



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

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO ELETROANALÍTICA DE COMPLEXOS
METÁLICOS FORMADOS A PARTIR DE TITÂNIO (IV) E ÁCIDO
FOSFÓRICO SEGUINDO UMA NOVA ROTA DE SÍNTESE**

LOANDA RAQUEL CUMBA

Orientador: Prof. Dr. DEVANEY RIBEIRO DO CARMO

Ilha Solteira – SP

Fevereiro / 2012



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

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO ELETROANALÍTICA DE COMPLEXOS
METÁLICOS FORMADOS A PARTIR DE TITÂNIO (IV) E ÁCIDO
FOSFÓRICO SEGUINDO UMA NOVA ROTA DE SÍNTESE**

LOANDA RAQUEL CUMBA

Orientada

Prof. Dr. DEVANEY RIBEIRO DO CARMO

Orientador

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

Ilha Solteira - SP

Fevereiro / 2012

FICHA CATALOGRÁFICA

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

C969p Cumba, Loanda Raquel.
Preparação e aplicação eletroanalítica de complexos metálicos formados a partir de titânio (IV) e ácido fosfórico seguindo uma nova rota de síntese / Loanda Raquel Cumba.
-- Ilha Solteira : [s.n.], 2012.
110 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química de Materiais, 2012

Orientador: Devaney Ribeiro do Carmo
Inclui bibliografia

1. Titânio. 2. Titânio fosfatado. 3. Voltametria. 4. Voltametria cíclica. 5. Eletrodos. 6. Eletrodos quimicamente modificados. 7. Eletrocatalise. 8. Hexacianoferrato.

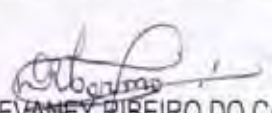
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

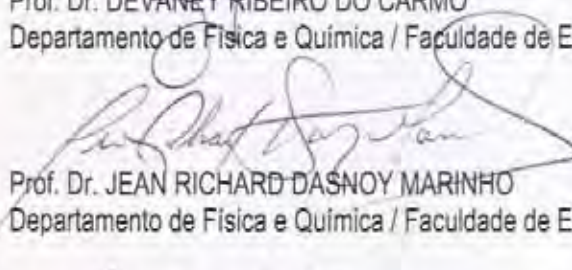
TÍTULO: Preparação e aplicação eletroanalítica de complexos metálicos formados a partir de Titânio (IV) e Ácido Fosfórico seguindo uma nova rota de síntese

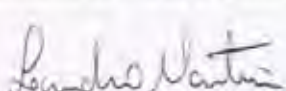
AUTORA: LOANDA RAQUEL CUMBA

ORIENTADOR: Prof. Dr. DEVANEY RIBEIRO DO CARMO

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais ,
Área: QUÍMICA DOS MATERIAIS, pela Comissão Examinadora:


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


Prof. Dr. JEAN RICHARD-DASNOY MARINHO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. LEANDRO MARTINS
Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química de Araraquara

Data da realização: 28 de fevereiro de 2012.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Vera e Cirineu, que com todo amor, carinho, dedicação, empenho e incentivo, me ensinaram a valorizar cada momento em minha vida.

Aos meus irmãos Rúbia, Silvia e Arthur pelo apoio, pelo ombro amigo, pelo amor e por todos os momentos juntos que a vida nos proporcionou.

Aos meus sobrinhos João Vitor e Arthur Augusto, por existirem e fazerem a minha vida muito mais feliz.

Aos meus cunhados Marcelo e Valéria pela amizade e confiança.

A minha Vó Cida que lá do infinito me guia com a luz de seus olhos e o brilho de sua alma e tenho certeza que de onde estiver olha por mim.

Ao meu namorado Felipe pelo amor, apoio, paciência, amizade, por ter entrado em minha vida, por me fazer muito feliz.

Mães “Vera e Rúbia”, não importa o tempo ou a distância que separa um filho de uma mãe, mas sim o amor e o respeito que são carregados no coração.

Amo Vocês!

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela minha vida, saúde, estando comigo em todos os momentos, me protegendo, abençoando, dando-me paz quando precisava e forças para continuar minha caminhada.

Ao meu orientador Prof. Dr. Devaney Ribeiro do Carmo pela orientação, paciência, dedicação, amizade, apoio e pelos ensinamentos passados a mim com muita presteza.

À Prof. Dra. Urquiza de Oliveira Bicalho pelos bons momentos, pelas longas conversas e pela nossa amizade.

Ao Prof. Dr. Jean Richard Dasnoy Marinho pelo incentivo, amizade, auxílio, pelos ensinamentos passados e pela dedicação.

A minha amada família, por não ter me abandonado nunca, por ter vivenciado intensamente esta etapa em minha vida e todas as outras também. Amo todos vocês!

Ao meu namorado Felipe por todos os momentos bem vividos que passamos juntos, por ser meu melhor amigo, meu anjo e meu amor.

Aos meus amigos de laboratório: Daniela, Tayla e Marcelo, que souberam me aguentar, me ouvir, me animar, fazer companhia e incentivar.

Agradeço aos amigos do Departamento de Física e Química que se fizeram presente durante todos estes anos, pelo apoio e incentivo.

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

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

Aos amigos que fiz em Ilha solteira, em especial: Gabriel, Diogo, Afonso, Rafael, Marcelo, Henrique, Ariane e Karen por todos os momentos felizes que passamos juntos e por toda amizade.

As minhas queridas amigas Renata, Juliana e Ana Maria, pela preocupação, incentivo, amizade e carinho.

À Capes pela bolsa de estudo concedida.

“Tudo tem seu apogeu e seu declínio... É natural que seja assim, todavia, quando tudo parece convergir para o que supomos o nada, eis que a vida ressurge triunfante e bela! Novas folhas, novas flores, na infinita benção do recomeço”

Chico Xavier

RESUMO

O presente trabalho descreve a preparação, caracterização e aplicação eletroanalítica de um compósito formado por Titânio fosfatado modificado com metais de transição (Ag^{1+} , Co^{2+} e Ni^{2+}) e hexacianoferrato de potássio. A primeira etapa consistiu em reagir o isopropóxido de titânio (IV) com H_3PO_4 , sendo que o material obtido foi descrito como TiP. Em uma segunda etapa reagiu-se o TiP com íons metálicos, originando TiPM ($M = \text{Ag}^{1+}$, Co^{2+} e Ni^{2+}). Algumas técnicas espectroscópicas como espectroscopia vibracional (FT-IR), Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis por Reflectância difusa) e Voltametria cíclica foram utilizadas na caracterização do TiP e do TiPMH. Os espectros na região do Infravermelho dos materiais supracitados exibiram frequências em 2112 cm^{-1} para o TiPAgH, 2136 cm^{-1} para o TiPCoH e um a 2168 cm^{-1} e outro a 2099 cm^{-1} para o TiPNiH, atribuídas ao estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ característico do hexacianoferratos de prata, cobalto e níquel. Através dos difratogramas pode se verificar a diferença de cristalinidade dos complexos binucleares formados. A Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis por Reflectância difusa) das espécies suportadas, TiPCoH, após deconvolução espectral, exibiu claramente duas absorções com comprimento de onda máximo (λ_{max}) em 437 e 504 nm para o TiPCoH, em 421 a 461 nm para o TiPAgH e em em 423 e 433 nm para o TiPNiH. Por fim, efetuou-se um estudo eletrocatalítico de substâncias de interesse biológico, utilizando um eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPMH, após um rigoroso estudo sobre o comportamento voltamétrico dos mesmos. O eletrodo de pasta de grafite contendo o TiPAgH exibiu um par redox com potencial médio ($E^{0'}$) de: ($E^{0'}$) = 0,77V vs Ag/AgCl atribuído ao processo redox $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6 / \text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ em presença de prata. O eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAgH apresentou atividade eletrocatalítica para três substâncias de interesse biológico (L-cisteína, N-acetilcisteína e Sulfito). O eletrodo de pasta de grafite contendo o TiPCoH exibiu um par redox bem definido (pico II) com potencial médio ($E^{0'}$)₂ = 0,67 V vs Ag/AgCl atribuído ao processo redox $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6 / \text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ e outro par redox menos definido (pico I) com potencial médio ($E^{0'}$)₁ = 0,37 V vs Ag/AgCl atribuído ao processo redox $\text{Co}^{\text{II}} / \text{Co}^{\text{III}}$. O eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCoH apresentou sensibilidade eletrocatalítica

para três substâncias de interesse biológico (Hidrazina, N-acetilcisteína e Sulfito). O eletrodo de pasta de grafite contendo o TiPNiH exibiu um par redox com potencial médio ($E^{\theta'}$) de: ($E^{\theta'}$) = 0,61V vs Ag/AgCl atribuído ao processo redox $Fe^{II}(CN)_6 / Fe^{III}(CN)_6$ em presença de níquel. O eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPNiH apresentou atividade eletrocatalítica para Dipirona. A resposta voltamétrica de todos os eletrodos modificados foi altamente satisfatória.

Palavras-chave: Titânio fosfatado. Voltametria cíclica. Eletrodos quimicamente modificados. Eletrocatalise. Hexacianoferrato.

ABSTRACT

The present work describes the preparation, characterization and electroanalytical application of a composite consisting of titanium phosphate modified with transition metals (Ag^{1+} , Co^{2+} and Ni^{2+}) and potassium hexacyanoferrate. The first step consisted in reacting the titanium isopropoxide (IV) with H_3PO_4 , being that the material obtained was described as TiP. In a second step if the TiP reacted with metal ions, giving TiPM ($\text{M} = \text{Ag}^{1+}$, Co^{2+} and Ni^{2+}). Some techniques such as vibrational spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), Diffuse Reflectance and cyclic voltammetry were used to characterize the TiP and TiPMH. The spectra in the region of Infrared of materials abovementioned exhibited frequencies in 2112 cm^{-1} for TiPAgH, 2136 cm^{-1} for TiPCoH and one to 2168 cm^{-1} and another to 2099 cm^{-1} for TiPNiH, attributed to stretching $\nu(\text{C} \equiv \text{N})$ characteristic of hexacyanoferrates of silver, cobalt and nickel. Through the diffractograms can verify the difference of crystallinity of the complexes binuclear formed. The diffuse reflectance of species supported after spectral deconvolution, clearly showed two absorptions with peak wavelength (λ_{max}) at 437 and 504 nm for TiPCoH at 421 and 461 nm for TiPAgH and in 423 and 433 nm for the TiPNiH. Finally, we performed an electrocatalytic study of substances of biological interest, using a carbon paste electrode modified with TiPMH, after a rigorous study on the voltammetric behavior of the same. The carbon paste electrode containing TiPAgH exhibited a redox couple with average potential (E^{θ}) of (E^{θ}) = 0.77 V vs $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{s})}$ redox process attributed to $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6 / \text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ in presence of silver. The carbon paste electrode modified with TiPAgH showed electrocatalytic activity for three substances of biological interest (L-cysteine, N-acetylcysteine and sulphite). The electrode graphite paste containing the TiPCoH exhibited one redox pair well defined (peak II) with average potential (E^{θ})₂ = 0.67 V vs $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{s})}$ attributed to the file redox $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6 / \text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ and another pair redox less defined (peak I) with average potential (E^{θ})₁ = 0.37 V vs $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{s})}$ attributed to the file redox $\text{Co}^{(\text{II})}/\text{Co}^{(\text{III})}$. The carbon paste electrode modified with electrocatalytic TiPCoH showed sensitivity to the three substances of biological interest (Hydrazine, N-acetylcysteine and sulphite). The carbon paste electrode containing TiPNiH exhibited a redox couple with average potential (E^{θ}) of (E^{θ}) = 0.61 V vs $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{s})}$ redox process attributed to $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6 / \text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ in presence of nickel. The carbon paste

electrode modified with TiPNIH showed electrocatalytic activity for dipyrone. The voltammetric response of all the modified electrodes was highly satisfactory.

Keywords: Titanium phosphate. Cyclic voltammetry. Chemically modified electrodes. Electrocatalysis. Hexacyanoferrate.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 -	Grau de dissociação da superfície de TiO_2 em função do pH do meio, destacando-se as faixas de predominância de cada uma de suas formas (PIPI, 2010).	22
FIGURA 2 -	Ilustração das estruturas dos polimorfos do TiO_2	23
FIGURA 3 -	Exemplo de processo fotoquímico.....	24
FIGURA 4 -	Esquema representativo da partícula de um semicondutor (BORGES, 2009).	25
FIGURA 5 -	Fórmula estrutural dos íons hexacianoferratos.....	27
FIGURA 6 -	Esquema da estrutura cristalina cúbica do hexacianoferrato de metal em uma solução de Y^+ (onde Y^+ representado na figura pode ser K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ , ira depender do eletrólito de suporte utilizado).	28
FIGURA 7 -	Esquema de um eletrodo de trabalho.....	30
FIGURA 8 -	Esquema de um voltamograma cíclico reversível e seus principais parâmetros. E_{pa} = potencial anódico, E_{pc} potencial catódico, I_{pa} = corrente anódica e I_{pc} = corrente catódica [52].	33
FIGURA 9 -	Fórmula estrutural da Hidrazina	36
FIGURA 10 -	Fórmula estrutural da L-Cisteína (MURGOLA, 2001).	37
FIGURA 11 -	Fórmula estrutural da N-acetilcisteína (KUSMIEREK, BALD, 2008).	38
FIGURA 12 -	(a) Estrutura molecular do anion sulfito; (b) Estrutura molecular do sulfito de sódio.....	39
FIGURA 13 -	Estrutura química da Dipirona (BONI et al., 2011).....	40
FIGURA 14 -	Sistema eletroquímico utilizado nas medições.	45
FIGURA 15 -	Espectro na região do infravermelho do TiP	48
FIGURA 16 -	Espectros vibracionais do (a) HCF, (b) TiPAgH e (c) TiP	49
FIGURA 17 -	Espectros vibracionais do (a) HCF, (b) TiPCoH e (c) TiP	50
FIGURA 18 -	Espectros vibracionais do (a) HCF, (b) TiPNiH e (c) TiP	50
FIGURA 19 -	Difratogramas de Raios X: (a) TiP e (b) Hexacianoferrato de potássio.	51
FIGURA 20 -	Difratogramas de Raios X do: (a) TiPAgH, (b) TiPCoH e (c) TiPNiH	52
FIGURA 21 -	Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis por Reflectância difusa)do: (a) TiPCoH, após deconvolução e (b) TiPh.....	54
FIGURA 22 -	Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis por Reflectância difusa)do TiPAgH, após deconvolução.	55

FIGURA 23 - Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis por Reflectância difusa) do TiPNiH, após deconvolução.....	56
FIGURA 24 - Voltamograma cíclico: a) Pasta de grafite com TiP; b) Pasta de grafite modificada com TiPAgH ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $\text{KNO}_3 \text{ } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$).	57
FIGURA 25 - Influência da natureza dos cátions no eletrodo de grafite modificada com TiPAgH: (A) KNO_3 , (B) NaNO_3 , (C) NH_4NO_3 ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$; 20 mV s^{-1} ; 20% (m/m)).....	57
FIGURA 26 - Voltamograma Cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificada com o TiPAgH em diferentes eletrólitos ($V=20 \text{ mV s}^{-1}$).	58
FIGURA 27 - Voltamograma Cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificada com o TiPAgH a diferentes concentrações ($1 \times 10^{-3} - 1,0 \text{ mol L}^{-1}$).	60
FIGURA 28 - Potencial médio ($E^{0'}$) da pasta de grafite modificada com TiPAgH em função do log da concentração de KCl.	61
FIGURA 29 - Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com TiPAgH a diferentes valores de pH (2 - 8); ($\text{KNO}_3 \text{ } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $V = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	62
FIGURA 30 - Dependência da intensidade de corrente da pasta de grafite modificada com TiPAgH a diferentes valores de pH (2-8).	62
FIGURA 31 - Voltamograma cíclico do TiPAgH a diferentes velocidades de varredura: $20-100 \text{ mVs}^{-1}$; ($\text{KNO}_3 \text{ } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0).....	63
FIGURA 32 - Dependência da intensidade de corrente do pico I (anódico e catódico) com a raiz quadrada da velocidade de varredura.....	64
FIGURA 33 - Voltamogramas cíclicos de: a) eletrodo de pasta de grafite (TiP); b) eletrodo de pasta de grafite (TiP) em $9,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ L - cisteína; c) eletrodo de pasta de grafite modificada com TiPAgH; d) pasta de grafite modificada com TiPAgH e $9,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de L - cisteína ($\text{KNO}_3 \text{ } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	65
FIGURA 34 - Voltamogramas cíclicos das adições de diversas alíquotas de L - cisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com TiPAgH ($\text{KNO}_3 \text{ } 1 \text{ mol L}^{-1}$; $v=20 \text{ mVs}^{-1}$).	66
FIGURA 35 - Esquema do mecanismo proposto para o eletrodo de pasta de grafite modificada com TiPAgH para a determinação de L-Cisteína.	67
FIGURA 36 - Curva analítica do pico anódico para determinação de L-cisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com TiPAgH ($\text{KNO}_3 \text{ } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0; $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$).	67

- FIGURA 37** - Voltamogramas cíclicos de: a) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiP; b) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiP em $9,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de n-acetilcisteína; c) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAgH; d) pasta de grafite modificada com TiPAgH e $9,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de n-acetilcisteína (KNO₃ 1 mol L⁻¹ ; v = 20 mV s⁻¹).....68
- FIGURA 38** - Voltamogramas cíclicos das adições de diversas alíquotas de N-acetilcisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAgH (KNO₃ 1 mol L⁻¹; pH 7,0; v=20mVs⁻¹).....69
- FIGURA 39** - Curva analítica do pico anódico para determinação de N-acetilcisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAgH (KNO₃ 1,0 mol L⁻¹, pH 7,0; v = 20 mV s⁻¹).....70
- FIGURA 40** - Voltamogramas cíclicos de: a) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiP; b) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiP em 4×10^{-3} mol L⁻¹ de Sulfito; c) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAgH; d) eletrodo de pasta de grafite modificada com TiPAgH em 4×10^{-3} mol L⁻¹ de Sulfito (KNO₃ 1 mol L⁻¹ ; v = 20 mV s⁻¹).....71
- FIGURA 41** - Voltamogramas cíclicos das aplicações de diversas concentrações de Sulfito empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAgH (KNO₃ 1,0 mol L⁻¹ ; v = 20 mVs⁻¹).71
- FIGURA 42** - Curva analítica do pico anódico para determinação de Sulfito empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAgH (KNO₃ 1,0 mol L⁻¹, pH 7,0; v = 20 mVs⁻¹).....72
- FIGURA 43** - Voltamograma cíclico: a) Pasta de grafite com TiP; b) Pasta de grafite modificada com TiPCoH (v = 20 mV s⁻¹, KNO₃ 1,0 mol L⁻¹).73
- FIGURA 44** - Influência da natureza dos cátions e ânions no eletrodo de grafite modificado com TiPCoH: A)KCl, B)NaCl, C)LiCl, D)NaClO₄ E)NaNO₃ F)KNO₃ (v = 20 mv s⁻¹).74
- FIGURA 45** - Voltamograma Cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificada com o TiPCoH a diferentes concentrações (KNO₃, V = 20 mV s⁻¹, 20% m/m) ..76
- FIGURA 46** - Potencial médio (E^{0'}) da pasta de grafite modificada com TiPCoH em função do log da concentração de KNO₃.....77
- FIGURA 47** - Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com TiPCoH a diferentes valores de pH (2 - 8); (KNO₃ 1,0 mol L⁻¹, v = 20 mV s⁻¹).78
- FIGURA 48** - Voltamograma cíclico do TiPCoH a diferentes velocidades de varredura:20 - 100 mV⁻¹; (KNO₃ 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0).79

- FIGURA 49** - Dependência da intensidade de corrente do pico I (anódico e catódico) com a raiz quadrada da velocidade de varredura.....80
- FIGURA 50** - Voltamogramas cíclicos de: a) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiP; b) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiP em $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de Hidrazina; c) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCoH; d) eletrodo de pasta de grafite modificada com TiPCoH em $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de Hidrazina (KNO₃ 1,0 mol L⁻¹; pH = 7,4 ; v = 30 mV s⁻¹).....81
- FIGURA 51** - Voltamogramas cíclicos das aplicações de diversas concentrações de Hidrazina empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCoH (KNO₃ 1 mol L⁻¹ ; pH = 7,4; v = 30 mV s⁻¹).82
- FIGURA 52** - Curva analítica para determinação de Hidrazina empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCoH (KNO₃ 1,0 mol L⁻¹, pH 7,4; v = 30 mV s⁻¹).....83
- FIGURA 53** - Voltamogramas cíclicos de: a) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiP; b) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiP em $7,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de N-Acetilcisteína; c) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCoH; d) eletrodo de pasta de grafite modificada com TiPCoH em $7,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de N-Acetilcisteína (KNO₃ 1 mol L⁻¹; pH = 8,0 ; v = 30 mV s⁻¹).....84
- FIGURA 54** - Voltamogramas cíclicos das aplicações de diversas concentrações de N-Acetilcisteína empregando o eletrodo modificado com TiPCoH (KNO₃ 1 mol L⁻¹; pH = 7,0; v = 30 mV s⁻¹).....84
- FIGURA 55** - Curva analítica para determinação de N-Acetilcisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCoH (KNO₃ 1,0 mol L⁻¹, pH 7,0; v = 30 mV s⁻¹).....85
- FIGURA 56** - Voltamogramas cíclicos de: a) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiP; b) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiP em $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ de Sulfito; c) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCoH; d) eletrodo de pasta de grafite modificada com TiPCoH em $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ de Sulfito (KNO₃ 1 mol L⁻¹; pH = 7,0 ; v = 30 mV s⁻¹).....86
- FIGURA 57** - Voltamogramas cíclicos das aplicações de diversas concentrações de Sulfito empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCoH (KNO₃ 1 mol L⁻¹ ; pH = 7,0; v = 30 mV s⁻¹).87

- FIGURA 58** - Curva analítica do pico anódico para determinação de Sulfito empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCoH (KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0; $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$).....88
- FIGURA 59** - Voltamograma cíclico: a) Pasta de grafite com TiP; b) Pasta de grafite modificada com TiPNiH ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$).89
- FIGURA 60** - Influência da natureza dos cátions e ânions no eletrodo de grafite modificado com TiPNiH: A) KNO_3 , B) NaNO_3 , C) KCl , D) NaCl , E) LiCl e F) NaClO_4 ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).90
- FIGURA 61** - Voltamograma Cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificada com o TiPNiH a diferentes concentrações (KNO_3 , $V = 20 \text{ mV s}^{-1}$, 40%*m/m*).....92
- FIGURA 62** - Potencial médio ($E^{0'}$) da pasta de grafite modificada com TiPNiH em função do log da concentração de KNO_392
- FIGURA 63** - Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com TiPNiH a diferentes valores de pH (2 - 8); (KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $V = 20 \text{ mV s}^{-1}$).....93
- FIGURA 64** - Voltamograma cíclico do TiPNiH a diferentes velocidades de varredura: 20-100 mVs^{-1} ; (KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0).....94
- FIGURA 65** - Dependência da intensidade de corrente do pico I (anódico e catódico) com a raiz quadrada da velocidade de varredura.....95
- FIGURA 66** - Voltamogramas cíclicos de eletrodos de pasta de grafite modificado com: a) TiP; b) TiP em presença de dipirona $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; c) TiPNiH; d) TiPNiH em presença de dipirona $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).....96
- FIGURA 67** - Voltamogramas cíclicos das aplicações de diversas concentrações de dipirona empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPNiH.97
- FIGURA 68** - Curva analítica do pico anódico para determinação de Dipirona empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPNiH (KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0; $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$).....98

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 -	Principais métodos de modificação da superfície de um eletrodo ...	31
TABELA 2 -	Relação do diâmetro dos cátions hidratado com os parâmetros eletroquímicos da TiPAgH	59
TABELA 3 -	Parâmetros eletroquímicos da TiPAgH em diferentes velocidades de varredura.....	63
TABELA 4 -	Relação do diâmetro dos cátions hidratado com os parâmetros eletroquímicos da TiPCoH	75
TABELA 5 -	Parâmetros eletroquímicos da TiPCoH em diferentes velocidades de varredura.....	79
TABELA 6 -	Relação do diâmetro dos cátions hidratado com os parâmetros eletroquímicos da TiPNiH	91
TABELA 7 -	Parâmetros eletroquímicos da TiPNiH em diferentes velocidades de varredura.....	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EDX	Energia Dispersiva de Raios X
E^0	Potencial médio
Epa	Potencial do pico anódico
Epc	Potencial do pico catódico
EQM	Eletrodo Quimicamente Modificado
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho
HCF	Hexacianoferrato de potássio
I	Corrente
Ipa	Corrente anódica
Ipc	Corrente catódica
TiP	Titânio fosfatado
TiPAgH	Hexacianoferrato de prata adsorvido no Titânio fosfatado
TiPCoH	Hexacianoferrato de cobalto adsorvido no Titânio fosfatado
TiPNiH	Hexacianoferrato de níquel adsorvido no Titânio fosfatado
VC	Voltametria Cíclica
$v^{1/2}$	Raiz quadrada da velocidade de varredura
ΔE_p	Diferença entre os potenciais de picos anódico e catódico
CoHCF	Hexacianoferrato de cobalto
AgHCF	Hexacianoferrato de prata
NiHCF	Hexacianoferrato de níquel

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	Óxido de Titânio.....	20
1.1.1	<i>Anfoterismo</i>	20
1.1.2	<i>Polimorfismo</i>	22
1.1.3	<i>Fotoquímica</i>	23
1.2	Complexos de Valência Mista.....	26
1.3	Mediadores de elétrons.....	28
1.3.1	<i>Hexacianoferratos de Metais de Transição</i>	28
1.4	Eletrodos quimicamente modificados (EQMs).....	29
1.4.1	<i>Eletrodo de Pasta de Grafite</i>	31
1.5	Voltametria cíclica.	32
1.5.1	<i>Eletrocatálise</i>	34
1.5.2	<i>Sensibilidade</i>	35
1.6	Substâncias de interesse biológico	35
1.6.1	<i>Hidrazina</i>	35
1.6.2	<i>L- Cisteína</i>	36
1.6.3	<i>N – Acetilcisteína (NAC)</i>	37
1.6.4	<i>Sulfito</i>	38
1.6.5	<i>Dipirona sódica</i>	39
2	OBJETIVOS	41
3	PARTE EXPERIMENTAL.....	42
3.1	Reagentes e soluções	42
3.2	Síntese do Titânio fosfatado (TiP).....	42
3.3	Formação do complexo TiPMH.	42
3.3.1	<i>TiPAgH</i>	43
3.3.2	<i>TiPCoH</i>	43
3.3.3	<i>TiPNiH</i>	43
3.4	Estudos do comportamento voltamétrico do TiPCoH, TiPAgH e do TiPNiH.....	44

3.4.1	<i>Preparo das Pastas de grafite</i>	45
3.4.2	<i>Estudos sobre a influência da natureza e concentração do eletrólito</i>	45
3.4.3	<i>Estudos sobre a influência da concentração hidrogênica e da velocidade de varredura</i>	46
3.5	Técnicas utilizadas	46
3.5.1	<i>Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)</i>	46
3.5.2	<i>Difração de Raios X (DRX)</i>	46
3.5.3	<i>Espectroscopia no ultravioleta visível (Reflectância difusa)</i>	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1	Estudos de espectroscopia na região do infravermelho	48
4.2	Estudos de difração de Raios X	50
4.3	Espectroscopia no ultravioleta visível (Reflectância difusa)	53
4.4	Estudos sobre o comportamento voltamétrico dos TiPMH	56
4.4.1	<i>Estudo do sistema TiPAgH</i>	56
4.4.2	<i>Estudo sobre o efeito dos cátions e ânions</i>	57
4.4.3	<i>Influência das concentrações dos cátions para o TiPAgH</i>	60
4.4.4	<i>Estudo com diferentes concentrações hidrogeniônicas para o TiPAgH</i>	61
4.4.5	<i>Influência das velocidades de varredura para o TiPAgH</i>	63
4.5	Propriedades Eletrocatalíticas do Sistema TiPAgH	64
4.5.1	<i>Oxidação eletrocatalítica da L- Cisteína</i>	64
4.5.2	<i>Oxidação eletrocatalítica da N – Acetilcisteína</i>	68
4.5.3	<i>Oxidação eletrocatalítica do Sulfito</i>	70
4.6	Estudos do comportamento voltamétrico do complexo binuclear TiPCoH	73
4.6.1	<i>Estudo do sistema TiPCoH</i>	73
4.6.2	<i>Estudo sobre o efeito dos cátions e ânions</i>	73
4.6.3	<i>Influência das concentrações dos cátions para o TiPCoH</i>	76
4.6.4	<i>Estudo com diferentes concentrações hidrogeniônicas para o TiPCoH</i>	77
4.6.5	<i>Influência das velocidades de varredura para o TiPCoH</i>	78
4.7	Propriedades Eletrocatalíticas do Sistema TiPCoH	80
4.7.1	<i>Oxidação eletrocatalítica da Hidrazina</i>	80
4.7.2	<i>Oxidação eletrocatalítica da N – Acetilcisteína</i>	83
4.7.3	<i>Oxidação eletrocatalítica da Sulfito</i>	86

4.8	Estudos do comportamento voltamétrico do complexo binuclear TiPNiH.....	88
4.8.1	<i>Estudo do sistema TiPNiH</i>	88
4.8.2	<i>Estudo sobre o efeito dos cátions e ânions.....</i>	89
4.8.3	<i>Influência das concentrações dos cátions para o TiPNiH</i>	91
4.8.4	<i>Estudo com diferentes concentrações hidrogeniônicas para o TiPNiH ..</i>	93
4.8.5	<i>Influência das velocidades de varredura para o TiPNiH</i>	94
4.9	Propriedades Eletrocatalíticas do Sistema TiPNiH.....	95
4.9.1	<i>Sensibilidade a dipirona sódica</i>	95
5	CONCLUSÃO.....	99
	REFERÊNCIAS.....	101

1 INTRODUÇÃO

1.1 Óxido de Titânio

O dióxido de titânio (TiO_2), também conhecido por titânia ou óxido de titânio (IV) é um óxido metálico (RIBEIRO et al., 2010) semicondutor do tipo n (STROPPA et al., 2008) estudado tanto dopado (AZORÍN-VEJA et al., 2007; SOUZA et al., 2006) quanto puro (AYON et al., 2006) especialmente quando apresenta estrutura cristalina do tipo anátase (STROPPA et al., 2008). O TiO_2 por ser um material atóxico e quimicamente inerte (COSTA et al., 2006), vem sendo usado em várias aplicações industriais, tais como pigmento branco, sensor de gás, protetores de corrosão e camadas ópticas (SANKAPAL; LUX-STEINER; ENNAOUI, 2005), células solares (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991), purificação de meio ambiente (IKEZAWA et al., 2001), em dielétricos de elevadas constantes e altas resistências elétricas (GOPAL; MOBERLY CHAN; JONGHE, 1997), na decomposição do gás carbônico e, devido a suas atividades catalíticas, é usado também na geração de gás hidrogênio (FOX; DULAY, 1993). Os principais métodos utilizados na síntese de TiO_2 encontrados na literatura, são: sol-gel (HUSSAIN et al., 2010; YANG et al., 2006), método hidrotermal (LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995), método Pechini e reação de combustão (ALMEIDA et al., 2010).

Atualmente estão em destaque estudos envolvendo a fotodegradação de compostos orgânicos (CAMPANELLA; CONSTANZA, 2009) e adsorção de metais pesados (BECK et al., 1991, 1992), devido à sua alta estabilidade química, alta capacidade de troca iônica, alta constante dielétrica, alto índice de refração e excelente transmitância visual (GONÇALVES, 2010).

As propriedades químicas mais importantes que este material apresenta são o polimorfismo, o anfoterismo (RIBEIRO et al. 2010) e a fotoquímica (LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995).

