



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

PPGCM – PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**PARTÍCULAS DE PENTACIANONITROSILFERRATO (III) DE CÁDMIO EM
DIFERENTES MEIOS: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO
ELETROANALÍTICA**

Aluna: Tamires Rocha Souza

Orientador: Prof. Dr. Devaney Ribeiro do Carmo

Ilha Solteira – SP

2018



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

PPGCM – PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**PARTÍCULAS DE PENTACIANONITROSILFERRATO (III) DE CÁDMIO EM
DIFERENTES MEIOS: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO
ELETROANALÍTICA**

TAMIRES ROCHA SOUZA

***Orientador:** Prof. Dr. Devaney Ribeiro do Carmo*

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

Ilha Solteira – SP

2018

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

Souza, Tamires Rocha.

S729p Partículas de pentacianonitrosilferrato (III) de cádmio em diferentes meios: preparação, caracterização e aplicação eletroanalítica / Tamires Rocha Souza. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2018

80 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química dos Materiais, 2018

Orientador: Devaney Ribeiro do Carmo
Inclui bibliografia



João José Barbosa
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação
Diretor Técnico
CRB 8-5642

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

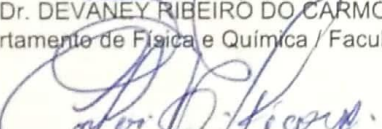
TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Partículas de pentacianonitrosilferrato (III) de cádmio em diferentes meios: preparação, caracterização e aplicação eletroanalítica

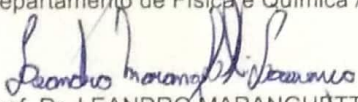
AUTORA: TAMIRES ROCHA SOUZA

ORIENTADOR: DEVANEY RIBEIRO DO CARMO

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: QUÍMICA DOS MATERIAIS pela Comissão Examinadora:


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


Prof. Dr. CARLOS ALBERTO PICONE
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. LEANDRO MARANGHETTI LOURENÇO
Departamento de Química / Universidade Federal Fluminense

Ilha Solteira, 09 de março de 2018

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Amaro de Souza e Sandra Miranda Rocha de Souza, por todo amor, apoio, compreensão, dedicação, incentivo e orações. Por estarem sempre ao meu lado, em todos os momentos!

Ao meu irmão Willian Rocha Souza, pelo amor, carinho, amizade e por todos os momentos juntos que a vida nos proporcionou.

Aos meus avós, Paulo Pereira da Rocha e Dirce Miranda da Rocha, Duarte de Souza e Ramira Ramalho de Souza, pelos incansáveis colos, por todo amor, carinho, dedicação, conselhos, ensinamentos e apoio incondicional.

A todos da minha “grande família”, pelo amor e união, sempre. Por todos os momentos, encontros e risadas que vivemos, que tornam a minha vida mais feliz.

Amo Vocês!!

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida, saúde e proteção. Por iluminar meu caminho durante esta jornada, concedendo-me força e coragem sempre que precisei.

Aos meus pais, Sandra e Amaro, e ao meu irmão Willian, pelo amor, paciência e otimismo. Por nunca medirem esforços para todas as conquistas da minha vida.

A toda a minha família: avós, tios, tias, primos, primas (não citarei todos os nomes porque são muitos, a família é enorme), por estar comigo sempre, incentivando e comemorando comigo a cada etapa vencida.

Aos meus amigos do laboratório Maiara, Mariana, Dani, Vitor, Kely, Tayla, Bianca e Ana pela convivência, apoio, amizade, conselhos, pelas inúmeras conversas e risadas. Em especial à minha amiga Vanessa, que é ex-integrante do grupo mas está presente em todos os momentos, nos trazendo alegria sempre. Aos amigos do departamento e integrantes do grupo “deselegância”, pela ajuda, pelas risadas e por todos os momentos de diversão e descontração que passamos juntos.

Aos meus amigos Luana, Laís, Mari, Mari Gatti, Dani, tia Re, Hino, Denis e Vagaes por todo companheirismo, apoio nos momentos difíceis, amizade e por provarem sempre que a distância jamais vai nos separar. Aos meus amigos queridos do ponto verde, presentes que a faculdade me deu, Mari, Hino, Uriel, Kauê, Vanessa, Paty, Antônio, João, Malange, Marana, Natan, Cassiano e Fernanda, pelas risadas diárias, histórias, aprendizado e amizade. Obrigada por compartilhar momentos únicos da minha vida, AMO muito todos vocês!!

