOVA, N. A.; KOMKOVA, M. A.; KHOMYAKOVA, I. V.; KARYAKINA, E. E.; KARYAKIN, A. A. Transition metal hexacyanoferrates in electrocatalysis of H₂O₂ reduction: An exclusive property of prussian blue. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 86, n. 9, p. 4131-4134, 2014.

69 SOARES, L. A.; YINGZI, W.; DA SILVEIRA, T. F. S.; SILVESTRINI, D. R.; BICALHO, U. O.; DIAS FILHO, N. L.; DO CARMO, D. R. A cubic silsesquioxane modified with Purpald: preparation, characterization and a voltammetric application for determination of sulfite. **International Journal of Electrochemical Science**, Belgrade, v. 8, n. 6, p. 7565–7580, 2013.

70 LEHTO, J.; PAAJANEN, A.; HARJULA, R. Selectivity of potassium cobalt hexacyanoferrate (II) for alkali and alkaline earth metal ions. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Letters**, Dordrecht, v. 164, n. 1, p. 39-46, 1992.

71 ABBASPOUR, A.; KHAJEHZADEH, A.; GHAFFARINEJAD, A. Electrocatalytic oxidation and determination of hydrazine on nickel hexacyanoferrate nanoparticles-modified carbon ceramic electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 631, n. 1-2, p. 52–57, 2009.

72 SOPHIA, S. J.; DEVI, S.; PANDIAN, K. Electrocatalytic oxidation of hydrazine based on NiHCF@TiO₂ core-shell nanoparticles modified GCE. **International Journal of Electrochemical Science**, Belgrade, v. 7, n. 8, p. 6580-6598, 2012.

73 TEIXEIRA, M. F. S.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H.; FATIBELLO-FILHO, O.; MORAES, F. C.; NUNES, R. S. Determination of analgesics (dipyron and acetaminophen) in pharmaceutical preparations by cyclic voltammetry at a copper(II) hexacyanoferrate(III) modified carbon paste electrode. **Current Analytical Chemistry**, Sharjah, v. 5, n. 4, p. 303-310, 2009.

74 SOARES, L. A.; DA SILVEIRA, T. F. S.; SILVESTRINI, D. R.; BICALHO, U. O.; DIAS FILHO, N. L.; DO CARMO, D. R. A new hybrid polyhedral cubic silsesquioxane chemically modified with 4-amino-5-(4-pyridyl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol (APTT) and copper hexacyanoferrate(III) for voltammetric determination of nitrite. **International Journal of Electrochemical Science**, Belgrade, v. 8, n. 4, p. 4654–4669, 2013.

75 SHEN, R.; LI, X.; LIUM, G.; JI, Y.; WANG, G.; FANG, B. Synthesis and characterization of chromium hexacyanoferrate/multiwalled carbon nanotube composite and Its biosensing for L-cysteine. **Electroanalysis**, Weinheim, v. 22, n. 20, p. 2383–2388, 2010.

76 MOSES, P. R.; WIER, L.; MURRAY, R. W. Chemically modified tin oxide electrode. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 47, n. 12, p.1882-1888, 1975.

77 STRADIOTTO, N. R.; YAMANAKA, H.; ZANONI, M. V. B. Electrochemical sensors: A powerful tool in analytical chemistry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 14, n. 2, p. 159-173, 2003.

78 PERSSON, B. A chemically modified graphite electrode for electrocatalytic oxidation of reduced nicotinamide adenine dinucleotide based on a phenothiazine derivative, 3-b-naphthoyl-toluidine blue. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 287, n. 1/2, p. 61-80, 1990.

79 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**, Coimbra, v. 22, p. 71-79, 2004.

80 SCHOLZ, F. **Electroanalytical Methods: guide to experiments and applications**. New York: Springer, 2002.

81 SAJID, M. et al. Chemically modified electrodes for electrochemical detection of dopamine in the presence of uric acid and ascorbic acid: A review. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 76, p. 15-29, 2016.

82 SHETTI, N. et al. Electrooxidation and determination of flufenamic acid at graphene oxide modified carbon electrode. **Surfaces and Interfaces**, Amsterdam, v. 9, p. 107-113, 2017.

83 DO CARMO, D. R. et al. Silsesquioxane organofunctionalized with 4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole: Preparation and subsequent reaction with silver and potassium hexacyanoferrate(III) for detection of L-cysteine. **Materials Science and Engineering C**, New York, v. 57, p. 24-30, 2015.