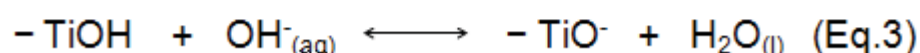
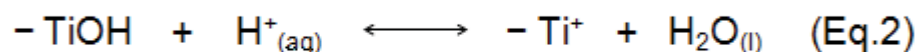
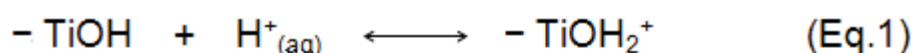
1.1.1 Anfoterismo

Algumas espécies químicas que se comportam como ácidos ou bases são chamadas de espécies anfóteras (RUSSEL, 1992). A maneira como tal espécie irá

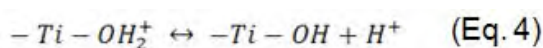
reagir dependerá do meio em que esta ocorrendo a reação e do caráter covalente nas ligações formadas pelos elementos (íon metálico fortemente polarizante ou o metal está polarizado pelo átomo de oxigênio ligado a ele) (SHRIVER; ATKINS, 2003). A palavra anfoterismo é derivada do grego *amphoterai* (ἀμφότεροι) a qual significa "ambos" (SHRIVER; ATKINS, 2003).

O óxido de titânio é um exemplo de óxido anfótero, pois quando em solução aquosa tende a se polarizar e adquirir carga elétrica, no entanto a natureza desta carga é influenciada pelo pH (CARMO, 1999). Óxidos metálicos quando estão hidratados e com hidroxilas em sua superfície, ao serem colocados em meio ácido apresentam cargas positivas e em meio básico apresentam cargas negativas (KORMAN; BAHNEMANN; HOFFMANN; 1991).

As equações 1, 2 e 3 apresentam uma análise da estrutura do TiOH e como sua superfície será influenciada pelas reações de protonação e desprotonação que ocorrerá com os grupos hidroxilas (CARMO, 1999).

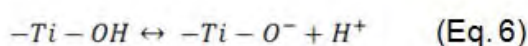


onde TiOH_2^+ é a espécie positiva, TiOH é a espécie neutra e TiO^- é a espécie negativa. Como resultado do equilíbrio de protonação, Campanella e Constaza (2009) relatam a polarização da superfície do dióxido de titânio hidratado com outras equações (4, 5, 6 e 7):



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

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

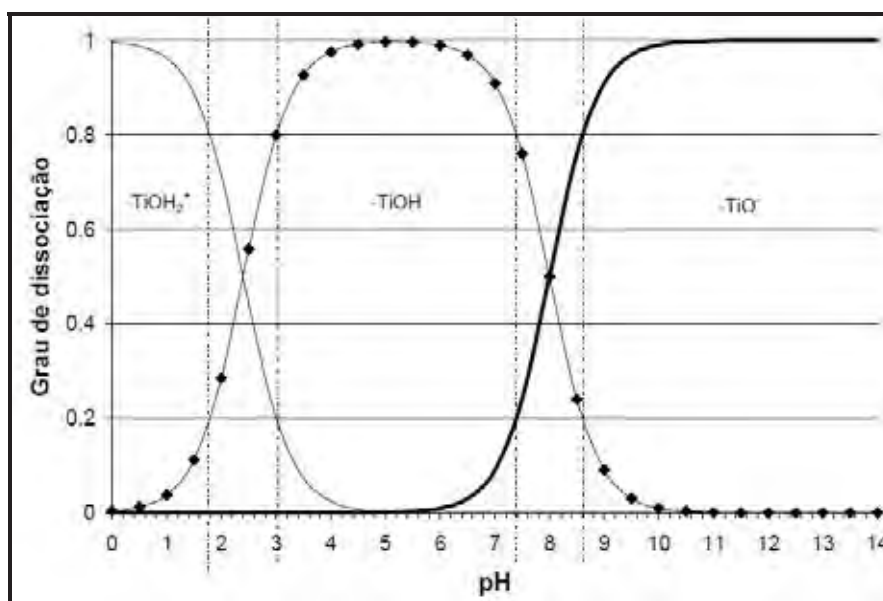


$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][-\text{Ti}-\text{O}^-]}{[-\text{Ti}-\text{OH}]} \quad (\text{Eq.7})$$

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

A Figura 1 mostra o grau de dissociação do TiO_2 em função do pH. Em pH altamente ácido ($\text{pH} < 4,0$) há a predominância da espécie TiOH_2^+ , em pH entre 4,0 e 7,0 a superfície do catalisador se apresenta neutra (TiOH). Em pH 8,0 tem-se 50% das espécies na forma neutra TiOH e 50% na forma negativa TiO^- e em $\text{pH} > 10$ a espécie predominante é negativa (TiO^-).

FIGURA 1 - Grau de dissociação da superfície de TiO_2 em função do pH do meio, destacando-se as faixas de predominância de cada uma de suas formas.



Fonte: Pipi (2010)

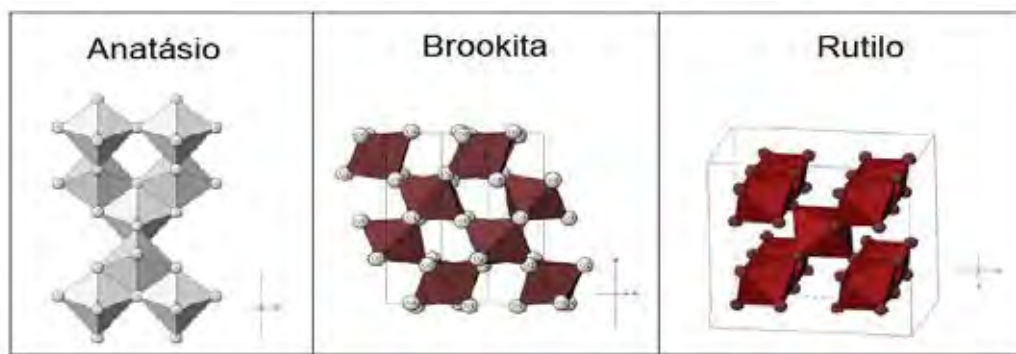
1.1.2 Polimorfismo

É a habilidade que um material sólido tem em existir em mais de uma forma ou estrutura cristalina (CALLISTER, 2008). A baixa direcionalidade das ligações que os átomos metálicos podem formar justifica a grande ocorrência de polimorfismo (SHRIVER; ATKINS, 2003). Se a polimorfia for encontrada em sólidos elementares, essa condição é chamada de alotropia (CALLISTER, 2008). Existem condições para que um tipo de estrutura cristalina prevaleça, dependerá tanto da temperatura como da pressão externa (SHRIVER; ATKINS, 2003). Muitas vezes, a transformação polimórfica vem acompanhada de mudanças na massa específica e em outras propriedades físicas.

De acordo com Manbrini (2008), o óxido de titânio possui três polimorfos: anatásio (ou anatase), rutilo e brookita (Figura 2). Em todas as fases o cátion Ti^{4+} se

encontra hexacoordenado por ânions de oxigênio. A diferença entre elas é a maneira como estes octaedros ligam-se entre si.

FIGURA 2 – Ilustração das estruturas dos polimorfos do TiO₂.



Fonte: Manbrini (2008)

As diferentes fases cristalinas do TiO₂ dependem principalmente do arranjo e da distância interatômica entre os átomos de titânio e oxigênio (NUÑES, 2009). A fase rutilo (tetragonal) apresenta densidade 4,26 g.cm⁻³ e índice de refração 2,68 (NUÑES, 2009). A fase cristalina anatásio (tetragonal) possui densidade 3,84 g.cm⁻³ e índice de refração entre 2,53 - 2,55 (NUÑES, 2009). A estrutura brookita é mais complexa possui densidade 4,14 g.cm⁻³ e índice de refração 2,58 (ALMEIDA et al., 2003; DIEBOLD, 2002).

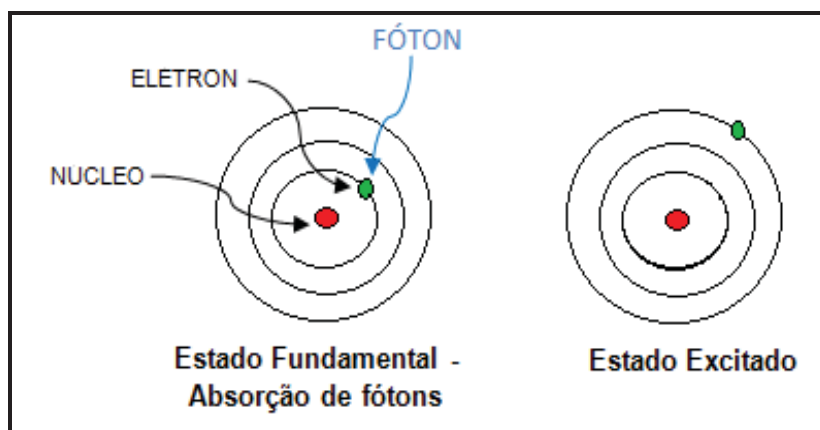
Rutilo é a fase estável enquanto anátase e brookita são metaestáveis, porém as propriedades das fases anátase e rutilo são semelhantes entre si (DIEBOLD, 2002; NUÑES, 2009).

1.1.3 Fotoquímica

Fotoquímica estuda a interação entre átomos ou moléculas com a luz visível ou radiações eletromagnéticas (PIPI, 2010). Inicialmente, os elétrons de um átomo ou molécula estão em seu estado fundamental (sem excitação) “ground state”. A absorção de um fóton (quantum de energia) irá fazer com que esses elétrons que anteriormente estavam em seu estado fundamental fiquem excitados, levando os mesmos para um estado de maior energia (CALLISTER, 2008). Ao absorver o fóton (unidade quântica de energia eletromagnética) os elétrons irão se mover para um

orbital mais externo (distante do núcleo) (CARMO, 1999). O elétron em seu estado excitado é capaz de emitir energia na forma de ondas eletromagnéticas (Figura 3).

FIGURA 3 – Exemplo de processo fotoquímico.



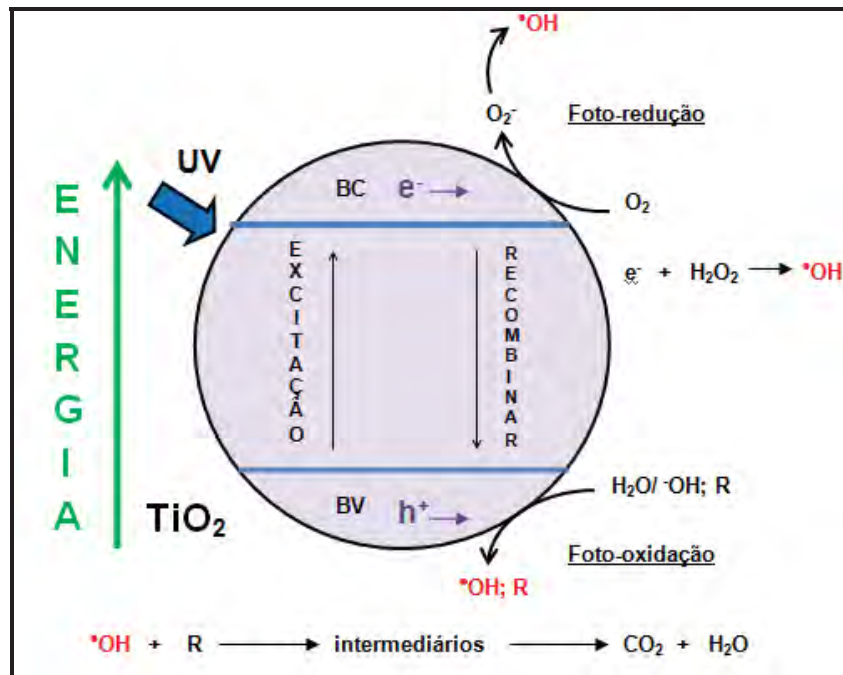
Fonte: Elaboração do próprio autor.

O dióxido de titânio é um dos fotocatalisadores mais utilizados na degradação de poluentes orgânicos e na eliminação de organismos patogênicos (WEI et al., 2007).

A fase que apresenta fotoatividade na degradação de compostos orgânicos e inorgânicos é a anatásio as demais não contribuem significativamente para o processo (MANBRINI, 2008). E esta degradação é o que torna o óxido de titânio um material ambientalmente interessante. Assim podemos dizer que a capacidade fotocatalítica do TiO_2 depende do polimorfismo, das impurezas, dos defeitos e outras propriedades do material (BORGES, 2009).

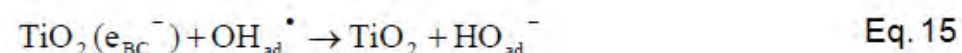
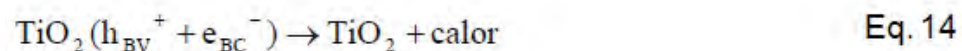
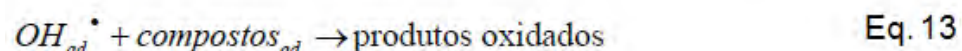
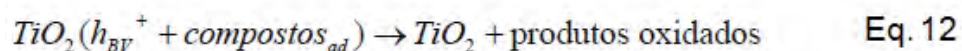
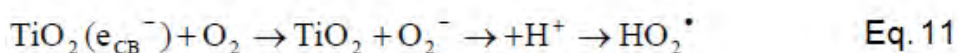
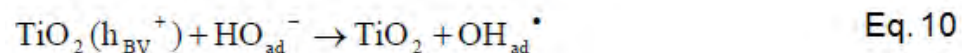
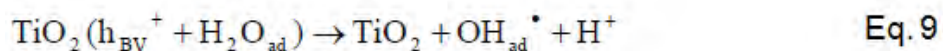
O processo fotocatalítico é baseado na irradiação do fotocatalisador (BORGES, 2009; HAGFELDT; GRATZEL, 1995; LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995), de um semiconductor inorgânico (ZnO , CdS , e TiO_2) que possui fótons de energia maior ou igual a energia do “band gap” (a diferença de energia entre a banda de condução e a banda de valência) do semiconductor. Quando um fóton promove a excitação eletrônica de um elétron, ocorre a formação de um par elétron-buraco (BORGES, 2009). Desta maneira, o elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução formando sítios oxidantes (lacunas h^+) na banda de valência e sítios redutores (elétrons) na banda de condução, assim tornando-se capaz de catalisar reações químicas (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). A Figura abaixo ilustra um processo eletrocatalítico.

FIGURA 4 - Esquema representativo da partícula de um semiconductor



Fonte: Borges (2009)

De acordo com Bauer et al. (1999) a fotogeração de radicais através do dióxido de titânio pode ser representada pelas reações a seguir:



Após a radiação ultravioleta (UV) ser absorvida, ocorre à geração de pares de elétrons (e^-) na banda de condução e de buracos (h^+) na banda de valência (Eq.8). A oxidação da água (Eq.9) ou dos íons hidroxila (Eq.10) na zona carregada gera radicais hidroxila. O oxigênio e outro receptor/aceptor de elétrons (H_2O_2 , $Na_2S_2O_8$) são reduzidos na superfície do catalisador (Eq.11). A degradação de compostos adsorvidos é possível por oxidação direta na superfície do catalisador (Eq.12), ou por radicais hidroxila (Eq.13). Recombinação direta dos pares h^+ / e^- (Eq.14) e a redução dos radicais hidroxila adsorvido pelos elétrons na banda de condução (Eq.15) podem ser responsáveis pela baixa eficiência quântica deste método (BORGES, 2009; BAUER et al., 1999).

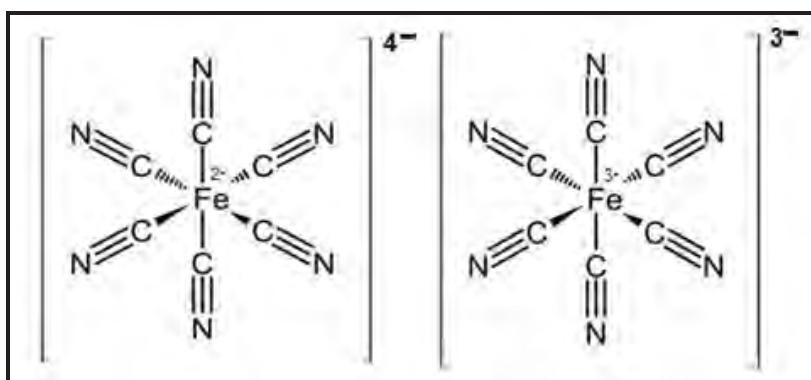
Outra aplicação do TiO_2 , de grande interesse para este trabalho, é quanto a sua capacidade de adsorção de compostos orgânicos e de metais. Com isso, torna-se interessante abordar nesse âmbito alguns trabalhos recentes da literatura. Neppolian et al. (2012) estudaram a fotodegradação de DBS (dodecilbenzenosulfonato) através um catalisador de Pt- TiO_2 ancorado na superfície de folhas de óxido de grafeno (GO). Vega et al. (2011) utilizaram um reator fotocatalítico de leito fluidizado, com esferas do composto TiO_2 na degradação do herbicida ácido diclorofenoxiacético (2,4-D). Vezzoli et al. (2011) estudaram a oxidação fotocatalítica de fenol em filmes de dióxido de titânio apresentando um método para a avaliação da cinética de reação verdadeira. Yu et al. (2010) estudaram a degradação fotocatalítica de malathion em solução aquosa usando um filme de nanotubos de Au-Pd- TiO_2 . Liu et al. (2009) realizaram estudos de adsorção e remoção de Cu(II) em solução aquosa utilizando como material adsorvente nanotubos de titânio. Ismail et al. (2008) realizaram estudos de remoção de Ni^{2+} e Cd^{2+} utilizando como material adsorvente um óxido binário, formado por óxido de silício e óxido de titânio (SiO_2-TiO_2). Contudo, fica evidente a grande utilização do dióxido de titânio também como material adsorvente de vários metais.

1.2 Complexos de Valência Mista

Os materiais de valência mista são aqueles que contêm íons em mais de um estado de oxidação formal em uma mesma unidade molecular (ROCHA; TOMA, 2002). O estado eletrônico destes átomos metálicos em sítios particulares pode ser

alterado com a aplicação de campo magnético, pressão, corrente elétrica entre outras mudanças nas condições externas (NEFF; ITAYA; UCHIDA, 1986). O caráter de valência mista é responsável pela intensa coloração cuja origem é a transferência de elétrons entre os dois estados de valência apresentados por esse tipo de material (CALLISTER, 2008). Estes complexos são muito utilizados devido a sua aplicabilidade. Na antiguidade eram manuseados pelos gregos antigos na produção de cores pretas e vermelhas características das cerâmicas áticas (GOFFER, 1980). Atualmente são úteis em análises voltamétricas, dispositivos magnéticos, eletrônicos e ópticos. Despertam interesse pela capacidade de formar filmes finos e condutores, apresentando variações cromáticas em função das mudanças nos estados de oxidação (MATSUMOTO; TEMPERINI; TOMA, 1994; MATTOS; GORTON, 2001). Um exemplo é o azul da Prússia, $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$, possui uma estrutura do tipo Fe(II)–Fe(III), mediada por pontes de cianeto, é um complexo de valência mista (Figura 5), foi descoberto há décadas e ainda é alvo de muitos estudos por possuir propriedades singulares e diferentes estados de oxidação possíveis (GABRIEL JUNIOR, 2010).

FIGURA 5 – Fórmula estrutural dos íons hexacianoferratos.



Fonte: Gabriel Junior (2010)

Pesquisadores têm demonstrado grande interesse na exploração de moléculas em que dois ou mais centros metálicos conectados por meio de um ligante-ponte (que normalmente é um orgânico heterocíclico, mas pode variar desde entidades mono- ou diatômicas até ligantes polifuncionais) apresentem alguma comunicação eletrônica metal-metal do tipo doador-aceptor (ROCHA; TOMA, 2002). Estes materiais são modelos ideais para investigação de processos onde ocorrem transferências eletrônicas.

1.3 Mediadores de elétrons

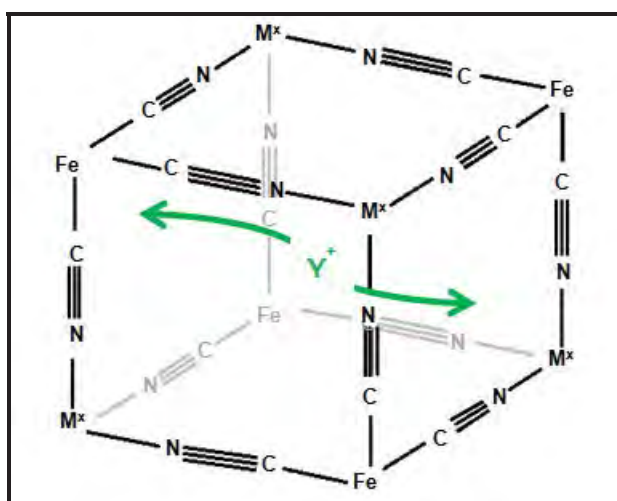
1.3.1 Hexacianoferratos de Metais de Transição

Os hexacianoferratos de metais de transição são conhecidos catalisadores eletroquímicos, que se devidamente depositados na superfície do eletrodo podem ser facilmente reduzidos e oxidados (DOSTAL; HERMES; SCHOLZ, 1996; KARYAKIN; KARYAKINA; GORTON, 2000).

Os hexacianoferratos de metais de transição são complexos de valência mista, cuja fórmula geral é $M^x[Fe^{II/III}(CN)_6]$, onde M^x é um metal com diferentes números de oxidação. São muito utilizados em análises voltamétricas devido à capacidade de transferência de elétrons na superfície do eletrodo e ao grande interesse nas propriedades redox destes materiais. As reações eletroquímicas são baseadas em duas características:

- A presença de um par redox ativo de íons metálicos (VICENTINI, 2009);
- A presença de canais ou cavidades que possam alojar íons metálicos como Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , dentre outros muitos outros provenientes do eletrólito de suporte utilizado, conforme ilustra a Figura 6. Esses íons podem difundir através da estrutura cristalina dos hexacianoferratos (transferidos de uma solução aquosa), para manter o equilíbrio de cargas na estrutura (VICENTINI, 2009).

FIGURA 6 – Esquema da estrutura cristalina cúbica do hexacianoferrato de metal em uma solução de Y^+ (onde Y^+ representado na figura pode ser K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+).



Fonte: Vicentini (2009)

Íons metálicos, como o cobalto (Co^{2+}), a prata (Ag^+) e o níquel (Ni^{2+}), quando ligados ao hexacianoferrato, exibem processos redox característicos.

Na literatura podemos encontrar várias aplicações envolvendo hexacianoferratos de metais, tais como sensores químicos, armazenamento de carga, eletroanálises, troca iônica, mediador de elétrons, e eletrocatalise (ABBASPOUR; GHAFARINEJAD, 2008; AYRAULT et al., 1998; LIU; XU, 2007). Por exemplo, Chen et al. (2008) mostraram que compostos insolúveis de hexacianoferrato de ferro, cobalto e níquel (Mhcf), podem ser preparados por um simples método de coprecipitação adequado para capacitores eletroquímicos. Safavi et al. (2011) estudaram o uso de híbridos eletrodepositados nanoestruturados de hexacianoferrato de níquel-cobalto em supercapacitores eletroquímicos.

1.4 Eletrodos quimicamente modificados (EQMs)

No início da década de 70 surgiram os primeiros trabalhos envolvendo eletrodos quimicamente modificados, mas foi apenas no ano de 1975 que Moses e colaboradores introduziram o jargão na eletroquímica (MOSES; WIER; MURRAY, 1975).

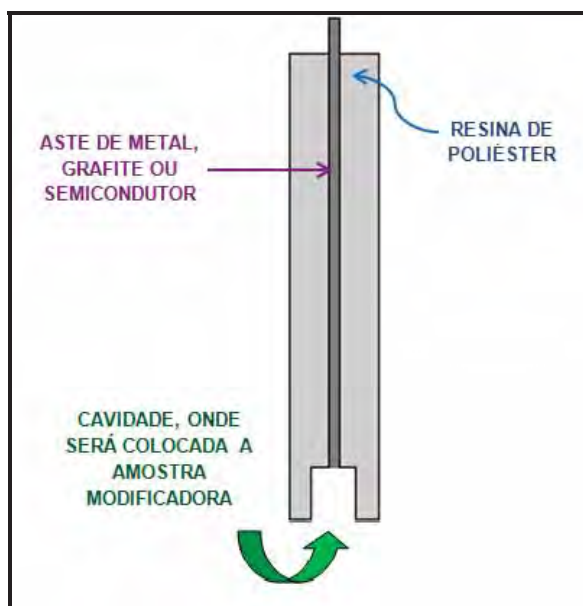
De maneira geral, um eletrodo é definido como um metal, grafite ou semicondutor envolto por uma resina de poliéster, que em sua extremidade apresenta uma cavidade (ou não) para armazenamento de um material modificador de sua superfície, que ao entrar em contato com o eletrólito fornece propriedades de oxido-redução do material modificador, possibilitando assim o desenvolvimento de dispositivos com respostas adequadas para várias aplicações (catalise, eletrocatalise, entre outras) (CARVALHO, 2011; MOSES; WIER; MURRAY, 1975).

Eram utilizados eletrodos convencionais como ouro, platina, mercúrio e carbono, porém esses eletrodos apresentavam alguns problemas como fenômenos de adsorção ou precipitação do analito na superfície do eletrodo e o alto custo desses materiais nobres para aplicação prática em escala industrial reduziam a sua utilidade tanto em química analítica quanto em outras áreas (CARMO; SILVA; STRADIOTTO, 2002).

Uma das principais vantagens dos EQMs é a sua capacidade em mediar a oxidação de algumas espécies que exibem elevado potencial em elétrodos convencionais (CARMO; SILVA; STRADIOTTO, 2002).

A Figura 7 mostra o esquema de um eletrodo de trabalho, utilizado em análises eletroquímicas, onde se utiliza uma amostra em “pó” como modificador.

FIGURA 7 – Esquema de um eletrodo de trabalho.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

O principal objetivo dessa modificação é pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução (SOUZA, 1997) como uma forma de alterar a reatividade e seletividade do sensor base, favorecendo assim, o desenvolvimento de eletrodos para vários fins e aplicações (PEREIRA; SANTOS; KUBOTA, 2002). Se tratando de aplicações analíticas os eletrodos quimicamente modificados são muito utilizados em análises voltamétricas e amperométricas devido a sua alta sensibilidade, combinada com seletividade da medida. A Tabela 1 lista os métodos mais importantes de modificação da superfície de um eletrodo (PEREIRA; SANTOS; KUBOTA, 2002).

TABELA 1 - Principais métodos de modificação da superfície de um eletrodo.

MODIFICAÇÃO	CARACTERÍSTICAS
Ligação covalente	Incorporação de um vasto número de substâncias, através da manipulação da reatividade dos grupos funcionais existentes na superfície do eletrodo.
Filmes poliméricos	Imobilização de polímeros da espécie ativa na superfície do eletrodo.
Adsorção	Incorporação simples e rápida de compostos em uma ampla gama de eletrodos base.
Materiais compósitos	Possibilidade de modificação interna do material eletrodico (pasta de grafite, resina epóxi, etc)

Fonte: Pereira, Santos, Kubota (2002).

Devemos enfatizar que apenas íons inertes do eletrólito estão presentes na solução. Existem várias rotas para imobilização de substâncias eletroquímicas na superfície de eletrodos, porém abordaremos apenas a de pasta de grafite (materiais compósitos), por ser o foco deste trabalho.

1.4.1 Eletrodo de Pasta de Grafite

O primeiro eletrodo de pasta de grafite foi elaborado em 1958 por Adams (MARTINEZ, 2011). Adams buscava por um sistema que viesse substituir o eletrodo gotejante de mercúrio, com a vantagem de poder utilizá-lo em experimentos eletroanalíticos que exigissem varreduras em regiões anódicas, nas quais o mercúrio metálico sofre oxidação (KUWANA; FRENCH, 1964; MARTINEZ, 2011), mas foi apenas em 1964, que Kuwana e French desenvolveram um eletrodo de pasta de grafite modificado (EPGM), com o intuito de investigar o comportamento eletroquímico de alguns compostos orgânicos, utilizando o próprio composto como aglutinante no preparo da pasta (BERGAMINI et al., 2006; MARTINEZ, 2011).

A pasta de grafite é formada por grafite em pó e um aglutinante imiscível (líquido orgânico), normalmente esse aglutinante é um óleo mineral chamado Nujol. O Nujol serve para fixar a pasta de grafite ao eletrodo, não isolar a pasta do contato com o eletrólito. A amostra modificadora é misturada ao grafite em pó em determinadas proporções (%) e o óleo mineral é adicionado à mistura, a partir daí a pasta é colocada na cavidade do eletrodo de trabalho para análise voltamétrica.

Devido a sua versatilidade, pequena corrente, baixo ruído, menor custo, facilidade de renovação da superfície e modificação, os eletrodos de pasta de grafite são muito úteis em análises eletroquímicas. Vários estudos estão sendo feitos sobre este tipo de imobilização, e cada vez, mais pesquisadores estão adentrando nesta área de pesquisa (SÁ et al., 2011).

Uma das principais vantagens da pasta de grafite para a construção de sensores é que esses eletrodos possibilitam a modificação interna do material eletródico. Isto significa que é possível a co-imobilização de enzimas, mediadores e estabilizadores resultando numa configuração de eletrodo sem a necessidade de adição de reagentes durante a determinação (PEREIRA; SANTOS; KUBOTA, 2002; ADAMS, 1958).

1.5 Voltametria cíclica

Existem varias técnicas voltamétricas utilizadas na obtenção de informações de processos eletroquímicos como: Voltametria de Varredura Linear; Voltametria Hidrodinâmica; Polarografia; Voltametria de Pulso Diferencial; Voltametria de Pulso Normal; Voltametria de Onda Quadrada e Voltametria de Redissolução, porem, este trabalho, dará ênfase na voltametria cíclica, por ser a técnica utilizada na obtenção das informações eletroquímicas que serão apresentadas em tópicos seguintes.

A voltametria cíclica é a técnica mais comumente usada para adquirir informações qualitativas e quantitativas sobre os processos eletroquímicos (GABRIEL JUNIOR, 2010). As informações obtidas através da curva da corrente (I) vs potencial (E) aplicado é denominado voltamograma.

A partir do voltamograma podemos obter informações importantes sobre o processo redox de cada amostra analisada. Podemos calcular os valores dos potenciais médios ($E^{0'}$) obtidos através da média aritmética dos potenciais do pico

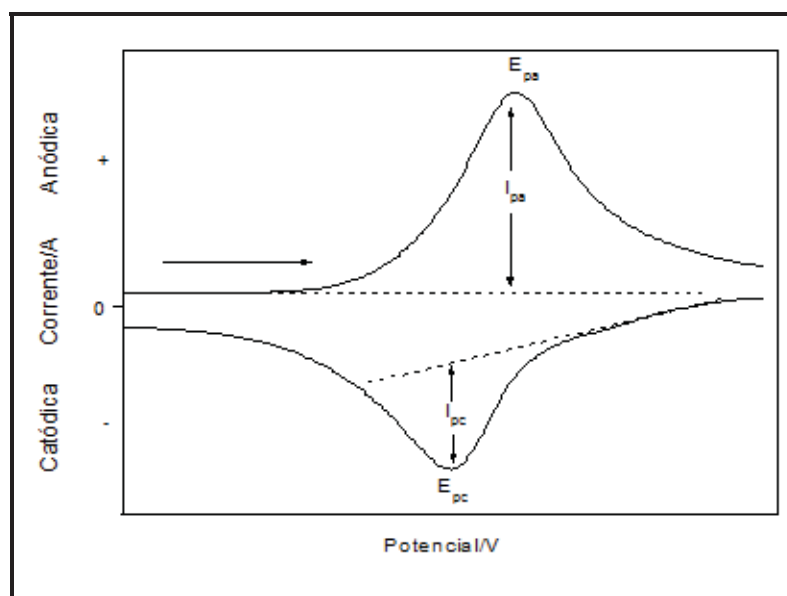
anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}), pela equação, $[E^{0'} = (E_{pa} + E_{pc}) / 2]$ podemos também calcular a diferença entre os potenciais do pico anódico e catódico, ou seja, $\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}|$.

As correntes de pico anódico e catódico I_{pa} e I_{pc} , respectivamente, foram obtidas pela medida da distância tomada verticalmente do máximo da corrente ao prolongamento da linha base (GABRIEL JUNIOR, 2010).