Ao meu orientador professor Dr. Devaney Ribeiro do Carmo pela dedicação, orientação, paciência e ensinamentos transmitidos durante a realização deste trabalho.

À professora Dra. Márcia Regina de Moura Aouada pela disponibilidade de me ouvir e consolar, pela ajuda e amizade.

Aos professores e funcionários do Departamento de Física e Química da Unesp de Ilha Solteira que de alguma forma contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional.

Aos colaboradores professores Dr. Eudes e Dr. Marcelo, Élton, Acelino, Mônica, Saulo e Alceu, que contribuíram na execução de diversas análises.

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 de partículas formadas a partir de Pentacianonitrosilferrato (III) de sódio e Cloreto de cádmio. As partículas foram preparadas em quatro proporções empregando os solventes Água/Formamida (100:0; 80:20; 40:60; 0:100) com o objetivo de investigar a sua influência na morfologia, topologia e nas propriedades eletrocatalíticas das partículas. Os materiais foram caracterizados por técnicas espectroscópicas e eletroquímica tais como: Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), Espectroscopia Raman, Reflectância difusa (UV-visível), Difração de raios-X (DRX), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS), Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e voltametria cíclica (VC). Após as caracterizações foram realizados estudos sobre as propriedades eletroquímicas dos materiais utilizando um eletrodo de pasta de grafite. Dos quatro sistemas estudados, apenas dois foram sensíveis às concentrações de isoniazida, a saber o CdNP-3 e CdNP-4. Ambos os sistemas apresentaram duas regiões lineares de sinal em função da concentração com limites de detecção de $6,80 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $7,07 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, e $2,18 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,16 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para os sistemas CdNP-3 e CdNP-4, respectivamente. Para o sistema CdNP-3 observou-se uma sensibilidade amperométrica de $23,96 \text{ mA mol L}^{-1}$ e $10,83 \text{ mA mol L}^{-1}$, já para CdNP-4 observou-se uma sensibilidade amperométrica de $17,80 \text{ mA mol L}^{-1}$ e $5,79 \text{ mA mol L}^{-1}$ para cada região linear.

Palavras-chave: Pentacianonitrosilferrato (III) de cádmio. Nanopartículas. Voltametria cíclica. Eletrodo de pasta de grafite.

ABSTRACT

The present work describes the preparation of particles formed from Sodium Pentacyanonitrosylferrate (III) and Cadmium Chloride. The particles were prepared in four ratios using solvents Water / Formamide (100:0, 80:20, 40:60, 0:100) to investigate the influence on particle morphology, topology and electrocatalytic properties. The materials were characterized by spectroscopic and electrochemical techniques such as: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, Diffuse reflectance (UV-Visible), X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Transmission electron microscopy (TEM) and Cyclic voltammetry (CV). After the characterization studies, the electrochemical properties of materials were performed using a graphite paste electrode. Of the four systems studied, only two tests with concentrations of isoniazid, CdNP-3 and CdNP-4. Both systems presented two linear concentrations with detection limits of $6.80 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ and $7.07 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ and $2.18 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ and $1.16 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ for the CdNP-3 and CdNP-4 systems, respectively. For the CdNP-3 system, an amperometric sensitivity of $23.96 \text{ mA mol L}^{-1}$ and $10.83 \text{ mA mol L}^{-1}$ was observed, whereas for CdNP-4 an amperometric sensitivity of $17.80 \text{ mA mol L}^{-1}$ and $5.79 \text{ mA mol L}^{-1}$ for each linear region.

