



ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO" FACULDADE DE
ENGENHARIA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

VANESSA SOLFA DOS SANTOS

**"PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO ELETROANALÍTICA DE
NANOPARTÍCULAS DE HEXACIANO FERRATO (III) DE ZINCO"**

Ilha Solteira
2016



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

VANESSA SOLFA DOS SANTOS

**“PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO ELETROANALÍTICA DE
NANOPARTÍCULAS DE HEXACIANO FERRATO (III) DE ZINCO”**

Prof. Dr. Devaney Ribeiro do Carmo
Orientador

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

Ilha Solteira
2016

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

S237p Santos, Vanessa Solfa dos .
Preparação, caracterização e aplicação eletroanalítica de nanopartículas de hexacianoferrato (III) de zinco / Vanessa Solfa dos Santos. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2016
76 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química dos Materiais, 2016

Orientador: Devaney Ribeiro do Carmo
Inclui bibliografia

1. Hexacianoferrato (III) de zinco. 2. Nanopartículas. 3. Voltametria cíclica. 4. Eletrocatalise.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Preparação, caracterização e aplicação eletroanalítica de nanopartículas de Hexacianoferrato (III) de Zinco

AUTORA: VANESSA SOLFA DOS SANTOS

ORIENTADOR: DEVANEY RIBEIRO DO CARMO

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra 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

Profa. Dra. MARIA ANGELA DE M CORDEIRO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. MARCELO ORNAGHI ORLANDI
Departamento de Físico-Química / Instituto de Química

Ilha Solteira, 22 de janeiro de 2016

Dedicatória

Dedico este trabalho a minha família por todo amor, carinho, dedicação, empenho, incentivo, e por me ensinaram a valorizar cada momento em minha vida.

Ao meu pai Moacir por todo esforço e suor derramado para me manter financeiramente e emocionalmente firme, os frutos colhidos hoje são resultado não apenas do meu empenho, mas da sua dedicação por mim, sua presença significou segurança e certeza de que jamais estarei sozinha nessa caminhada, esta vitória é tão sua quanto minha, pai.

A minha mãe Fátima mesmo por acreditar “desacreditando”. Ao meu irmão Vinicius e aos meus a vós Aparecida e Felinto, em especial a minha vó Aparecida por todos os momentos compartilhados de desabafos e orações. Obrigado pelo carinho, paciência e pela capacidade de vocês, de me transmitirem paz e segurança diante do medo e da insegurança.

Amo vocês!

Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar a Deus que iluminou o meu caminho durante esta caminhada afinal, o que seria de mim sem a fé que eu tenho nele.

Aos meus pais, e a toda minha família que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Devaney Ribeiro do Carmo pela orientação, e pelos ensinamentos passados a mim.

As minhas companheiras de laboratório: Tayla, Daniela, Mariana, Maiara e Fernanda que junto comigo compartilharam momentos de tristeza, cansaço, raiva dentre tantos outros sentimentos. As irmãs Serantoni, Tayane, Tayná e Tayla, por todos os momentos de descontração e risadas que serviram como combustível para continuar, obrigada por me aguentar e me ouvir.

E em especial a minha amiga Jéssica Porto pelas longas noites de companhia no laboratório, pelos diversos momentos de descontração, por cada minuto dedicado a ouvir minhas lamentações, por cada grito de desabafo entoado comigo, em fim, por todos os momentos vividos e compartilhados nessa caminhada, porque “quem caminha sozinho vai mais rápido, mas aquele que vai acompanhado com certeza vai mais longe”.

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

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

À Capes pela bolsa de estudo concedida.

“Sei que meu trabalho é uma gota no oceano, mas sem ele, o oceano seria menor”.

(Madre Tereza de Caucutá)

"Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível."

(Charles Chaplin)

RESUMO

O presente trabalho descreve a preparação, caracterização e aplicação eletroanalítica de nanopartículas formadas a partir de Hexacianoferrato (III) de potássio e Cloreto de zinco em água, formamida e uma mistura de água/formamida, estabelecendo respectivamente três sistemas de análise ZnH-1; ZnH-3 e ZnH-2 com o intuito de investigar sua influência na morfologia, topologia e nas propriedades eletrocatalíticas das nanopartículas. Todos os sistemas foram caracterizados por técnicas espectroscópicas e eletroquímica tais como: espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), Difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), Reflectância difusa (UV-visível) e voltametria cíclica (VC). Após as caracterizações foram realizados estudos sobre o comportamento voltamétrico do eletrodo de pasta de grafite contendo as nanopartículas (ZnH) e testados na oxidação eletrocatalítica do Sulfito e da N-acetilcisteína. Dois sistemas (ZnH-1 e ZnH-3) foram sensíveis a concentrações de Sulfito. O sistema ZnH-1 apresentou um limite de detecção de $3,312 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, com um desvio padrão de $\pm 3 \%$ ($n=3$) e uma sensibilidade amperométrica de $0,259 \text{ A/ mol L}^{-1}$, em uma faixa de concentração de $9,0 \times 10^{-5}$ a $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. O sistema ZnH-3 apresentou um limite de detecção de $3,988 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, com um desvio padrão de $\pm 5 \%$ ($n=3$) e uma sensibilidade amperométrica de $0,031 \text{ A/ mol L}^{-1}$, em uma faixa de concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ a $9,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para o ZnH-3. Somente o eletrodo modificado com a pasta de grafite contendo ZnH-2 foi sensível a diferentes concentrações de N-acetilcisteína com um limite de detecção de $1,474 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, um desvio padrão de $\pm 3 \%$ ($n=3$) e uma sensibilidade amperométrica de $0,451 \text{ A/ mol L}^{-1}$, em uma faixa de concentração de $6,0 \times 10^{-5}$ a $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Palavras-chave: Hexacianoferrato (III) de zinco. Nanopartículas. Voltametria cíclica. Eletrocatalise.

ABSTRACT

The present study describes the preparation, characterization and electroanalytical application of nanoparticles formed from Potassium Hexacyanoferrate (III) and Zinc chloride in water, formamide and water/formamide mixture, establishing three systems, ZnH-1; ZnH-3 and ZnH-2 respectively, in order to investigate the different ratios of its influence on the morphology, topology and the electrocatalytic properties of the nanoparticles. All systems were characterized by spectroscopic and electrochemical techniques such as: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), UV-visible spectroscopy (diffuse reflectance) and cyclic voltammetry (CV). After the characterization, a voltammetric behavior of graphite paste electrode containing nanoparticles (ZNH) was performed and the modified graphite paste electrode was tested in the electrocatalytic oxidation of Sulfite and N-acetylcysteine. Two systems (ZnH-1 e ZnH-3) were sensitive to sulfite concentration. The ZnH-1 system had a detection limit of $3.312 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, a standard deviation of $\pm 3\%$ ($n=3$) and amperometric sensitivity of $0.259 \text{ A/mol L}^{-1}$ in a concentration range of 9.0×10^{-5} to $8.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. The ZnH-3 system showed a detection limit of $3.988 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, with a standard deviation of $\pm 5\%$ ($n=3$) and a amperometric sensitivity of $0.031 \text{ A / mol L}^{-1}$ in a concentration range of 1.0×10^{-3} to $9.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Only the modified graphite paste electrode containing ZnH-2 was sensitive to different N-acetylcysteine concentrations with a detection limit of $1.474 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, a standard deviation of $\pm 3\%$ ($n = 3$) and amperometric sensitivity $0.451 \text{ a / mol L}^{-1}$, in a concentration range of 6.0×10^{-5} to $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Keywords: Zinc hexacyanoferrate (III). Nanoparticles. Cyclic voltammetry. Eletrocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Fórmula estrutural dos íons Hexacianoferratos.....	12
Figura 2- Fórmula estrutural da formamida.	13
Figura 3- Formas de ressonância da formamida	13
Figura 4- 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).	15
Figura 5- Fórmula Estrutural da N-acetilcisteína	16
Figura 6- Fórmula Estrutural do Sulfito de Sódio.....	17
Figura 7- Espectros vibracionais na região do infravermelho: (A) Hexacianoferrato (III) de potássio, (B) sistema ZnH-1; (C) sistema ZnH-2 e (D) sistema ZnH-3.	27
Figura 8- Espectro EDX do sistema: (A) ZnH-1; (B) ZnH-2 e (C) ZnH-3.	29
Figura 9- Difractogramas de raios-X: (A) ZnH- 1, (B) ZnH- 2 e (C) ZnH- 3	30
Figura 10- Espectro UV/Vis sistemas dos ZnH-1, ZnH-2, ZnH-3.....	32
Figura 11- Micrografia do ZnH-1 com um aumento de (A) 25000x; (B) 50000x; (C) 100000x	34
Figura 12- Micrografia do ZnH-2 com um aumento de (A) 25000x; (B) 50000x; (C) 100000x	35
Figura 13- Micrografia do ZnH-3 com um aumento de (A) 25000x; (B) 50000x; (C) 10000x	36
Figura 14- Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificado com: (A) ZnH-1; (B) ZnH-2; (C) ZnH-3 (KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; v = 20 mV s ⁻¹ ; 20% m/m).	38

Figura 15-	Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: (A) ZnH-1 (B) ZnH-2 (C) ZnH-3 em diferentes eletrólitos a base de cloretos (Cl^-) (20% (m/m); $v = 20\text{mV s}^{-1}$; $1,0\text{ mol L}^{-1}$).	40
Figura 16-	Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: (A) ZnH-1; (B) ZnH-2 e (C) ZnH-3 em diferentes eletrólitos a base de nitratos NO_3^- (20% (m/m), $v = 20\text{mV s}^{-1}$; $1,0\text{ mol L}^{-1}$).	41
Figura 17-	Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: (A) ZnH-1; (B) ZnH-2 e (C) ZnH-3 em diferentes concentrações de KCl ($v = 20\text{ mV s}^{-1}$).	44
Figura 18-	Potencial médio (E°) da pasta de grafite modificada com: A) ZnH-1, B) ZnH-2 e C) ZnH-3 em função de log da concentração de KCl (0,1 a $2,0\text{ mol L}^{-1}$).	45
Figura 19-	Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com: (A) ZnH-1; (B) ZnH-2 e (C) ZnH-3 em diferentes valores de pH (3 - 9); (20% (m/m); KCl $1,0\text{ mol L}^{-1}$, $v = 20\text{ mV s}^{-1}$).	48
Figura 20-	Dependência da intensidade de corrente anódica em função do pH para os sistemas: A) ZnH-1 B) ZnH-2 C) ZnH-3	49
Figura 21-	Voltamograma cíclico de (A) ZnH-1; (B) ZnH-2 e (C) ZnH-3 em diferente velocidade de varredura ($10 - 250\text{ mV s}^{-1}$)	50
Figura 22-	Dependência da intensidade de corrente dos picos anódicos e catódicos com a raiz quadrada da velocidade de varredura: (A) ZnH-1; (B) ZnH-2 e (C) ZnH-3.	51
Figura 23-	Gráficos de Laviron Epa - E° vs log v para os sistemas: (A) ZnH-1 (B) ZnH-2 (C) ZnH-3	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Quantidades empregadas para a preparação dos sistemas em estudo ...	19
Tabela 2- Dados analíticos para os sistemas	28
Tabela 3- Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com ZnH-1 em diferentes eletrólitos (20% (m/m) $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $1,0 \text{ mol L}^{-1}$).....	42
Tabela 4- Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com ZnH-2 em diferentes eletrólitos. (20% (m/m); $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $1,0 \text{ mol L}^{-1}$).....	42
Tabela 5- Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com ZnH-3 em diferentes eletrólitos. (20% (m/m); $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $1,0 \text{ mol L}^{-1}$).....	43
Tabela 6- Parâmetros eletroquímicos do ZnH-1 em diferentes concentrações do eletrólito.....	46
Tabela 7- Parâmetros eletroquímicos do ZnH-2 em diferentes concentrações do eletrólito.....	46
Tabela 8- Parâmetros eletroquímicos do ZnH-3 em diferentes concentrações do eletrólito.....	46
Tabela 9- Valor calculado para α e K_s	54
Tabela10- Principais parâmetros eletroquímicos do eletrodo de pasta de grafite modificada com ZnH-1 para a eletro-oxidação do Sulfito de sódio.....	60
Tabela11- Principais parâmetros eletroquímicos do eletrodo de pasta de grafite modificada com ZnH-3 para a eletro-oxidação do Sulfito de sódio	60
Tabela12- Principais parâmetros eletroquímicos do eletrodo de pasta de grafite modificada com ZnH-2 para a eletro-oxidação da N-acetilcisteína.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ISO	Sociedade Internacional de Normalização
NPS	Nanopartículas
MHCF	Hexacianoferrato de metal
ZnHCF	Hexacianoferrato de Zinco
NTs	Nanotubos
NAC	N-Aceticisteína
ZnH-1	Nanopartículas de Hexacianoferrato (III) de Zinco em 100:00 (água/formamida)
ZnH-2	Nanopartículas de Hexacianoferrato (III) de Zinco em 80:20 (água/formamida)
ZnH-3	Nanopartículas de Hexacianoferrato (III) de Zinco em 00:100 (água/formamida)
FTIR	Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformadas de Fourier
EDS	Energia Dispersiva de Raio X
MEV	Microscopia eletrônica de Varredura
VC	Voltametria Cíclica.
I_{pa}	Corrente Anódica.
I_{pc}	Corrente Catódica.
E^{0'}	Potencial Médio.
E_{pa}	Potencial do Pico Anódico.
E_{pc}	Potencial do Pico Catódico.
ΔE_p	Diferença entre os Potenciais (Anódico e Catódico)
SD	Desvio padrão

LD	Limite de detecção
S	Sensibilidade amperométrica
Ks	Constante de transferência eletrônica heterogêneo
EQM	Eletrodo quimicamente modificado
EPG	Eletrodo de pasta de grafite
EPGM	Eletrodo de pasta de grafite modificado
NACySH	N-acetilcisteína
NACySSCy	N-acetilcistina.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	NANOMATERIAIS E NANOPARTÍCULAS	10
1.2	COMPLEXOS DE VALÊNCIA MISTA	11
1.3	FORMAMIDA.....	12
1.4	SUBSTÂNCIA MEDIADORAS DE ELÉTRONS.....	14
1.4.1	Íon hexacianoferrato	14
1.4.2	Hexacianoferrato de zinco.....	15
1.5	SUBSTÂNCIAS DE INTERESSES BIOLÓGICOS	16
1.5.1	N- aceticisteína.....	16
1.5.2	Sulfito de sódio	17
2	OBJETIVO	18
3	PARTE EXPERIMENTAL	19
3.1	REAGENTES E SOLUÇÕES.....	19
3.2	SÍNTESES DAS NANOPARTÍCULAS DE HEXACIAFERRATO (III) DE ZINCO	19
3.3	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO E TÉCNICAS UTILIZADAS	20
3.3.1	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	20
3.3.2	Microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectrometria de energia dispersiva de raios-x (MEV-EDS).....	21
3.3.3	Difração de Raios X (DRX).....	21
3.3.4	Espectroscopia reflectância difusa na região do UV-Vis.....	22
3.3.5	Voltametria cíclica	23
3.3.6	Eletrocatalise	25
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	26
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE HEXACIANO FERRATO (III) DE ZINCO	26
4.1.1	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	26
4.1.2	Espectroscopia de energia dispersiva de raios - x (EDX).....	28

4.1.3	Difração de Raios - X (DRX)	29
4.1.4	Estudos de reflectância difusa UV/Vis	31
4.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	33
4.2	ESTUDOS ELETROQUÍMICOS.....	37
4.2.1	Voltametria Cíclica (VC)	37
4.2.1.3	<i>Estudo com diferentes concentrações hidrogeniônica para os sistemas ZnH..</i>	47
4.2.1.4	<i>Influência das velocidades de varredura para os sistemas ZnH</i>	50
4.3	APLICAÇÕES ELETROANALÍTICA DAS NANOPARTÍCULAS	55
4.3.1	Aplicação dos sistemas ZnH-1, ZnH-3 na Eletro-oxidação do Sulfito de Sódio por voltametria cíclica.	55
4.3.2	Aplicação dos sistemas ZnH-2 na eletro-oxidação da N- acetilcisteína por voltametria cíclica.....	61
5	CONCLUSÕES	64
	REFERÊNCIAS.....	65

1 INTRODUÇÃO

1.1 NANOMATERIAIS E NANOPARTÍCULAS

Segundo a sociedade Internacional de standardização Normalização (ISO), "nanomaterial" é definido como qualquer material com estrutura interna ou de superfície em escala nanométrica, que apresenta tamanho de aproximadamente 1 nm a 100 nm (INTERNATIONAL STANDART ORGANIZATION, 2008; ARTS et al., 2014).

Quando se reduz o tamanho da partícula a essa escala, o material resultante apresenta propriedades físicas e químicas que são significativamente diferentes das propriedades dos materiais em escalas maiores, constituídos pela mesma substância (DUNCAN, 2011).

Devido a tais propriedades a nanotecnologia tem atraído grande atenção nos últimos anos, pelo possível impacto que esses materiais nanoestruturados podem causar na melhoria da qualidade de vida (CASANOVA, 2010). A nanotecnologia tem atuado como alternativa para o estudo dos fenômenos e a manipulação de materiais em escala atômica, molecular e macromolecular, o que gera significativo impacto na competitividade de setores, como, indústria de eletroeletrônicos, aparelhos e equipamentos de comunicações, medicina, higiene, perfumaria e cosméticos, petróleo petroquímica; químico, siderurgia, materiais; biocombustíveis; entre outros (DURAN et al., 2006). Uma grande quantidade de nanomateriais, já podem ser encontrados com facilidade em produtos comercializados, tais como, nanopartículas (NPS), nanotubos (NTs), nanofios, fulereno e seus derivados, nano emulsões e diferentes tipos de nanocompósitos (YEO et al., 2013). Dentre os diversos tipos de nanomateriais citados, destaca-se as nanopartículas metálicas, que são definidas como partículas que contêm três dimensões inferiores a 100 nm. Nos últimos anos as nanopartículas têm sido amplamente utilizadas para a fabricação de sensores e biossensores eletroquímicos com alta sensibilidade, devido à sua grande área superficial das nanopartículas (BAIONI et al., 2008).

A síntese desse tipo de nanomaterial se dá a partir de métodos físicos e químicos na qual são chamados de "top-down" (que partem do princípio de subdivisão de materiais precursores em massa em nanopartículas menores) e "bottom-up" (que envolve geralmente a redução de íons metálicos em átomos de metal, na

presença de agentes estabilizantes, seguido pela agregação controlada de átomo), respectivamente (KANGO et al.; 2013, CLYDE, 1996; KLABUNDE et al.; 2005).

1.2 COMPLEXOS DE VALÊNCIA MISTA

Sistemas de valência mista são aqueles que os íons são encontrados em mais de um estado de oxidação em uma mesma unidade molecular de um material (ROCHA; TOMA, 2002; DELONGCHAMP, 2004). Eles possuem alto potencial em aplicações de dispositivos eletrocromicos, principalmente, materiais baseados em metais de transição, como o Azul da Prússia e seus análogos. A aplicação de um campo magnético, corrente elétrica entre outras podem alterar o estado eletrônico destes átomos (NEFF; ITAYA; UCHIDA, 1986; CUMBA, 2012).

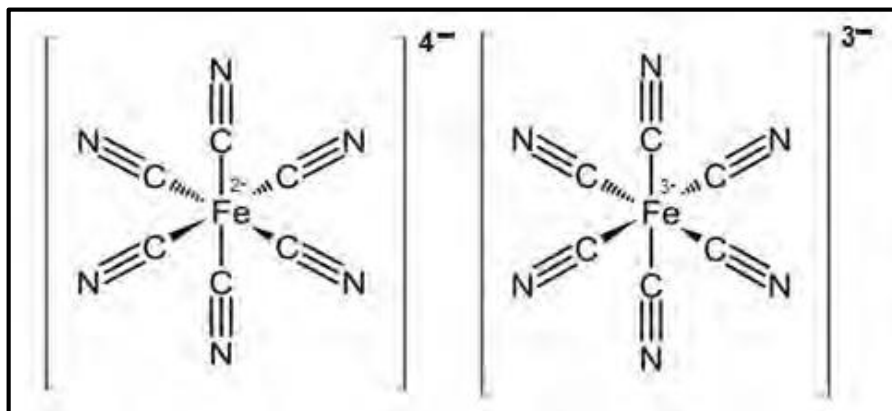
Os compostos de valência mista possuem grande importância desde a antiguidade, pois são responsáveis pela coloração de vários minerais, onde ocorre o controle dos estados de oxidação do ferro em seus óxidos (FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3) produzindo as colorações preto e vermelho características das cerâmicas áticas e os antigos vasos gregos (GOFFER, 1980). Tal fenômeno ocorre devido a transferência de elétrons entre os dois estados de valência apresentado por esse tipo de material (CALLISTER, 2008).