84 AFKHAMI, A. et al. Construction of a chemically modified electrode for the selective determination of nitrite and nitrate ions based on a new nanocomposite. **Electrochimica Acta**, London, v. 66, p. 255-264, 2012.

85 RANDELOVIC, M. S. et al. Electrocatalytic behaviour of serpentine modified carbon paste electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 801, p. 338-344, 2017.

86 SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. 8.ed. São Paulo: Cengage Learning, 2005.

87 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods Fundamentals and Applications**. 2^a ed. New York: John Wiley & Sons, INC, 2001.

88 BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Oxford University Press, Oxford, v. 5, p. 236-244, 416-418, 1996.

89 WANG, J. **Analytical electrochemistry**. 2. ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2006.

90 DINCER, C. **Electrochemical microfluidic multiplexed biosensor platform for point-of-care testing**. 2016. 39 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Faculty of Engineering, University of Freiburg, Freiburg, 2016.

91 GOSSER, D. K. **Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms**. New York: Wiley-VCH, 1993.

92 BROWNSON, D. A. C.; KAMPOURIS, D. K.; BANKS, C. E. Graphene electrochemistry: fundamental concepts through to prominent applications. **Chemical Society Reviews**, London, v. 41, n. 21, p. 6944-6976, 2012.

93 RAJASEKHAR, C.; NATESH, K. B.; Gan, G. R. An Enzyme-Induced Novel Biosensor for the Sensitive Electrochemical Determination of Isoniazid. **Biosensors**, v. 21, p. 1-12, 2017.

- 94 BALASUBRAMANIAN, P.; et al. Electrochemical Determination of Isoniazid Using Gallic Acid Supported Reduced Graphene Oxide. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 164, p. 503-508, 2017.
- 95 SOHRANI A. S.; AHMAD B.; KHALID, J. H. Acetylation percentage method for determination of acetylator status in human volunteers and tuberculous patients. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, Pakistan v. 8, p.11-6, 1995.
- 96 RASTOGI, P.K.; GANESAN, V.; AZAD, U.P. Electrochemical determination of nanomolar levels of isoniazid in pharmaceutical formulation using silver nanoparticles decorated copolymer. **Electrochimica Acta**, v. 188, p. 818–824, 2016.
- 97 ABSALAN, G. et al. Efficient electrocatalytic oxidation and determination of isoniazid on carbon ionic liquid electrode modified with electrodeposited palladium nanoparticles. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Iran, v. 761, p. 1-7, 2016.
- 98 HU, Y. Q. et al. Isoniazid derivatives and their anti-tubercular activity. **European Journal of Medicinal Chemistry**, China, v. 133, p. 255-267, 2017.
- 99 YAN, H. et al. Simultaneous electroanalysis of isoniazid and uric acid at poly(sulfosalicylic acid)/electroreduced carboxylated graphenemodified glassy carbon electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, China, v. 207, p. 167-176, 2015.
- 100 FANG, P. F. et al. Simultaneous determination of isoniazid, rifampicin, levofloxacin in mouse tissues and plasma by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography B**, v. 878, p. 2286–2291, 2010.
- 101 LIU, J.; ZHOU, W.; TIANYAN, Y.; FENGLEI, L.; WANG, E.; DONG, S. Detection of Hydrazine, Methyl hydrazine, and Isoniazid by Capillary Electrophoresis with a Palladium-Modified Microdisk Array Electrode. **Analytical Chemistry**, v. 68, p. 3350–3353, 1996.
- 102 LAPA, R. A. S.; LIMA, J. L. F. C.; SANTOS, J. L. M. Fluorimetric determination of isoniazid by oxidation with cerium(IV) in a multi commutated flow system. **Analytical Chemistry**, v. 419, p. 17–23, 2000.
- 103 HAGHIGHI, B.; BOZORGZADEH, S. Flow injection chemiluminescence determination of isoniazid using luminol and silver nanoparticles. **Microchemical Journal**, v. 95, p. 192–197, 2010.
- 104 ZHANG, H.; WU, L.; LI, Q.; DU, X. Determination of isoniazid among pharmaceutical samples and the patients' saliva samples by using potassium ferricyanide as spectroscopic probe reagent. **Analytica Chimica Acta**, v. 628, p. 67–72, 2008.
- 105 MILOGLU, F. D.; OZNULUER, T.; OZDURAK, B.; MILOGLU, E. Design and optimization of a new voltammetric method for determination of Isoniazid by using PEDOT modified gold electrode in pharmaceuticals. **Iranian Journal of Pharmaceutical Research**, v. 15, p. 65–73, 2016.
- 106 AZAD, U. P.; PRAJAPATI, N.; GANESAN V. Selective determination of isoniazid using bentonite clay modified electrodes. **Bioelectrochemistry**, v. 101, p. 120–125, 2015.