Keywords: Cadmium Pentacyanonitrosylferrate (III). Nanoparticles. Cyclic voltammetry. Graphite paste electrode.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Estrutura da formamida..... | 15 |
| Figura 2 - Estrutura do íon nitroprussiato..... | 17 |
| Figura 3 - Estrutura da Isoniazida..... | 18 |
| Figura 4 - Solução sob agitação magnética e aquecimento à 50 °C. | 24 |
| Figura 5 - Representação esquemática de um voltamograma cíclico para um processo reversível. | 31 |
| Figura 6 - Ilustrações de voltamogramas cíclicos para um processo: (a) reversível, (b) <i>quase</i> -reversível e (c) irreversível..... | 32 |
| Figura 7 - Sistema eletroquímico utilizado..... | 34 |
| Figura 8 - Espectros vibracionais na região de infravermelho das partículas de pentacianonitrosilferrato (III) de cádmio e do composto nitroprussiato de sódio: (A) nitroprussiato de sódio; (B) CdNP-1; (C) CdNP-2; (D) CdNP-3 e (E) CdNP-4. | 36 |
| Figura 9 - Espectros Raman para (A) CdNP- 1, (B) CdNP- 2, (C) CdNP- 3 e (D) CdNP-4 Região de 2140 a 2240 cm ⁻¹ | 38 |
| Figura 10 - Espectros Raman para (A) CdNP- 1, (B) CdNP- 2, (C) CdNP- 3 e (D) CdNP-4 Região de 400 a 750 cm ⁻¹ | 39 |
| Figura 11 - Espectro UV/Vis dos sistemas (A) CdNP-1, (B) CdNP-2, (C) CdNP-3 e (D) CdNP-4. | 41 |
| Figura 12 - Difratogramas de raios-X: (A) CdNP- 1, (B) CdNP- 2, (C) CdNP- 3 e (D) CdNP-4. | 43 |
| Figura 13 - Micrografia com um aumento de 20000X em (A) CdNP-1 (B) CdNP-2 (C) CdNP-3 e (D) CdNP-4 | 44 |
| Figura 14 - Espectros EDS de (A) CdNP-1 (B) CdNP-2 (C) CdNP-3 e (D) CdNP-4..... | 45 |
| Figura 15 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em (A) CdNP-1 (B) CdNP-2 (C) CdNP-3 e (D) CdNP-4 | 46 |
| Figura 16 - Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificado com: (A) CdNP-1; (B) CdNP-2; (C) CdNP-3 e (D) CdNP-4 (KNO ₃ 1,0 mol L ⁻¹ ; v = 20 mV s ⁻¹ ; 10% m/m)..... | 47 |

- Figura 17** - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: (A) CdNP-1 (B) CdNP-2 (C) CdNP-3 (D) CdNP-4 em diferentes eletrólitos a base de cloretos (Cl^-) (10% (m/m); $\nu = 20\text{mV s}^{-1}$; $1,0\text{ mol L}^{-1}$).49
- Figura 18** - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: (A) CdNP-1 (B) CdNP-2 (C) CdNP-3 (D) CdNP-4 em diferentes eletrólitos a base de nitratos (NO_3^-) (10% (m/m), $\nu = 20\text{mV s}^{-1}$; $1,0\text{ mol L}^{-1}$). 50
- Figura 19** - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: (A) CdNP-1; (B) CdNP-2; (C) CdNP-3 e (D) CdNP-4 em diferentes concentrações de KNO_3 ($\nu = 20\text{ mV s}^{-1}$).53
- Figura 20** - Potencial médio (E°) da pasta de grafite modificada com: (A) CdNP-1, (B) CdNP-2, (C) CdNP-3 e (4) CdNP-4 em função de log da concentração de KNO_3 (0,1 a $2,0\text{ mol L}^{-1}$). 54
- Figura 21** - Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com: (A) CdNP-1, (B) CdNP-2, (C) CdNP-3 e (4) CdNP-4 em diferentes valores de pH (3 – 9); ((10% (m/m); $\text{KNO}_3\ 1,0\text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 20\text{ mV s}^{-1}$).56
- Figura 22** - Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com (A) CdNP-1, (B) CdNP-2, (C) CdNP-3 e (4) CdNP-4 em diferentes velocidades de varredura ($10 - 100\text{ mV s}^{-1}$) 57
- Figura 23** - Dependência da intensidade de corrente dos picos anódicos e catódicos com a raiz quadrada da velocidade de varredura: (A) CdNP-1, (B) CdNP-2, (C) CdNP-3 e (4) CdNP-458
- Figura 24** - Comportamento voltamétrico do sistema **CdNP-3 (I)**: (a) eletrodo de pasta de grafite sem modificação, (b) com modificador ; (c) pasta de grafite em presença de isoniazida ($9,0 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$) e (d) com modificador em presença de isoniazida ($9,0 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$) e **CdNP-4 (II)**: (a) eletrodo de pasta de grafite sem modificação, (b) com modificador ; (c) pasta de grafite em presença de isoniazida ($2,0 \times 10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$) e (d) com modificador em presença de isoniazida ($2,0 \times 10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$) (10% (m/m); $\text{KNO}_3\ 1,0\text{ mol L}^{-1}$; $\nu = 20\text{ mV s}^{-1}$).62
- Figura 25** - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite com CdNP-3 (I) e CdNP-4 (II) na presença de diferentes concentrações de isoniazida (10% (m/m); $\text{KNO}_3\ 1,0\text{ mol L}^{-1}$; $\nu = 20\text{ mV s}^{-1}$). 63
- Figura 26** - Curvas analíticas (A e B) obtidas para o eletrodo de pasta de grafite modificado com: CdNP-3 (I) e CdNP-4 (II) (10% (m/m); $\text{KNO}_3\ 1,0\text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0; $\nu = 20\text{ mV s}^{-1}$). 65