Os estudos relacionados com os compostos de valência mista tem atraído o interesse de uma ampla variedade de cientistas, assim como químicos, físicos, biólogos, geólogos entre outros. A pesquisa sobre o comportamento dessa classe de materiais vem sendo de fato desenvolvida a pouco mais de três décadas, onde os primeiros artigos de revisão acerca dos compostos de valência mista começaram a aparecer na literatura (ROBIN et al., 1960; ALLEN et al.; 1967; HUSH, 1967) com interesse em tratá-los como uma classe separada de compostos, podendo assim correlacionar suas propriedades com as estruturas moleculares e eletrônicas de seus componentes (MATSUMOTO et al.; 1994; MORTIMER, 1997; MATTOS, 2001).

Um dos primeiros compostos descritos na literatura e que pode ser usado como exemplo é o azul da Prússia ($\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$). Com uma estrutura do tipo $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{CN}-\text{Fe}^{\text{II}}$, mediada por pontes de cianeto, ele é um complexo de valência mista (Figura 1) e foi descoberto há décadas, porém ainda é alvo de muitos estudos,

por possuir propriedades singulares devido aos diferentes estados de oxidação possíveis (GABRIEL JUNIOR, 2010; ROCHA et al., 2002).

Figura 1- Fórmula estrutural dos íons Hexacianoferratos

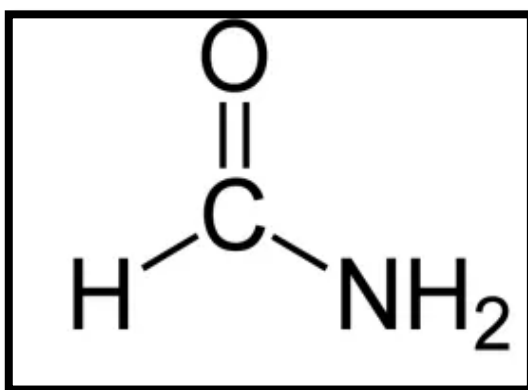


Fonte: Gabriel (2010).

Estes materiais são modelos ideais para investigação de processos onde ocorrem transferências eletrônicas e possuem uma estrutura do tipo $\text{M}'_x[\text{M}''(\text{CN})_5(\text{L})]_y$, onde M' e M'' são íons metálicos em estados de oxidação distintos, e L, um ligante qualquer como por exemplo CN^{-1} , NH_3 , entre outros (ROCHA et al., 2002). Esses complexos possuem grande importância, devido a sua capacidade de variações cromáticas em função das mudanças nos estados de oxidação do material.

1.3 FORMAMIDA

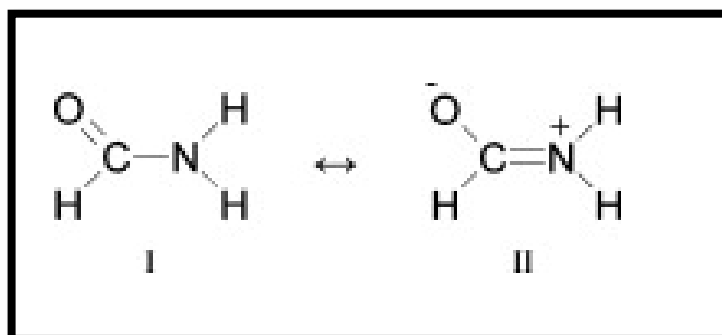
Conhecida por metanamida, a formamida com fórmula molecular CH_3NO é uma amida derivada do ácido fórmico e sua estrutura pode ser descrita conforme ilustra a Figura 2. Com capacidade de solvatação de diversos compostos iônicos, a formamida é uma molécula estável, polar que quando em contato com agentes oxidantes fortes, pode tornar-se inflamável ou explosiva. É incompatível com ácidos fortes, bases fortes, agentes oxidantes fortes como latão, cobre, bronze e iodo. (YASSIN; JEILANI et al., 2013)

Figura 2- Fórmula estrutural da formamida.

Fonte: Aldrich (2015).

Esse solvente possui grupo funcional ($\text{NH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{O}$) que são industrialmente importantes e utilizados na química, na bioquímica e na ciência farmacêutica (PAWAR, *et al.*, 2015). As interações entre metal e grupos amida são de extrema importância, pois através delas pode-se alcançar uma melhor compreensão sobre o potencial catalítico de complexos metálicos perante a hidrólise de ligações peptídicas (WYSARD *et al.*, 2014).

A planaridade da formamida tem sido interpretada com base em equilíbrio envolvendo duas formas de ressonância conforme ilustra a Figura 3, tal fato pode ser observado na literatura.

Figura 3- Formas de ressonância da formamida

Fonte: Freire e Alves (2012).

Cada uma das duas formas da planaridade da formamida possui uma participação efetiva que é afetada pelo ambiente. Por exemplo, a forma I da planaridade é favorecida em fase gasosa, enquanto a forma II é favorecida no líquido (LEES et al.; 1979, LEES et al.; 1981, FREIRE; ALVES, 2012).

1.4 SUBSTÂNCIA MEDIADORAS DE ELÉTRONS

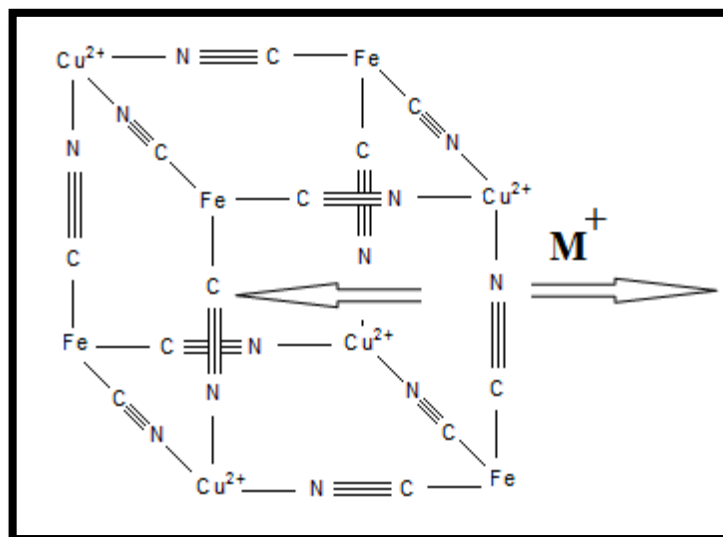
1.4.1 Íon Hexacianoferrato

Os Hexacianometalatos, constituem uma importante classe de compostos iônicos eletroativos que vem atraindo grande interesse principalmente por possuir processo redox reversível conferindo importantes propriedades (MAKOWSKI et al., 2002; MALIKI; KULESZA, 1996). Os Hexacianoferratos de metais, são conhecidos como complexos de valência mista de diferentes metais, sendo o de mais destaque conforme descrito anteriormente, o Hexacianoferrato (II) de Ferro (III) também conhecido como Azul da Prússia (MALIKI; KULESZA, 1996).

A transferência de carga do par redox $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ e a sua dependência pela concentração dos cátions (Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+), contido no eletrólito de suporte, é conhecido de longa data, isto os tornam seletivo para diferentes cátions, além de apresentarem em sua estrutura cavidades do tipo zeolíticas (NARAYANAN; SCHOLZ, 1999) permitindo assim que esses cátions se difundam entre essas cavidades para manter a neutralidade do sistema, realizando o balanço de cargas durante as reações eletroquímicas, conforme ilustra a Figura 4 (MALIKI; KULESZA, 1996; SOTO; SCHOLZ, 2002).

A sua insolubilidade e rápida velocidade de transferência de carga dos dois pares redox, os tornam bons candidatos para a confecção de eletrodos quimicamente modificados para seu uso como mediadores de elétrons em reações de eletrocatalise. (MARKOVICH; MANDLER, 2000; TACCONI et al., 2003; HELI et al., 2010).

Figura 4- 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: Soto (2002).

Os cátions de tamanho menor que o tamanho de poro da estrutura zeolítica dos Hexacianoferratos, podem caminhar livremente para dentro e para fora da estrutura, durante as reações de redox, por esse motivo os Hexacianoferratos de metais tornaram-se modelo para o desenvolvimento de eletrodos sensíveis na determinação de cátions em solução (NARAYANAN; SCHOLZ,1999).

1.4.2 Hexacianoferrato de zinco

Entre os modificadores de superfície química mais conhecidos, estão os Hexacianoferratos de metais (MHCF) como o Azul da Prússia, que oferecem interessantes resultados eletroquímicos. Metais de transição tais como Co, Ni, Cu, Zi etc., que geralmente formam análogos ao Azul da Prússia apresentam várias propriedades magnéticas características que podem ser associados a diferentes potenciais redox dependendo do íon de metal (MINH et al., 2008) geram grande interesse de estudo (BOOPATH et al., 2011).

Os metais de transição envolvidos aos hexametallatos, geralmente possuem coordenação octaédrica com exceção de alguns Hexacianoferrato de Zinco que

apresentam uma coordenação tetragonal, onde o átomo de Zn^{2+} está coordenado a quatro átomos de N de ligantes CN. Tal coordenação proporciona uma estabilidade térmica relativamente elevada para estes materiais e também uma estrutura do tipo zeolítica muito interessante (SHEHA, 2012; HERNÁNDEZ et al., 2007).

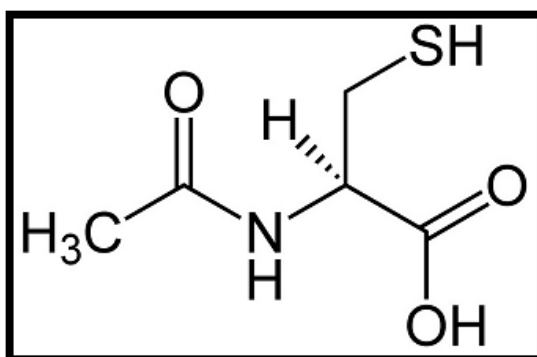
Os ZnHCF possuem propriedades únicas que o difere de outros análogos do Azul da Prússia, bem como orbitais 4s vazios e uma banda de condução estreita. Além disso, eles podem ser formados apenas em uma certa proporção das espécies envolvidos de sua formação. Contrariamente ao Azul da Prússia e seus análogos o ZnHCF não pode ser depositado facilmente em superfícies tais como carbono vítreo, Pt e Au. (JASSAL et al., 2015; JAMES et al., 1997).

1.5 SUBSTÂNCIAS DE INTERESSES BIOLÓGICOS

1.5.1 N- acetilcisteína

A N-acetilcisteína ((R)-2acetamida-3-ácido mercaptoetanóico) (NAC), conforme ilustrada na Figura 5, é um derivado do aminoácido cisteína. É um composto natural produzido em organismos vivos e participa da síntese intracelular de uma substância química chamada glutatona (ou GSH), (CLOUGH; 2005, GAO et al., 2005).

Figura 5- Fórmula Estrutural da N-acetilcisteína



Fonte: Clough (2005).

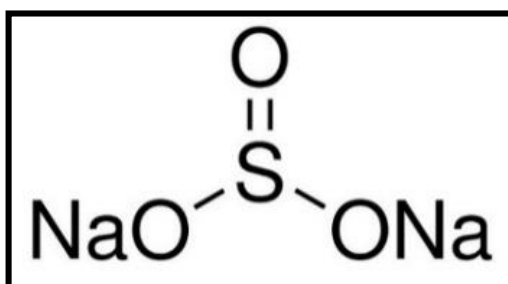
Seu uso mais comum é como antioxidante, suplemento nutricional, farmacêutica, além de ser utilizado como agente mucolítico para doenças respiratórias aliviando as secreções, onde seu grupo sulfidrílico (ou sulfidrílo) (S-H) reage com os grupos dissulfeto presentes nas mucoproteínas, rompendo-as em fragmentos menores para reduzir a viscosidade das secreções (HARADA et al., 2001; KUSMIEREK et al., 2008). Ela é uma excelente fonte de grupos sulfidrílo que podem ser convertidas em metabolitos que elevam a síntese de glutathione no organismo (ABEER et al., 2014). Além disso, a N-acetilcisteína exerce ação antioxidante direta, sendo dotada de um grupo tiol livre (-SH) nucleofílico em condições de interagir diretamente com os grupos eletrofílicos dos radicais oxidantes.

1.5.2 Sulfito de sódio

Os ânions Sulfito são provenientes do ácido sulfuroso, onde os sais mais importantes contendo esse ânion são o sulfito de sódio e o sulfito de magnésio. O sulfito de Sódio (Na_2SO_3) representado pela Figura 6 é um pó branco, inodoro, sólido, com um sabor salgado sulfuroso que é solúvel em água (CLOUGH, 2014).

Na indústria alimentícia e farmacêutica ele é utilizado principalmente como conservante de alimentos devido a sua ação antimicrobiana com efeito inibitório sobre bactérias e leveduras, sendo que sua atividade antimicrobiana é dependente da sua forma química (RAOOF; OJANI; KARIMIMALEH, 2007).

Figura 6- Fórmula Estrutural do Sulfito de Sódio



Fonte: Sigma (2015).

Os sulfitos são compostos redutores e sua atividade é efetiva no controle do escurecimento enzimático. A reação ocorre através da redução das o-quinonas para o-difenóis, que são compostos menos escuros; ou pela complexação com produtos da reação enzimática formando compostos de coloração mais clara e estáveis (ISAAC et al., 2006).

Apesar da vasta utilização deste ânion em alimentos e bebidas, é importante destacar que as reações causadas por sulfitos são caracterizadas como intolerâncias, e não como alergias (MACHADO et al., 2006). Portanto altos níveis de sulfito podem provocar diversos efeitos, como anafilaxia, urticária, hipotensão, náusea, irritação gástrica local, dores de cabeça, distúrbio do comportamento, erupções cutâneas, diarreia e crise asmática em indivíduos asmáticos (MACHADO et al., 2006; OJANI et al., 2002).

2 OBJETIVO

O presente trabalho tem por objetivo:

- a) preparar nanopartículas de Hexacianoferrato (III) de Zinco obtidas em meio aquoso, formamida e uma mistura dos dois solventes.
- b) caracterizar as nanopartículas por diferentes técnicas tais como: Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformadas de Fourier (FTIR), Energia Dispersiva de Raios X (EDS), Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e Voltametria Cíclica (VC).
- c) estudar o comportamento voltamétrico das nanopartículas e testa-las na detecção de íons de sulfito (SO_3^{2-}) empregando eletrodo de pasta de grafite.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Os reagentes empregados na preparação e nos procedimentos laboratoriais foram de alto grau de pureza analítica e foram utilizados sem purificação adicional. São descritos a seguir: Hexacianoferrato de potássio, Cloreto de Zinco, Formamida, Grafite em pó, Óleo Mineral Nujol.

As substâncias a serem analisadas foram preparadas em meio aquoso, com concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, e usados previamente a sua preparação.

Nos estudos de voltametria envolvendo pH, os mesmos foram ajustados com soluções de ácido clorídrico e hidróxido de potássio.

3.2 SÍNTESES DAS NANOPARTÍCULAS DE HEXACIAFERRATO (III) DE ZINCO

Preparou-se três sistemas ZnH-1, ZnH-2 e ZnH-3 que foram formados pela adição de duas soluções contidas em 2 frascos separados (A e B) (constituindo um volume final de 50 ml) para formação das nanopartículas segundo o método descrito na literatura (VO et al., 2008) conforme a tabela a baixo:

A tabela não deve ser delineada à direita e à esquerda, por traços verticais.

Tabela 1- Quantidades empregadas para a preparação dos sistemas em estudo

Frasco A				Frasco B		
Sistemas	Água (ml)	Formamida (ml)	$K_3 [Fe(CN)_6]$ (mol)	Água (ml)	Formamida (ml)	$ZnCl_2$ (mol)
ZnH-1	30	0	$2,13 \times 10^{-3}$	20	0	$2,72 \times 10^{-3}$
ZnH-2	24	6	$2,13 \times 10^{-3}$	16	4	$2,72 \times 10^{-3}$
ZnH-3	0	30	$2,13 \times 10^{-3}$	0	20	$2,72 \times 10^{-3}$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

A solução do frasco B foi então adicionada à solução do frasco A e submetida a agitação vigorosa durante 2 h. A fase sólida foi isolada por centrifugação, filtrada por gravidade e lavada exaustivamente com água deionizada. O produto foi então seco a 50 ° C, em uma estufa e depois estocado em um dessecador ao abrigo da luz. Os materiais obtidos foram denominados de ZnH-1, ZnH-3, ZnH-2 respectivamente para o meio aquoso, formamida e a mistura (80% v/ v) respectivamente.

3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO E TÉCNICAS UTILIZADAS

3.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é uma das principais técnicas de caracterização, e é utilizada para análises da composição estrutural da amostra tal como detecção de grupos funcionais assim como na identificação de compostos ou detecção de impurezas (VOGEL, 2005). O resultado se dá através do mecanismo de vibração molecular fundamental, que se refere a interação matéria-energia. A radiação interage com o momento de dipolo oscilante que está associada com a ligação de vibração, a absorção da radiação corresponde a uma alteração do momento de dipolo assim é possível observar os diferentes grupos funcionais, pois cada um corresponde a diferentes regiões do espectro de Infravermelho. As principais vantagens dessa técnica são que a preparação da amostra é simples, a análise é rápida e precisa e não utiliza produtos químicos perigosos (XU et al., 2013).

Para obtenção dos espectros na região do infravermelho utilizou-se um espectrofotômetro Nicolet 5DXB FT-IR (Nicolet Instruments, Madison, WI). Aproximadamente 150 mg de KBr foram macerados em um almofariz com pistilo de ágata utilizando uma amostra suficiente para compor 2,0% (m/m) da mistura. Um mínimo de 64 “varreduras” foi empregado para cada amostra numa resolução de ± 4 cm^{-1} , na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectrometria de energia dispersiva de raios-x (MEV-EDS)

A caracterização por microscopia eletrônica de varredura é de fundamental importância por produzir imagens que passam informações topográficas da superfície do material analisado, onde essa imagem que aparece na tela, pode ser fotografada, representando as características superficiais da amostra. Essa técnica é considerada uma ferramenta útil na investigação da superfície de uma amostra a ser analisada. A amostra 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 que assemelha-se a uma tela de TV (CALLISTER, 2008).

A espectroscopia de Energia dispersiva de Raio-X (EDX) é uma técnica poderosa que permite uma análise elementar da superfície da amostra. Sua capacidade de caracterização é devido, em grande parte, ao princípio fundamental de que cada elemento tem uma estrutura atômica única.

Um espectro de EDX é um gráfico da frequência com que um raio-X é recebido para cada nível de energia. Quanto maior for um pico num espectro, maior é concentração do elemento na amostra (MURRIETA-PAZOS et al., 2013).