O potencial aplicado irá depender da amostra analisada, podendo variar de -0,2 até 1,0 V.

A Figura 8 mostra um voltamograma cíclico reversível e os principais parâmetros voltamétricos.

FIGURA 8 - Esquema de um voltamograma cíclico reversível e seus principais parâmetros. E_{pa} = potencial anódico, E_{pc} potencial catódico, I_{pa} = corrente anódica e I_{pc} = corrente catódica.



Fonte: Bard, Faulkner (1980)

O voltamograma apresenta-se na forma de onda reversa, e sua altura corresponde à corrente gerada na redução (corrente de pico catódico, I_{pc}) e oxidação (corrente de pico anódico, I_{pa}) do composto, as quais são proporcionais à concentração da espécie eletródica (sistema reversível ou quase reversível) (RIBEIRO, 2009). Quando o voltamograma apresentar apenas um dos picos, anódico ou catódico indica que a espécie investigada é do tipo irreversível (ANDRADE et al., 2004).

Os sistemas reversíveis possuem as seguintes características: $\Delta E_p = (59 / \text{número de elétrons}) \text{ mV}$; $I_{pa}/I_{pc} = 1$; $I_{pa} \propto V^{1/2}$; E_p independe da velocidade de varredura (GOSSER, 1993).

O pico de corrente para processos reversíveis é dado pela equação de Randles-Sevcik (SILVA, 2010):

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2}$$

Onde n é o número de elétrons, A é a área do eletrodo (cm^2), C é a concentração (mol cm^{-3}), D é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), e v é a velocidade de varredura (V s^{-1}). De acordo com a equação, a corrente é diretamente proporcional a concentração e aumenta com a raiz quadrada da velocidade de varredura (SILVA, 2010).

1.5.1. Eletrocatalise

Foram realizados estudos de eletrocatalise adicionando ao eletrólito diferentes concentrações do analito.

A eletrocatalise nada mais é do que a redução da energia de ativação proveniente da transferência de elétrons, aumentando a velocidade de reação e ampliando o sinal analítico (MARCOLINO JUNIOR, 2007).

O processo de oxido-redução de um substrato pode apresentar uma cinética de transferência de elétrons lenta, todavia quando essa reação é catalisada através da modificação da superfície do eletrodo, ocorre uma troca de elétrons mais rápida entre o eletrodo e o analito (MARCOLINO JUNIOR, 2007; MARZAL, 2000).

Com a interação entre a espécie modificadora contida no eletrodo e o analito, é possível obter uma curva analítica para a detecção e quantificação de substâncias biologicamente importantes.

Informações sobre o limite de detecção e sensibilidade amperométrica do método são obtidas através da curva analítica. O limite de detecção é definido como a menor quantidade de analito que pode ser detectada em uma amostra (BARD; FAULKNER, 1980). E pode ser calculado de acordo com a equação descrita abaixo:

$$LD = \frac{SD \times 3}{S} \quad (\text{Eq. 16})$$

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).

É possível determinar a sensibilidade (S) por intermédio da inclinação do gráfico de calibração. De acordo com Ribani et al. (2004) no caso de uma reta, quanto maior o ângulo de inclinação da reta, mais sensível será o método.

1.5.2. Sensibilidade

Sensibilidade expressa à fração de sinal que é acrescida quando a concentração da espécie de interesse tem seu valor elevado em uma unidade (VALDERRAMA; BRAGA, POPPI, 2009), ou seja, é a capacidade de discriminar, com uma fidelidade estabelecida, concentrações próximas de um analíto (SÁ, 2010). Essa grandeza pode ser calculada através da inclinação (coeficiente angular) ou o inverso da inclinação da curva analítica. No caso de uma reta, quanto maior o ângulo de inclinação da reta, mais sensível será o método (RIBANI et al., 2004).

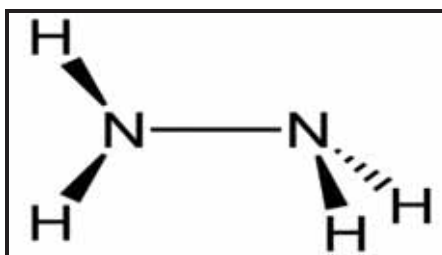
1.6 Substâncias de interesse biológico

1.6.1 Hidrazina

A Hidrazina (N_2H_4), Figura 9, é um forte agente redutor usado no controle de corrosão, como propelentes e em sistemas de aquecimento (ABBASPOUR; KAMYABI, 2005). Uma substância muito conhecida pelos seus efeitos adversos a saúde. Tem sido estudada em farmacologia por ser um produto que afeta o cérebro, o fígado, provoca deterioração irreversíveis do sistema nervoso e causa danos ao DNA (ZHAO et al., 2001). A hidrazina também é empregada como agente espumante para plásticos, antioxidantes, na fabricação de inseticidas, fertilizantes e

de produtos farmacêuticos (AMLATHE; GUPTA, 1988; BRUGNERA; SANTOS; ZANONI, 2006; YANG et al., 2005). No entanto, seu uso tem sido desencorajado, devido a suas características carcinogênicas (VERNOT; MACEWEN; BRUNER, 1985) e mutagênicas (BRUGNERA; SANTOS; ZANONI, 2006; YANG et al., 2005).

FIGURA 9 – Fórmula estrutural da Hidrazina



Fonte: Abbaspour, Kamyabi (2005)

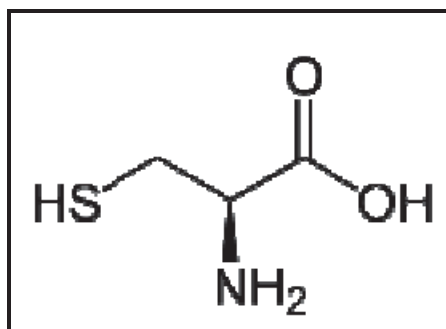
A hidrazina possui propriedades semelhantes às da amônia (NH_3), mas devido à disposição espacial de seus dois átomos de hidrogênio, ela se torna muito mais reativa (JAYASRI; NARAYANAN, 2006). Comercialmente essa substância é encontrada como hidrato de hidrazina ($\text{N}_2\text{H}_4\text{H}_2\text{O}$) e sulfato de hidrazina ($\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$).

Por exemplo, a hidrazina é um dos raros compostos cuja decomposição é endotérmica, e que pode ser levada a auto-ignição ou detonação sem a presença de oxidante (O_2) (KONNOV; RUYCK, 2001).

Abbaspour et al. (2004) desenvolveram um eletrodo quimicamente modificado com hexacianoferrato de cobre e cobalto (CuCoHCF), para a determinação eletrocatalítica de hidrazina. As análises foram feitas em tampão fosfato. O eletrodo modificado proposto exibiu várias características atraentes, como preparação simples, resposta rápida, boa estabilidade e repetibilidade. Pode ser aplicado como um sensor voltamétrico, pois apresentou uma boa atividade eletrocatalítica.

1.6.2 L- Cisteína

A L-Cisteína (Ácido 2- bis-(2-amino-propiónico)-3-dissulfeto ou ácido 3-tiol-2-amino propanóico), Figura 10, é um aminoácido antioxidante, pertencente a classe de fármacos hepatoprotetores que protegem as células hepáticas e contribuem para a manutenção do seu equilíbrio metabólico e funcional (SANTHIAGO; VIEIRA, 2006). É muito conhecida pela sua capacidade de inativar radicais livres.

FIGURA 10 – Fórmula estrutural da L-Cisteína.

Fonte: Murgola (2001)

L-Cisteína uma substância natural, sendo originária da metionina que em presença de piridoxina é convertida em L – Cis. Ao ser exposta ao ar, em condições favoráveis a conversão, ela irá oxidar-se formando a cistina.

Tem sido usado como um agente de radio-proteção, indicador de câncer e está implicado em uma série de condições patológicas, incluindo a doença de Alzheimer, Parkinson e outras doenças, bem como síndrome de deficiência auto-imune (ARDAKANI et al., 2011).

Alimentos ricos em L-Cisteína incluem pigmentos vermelhos, alho, cebola, brócolis, couve-de-bruxelas, aveia e gérmen de trigo (PIPI, 2010). Este composto atua também como desintoxicante e é muito utilizado como suplemento alimentar. Uma das maiores aplicações é a produção de aromas.

Muitos métodos como espectroscopia UV-vis, HPLC (High Performance Liquid Chromatography), potenciometria, métodos eletroquímicos e espectroscopia de massa, são utilizados na detecção desta substância (PIPI, 2010). Eletrodos quimicamente modificados estão sendo preparados com o intuito da oxidação eletrocatalítica da L-Cis baseados em métodos voltamétricos e na literatura atual.

1.6.3 N – Acetilcisteína (NAC)

A N-acetilcisteína ou N-acetil-l-cisteína (NAC), um tiol composto, utilizado terapêuticamente por ser o precursor da glutathione, um poderoso antioxidante (CLOUGH, 2005). É um medicamento que atua como agente mucolítico (reduz a viscosidade de secreções de muco) e também no controle de overdose medicamentosa de paracetamol / acetaminofeno (PIPI, 2010).

Alguns estudos indicam que NAC reduz a proliferação de algumas células de revestimento, assim reduzindo o risco de doenças como o câncer, doenças do coração e infecções com o vírus do HIV (KUSMIEREK; BALD, 2008).

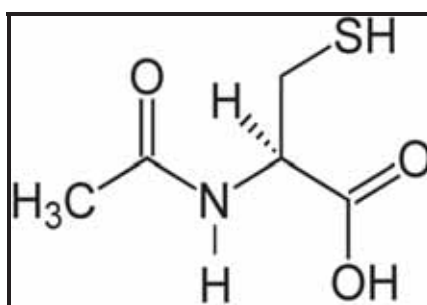
É um composto endógeno e está presente no corpo humano como resultado da acetilação da cisteína pelos rins.

N-acetilcisteína (L- α -acetamido- β -ácido mercaptopropiônico) quando tomada por longos períodos, aumenta a excreção de zinco e outros minerais essenciais (ENSAFI et al., 2011). Substância promissora no tratamento da síndrome do Sjögren, gripes, hepatite C e nos males causado pelo hábito de fumar.

Comercialmente é encontrada como pó cristalino branco, com leve odor de acético. É altamente solúvel em água e em álcool; praticamente insolúvel em clorofórmio e éter (PIPI, 2010).

A Figura 11 mostra a fórmula estrutural da N-acetilcisteína.

FIGURA 11 – Fórmula estrutural da N-acetilcisteína



Fonte: Kusmierек; Bald (2008)

O comportamento eletroquímico da NAC, igualmente a sua detecção e determinação, são importantes na caracterização de proteínas (GAO; ZHANG; LIU, 2005).

1.6.4 Sulfito

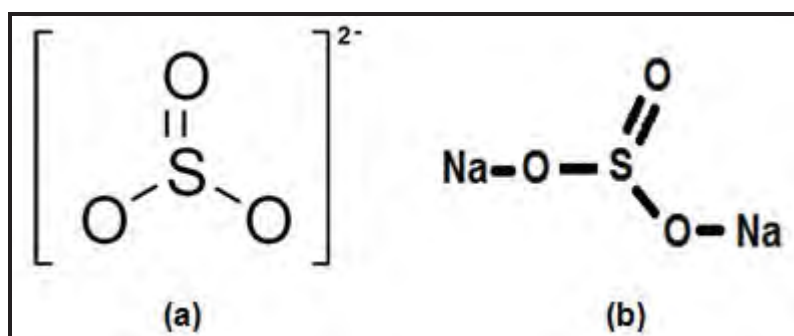
Os sulfitos (SO_3^{2-}) são ânions provenientes do ácido sulfuroso. Os sais mais importantes contendo esse ânion são o sulfito de sódio e o sulfito de magnésio.

Comumente usados pela indústria alimentícia e farmacêutica, como antioxidantes, conservantes e agentes antibacterianos (RAOOF; OJANI; KARIMI-MALEH, 2007). Na fabricação de papel, é utilizado para dissolver a lignina.

O sulfito de sódio (Na_2SO_3) possui aparência granulada de cor branca. Um composto solúvel em água, que se oxida facilmente e é largamente utilizado como agente redutor. Substância conhecida por apresentar propriedades sequestrantes de oxigênio (SILVA; COELHO; CAMMAROTA, 2010).

A Figura 12 apresenta a fórmula estrutural do anion sulfito e do sal sulfito de sódio.

FIGURA 12 – (a) Estrutura molecular do anion sulfito; (b) Estrutura molecular do sulfito de sódio.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Estudos eletroquímicos foram desenvolvidos a respeito dos sulfitos. Raof et al. (2007) relatam sua experiência na eletroxidação do sulfito a partir de um eletrodo de pasta de grafite modificado por 2,7-bis(ferroceniletil)-9-fluoreno, descrevendo o material como derivado de ferroceno (padrão orgânico em análises eletroquímicas). As medidas foram obtidas através da voltametria cíclica e os resultados foram tidos como “bons”.

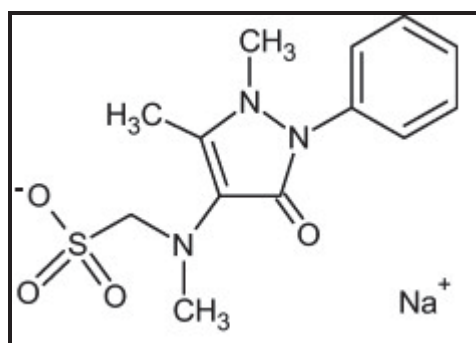
1.6.5 Dipirona sódica

A Dipirona sódica (1-fenil-2,3-dimetil-5-pirazolona-4-metilaminometano sulfonato de sódio), também conhecido como metamizol (SANTOS et al., 2009), é um medicamento altamente utilizado por possuir efeito analgésico, antipirético, antitérmico e antiinflamatório, com eficiência comprovada em formulações farmacêuticas (AMARAL et al., 2009; FERREIRA; GOMES; SENA, 2009; SANTOS et al., 2009).

É uma droga muito utilizada, não só no Brasil, mas também em outros países, incluindo França, Alemanha, Hungria, entre outros. No entanto, seu uso foi abolido há mais de trinta anos nos Estados Unidos e em alguns países por causa de uma

possível associação com a anemia aplástica e agranulocitose (BONI et al., 2011; PIZZOL et al., 2009). O uso pediátrico da dipirona (Figura 13) é comum em vários países, apesar da possibilidade de efeitos colaterais deletérios sobre o cérebro em desenvolvimento (AMARAL et al., 2009).

FIGURA 13 – Estrutura química da Dipirona



Fonte: Boni et al. (2011)

Os métodos mais utilizados na determinação da dipirona são: os titulométricos com reações envolvendo o iodo, espectrofotométricos como absorção no UV-Vis e cromatográficos como análise por cromatografia líquida (GABRIEL JUNIOR, 2010). Devido à grande importância deste fármaco, encontra-se a necessidade do desenvolvimento de métodos analíticos para a sua determinação.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo principal a preparação, funcionalização e caracterização do compósito formado da reação de isopropóxido de titânio (IV) com ácido fosfórico para aplicações eletroanalíticas seguindo uma nova rota de síntese. As estratégias empregadas para a realização deste trabalho foram:

- ✓ Modificar quimicamente o isopropóxido de titânio (IV) com ácido fosfórico. A escolha deste metal [Ti(IV)] pode ser atribuída as suas importantes propriedades anfóteras, pois o Ti(IV) apresentando ponto de carga zero (pH_{PCZ}) 6,0 (KORMANN; BAHNEMANN; HOFFMANN, 1991) permite a adsorção de cátions e ânions. Por outro lado a coordenação de metais de configuração eletrônica d^0 em uma estrutura a base de Titânio fosfatado tende a gerar um centro metálico eletrofílico.
- ✓ Baseado nestes argumentos, após o preparo do Titânio fosfatado, complexos binucleares foram formados seguindo duas etapas: adsorção de íons metálicos [Co(II), Ag(I) e Ni(II)] e posteriores reações com hexacianoferrato de potássio. Os compósitos formados foram caracterizados pelas seguintes técnicas: Difração de raios X (DRX), Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis por Reflectância difusa) e Voltametria cíclica.
- ✓ O Hexacianoferrato de potássio foi escolhido por apresentar estabilidade eletroquímica e processo redox bem conhecido. Portanto estes estudos visam montar sistemas analíticos para posteriormente testá-los na determinação eletrocatalítica de fármacos e outras espécie de interesse biológico empregando para isto voltametria cíclica.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e soluções

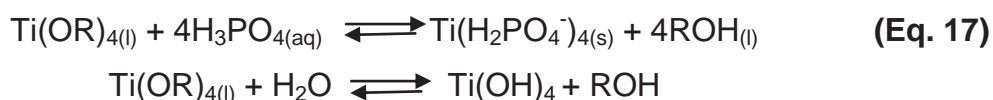
Os reagentes empregados nas sínteses foram de grau de pureza analítica (Sigma-Aldrich, Across, Merck, VETEC, Rhône-Poulenc).

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

3.2 Síntese do Titânio fosfatado (TiP)

Muitos procedimentos para a preparação de materiais a base de Ti (IV) são descritos na literatura. Por exemplo, Bruque et al. (1995) após estudar as sínteses de hidrogenofosfato de metais com fórmula $\alpha\text{-M}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (M = Ti, Sn, Pb) propôs uma síntese onde o TiO_2 é ativado diretamente com ácido fosfórico e água deionizada num sistema sob refluxo, durante três dias.

Buscando uma maneira mais rápida e eficaz para a síntese deste novo material propusemos uma nova rota, na qual substituímos o óxido de titânio (TiO_2) por isopropóxido de titânio ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$). O TiP foi preparado conforme descrito a seguir: Em um béquer adicionou-se 35 mL de ácido fosfórico P.A.(85%), 20mL de isopropóxido de titânio (IV) e 10mL de água deionizada (PIPI, 2010), respectivamente. A mistura foi deixada em repouso ao abrigo da luz por 24 horas. Em seguida, a fase sólida formada foi separada por um funil de placa sinterizada (filtração a vácuo) e seca a temperatura de 70°C . O material obtido foi armazenado em um frasco de vidro fosco e descrito como TiP.



Onde R é grupo isopropila.

3.3 Formação do complexo TiPMH.

3.3.1 TiPAgH

2,0 g de TiP foram macerados e adicionados em uma solução hidroalcoólica 50% (v / v) de AgNO_3 ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$). A mistura foi mantida sob agitação durante 1h à temperatura ambiente. Em seguida a fase sólida foi separada através de filtração a vácuo utilizando um funil de placa sinterizada e lavada várias vezes com etanol (99%). O material foi seco a 70°C e descrito como TiPAg. Em seguida, 1,8 g do TiPAg obtido foi macerado e adicionado a uma solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de hexacianoferrato de potássio. A mistura foi deixada sob agitação magnética por 2h à temperatura ambiente. Em seguida a mistura foi filtrada a vácuo utilizando um funil de placa sinterizada, a fase sólida foi lavada com água deionizada por várias vezes e seca a 70°C . O material obtido foi armazenado em um frasco de vidro fosco e descrito como TiPAgH. O rendimento da síntese foi de aproximadamente 85%p.

3.3.2 TiPCoH

1,0 g de TiP foi adicionado em um béquer contendo uma solução hidroalcoólica 50% (v / v) de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. A mistura foi mantida sob agitação magnética por 1 hora à temperatura ambiente. Após esse tempo a fase sólida foi separada através da filtração a vácuo utilizando um funil de placa sinterizada e lavada várias vezes com etanol. O material foi seco a 70°C e descrito como TiPCo. Em seguida, 0,8 g do TiPCo obtido foi adicionado em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de Hexacianoferrato de potássio. A mistura foi mantida sob agitação por 2h em um agitador magnético a temperatura ambiente. Em seguida a mistura foi filtrada a vácuo utilizando um funil de placa sinterizada, e a fase sólida foi lavada com água deionizada por várias vezes e seca a 70°C . O material obtido foi armazenado em um frasco de vidro fosco e denominado como TiPCoH. O rendimento da síntese foi de aproximadamente 80,5%p.

3.3.3 TiPNiH

4,0 g de TiP foram macerados e adicionados a uma solução etanólica de NiCl_2 ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$). A mistura foi mantida sob agitação por 1h a temperatura

ambiente. Após esse tempo a fase sólida foi separada através da filtração a vácuo utilizando um funil de placa sinterizada e lavada várias vezes com etanol. O material foi seco a 70°C e descrito como TiPNi. Em seguida, todo o TiPNi obtido foi adicionado a uma solução de hexacianoferrato de potássio (1,0 mol L⁻¹). A mistura foi mantida sob agitação por 2h a temperatura ambiente. Em seguida o material foi filtrado a vácuo utilizando um funil de placa sinterizada, o sólido foi lavado com água deionizada por várias vezes e seco a 70°C. O material obtido foi armazenado ao abrigo da luz e denominado como TiPNiH. O rendimento da síntese foi de aproximadamente 92,3%p.

3.4 Estudos do comportamento voltamétrico do TiPCoH, TiPAgH e do TiPNiH.

As medidas voltamétricas foram realizadas utilizando um sistema eletroquímico com um Potenciostato, Mod./MQPG01 da Microquímica (Figura 14). Empregou-se nas análises eletroquímicas uma célula de três eletrodos (eletrodo de referência Ag/AgCl_(s), eletrodo auxiliar de platina e o eletrodo de trabalho modificado com pasta de grafite). A pasta modificada foi preparada com diferentes proporções de TiPMH (M = Ag⁺, Co²⁺ e Ni²⁺) e grafite (10, 20, 30, 40 e 50% m/m) e 30µL de nujol. Diferentes proporções do compósito (TiPMH) foram utilizadas com a finalidade de determinar a melhor proporção para a otimização do sistema. Previamente foi elaborado um estudo preliminar para a determinação da melhor proporção (modificador / grafite) para verificar o comportamento voltamétrico dos compósitos. Para a montagem e otimização do sistema analítico foi estudado inicialmente o efeito do eletrólito de suporte, concentração do eletrólito de suporte, concentração hidrogeniônica e por fim o estudo sobre a velocidade de varredura.

FIGURA 14 – Sistema eletroquímico utilizado nas medições.



Fonte: Pipi (2010)

3.4.1 Preparo das Pastas de grafite

A pasta de grafite modificada foi preparada conforme descrito abaixo:

Para o TiPCoH e TiPNiH a melhor proporção foi de 40% (m/m), porém para o TiPAgH foi de 20% (m/m). A mistura do compósito / grafite foi macerada em um almofariz, colocada em um vidro de relógio e em seguida adicionou-se 30 μL de nujol (óleo mineral) formando uma pasta.

3.4.2 Estudos sobre a influência da natureza e concentração do eletrólito

O sistema eletroquímico utilizado para estudar a influência da natureza e concentração do eletrólito foi o descrito acima (item 3.4).

Após a estabilização do eletrodo contendo o compósito (pasta de grafite modificada), estudou-se o comportamento voltamétrico do efeito dos diferentes cátions K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ e ânions Cl^- , NO_3^- ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$). A finalidade deste estudo é verificar se os cátions e ânions influenciam no comportamento voltamétrico do eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPMH. Após analisar o potencial médio e a diferença de potencial entre os eletrólitos estudados foi feita a escolha do melhor eletrólito de suporte realizou-se um estudo

sobre o efeito de diferentes concentrações ($1,0 \times 10^{-3}$ a $2,0 \text{ mol L}^{-1}$) no intuito de também estudar o comportamento do processo de oxido-redução dos TiPMH.

3.4.3 Estudos sobre a influência da concentração hidrogênionica e da velocidade de varredura

O estudo do efeito da concentração hidrogênionica no comportamento voltamétrico do TiPMH foi feito em diferentes concentrações de pH (2,0 a 8,0), empregando como eletrólito de suporte KNO_3 ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$). O pH foi ajustado com HNO_3 e KOH empregando-se um medidor de pH (pHmetro) acoplado a um eletrodo combinado de vidro, previamente calibrado com tampões acetato/ácido acético pH 4,0 e 6,0.

Para finalizar a otimização do sistema, estudos sobre os efeitos da variação da velocidade de varredura ($10 - 100 \text{ mVs}^{-1}$) foram feitos, a fim de determinar se o processo é do tipo adsortivo ou difusional.

3.5 Técnicas utilizadas

3.5.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

Utilizou-se um espectrofotômetro Nicolet 5DXB FT-IR (Nicolet Instruments, Madison, WI) na obtenção de espectros na região do infravermelho.

Aproximadamente 150 mg de KBr (cristalino, grau espectroscópico, da International Crystal Laboratories) 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" foram empregados para cada amostra numa resolução de $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.5.2 Difração de Raios X (DRX)

Um Difratorômetro de Raios X modelo XRD-6000 da SHIMADZU, empregando radiações $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

Utilizou-se a técnica de difração em pó, na qual um feixe monocromático de raios X é direcionado a uma amostra pulverizada, que está espalhada em um

suporte de vidro e a intensidade da difração é medida quando o detector é movido em diferentes ângulos. Foram registrados difratogramas utilizando como parâmetro uma varredura no ângulo de 5 a 80 graus, foi aplicado como velocidade de varredura do ângulo 1°/min com um step de 0,02°, o porta-amostra utilizado nas medições foi de vidro / alumínio com grande área de superfície.

3.5.3 Espectroscopia no ultravioleta visível (Reflectância difusa)

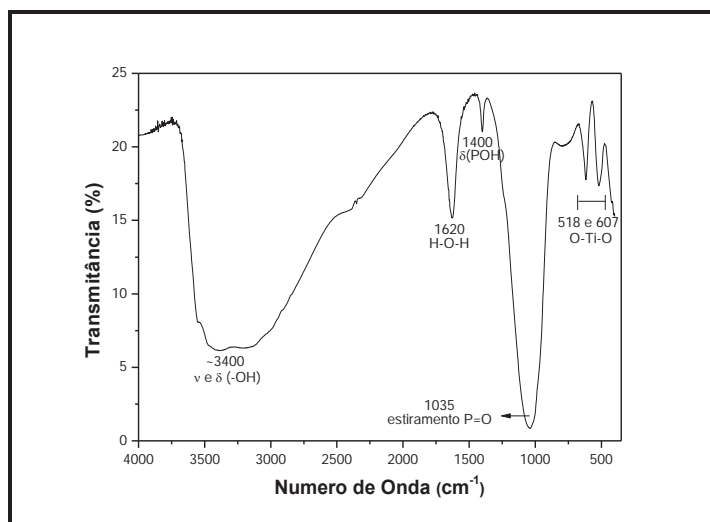
A Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis por Reflectância difusa) foi realizada em um espectrofotômetro com guias de ondas de fibra óptica, Guided Wave modelo 260, acoplado a um microcomputador AT 386, o qual apresenta como fonte de radiação uma lâmpada de tungstênio-halogênio e detectores de Si e Ge, o que permite a utilização do aparelho na faixa de 350 a 1600 nm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudos de espectroscopia na região do infravermelho

A Figura 15 ilustra o espectro na região do infravermelho do produto da síntese do isopropóxido de titânio com ácido fosfórico (TiP). Através desta análise foi possível detectar uma banda larga na região de 3000 a 3400 cm^{-1} , característica da vibração de estiramento simétrico do grupo ν_s OH, uma banda média e estreita em 1620 cm^{-1} correspondente a deformação angular dos grupos OH da água. A banda estreita na região de 1035 cm^{-1} foi atribuída a presença de estiramento ν (P=O). A banda encontrada em 1400 cm^{-1} foi atribuída a presença do estiramento δ (POH) (COSTA et al. 2006). As bandas apresentadas na região de 400 a 600 cm^{-1} com valores em 518 cm^{-1} e 607 cm^{-1} correspondem a ligações O–Ti–O (THAKKAR; CHUDASAMA, 2009). Os resultados estão em concordância com o encontrado na literatura (COSTA et al., 2006; PIPI, 2010) para o Titânio fosfatado.

FIGURA 15 - Espectro na região do infravermelho do TiP



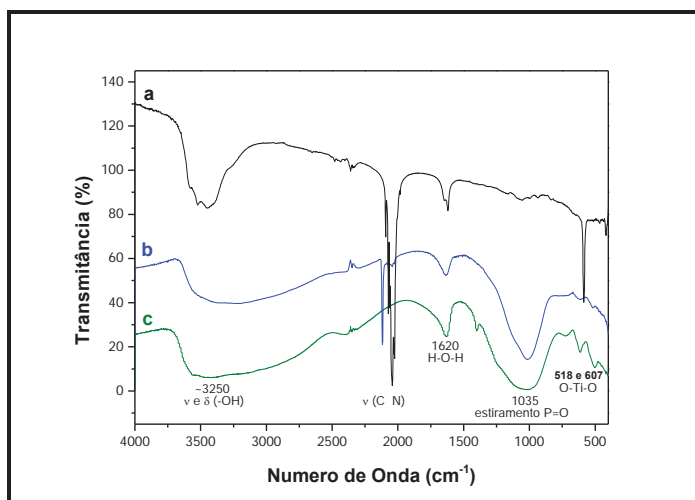
Fonte: Elaboração do próprio autor.

As Figuras 16(b), 17(b) e 18(b) ilustram os espectros na região do infravermelho do TiPAgH, TiPCoH e TiPNiH, respectivamente. Os espectros apresentam os picos na região de 3000 a 3400 cm^{-1} , característica da vibração de estiramento simétrico do grupo ν_s OH, uma banda média e estreita em 1620 cm^{-1} correspondente a deformação angular dos grupos OH da água. A presença de uma

banda larga na região de 1035 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento ν ($\text{P}=\text{O}$). As bandas existentes entre 400 a 600 cm^{-1} com valores em 518 cm^{-1} e 612 cm^{-1} correspondem a ligações $\text{O}-\text{Ti}-\text{O}$ (THAKKAR; CHUDASAMA, 2009), todas as bandas supracitadas estão relacionadas com o espectro do TiP, apenas um pico difere o espectro do TiP dos espectros do TiPAgH e TiPCoH, pico este atribuído ao estiramento ν ($\text{C}\equiv\text{N}$), com frequência em 2112 cm^{-1} para o TiPAgH e 2136 cm^{-1} para o TiPCoH, característico da presença de hexacianoferrato de cobalto (HELI et al., 2010; PAHAL et al., 2010; NG; DING; GAN, 2010) e hexacianoferrato de prata (AZEVEDO; MATTOS; NAVARRO, 2006) ancorados na superfície de diferentes matrizes/compósitos. Já para o espectro vibracional do TiPNiH dois picos diferem do espectro vibracional do TiP um a 2168 cm^{-1} e outro a 2099 cm^{-1} , estes foram atribuídos ao $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{CN}-\text{Ni}^{\text{II}}$ e do $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{CN}-\text{Ni}^{\text{II}}$, respectivamente (FANG et al., 2011; MOSTAFA et al., 2010). Estes valores (2168 cm^{-1} e 2099 cm^{-1}) estão próximos daqueles descritos na literatura para o hexacianoferrato de níquel (FANG et al., 2011; LONGCHAMP; GOUBARD, 2004; MOSTAFA et al., 2010; YANG et al., 2006;).

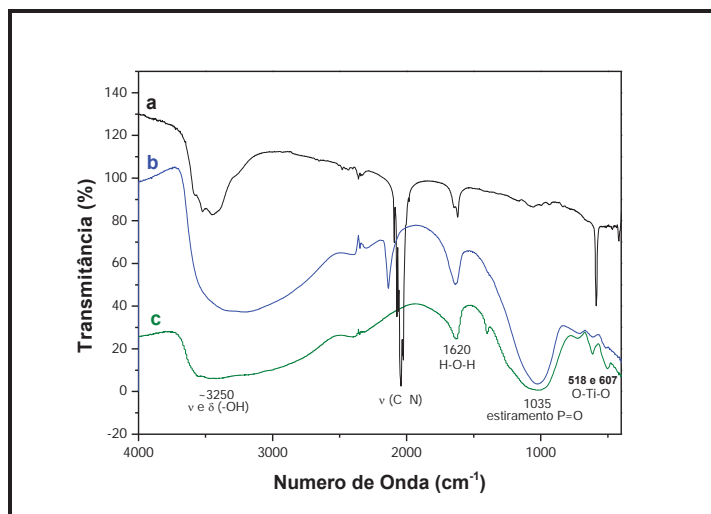
As Figuras 16(a), 17(a) e 18(a) ilustram o espectro vibracional do Hexacianoferrato de potássio (HCF). O espectro apresenta picos na região de 3250 cm^{-1} atribuído ao estiramento simétrico e assimétrico $-\text{OH}$, uma banda média e estreita em 1620 cm^{-1} atribuída a ligação $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ da água. Os picos com frequência em 2039 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento ν ($\text{C}\equiv\text{N}$). Observou-se um deslocamento do estiramento ν ($\text{C}\equiv\text{N}$) de 86 cm^{-1} , 108 cm^{-1} e 60 cm^{-1} para o TiPAgH, TiPCoH e TiPNiH, respectivamente, para regiões de baixa frequência.