107 OLIVEIRA, P. R.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. Flow injection amperometric determination of isoniazid using a screen-printed carbon electrode modified with silver hexacyanoferrates nanoparticles. **Sensors Actuators B**, v. 171, p. 795–802, 2012.

108 SI, X.; JIANG L.; WANG, X.; DING, Y.; LUO, L. Determination of isoniazid content via cysteic acid/grapheme modified glassy carbon electrode. **Analytical Methods**, v. 7, p. 793–798, 2015.

109 KARUPPIAH P. et al. Electrochemical Synthesis of Lutetium (III) Hexacyanoferrate/poly(taurine) Modified Glassy Carbon Electrode for the Sensitive Detection of Sulfite in TapWater. **Journal of The Electrochemical Society**, v.165, n. 10, p. 469-474, 2018.

110 SAMRAT, D.; PANDURANGAPPA, M. Synthesis and characterization of cobalt nitroprusside nano particles: Application to sulfite sensing in food and water samples. **Electrochimica Acta**, v. 85, p. 579– 587, 2012.

111 BANAFSHEH, N.; ZAHRA P. Determination of Sulfite in Real Sample by an Electrochemical Sensor Based on Ni/Poly(4-Aminobenzoic Acid)/Sodium Dodecylsulfate/Carbon Paste Electrode. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 54, n. 8, p. 613–622, 2018.

112 ISAAC, A.; LIVINGSTONE, C.; WAIN, A.J.; COMPTON, R.G.; DAVIS, J. Electroanalytical methods for the determination of sulfite in food and beverages. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, n. 6, p. 589–598, 2006.

113 SAFAVI, A.; MALEKI, N.; MOMENI, S.; TAJABADI, F. Highly improved electrocatalytic behavior of sulfite at carbon ionic liquid electrode: Application to the analysis of some real samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 625, n. 1, p. 8–12, 2008.

114 ARCE, R.; AGUIRRE, M.J.; ROMERO. J. Electrooxidation of free sulfite by an integrated system of glassy carbono modified electrodes with nickel phthalocyanines and membrane absorber in red wine. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 9, p. 7916–7924, 2014.

115 VÉLEZ, J.H.; MUENA, J.P.; AGUIRRE, M.J.; RAMÍREZ, G.; HERRERA, F. Electrochemical oxidation of sulfite in aqueous solution by glassy carbon electrode modified with polymeric Co(II) meso-tetrakis (2-thienyl)porphyrin. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 3167–3177, 2012.

116 GRÜN, M. et al. Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 27, n. 2–3, p. 207-216, 1999.

117 MARTINS, L. **Aplicação de peneiras moleculares contendo cátions orgânicos em catalise básica**. 2008. 72 f. Tese (Doutor em Engenharia Química) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