3.3.3 Difração de Raios X (DRX)

Os raios-X são uma forma de radiação eletromagnética que possuem alta energia e comprimento de onda curto. As análises dos difratogramas de Raios X permitem a obtenção de informações quanto a estrutura cristalina dos materiais e neste trabalho é empregado para estimar o tamanho dos cristalitos, usando-se a equação de Scherrer (KLUNG et al., 1974), apresentada na Equação 1.

$$d = K \lambda / \beta \cos \theta$$

Eq. [1]

Sendo: d = diâmetro da partícula

λ = comprimento de onda dos raios-X (1,5418 Å)

β = largura a meia altura (em rad)

k = constante (0.9 para partículas esféricas)

θ = ângulo de Bragg do pico com maior intensidade

Quando um feixe de raios-X incide num material sólido, uma porção deste feixe será espalhada em todas as direções pelos elétrons associados com cada átomo ou íon que fica no caminho do feixe (CALLISTER, 2008). Para a obtenção dos difratogramas foi utilizada a técnica de difração em pó, onde um feixe de raios X monocromático é direcionado para uma amostra pulverizada, espalhada em um suporte de vidro, e a intensidade da difração é medida quando o detector é movido em diferentes ângulos. A DRX por pó tira uma impressão digital da amostra.

3.3.4 Espectroscopia reflectância difusa na região do UV-Vis

A espectroscopia de reflectância difusa fornece informações a respeito das bandas de transições eletrônicas entre os níveis de energia do íon, de seu estado fundamental para estados excitados num complexo. Quando a radiação UV/Vis interage com a superfície de uma amostra, quatro efeitos são possíveis: a radiação pode ser absorvida, transmitida refletida ou espalhada. Em geral, os espectrofotômetros são equipados para medir a transmitância ou a absorbância de sólidos transparentes e soluções homogêneas. No entanto, quando equipado com acessório adequado esse instrumento poderá realizar medidas de refletância em amostras opacas (BAIN, 2007).

Todas as amostras foram analisadas empregando-se espectrofotometria de fibra ótica Guided Wave, modelo 260, equipado com lâmpada de tungstênio-halogênio e detectores de silício (200 a 1000nm) e de germânio (800 a 2500 nm).

3.3.5 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica que vem sendo utilizada desde os últimos 40 anos para estudar reações eletroquímicas. Ela é a técnica eletroanalítica mais versátil em análise farmacêutica e muitas vezes é o primeiro experimento realizado em um estudo eletroquímico de um composto ou de um material biológico (GUPTA et al., 2011).

Essas técnicas possuem grande eficácia nos resultados para observação do comportamento redox em uma faixa de potencial determinada e o voltamograma resultante é equivalente a um espectro convencional (GUPTA et al., 2011). Esta técnica fornece informações importantes, tanto qualitativas quanto quantitativas sobre as velocidades e os mecanismos de processos de oxirredução e se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Essas informações voltamétricas são obtidas através da utilização de três eletrodos sendo eles, o eletrodo de trabalho, eletrodo de referência (eletrodo de Ag/AgCl ou eletrodo de calomelano saturado) e o eletrodo auxiliar (platina) utilizado para medida da intensidade da corrente elétrica ilustrado pela Figura 9.

É aplicado então, entre os eletrodos um potencial (E) em forma de varredura que é então ajustado em uma determinada escala de parâmetro medido, obtendo assim a corrente resultante (I). O resultado do potencial (E) e da corrente resultante (I) são registrados simultaneamente, obtendo assim uma curva denominada de voltamograma (BARD et al., 1980).

Os principais parâmetros de interesse fornecidos por esta técnica são: potenciais de pico catódico e anódico (E_{pc} e E_{pa}) a diferença entre os potenciais de pico (ΔE_p), que pode ser calculada conforme mostra a Equação 2, as correntes de pico catódica e anódica (I_{pc} e I_{pa}), que são obtidas através da medida da distância tomada verticalmente do máximo da corrente ao prolongamento da linha base, conforme ilustra a Figura 7, e o potencial médio (E^0) que é medido através da média aritmética dos potenciais do pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}) (DAVID et al., 1993) conforme descrito pela Equação 3.

Figura 7- Sistema eletroquímico utilizado nas medições

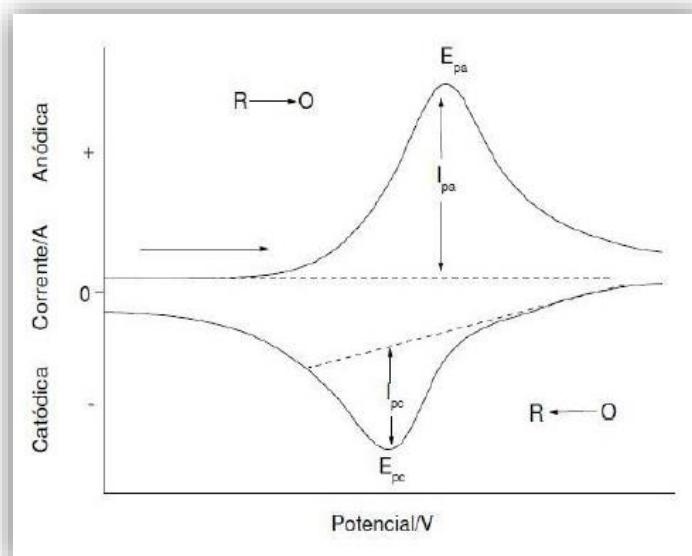


Fonte: Pipi (2010).

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \quad \text{Eq. [2]}$$

$$E^\circ = \frac{E_{pa} - E_{pc}}{2} \quad \text{Eq. [3]}$$

Figura 8- Voltamograma cíclico reversível. E_{pa} = potencial de pico anódico, E_{pc} = potencial de pico catódico, I_{pa} = corrente de pico anódica e I_{pc} = corrente de picocatódica. O e R são as espécies oxidada.



Fonte: Pereira et al. (2002).

3.3.6 Eletrocatalise

A eletrocatalise consiste em reduzir a energia de ativação proveniente da transferência de elétrons, aumentando a velocidade de reação e ampliando o sinal analítico (BARD, 1980). O processo redox de um substrato pode apresentar uma cinética de transferência de elétrons lenta, porém quando essa mesma reação é catalisada pela modificação da superfície do eletrodo, ocorre uma troca de elétrons mais rápida entre o eletrodo e o analito (PEREIRA et al., 2002), sendo assim ocorrendo uma interação entre a espécie modificadora contida no eletrodo e o analito. Desta forma tem-se um aumento na intensidade de corrente à medida que ocorre a adição do analito, permitindo, portanto, construir uma curva analítica para a detecção e quantificação de substâncias de interesses biológicos.

A curva analítica permite obter informações sobre o limite de detecção (LD) e a sensibilidade amperométrica (S) do método que indica sua capacidade de discriminar, com uma fidelidade estabelecida, concentrações próximas de um analito. Essa grandeza pode ser determinada por intermédio da inclinação do gráfico de calibração. No caso de uma reta, quanto maior o ângulo de inclinação da reta, mais sensível será o método (RIBANI et al., 2004). O limite de detecção é definido como sendo a menor quantidade de analito que pode ser detectada em uma amostra, e pode ser calculado de acordo com a seguinte equação:

$$LD = \frac{SD \times 3}{S} \quad \text{Eq. [4]}$$

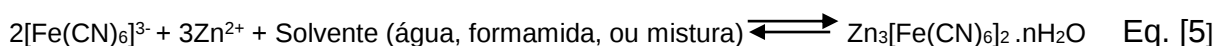
Onde SD é o desvio padrão de 10 medidas do branco de, no mínimo, três curvas padrões construídas contendo concentrações próximas e do suposto limite de quantificação e S (sensibilidade) é a inclinação da curva analítica (GOSSER, 1993).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As nanopartículas de Hexacianoferrato (III) de Zinco foram preparadas de forma simples ao misturar ZnCl anidro com Ferricianeto de potássio em uma solução mista contendo água e formamida conforme descrito no item 3.2.1.

Desta forma foram testadas diferentes proporções para a mistura de água e formamida (ZnH-1; ZnH-2; ZnH-3), onde através da porcentagem de cada componente (carbono, nitrogênio, hidrogênio, zinco e ferro) determinados por análise elementar, absorção atômica e espectroscopia de energia dispersa (EDS) pode-se determinar a fórmula molecular do Hexacianoferrato (III) Zinco para os 3 sistemas como sendo $Zn^3[Fe(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$.

A equação 5 descreve a reação de síntese das nanopartículas de Hexacianoferrato (III) de Zinco.



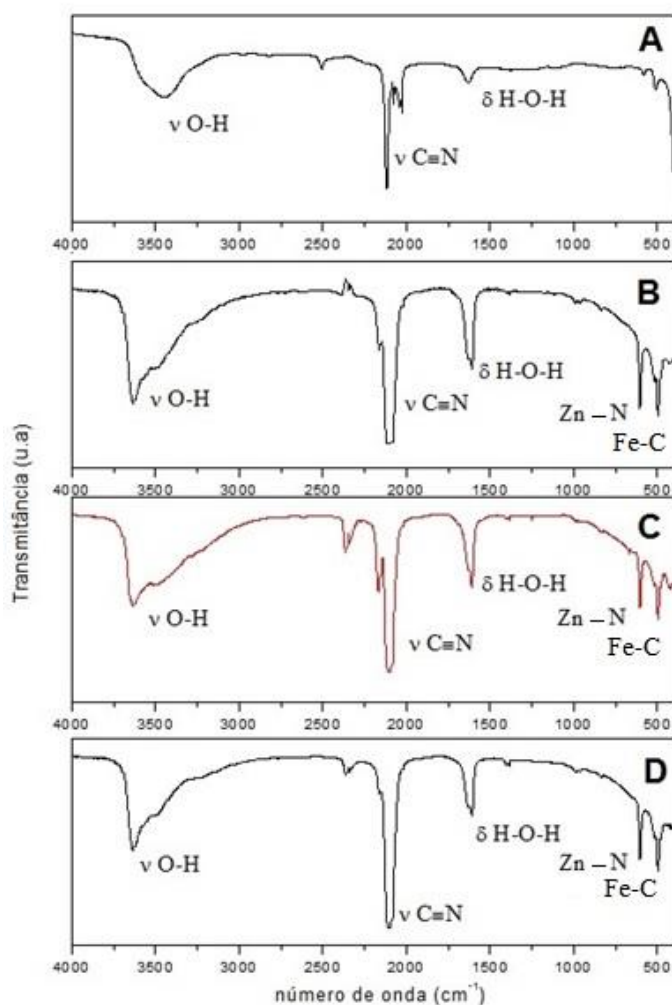
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE HEXACIANO FERRATO (III) DE ZINCO

4.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR das nanopartículas de Hexacianoferrato (III) de Zinco nos três sistemas estudados, e do composto precursor (Hexacianoferrato (III) de potássio) estão ilustradas na Figura 9, tal técnica é essencial para determinar os grupos funcionais mais importantes presentes nos produtos sintetizados. Os espectros de Hexacianoferratos quando hidratados exibem vibrações de estiramento $\nu_{(C \equiv N)}$ e também vibrações do tipo $\nu_{(OH)}$, e deformações $\delta_{(HOH)}$. Para todos os sistemas as bandas de absorção na região de $3600-3400 \text{ cm}^{-1}$, atribuídos ao estiramento $\nu_{S(OH)}$ simétrico e assimétrico referente ao alongamento das moléculas de água ligadas por hidrogênio. A presença de moléculas de água coordenadas existentes na estrutura do retículo ($\delta_{(HOH)}$) foi detectada em torno de 1614 cm^{-1}

(DAVID et al; 1993). O modo vibracional observado próximo a 2103 cm^{-1} foi atribuído ao estiramento $\nu_{(\text{C}\equiv\text{N})}$ do Hexacianoferrato (III) de Zinco. O pico observado em 491 cm^{-1} correspondente ao grupo Zn-N (NAKAMOTO, 1968; HERNÁNDEZ et al., 2007). Observou-se que o estiramento $\nu_{(\text{C}\equiv\text{N})}$ deslocou-se cerca de 10; 15 e 24 cm^{-1} para os sistemas ZnH-1, ZnH-2, e ZnH-3 respectivamente em relação ao Hexacianoferrato (III) de potássio (Figura 11: **(A)**; **(B)**; **(C)** e **(D)**), sendo esse $(\text{Fe}^{\text{III}}\text{---}(\text{CN})\text{---}\text{Zn}^{\text{II}})$ um indicativo da coordenação do Zn^{2+} ao ferro através dos CN, formando desta forma o complexo binuclear.

Figura 9- Espectros vibracionais na região do infravermelho: **(A)** Hexacianoferrato (III) de potássio, **(B)** sistema ZnH-1; **(C)** sistema ZnH-2 e **(D)** sistema ZnH-3.



Fonte: Elaboração do próprio auto

4.1.2 Espectroscopia de energia dispersiva de raios - x (EDX)

A composição elementar, das nanopartículas sintetizadas para os sistemas (ZnH-1; ZnH-2; ZnH-3) foram analisados por espectroscopia de energia dispersiva de raios -x (Figura 10), que mostrou a presença de Zn, Fe, N, C, O, que são constituintes do complexo desejado.

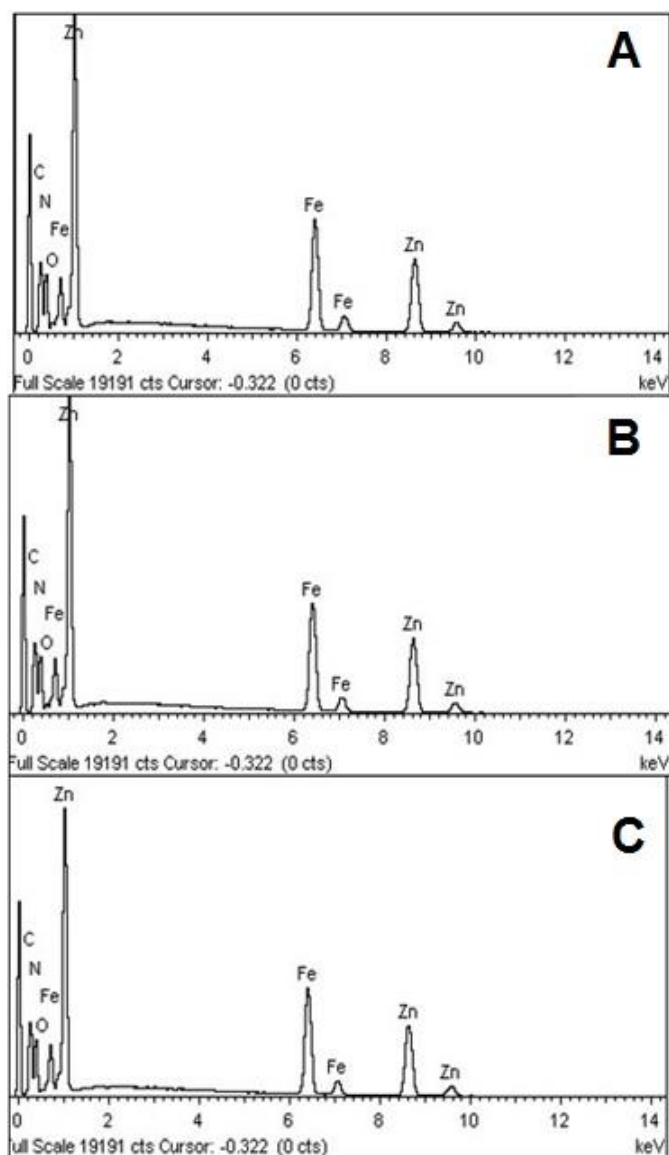
A proporção média de Zn^{2+} e Fe^{3+} ($\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) conforme lista a Tabela 2 foi de $1.50 \pm 0,1$ que está muito próximo do valor esperado para complexos de fórmula $\text{M}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (KLUNG et al., 1974), o que está em concordância com a microanálise efetuada.

Tabela 2- Dados analíticos para os sistemas

Sistema	Porcentagem atômico (%)		Razão
	Zn^{2+}	Fe^{3+}	$\text{Zn}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$
ZnH-1	11,0	7,4	1,4
ZnH-2	9,9	6,6	1,5
ZnH-3	9,8	6,5	1,5

Fonte: Elaboração do próprio autor

Figura 10- Espectro EDX do sistema: **A)** ZnH-1; **B)** ZnH-2 e **C)** ZnH-3.



Fonte: Elaboração do próprio autor

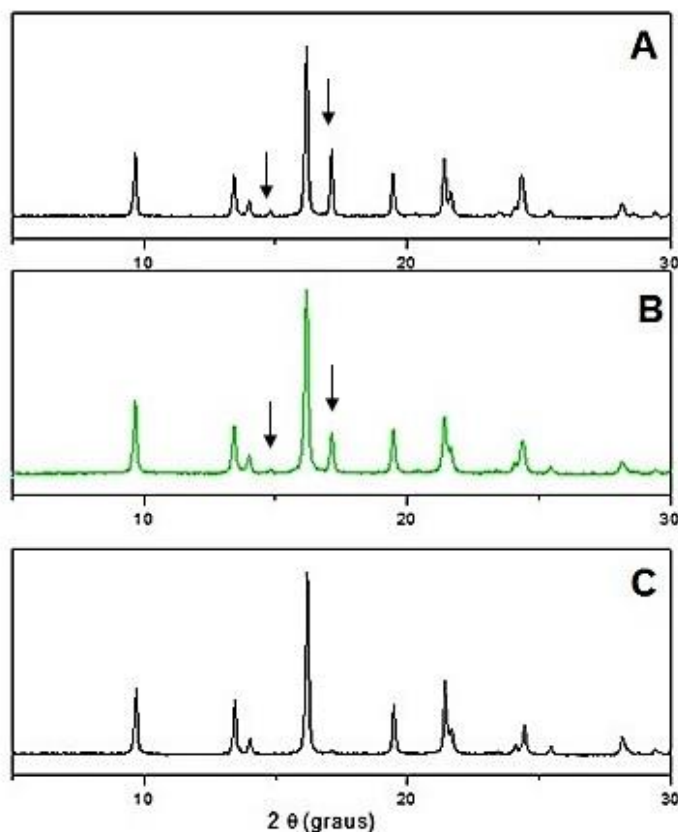
4.1.3 Difração de Raios - X (DRX)

A Figura 11 ilustra os difratogramas de raios-X para todos os sistemas. Os picos de raios-X foram bem definidos e indicaram uma alta cristalinidade das nanopartículas sintetizadas e clara presença de duas fases, uma hidratada (cartão JCPDS no. 38-687) e outra menos hidratada (cartão JCPDS não. 38-688). Para os sistemas ZnH-1, ZnH-2 um sinal de pico é observado com intensidade em $2\theta = 14,8$ já para o sistema ZnH-3 observa-se desaparecimento desse pico. Tal

comportamento está em concordância com os resultados obtidos para as nanopartículas de Hexacianoferrato de cobalto (VO, 2008) em solução aquosa / formamida. Assim segundo a equação de Scherrer (Eq.1) (WOOD et al., 1989) usando FWHM do pico principal $2\theta = 16,2$, pode-se estimar os tamanhos de partículas que foram de 76,47; 68,07 e 57,58 nm para ZnH-1, ZnH-2 e ZnH-3 respectivamente.

Verificou-se que nesta sequência os picos são ligeiramente mais largos, indicando uma diminuição no tamanho da partícula quando a mistura de água / formamida é usada. O pico próximo $2\theta = 17,1$ presente nos sistemas ZNH-1 e ZNH-2, indica a presença de moléculas de água no espaço entre os octaedros $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, que cristaliza em uma estrutura cúbica com grupo espacial $\text{Fm}3\text{m}$ (LUNG, 1974) e encontram-se com menor intensidade no sistema ZNH-3. A estrutura é composta por dois tipos de octaedros ($\text{Zn}^{\text{II}}(\text{NC})_6$) e ($\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$) dispostas sobre uma rede cúbica e ligados por cianeto.