FIGURA 16 – Espectros vibracionais do (a) HCF, (b) TiPAgH e (c) TiP



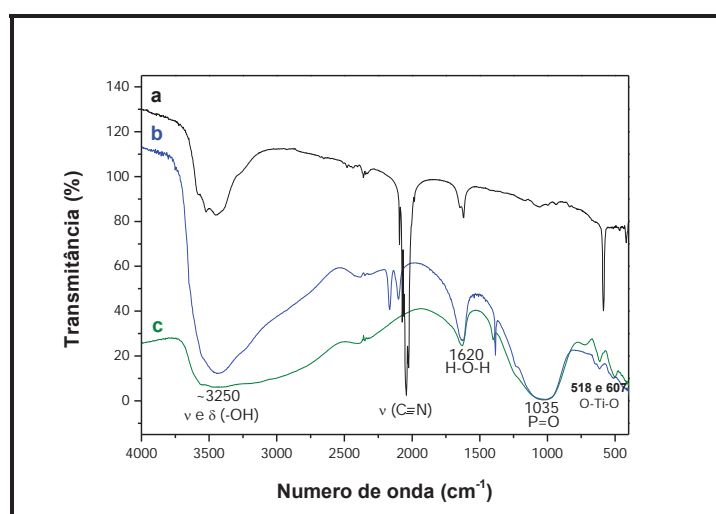
Fonte: Elaboração do próprio autor.

FIGURA 17 – Espectros vibracionais do (a) HCF, (b) TiPCoH e (c) TiP



Fonte: Elaboração do próprio autor.

FIGURA 18 - Espectros vibracionais do (a) HCF, (b) TiPNiH e (c) TiP



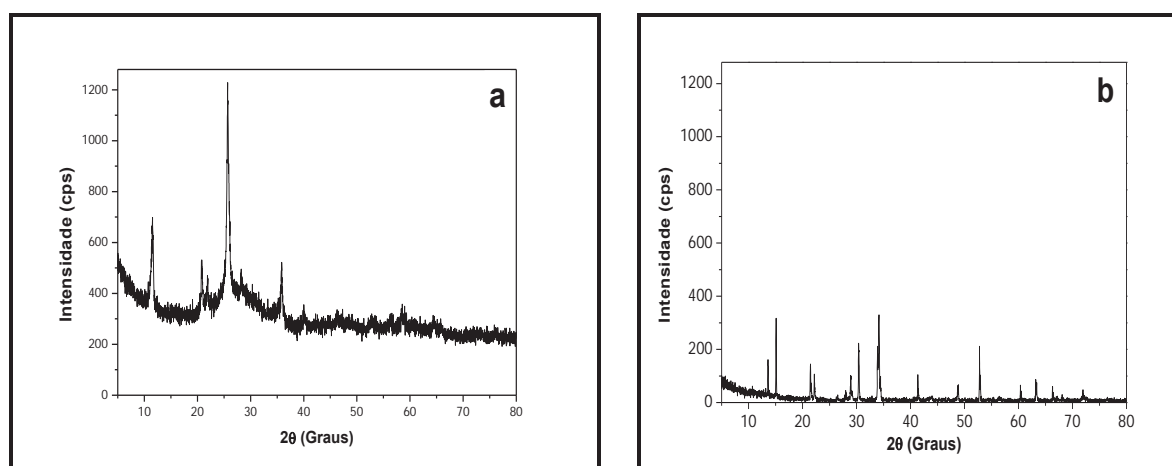
Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.2 Estudos de difração de Raios X

O difratograma de Raios X do TiP está representado na Figura 19(a). O mesmo foi analisado através do software Search-Match a fim de comprovar a natureza cristalina dos compósitos formados nesta nova rota de síntese. Os quatro picos intensos encontrados no difratograma do TiP possuem as seguintes características 2θ : 11,55; 20,73; 25,60 e 35,72. Através do software foi possível determinar que estes picos são característicos do Titânio fosfatado, cuja ficha do

banco de dados é JCPDS#52-327. O difratograma de Raios X do HCF está ilustrado na Figura 19(b). Os picos intensos encontrados no difratograma do HCF as seguintes características 2θ : 13,65; 15,11; 21,49; 22,36; 29,05; 30,49; 34,12; 41,38; 49,05; 52,84; 60,24; 63,02; 66,19; 72,15. A ficha do banco de dados para o HCF é ICSD-200201 e através da ficha podemos observar que o HCF apresenta uma célula unitária ortorrômbica ($a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma$) e uma maior cristalinidade quando comparado com o TiP.

FIGURA 19 - Difratogramas de Raios X: (a) TiP e (b) Hexacianoferrato de potássio.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

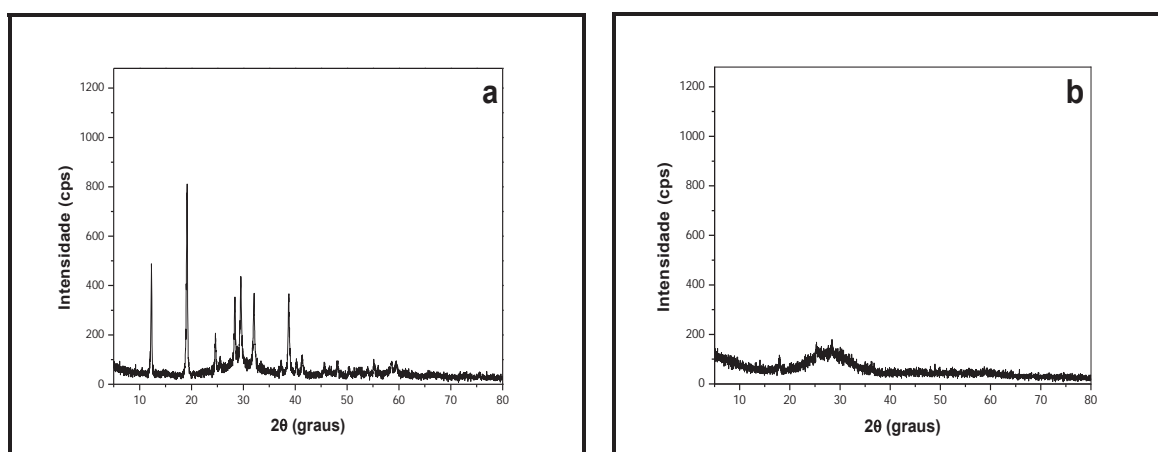
A Figura 20 ilustra os difratogramas de Raios X do (a) TiPAgH, (b) TiPCoH e (c) TiPNiH, respectivamente. Os difratogramas foram analisados através de um software específico a fim de determinar os picos cristalinos e verificar se os compostos em questão são os descritos na seção 3.2. Para o AgHCF a ficha do banco de dados é ICSD-173552, para o CoHCF é ICSD-28670 e para o NiHCF é ICSD-28668. Através destas fichas observou-se a presença de hexacianoferrato de prata, hexacianoferrato de cobalto e hexacianoferrato de níquel na superfície do compósito (TiP). As fichas foram utilizadas com a finalidade de comparação dos picos apresentados pelos compósitos obtidos e pode-se chegar a conclusão de que os compósitos estudados apresentam estruturas cristalina típica de seus precursores.

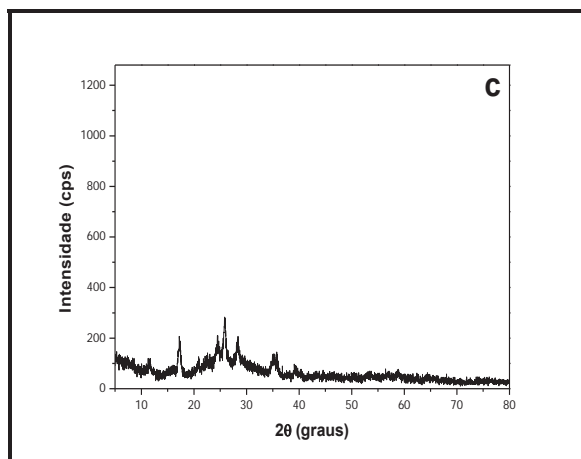
Para o TiPAgH, os sete picos intensos encontrados no difratograma de raios X possuem as seguintes características 2θ : 12,27; 19,20; 24,62; 28,44; 29,51; 32,11 e 38,75 . Para o TiPCoH os três picos encontrados no difratograma de raios X

possuem as seguintes características 2θ : 17,90; 25,38 e 28,56, ambos os picos estão pouco pronunciados. Para o TiPNiH os picos intensos encontrados no difratograma de raios X possuem as seguintes características 2θ : 11,30; 17,16; 24,56; 25,74; 28,29; 35,11; 35,90 e 39,00. Em ambos os materiais dois picos próximos a 2θ : 25,0 e 27,0° são bem próximas daqueles correspondentes as fases anátase e rutilo (ORTIZ-ISLAS et al., 2006).

Os resultados mostraram que o TiPCoH não apresentou a cristalinidade de seu precursor, sua parte amorfa é visivelmente mais acentuada. O TiPAgH apresentou a cristalinidade antes vista no difratograma do TiP, seguindo aproximadamente o mesmo parâmetro cristalino. No entanto o TiPNiH apresentou uma parte amorfa e picos cristalinos assim com seu precursor (TiP). A diferente cristalinidade encontrada para os compósitos pode refletir na reatividade e no comportamento químico dos materiais preparados. Este fato é concordante com os resultados encontrados na literatura para diferentes matrizes modificadas com hexacianoferrato de prata (SCHRÖDER; SCHOLZ, 2000; SETTI, 2009), hexacianoferrato de cobalto (CHOUDHURY; DEY; YAKHMI, 2003; HELI et al., 2010) e hexacianoferrato de níquel (MOSTAFA et al., 2010; YANG et al., 2006).

FIGURA 20 - Difratogramas de Raios X do: (a) TiPAgH, (b) TiPCoH e (c) TiPNiH



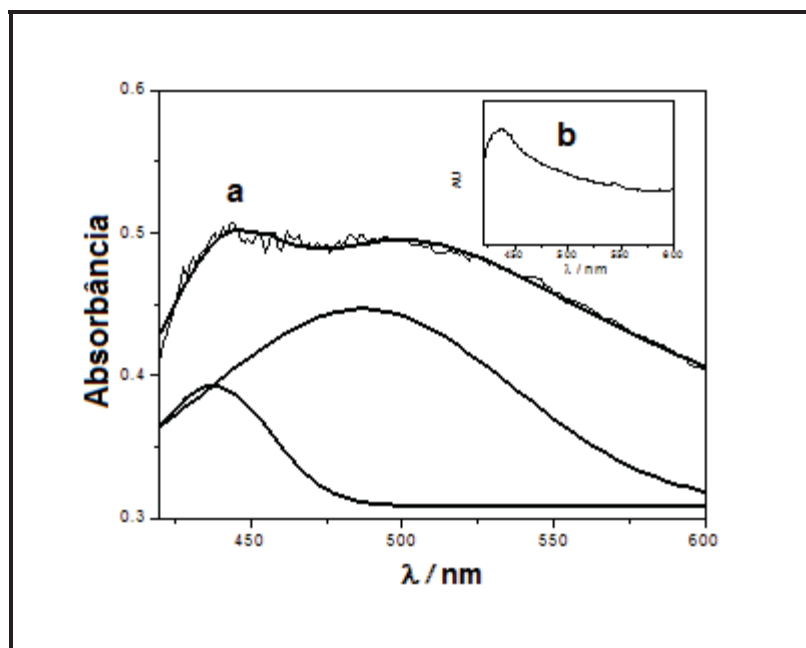


Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.3 Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis por Reflectância difusa)

Sabe-se que o CoHCF apresenta uma forte absorção na região do espectro ultravioleta-visível (KULESZA et al., 1996, 1998), cuja absorção ocorre em 390 e 530 nm, respectivamente. A Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis por Reflectância difusa) das espécies suportadas, TiPCoH, após deconvolução espectral, exibiu claramente duas absorções com comprimento de onda máximo (λ_{max}) em 437 e 504 nm (veja Figura 21a). Estas bandas foram atribuídas aos processos de transferência de carga ligante para metal (LMCT) e à transferência de carga metal para metal (MMCT) dos fragmentos TiP e $[\text{Co}^{\text{II}}\text{CNFe}^{\text{III}}]$ respectivamente. Estas atribuições foram feitas por analogia aquelas encontradas na literatura para o complexo binuclear. As transições eletrônicas observadas no intervalo 362 a 445 nm (Figure 21b) ocorrem em virtude da forte absorção de transferência de carga do orbital ligante para o orbital vazio do titânio (transferência de carga do ligante para o metal, bandas LMCT), que são fortemente afetada pela natureza química dos ligantes, responsáveis pela cores dos complexos (FIGGIS; HITCHMAN, 2000).

FIGURA 21 – Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis por Reflectância difusa) do: **(a)** TiPCoH, após deconvolução e **(b)** TiPh.

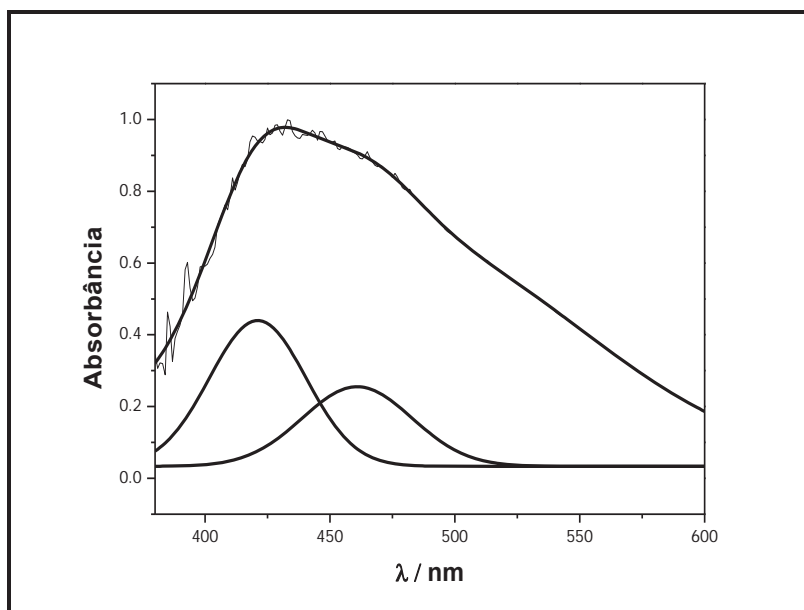


Fonte: Elaboração do próprio autor.

Azevedo et. al (2006) apresentaram os espectros de absorção UV-vis para o hexacianoferrato de prata (III) em filmes de polianilina, onde o mesmo apresenta uma banda de absorção larga em torno de 400 e 450 nm, que pode ser atribuído processos de transferência de carga ligante para metal (LMCT) do $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ (SATO et al., 1999), que coincide com a região de absorção LMCT do TiP.

A Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis por Reflectância difusa) das espécies suportadas, TiPAgH, apresentou uma absorção larga e um ombro que após deconvolução espectral, exibiu claramente duas absorções com comprimento de onda máximo (λ_{max}) em 421 e 461 nm (veja Figura 22). Estas bandas foram atribuídas aos processos de transferência de carga ligante para metal (LMCT) e à transferência de carga metal para metal (MMCT) dos fragmentos TiP e $[\text{Ag}^{\text{I}}\text{CNFe}^{\text{III}}]$ respectivamente. Estas atribuições foram similares aquelas encontradas na literatura para o complexo binuclear (AZEVEDO; MATTOS; NAVARRO, 2006).

FIGURA 22 – Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis por Reflectância difusa) do TiPAgH, após deconvolução.

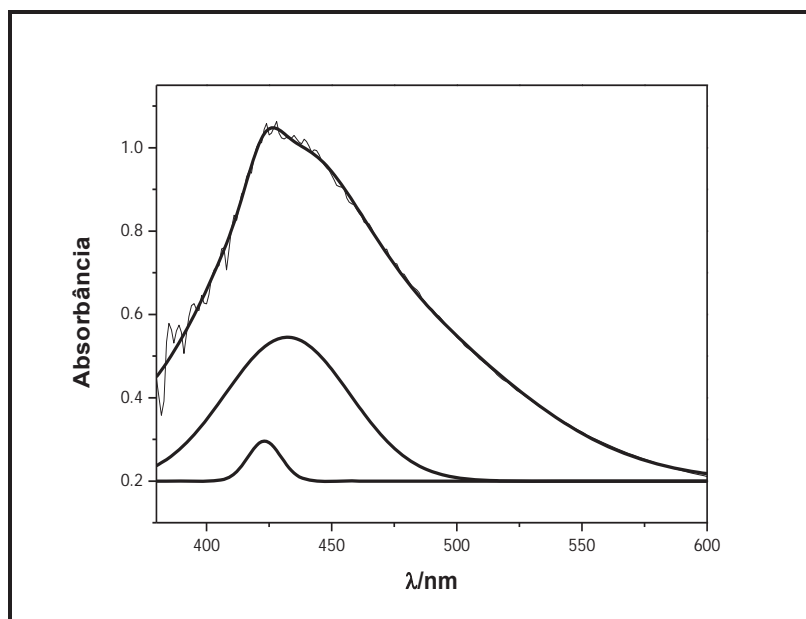


Fonte: Elaboração do próprio autor.

Yan et. al (2007) apresentaram os espectros de absorção UV-vis para nanotubos de hexacianoferrato de níquel, onde o mesmo apresenta uma banda de absorção larga em torno de 290 e 400 nm. A absorção em 290 nm pode ser atribuída a processos de transferência de carga ligante para metal (LMCT) do $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$, e a absorção em 400 nm pode ser atribuída as transições d-d do Ni^{II} (YAN et al., 2007).

A Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis por Reflectância difusa) das espécies suportadas, TiPNiH, apresentou uma absorção larga e um ombro que após deconvolução espectral, exibiu claramente duas absorções com comprimento de onda máximo (λ_{max}) em 423 e 433 nm (veja Figura 23). Estas bandas foram atribuídas aos processos de transferência de carga ligante para metal (LMCT) e à transferência de carga metal para metal (MMCT) dos fragmentos TiP e $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{CNFe}^{\text{III}}]$ respectivamente.

FIGURA 23 – Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis por Reflectância difusa) do TiPNiH, após deconvolução.



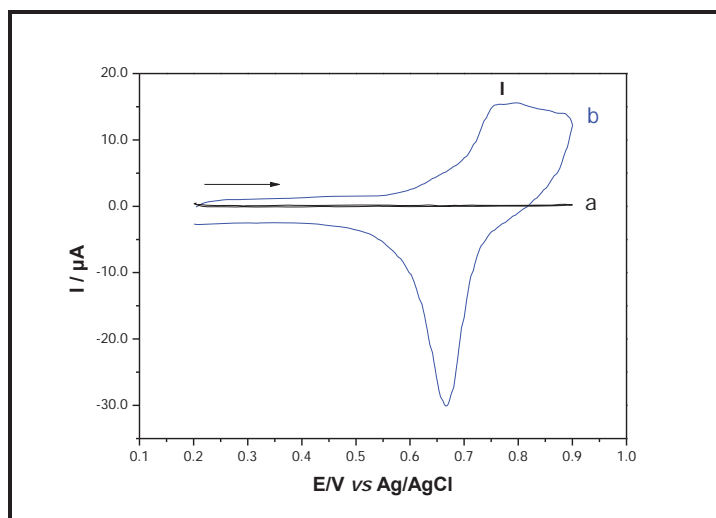
Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.4 Estudos sobre o comportamento voltamétrico dos TiPMH

4.4.1 Estudo do sistema TiPAgH

O sistema TiPAgH foi estudado empregando a técnica de voltametria cíclica. A Figura 24 ilustra o voltamograma cíclico obtido através do eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAgH (20% m/m), exibindo apenas um par redox bem definido (pico I). O potencial médio deste pico apresentou um valor de $E^{0'} = 0,77$ V, atribuído ao processo $\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6 / \text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6$ do complexo binuclear formado na superfície do material. O $E^{0'}$ encontrado para o eletrodo modificado com TiPAgH está em concordância com aquele encontrado na literatura (AZEVEDO; MATTOS; NAVARRO, 2006).

FIGURA 24 - Voltamograma cíclico: a) Pasta de grafite com TiP; b) Pasta de grafite modificada com TiPAgH ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $\text{KNO}_3 \text{ } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$).



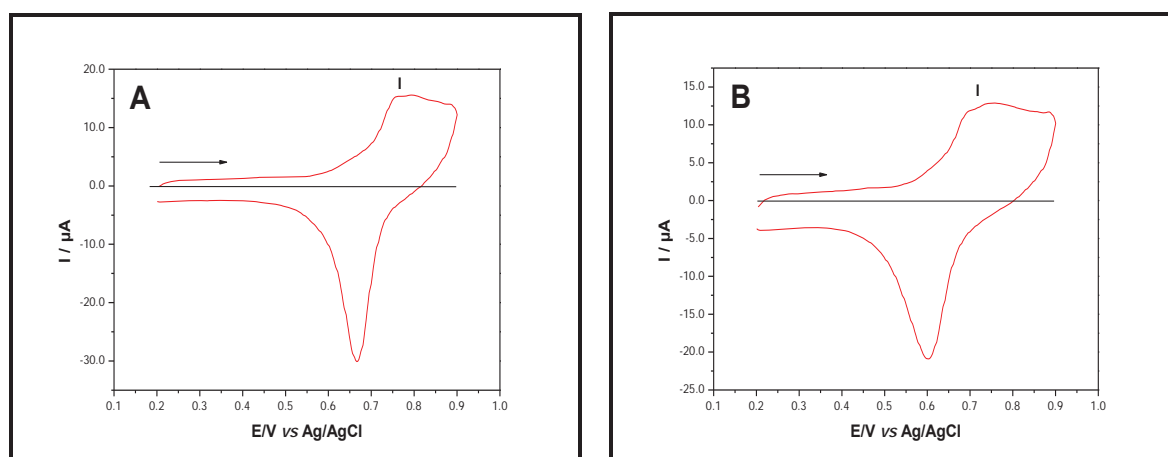
Fonte: Elaboração do próprio autor.

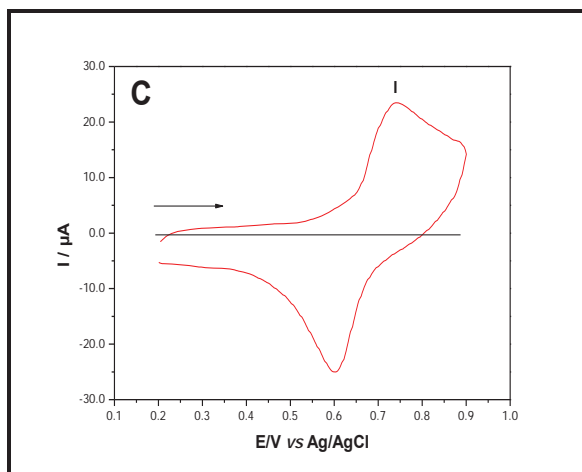
4.4.2 Estudo sobre o efeito dos cátions e ânions

Para os hexacianometalatos de transição processos redox se dão pelo equilíbrio entre o cátion presente no eletrólito suporte com a superfície do eletrodo contendo a pasta de grafite modificado (PIPI, 2010).

Diferentes eletrólitos de suporte (KNO_3 , NH_4NO_3 , NaNO_3 e KCl) foram testados no estudo sobre o efeito de cátions e ânions. Destes estudos verificou-se que a natureza dos cátions afetou os E^0 e as intensidades de corrente. A Figura 25 ilustra os voltamogramas do eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAgH em diferentes eletrólitos suporte.

FIGURA 25 - Influência da natureza dos cátions no eletrodo de grafite modificado com TiPAgH: (A) KNO_3 , (B) NaNO_3 , (C) NH_4NO_3 ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$; 20 mV s^{-1} ; 20% m/m).

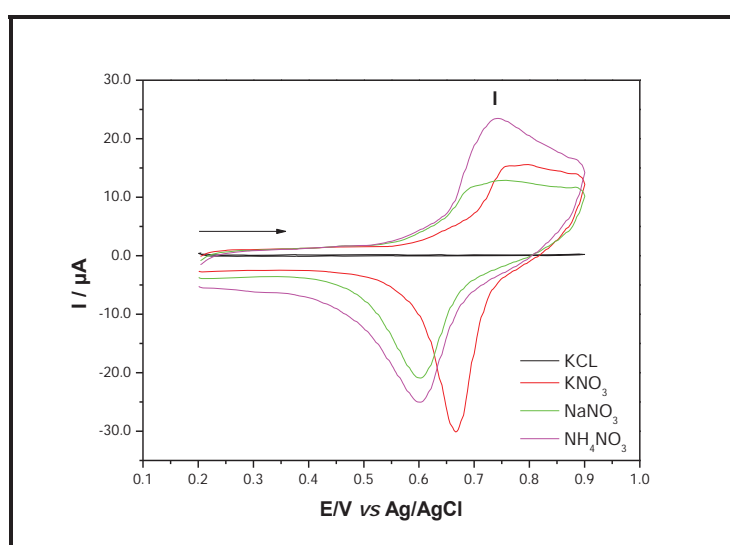




Fonte: Elaboração do próprio autor.

Observou-se ainda que os voltamogramas cíclicos do TiPAgH em presença de eletrólitos de nitrato de metais alcalinos (KNO_3 , NH_4NO_3 e NaNO_3) apresentaram um par redox bem definido e um deslocamento no potencial médio ($E^{0'}$) para potenciais mais positivos, na seguinte ordem: $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+$, conforme lista a Tabela 2. Porém em eletrólitos contendo cloreto (KCl , NaCl e NH_4Cl) (Figura 26) observou-se uma diminuição drástica na corrente e o total desaparecimento do processo redox do pico, tal efeito pode estar relacionado a formação de um filme de $\text{AgCl}_{(s)}$ na superfície do eletrodo bloqueando o processo de transferência de elétrons, comportamento análogo foi descrito por Jayasri e Narayanan (2006).

FIGURA 26 – Voltamograma Cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificada com o TiPAgH em diferentes eletrólitos ($v = 20\text{mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Tabela 2 lista os principais parâmetros eletroquímicos do composto TiPAgH e os raios de hidratação dos cátions em solução (RUSSELL, 1992).

TABELA 2 - Relação do diâmetro dos cátions hidratados com os parâmetros eletroquímicos da TiPAgH (1,0 mol L⁻¹; 20mV s⁻¹).

Cátion	(I_{pa}/I_{pc})	*($E^{0'}$) (V)	*(ΔE_p) (V)	Diâmetro do cátion hidratado (nm)
NH₄⁺	0,66	0,67	0,14	0,245
Na⁺	0,26	0,68	0,15	0,360
K⁺	0,25	0,77	0,10	0,240

* $E^{0'}$ (V) = $(E_{pa} + E_{pc})/2$ e ΔE_p (V) = $|E_{pa} - E_{pc}|$

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Observou-se através da Figura 25 que uma melhor resposta voltamétrica do eletrodo de pasta de grafite modificada, foi obtida na presença do eletrólito de suporte contendo o cátion K⁺ embora tenha praticamente o mesmo raio hidratado do íon NH₄⁺, porém o $E^{0'}$ do K⁺ foi 100 mV mais positivo do que no eletrólito contendo NH₄⁺. Esta diminuição de $E^{0'}$ é acompanhado com o aumento de ΔE_p que neste caso foi de 40 mV para o NH₄⁺ e de 45 mV para o Na⁺. Embora a relação I_{pa}/I_{pc} para o íon NH₄⁺ seja maior, o mesmo possuiu também um maior ΔE_p (40 mV), maior do que o valor encontrado para o íon K⁺.

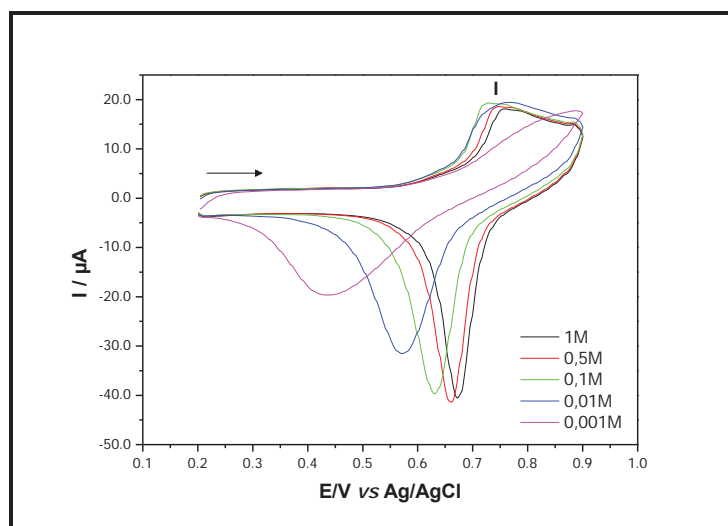
Estes comportamentos devem-se ao fato de que compostos como o azul da prússia e análogos exibem estruturas que apresentam cavidade zeolítica, ou seja, canais que permitem a inserção de pequenas moléculas e íons e se comportam portanto como zeólitas (CARMO; SILVA; STRADIOTTO, 2002). Por possuir raio de hidratação menor, o cátion K⁺ se aloja com maior facilidade nos poros da estrutura zeolítica, porém independentemente dos cátions aqui empregados, responsáveis pela compensação das cargas, podemos observar a formação de apenas um par redox bem definido.

Através deste estudo podemos definir que o KNO₃ foi o escolhido devido à estabilidade química, boa performance voltamétrica e apresentou menor variação de potencial (ΔE_p).

4.4.3 Influência das concentrações dos cátions para o TiPAgH

A Figura 27 ilustra os voltamogramas cíclicos registrados em diferentes concentrações de KNO_3 ($1,0 \times 10^{-3}$ a $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$), observou-se um deslocamento do potencial médio ($E^{0'}$) para regiões mais positivas conforme o aumento da concentração do eletrólito e este deslocamento do $E^{0'}$ está diretamente relacionado a mudança na atividade do íon K^+ no processo redox (JAYASRI; NARAYANAN, 2006).

FIGURA 27 - Voltamograma Cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificada com o TiPAgH a diferentes concentrações (1×10^{-3} - $1,0 \text{ mol L}^{-1}$).

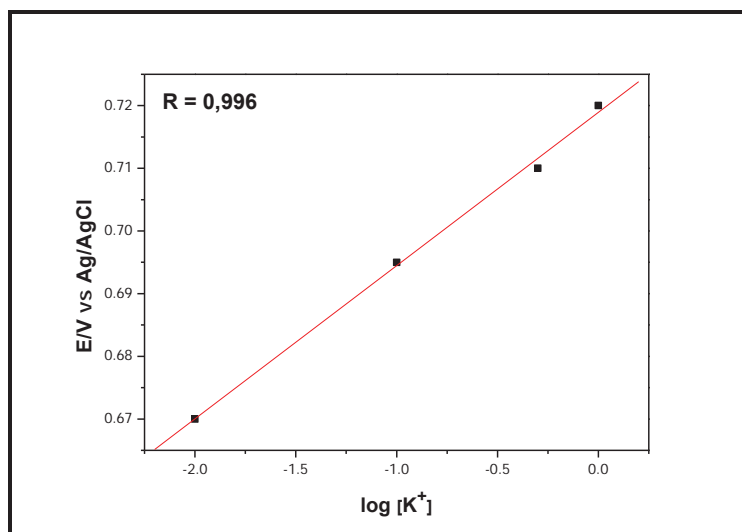


Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Figura 28 ilustra o gráfico do potencial médio vs o logaritmo (log) da concentração do eletrólito K^+ . A inclinação da reta foi de 25 mV por década de concentração de íons potássio, respectivamente, indicando um processo quase nerstiano (CARMO; SILVA; STRADIOTTO, 2002), envolvendo dois elétrons.