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Quantidades empregadas para a preparação dos sistemas em estudo..... | 24 |
| Tabela 2 - Bandas de absorções observadas para os sistemas após deconvolução gaussiana..... | 40 |
| Tabela 3 - Tamanho médio de partículas dos sistemas em estudo..... | 42 |
| Tabela 4 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com CdNP-1 em diferentes eletrólitos (10% (m/m) $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $1,0 \text{ mol L}^{-1}$)..... | 51 |
| Tabela 5 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com CdNP-2 em diferentes eletrólitos (10% (m/m) $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $1,0 \text{ mol L}^{-1}$)..... | 51 |
| Tabela 6 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com CdNP-3 em diferentes eletrólitos (10% (m/m) $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $1,0 \text{ mol L}^{-1}$)..... | 52 |
| Tabela 7 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com CdNP-4 em diferentes eletrólitos (10% (m/m) $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $1,0 \text{ mol L}^{-1}$)..... | 52 |
| Tabela 8 - Parâmetros eletroquímicos do CdNP-1 em diferentes concentrações do eletrólito..... | 55 |
| Tabela 9 - Parâmetros eletroquímicos do CdNP-2 em diferentes concentrações do eletrólito..... | 55 |
| Tabela 10 - Parâmetros eletroquímicos do CdNP-3 em diferentes concentrações do eletrólito..... | 55 |
| Tabela 11 - Parâmetros eletroquímicos do CdNP-4 em diferentes concentrações do eletrólito..... | 55 |

Tabela 12 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com CdNP-1 em diferentes velocidades de varredura (KNO_3 1,0 mol L⁻¹; pH 7; 10% m/m).....59

Tabela 13 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com CdNP-2 em diferentes velocidades de varredura (KNO_3 1,0 mol L⁻¹; pH 7; 10% m/m).....59

Tabela 14 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com CdNP-3 em diferentes velocidades de varredura (KNO_3 1,0 mol L⁻¹; pH 7; 10% m/m).....60

Tabela 15 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com CdNP-4 em diferentes velocidades de varredura (KNO_3 1,0 mol L⁻¹; pH 7; 10% m/m).....60

Tabela 16 - Principais parâmetros eletroquímicos do eletrodo de pasta de grafite modificada com CdNP-3 para a eletro-oxidação da isoniazida – Curva A.....66

Tabela 17 - Principais parâmetros eletroquímicos do eletrodo de pasta de grafite modificada com CdNP-3 para a eletro-oxidação da isoniazida – Curva b.....66

Tabela 18 - Principais parâmetros eletroquímicos do eletrodo de pasta de grafite modificada com CdNP-4 para a eletro-oxidação da isoniazida – Curva A.....66

Tabela 19 - Principais parâmetros eletroquímicos do eletrodo de pasta de grafite modificada com CdNP-4 para a eletro-oxidação da isoniazida – Curva A.....67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ISO – Sociedade Internacional de Normatização.

CPI – Inventário de Produtos de Consumo

UV – Ultravioleta.

CN – Cianeto.

NO – Óxido nítrico.

OMS - Organização Mundial da Saúde.

EQM - Eletrodo Quimicamente Modificado.

LD – Limite de detecção.

S - Sensibilidade amperométrica.

DRX – Difração de Raios-X.

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X.

FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho.

MEV – Microscopia eletrônica de varredura.

MET - Microscopia eletrônica de transmissão.

CdNP – partículas de Pentacianonitrosilferrato (III) de cádmio.

CdNP-1 - Partículas de Pentacianonitrosilferrato (III) de cádmio em 10:0 (água/formamida).

CdNP-2 – Partículas de Pentacianonitrosilferrato (III) de cádmio em 8:2 (água/formamida).

CdNP-3 – Partículas de Pentacianonitrosilferrato (III) de cádmio em 4:6 (água/formamida).

CdNP-4 – Partículas de Pentacianonitrosilferrato (III) de cádmio em 0:10 (água/formamida).

VC – Voltametria cíclica.

E^{θ} – Potencial médio.

E_{pa} – Potencial do pico anódico.

E_{pc} – Potencial do pico catódico.

ΔE_p – Diferença entre os potenciais dos picos anódico e catódico.

I – Corrente.

I_{pa} – Corrente do pico anódico.

I_{pc} – Corrente do pico catódico.

$V^{1/2}$ - Raiz quadrada da velocidade de varredura.