Figura 11- Difratomogramas de raios-X: **(A)** ZnH- 1, **(B)** ZnH- 2 e **(C)** ZnH- 3



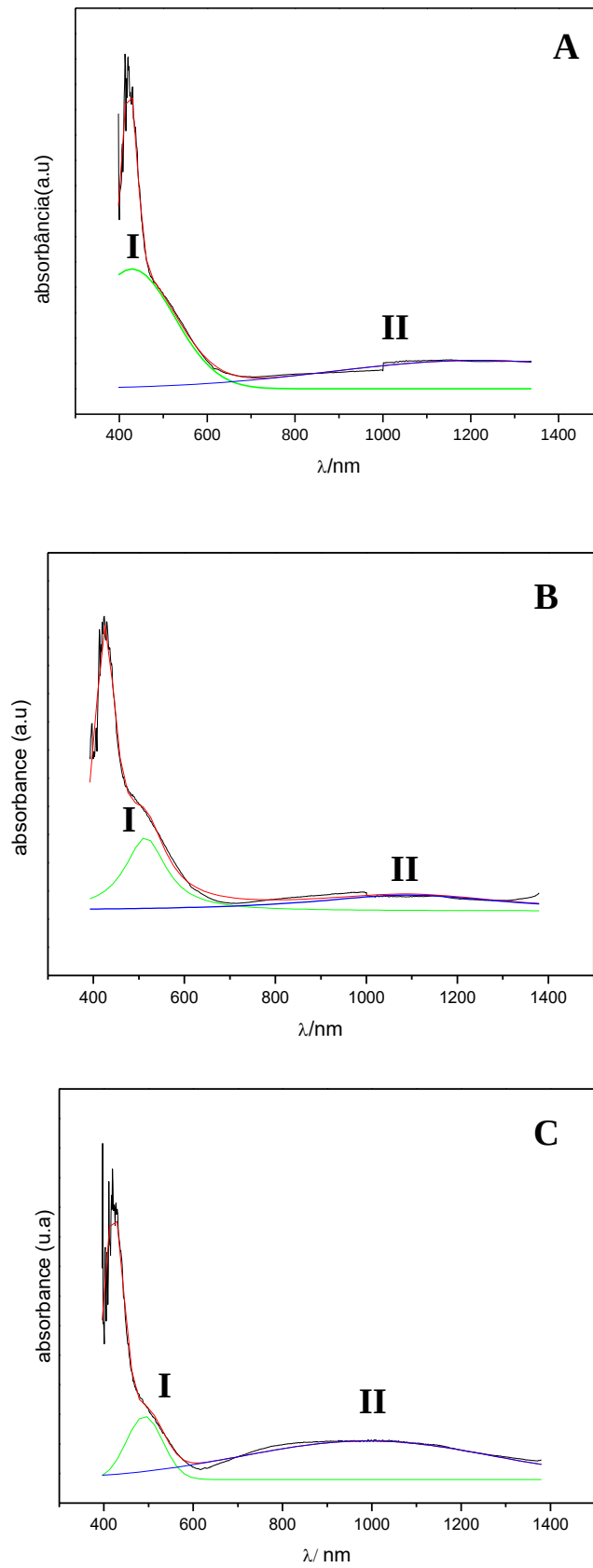
Fonte: Elaboração do próprio autor

4.1.4 Estudos de reflectância difusa UV/Vis

Os espectros de UV-vis de reflectância difusa para ZNH-1, ZNH-2 e ZNH-3, depois de deconvolução são mostrados na Figura 12. Para Hexacianoferratos de zinco, são esperadas duas transições possíveis, transição d-d dentro do ferro de baixo spin e uma banda de transferência de carga metal para ligante (MLCT) (REGUERA et al., 2007).

Os espectros eletrônicos dos materiais recém-preparados foram semelhantes, onde pode-se observar um ombro a 470 nm resultante das transições d-d. Observou-se também uma banda de intervalência mais nítida quando deconvoluída. A banda de absorção máxima (λ_{max}) das nanopartículas contendo formamida ocorreram em regiões de alta energia, quando comparado com as nanopartículas obtidas sem formamida, desta forma o (λ_{max}) deslocou para o azul na sequência ZnH-1, ZnH-2 e ZnH-3. Estes dados sugerem que o tamanho das nanopartículas sintetizadas proporciona um efeito quântico (VO, 2008; HERNÁNDEZ et al., 2007; NAKAMOTO, 1986; REGUERA et al., 2007; MINH et al., 2008).

Figura 12- Espectro UV/Vis sistemas dos ZnH-1, ZnH-2, ZnH-3.



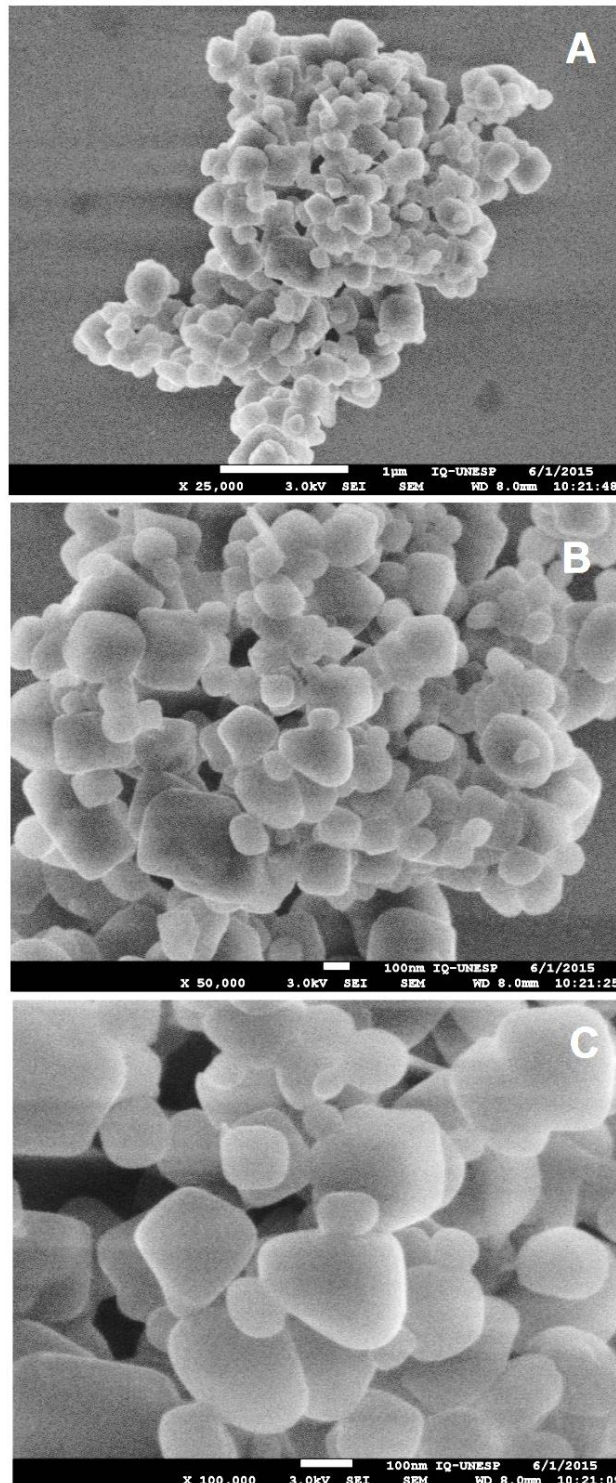
Fonte: Elaboração do próprio autor

4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia superficial de Hexacianoferrato (III) de zinco foi avaliada por microscopia eletrônica (MEV) que revela a forma e o tamanho médio dos materiais sintetizados. A MEV (Fig. 13, 14 e 15), mostrou que as formas das partículas são predominantemente irregulares, com tamanho médio variando de 50 a 200 nm (Fig. 13, 14 e 15) para todos os sistemas. Esta estimativa está consistente com os valores de tamanhos obtidos pela difratometria de raios x. As nanopartículas do sistema ZnH-3, apresentaram uma topologia mais compacta, homogênea e uma superfície mais lisa, indicando que a natureza dos solventes (mistura água/formamida) tem uma relativa influência na morfologia das nanopartículas.

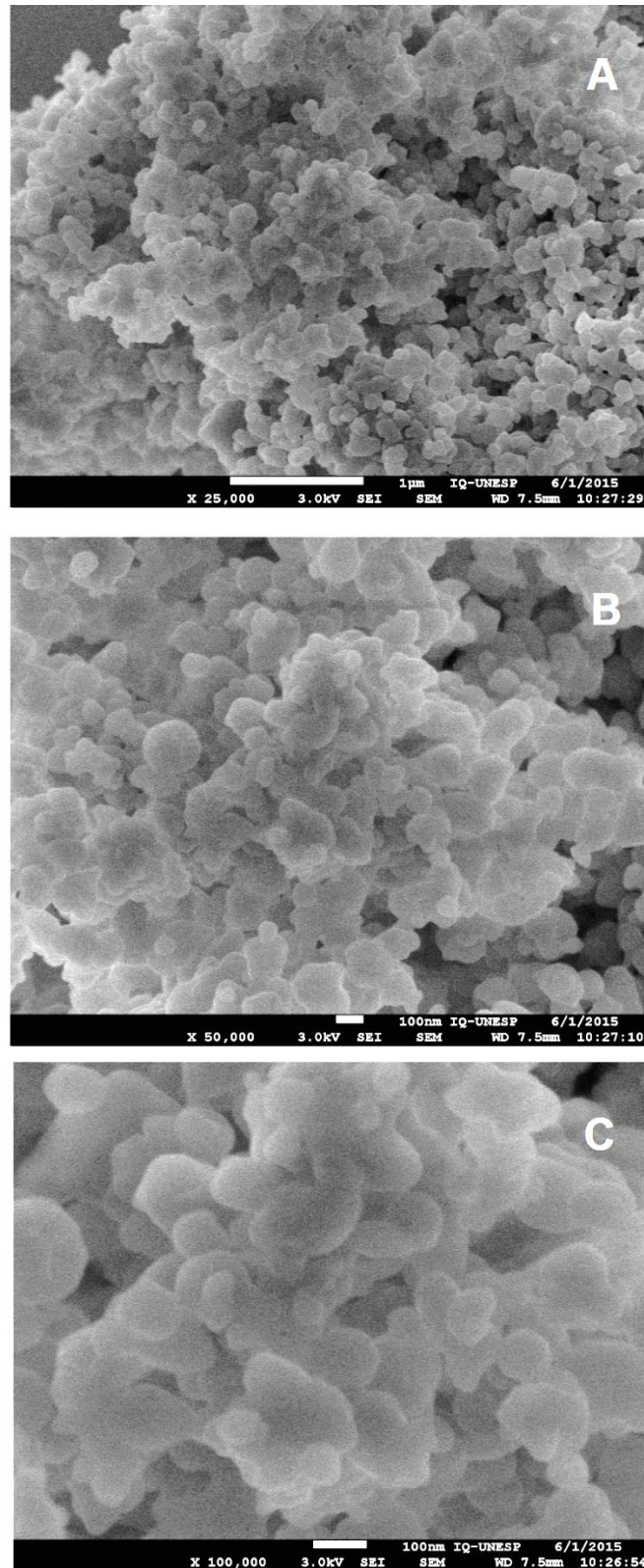
Os resultados obtidos por essa técnica indicam que, a formamida tem um papel importante no controle da morfologia e das características de superfície no processo de formação de nanopartículas. Este fato é importante porque muitas propriedades físicas e químicas são dependentes da superfície, tal como catálise e eletrocatálise.

Figura 13- Micrografia do ZnH-1 com um aumento de **(A)** 25000x; **(B)** 50000x; **(C)** 100000x



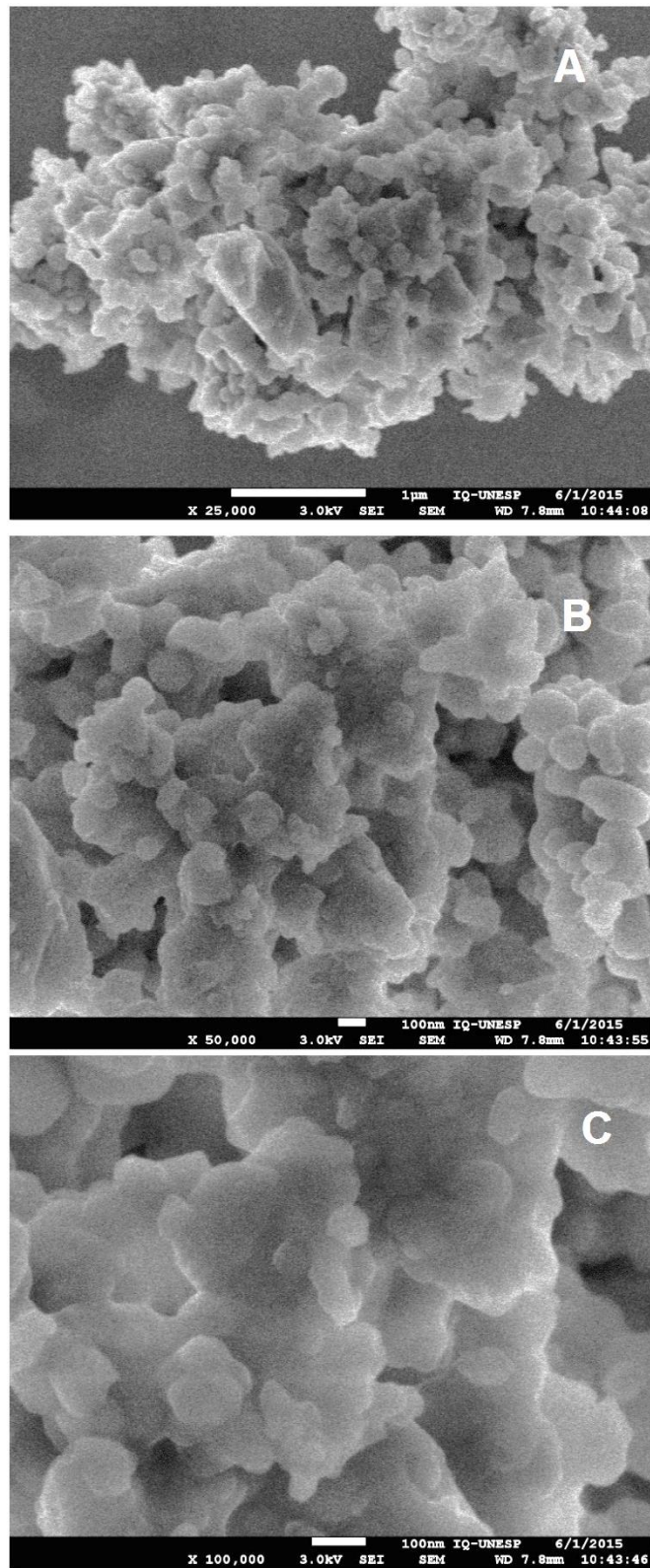
Fonte: Elaboração do próprio autor

Figura 14- Micrografia do ZnH-2 com um aumento de **(A)** 25000x; **(B)** 50000x; **(C)** 100000x



Fonte: Elaboração do próprio autor

Figura 15- Micrografia do ZnH-3 com um aumento de **(A)** 25000x; **(B)** 50000x; **(C)** 10000x



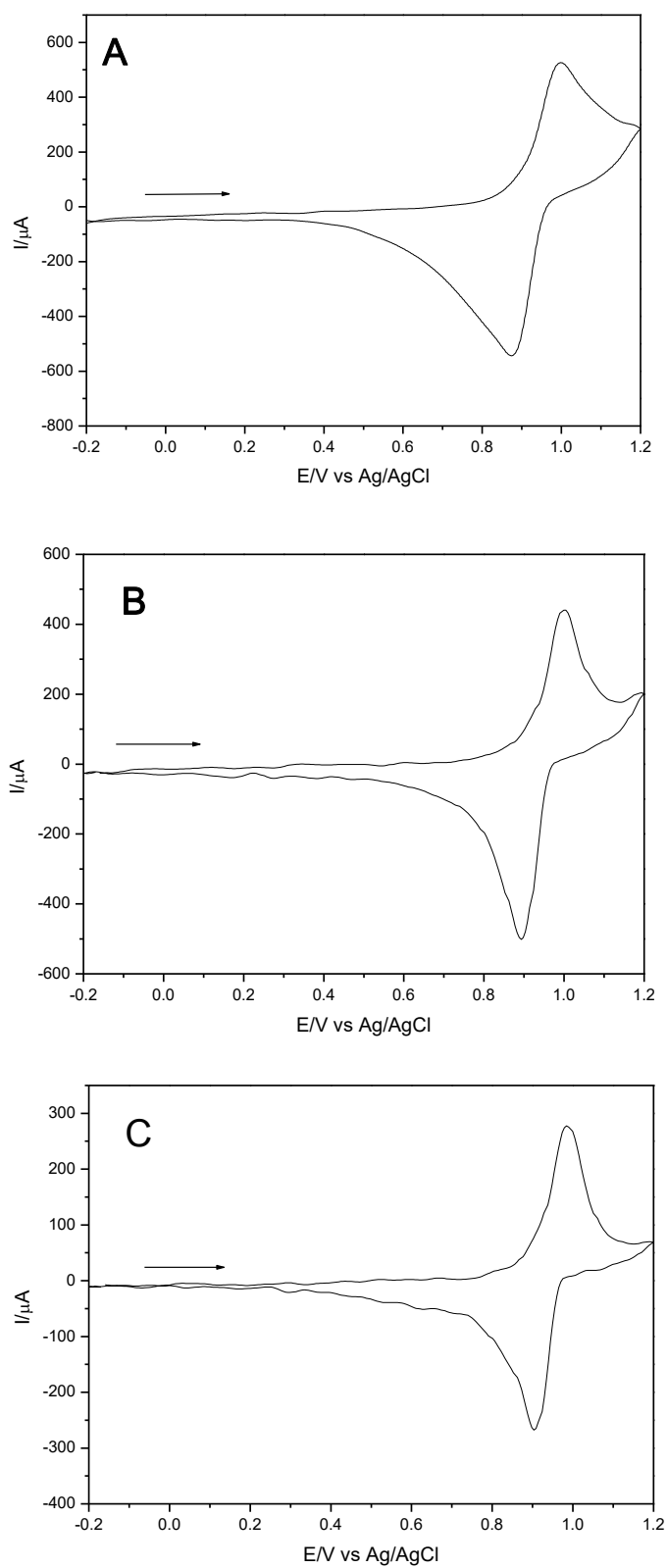
Fonte: Elaboração do próprio autor

4.2 ESTUDOS ELETROQUÍMICOS

4.2.1 Voltametria Cíclica (VC)

Efetuu-se um rigoroso estudo sobre o comportamento voltamétrico das nanopartículas de Hexacianoferrato (III) Zinco (ZnH), explorando sistemas contendo diferentes proporções dos solventes a saber: água deionizada e formamida, utilizando eletrodo de pasta de grafite. Várias proporções de material e grafite (m/m) foram testadas com 20%, 40% e 80 %, sendo que a melhor performance voltamétrica foi verificado para a proporção 20%. O voltamograma cíclico dos quatro sistemas de ZnH, conforme ilustrado na Figura 16, exibiu um processo redox bem definido, com potenciais médio próximo de $E^{\theta'} = 0,94 \pm 0,01$ V, atribuídos ao par redox $\text{Fe}^{\text{(II)}}(\text{CN})_6/\text{Fe}^{\text{(III)}}(\text{CN})_6$ do complexo formado em presença de $\text{Zn}^{\text{(II)}}$.

Figura 16- Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificado com: **(A)** ZnH-1; **(B)** ZnH-2; **(C)** ZnH-3 (KCl 1,0 mol L⁻¹ ; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 20% m/m).