A dependência do potencial ($E^{0'}$) com a concentração de eletrólitos pode ser explicada pelo equilíbrio de carga entre os cátions e TiPAgH, resultados semelhantes foram descritos em uma publicação anterior para um composto análogo TiPhCuHCF (PIPI; CARMO, 2011).

FIGURA 28 - Potencial médio (E^{θ}) da pasta de grafite modificada com TiPAgH em função do log da concentração de KCl.



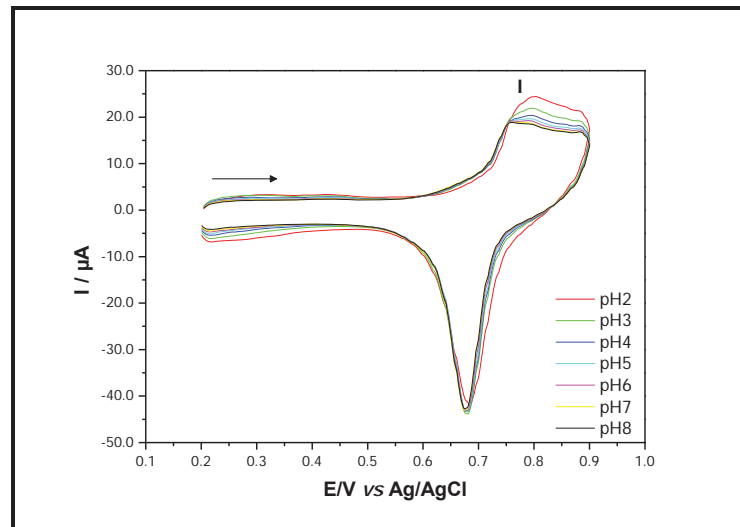
Fonte: Elaboração do próprio autor.

Após os estudos de concentração o eletrólito de suporte escolhido para continuar os estudos subseqüentes foi o KNO_3 ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) devido à melhor performance voltamétrica e aos melhores parâmetros eletroquímicos.

4.4.4 Estudo com diferentes concentrações hidrogeniônicas para o TiPAgH

A Figura 29 mostra voltamogramas cíclicos em diferentes concentrações hidrogeniônicas. Com a diminuição do pH, ocorre um aumento de corrente no pico I e um pequeno deslocamento do potencial médio para potenciais mais positivos (região anódica). Neste caso pode-se afirmar que a concentração hidrogeniônica não afeta o processo eletroquímico. O fato da intensidade de corrente ser maior em pH muito ácido pode ser explicada devido à alta concentração de íons H^+ , podendo estes competir com o K^+ no processo redox.

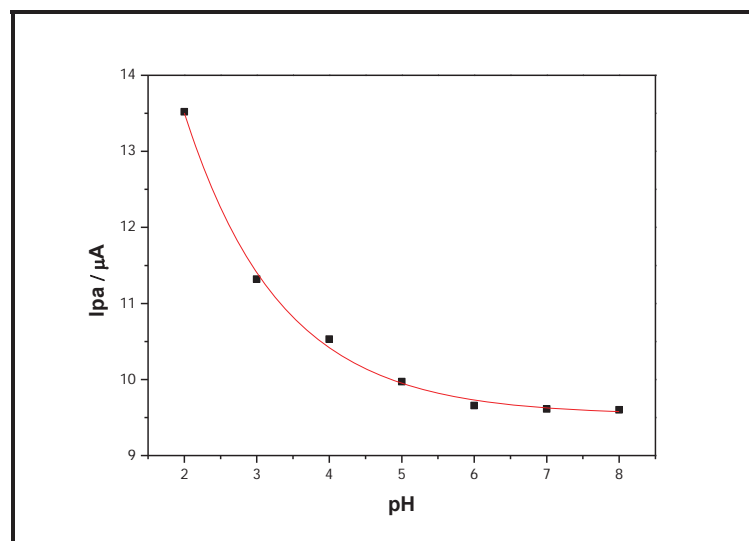
FIGURA 29 - Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com TiPAgH a diferentes valores de pH (2 - 8); (KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $V = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Figura 30 ilustra o gráfico da corrente anódica (I_{pa}) em função do pH. Este gráfico indica que para pH entre 6 e 8 a corrente anódica é praticamente constante, porém a partir de pH 5 a pH 2 houve um aumento na intensidade de corrente de $3,98 \mu\text{A}$. Portanto foi escolhido o pH 7,0, já que não ocorreram mudanças significativas quando alterou-se o pH.

FIGURA 30 – Dependência da intensidade de corrente da pasta de grafite modificada com TiPAgH a diferentes valores de pH (2-8).

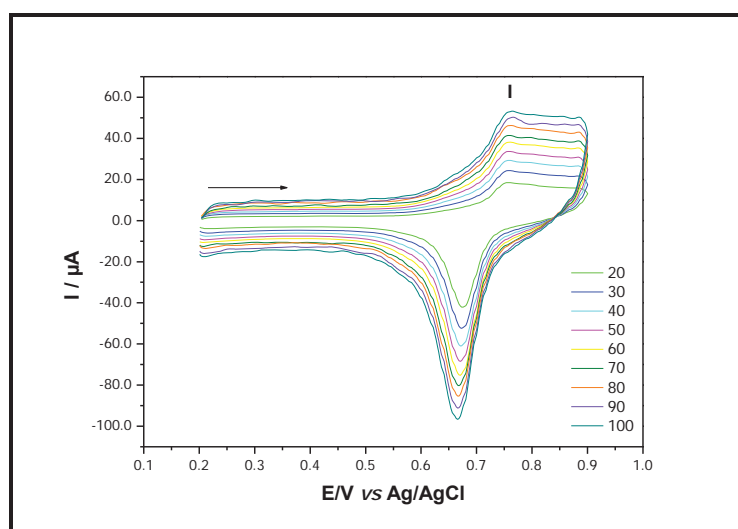


Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.4.5 Influência das velocidades de varredura para o TiPAgH

A Figura 31 ilustra o voltamograma cíclico do TiPAgH (KNO_3 , $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 7,0) em diferentes velocidades de varredura ($20 \text{ a } 100 \text{ mV s}^{-1}$). Conforme ilustra a Figura supracitada com o aumento da velocidade de varredura, ocorre um aumento da intensidade de corrente anódica e catódica do pico I e um pequeno deslocamento do E^0 , para regiões de potenciais mais positivos.

FIGURA 31 - Voltamograma cíclico do TiPAgH a diferentes velocidades de varredura: $20\text{-}100 \text{ mVs}^{-1}$; (KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Tabela 3 apresenta os principais parâmetros eletroquímicos da TiPAgH em diferentes velocidades de varredura.

TABELA 3 - Parâmetros eletroquímicos da TiPAgH em diferentes velocidades de varredura.

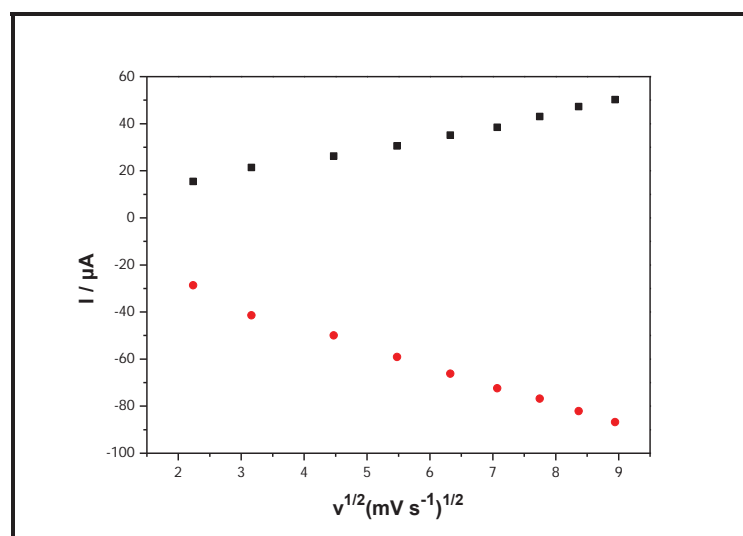
Velocidade (mV s^{-1})	$[I_{pa}/I_{pc}]$	$(E^0)_1$ (V)	ΔE_p (V) $[E_{pa}-E_{pc}]$
20	0,373	0,714	0,076
30	0,427	0,715	0,081
40	0,443	0,715	0,086
50	0,461	0,715	0,084
60	0,484	0,714	0,09
70	0,500	0,713	0,091

80	0,524	0,713	0,094
90	0,543	0,715	0,096
100	0,554	0,716	0,095

Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Figura 32 ilustra um gráfico que mostra a dependência linear observada entre a intensidade de corrente do pico anódico/catódico e a raiz quadrada da velocidade de varredura para o TiPAgH, caracterizando um processo difusional (CARMO; SILVA; STRADIOTTO, 2002).

FIGURA 32 - Dependência da intensidade de corrente do pico I (anódico e catódico) com a raiz quadrada da velocidade de varredura.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Baseando-se nos estudos supracitados concluiu-se que o sistema otimizado para os estudos posteriores de determinação eletrocatalítica foi: KNO_3 1,0 mol L⁻¹, pH 7,0 e $v = 20 mV s^{-1}$.

4.5 Propriedades Eletrocatalíticas do Sistema TiPAgH

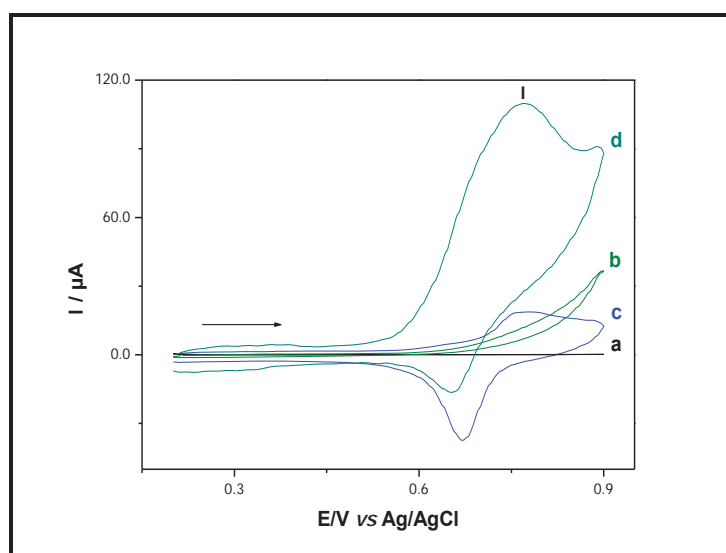
4.5.1 Oxidação eletrocatalítica da L- Cisteína

A Figura 33(c) ilustra o comportamento voltamétrico do eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAgH. A oxidação eletrocatalítica da L-cisteína foi investigada empregando como eletrólito suporte KNO_3 1,0 mol L⁻¹ a pH 7,0 a uma

velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . O eletrodo de pasta de grafite modificado com Titânio fosfatado na ausência (curva a) e presença (curva b) de L – Cisteína ($9,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) não apresentou qualquer eletroatividade na faixa de potencial estudado (0,2 a 0,9 V).

Após a adição da L – Cisteína ($9,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) ocorreu um aumento na intensidade da corrente anódica do pico I (curva d) e este aumento é proporcional ao aumento da concentração do analito em questão, conforme ilustra a Figura 34, para adições de diferentes alíquotas do analito.

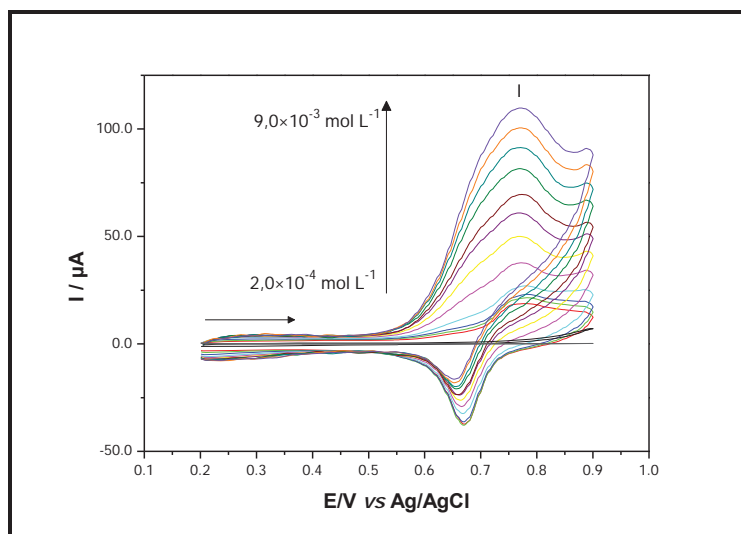
FIGURA 33 - Voltamogramas cíclicos de: a) eletrodo de pasta de grafite (TiP); b) eletrodo de pasta de grafite (TiP) em $9,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ L - cisteína; c) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAgH; d) pasta de grafite modificada com TiPAgH e $9,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de L - cisteína (KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

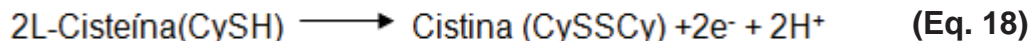
Este aumento da intensidade da corrente anódica ocorre devido à oxidação eletrocatalítica da L - Cisteína pelo mediador de elétrons hexacianoferrato de prata (AgH). Não ocorreu o deslocamento do pico I, o potencial formal ($E^{0'}$) se manteve constante, porém a intensidade de corrente do pico catódico diminuiu com o aumento da concentração do analito.

FIGURA 34 - Voltamogramas cíclicos das adições de diversas alíquotas de L - cisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAgH (KNO_3 1 mol L^{-1} ; $v=20 \text{ mVs}^{-1}$).



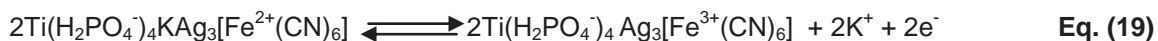
Fonte: Elaboração do próprio autor.

De acordo com Ralph et. al (1994) a equação da oxidação eletroquímica da L-cisteína pode ser descrita da seguinte maneira:



A intensidade da corrente anódica aumenta devido a oxidação eletrocatalítica do analito (L-cisteína) pelo mediador TiPAgH. O Fe (III) produzido durante a varredura anódica oxida quimicamente a molécula de L-cisteína quando este é reduzido a Fe (II), que será novamente oxidado eletroquimicamente a Fe (III).

Portanto, a oxidação de L-cisteína na superfície do eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAgH pode ser representada de acordo com as equações 19 e 20, seguindo um mecanismo (EC) com uma etapa eletroquímica (E) e outra química (C).

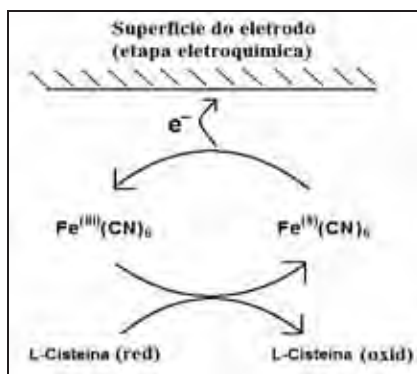


onde X = L-cisteína e Y = L-cistina.

Figura 35 apresenta uma ilustração do provável processo eletrocatalítico que ocorre na superfície do eletrodo. O processo de oxidação eletrocatalítica da L-

cisteína foi proposto da seguinte forma: o Fe(III) produzido durante a varredura anódica oxida quimicamente a molécula de L-cisteína em L-cistina, quando este é reduzido a Fe(II), que será de novo eletroquimicamente oxidado a Fe(III) (PIPI, 2010).

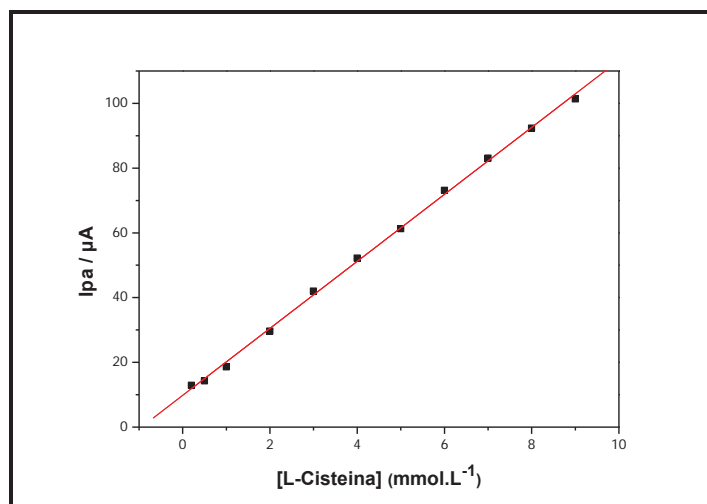
Figura 35 - Esquema do mecanismo proposto para o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAgH para a determinação de L-Cisteína.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Figura 36 ilustra a curva analítica para a determinação de L-Cisteína. O eletrodo modificado apresentou uma resposta linear de $2,0 \times 10^{-4}$ a $9,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ tendo uma equação correspondente $Y(\mu A) = 9,82 + 10,34 \times 10^3 [L\text{-cisteína}]$ com um coeficiente de correlação de $r = 0,9992$. O sistema apresentou um limite de detecção de $3,34 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com um desvio padrão relativo de $\pm 5\%$ ($n = 3$) e com uma sensibilidade amperométrica $10,34 \times 10^{-3} \text{ A/mol L}^{-1}$ para L-cisteína.

FIGURA 36 - Curva analítica do pico anódico para determinação de L-cisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAgH (KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0; $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$).

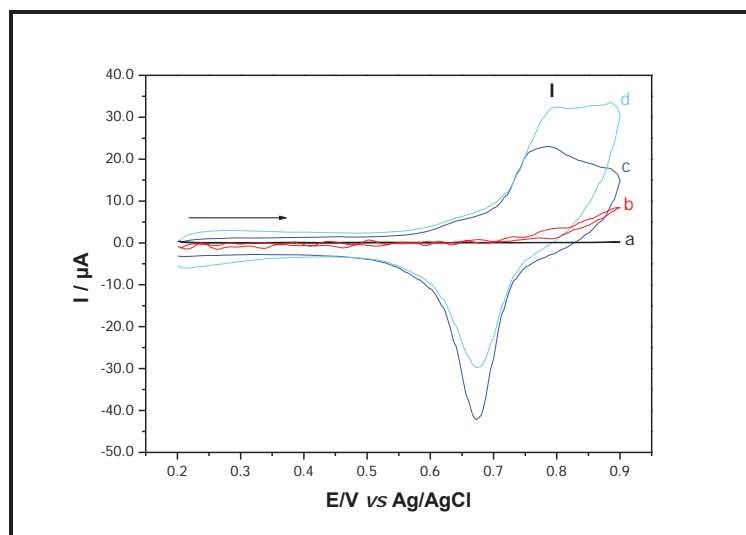


Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.5.2 Oxidação eletrocatalítica da N – Acetilcisteína

O comportamento eletroquímico do eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAgH na presença de N–Acetilcisteína foi investigado empregando como eletrólito suporte KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,0 a uma velocidade de varredura de 20 mVs^{-1} . A Figura 37 ilustra os voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificado com TiP (curva a), da pasta de grafite modificada com TiP em presença de $9,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ N–Acetilcisteína (curva b), da pasta de grafite modificada com TiPAgH (curva c) e da pasta de grafite modificada com TiPAgH em presença de $9,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ N–Acetilcisteína (curva d). Pode-se observar um aumento na intensidade de corrente anódica e um deslocamento do pico I para potenciais mais positivos, com o aumento da concentração de N-acetilcistína.

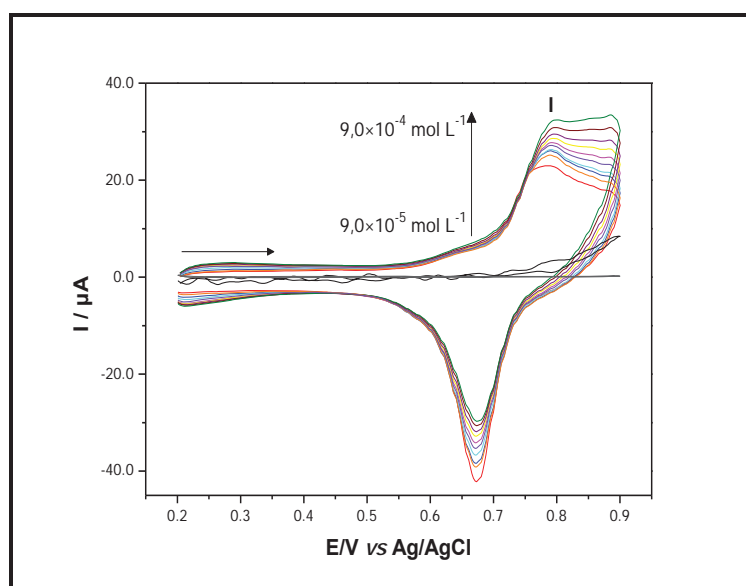
FIGURA 37 - Voltamogramas cíclicos de: a) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiP; b) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiP em $9,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de n-acetilcisteína; c) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAgH; d) pasta de grafite modificada com TiPAgH e $9,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de n-acetilcisteína (KNO_3 1 mol L^{-1} ; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

O estudo do efeito da concentração de N-acetilcisteína na intensidade de corrente esta ilustrado na Figura 38. Observou-se um aumento da intensidade de corrente anódica. Foi possível observar através deste estudo que ao adicionar alíquotas do analito, este é oxidado através de um processo eletrocatalítico.

FIGURA 38 - Voltamogramas cíclicos das adições de diversas alíquotas de N-acetilcisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAgH (KNO_3 1 mol L^{-1} ; pH 7,0; $v=20\text{mVs}^{-1}$).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

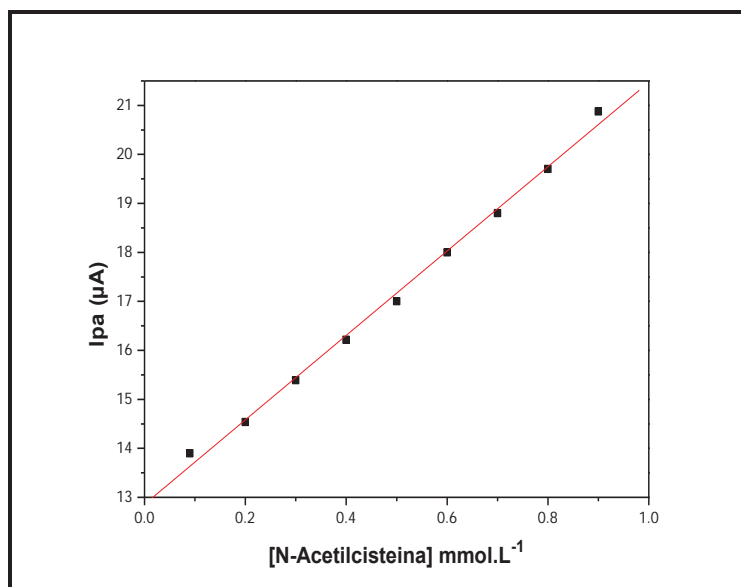
A oxidação electrocatalítica de N-acetilcisteína na superfície do eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAgH pode ser representada pelas equações abaixo (Eq. 21 e 22):



onde X = N-acetilcisteína e Y = N-acetilcistina.

A Figura 39 ilustra a curva analítica da concentração de N-acetilcisteína em função da corrente anódica do pico I para o TiPAgH onde o eletrodo modificado apresentou uma resposta linear de $9,0 \times 10^{-5}$ a $9,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ tendo uma equação correspondente $Y(\mu\text{A}) = 12,86 + 8,610 \times 10^3 [\text{N-acetilcisteína}]$ com um coeficiente de correlação de $r = 0,9979$. O sistema apresentou um limite de detecção de $5,77 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com um desvio padrão relativo de $\pm 5\%$ ($n = 3$) e com uma sensibilidade amperométrica de $8,61 \text{ mA/mol L}^{-1}$ para o N-acetilcisteína.

FIGURA 39 - Curva analítica do pico anódico para determinação de N-acetilcisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAgH (KNO_3 1,0 mol L^{-1} , pH 7,0; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

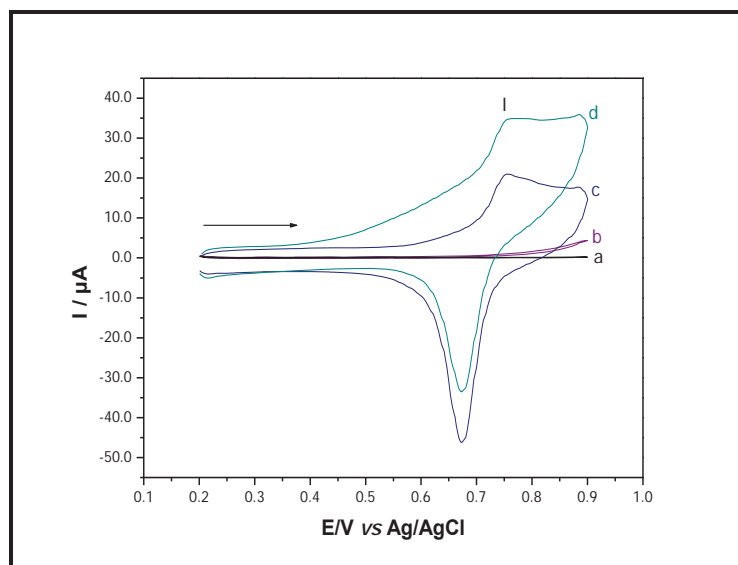


Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.5.3 Oxidação eletrocatalítica do Sulfito

A Figura 40 ilustra o comportamento eletroquímico da pasta de grafite modificada com TiPAgH em presença de sulfito. O voltamograma foi investigado no eletrólito suporte KNO_3 1,0 mol L^{-1} , pH 7,0, a uma velocidade de varredura de 20 mVs^{-1} . As curvas a e b representam o comportamento eletroquímico do eletrodo de pasta de grafite modificado com TiP na ausência e presença de sulfito ($4,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}), ambos não apresentaram nenhuma eletroatividade na faixa de potencial estudado (-0,2 a 0,9 V). As curvas c e d representam o comportamento do eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAgH na ausência e presença de sulfito ($4,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}), respectivamente.

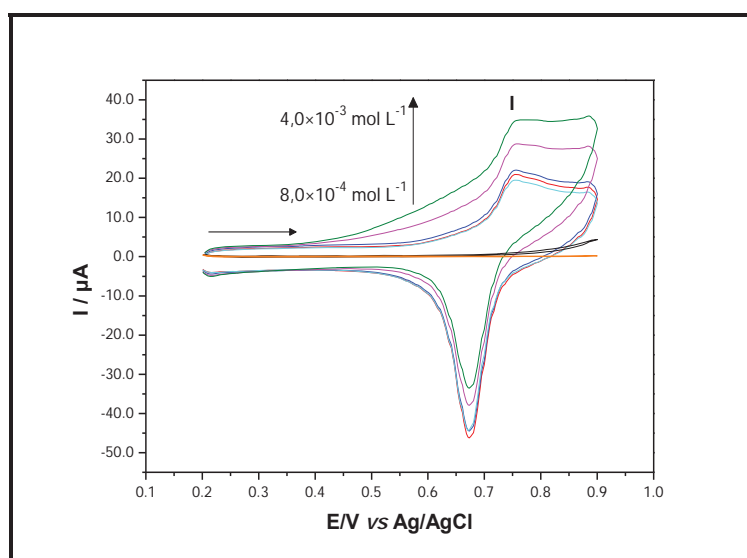
FIGURA 40 - Voltamogramas cíclicos de: a) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiP; b) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiP em $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Sulfito; c) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAgH; d) eletrodo de pasta de grafite modificada com TiPAgH em $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Sulfito (KNO_3 1 mol L^{-1} ; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

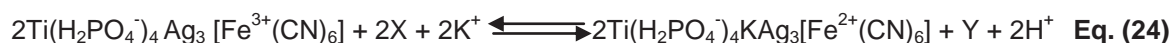
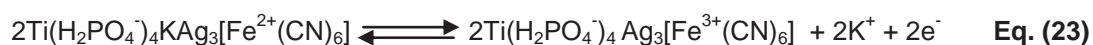
O estudo de concentração de sulfito empregando um eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAgH esta representado na Figura 41. Ao adicionar aliquotas de sulfito observou-se um aumento da corrente anódica.

FIGURA 41 - Voltamogramas cíclicos das aplicações de diversas concentrações de Sulfito empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAgH (KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

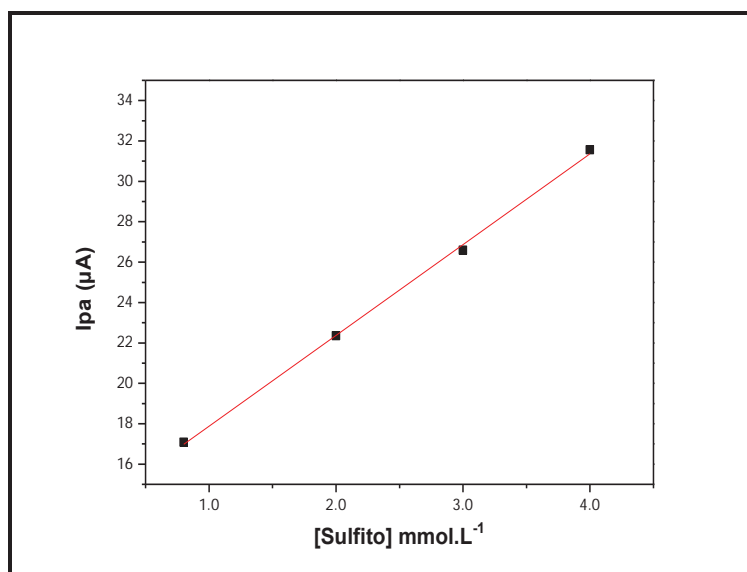
A oxidação eletrocatalítica do SO_3^{2-} ocorre de acordo com as equações abaixo (Eq. 23 e 24). O Fe^{3+} produzido durante a varredura anódica oxida quimicamente a molécula de SO_3^{2-} em SO_4^{2-} , quando reduzido a Fe^{2+} , que voltará a ser eletroquimicamente oxidado a Fe^{3+} .



onde X = Sulfito e Y = Sulfato.

A Figura 42 ilustra a curva analítica da corrente anódica do pico I em função da concentração de sulfito para o TiPAgH onde o eletrodo modificado apresentou uma resposta linear de $8,0 \times 10^{-4}$ a $4,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} tendo uma equação correspondente $Y(\mu\text{A}) = 13,384 + 4,495 \times 10^3 [\text{Sulfito}]$ com um coeficiente de correlação de $r = 0,998$. O método apresentou um limite de detecção de $8,46 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} com um desvio padrão relativo de $\pm 5\%$ ($n = 3$) e com uma sensibilidade amperométrica de $4,495 \text{ mA/mol L}^{-1}$ para o sulfito.

FIGURA 42 - Curva analítica do pico anódico para determinação de Sulfito empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAgH (KNO_3 1,0 mol L^{-1} , pH 7,0; $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

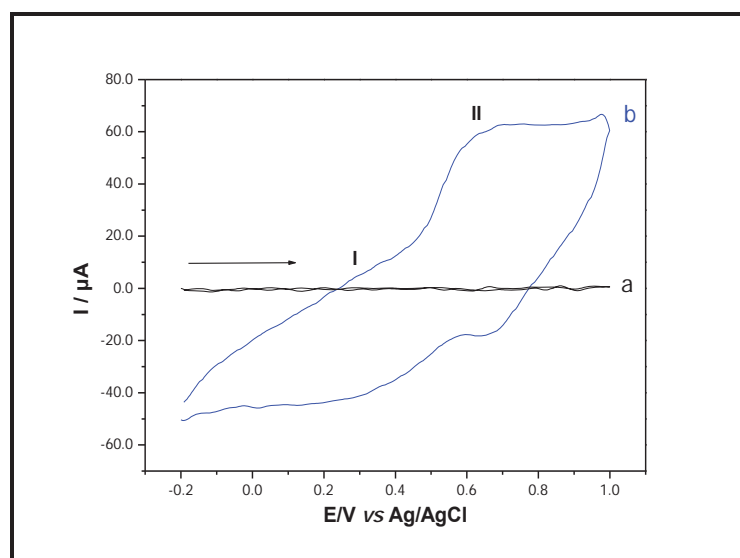
4.6 Estudos do comportamento voltamétrico do complexo binuclear TiPCoH

4.6.1 Estudo do sistema TiPCoH

No voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCoH (40%*m/m*) ilustrado na Figura 43, observou-se claramente um par redox bem definido (pico II) com potencial médio $E^{\theta'} = 0,67V$ atribuído ao processo redox $Fe^{(II)} / Fe^{(III)}$ e outro processo redox menos definido (pico I) com potencial médio $E^{\theta'} = 0,37V$ atribuído ao processo redox $Co^{(II)} / Co^{(III)}$ (PRABAKAR; NARAYANAN, 2006; SAFAVI; KAZEMI; KAZEMI, 2011), que estão em concordância com os valores descritos (CUI; HONG; LIN, 2002).