IZDR - Isoniazida.

AISO - Ácido isonicotínico.

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 13 |
| 1.1 Nanopartículas e Nanomateriais | 13 |
| 1.2 Formamida..... | 14 |
| 1.3 Complexos de Valência Mista..... | 15 |
| 1.4 Substâncias Mediadoras de Elétrons..... | 16 |
| 1.4.1 Íon de nitroprussiato ou Íon Pentacianonitrosilferrato (III)..... | 16 |
| 1.5 Substâncias de Interesse Biológicos | 17 |
| 1.5.1 Isoniazida | 17 |
| 1.5 Eletrodos Quimicamente Modificados (EQM) | 19 |
| 1.6 Eletrocatalise | 20 |
| 2 OBJETIVOS | 22 |
| 3 PARTE EXPERIMENTAL | 23 |
| 3.1 Reagentes e Soluções | 23 |
| 3.2 Síntese de partículas de Pentacianonitrosilferrato (III) de cádmio | 23 |
| 3.3 Métodos de caracterização e técnicas utilizadas | 25 |
| 3.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) | 25 |
| 3.3.2 Espectroscopia Raman..... | 26 |
| 3.3.3 Espectroscopia Reflectância Difusa na região do UV-Vis | 26 |
| 3.3.4 Difração de Raios X (DRX) | 27 |
| 3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (MEV-EDS) | 28 |
| 3.3.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) | 29 |
| 3.3.7 Voltametria Cíclica..... | 29 |
| 3.3.7.1 Estudo do comportamento voltamétrico da pasta de grafite modificada com as partículas de Pentacianonitrosilferrato (III) de Cádmio: CdNP-1, CdNP-2, CdNP-3 e CdNP-4 | 33 |
| 3.3.7.2 Estudo da influência da natureza e concentração do eletrólito | 34 |
| 3.3.7.3 Estudos sobre a influência da concentração hidrogeniônica e velocidade de varredura | 35 |

| | |
|--|-----------|
| 3.3.7.4 Estudos de eletro-oxidação catalítica..... | 35 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 36 |
| 4.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) | 36 |
| 4.2 Espectroscopia Raman..... | 37 |
| 4.3 Estudos de Reflectância Difusa na região do UV/Vis | 40 |
| 4.4 Difração de Raios X (DRX)..... | 41 |
| 4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 43 |
| 4.6 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)..... | 45 |
| 4.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) | 46 |
| 4.8 Estudos Eletroquímicos | 47 |
| 4.8.1 Caracterização Voltamétrica | 47 |
| 4.8.2 Estudo sobre o efeito dos diferentes eletrólitos..... | 48 |
| 4.8.3 Influência das concentrações do eletrólito de suporte..... | 53 |
| 4.8.4 Estudo sobre o efeito das diferentes concentrações hidrogeniônicas..... | 56 |
| 4.8.5 Influências das velocidades de varredura. | 57 |
| 4.9 Aplicações eletroanalíticas das partículas..... | 61 |
| 4.9.1 Aplicação dos sistemas CdNP-3 e CdNP-4 na eletro-oxidação de isoniazida por voltametria cíclica. | 61 |
| 5 CONCLUSÃO | 68 |
| 6 REFERÊNCIAS | 69 |

1. INTRODUÇÃO

1.1 *Nanopartículas e Nanomaterias*

É cada vez maior o número de trabalhos de pesquisa e desenvolvimento de nanomateriais, porém ainda não há um consenso quanto à sua definição mais apropriada. Segundo a Organização Internacional de Normalização (ISO), nanomaterial é definido como qualquer material que possui estrutura interna ou de superfície em escala nanométrica, apresentando tamanho de aproximadamente 1 a 100 nm^{1,2,3}. Já a Comissão Europeia recomendou a definição de nanomaterial como um "material natural, incidental ou fabricado contendo partículas, em um estado não ligado, ou como agregado ou como aglomerado, onde 50% ou mais das partículas no número de distribuição de tamanho, com uma ou mais dimensões externas, está na faixa de tamanho de 1 a 100 nm"⁴. Estes materiais apresentam características físico-químicas alteradas em comparação com materiais de mesma composição em escala macrométrica⁵, pois o aumento da relação superfície-área-volume afeta tanto o isolamento como a interação das propriedades das partículas em relação aos demais materiais.