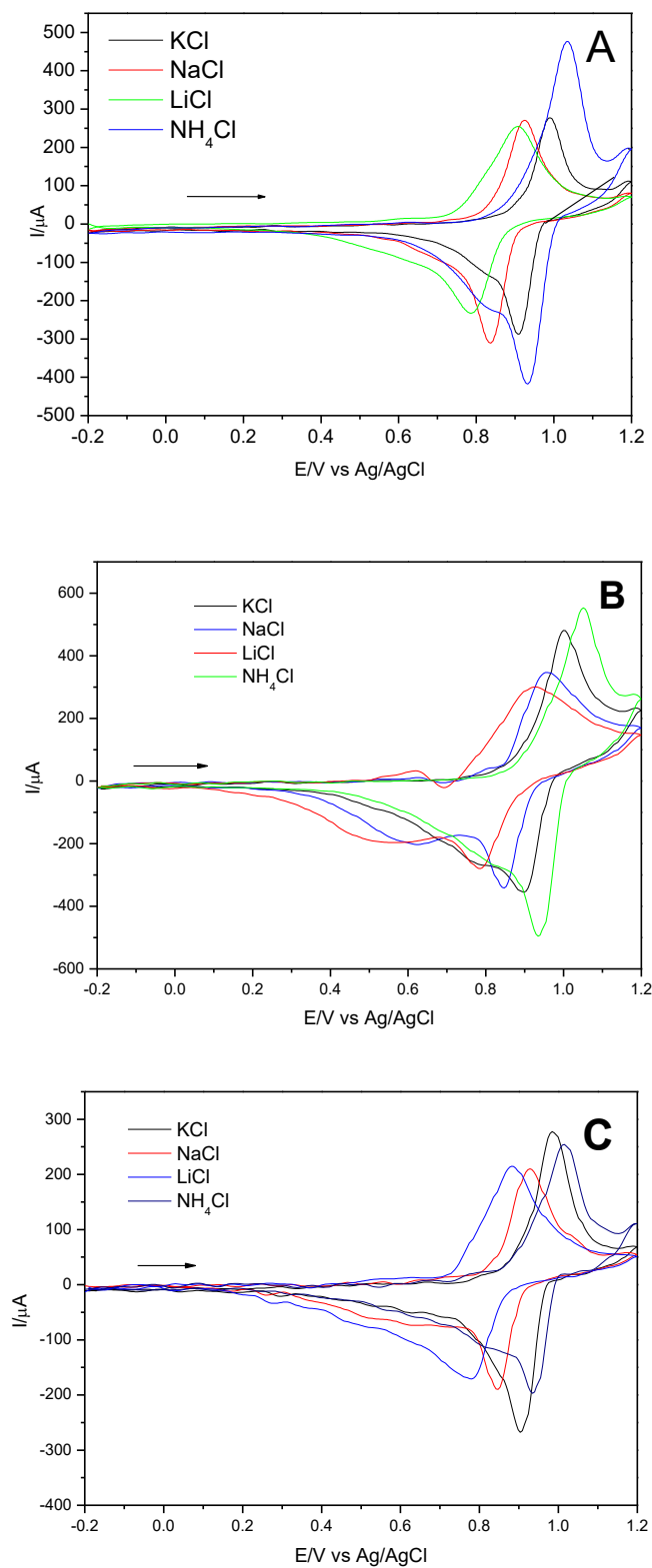
Fonte: Elaboração do próprio autor

4.2.1.1 Estudo sobre o efeito dos diferentes eletrólitos

As Figuras 17 e 18, ilustram o estudo sobre a influência dos cátions e dos ânions provenientes dos eletrólitos de suporte no comportamento voltamétrico dos três sistemas de ZnH. O processo de oxidação e redução dos complexos formados a partir de Hexacianoferrato de Zinco se dá, inicialmente, pelo equilíbrio do cátion presente no eletrólito suporte com a superfície do eletrodo contendo o material (JAYASRI et al; 2006). Foram testados diferentes eletrólitos de suporte a base de sais de metais alcalinos, tais como KCl, NaCl, LiCl, KNO₃, NaNO₃ e NH₄NO₃ (1,0 mol L⁻¹ e $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$) através destes estudos observou-se que a natureza dos cátions e dos ânions afetou não somente o potencial médio (E^0) como também as intensidades de corrente. Os voltamogramas cíclicos dos sistemas ZnH na presença dos eletrólitos de suporte supracitados, apresentaram pares redox bem definidos. Verificou-se um deslocamento no potencial médio (E^0) para potenciais mais positivos, seguindo a ordem $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}$. Desta forma o ZnH se comporta tal como os análogos do azul da Prússia que possuem um retículo cristalino que permitem a entrada e saída de cátion (DO CARMO et al., 2002).

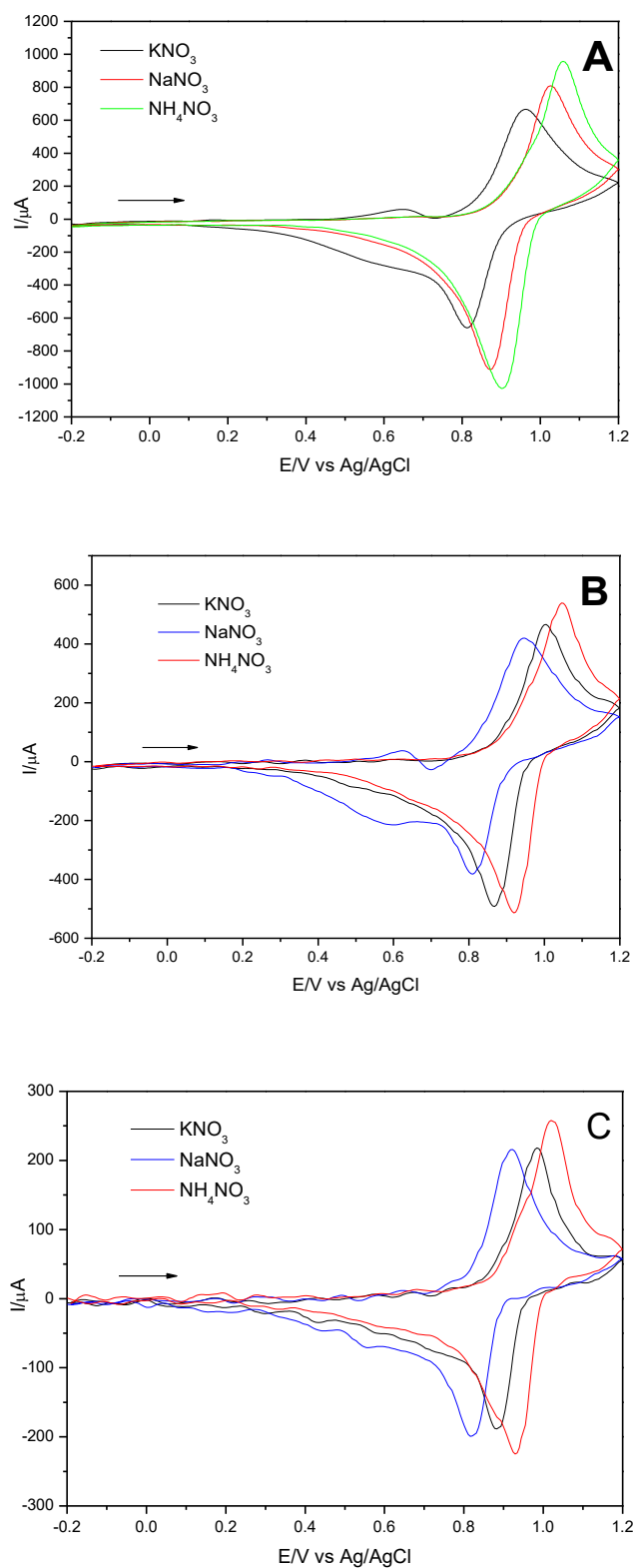
As Tabelas 3 a 5 listam os valores dos potenciais médios (E^0) e os principais parâmetros eletroquímicos dos quatro sistemas supracitados.

Figura 17- Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: **(A)** ZnH-1 **(B)** ZnH-2 **(C)** ZnH-3 em diferentes eletrólitos a base de cloretos (Cl^-) (20% (m/m); $v = 20\text{mV s}^{-1}$; $1,0\text{ mol L}^{-1}$).



Fonte: Elaboração do próprio autor

Figura 18- Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: **(A)** ZnH-1; **(B)** ZnH-2 e **(C)** ZnH-3 em diferentes eletrólitos a base de nitratos NO_3^- (20% (m/m), $\nu = 20\text{mV s}^{-1}$; $1,0\text{ mol L}^{-1}$).



Fonte: Elaboração do próprio autor

Tabela 3- Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com ZnH-1 em diferentes eletrólitos (20% (m/m) $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $1,0 \text{ mol L}^{-1}$).

Eletrólitos	$I_{pa}(\mu A)$	$I_{pc}(\mu A)$	$ I_{pa}/I_{pc} $	$E_{pa}(V)$	$E_{pc}(V)$	$E^{\circ'}(V)$	$\Delta E_p(V)$
KCl	520	-512	1,01	0,98	0,87	0,93	0,11
NaCl	474	-470	1,00	0,93	0,82	0,88	0,11
LiCl	466	-360	1,29	0,92	0,77	0,84	0,14
NH ₄ Cl	954	-818	1,16	1,04	0,91	0,97	0,13
KNO ₃	613	-543	1,12	0,96	0,81	0,88	0,15
NaNO ₃	753	-841	0,89	1,02	0,87	0,94	0,15
NH ₄ NO ₃	893	-899	0,97	1,05	0,90	0,97	0,15

Fonte: Elaboração do próprio autor

Tabela 4- Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com ZnH-2 em diferentes eletrólitos. (20% (m/m); $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $1,0 \text{ mol L}^{-1}$).

Eletrólitos	$I_{pa}(\mu A)$	$I_{pc}(\mu A)$	$ I_{pa}/I_{pc} $	$E_{pa}(V)$	$E_{pc}(V)$	$E^{\circ'}(V)$	$\Delta E_p(V)$
KCl	436	-341	1,27	1,00	0,896	0,948	0,10
NaCl	313	-294	1,06	0,95	0,84	0,90	0,11
LiCl	256	-298	0,85	0,92	0,84	0,88	0,08
NH ₄ Cl	488	-486	1,00	1,04	0,93	0,99	0,11
KNO ₃	360	-445	0,80	1,00	0,86	0,93	0,13
NaNO ₃	360	-327	1,10	0,94	0,80	0,87	0,13
NH ₄ NO ₃	474	-474	0,99	1,04	0,91	0,98	0,12

Fonte: Elaboração do próprio autor

Tabela 5- Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com ZnH-3 em diferentes eletrólitos. (20% (m/m); $\nu = 20\text{mV s}^{-1}$; $1,0\text{ mol L}^{-1}$).

Eletrólitos	$I_{pa}(\mu\text{A})$	$I_{pc}(\mu\text{A})$	$ I_{pa}/I_{pc} $	$E_{pa}(\text{V})$	$E_{pc}(\text{V})$	$E^{\circ}(\text{V})$	$\Delta E_p(\text{V})$
KCl	254	-250	1,01	0,98	0,91	0,94	0,07
NaCl	183	-175	1,04	0,92	0,84	0,88	0,07
LiCl	194	-150	1,29	0,88	0,77	0,83	0,10
NH ₄ Cl	232	-184	1,26	1,01	0,93	0,97	0,07
KNO ₃	208	-177	1,17	0,98	0,88	0,93	0,09
NaNO ₃	205	-180	1,14	1,01	0,92	0,96	0,08
NH ₄ NO ₃	234	-214	1,09	1,01	0,92	0,96	0,08

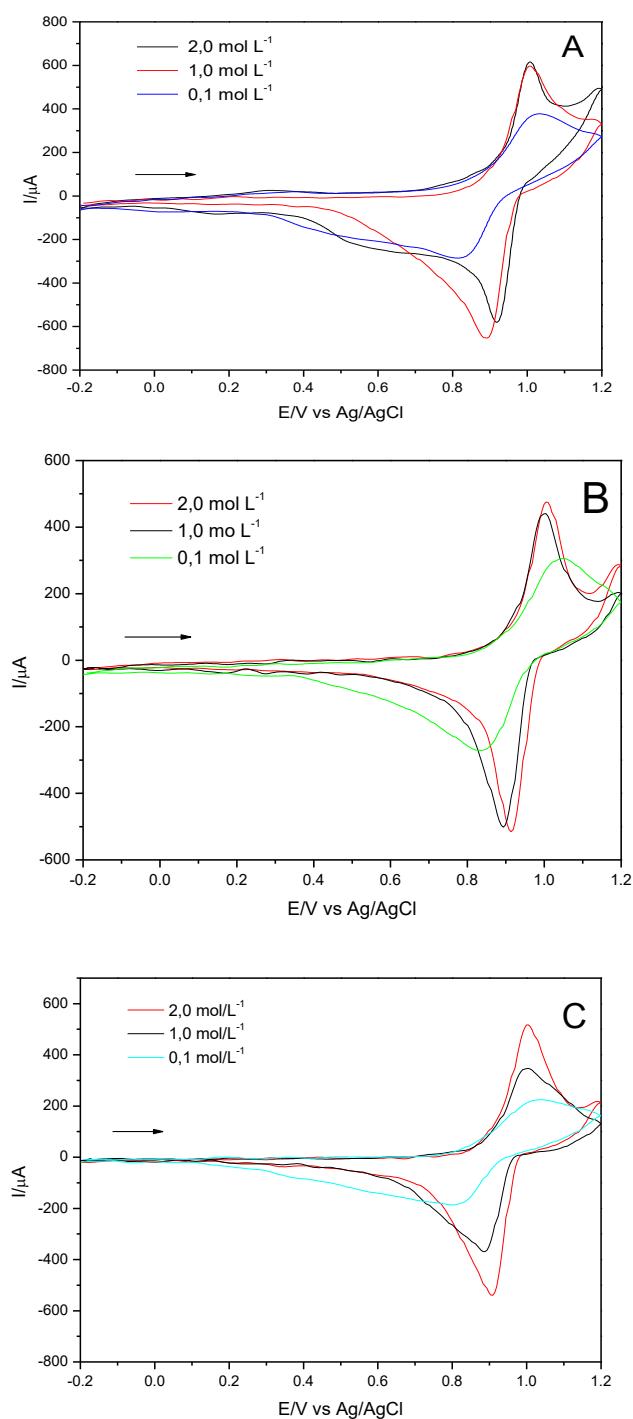
Fonte: Elaboração do próprio autor

Destes estudos está visível que os eletrólitos de suporte, a base de sais de metais alcalinos desempenham um importante papel no comportamento eletroquímico do ZnH. Com o intuito de otimizar cada sistema, o eletrólito de suporte escolhido para os estudos posteriores foi o KCl, por apresentar boa estabilidade química e também uma boa performance voltamétrica, além de apresentar parâmetros eletroquímicos próximo da reversibilidade.

4.2.1.2 Influência das concentrações do eletrólito de suporte

A Figura 19 ilustra os voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com ZnH em diferentes concentrações de KCl ($0,1$ a $2,0\text{ mol L}^{-1}$), observou-se um deslocamento do potencial médio (E°) para regiões mais positivas conforme o aumento da concentração do eletrólito e este deslocamento do E° está diretamente relacionado a mudança da atividade do íon K^+ no processo redox.

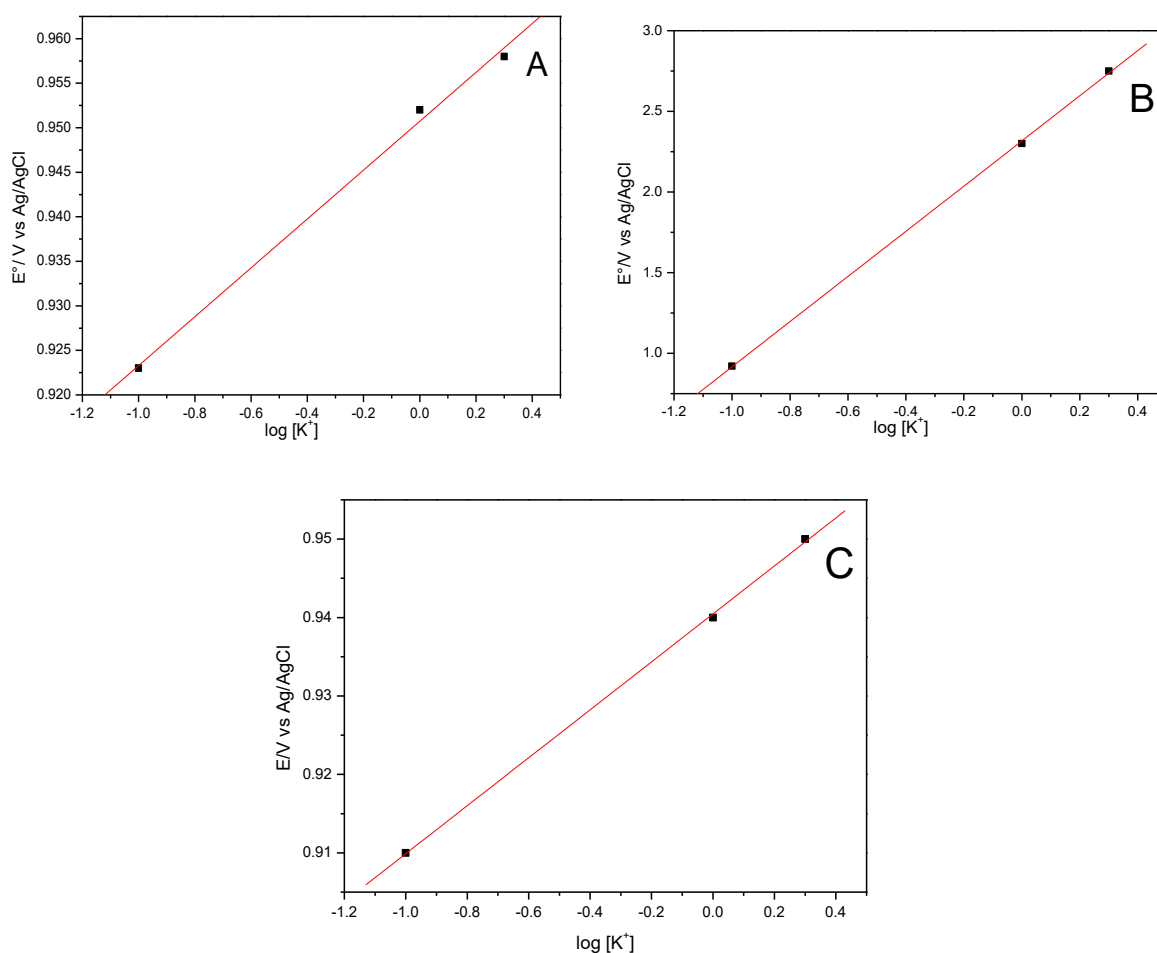
Figura 19- Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: **(A)** ZnH-1; **(B)** ZnH-2 e **(C)** ZnH-3 em diferentes concentrações de KCl ($\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaboração do próprio autor

A Figura 20 ilustra um gráfico do potencial médio ($E^{\circ'}$) em relação ao logaritmo ($\log$) da concentração do eletrólito K^+ , através deste estudo observou-se que para os eletrodos de pasta de grafite modificado com ZnH nos 4 sistemas, houve uma relação linear entre $E^{\circ'}$ e logaritmo de K^+ ($\log K^+$) e a inclinação da reta foi de aproximadamente 30 mV por década de concentração de íons potássio, indicando um processo quase nerstiano envolvendo dois elétrons (DO CARMO et al., 2002).

Figura 20- Potencial médio ($E^{\circ'}$) da pasta de grafite modificada com: **A)** ZnH-1, **B)** ZnH-2 e **C)** ZnH-3 em função de $\log$ da concentração de KCl (0,1 a 2,0 mol L⁻¹).



Fonte: Elaboração do próprio autor

Tabela 6- Parâmetros eletroquímicos do ZnH-1 em diferentes concentrações do eletrólito.

Concentração (mol L ⁻¹)	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	I _{pa} /I _{pc}	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E°'(V)	Δ E _p (V)
2	297	-294	1,00	1,00	0,89	0,94	0,10
1	291	-262	1,11	0,98	0,89	0,93	0,09
0,1	169	-108	1,56	1,01	0,86	0,93	0,15

Fonte: Elaboração do próprio autor

Tabela 7- Parâmetros eletroquímicos do ZnH-2 em diferentes concentrações do eletrólito.

Concentração (mol L ⁻¹)	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	I _{pa} /I _{pc}	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E°'(V)	Δ E _p (V)
2	463	-412	1,12	1,00	0,913	0,95	0,09
1	424	-398	1,06	1,00	0,89	0,94	0,10
0,1	292	-170	1,71	1,04	0,83	0,93	0,21

Fonte: Elaboração do próprio autor

Tabela 8- Parâmetros eletroquímicos do ZnH-3 em diferentes concentrações do

Concentração (mol L ⁻¹)	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	I _{pa} /I _{pc}	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E°'(V)	Δ E _p (V)
2	470	-484	0,97	1,00	0,90	0,95	0,09
1	301	-290	1,03	1,00	0,88	0,94	0,11
0,1	180	-930	1,93	1,02	0,81	0,91	0,20

eletrólito.