Os parâmetros eletroquímicos mais importantes deste sistema serão obtidos através do pico II, uma vez que é o pico mais definido.

FIGURA 43 - Voltamograma cíclico: a) Pasta de grafite com TiP; b) Pasta de grafite modificada com TiPCoH ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $KNO_3 \text{ } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

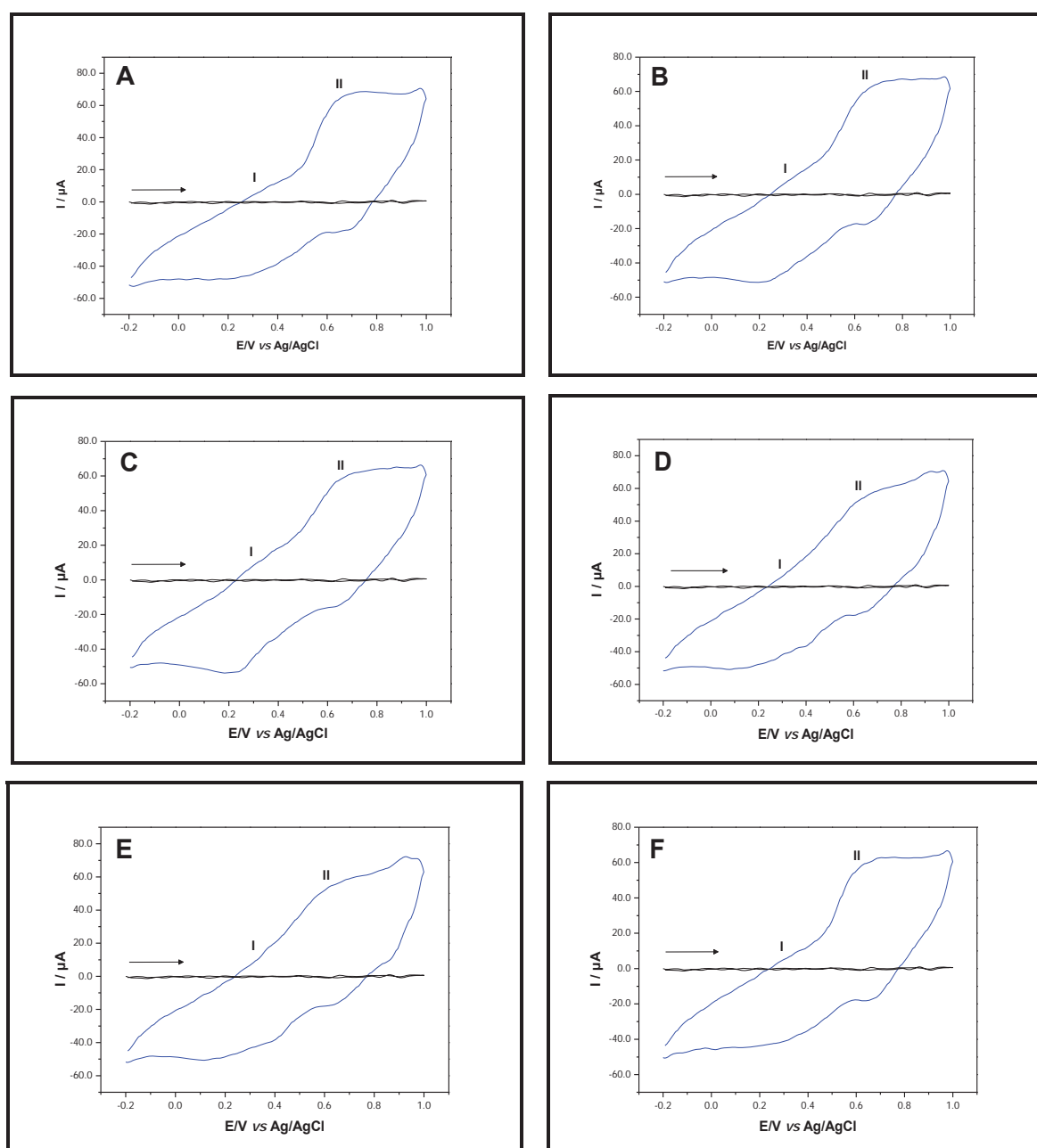
4.6.2 Estudo sobre o efeito dos cátions e ânions

Analogamente ao sistema TiPAgH o processo de oxidação e redução dos compostos modificados na superfície do TiPCoH se dá, inicialmente, pelo equilíbrio

do cátion presente no eletrólito suporte com a superfície do eletrodo contendo o material (PIPI, 2010).

Diferentes eletrólitos de suporte foram empregados no estudo de cátions (Li^+ , Na^+ e K^+) e ânions (NO_3^- , Cl^- e SO_4^{2-}). Através deste estudo foi possível verificar que a natureza dos cátions afetou o potencial médio ($E^{0'}$) e a intensidade de corrente dos voltamogramas obtidos pelo eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCoH, conforme ilustra a Figura 44.

FIGURA 44 - Influência da natureza dos cátions e ânions no eletrodo de grafite modificado com TiPCoH: A)KCl, B)NaCl, C)LiCl, D)NaClO₄ E)NaNO₃ F)KNO₃ ($v = 20 \text{ mv s}^{-1}$).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Através dos voltamogramas pode-se observar que a natureza do eletrólito de suporte influencia no potencial médio ($E^{0'}$). A Tabela 4 lista os principais parâmetros eletroquímicos do TiPCoH e os raios de hidratação dos cátions em solução (RUSSELL, 1992).

TABELA 4 - Relação do diâmetro dos cátions hidratados com os parâmetros eletroquímicos da TiPCoH para o pico II ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$; 20 mV s^{-1}).

Eletrólito	$(I_{pc}/I_{pa})_1$	$*(E^{0'})_1 (V)$	$*(\Delta E_p)_1 (V)$	Diâmetro do cátion hidratado (nm)
KCl	0,31	0,682	0,066	0,245
NaCl	0,43	0,681	0,075	0,360
LiCl	0,38	0,675	0,080	0,240
NaClO ₄	0,76	0,679	0,074	0,360
NaNO ₃	0,65	0,667	0,044	0,360
KNO ₃	0,41	0,670	0,028	0,245

$$* E^{0'} (V) = (E_{pa} + E_{pc})/2 \text{ e } \Delta E_p (V) = |E_{pa} - E_{pc}|$$

Fonte: Elaboração do próprio autor.

O deslocamento de $E^{0'}$ evidenciado se deve ao fato de que compostos como o azul da prússia e análogos exibem estruturas que apresentam cavidade tal como a zeolítica (CARMO; SILVA; STRADIOTTO, 2002). Por possuir raio de hidratação menor, o cátion K^+ se aloja com maior facilidade nos poros da estrutura do CoHCF formado. Para um mesmo anion (por ex. NO_3^-) observou-se um mínimo deslocamento do pico II de $E^{0'} = 3 \text{ mV}$ para potenciais mais positivos quando troca-se K^+ por Na^+ . Este aumento de $E^{0'}$ é acompanhado com o aumento de ΔE_p , para o pico II, que neste caso foi de 16 mV . Deslocamentos menores de $E^{0'}$ e ΔE_p foram observados quando o eletrólito é mudado de KCl por NaCl. Quando se fixa o cátion, por exemplo, K^+ e muda-se o anion de NO_3^- para Cl^- há apenas um pequeno deslocamento de $E^{0'}$ (10 mV) e do ΔE_p (12 mV). Desta maneira o anion NO_3^- parece pouco influenciar no processo redox.

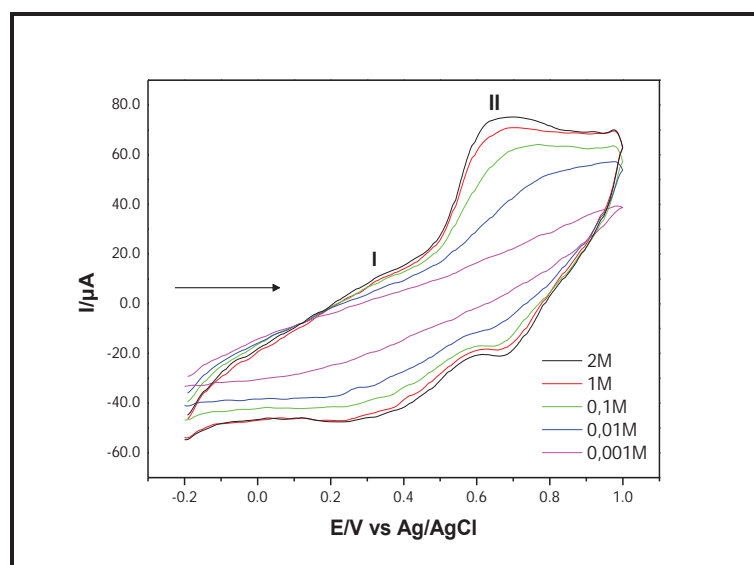
Todos os voltamogramas cíclicos apresentaram pares redox relativamente bem definidos, principalmente na presença dos eletrólitos de suporte KCl e KNO₃. A

escolha do eletrólito é de importância fundamental no comportamento eletroquímico dos eletrodos de pasta de grafite modificados. Sendo assim, através deste estudo foi possível escolher o KNO_3 como eletrólito de suporte por este apresentar boa estabilidade química e relativamente uma boa performance voltamétrica.

4.6.3 Influência das concentrações dos cátions para o TiPCoH

Os voltamogramas cíclicos registrados em diferentes concentrações de KNO_3 ($1,0 \times 10^{-3}$ a 2,0 M) estão ilustrados na Figura 45. O pico II apresentou deslocamento de potencial para valores mais negativos com o aumento da concentração do eletrólito e também um aumento da corrente do pico II. Aumentando-se a concentração de KCl pode-se observar a participação do íon K^+ no processo redox, onde o deslocamento dos potenciais podem ser atribuídos também à mudança na atividade destes íons (JAYASRI; NARAYANAN, 2006).

FIGURA 45 - Voltamograma Cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificada com o TiPCoH a diferentes concentrações (KNO_3 , $V = 20 \text{ mV s}^{-1}$, 20% m/m)

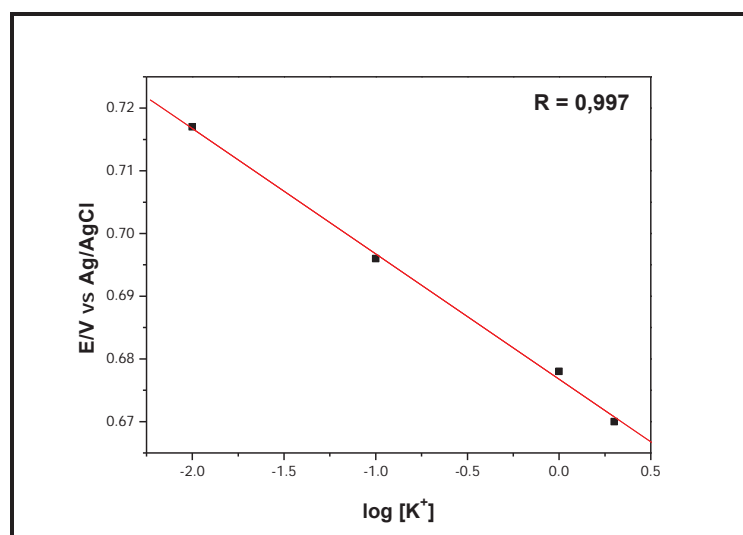


Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Figura 46 apresenta o gráfico do potencial médio do pico II em função ao log da concentração do eletrólito K^+ . Através deste estudo pode-se determinar para o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCoH, que a inclinação da reta é de 20 mV por década de concentração de íons potássio, respectivamente.

Observou-se um comportamento atípico em relação ao do TiPAgH e compostos análogos, ou seja, com o aumento da concentração do eletrólito, o pico anódico desloca-se para regiões de menor potencial, diminuindo o potencial médio. Este fato sugere que o Co^{2+} está fortemente ligado aos íons cianetos na esfera externa de coordenação do centro metálico do Fe^{3+} e a oxidação só é favorecida quando a concentração do íon K^+ for suficientemente elevada. A estrutura do retículo cristalino do TiPCoH formado também pode ser responsável por este comportamento, pois conforme anteriormente verificado (DRX) o material apresentou uma baixa cristalinidade, bastante diferenciada dos outros compósitos em estudo.

FIGURA 46 - Potencial médio (E^{0}) da pasta de grafite modificada com TiPCoH em função do log da concentração de KNO_3 .



Fonte: Elaboração do próprio autor.

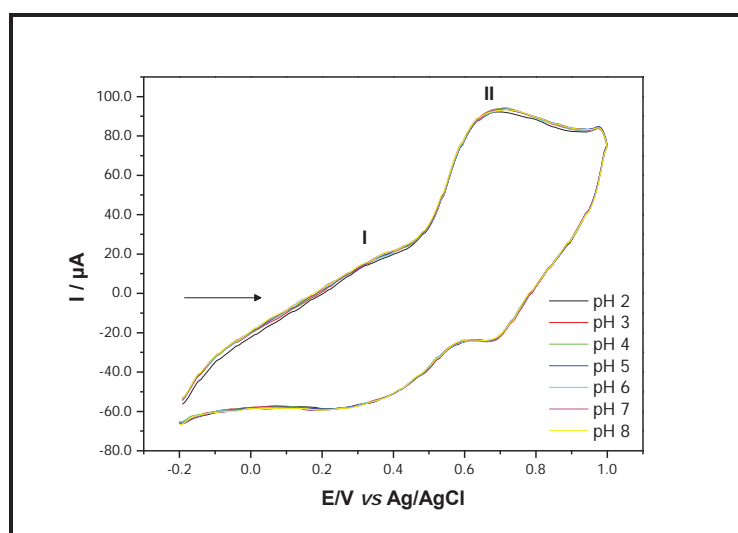
Baseando-se nos resultados obtidos através do estudo de concentração do eletrólito, escolheu-se o KNO_3 ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) para ser usado em todos os estudos voltamétricos posteriores devido a melhor performance voltamétrica do eletrodo de pasta de grafite modificado.

4.6.4 Estudo com diferentes concentrações hidrogeniônicas para o TiPCoH

A Figura 47 apresenta o voltamograma cíclico em diferentes valores de pH (2 – 8). Observou-se que variando a concentração hidrogeniônica não há mudança na

intensidade de corrente do pico anódico e catódico como também nos demais parâmetros eletroquímicos, ou seja, o potencial médio ($E^{0'}$) do processo redox permaneceu inalterado em diferentes concentrações de pH. Este fato sugere que os grupos cianetos não são protonados, pois os mesmos estão fortemente coordenados com os íons Co^{2+} . Através deste estudo escolheu-se o pH 7,0 para montagem do sistema analítico, visando uma possível aplicação em sistemas biológicos.

FIGURA 47 - Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com TiPCoH a diferentes valores de pH (2 - 8); (KNO_3 1,0 mol L^{-1} , $v = 20$ mV s^{-1}).

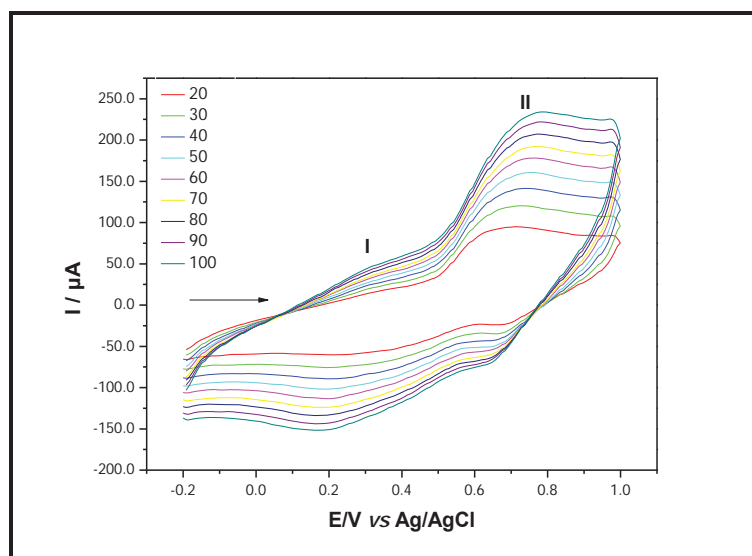


Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.6.5 Influência das velocidades de varredura para o TiPCoH

A Figura 48 ilustra o voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCoH em diferentes velocidades de varredura (20 a 100 mV s^{-1}). Com o aumento da velocidade de varredura, ocorre um aumento da intensidade de corrente do pico II e um deslocamento do potencial médio para valores mais positivos. Através deste estudo escolheu-se a velocidade 30 mV s^{-1} para montagem do sistema analítico, devido a melhor performance voltamétrica. Observou-se também que o pico de oxidação e redução do processo I tornou-se mais nítido com o aumento da velocidade de varredura, sugerindo se tratar de um processo de cinética rápida.

FIGURA 48 - Voltamograma cíclico do TiPCoH a diferentes velocidades de varredura: 20 - 100 mV^{-1} ; (KNO_3 1,0 mol L^{-1} ; pH 7,0).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Tabela 5 lista os parâmetros eletroquímicos da TiPCoH em diferentes velocidades de varredura.

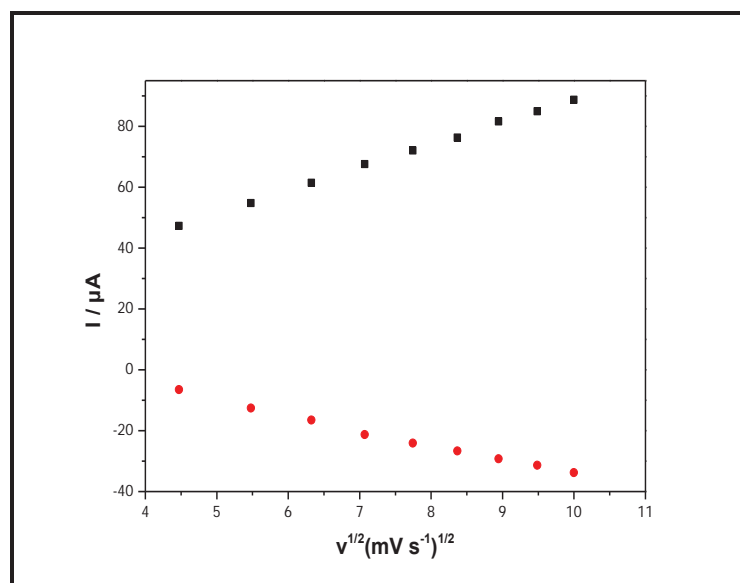
TABELA 5 - Parâmetros eletroquímicos da TiPCoH em diferentes velocidades de varredura.

Velocidade (mV s^{-1})	$[I_{pc}/I_{pac}]$	$(E^{\circ'})_1$ (V)	ΔE_p (V)
20	0,266	0,677	0,002
30	0,301	0,681	0,036
40	0,346	0,684	0,052
50	0,356	0,692	0,084
60	0,370	0,698	0,105
70	0,383	0,696	0,116
80	0,384	0,699	0,133
90	0,398	0,689	0,111
100	0,415	0,704	0,143

Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Figura 49 apresenta a dependência linear entre a intensidade de corrente do pico II anódico/catódico e a raiz quadrada da velocidade de varredura, caracterizando-se, dessa forma, um processo difusional (CARMO; SILVA; STRADIOTTO, 2002).

FIGURA 49 - Dependência da intensidade de corrente do pico I (anódico e catódico) com a raiz quadrada da velocidade de varredura.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Baseando-se nos estudos supracitados concluiu-se que o sistema otimizado para os estudos electrocatalíticos posteriores foram: KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0 e $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$.

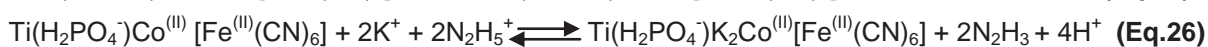
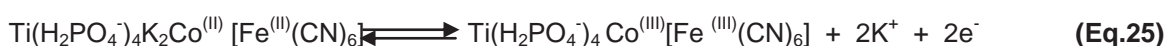
4.7 Propriedades Electrocatáliticas do Sistema TiPCoH

4.7.1 Oxidação electrocatálítica da Hidrazina

O comportamento electroquímico do eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCoH na presença de Hidrazina foi investigado no eletrólito suporte KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,4 a uma velocidade de varredura de 30 mV s^{-1} . A Figura 50 ilustra o voltamograma cíclico da pasta de grafite modificado com TiP (curva **a**), da pasta de grafite modificada com TiP na presença de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ Hidrazina (curva **b**), da pasta de grafite modificada com TiPCoH (curva **c**) e da pasta de grafite modificada

com TiPCoH na presença de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ Hidrazina (curva **d**). Observou-se um aumento na intensidade de corrente anódica e um deslocamento do pico II para potenciais mais positivos, com o aumento da concentração de Hidrazina.

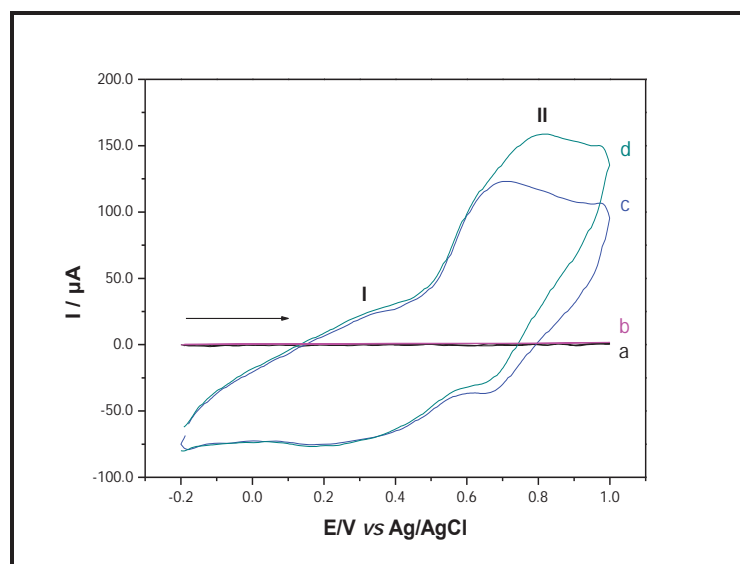
As adições de alíquotas de hidrazina foram conduzidas em KNO_3 , $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 7,4, nestas condições há uma predominância das espécies N_2H_5^+ (pKa da hidrazina é 7,9). A hidrazina ao oxidar libera prótons reduzindo o centro metálico de Fe (III) para Fe (II), conforme segue abaixo (Eq. 25, 26 e 27) e a equação global (Eq. 28):



Reação Química Global



FIGURA 50 - Voltamogramas cíclicos de: a) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiP; b) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiP em $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Hidrazina; c) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCoH; d) eletrodo de pasta de grafite modificada com TiPCoH em $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Hidrazina (KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH = 7,4 ; $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$).

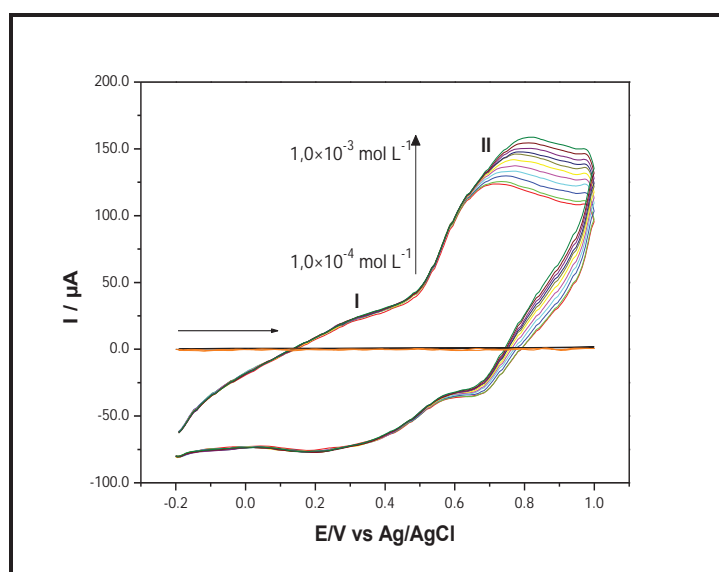


Fonte: Elaboração do próprio autor.

Conforme ilustra a Figura 51 a intensidade da corrente do pico II anódico aumenta proporcionalmente com o aumento da concentração de Hidrazina. Este aumento da intensidade da corrente anódica ocorre devido a oxidação

eletrocatalítica da Hidrazina pelo mediador de elétrons TiPCoH. A oxidação da hidrazina ocorre na superfície do eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCoH com a liberação de H^+ , sendo que apenas um centro metálico participa deste processo (CARMO, 1999).

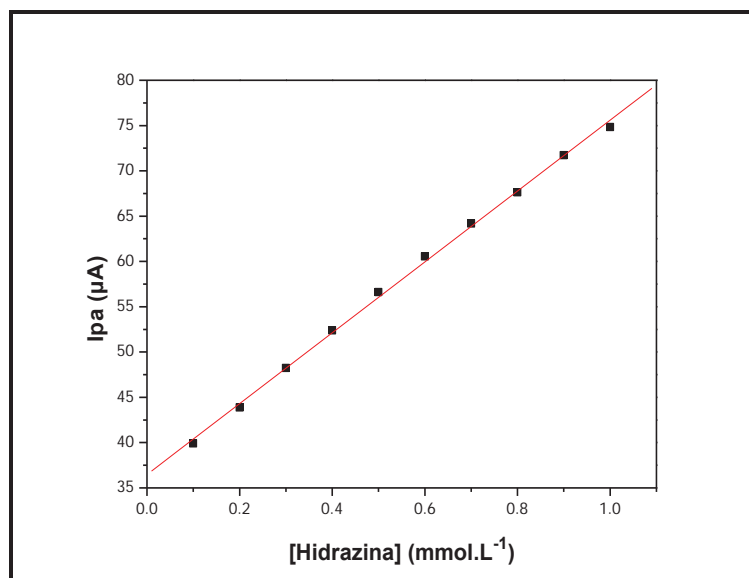
FIGURA 51 - Voltamogramas cíclicos das aplicações de diversas concentrações de Hidrazina empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCoH (KNO_3 1 mol L^{-1} ; $pH = 7,4$; $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Figura 52 ilustra a curva analítica da corrente anódica do pico I em função da concentração de Hidrazina para o TiPCoH onde o eletrodo modificado apresentou uma resposta linear de $1,0 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ tendo uma equação correspondente $Y(\mu A) = 36,47 + 39,131 \times 10^3 [\text{Hidrazina}]$ com um coeficiente de correlação de $r = 0,9992$. O método apresentou um limite de detecção de $3,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com um desvio padrão relativo de $\pm 5\%$ ($n = 3$) e com uma sensibilidade amperométrica de $39,13 \text{ mA/mol L}^{-1}$ para a Hidrazina.

FIGURA 52 - Curva analítica para determinação de Hidrazina empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCoH (KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,4; $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$).

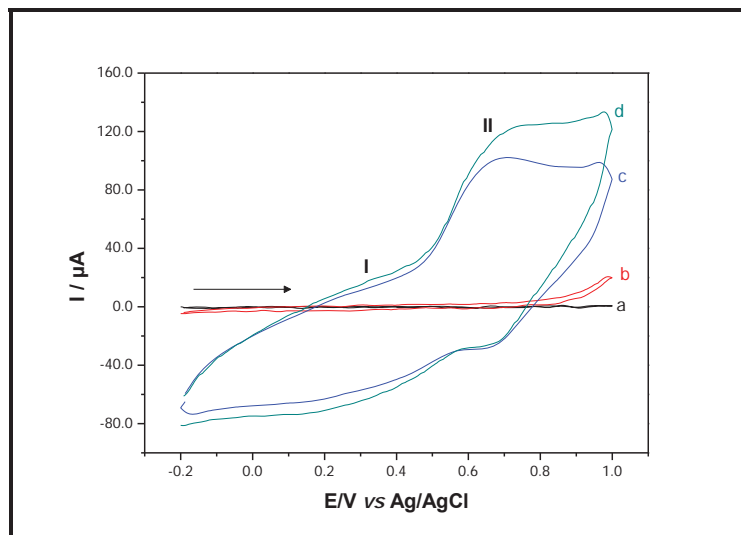


Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.7.2 Oxidação eletrocatalítica da N – Acetilcisteína

A Figura 53 ilustra o comportamento eletroquímico do eletrodo de pasta de grafite modificada com TiPCoH para a oxidação eletroquímica da N-Acetilcisteína. O comportamento voltamétrico do eletrodo de pasta de grafite modificado com TiP, na ausência (curva **a**) e na presença (curva **b**) de $7,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de N-Acetilcisteína, ambas não apresentaram nenhuma eletroatividade na janela de potencial estudado (-0,2 a 1,0 V). As curvas **c** e **d** representam o voltamograma do eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCoH na ausência e presença ($7,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) de N-Acetilcisteína, respectivamente, ambas apresentam um par redox com potencial médio (E°) registrado, respectivamente, em 0,67 V.

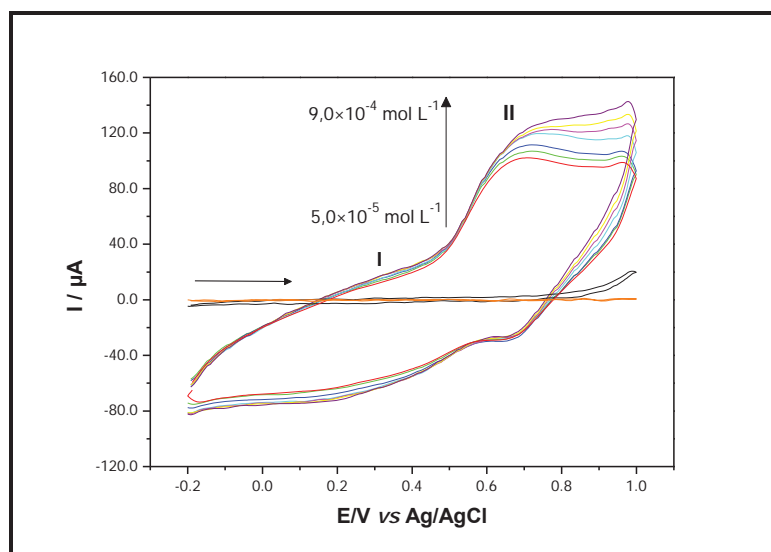
FIGURA 53 - Voltamogramas cíclicos de: a) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiP; b) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiP em $7,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de N-Acetilcisteína; c) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCoH; d) eletrodo de pasta de grafite modificada com TiPCoH em $7,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de N-Acetilcisteína (KNO_3 1 mol L^{-1} ; $\text{pH} = 8,0$; $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Figura 54 ilustra o comportamento eletroquímico do TiPCoH em presença de diferentes concentrações de N-Acetilcisteína. O mecanismo proposto foi análogo ao do TiPAgH. Observou-se um aumento da intensidade do pico anódico com o aumento da concentração do fármaco.