A nanotecnologia tem atraído grande atenção nos últimos anos devido a tais propriedades, indicando potencialidades em aplicações nas áreas de biotecnologia, agricultura, energia, compósitos entre outras⁶. Com os avanços nas áreas de nanotecnologia centenas de nanomateriais já migraram dos laboratórios de pesquisa para os produtos de consumo. Com o rápido crescimento da incorporação desses nanomateriais no mercado de consumo, foi criado o primeiro Inventário de Produtos de Consumo (CPI) em 2005. No início o inventário continha 54 produtos e atualmente contém 1827 produtos com nanotecnologia, embora há um constante crescimento do inventário⁷. Dentre os diversos tipos de nanomateriais, destaca-se as nanopartículas metálicas, que são as mais produzidas no mundo e, nos últimos anos, têm sido amplamente utilizadas para a fabricação de sensores e biossensores eletroquímicos com alta sensibilidade devido à grande área superficial das nanopartículas^{8,9,10}.

As nanopartículas são constituintes importantes em produtos utilizados no dia a dia, tais como os nanomateriais de óxido de zinco, que são utilizados devido às suas

propriedades bloqueadoras UV que são superiores à do seu substituto granel. Esta é uma das razões pelas quais estas nanopartículas são utilizadas na preparação de protetores solares e são totalmente fotoestáveis¹¹. As nanopartículas de argila, quando incorporados em polímeros, aumentam suas matrizes, tornando o polímero mais resistente, sendo suportados por uma maior temperatura de transição vítrea e outros testes de propriedades mecânicas. Nanopartículas também têm sido associadas às fibras têxteis, a fim de criar roupas mais funcionais^{10, 12}. As nanopartículas metálicas, as dielétricas e as semicondutoras possuem propriedades de estruturas híbridas (core-shell) e são utilizadas em aplicações biomédicas como transportadoras de drogas, sensores ou agentes de imagem^{13,14}.

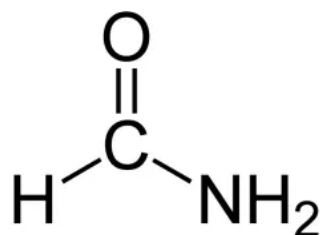
Nanopartículas de hexacianoferratos de metais e seus análogos tem sido amplamente utilizadas na construção de sensores eletroquímicos, pois são uma classe de compostos iônicos eletroativos e normalmente possuem processo redox reversível, além de propriedades únicas^{15, 16}. Um dos primeiros compostos descritos na literatura é o ferrocianeto de ferro (III), conhecido como azul da Prússia, que ainda é muito estudado devido aos seus diferentes estados de oxidação possíveis¹⁷. As nanopartículas desses metais de transição proporcionaram uma maior capacidade de detecção eletroquímica devido à maior sensibilidade e seletividade^{15, 16}.

Os métodos de síntese de nanomateriais podem ser classificados como físicos e químicos. Os físicos, também chamados de “top down”, consiste na manipulação do material em escala macrométrica até que se obtenham as nanopartículas, um exemplo do método físico é a pulverização¹⁸. Nos métodos químicos, conhecidos também como “bottom up”, são empregadas reações químicas para a obtenção das nanopartículas. Exemplos de métodos químicos são o sistema bifásico líquido-líquido¹⁹, microemulsão²⁰, rota metalorgânica²¹ e método poliol²².

1.2 Formamida

A formamida, também conhecida por metanamida, é uma amida derivada do ácido fórmico, com fórmula molecular CH_3NO . Sua estrutura pode ser descrita conforme ilustra a Figura 1.

Figura 1 – Estrutura da formamida



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

A formamida possui capacidade de solvatação de diversos compostos iônicos, é uma molécula estável, polar e quando entra em contato com fortes agentes oxidantes, como cobre, latão, bronze e iodo, pode tornar-se inflamável ou explosiva. Possui incompatibilidade com ácidos e bases fortes²³.

As interações entre metal e grupamentos amida são de extrema importância, visto que através delas pode-se alcançar uma melhor compreensão sobre o potencial catalítico de complexos metálicos perante a hidrólise de ligações peptídicas²⁴.

No presente trabalho a formamida foi utilizada na síntese das partículas como estabilizante, para evitar a agregação das partículas e restringir sua distribuição de tamanho. Variou-se a proporção dos solventes água/formamida em diferentes sistemas a fim de se avaliar sua influência na morfologia durante a formação das partículas.

1.3 *Complexos de valência mista*

Os materiais de valência mista são aqueles que contém íons que se encontram em mais de um estado de oxidação em uma mesma unidade molecular^{25, 26}. O estado eletrônico destes átomos metálicos pode ser alterado com a aplicação de pressão, corrente elétrica, campo magnético, entre outras mudanças²⁷. Este tipo de material possui alto potencial em aplicações de dispositivos eletrocromicos, principalmente, materiais baseados em metais de transição, como o Azul da Prússia e seus análogos.