Fonte: Elaboração do próprio autor

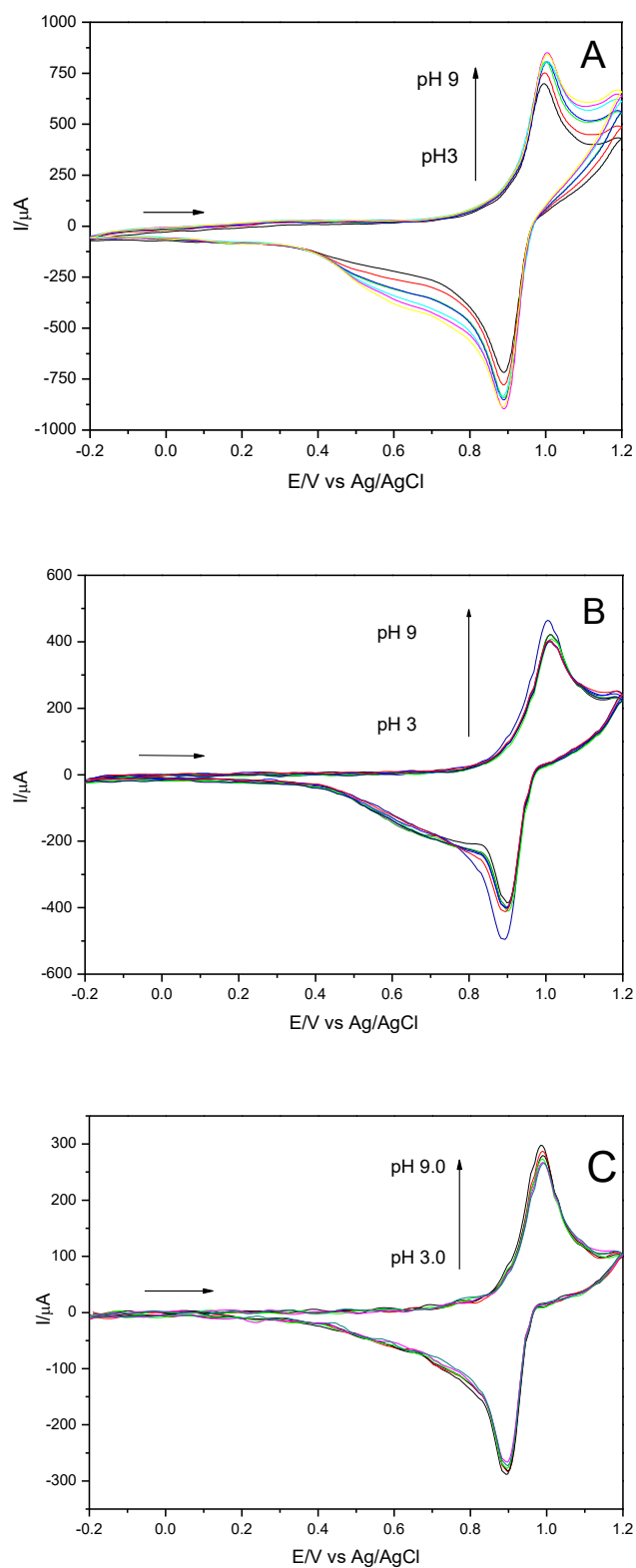
4.2.1.3 Estudo com diferentes concentrações hidrogeniônica para os sistemas ZnH.

Com o intuito de se verificar o efeito da concentração hidrogeniônica no comportamento voltamétrico dos sistemas em análise, realizou-se um estudo de pH em uma escala que variou de 3 a 9.

O estudo da variação da concentração hidrogeniônica, com o eletrodo de pasta de grafite modificado para os sistemas ZnH-1; ZnH-2 e ZnH-3, conforme ilustrado pela Figura 21, mostrou que a intensidade de corrente anódica e catódica aumentam com o aumento do pH, porém o potencial médio (E^o) praticamente se mantem constante. Para os sistemas ZnH-1 e ZnH-2 os voltamogramas exibiram um “shoulder” bem definido próximo a 0,6V na varredura catódica.

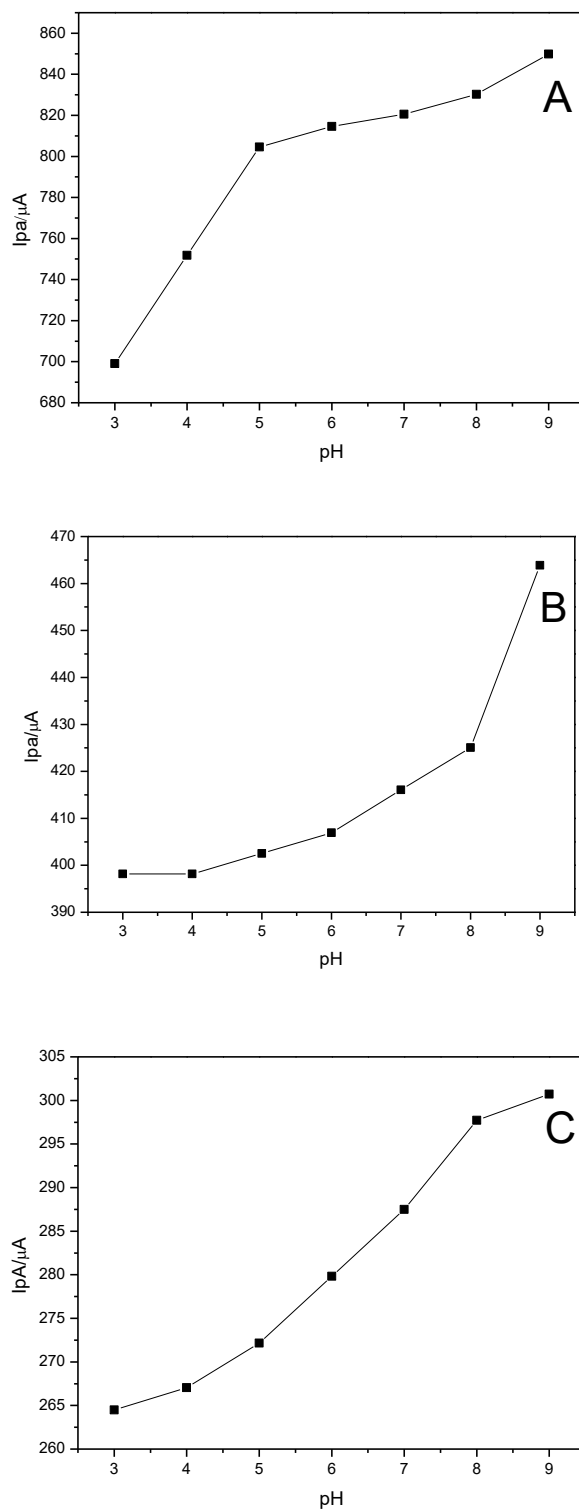
A Figura 22, ilustra os gráficos I_{pa} vs pH comparativamente para os três sistemas. Para uma faixa de pH entre 5 e 8 observou-se para o sistema ZnH-3 (C), um aumento mais acentuado da intensidade de corrente com o aumento de pH. Para pH menor que 5, observou-se para o sistema ZnH-1(A), uma diminuição mais acentuada da intensidade de corrente com a diminuição de pH. Para pH maior que 8, observou-se para o sistema ZnH-2 (B) um aumento mais acentuado da intensidade de corrente com o aumento de pH. Esta claro que de uma maneira geral todos os sistemas mostraram um aumento da intensidade de corrente com o aumento do pH. Este comportamento não esta bem estabelecido, porém pode estar relacionado com a diminuição da força iônica na medida em que o pH aumenta e isso deve facilitar a permeação dos íons na superfície do eletrodo de pasta de grafite modificado, aumentando a intensidade de corrente.

Figura 21- Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com: **(A)** ZnH-1; **(B)** ZnH-2 e **(C)** ZnH-3 em diferentes valores de pH (3 - 9); (20% (m/m); KCl 1,0 mol L⁻¹, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaboração do próprio autor

Figura 22- Dependência da intensidade de corrente anódica em função do pH para os sistemas: **A)** ZnH-1 **B)** ZnH-2 **C)** ZnH-3

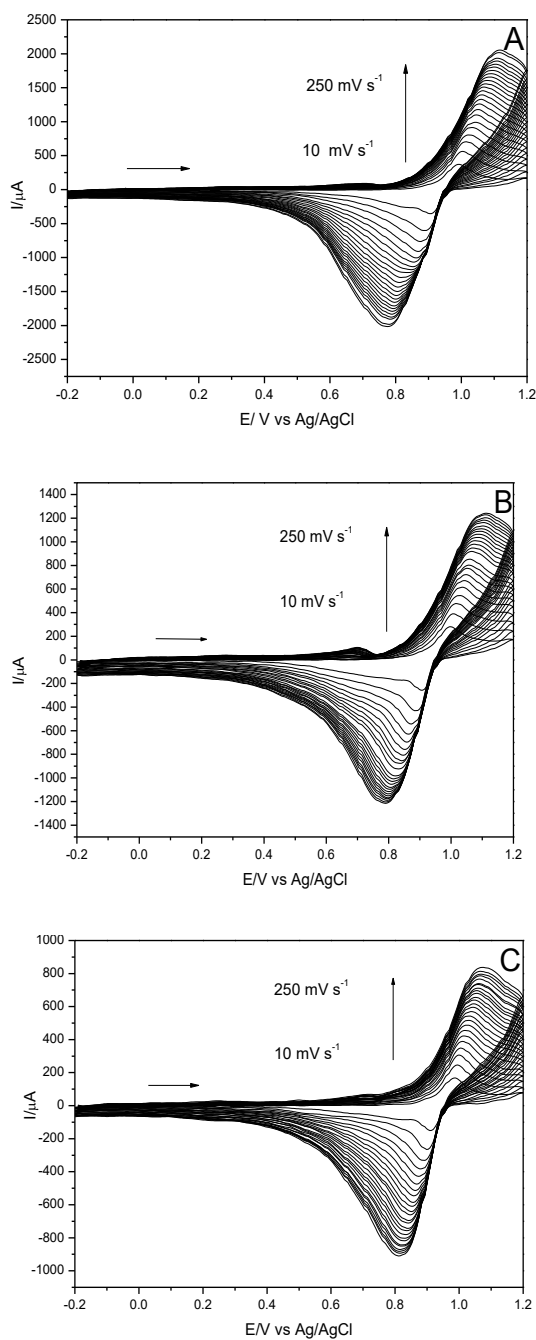


Fonte: Elaboração do próprio autor

4.2.1.4 Influência das velocidades de varredura para os sistemas ZnH.

A Figura 23 ilustra os voltamogramas cíclicos dos sistemas ZnH, em diferentes velocidades de varredura (10 a 250 mV s^{-1}).

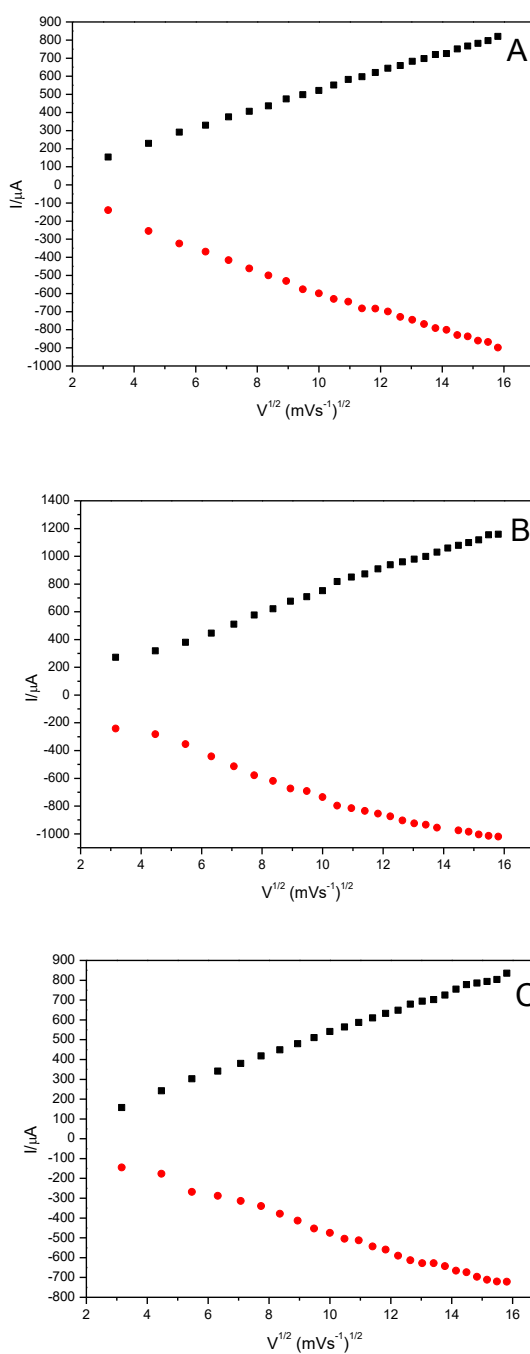
Figura 23- Voltamograma cíclico de (A) ZnH-1; (B) ZnH-2 e (C) ZnH-3 em diferente velocidade de varredura (10 - 250 mV s^{-1})



Fonte: Elaboração do próprio autor

A partir dos voltamogramas, observa-se para os três sistemas uma dependência linear entre a corrente do pico anódico com a raiz quadrada da velocidade de varredura conforme ilustra a Figura 24, o que caracteriza um processo difusional (BARD, 2001).

Figura 24- Dependência da intensidade de corrente dos picos anódicos e catódicos com a raiz quadrada da velocidade de varredura: **(A)** ZnH-1; **(B)** ZnH-2 e **(C)** ZnH-3.



Fonte: Elaboração do próprio autor

Com o intuito de verificar o efeito do tamanho e topologia das nanopartículas na velocidade de transferência de elétrons, calculou-se a constante de transferência eletrônica heterogênea (K_s) por voltametria cíclica aplicando-se a equação de Laviron (Equação 6). A constante K_s depende das características superficiais e contribui para a cinética de transferência de elétrons que ocorre na interface eletrodo/solução eletrólito (BARD et al., 2001)

A Figura 25 mostra os gráficos de Laviron, (BARD et al., 2001). Observou-se que a diferença entre os potenciais de pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}) e o potencial formal ($E_p - E^{0'}$) é dependente da velocidade de varredura. A equação de Laviron pode ser aplicada para altas e baixas velocidades de varredura, $\Delta E_p > 200/n$ mV e $\Delta E_p < 200/n$ mV, respectivamente (POURNAGHI-AZAR et al., 2005).

A partir das expressões derivadas da equação de Laviron, (Equação 6) foi possível determinar o coeficiente de transferência de elétrons (α) - por mensurar a variação dos potenciais de picos anódicos e catódicos em função do logaritmo da velocidade de varredura ($\log V$), bem como estimar a constante de transferência de carga (K_s) (para transferência de elétrons que ocorre entre o eletrodo e a camada superficial).

De acordo com a equação de Laviron ($E_p - E^{0'} = f(\log v)$) e lançando os valores de $E_p - E^{0'}$ vs. $\log v$, obtém-se duas retas com inclinação $2,3RT/(1-\alpha)nF$ para o pico anódico e $-2,3RT/\alpha nF$ para o pico catódico (OJANI; RAOOF; NOROUZI; 2002; LAVIRON, 1979).

$$\log K_s = \alpha \log(1-\alpha) + (1-\alpha) \log \alpha - \log \frac{RT}{nFv} - \alpha nF(1-\alpha) \frac{\Delta E_p}{2,3 RT} \quad \text{Eq. [6]}$$

Onde:

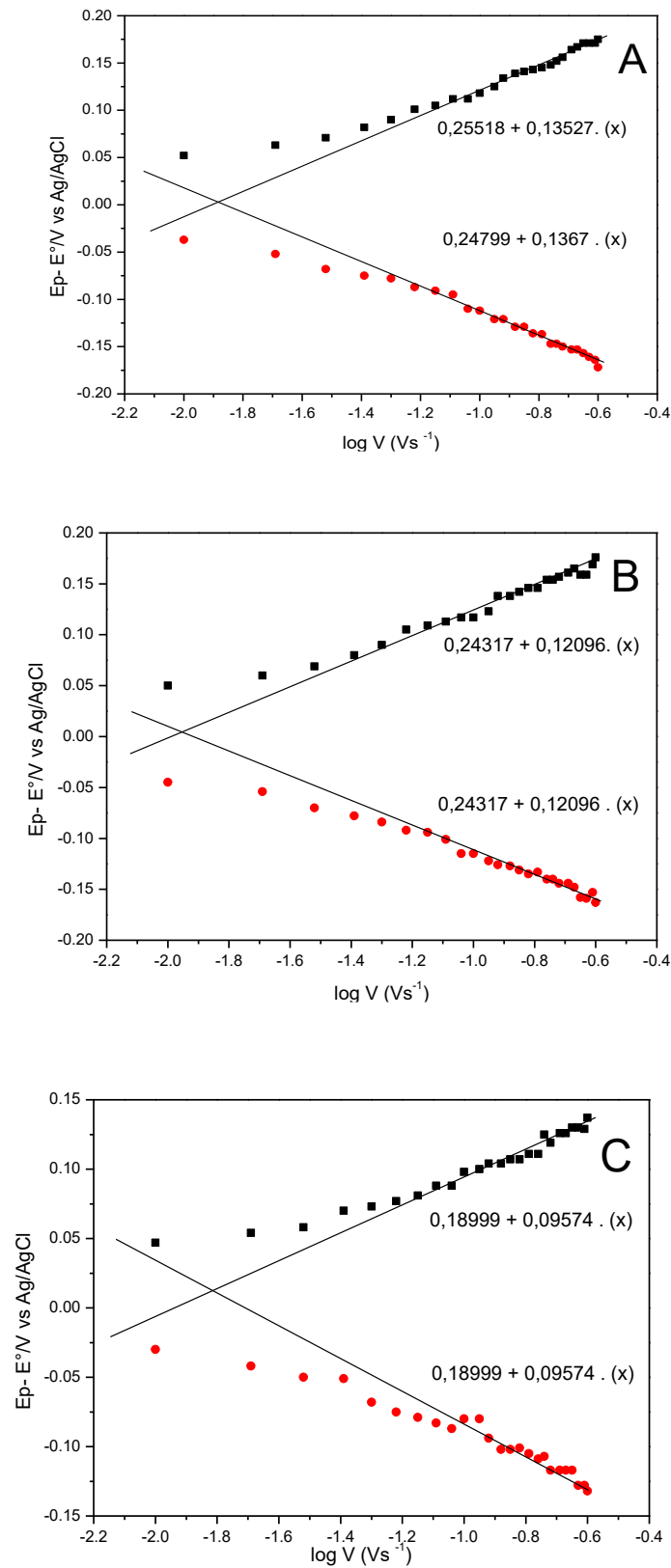
R (Constante universal dos gases perfeitos) = 8,314 J/mol K

F (Constante de Faraday) = 96485 s A/mol

ΔE_p = separação dos picos;

T = 298 K.

Figura 25- Gráficos de Laviron $E_p - E^\circ$ vs $\log v$ para os sistemas: **(A)** ZnH-1 **(B)** ZnH-2 **(C)** ZnH-3



Fonte: Elaboração do próprio autor

Em sistemas ideais o coeficiente de transferência de elétron (α) é 0,5; porém devido á margem de erro, ele pode ser considerado $0,3 \leq \alpha \leq 0,7$ (LAVIRON, 1979).

A Tabela 9 lista os valores de α e K_s encontrados para os três sistemas. Todos apresentaram um coeficiente de transferência de carga (α) bem próximos da faixa considerada ideal, porém o sistema ZnH-3 apresentou um K_s maior que o sistema ZnH-2 e cerca de dez vezes maior que o sistema ZnH-1, sugerindo que a velocidade de transferência de carga na interface do eletrodo é muito mais rápido para este sistema (ZnH-3).