118 STUART, B. **Modern Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2004.

- 119 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2005.
- 120 BATHISTA, A. L. B. S. **Princípios básicos de ressonância magnética nuclear do estado sólido**. São Carlos: Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo, 2005.
- 121 CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. São Paulo: LTC, 2008.
- 122 WENDLANDT, W. W. **Thermal analysis**. New York: John Wiley & Sons, 1986.
- 123 BARRETT, E. P.; JOYNER, L.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of American Chemical Society**, Washington, v. 73, n. 1, p. 373 – 380, 1951.
- 124 SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A. ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
- 125 LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, p. 207–221, 1998.
- 126 DA SILVEIRA, T.; AWANO, C.M.; DONATTI, D.A.; DE VICENTE, F.S.; VOLLET, D.R. About the thermal stability and pore elimination in the ordered hexagonal mesoporous silica SBA-15. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 190, p. 227–233, 2014
- 127 LEE, K. J. Electrochemical and spectroscopic methods for evaluating molecular electrocatalysts. **Nature Reviews Chemistry**, London, v. 1, n. 39, p. 1-14, 2017.
- 128 ALEIXO, L. M. Voltametria: conceitos e técnicas. Campinas: IQ – Universidade Estadual de Campinas. Disponível em: <<http://chemkeys.com/br/2003/03/25/voltametria-conceitos-e-tecnicas/>>. Acesso em: 10/03/2019
- 129 BROOKS, T.; KEEVIL, C. W. A simple artificial urine for the growth of urinary pathogens. **Letters in Applied Microbiology**, v. 24, p. 203–206, 1997.
- 130 OLIVEIRA, P. R. **Construção e avaliação de eletrodos modificados com hexacianoferrato de prata para a determinação amperométrica de isoniazida** 2012. 125 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Federal do Paraná 2012.
- 131 YANG, G.; DENG, Y.; WANG, J. Non-hydrothermal synthesis and characterization of MCM-41 mesoporous materials from iron ore tailing. **Ceramics International**, Oxford, v. 40, n. 5, p. 7401-7406, 2014.
- 132 GODBERT, N.; MASTROPIETRO, T.; POERIO, T. **Mesoporous TiO₂ Thin Films: State of the Art**. IntechOpen, chapter 3, p. 58-80, 2018.
- 133 SALAM, A.M.S. et al. Synthesis and characterization of MCM-41-supported nano zirconia catalysts. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 24, p. 49–57, 2015.

- 134 HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science**. Aulnay-sous-Bois. New York: Wiley, 1999.
- 135 KIBOMBO, H. S.; PENG, R.; RASALINGAM, S.; KOODALI, R. T. Versatility of heterogeneous photocatalysis: synthetic methodologies epitomizing the role of silica support in TiO₂ based mixed oxides. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, p. 1737–1766, 2012.
- 136 DEGIRMENCI, V.; et al. Synthesis and NMR Characterization of Titanium and Zirconium Oxides Incorporated in SBA-15. **Topics Catalysis**, v. 49, p. 204–208, 2008.
- 137 PAVIA, D.L. et al. **Introdução à Espectroscopia**, São Paulo: Cengage Learning, 2010.
- 138 FRANCO, R. L. M.; et al. Textural Properties of Nickel, Palladium and Titanium Oxides Supported on MCM-41 Materials and Their Application on Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene. **Materials Research**, v.16, n.6, p. 1449-1456, 2013.
- 139 THOMMES, M.; et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87(9-10), p. 1051–1069, 2015.
- 140 CHEN, L.F.; et al. Comparative studies of Zr-based MCM-41 and MCM-48 mesoporous molecular sieves: Synthesis and physicochemical properties. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 2443–2451, 2006.
- 141 DENG, K. et al. Electrochemical preparation, characterization and application of electrodes modified with nickel–cobalt hexacyanoferrate/graphene oxide–carbon nanotubes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 755, p. 197-202, 2015.
- 142 BAGKAR, N. et al. Self-assembled films of nickel hexacyanoferrate: Electrochemical properties and application in potassium ion sensing. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 497, n. 1-2, p. 259-266, 2006.
- 143 MAKOWSKI, O. et al. Controlled fabrication of multilayered 4-(pyrrole-1-yl) benzoate supported poly(3,4-ethylenedioxythiophene) linked hybrid films of Prussian blue type nickel hexacyanoferrate. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 53, n. 3, p. 1235-1243, 2007.
- 144 PANDEY, P. C; PANDEY, A. K. Size-dependence enhancement in electrocatalytic activity of NiHCF-gold nanocomposite: potential application in electrochemical sensing. **Analyst**, v. 137, p. 3306-3313, 2012.
- 145 ENGEL, D.; GRABNER, E. W. Copper Hexacyanoferrate-Modified Glassy Carbon: A Novel Type of Potassium-Selective Electrode. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, Germany, v. 89, n. 9, p. 982-986, 1985.
- 146 JAYASRI, D.; NARAYANAN, S. S. Electrocatalytic oxidation and amperometric determination of BHA at graphite–wax composite electrode with silver hexacyanoferrate as electrocatalyst. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Lausanne, v. 119, n. 1, p. 135-142, 2006.