Desde a antiguidade, os compostos de valência mista possuem grande importância, pois são responsáveis pela coloração de vários minerais, conforme ocorre

no controle dos estados de oxidação do ferro em seus óxidos (FeO, Fe₂O₃), produzindo as colorações preto e vermelho característicos das cerâmicas áticas e dos antigos vasos gregos^{26, 28}. Isto ocorre devido à transferência de elétrons entre os dois estados de valência apresentados por esse tipo de material²⁹.

No entanto, há pouco mais de três décadas, vem sendo desenvolvidos estudos relacionados com os compostos de valência mista, com o intuito de se tratar tais materiais como uma classe separada de compostos, podendo assim, correlacionar suas propriedades com as estruturas moleculares e eletrônicas de seus componentes. Desta forma, os estudos relacionados com os compostos de valência mista têm atraído o interesse de uma ampla variedade de cientistas, como: químicos, físicos, biólogos, dentro outros^{30, 31, 32}.

Atualmente estes compostos 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^{30, 32}. Um exemplo é o Azul da Prússia (Fe^{III}₄[Fe^{II}(CN)₆]₃), que possui uma estrutura do tipo Fe^(II) – Fe^(III) mediada por pontes de cianeto (CN⁻), que é um complexo de valência mista descoberto há décadas e ainda é alvo de muitos estudos por possuir propriedades singulares e diferentes estados de oxidação³³.

Este tipo de composto é apenas um modelo de uma série de compostos do tipo M'_x[M''(CN)₅(L)]_y, onde M' e M'' são íons metálicos em estados de oxidação distintos, e L, um ligante qualquer²⁶, sendo que os mais comuns são CN⁻ e NO.

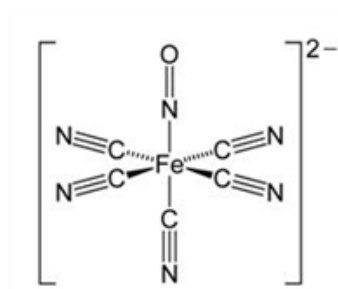
1.4 Substâncias Mediadoras de Elétrons

1.4.1 Íon Nitroprussiato ou Íon Pentacianonitrosilferrato (III)

O íon nitroprussiato - [Fe(CN)₅NO]²⁻ tem sido interesse de investigações por apresentar excelentes propriedades químicas e eletroquímicas, além de processos redox bem definidos³⁴. O íon nitroprussiato tem sua estrutura composta por cinco grupos de CN⁻ em sua esfera pentacoordenada e um grupo NO ligado ao íon Fe³⁺, conforme ilustra a Figura 2. Desta forma, possui diversas aplicações de fins analíticos,

por apresentar forte estabilidade e habilidade de formar complexos estáveis, binucleares com diferentes metais de transição e também por ser um forte mediador nos processos em reações de eletrocatalises, devido a sua capacidade de transferência de elétrons na superfície do eletrodo³⁴.

Figura 2 – Estrutura do íon nitroprussiato



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

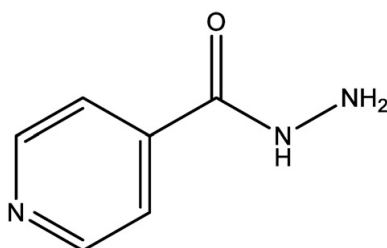
O nitroprussiato também é uma substância de interesse biológico, devido ao seu uso para controle de hipertensão arterial e venosa e insuficiência cardíaca. O íon de nitroprussiato pode produzir compostos organonitrogenados, sendo fonte de óxido nítrico (NO). O óxido nítrico é responsável por ativar a enzima guanilato ciclase, causando um aumento na concentração da GMP-cíclica (guanosina monofosfato cíclica) na musculatura lisa, levando à vasodilatação^{35, 36}.

1.5 Substância de Interesse Biológico

1.5.1 Isoniazida

O Ácido isonicotínico ou Ácido 4-piridinocarboxílico, comercialmente conhecido como isoniazida, é um composto orgânico com fórmula molecular $C_5H_4N(CO_2H)$. Sua estrutura pode ser descrita conforme ilustra a Figura 3.