Tabela 9- Valor calculado para α e K_s

Sistemas	α	K_s (s ⁻¹)
ZnH-1	0,783	0,098
ZnH-2	0,755	0,046
ZnH-4	0,691	0,156

Fonte: Elaboração do próprio autor

4.3 APLICAÇÕES ELETROANALÍTICA DAS NANOPARTÍCULAS

As nanopartículas foram testados para a detecção eletrocatalítica de várias substâncias de interesse biológico, sendo que a N-acetilcisteína e o sulfito foram testados com êxito empregando um eletrodo de pasta de grafite contendo ferricianeto de zinco nas condições otimizadas (20% (m/m); KCl 1,0 mol L⁻¹, ν = 20 mV s⁻¹).

As substâncias a serem analisadas foram preparadas em meio aquoso, com concentração de 0,1 mol L⁻¹, e usados previamente a sua preparação.

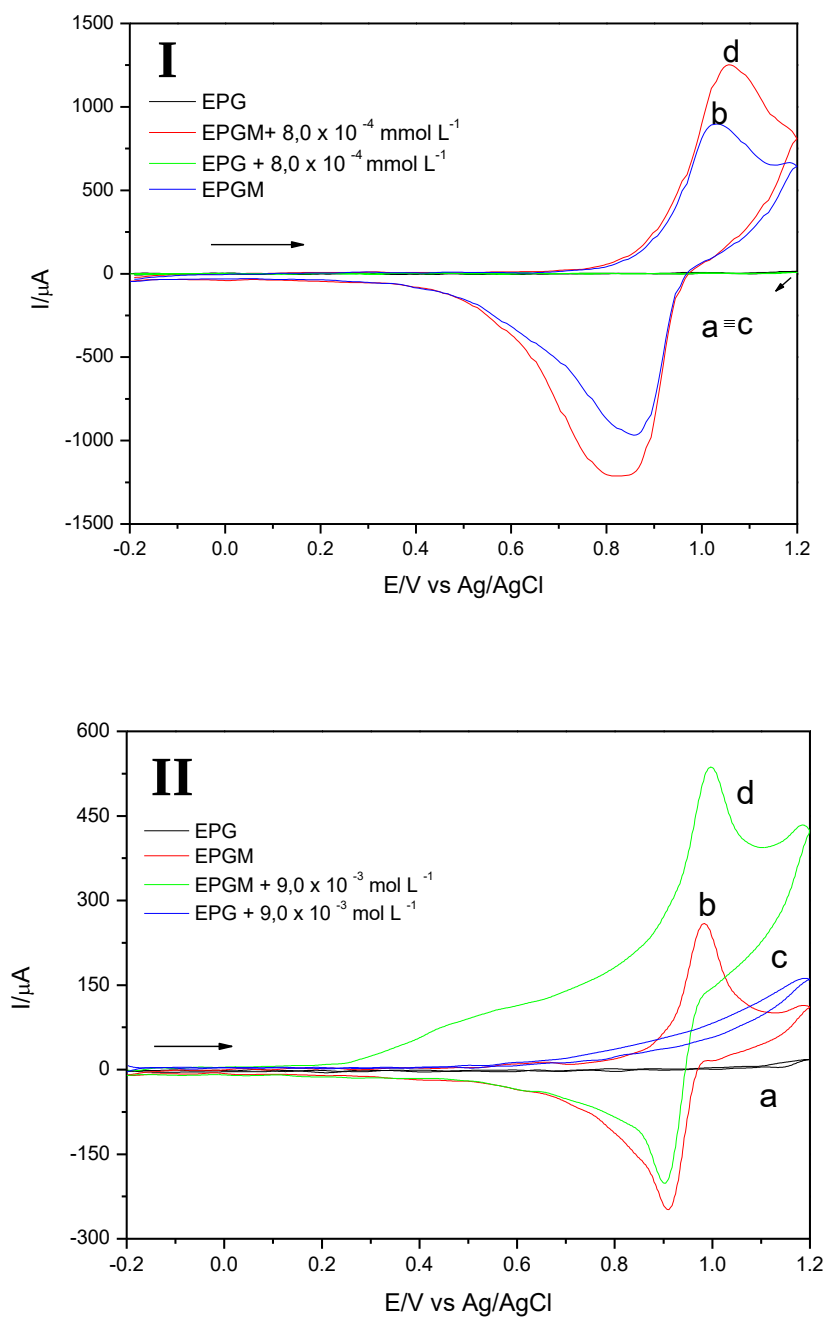
A curva analítica foi adicionada gradualmente diferentes alíquotas de concentrações conhecidas do analito no sistema eletroquímico contendo 20 ml de eletrólito de suporte (KCl 1,0 mol L⁻¹).

4.3.1 Aplicação dos sistemas ZnH-1, ZnH-3 na Eletro-oxidação do Sulfito de Sódio por voltametria cíclica.

A Figura 26 ilustra o comportamento voltamétrico dos dois sistemas que apresentaram atividade eletrocatalítica para a detecção de sulfito, são eles: ZnH-1 (I) e ZnH-3 (II), onde (a) é o eletrodo de pasta de grafite sem modificação, (b) com modificador; (c) pasta de grafite em presença de sulfito e (d) com modificador em presença de sulfito.

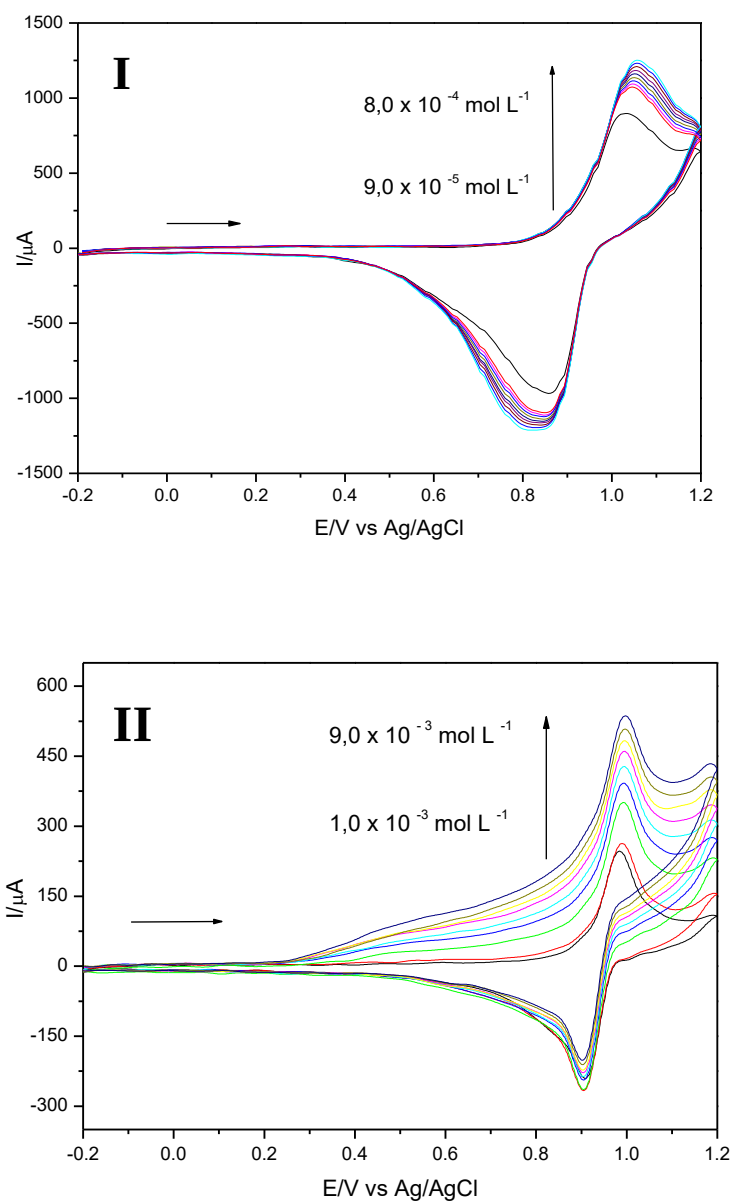
Destes sistemas (a) e (c) não apresentaram qualquer processo redox na janela de potencial estudado (-0,2 a 1,2 V), porém quando adiciona-se quantidade milimolar de sulfito a intensidade da corrente anódica aumenta para somente o eletrodo de pasta de grafite com modificador (d). Este aumento de intensidade da corrente observado para os dois sistemas (d) é proporcional ao aumento da concentração de sulfito. O aumento da intensidade da corrente anódica (Figura 27) ocorre devido a eletro-oxidação do sulfito pelas nanopartículas mediadoras de elétrons. O Fe (III) produzido durante a varredura anódica oxida quimicamente o sulfito, enquanto que o Fe (III) é reduzido a Fe (II), que será novamente oxidado a Fe (III).

Figura 26- Comportamento voltamétrico de: ZnH-1 (I) e ZnH-3 (II) (a) é o eletrodo de pasta de grafite sem modificação (EPG), (b) com modificador (EPGM); (c) pasta de grafite em presença de sulfito e (d) com modificador em presença de sulfito. (20% (m/m); KCl 1,0 mol L⁻¹; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



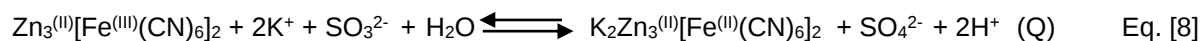
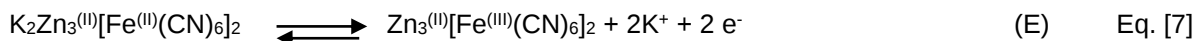
Fonte: Elaboração do próprio autor

Figura 27- Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite com ZnH-1 (I) e ZnH-3 (II) na presença de diferentes concentrações de sulfito (20% (m/m); KCl 1,0 mol L⁻¹; $\nu = 20$ mV s⁻¹).



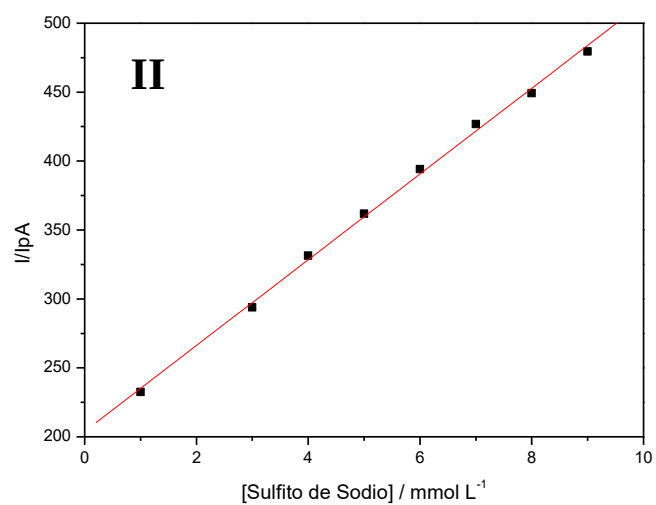
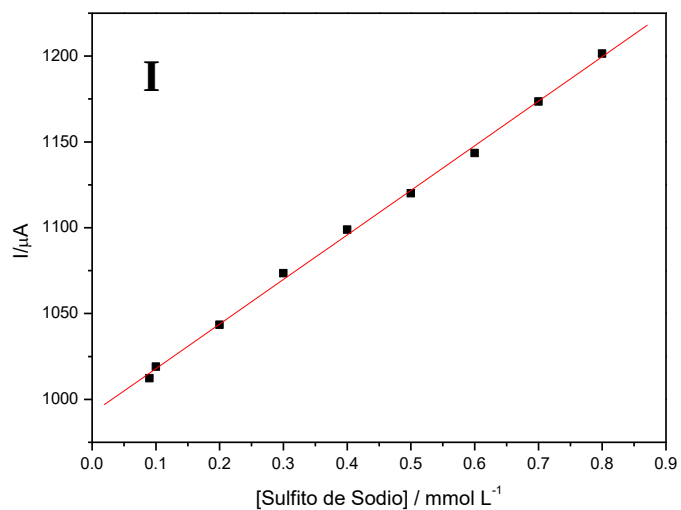
Fonte: Elaboração do próprio autor

A oxidação eletroquímica do Sulfito para os dois sistemas estudado pode ser descrita e apresentadas pelas equações 7 e 8 abaixo:



A Figura 28 ilustra a curva analítica mostrando a corrente anódica em função da concentração de sulfito de sódio para os sistemas ZnH-1(I) e ZnH-3 (II). Para o sistema ZnH-1 encontrou-se um limite de detecção de $3,312 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com um desvio padrão de $\pm 3 \%$ ($n=3$) e uma sensibilidade amperométrica de $0,259 \text{ A/mol L}^{-1}$. Para o sistema ZnH-3 encontrou-se um limite de detecção maior que o sistema ZnH-1 ($3,988 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) com desvio padrão de $\pm 5 \%$ ($n=3$) e sensibilidade amperométrica de $0,031 \text{ A/mol L}^{-1}$. As Tabelas 10 e 11 listam os principais parâmetros analíticos complementares.

Figura 28- Curva analítica obtida para o eletrodo de pasta de grafite modificado com: **(I)** ZnH-1; **(II)** ZnH-3 (20% (m/m); KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s⁻¹).



Fonte: Elaboração do próprio autor

Tabela 10- Principais parâmetros eletroquímicos do eletrodo de pasta de grafite modificada com ZnH-1 para a eletro-oxidação do Sulfito de sódio.

Resposta linear	$9,0 \times 10^{-5}$ a $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
Equação correspondente	$Y(A) = 9,919 \times 10^{-4} + 0,259 [\text{Sulfito de Sódio}]$
Coeficiente de correlação de	$r = 0,999$
Limite de detecção (LD)	$3,312 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$
Sensibilidade amperométrica	$0,259 \text{ A/mol L}^{-1}$

Fonte: Elaboração do próprio autor

Tabela 11- Principais parâmetros eletroquímicos do eletrodo de pasta de grafite modificada com ZnH-3 para a eletro-oxidação do Sulfito de sódio

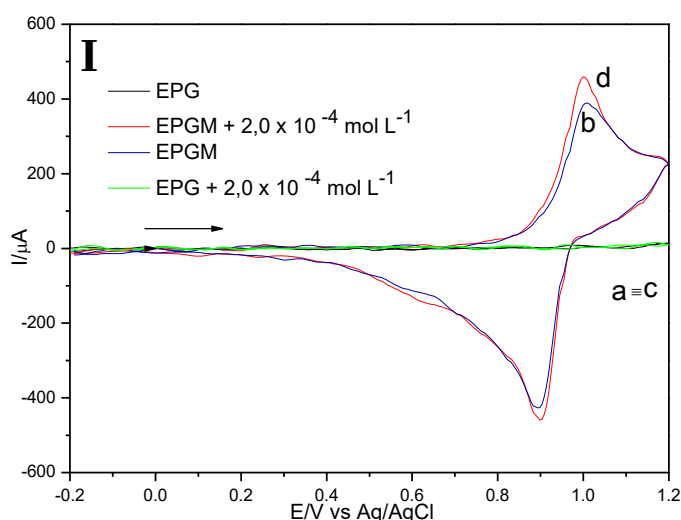
Resposta linear	$1,0 \times 10^{-3}$ a $9,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
Equação correspondente	$Y(A) = 2,040 \times 10^{-4} + 0,031$ [Sulfito de sódio]
Coeficiente de correlação de	$r = 0,998$
Limite de detecção (LD)	$3,988 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
Sensibilidade amperométrica	$0,031 \text{ A/mol L}^{-1}$

Fonte: Elaboração do próprio autor

4.3.2 Aplicação dos sistemas ZnH-2 na eletro-oxidação da N- acetilcisteína por voltametria cíclica

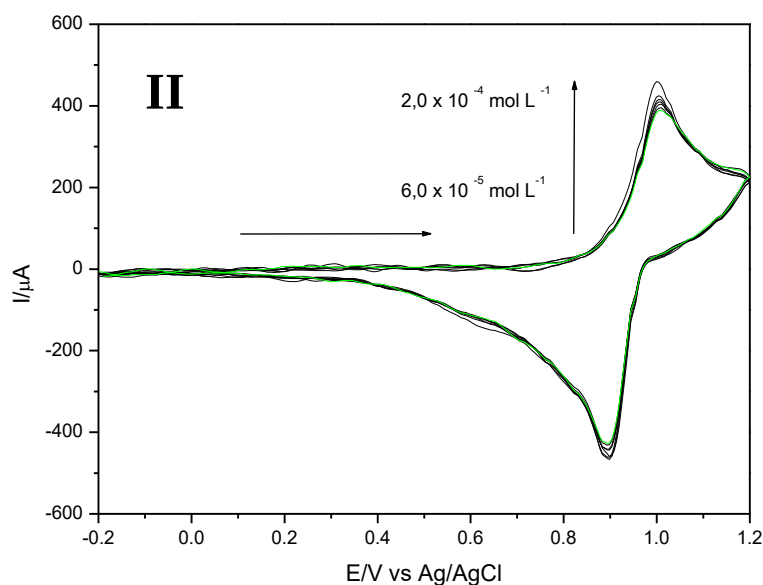
A Figura 29 ilustra o comportamento voltamétrico do sistema ZnH-2 **(I)** que apresentou sensibilidade para a detecção da N-acetilcisteína onde (a) é o eletrodo de pasta de grafite sem modificação, (b) com modificador; (c) pasta de grafite em presença de N-acetilcisteína e (d) com modificador em presença de N-acetilcisteína. Deste sistema (a) e (c) não apresentaram qualquer processo redox na janela de potencial estudado (-0,2 a 1,2 V), porém quando adiciona-se quantidade milimolar de N-acetilcisteína a intensidade da corrente anódica aumenta para somente o eletrodo de pasta de grafite com modificador (d). Este aumento de intensidade da corrente observado para os dois sistemas (d) é proporcional ao aumento da concentração de N-acetilcisteína. O aumento da intensidade da corrente anódica (Figura 30) ocorre devido a eletro-oxidação da N-acetilcisteína pelas nanopartículas mediadoras de elétrons. O Fe III produzido durante a varredura anódica oxida quimicamente a N-acetilcisteína, enquanto que o Fe (III) é reduzido a Fe (II), que será novamente oxidado eletroquimicamente a Fe (III).

Figura 29- Comportamento voltamétrico de: ZnH-2 **(I)** (a) é o eletrodo de pasta de grafite sem modificação (EPG), (b) com modificador (EPGM); (c) pasta de grafite em presença de sulfito e (d) com modificador em presença de sulfito. (20% (m/m); KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



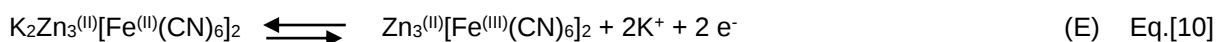
Fonte: Elaboração do próprio autor

Figura 30- Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite com ZnH-2 (**II**) na presença de diferentes concentrações de sulfito (20% (m/m); KCl 1,0 mol L⁻¹; v = 20 mV s⁻¹).



Fonte: Elaboração do próprio autor

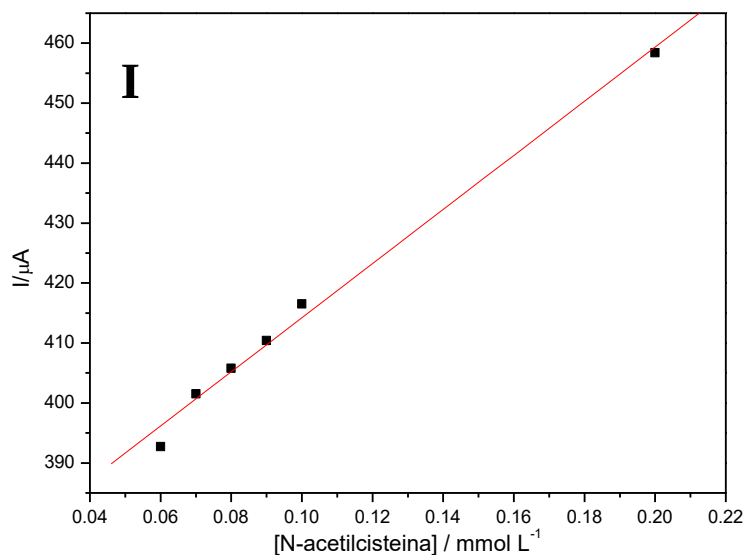
A oxidação eletroquímica da N-acetilcisteína para o sistema estudado pode ser descrita e apresentadas pelas equações 10 e 11 abaixo:



Onde NACySH = N-acetilcisteína e NACySSCy = N-acetilcistina.