FIGURA 54 - Voltamogramas cíclicos das aplicações de diversas concentrações de N-Acetilcisteína empregando o eletrodo modificado com TiPCoH (KNO_3 1 mol L^{-1} ; $\text{pH} = 7,0$; $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A oxidação eletrocatalítica da N-acetilcisteína na superfície do eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCoH pode ser representada de acordo com as equações 29 e 30:

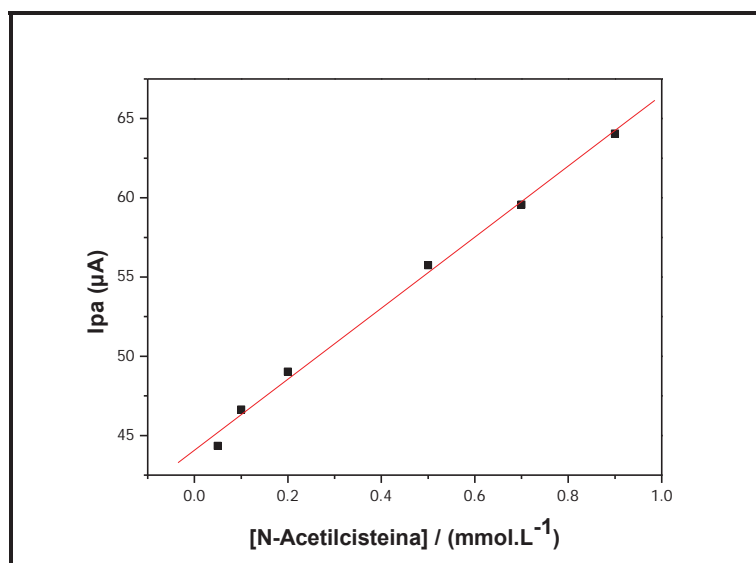


onde X = N-Acetilcisteína; Y = N-Acetilcistina.

O Fe^{3+} produzido durante a varredura anódica oxida quimicamente a molécula de N-acetilcisteína à N-acetilcistina, quando reduzido a Fe^{2+} , que voltará a ser oxidado eletroquimicamente a Fe^{3+} .

A Figura 55 ilustra a curva analítica da corrente anódica do pico I em função da concentração de N-Acetilcisteína para o TiPCoH onde o eletrodo modificado apresentou uma resposta linear em um intervalo de concentração de $5,0 \times 10^{-5}$ a $7,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ apresentando uma equação correspondente $Y(\mu\text{A}) = 44,07 + 22,408 \times 10^3 [\text{N-Acetilcisteína}]$ com um coeficiente de correlação de $r = 0,9978$. O método apresentou um limite de detecção de $7,78 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ com um desvio padrão relativo de $\pm 5\%$ ($n = 3$) e com uma sensibilidade amperométrica de 22,41 mA/mol L⁻¹ para a N-Acetilcisteína.

FIGURA 55 - Curva analítica para determinação de N-Acetilcisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCoH (KNO_3 1,0 mol L⁻¹, pH 7,0; $v = 30$ mV s⁻¹).

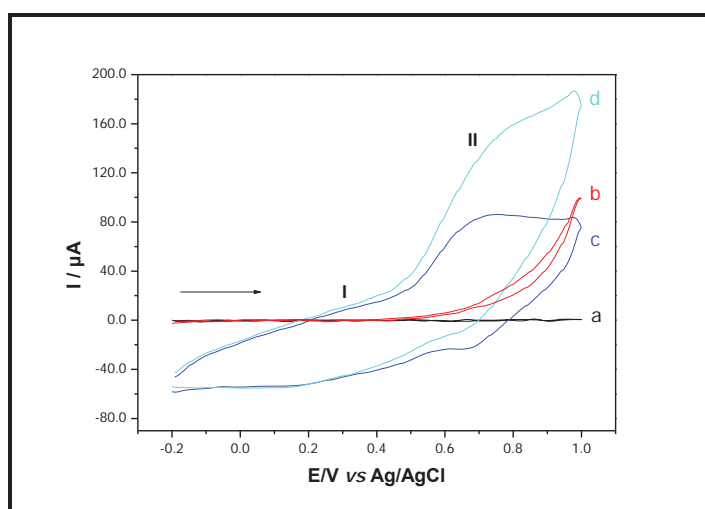


Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.7.3 Oxidação eletrocatalítica do Sulfito

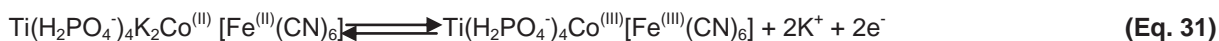
A Figura 56(c) ilustra o comportamento eletroquímico da pasta de grafite modificada com TiPCoH. As curvas **a** e **b** ilustram o voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de grafite na ausência e presença ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) de sulfito, ambos não apresentaram nenhum par redox na faixa de potencial estudado (-0,2 a 1,0 V). As curvas **c** e **d** ilustram o voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificada com TiPCoH na ausência e presença ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) de sulfito, respectivamente, indicando que o TiPCoH pode ser utilizado na determinação eletrocatalítica do sulfito.

FIGURA 56 - Voltamogramas cíclicos de: a) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiP; b) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiP em $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de Sulfito; c) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCoH; d) eletrodo de pasta de grafite modificada com TiPCoH em $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de Sulfito (KNO_3 1 mol L^{-1} ; $\text{pH} = 7,0$; $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

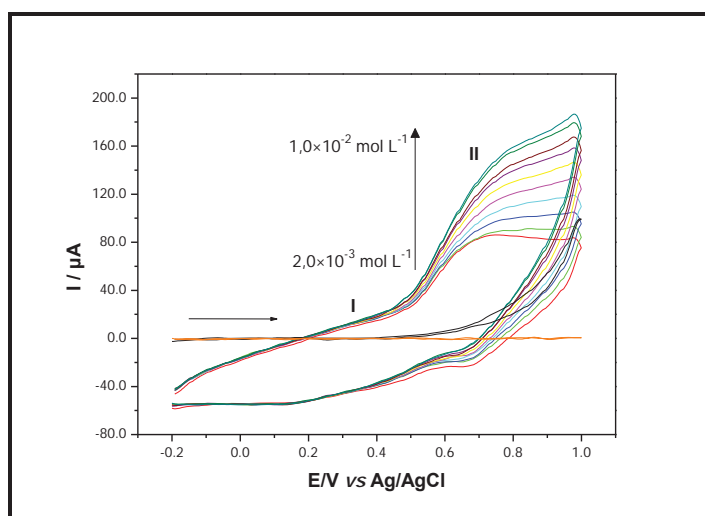
A oxidação eletrocatalítica de SO_3^{2-} ocorre como ilustra as equações 31 e 32: Fe^{3+} produzido durante a varredura anódica oxida eletroquimicamente a molécula de SO_4^{2-} quando o mesmo é reduzido a Fe^{2+} e que voltará a ser eletroquimicamente oxidado a Fe^{3+} .



Assim, o SO_3^{2-} é oxidado na superfície do eletrodo de pasta de grafite modificada com TiPCoH e este processo ocorre no potencial de 0,67 V. O processo de oxidação não ocorre no potencial supracitado quando é utilizado eletrodo de carbono vítreo ou pasta de grafite. O potencial de pico não foi afetada pela concentração de SO_3^{2-} e a corrente catalítica foi linear com a raiz quadrada da velocidade de varredura.

A Figura 57 ilustra o comportamento eletroquímico do TiPCoH na presença de diferentes concentrações de Sulfito. O processo electrocatalítico proposto foi análogo ao descrito para o TiPAgH, ou seja, com a adição das alíquotas de sulfito ocorreu o aumento da intensidade da corrente anódica do pico II, o que nos permitiu confeccionar uma curva analítica.

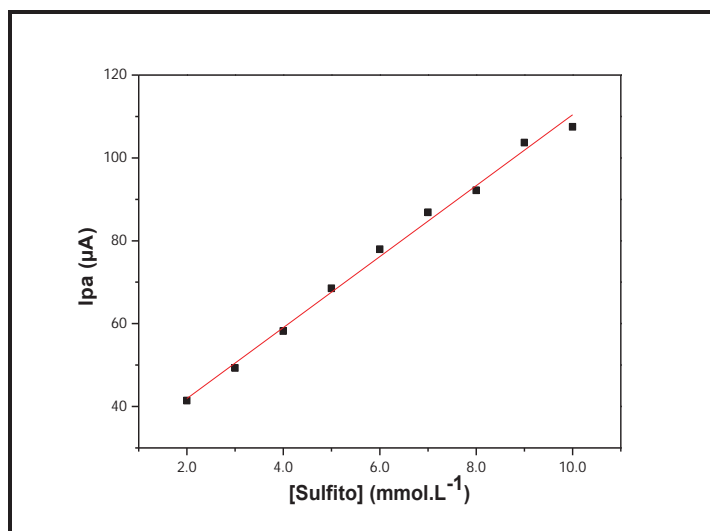
FIGURA 57 - Voltamogramas cíclicos das aplicações de diversas concentrações de Sulfito empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCoH (KNO_3 1 mol L^{-1} ; pH = 7,0; $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Figura 58 ilustra a curva analítica da corrente anódica do pico I em função da concentração de Sulfito para o TiPCoH onde o eletrodo modificado apresentou uma resposta linear de $2,0 \times 10^{-3}$ a $1,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} tendo uma equação correspondente $Y(\mu\text{A}) = 24,78 + 8,565 \times 10^3 [\text{Sulfito}]$ com um coeficiente de correlação de $r = 0,997$. O método apresentou um limite de detecção de $6,51 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} com um desvio padrão relativo de $\pm 5\%$ ($n = 3$) e com uma sensibilidade amperométrica de 9,19 mA/mol L^{-1} para o Sulfito.

FIGURA 58 - Curva analítica do pico anódico para determinação de Sulfito empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPCoH (KNO_3 1,0 mol L⁻¹, pH 7,0; $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$).



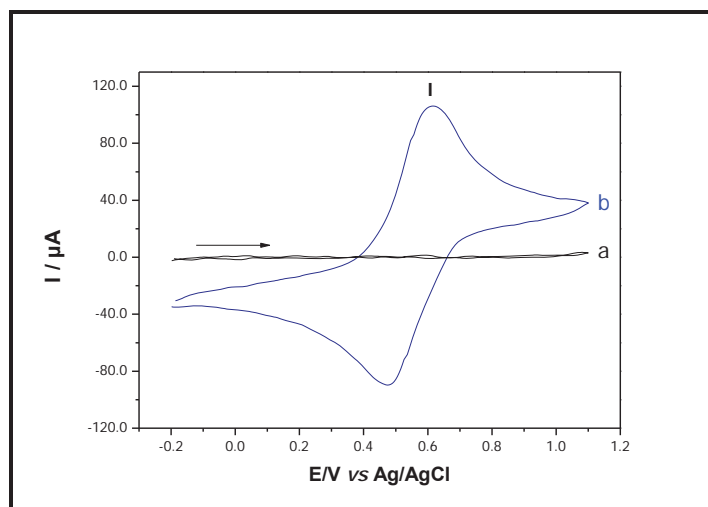
Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.8 Estudos do comportamento voltamétrico do complexo binuclear TiPNiH

4.8.1 Estudo do sistema TiPNiH

A Figura 59 ilustra o voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPNiH (40%*m/m*). Observou-se um par redox bem definido (pico I) com potencial médio $E^{0'}$ = 0,55 V atribuído ao processo redox $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6 / \text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ em presença de níquel. Estudos descritos na literatura com matrizes modificadas com hexacianoferrato de níquel apresentam potenciais médios em valores distintos (0,40 a 0,70 V), porém o valor encontrado neste trabalho foi próximo daquele descrito na literatura para o hexacianoferrato de níquel (NiHCF) formado na superfície de eletrodos modificados com hexacianoferrato de níquel imobilizado em sílica mesoporosa (CHANG et al., 2008) e com nanotubos de hexacianoferrato de níquel (CHEN; XIA, 2007; YANG, et al., 2007).

FIGURA 59 - Voltamograma cíclico: a) Pasta de grafite com TiP; b) Pasta de grafite modificada com TiPNiH ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $\text{KNO}_3 \text{ } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

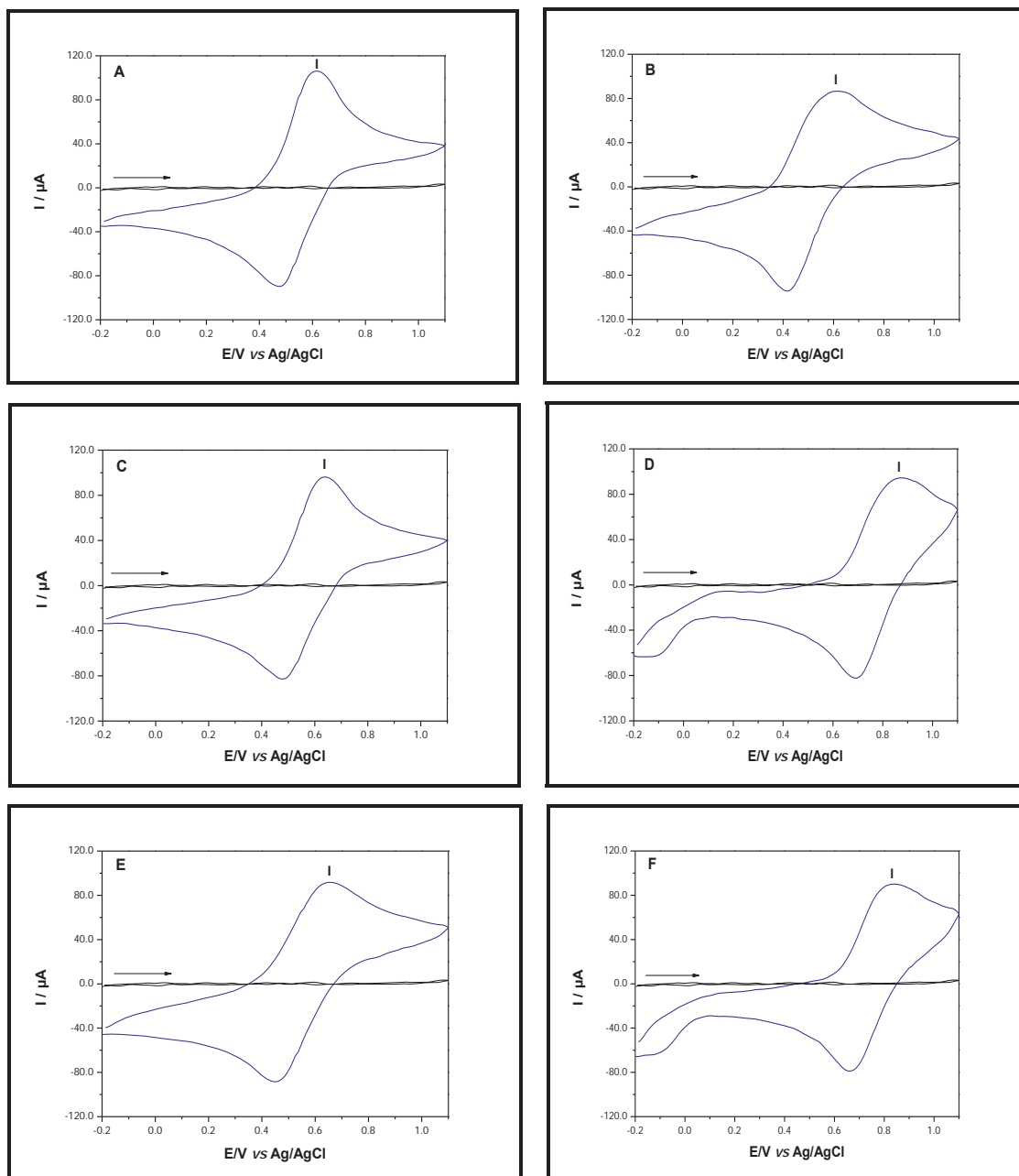
4.8.2 Estudo sobre o efeito dos cátions e ânions

Os voltamogramas cíclicos obtidos dos estudos da influência dos cátions no eletrodo de grafite modificado com o TiPNiH estão ilustrados na Figura 60.

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

Diferentes eletrólitos de suporte foram empregados no estudo de cátions e ânions de sais de metais alcalinos (LiCl , NaCl , KCl , KNO_3 , NaNO_3 e NaClO_4). Através deste estudo foi possível verificar que a natureza dos cátions influencia nos potenciais médios ($E^{0'}$) e nas intensidades de corrente. Através dos voltamogramas pode-se observar um grande deslocamento nos potenciais médios para regiões mais positivas. Todos os voltamogramas cíclicos apresentaram apenas um par redox bem definido, principalmente na presença dos eletrólitos de suporte KCl e KNO_3 .

FIGURA 60 - Influência da natureza dos cátions e ânions no eletrodo de grafite modificado com TiPNiH: A) KNO_3 , B) NaNO_3 , C) KCl , D) NaCl , E) LiCl e F) NaClO_4 ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

O deslocamento de $E^{0'}$ evidenciado se deve ao fato de que compostos como o azul da prússia e análogos exibem estruturas que apresentam cavidade zeolítica, ou seja, canais que permitem a inserção de pequenas moléculas e íons que se comportam como zeólitas (CARMO; SILVA; STRADIOTTO, 2002). Por possuir raio de hidratação menor, o cátion K^+ se aloja com maior facilidade nos poros da estrutura zeolítica do NiHCF formado. Para um mesmo anion (por ex. NO_3^-) observou-se um deslocamento de $E^{0'} = 40 \text{ mV}$ para potenciais mais positivos quando

troca-se K^+ por Na^+ . Este aumento de $E^{0'}$ é acompanhado com o aumento de ΔE_p que neste caso foi de 45 mV. Quando se fixa o cátion por exemplo K^+ e muda-se o anion de NO_3^- para Cl^- há apenas um pequeno deslocamento de $E^{0'}$ (11 mV) e do ΔE_p (13 mV). Desta maneira o anion NO_3^- parece pouco influenciar no processo redox.

Para todos os cátions testados observou-se a presença de apenas um par redox bem definido. Através deste estudo foi possível escolher o KNO_3 como melhor eletrólito de suporte por este apresentar boa estabilidade química e boa performance voltamétrica. De todos os sistemas estudados, este foi o que apresentou melhor performance voltamétrica.

A Tabela 6 apresenta os parâmetros eletroquímicos do TiPNiH após o estudo de eletrólito e os raios de hidratação dos cátions em solução (RUSSELL, 1992).

TABELA 6 - Relação do diâmetro dos cátions hidratados com os parâmetros eletroquímicos da TiPNiH ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$; 20 mV s^{-1}).

Eletrólito	(I_{pc}/I_{pa})	$*(E^{0'})(V)$	$*(\Delta E_p)(V)$	Diâmetro do cátion hidratado (nm)
KNO_3	1,03	0,550	0,14	0,240
$NaNO_3$	0,828	0,511	0,185	0,360
KCl	1,09	0,558	0,153	0,240
NaCl	1,24	0,781	0,177	0,360
LiCl	0,897	0,553	0,197	0,470
$NaClO_4$	1,29	0,748	0,165	0,360

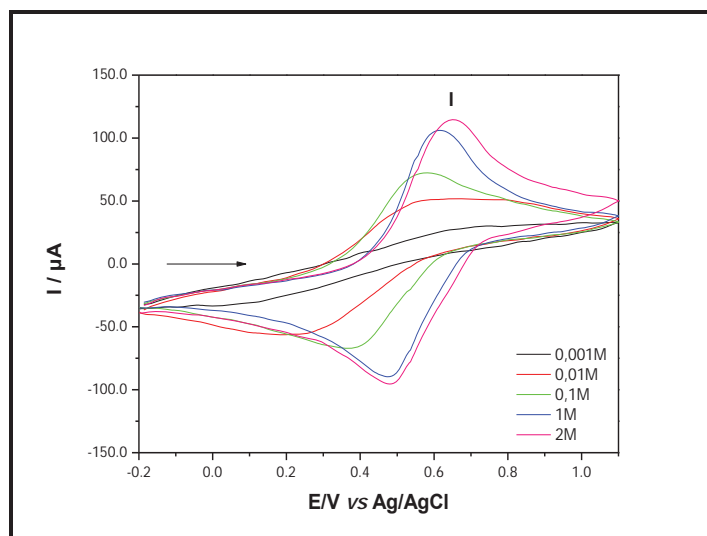
$$* E^{0'} (V) = (E_{pa} + E_{pc})/2 \text{ e } \Delta E_p (V) = |E_{pa} - E_{pc}|$$

Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.8.3 Influência das concentrações dos cátions para o TiPNiH

Estão ilustrados na Figura 61 os voltamogramas cíclicos registrados em diferentes concentrações de KNO_3 ($1,0 \times 10^{-3}$ a $2,0 \text{ M}$). O pico I apresentou deslocamento de potencial para valores mais positivos com o aumento da concentração do eletrólito e também um aumento da corrente do pico I. Pode-se observar a participação do íon K^+ no processo redox aumentando-se a concentração de KCl, onde o deslocamento dos potenciais podem ser atribuídos também à mudança na atividade destes íons (JAYASRI; NARAYANAN, 2006).

FIGURA 61 - Voltamograma Cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificada com o TiPNiH a diferentes concentrações (KNO_3 , $V = 20 \text{ mV s}^{-1}$, 40% m/m)

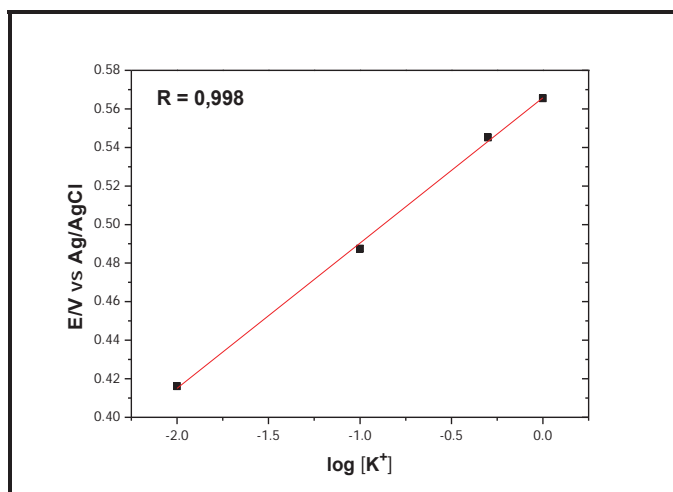


Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Figura 62 apresenta o gráfico do potencial médio do pico I em função ao log da concentração do eletrólito K^+ . Através deste estudo pode-se determinar para o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPNiH, que a inclinação da reta é de 75 mV por década de concentração de íons potássio, respectivamente, indicando um processo quase nerstiano (CARMO; SILVA; STRADIOTTO, 2002).

Observou-se um comportamento similar ao comportamento do TiPAgH, ou seja, com o aumento da concentração do eletrólito, ocorre um aumento do potencial médio.

FIGURA 62 - Potencial médio (E^{01}) da pasta de grafite modificada com TiPNiH em função do log da concentração de KNO_3 .



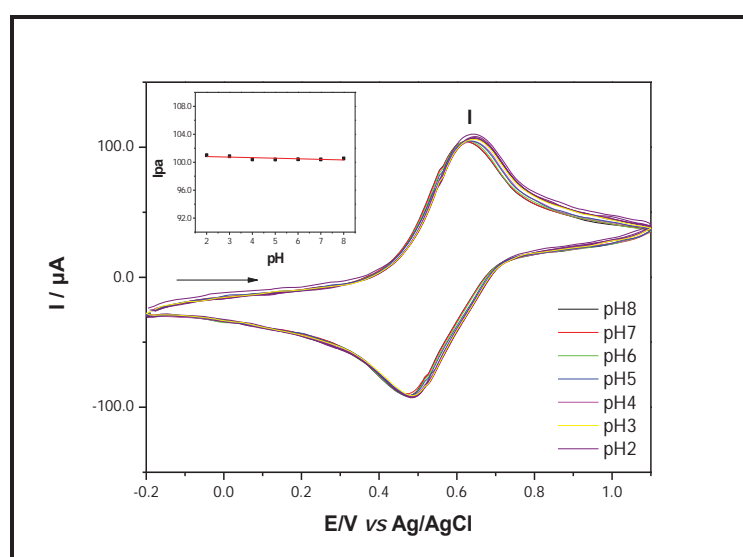
Fonte: Elaboração do próprio autor.

Baseando-se nos resultados obtidos através do estudo de concentração do eletrólito, escolheu-se o KNO_3 ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) para ser utilizado em todos os estudos voltamétricos posteriores devido a melhor performance voltamétrica do eletrodo.

4.8.4 Estudo com diferentes concentrações hidrogeniônicas para o TiPNiH

A Figura 63 apresenta o voltamograma cíclico em diferentes valores de pH (2 – 8). Observou-se que variando a concentração hidrogeniônica não há mudança na intensidade de corrente do pico anódico e catódico, ocorreu um mínimo deslocamento do potencial médio ($E^{\theta'}$) do processo redox para valores mais positivos em diferentes concentrações de pH.

FIGURA 63 - Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com TiPNiH a diferentes valores de pH (2 - 8); (KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $V = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



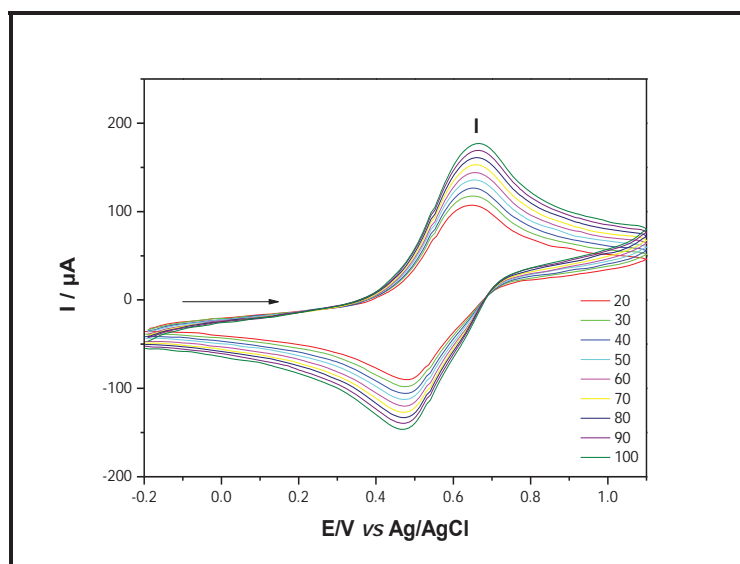
Fonte: Elaboração do próprio autor.

O gráfico inserido na Figura 63 (corrente anódica (I_{pa}) versus o pH) indica que, com a variação do pH (8,0 para 2,0) não ocorre alteração no processo de oxido-redução, isto é, as correntes anódicas e catódicas são praticamente constantes. Isto se deve a não ocorrência da interação entre os íons H^+ com os grupos cianetos (protonação), pois os mesmos estão totalmente complexados com íons de níquel.

4.8.5 Influência das velocidades de varredura para o TiPNiH

Foram efetuados estudos voltamétricos para o TiPNiH em diferentes velocidades de varredura em KNO_3 , $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 7,0. A Figura 64 ilustra o voltamograma cíclico do TiPNiH em diferentes velocidades de varredura (20 a 100 mV s^{-1}). Podemos verificar que, com o aumento da velocidade de varredura, ocorre um aumento da intensidade de corrente anódica e catódica do pico I e um pequeno deslocamento do E^0 para regiões de potenciais mais positivos.

FIGURA 64 - Voltamograma cíclico do TiPNiH a diferentes velocidades de varredura: 20-100 mVs^{-1} ; (KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Tabela 7 apresenta os Parâmetros eletroquímicos da TiPNiH em diferentes velocidades de varredura.

TABELA 7 - Parâmetros eletroquímicos da TiPhNiHCF em diferentes velocidades de varredura (v).

v (mV s^{-1})	$[I_{pa}/I_{pc}]$	(E^0) (V)*	ΔE_p (V)*
20	0,878	0,55	0,157
30	0,922	0,562	0,164
40	0,928	0,563	0,167
50	0,936	0,564	0,174
60	0,940	0,565	0,179

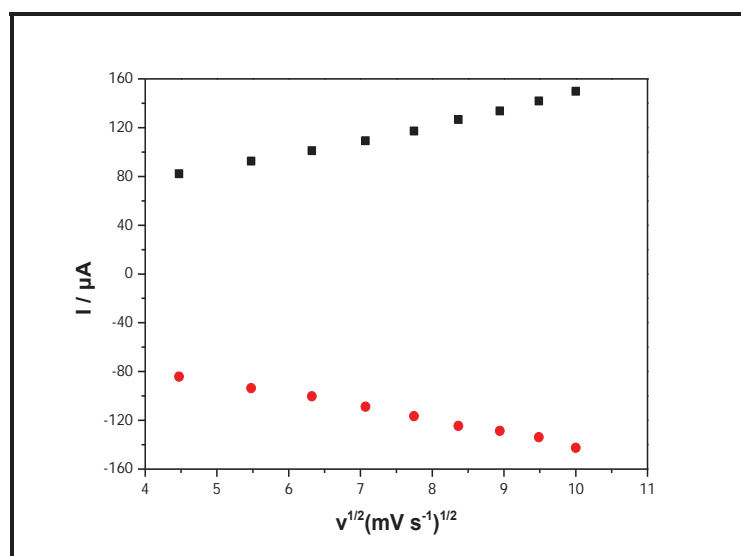
70	0,984	0,567	0,180
80	0,995	0,569	0,182
90	0,998	0,567	0,190
100	1,00	0,567	0,194

$$* E^{0'} (V) = (E_{pa} + E_{pc})/2 \text{ e } \Delta E_p (V) = |E_{pa} - E_{pc}|$$

Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Figura 65 ilustra a dependência linear observada entre a intensidade de corrente do pico anódico/catódico e a raiz quadrada da velocidade de varredura para o TiPNiH, caracterizando um processo difusional (CARMO; SILVA; STRADIOTTO, 2002).

FIGURA 65 - Dependência da intensidade de corrente do pico I (anódico e catódico) com a raiz quadrada da velocidade de varredura.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

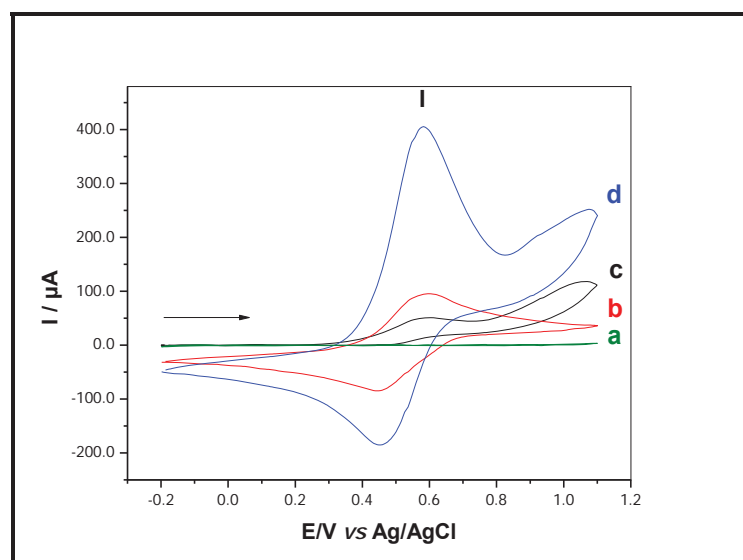
Baseando-se nos estudos supracitados concluiu-se que o sistema otimizado para os estudos posteriores de determinação eletrocatalítica foi: KNO_3 1,0 mol L⁻¹, pH 7,0 e $v = 20 mV s^{-1}$.

4.9 Propriedades Eletrocatalíticas do Sistema TiPNiH

4.9.1 Sensibilidade a dipirona sódica

O comportamento eletroquímico do eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPNiH foi testado na determinação de dipirona. A Figura 66 ilustra os voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificado com TiP na ausência (curva a) e na presença de dipirona $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (curva c) e os voltamogramas da pasta de grafite modificada com TiPNiH na ausência (curva b) e na presença de dipirona $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (curva d). Esta patente a boa resposta do eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPNiH frente à dipirona.