- 147 CARMO, D. R. D.; SILVA, R. M. D.; STRADIOTTO, N. R. Estudo eletroquímico de Fe[Fe(CN)₅NO] em eletrodo de pasta de grafite. **Eclética Química**, São Paulo, v. 27, p. 197-210, 2002.
- 148 FERNANDES, D. S.; BONFIM, K. S.; DO CARMO, D. R. Silver Hexacyanoferrate (III) on a Hybrid Graphene Oxide/PAMAM Dendrimer Surface and Application as Electrocatalyst in the Detection of Isoniazid. **Electroanalysis**, v. 30, p. 1-11, 2018.
- 149 MARTINS, P. R.; et al. Influence of cobalt content on nanostructured alpha-phase-nickelhydroxide modified electrodes for electrocatalytic oxidation of isoniazid. **Sensors and Actuators B**, v. 192, p. 601– 606, 2014.
- 150 KARIMI, M. A. et al. Study of Electrocatalytic Oxidation of Isoniazid Drug Using Alizarin Red S as A Mediator on the Glassy Carbon Electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 5, p. 1634 – 1648, 2010.
- 151 CHEEMALAPA of isoniazid in pharmaceuticals by using over oxidized polypyrrole glassy carbon modified electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 589, p. 32–37, 2006.
- 152 MAJIDITIA, S.; et al. Enhanced electrocatalytic oxidation of isoniazid at electrochemically modified rhodium electrode for biological and pharmaceutical analysis. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 121, p. 444–450, 2014.
- 153 SATYANARAYANA, M.; KOTESHWARA K. R.; VENGATAJALABATHY, K. G. Multiwall carbon nanotube ensembled biopolymer electrode for selective determination of isoniazid in vitro. **Analytical Methods**, v. 6, p. 3772-3778, 2014.
- 154 DEVARAMANI, S.; MALINGAPPA, P. Synthesis and characterization of cobalt nitroprusside nano particles: Application to sulfite sensing in food and water samples. **Electrochimica Acta**, v. 85, p. 579– 587, 2012.
- 155 DO CARMO, D. R.; MARALDI, V. A.; CUMBA, L. R. Voltammetric Properties of Nickel Hexacyanoferrate (III) Obtained on the Titanium (IV) Silsesquioxane Occluded into the H-FAU Zeolite for Detection of Sulfite. **Silicon**, v.11, p.267–276, 2018.
- 156 LIU, Y.; et al. Preparation of faujasite block from fly ash-based geopolymer via in-situ hydrothermal method. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 59, p. 433–439, 2016.
- 157 ZHOU, C.; et al. Characteristics and evaluation of synthetic 13X zeolite from Yunnan's natural halloysite. **Journal Porous Materials**, v. 20, p. 587–594, 2013.
- 158 CHEN, L.F.; NOREÑA, L.E.; NAVARRETE, J.; WANG, J.A. Improvement of surface acidity and structural regularity of Zr-modified mesoporous MCM-41. **Materials Chemistry and Physics**, v. 97, p. 236–242, 2006.
- 159 YOSHIOKA, M.; YOKOI, T.; TATSUMI, T. Development of the CON-type Aluminosilicate Zeolite and Its Catalytic Application for the MTO Reaction. **Catalysis**, v. 5, n.7, p. 4268-4275, 2015.

160 AL-ANI, A.; DARTON, R. J.; SNEDDON, S.; ZHOLOBENKO, V. Nanostructured Zeolites: The Introduction of Intracrystalline Mesoporosity in Basic Faujasite-type Catalysts. **Applied Nano Materials**, v. 1, p. 310–318, 2018.

161 TANG, B.; et al. A procedure for the preparation of Ti-Beta zeolites for catalytic epoxidation with hydrogen peroxide. **Green Chemistry**, v. 16, p. 2281-2291, 2014.

162 HILDEBRANDO, E. A. **Síntese de zeólita do tipo faujasita utilizando rejeito de caulim da Amazônia como fonte de silício e alumínio: aplicação como adsorvente**. 2012. 142 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo 2012.

163 SANTOS, J. R. **Síntese da zeólita SSZ-13 com diferentes razões SiO₂/Al₂O₃**. 2018. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas 2018.

164 DO CARMO, D. R.; BARBOSA, P. F. P.; CUMBA, L. R. Electrochemical Behavior of Titanium (IV) Silsesquioxane Occluded in the MCM-41 Cavity and their Application in the Electro-Oxidation of Sulphite and Dipyrone CompoundS. **Silicon**, p. 1-14, 2019.

165 NOROUZIA, B.; PARSA, Z. Determination of Sulfite in Real Sample by an Electrochemical Sensor Based on Ni/Poly(4-AminobenzoicAcid) /Sodium Dodecylsulfate/Carbon Paste Electrode. **Russian in Elektrokimiya**, v. 54, n. 8, p. 705–715, 2018.