A Figura 31 ilustra a curva analítica mostrando a corrente anódica em função da concentração de N-acetilcisteína para os sistemas ZnH-2 (**I**). Para o sistema ZnH-2 encontrou-se um limite de detecção de $1,474 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com um desvio padrão de $\pm 3 \%$ (n=3) e uma sensibilidade amperométrica de $0,451 \text{ A/mol L}^{-1}$. A Tabela 12 lista os principais parâmetros analíticos complementares.

Figura 31- Curva analítica obtida para o eletrodo de pasta de grafite modificado com: **(I)** ZnH-2; (20% (m/m); KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaboração do próprio autor

Tabela 12- Principais parâmetros eletroquímicos do eletrodo de pasta de grafite modificada com ZnH-2 para a eletro-oxidação da N-acetilcisteína.

Resposta linear	$6,0 \times 10^{-5} \text{ a } 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
Equação correspondente	$Y(A) = 3,691 \times 10^{-4} + 0,451 [\text{N-acetilcisteína}]$
Coeficiente de correlação de	$r = 0,996$
Limite de detecção (LD)	$1,474 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$
Sensibilidade amperométrica	$0,451 \text{ A/mol L}^{-1}$

Fonte: Elaboração do próprio autor

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nos estudos de caracterização permitiram concluir que as sínteses do Hexacianoferrato (III) de Zinco foram realizadas com sucesso.

Através das caracterizações efetuadas observou-se que a síntese, das nanopartículas de Hexacianoferrato (III) de Zinco foram conduzidas com sucesso e que a formamida tem um papel importante no controle da morfologia, das características de superfície e nas propriedades eletrocatalíticas das nanopartículas formadas.

O comportamento voltamétrico das nanopartículas de ZnH em diferentes proporções (água/formamida) apresentaram um par redox bem definido, atribuídos ao processo $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6 / \text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ em presença de Zn^{2+} .

Dois sistemas foram sensíveis a concentrações de Sulfito um com limite de detecção de $3,312 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, com um desvio padrão de $\pm 3 \%$ ($n=3$) e uma sensibilidade amperométrica de $0,259 \text{ A/ mol L}^{-1}$ ($R = 0,999$) para o ZnH-1 e um limite de detecção de $3,988 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, com um desvio padrão de $\pm 5 \%$ ($n=3$) e uma sensibilidade amperométrica de $0,031 \text{ A/ mol L}^{-1}$ ($R = 0,998$) para o ZnH-3. Somente o eletrodo modificado com a pasta de grafite contendo ZnH-2 foi sensível a diferentes concentrações de N-acetilcisteína com um limite de detecção de $1,474 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, um desvio padrão de $\pm 3 \%$ ($n=3$) e uma sensibilidade amperométrica de $0,451 \text{ A/ mol L}^{-1}$ ($R = 0,996$).

Os eletrodos de pasta de grafite modificado com ZnH, podem ser indicados para detecção eletrocatalítica de Sulfito e N-aceticisteína. Desta forma, as nanopartículas de Hexacianoferrato (III) de Zinco são potenciais candidatos na confecção de sensores eletroquímicos para determinação de piridoxina em amostras reais.

REFERÊNCIAS

- AL-DBASS.; ABEER M. N-Acetylcysteine Reduces the Neurotoxic Effects of propionic acid in rat pups. **Journal Of King Saud University - Science**, Riyadh, v. 26, n. 4, p. 254-260, out. 2014.
- ALLEN, G. C.; HUSH, N. S. Intervalence-transfer absorption. part 1. qualitative evidence for intervalence-transfer absorption in inorganic systems in solution and in the solid state . **Progress in Inorganic Chemistry**, Hoboken, v. 8, n. 8, p. 357-389, 1967.
- ARTS, J. H.; et al. A critical evaluation of existing concepts for the group nanomaterials. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, Maryland Heights, v. 70, n. 2, p. 492–506, 2014.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5. ed. Bookman: Oxford University, 2001. p. 564.
- BAIN, G. Integrating sphere diffuse reflectance technology for use with UV-visible spectrophotometry. Madsin: Thermo Fisher Scientific,, 2007
- BARD, A. L; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and Applications**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1980. p. 226-300.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. New York: John Wiley & Sons, 2001. p. 864.
- BOOPATHI, S.; KUMAR, S. S.; JOSEPH, J.; PHANI, K. L. Selective deposition of zinc hexacyanoferrate on the metal impurity sites of a SWCNT/glassy carbon electrode. **Electrochemistry Communications**, Philadelphia, v. 13, n. 2, p. 294–297, 2011.
- CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. São Paulo: LTC, 2008. p. 705.
- CASANOVA, M. C. R. **Síntese, caracterização e estudo da estabilidade de nanopartículas metálicas estabilizadas com polieletrólitos e tióis**. 2010. 87 f. Dissertação (Mestrado)- Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- CLOUGH, S. R. **Encyclopedia of Toxicology: sulfito de sódio**. 2. ed. Westford: [s.n], 2014. p. 341-343.
- CLOUGH, S. R. Cysteine, N-Acetyl-L.In: **ENCYCLOPEDIA of toxicology**. 2. ed. Westford: [s.n.], 2005. p. 716-718.
- CLYDE, O. R. R. **Particulate technology**. New York: The Macmillan Company, 1966. p. 562.

CUMBA, L. R. **Preparação e aplicação eletroanalítica de complexos metálicos formados a partir de titânio (IV) e ácido fosfórico seguindo uma nova rota de síntese**. 2012. 112 f. Dissertação (Mestrado)- Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista- UNESP, Ilha Solteira, 2012.

DAVID, K.; GOSSER, J. **Cyclic voltammetry**: simulation and analysis of reaction mechanisms. New York: [s.n.], 1993. p.154.

DELONGCHAMP, D. M.; HAMMOND, P. T. High-contrast electrochromism and controllable dissolution of assembled Prussian blue/polymer nanocomposites. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v. 14. n. 3, p. 224-232, 2004.

DO CARMO, D. R.; SILVA, R. M.; STRADIOTTO, N. R. Estudo eletroquímico de $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ em eletrodo de pasta de grafite. **Eclética Química**, São Paulo, v. 27, p. 197-210, 2002.

DUNCAN, T. V.; Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors. **Journal Of Colloid And Interface Science**, Maryland Heights, v. 363, n. 1, p. 1-24, jul. 2011.

DURAN, N.; DE MORAIS, P. C.; MATTOSO, L. H. C. **Nanotecnologia-introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. **Embrapa Instrumentação**. São Paulo: [s.n.], 2006. p. 208.

FREIRE, A. I.; ALVES, A. W. **Using vibrational and electronic spectroscopies to investigate different complexes in the formamide/nickel chloride system**. [S.l.: s.n.], 2012. v. 89, p. 259–263.

GABRIEL JUNIOR, S. **Preparação, caracterização e aplicações eletroanalíticas de silsesquioxanos e dendrímeros modificados suportados na superfície da sílica gel**. 2010. Dissertação (Mestrado)– Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho- UNESP, Ilha Solteira, 2010.

GAO, Z. N.; ZHANG, J.; LIU, W. Y. Electrocatalytic oxidation of N-acetyl-L-cysteine by acetylferrocene at glassy carbon electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Moscow, v. 580, n. 1, p. 9-16, 2005.

GOFFER, Z. **Archaeological chemistry**: a sourcebook on the applications of chemistry to archaeology. New York: Wiley, 1980. p. 376.

GOSSER JUNIOR, D. K. **Cyclic voltammetry**: simulation and analysis of reaction mechanisms. New York: [s.n.], 1993. p. 153.

GUPTA, V. K; JAIN, R.; RADHAPYARI, K.; JADON, N.; AGARWAL, S. Voltammetric techniques for the assay of pharmaceuticals: a review **Analytical Biochemistry**, Philadelphia, , v. 408, n. 15, p. 179-196, 2011.

HARADA, D.; NAITO, S.; KAWAUCHI, Y.; ISHIKAWA, K.; KOSHITANI, O.; HIRAOKA, I.; OTAGIR, M. Determination of reduced, protein-unbound, and total concentrations of n-acetyl-L-cysteine and l-cysteine in rat plasma by postcolumn ligand substitution highperformance liquid chromatography. **Analytical Biochemistry**, Philadelphia, v. 290, n. 2, p. 251–259, 2001.

HELI, H.; MAJDI, S.; SATTARAHMADY, N. Ultrasensitive sensing of N-acetyl-l-cysteine using an electrocatalytic transducer of nanoparticles of iron(III) oxide core–cobalt hexacyanoferrate shell. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Irã, v. 145, n.1, p. 185-193, March 2010.

HERNÁNDEZ, J. R.; REGUERA, E.; LIMA, E.; BALMASEDA, J.; GARCÍA, R.M.; MADEIRA, H. Y. An atypical coordination in hexacyanometallates: Structure and properties of hexagonal zinc phases. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, México, v. 68, n. 9, p.1630–1642, 2007.

HUSH, N. S.; Intervalence-transfer Absorption. Part 2. Theoretical Considerations and Spectroscopic Data. **Progress in Inorganic Chemistry**, Massachusetts, v. 8, n. 2, p. 391, 1967.

ISAAC, A. et al. Electroanalytical methods for the determination of sulfite in food and beverages. **Trends in Analytical Chemistry**, England, v. 25, n. 6, p. 589-598, 2006.

JASSAL, V.; SHANKER, U.; KAITH, B.S.; SHANKAR, S. Green synthesis of potassium zinc hexacyanoferrate nanocubes and their potential application in photocatalytic degradation of organic dyes. **Chemical Sciences Article Repository**, India, v. 5, n. 5, p. 26141-26149, 2015.

JAMES, J; GOMATHI, H; RAO, G. P. Modification of carbon electrodes with zinc hexacyanoferrate. **Journal of electroanalytical chemistry**, India, v. 431, n. 2, p. 231–235, 1997.

JAYASRI, D; NARAYANAN, S. S. Electrocatalytic oxidation and amperometric determination of BHA at graphite–wax composite electrode with silver hexacyanoferrate as electrocatalyst. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Amsterdam, v. 119, n. 1, p. 135–142, 2006 .

KANGO, S.; KALIA, S.; CELLIB, A.; NJUGUNAD, J.; HABIBIE, Y.; KUMAR, R. Surface Modification of Inorganic Nanoparticles for Development of Organic–Inorganic Nanocomposites- A review. **Progress in Polymer Science**, India, v. 38, n. 8, p. 1232– 1261, 2013.

KLABUNDE.; KENNETH, J. (ed.). **Nanoscale materials in chemistry**. Chichester: John Wiley & Sons, 2005. p. 471.

KLUNG, P. H.; ALEXANDER, E. L. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. 2. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 1974. p. 992.

KUSMIEREK, K.; BALD, E. Determination of n-acetylcysteine and thioglycolic acid in human urine. **Chromatographia**, Heidelberg, v. 67, n. 1, p. 23-29, 2008.

LAVIRON, E. General expression: Of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, France, v. 101, n.1, p. 19-28, 1979.

LEES, A. J.; STRAUGHAN, B. P.; GARDINER, D. J. An NMR and IR study of ion-formamide interactions. **Journal of Molecular Structure**, Amsterdam, v. 54, n. 57, pp.37-47, 1979.

LEITE, F. **Validação em análise química**. Campinas: Átomo, 1996. p. 168.

MACHADO, R. M. D; TOLEDO, M. C. F. Sulphites in Foods. **Brazilian Journal Food Technology**, Campina,, v. 9, n. 4, p. 265-275, 2006.

MAJIDI, M. R. et al. Electrochemical Characteristics of a Copper Hexacyanoferrate (CuHCNF) Modified Composite Carbon Electrode and Its Application Toward Sulfite Oxidation. **Journal of the Chinese Chemical Society**, Beijing, v. 57, n. 3A, p. 391-398, 2010.

MAKOWSKI, O. et al. Electrochemical identity of copper hexacyanoferrate in the solid-state: evidence for the presence and redox activity of both iron and copper ionic sites. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 532, n. 1-2, p. 157-164, 2002.

MARKOVICH, I.; MANDLER, I. The effect of an alkylsilane monolayer on an indium-tin oxide surface on the electrochemistry of hexacyanoferrate. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Israel, v. 484, n. 2, p. 194–202, 2000.

MATSUMOTO, F. M.; TEMPERINI, M. L. A.; TOMA, H. E. Electrochemical and spectroscopic investigation of prussian blue modified electrodes containing isonicotinamide. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 38, n. 3, p. 385-39,1994.

MATTOS, I. L.; GORTON, L. Filmes de metal-hexacianoferrato: uma ferramenta em química analítica. **Química Nova**, São Carlos, v. 24, n. 2, p. 200, 2001.

MINH, N. V.; PHU, P.K.; YANG, I. S.; Nano-Sized Particles of Prussian Blue Analogue $K_xCo_y[Fe(CN)_6]$ and $K_xNi_y[Fe(CN)_6]$: Synthesis and Their Properties. **Journal of the Korean Physical Society**, Vietnam, v. 53, n. 6, p. 3559-3562, December 2008.

MORTIMER, R. J. Electrochromic materials. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 26, n. 3, p. 147-156, 1997.

MURRIETA-PAZOS, I; GALET, L; ROLLAND, C; SCHER, J; GAIANI, C. Interest of energy dispersive X-ray microanalysis to characterize the surface composition of milk powder particles Original. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, France, v. 111, n. 8, p. 242-251, 2013.

NARAYANAN, S. S.; SCHOLZ, F. A Comparative study of the electrocatalytic activities of some metal hexacyanoferrates for the oxidation of hidrazine. **Electroanalysis**, New York, v. 11, n. 7, p. 465-469, 1999.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION- ISO. **TS 27687**: nanotechnologies: terminology and definitions for nano-objects -nanoparticle, nanofibre and nanoplate, Londres: [s.n.], 2008. p. SO/TS 27687,

NAKAMOTO, K. **Infrared And Raman Spectra of Inorganic and Coordination Complexes**. New York: A Wiley-Interscience publication, 1986. p.471.

NEFF, V. D.; ITAYA, K.; UCHIDA, I. Eletrochemistry of polynuclear transition metal cyanides: Prussian blue and its analogues. **Account of Chemical Research**, Washington, v. 19, n. 6, p. 162–168, 1986.

OJANI, R; RAOOF, J. B; ALINEZHAD, A. Catalytic oxidation of sulfite for ferrocenemonocarboxylic acid at the glassy carbon electrode - application to the catalytic determination of sulfite in the real sample. **Electroanalysis**, Irã, v. 14, n. 17, p. 1197-1202, 2002.

OJANI, R; RAOOF, J. B; NOROUZI, B. Cu(II) Hexacyanoferrate(III) Modified Carbon Paste Electrode; Application for Electrocatalytic Detection of Nitrite. **Electroanalysis**, Irã, v. 20, n. 18, p.1996-2002, 2008.

PAWAR, A.V; PATIL, A.V. Dielectric and thermodynamic properties in a binary mixture of dimethylene chloride with formamide. **Journal of Molecular Liquids**, India, v. 206, p. 239–243, 2015.

PEREIRA, A. C; SANTOS, A. S; KUBOTA, L. T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 6, p. 1012-1021, 2002.

PERRIER, M.; KENOUCHE, S.; LONG, J.; THANGAVEL, K.; LARIONOVA, J.; GOZE-BAC, C.; LASCIALFARI, A.; MARIANI, M.; BARIL, N.; GUÉRIN, C.; DONNADIEU, B.; TRIFONOV, A.; GUARI, Y. Investigation on NMR relaxivity of nano-sized cyano-bridged coordination polymers. **Inorganic Chemistry** Washington, v. 52, p. 13402–13414, 2013.

PIPI, A. R. F. **Propriedades Analíticas de materiais a base de sílica e óxido de titânio modificados**. 2010. 110 f. Dissertação (Mestrado em Ciências de Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho- UNESP, Ilha Solteira, 2010.

POURNAGHI-AZAR, M. H.; NAHALPARVARI, H. Preparatio and characterization of electrochemical and electrocatalytic behavior of a zinc pentacyanonitrosylferrate film-modified glassy carbon electrode. **Journal of electroanalytical Chemistry**, Amsterdam v. 583, n. 2, p. 307-317, 2005.,

RAOOF, J. B.; OJANI, R.; KARIMI-MALEH, H. Electrocatalytic determination of sulfite at the surface of a new ferrocene derivative-modified carbon paste electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, Serbia, v. 2, n. 3, p. 257-269, 2007.

REGUERA, E.; MARÍN, E.; CALDERÓN, A.; HERNÁNDEZ, A. R. Photo-induced charge transfer in prussian blue analogues as detected by photoacoustic spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, México, v. 68, p.191–197, 2007

RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

ROBIN, M. B.; DAY, P. Mixed Valence Chemistry: A Survey and Classification. *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, England, v. 10, p. 247-422, 1967.

ROCHA, R. C.; TOMA, H. E. Transferência de elétrons em sistemas inorgânicos de valência mista. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 4, p. 624-638, 2002.

SHEHA, R. R. Synthesis and characterization of magnetic hexacyanoferrate (II) polymeric nanocomposite for separation of cesium from radioactive waste solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, Egyptian ,v. 388, n. 1, p. 21–30, 2012.

SIGMA-ALDRICH CORPORATION. **Sodium sulfite**. St. Louis: Germany, 2012. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com>>. Acesso em: 2 mar 2015.

SILVESTRINI, D. R. **Preparação e aplicações eletroanalíticas de nanopartículas de pentaciano metais de transição**. 2012. 101 f. (Dissertação)- Faculdade de Engenharia, Universidade estadual Paulista- UNESP, 2012.

SKOOG, A. D.; HOLLER, F. J; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. p. 421-425.

SOUZA, M. F. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. **Química Nova**, São Carlos, v. 20, n. 2, p. 191-195, 1997.

SUAREZ, W. T; JÚNIOR, L. H. M; FATIBELLO-FILHO, O. Voltammetric determination of N-acetylcysteine using a carbon paste electrode modified with copper(II) hexacyanoferrate(III). **Microchemical Journal**, Amsterdam, v. 82, n. 2, p. 163-167, 2006.

TACCONI, N. R.; RAJESHWAR, K. Metal Hexacyanoferrates: Electrosynthesis, in situ characterization, and applications. **Chemistry Material**, Argentina, v. 15, n. 16, p. 3046–3062, 2003.

VOGEL, A. I. **Análise química quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos- LTC, 2005. p. 256.

VO, V. N. V. et al. A new route for obtaining prussian blue nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 107, n. 1, p. 6-8, 2008.

WOOD, D. L.; RABINOVICH, E. M. Study of alkoxide silica gels by infrared spectroscopy. **Journal of Applied Spectroscopy**, New York, v. 43, n. 2, p. 263-267, 1989.

WYSARD, J. S.; DA SILVA, G. R. C; ALVES, W. A.; MACHADO, P. S. Estudo teórico do complexo [Al(formamida)₅]³⁺. **Rio de Janeiro**: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

XU, F.; YU, J. et al. Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review. **USDA Agricultural Research Service – Lincoln**, Nebraska, v.104, p. 801-809, 2013.

YASSIN, A.; JEILANI, et al. Free radical routes for prebiotic formation of DNA nucleobases from formamide. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, . v.15, n. 48, p. 21084-21093, 2013.

YEO, M. K; NAM, D. H. Influence of different types of nanomaterials on their bioaccumulation in a paddy microcosm: **A comparison of TiO₂ nanoparticles and nanotubes**, Korea, v. 178, p. 166-172, 2013.