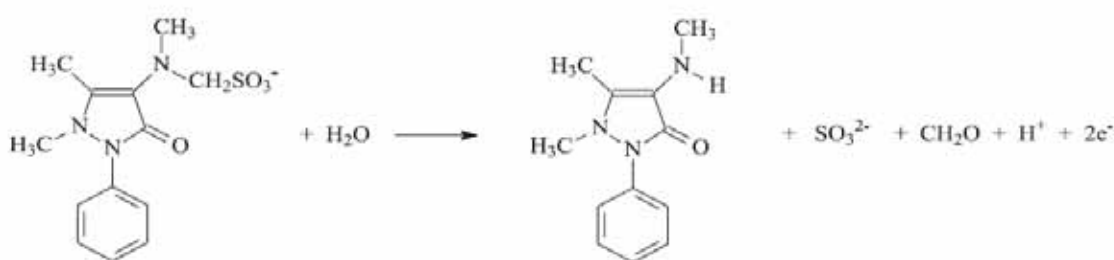
FIGURA 66 - Voltamogramas cíclicos de eletrodos de pasta de grafite modificado com: a) TiP; c) TiP em presença de dipirona $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; b) TiPNiH; d) TiPNiH em presença de dipirona $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Pode-se observar um aumento significativo na intensidade de corrente do pico anódico e catódico. Com a adição das alíquotas de dipirona, ocorre um maior aumento na intensidade de corrente anódica relativamente a catódica. Esta sensibilidade característica apresentada pelo eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPNiH torna-o susceptível a análise de concentrações milimolares de dipirona, explorando o pico anódico o eletrodo de pasta de grafite sem o modificador apresentou nitidamente dois picos de oxidação irreversíveis (*vs* $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(s)}$), que ocorrem em 0,59 V e 1,0 V (Figura 66c) e estes valores estão bem próximos daqueles descritos pela literatura (TEIXEIRA et al., 2004).

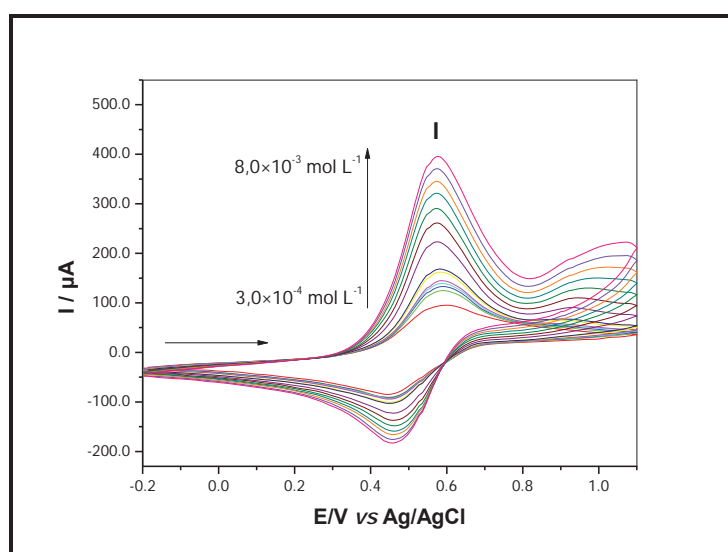
É bem conhecido que o pico de oxidação eletroquímica da dipirona (Figura 66c) está relacionada com o grupo metilamino- N-Metanossulfonato (TEIXEIRA et al., 2004) então Teixeira e colaboradores (2004) propuseram um mecanismo que envolve a transferência de dois elétrons e um próton (Eq. 32). Estes resultados sugerem que a resposta voltamétrica do eletrodo modificado é baseado na oxidação do grupo Metanossulfonato da dipirona com o centro metálico (Fe^{III}) da esfera interna.



(Eq. 32)

A Figura 67 ilustra o comportamento eletroquímico do TiPNiH na presença de diferentes concentrações de Dipirona. Observou-se, um aumento da corrente anódica com a adição do analito, o que nos permitiu confeccionar uma curva analítica.

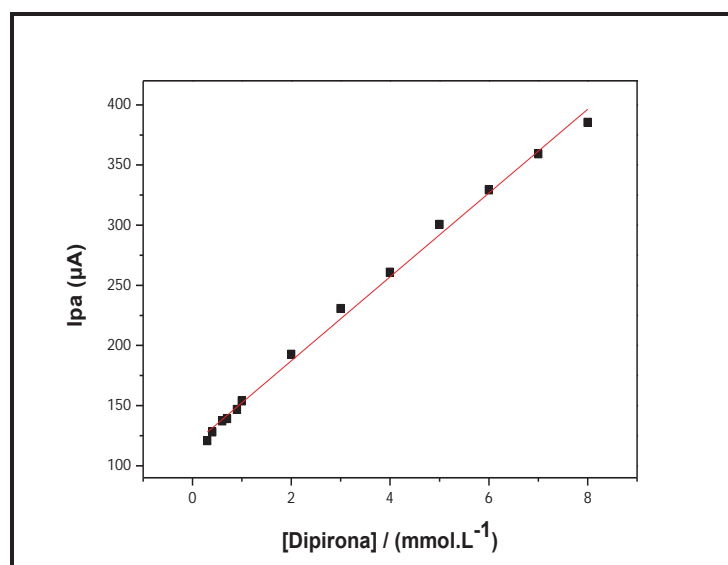
FIGURA 67 - Voltamogramas cíclicos das aplicações de diversas concentrações de dipirona empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPNiH.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Figura 68 ilustra a curva analítica da corrente anódica do pico I em função da concentração de dipirona para o TiPNIH. O eletrodo modificado apresentou uma resposta linear de $3,0 \times 10^{-4}$ a $8,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ tendo uma equação correspondente $Y(\mu\text{A}) = 117,61 + 34,843 \times 10^3 [\text{Dipirona}]$ com um coeficiente de correlação de $r = 0,997$. O método apresentou um limite de detecção de $3,75 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com um desvio padrão relativo de 1,8% ($n = 3$) e com uma sensibilidade amperométrica de $34,84 \text{ mA/mol L}^{-1}$ para a dipirona. O eletrodo modificado permitiu obter correntes com intensidade dez vezes maior do que o eletrodo de pasta de grafite sem o modificador.

FIGURA 68 - Curva analítica do pico anódico para determinação de Dipirona empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPNIH (KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0; $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

5 CONCLUSÃO

No presente trabalho foi possível concluir que o óxido de titânio quimicamente modificado com ácido fosfórico (TiP), seguido por uma adsorção de íons metálicos (Ag^+ , Co^{2+} e Ni^{2+}), interagiu fortemente com o Hexacianoferrato de potássio (TiPAgH, TiPCoH e TiPNiH) formando complexos extremamente eletroativos. Técnicas espectroscópicas como, FT-IR, DRX e Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis por Reflectância difusa) foram utilizadas para caracterizar esses complexos. Através dos espectros vibracionais pode-se constatar com sucesso a ocorrência da modificação através da presença de ν ($\text{C}\equiv\text{N}$), dos complexos de valência mista, hexacianoferrato de cobalto, hexacianoferrato de prata e hexacianoferrato de níquel na superfície do TiP. Os resultados apresentados pelo DRX mostraram que o TiPCoH não apresentou a cristalinidade de seu precursor, sua parte amorfa é visivelmente mais acentuada. O TiPAgH, assim como o TiP apresentou cristalinidade, ambos seguindo o mesmo parâmetro cristalino. No entanto o TiPNiH apresentou cristalinidade similar a do TiPAgH, porém os picos encontrados no DRX do TiPNiH estão menos pronunciados. Esta diferente cristalinidade pode refletir no comportamento químico dos materiais preparados. A Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis por Reflectância difusa) das espécies suportadas, após deconvolução espectral, exibiu claramente duas absorções com comprimento de onda máximo (λ_{max}) em 437 e 504 nm para o TiPCoH, em 421 a 461 nm para o TiPAgH e em 423 e 433 nm para TiPNiH. Estas bandas foram atribuídas aos processos de transferência de carga ligante para metal (LMCT) e à transferência de carga metal para metal (MMCT) dos fragmentos TiP e $[\text{M}^{\text{x+}}\text{CNFe}^{\text{III}}]$.

Com este material, foi possível confeccionar eletrodos de pasta de grafite modificado e realizar estudos de eletro oxidação de alguns analitos. Os eletrodos modificados, tendo em vista a técnica voltamétrica utilizada apresentaram limites de detecção e sensibilidades amperométricas relativamente razoáveis para as diversas substâncias testadas (hidrazina, l-cisteína, n-acetilcisteína, sulfito e dipirona), sendo assim, estes eletrodos se tornam potenciais candidatos na quantificação de algumas substâncias biologicamente interessantes. Dos resultados obtidos, concluiu-se que os compostos TiPAgH e TiPCoH se constituem em poderosos mediadores de

elétrons na eletrocatalise de diferentes substâncias e íons. Para o TiPAgH a eletro oxidação que se destacou foi a da L-Cisteína, onde o eletrodo modificado apresentou uma resposta linear de $2,0 \times 10^{-4}$ a $9,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ tendo uma equação correspondente $Y(\mu\text{A}) = 9,82 + 10,34 \times 10^3 [\text{L-cisteína}]$ com um coeficiente de correlação de $r = 0,9992$. O sistema apresentou um limite de detecção de $3,34 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ com um desvio padrão relativo de $\pm 5\%$ ($n = 3$) e com uma sensibilidade amperométrica $10,34$ mA/mol L⁻¹. Para o TiPCoH a eletro oxidação que se destacou foi a da Sulfito, onde o eletrodo modificado apresentou uma resposta linear de $2,0 \times 10^{-3}$ a $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ tendo uma equação correspondente $Y(\mu\text{A}) = 24,78 + 8,565 \times 10^3 [\text{Sulfito}]$ com um coeficiente de correlação de $r = 0,997$. O método apresentou um limite de detecção de $6,51 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ com um desvio padrão relativo de $\pm 5\%$ ($n = 3$) e com uma sensibilidade amperométrica de $9,19$ mA/mol L⁻¹. Para o TiPNiH o que se destacou foi a sensibilidade da Dipirona, onde o eletrodo modificado apresentou uma resposta linear de $3,0 \times 10^{-4}$ a $8,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ tendo uma equação correspondente $Y(\mu\text{A}) = 117,61 + 34,843 \times 10^3 [\text{Dipirona}]$ com um coeficiente de correlação de $r = 0,997$. O método apresentou um limite de detecção de $3,75 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ com um desvio padrão relativo de $1,8\%$ ($n = 3$) e com uma sensibilidade amperométrica de $34,84$ mA/mol L⁻¹ para a dipirona.

Adicionalmente estas análises voltamétricas se tornam vantajosas, pois dispensam qualquer etapa de pré-tratamento da amostra além de serem de fácil confecção, permitindo que suas superfícies sejam rapidamente renovadas diminuindo, dessa forma, o tempo gasto na realização das medidas analíticas.

REFERÊNCIAS

- ABBASPOUR, A.; KAMYABI, M. A. Electrocatalytic oxidation of hydrazine on a carbon paste electrode modified by hybrid hexacyanoferrates of copper and cobalt films; **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 576, n. 1, p. 73–83, 2005.
- ADAMS, R. N. Carbon paste electrodes. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 30, n. 9, p. 1576-1576, 1958.
- ALMEIDA, E. P. et al. Nanopowders of TiO₂ obtained by combustion reaction: effect of fuels. **NSTI-Nanotech**, Anaheim, v. 1, n. 1, p. 566-569, 2010.
- ALMEIDA, P. et al. Microstructure characterization of titanium dioxide nanodispersions and thin films for dye-sensitized solar cell devices. **Applied Physics A: materials science & processing**, Berlin, v. 79, n. 1, p. 1819-1828, 2003.
- AMARAL, A. P. B. et al. Drug/nutrition interaction in the developing brain: Dipyrone enhances spreading depression in rats. **Experimental Neurology**, New York, v. 219, n. 2, p. 492–498, 2009.
- AMLATHE, S.; GUPTA, V. K. Spectrophotometric determination of trace amounts of hydrazine in polluted water. **Analyst**, London, v. 113, n. 9, p. 1481-1483, 1988.
- ANDRADE, L. S. et al. Estudo de efeito dos sais precursores sobre as propriedades eletrocatalíticas de eletrodos de Ti-SnO₂/Sb preparados por decomposição térmica. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 6, p. 866-872, 2004.
- ARDAKANI, M. M. et al. Fabrication and characterization of molybdenum(VI) complex–TiO₂ nanoparticles modified electrode for the electrocatalytic determination of L-cysteine. **Journal of the Serbian Chemical Society**, Belgrade, v. 76, n. 4, p. 575–589, 2011.
- AZEVEDO, W. M.; MATTOS, I. L.; NAVARRO, M. Silver hexacyanoferrate / conducting polymer composite. **Journal of Materials Science: Material in Electronics**, London, v. 17, n. 5, p. 367–371, 2006.
- AZORÍN-VEGA, J. C. et al. Thermoluminescence properties of TiO₂ nanopowder. **Radiation Measurements**, New York, v. 42, n.4-5, p. 613-616, 2007.
- AYON, A. A. et al. Drug Loading of nanoporous TiO₂ film. **Biomedical Materials**, Bristol, v. 1, n. 4, p. L11-L15, 2006.
- AYRAULT, S. et al. Sorption mechanisms of cesium on Cu^{II}₂Fe^{II}(CN)₆ and Cu^{II}₃[Fe^{III}(CN)₆]₂ hexacyanoferrates and their relation to the crystalline structure. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 141, n. 2, p. 475–485, 1998.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods**. New York: Wiley, 1980. 196 p.

BAUER, R. et al. The photo-fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment – novel developments. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 53, n. 1, p. 131–144, 1999.

BECK, J. S. et al. **Process for the preparation of a micro-meso porous material with a high surface area and controlled distribution of the porosity**. Patent 91/11390, 1991.

BECK, J. S. et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 114, n. 27, p. 10834-10843, 1992.

BERGAMINI, M. F. et al. Determinação de chumbo em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com resina de troca iônica Amberlite IR 120. **Eclética Química**, São Paulo, v. 31, n. 2, p. 45-52, 2006.

BONI, A. C. et al. Cobalt phthalocyanine as a biomimetic catalyst in the amperometric quantification of dipyrone using FIA. **Talanta**, Amsterdam, v. 85, n. 4, p. 2065-2073, 2011.

BORGES, F. J. **Integração dos processos de eletrodialise e de degradação fotoquímica para o tratamento de efluentes salinos contendo fenol**. 2009. 139 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

BRUGNERA, M. F.; SANTOS, D. P.; ZANONI, M. V. B. Eletrodo modificado com filme de poli aminoácido para determinação de hidrazina em água de caldeira. **Eclética Química**, São Paulo, v. 31, n. 4, p. 63-68, 2006.

BRUQUE, S. Et al. Synthesis Optimization and crystal structures of layered metal(IV) hydrogen phosphates, α -M(HPO₄)₂.H₂O (M = Ti, Sn, Pb). **Inorganic Chemistry**, Washington, v. 34, n. 4, p. 893-899, 1995.

CALLISTER, W. D. **Ciências e engenharia de materiais: uma introdução**. São Paulo: LTC, 2008. 705 p.

CAMPANELLA, L.; CONSTANZA, C. Photosensor of environmental persistence for chemical risk assessment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Rome, v. 72, n. 1. p. 261–272, 2009.

CARMO, D. R. **Propriedades espectroscópicas e eletroquímicas de complexos de ferro, rutênio e ósmio ancorados em filmes de óxido de titânio**. 1999. 107 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.

CARMO, D. R.; SILVA, R. M.; STRADIOTTO, N. R. Estudo eletroquímico de Fe[Fe(CN)₅NO] em eletrodo de pasta de grafite. **Eclética Química**, São Paulo, v. 27, n. 1, p. 197-210, 2002.

CARVALHO, S. E. Q. **Desenvolvimento e aplicação de eletrodos quimicamente modificados com Hexacianoferratos dos metais Fe, Ni e Co.** 2011. 90 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

CHANG, C. Y. et al. Nickel hexacyanoferrate multilayers on functionalized mesoporous silica supports for selective sorption and sensing of cesium. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 109, n. 1-3, p. 505-512, 2008.

CHEN, J.; HUANG, K.; LIU, S. Insoluble metal hexacyanoferrates as supercapacitor electrodes. **Electrochemistry Communications**, New York, v. 10, n. 12, p. 1851–1855, 2008.

CHEN, W.; XIA, X. H. Highly Stable Nickel Hexacyanoferrate Nanotubes for Electrically Switched Ion Exchange. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v. 17, n. 15, p. 2943-2948, 2007.

CHOUHDURY, S.; DEY, G. K.; YAKHMI, J. V. Growth of cubic crystals of cobalt-hexacyanoferrate under the octadecyl amine monolayer. **Journal of Crystal Growth**, Amsterdam, v. 258, n. 1-2, p. 197–203, 2003.

CLOUGH, S. R. Cysteine, N-Acetyl-L. In: **ENCYCLOPEDIA of toxicology**. 2. ed. Oxford: Elsevier, 2005. p. 716-718.

COSTA, A. C. F. M. et al. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. **Cerâmica**, São Paulo, v. 52, n. 324, p. 255-259, 2006.

CUI, X.; HONG, L.; LIN, X. Electrochemical preparation, characterization and application of electrodes modified with hybrid hexacyanoferrates of copper and cobalt. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 526, n. 1-2, p. 115–124, 2002.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, Amsterdam, v. 48, n. 8, p. 53-229, 2002.

DOSTAL, A.; HERMES, M.; SCHOLZ, F. The formation of bilayered nickel-iron, cadmium-iron and cadmium—silver hexacyanoferrates by an electrochemically driven insertion—substitution mechanism. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 415, n. 1-2, p. 133-141, 1996.

ENSAFI, A. A. et al. Simultaneous determination of N-acetylcysteine and acetaminophen by voltammetric method using N-(3,4-dihydroxyphenethyl)-3,5-dinitrobenzamide modified multiwall carbon nanotubes paste electrode. **Sensors and Actuators B**, Lausanne, v. 155, n. 1-3, p. 464–472, 2011.

FANG, B. et al. A uric acid sensor based on electrodeposition of nickel hexacyanoferrate nanoparticles on an electrode modified with multi-walled carbon nanotubes. **Microchimica Acta**, New York, v. 173, n. 1-2, p. 27-32, 2011.

FERREIRA, M. H.; GOMES, J. F. F.; SENA, M. M. Development and Validation of a Multivariate Calibration Model for Determination of Dipyrone in Oral Solutions by Near Infrared Spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 20, n. 9, p. 1680-1686, 2009.

FIGGIS, B. N.; HITCHMAN, M. A. **Ligand field theory and its applications**. New York: Wiley, 2000. 354 p.

FOX, M. A.; DULAY, M. T. Heterogeneous photocatalysis. **Chemical Reviews**, Washington, v. 93, n. 1, p. 341-357, 1993.

GABRIEL JUNIOR, S. **Preparação, caracterização e aplicações eletroanalíticas de silsesquioxanos e dendrímeros modificados suportados na superfície da sílica gel**. 2010. 117 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 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. 376 p.

GONÇALVES, A. **Obtenção e caracterização de revestimentos compostos de multicamadas TiO₂/TiN**. 2010. 65 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

GOPAL, M.; MOBERLY CHAN, W. J.; JONGHE, L. C. Room temperature synthesis of crystalline metal oxides. **Journal of materials science**, London, v. 32, n. 22, p. 6001-6008, 1997.

GOSSER, D. K. **Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms**. New York: Wiley-VCH, 1993. 156 p.

HAGFELDT, A; GRATZEL, M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. **Chemical Reviews**, Washington, v. 95, n. 1, p. 49-68, 1995.

HELI, H. et al. Electrocatalytic oxidation and sensitive detection of deferoxamine on nanoparticles of Fe₂O₃@NaCo[Fe(CN)₆]-modified paste electrode. **Journal of Solid State Electrochemistry**, Berlin, v. 14, n. 9, p. 1637-1647, 2010.

HUSSAIN, M. et al. Synthesis, characterization, and photocatalytic application of novel TiO₂ nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 157, n. 1, p. 45-51, 2010.

IKEZAWA, S. et al. Applications of TiO₂ film for environmental purification deposited by controlled electron beam-excited plasma. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 386, n. 2, p. 173–176, 2001.

ISMAIL, A. A.; EL-MIDANY, A. A.; IBRAHIM, I. A.; MATSUNAGA, H. Heavy metal removal using SiO₂-TiO₂ binary oxide: experimental design approach. **Adsorption**, New York, v. 14, n. 1, p. 21-29, 2008.

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**, Lausanne, v. 119, n. 1, p. 135-142, 2006.

KARYAKIN, A. A.; KARYAKINA, E. E.; GORTON, L. Amperometric Biosensor for Glutamate Using Prussian Blue-Based "Artificial Peroxidase" as a Transducer for Hydrogen Peroxide. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 72, n. 7, p. 1720-1723, 2000.

KONNOV, A. A.; DE RUYCK, J. Kinetic modeling of the decomposition and flames of hydrazine. **Combustion and Flame**, New York, v. 124, n. 1, p. 106-126, 2001.

KORMANN, C.; BAHNEMANN, D. W.; HOFFMANN, M. R. Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous titanium dioxide suspensions. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 25, n. 3, p. 494-500, 1991.

KULESZA, P. J. et al. Counteraction-sensitive electrochromism of cobalt hexacyanoferrate films. **Journal of the Electrochemical Society**, New York, v. 143, n. 1, p. L10-L12, 1996.

KULESZA, P. J. et al. Electrochemical Charging, Counteraction Accommodation, and Spectrochemical Identity of Microcrystalline Solid Cobalt Hexacyanoferrate. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 102, n. 11, p. 1870-1876, 1998.

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

KUWANA, T.; FRENCH, W. G. Electrooxidation or Reduction of Organic Compounds into Aqueous Solutions Using Carbon Paste Electrode. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 36, n. 1, p. 241-242, 1964.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J.T. Photocatalysis in TiO₂ surfaces principles, mechanisms, and selected results. **Chemical Reviews**, Washington, v. 95, n. 3, p. 735-758, 1995.

LIU, S. S.; LEE, C.-K.; CHEN, H.-C.; WANG, C.-C.; JUANG, L.-C. Application of titanate nanotubes for Cu(II) ions adsorptive removal from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 146, n. 1, p. 188-193, 2009.

LIU, Y.; XU, L. Electrochemical sensor for tryptophan determination based on copper-cobalt hexacyanoferrate film modified graphite electrode. **Sensors**, Basel, v. 7, n. 10, p. 2446-2457, 2007.

LONGCHAMP, S.; GOUBARD, F. AB₅-type intermetallic compound as a substrate for nickel hexacyanoferrate modified electrodes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Lausanne, v. 99, n. 2-3, p. 516-524, 2004.

MAMBRINI, G. P. **Síntese de nanocristais coloidais de TiO₂ via método solvotermal**. 2008. 108 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

MARCOLINO JUNIOR, L. H. **Eletrodos voltamétricos e amperométricos para a determinação de espécies de interesse farmacêutico**. 2007. 166 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade de Campinas, Campinas, 2007.

MARTINEZ, M. T. **Desenvolvimento de biossensores de pasta de carbono e de pasta de nanotubos de carbono modificados com a enzima acetilcolinesterase para a detecção de pesticidas da classe dos carbamatos**. 2011. 111 f. Dissertação (Mestrados em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

MARZAL, P. C. **Determinação seletiva de p-Nitrofenol com eletrodo de grafite vítreo recoberto com membrana de nafion**. 2000. 86 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

MATSUMOTO, F. M.; TEMPERINI, M. L. A.; TOMA, H. E. Electrochemical and spectroscopic investigation of prussian blue modified electrodes containing isonicotinamide. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 39, n. 3, p. 385-391, 1994.

MATTOS, I. L.; GORTON, L. Filmes de metal-hexacianoferrato: uma ferramenta em química analítica. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 2, p. 200-205, 2001.

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

MOSTAFA, M. et al. Partial purification of neutron-activation ⁹⁹Mo from cross-contaminant radionuclides onto potassium nickel hexacyanoferrate (II) column. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Lausanne, v. 285, n. 3, p. 579–588, 2010.

MURGOLA, E. J. Cysteine. In: BRENNER, S. et al. (Eds.). **Encyclopedia of genetics**. San Diego: Academic Press, 2001.

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.

NEPPOLIAN, B. et al. Graphene oxide based Pt-TiO(2) photocatalyst: Ultrasound assisted synthesis, characterization and catalytic efficiency. **Ultrasonics Sonochemistry**, Oxford, v. 19, n. 1, p. 9-15, 2012.

NG, C. W.; DING, J.; GAN, L. M. Microstructural changes induced by thermal treatment of cobalt(II) hexacyanoferrate(III) compound. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 156, n. 2, p. 400-407, 2010.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

NUÑES, L. **Síntese e caracterização de nanopartículas e filmes finos de óxidos semicondutores**. 2009. 119 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.

O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. **Nature**, London, v. 353, n. 1-5, p. 737-740, 1991.

ORTIZ-ISLAS, E. et al. Effect of phosphate ions in the properties of titania sol-gel. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, New York, v. 37, n. 3, p. 165-168, 2006.

PAHAL, S. et al. Electrochromism and redox switching of cobalt hexacyanoferrate–polyaniline hybrid films in a hydrophobic ionic liquid. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Amsterdam, v. 94, n. 6, p. 1064–1075, 2010.

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.

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”, Ilha Solteira, 2010.

PIPI, A. R. F.; CARMO, D. R. Voltammetric studies of titanium (IV) phosphate modified with copper hexacyanoferrate and electroanalytical determination of N – acetylcysteine. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 41, n. 7, p. 787-793, 2011.

PIZZOL, T. S. D. et al. Dipyrrone use during pregnancy and adverse perinatal events. **Archives of Gynecology and Obstetrics**, München, v. 279, n. 3, p. 293–297, 2009.

PRABAKAR, S. J. R.; NARAYANAN, S. S. Surface modification of amine-functionalised graphite for preparation of cobalt hexacyanoferrate (CoHCF)-modified electrode: an amperometric sensor for determination of butylated hydroxyanisole (BHA). **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, New York, v. 386, n. 7-8, p. 2107-2115, 2006.

RALPH, T. R. et al. The electrochemistry of l-cystine and l-cysteine: Part 1: Thermodynamic and kinetic studies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 375, n. 1-2, p. 1-15, 1994.

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.

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

RIBEIRO, J. D. **Estudo analítico e avaliação da atividade antibacteriana do óleo essencial da espécie *Pimenta dioica* Lindl.** 2009. 123 f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

RIBEIRO, P. C. et al. Caracterização estrutural e morfológica de nanocristais de TiO₂ pelo método pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 5, n. 3, p. 58-64, 2010.

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.

RUSSELL, J. B. **Química Geral**. Rio de Janeiro: Makron Books do Brasil, 1992. 685 p.

SÁ, A. C. **Potencialidades eletroanalíticas de complexos binucleares de nitroprussiato de metais de transição suportado em 3-aminopropil sílica.** 2010. 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2010.

SÁ, A. C. et al. Determination of N-Acetylcysteine by cyclic voltammetry using modified carbon paste electrode with copper nitroprusside adsorbed on the 3-aminopropylsilica. **International Journal of Electrochemical Science**, Serbia, v. 6, n. 1-4, p. 3754-3767, 2011.

SAFAVI, A.; KAZEMI, S. H.; KAZEMI, H. Electrochemically deposited hybrid nickel-cobalt hexacyanoferrate nanostructures for electrochemical supercapacitores. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 56, n. 25, p. 9191-9196, 2011.

SANKAPAL, B. R.; LUX-STEINER, M. C.; ENNAOUI, A. Synthesis and characterization of anatase-TiO₂ thin films. **Applied Surface Science**, Holland, v. 239, n. 2, p. 165-170, 2005.

SANTHIAGO, M.; VIEIRA, I. C. Determinação de l-cisteína empregando biossensor de pasta de grafite modificado com lacase do fungo *aspergillus oryzae*. In: REUNIÃO ANUAL DA SBPC, 58., 2006, Florianópolis. **Anais: Interdisciplinaridade**. Florianópolis: SBPC, 2006.

SATO, O. et al. Photoinduced Long Range Magnetic Ordering of a Cobalt-Iron Cyanide. **Inorganic Chemistry**, Washington, v. 38, n. 20, p. 4405-4412, 1999.

SANTOS, W. T. P. et al. Simple flow injection amperometric system for simultaneous determination of dipyrone and paracetamol in pharmaceutical formulations. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 20, n. 7, p. 1249-1255, 2009.

SCHRÖDER, U.; SCHOLZ, F. The solid-state electrochemistry of metal octacyanomolybdates, octacyanotungstates, and hexacyanoferrates explained on the basis of dissolution and reprecipitation reactions, lattice structures, and crystallinities. **Inorganic Chemistry**, New York, v. 39, n. 5, p. 1006–1015, 2000.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química inorgânica**. São Paulo: Bookman, 2003. 848 p.

SETTI, G. O. **Estudo Estrutural e das Mudanças Configuracionais em Compostos Moleculares tipo Hexacianometálicos por meio de Técnicas Eletroquímicas e Eletrogravimétricas**. 2009. 109 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.

SILVA, J. S. **Biossensor amperométrico à base de peroxidase em matriz de bastão de grafite comercial: estudos preliminares**. 2010. 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

SILVA, R. L. L.; COELHO, M. A. Z.; CAMMAROTA, M. C. Remoção de cor de efluentes têxteis com cogumelos *Agaricus bispora*. **Acta Scientiarum: Technology**, Maringá, v. 32, n. 3, p. 219-225, 2010.

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

SOUZA, V. C. et al. (Ta, Cr)-doped $\{T\}_iO_2$ electroceramic systems. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, New York, v. 17, n. 1, p. 79-84, 2006.

STROPPIA, D. G. et al. Obtenção de filmes finos de TiO_2 nanoestruturado pelo método dos precursores poliméricos. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 7, p. 1706-1709, 2008.

TEIXEIRA, M. F. S. et al. Voltammetric determination of dipyrone using a N,N'-ethylenebis (salicylideneaminato) oxovanadium (IV) modified carbon-paste electrode. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 15, n. 6, p. 803-808, 2004.

THAKKAR, R.; CHUDASAMA, U. Synthesis, characterization and proton transport properties of a mixed material-Zirconium titanium phosphate, a tetravalent bimetallic acid salt. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 54, n. 10, p. 2720–2726, 2009.

VALDERRAMA, P.; BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. Estado da arte de figuras de mérito em calibração multivariada. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 5, p. 1278-1287, 2009.

VEGA, A. A.; IMOBERDORF, G. E.; MOHSENI, M. Photocatalytic degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid in a fluidized bed photoreactor with composite template-free TiO_2 photocatalyst. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 405, n. 1-2, p. 120-128, 2011.

VERNOT, E. H.; MACEWEN, J. D.; BRUNER, R. H. Long-term inhalation toxicity of hydrazine. **Fundamental and Applied Toxicology**, Akron, v. 5, n. 6, p. 1050–1064, 1985.

VEZZOLI, M.; MARTENS, W. N.; BELL, J. M. Investigation of phenol degradation: True reaction kinetics on fixed film titanium dioxide photocatalyst. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 404, n. 1-2, p. 155–163, 2011.

VICENTINI, F. C. **Avaliação da potencialidade de eletrodos compósitos a base de grafite/poliuretana modificados com hexacianoferratos de Cu(II), Co(II) e Fe(III) para fins analíticos**. 2009. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

WEI, Z. et al. Low temperature deposition of nanocrystalline TiO₂ films: enhancement of nanocrystal formation by energetic particle bombardment. **Journal of Physics D: Applied Physics**, Bristol, v. 40, n. 1-5, p. 219-226, 2007.

YANG, C.C. et al. Copper–palladium alloy nanoparticle plated electrodes for the electrocatalytic determination of hydrazine. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 554, n. 1-2, p. 66-73, 2005.

YANG, H. et al. Sol–gel synthesis of TiO₂ nanoparticles and photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO₂ suspensions. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 413, n. 1-2, p. 302–306, 2006.

YANG, M. et al. Functional histidine/nickel hexacyanoferrate nanotube assembly for biosensor applications. **Biomaterials**, New York, v. 28, n. 23, p. 3408-3417, 2007.

YU, H. et al. Photocatalytic degradation of malathion in aqueous solution using an Au–Pd–TiO₂ nanotube film. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 184, n. 1-3, p. 753–758, 2010.

ZHAO, J. et al. Electrocatalytic oxidation and detection of hydrazine at carbon nanotube supported palladium nanoparticles in strong acidic solution conditions. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 56, n. 13, p. 4930–4936, 2001.