Figura 3 – Estrutura da Isoniazida



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

A isoniazida, associada a rifampicina, é amplamente utilizada para tratamento e também a prevenção da tuberculose há mais de 60 anos. No entanto, a alta concentração de isoniazida no organismo causa toxicidade, inflamação, podendo levar à perda na função hepática, epilepsia e até a morte em terapias de longa duração. Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), a dose diária é de 4-6 mg/kg de peso corporal. Sendo assim, a dosagem de isoniazida em fluídos biológicos é de extrema importância para o controle terapêutico, surgindo então a necessidade de se desenvolver métodos rápidos, sensíveis e seletivos para a análise quantitativa de isoniazida em fluídos biológicos³⁷⁻³⁹.

Também é essencial para as indústrias farmacêuticas determinar o nível de isoniazida em seus produtos, para fins de controle de qualidade. Diversas técnicas analíticas foram propostas para a determinação de isoniazida, tais como: espectrofotometria ultravioleta-visível^{40, 41}, cromatografia líquida de alta eficiência^{42, 43}, cromatografia em fase gasosa⁴⁴, métodos eletroanalíticos⁴⁵⁻⁵⁰, entre outros. Porém, esses métodos apresentam muitas desvantagens, como alto volume de solventes orgânicos e alto custo, para os métodos cromatográficos, e dificuldades nos procedimentos, para os métodos espectroscópicos. Em contrapartida, as técnicas eletroanalíticas são particularmente vantajosas devido à sua praticidade, simplicidade, baixo custo, boa sensibilidade, precisão e rapidez para o monitoramento de drogas e compostos biológicos³⁷.

1.6 Eletrodos Quimicamente Modificados (EQM)

Eletrodos quimicamente modificados (EQM) começaram a ser utilizados na eletroquímica por Murray e colaboradores⁵¹, no ano de 1975, para designar eletrodos com espécies quimicamente ativas imobilizadas sobre a superfície do eletrodo⁵²⁻⁵⁶. Essa modificação tem como principal objetivo melhorar as propriedades que existiam antes do processo de modificação, como um maior controle das características de reatividade e seletividade, uma vez que a imobilização transfere as propriedades físico-químicas do modificador à superfície do eletrodo^{52, 54}.

A preparação dos eletrodos quimicamente modificados pode ser feita de várias maneiras, sendo que o material escolhido deverá apresentar características eletroquímicas apropriadas e ser adequado para o método de imobilização escolhido. Os eletrodos mais utilizados são os de pasta de carbono, carbono vítreo, ouro, platina e filmes de mercúrio^{52, 53, 57-59}. Os eletrodos preparados com pasta de grafite ou carbono são bastante utilizados em eletroanálises por apresentarem baixo custo, facilidade de renovação de superfície, versatilidade, baixa corrente de fundo e baixo ruído, além de permitir em uma fácil incorporação de suportes e mediadores que aumentam a variedade de aplicações⁵². Esses eletrodos consistem em uma mistura de pó de grafite e aglutinante (ex.: óleo mineral) e no caso de um eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado, é incorporado um modificador específico.

Há um crescente interesse nesta área devido às inúmeras aplicações potenciais que este tipo de sistema apresenta, dentre elas, o desenvolvimento de sistemas eletrocatalíticos com alta seletividade, dispositivos eletrocromáticos e micro eletroquímicos para o campo da eletrônica molecular, revestimento de eletrodos semicondutores com propriedades anticorrosivas e fotossensibilizantes e sensores eletroquímicos. Os principais benefícios para aplicações analíticas incluem aceleração de reações de transferência de elétrons, pré-concentração e exclusão de interferentes^{53, 54}.

Recentemente a busca por novos sensores eletroanalíticos com base em materiais nanoestruturados se intensificou. Esses materiais facilitam a transferência de elétrons devido à sua alta condutividade, grande área de superfície, boa atividade catalítica e biocompatibilidade, além disso, tornam o eletrodo mais sensível, atingindo

menores limites de detecção^{60, 61}. Alguns exemplos desses sensores eletroquímicos são genossensores para diagnóstico de meningite⁶², biossensores com nanotubos de carbono para diagnóstico de algumas patologias, como câncer e diabetes⁶³.

Eletrodos modificados com partículas de metal também receberam atenção considerável no campo da eletroquímica. Em geral, as nanopartículas metálicas (por exemplo: prata, ouro, cádmio e zinco) tem sido alvo de muitos estudos devido às suas propriedades eletrônicas e mecânicas, o que os torna materiais importantes para o desenvolvimento de sensores⁶¹.

1.7 Eletrocatalise

A eletrocatalise consiste em reduzir a energia de ativação proveniente da transferência de elétrons, aumentando a velocidade de reação e ampliando o sinal analítico^{64, 65, 66}. O processo redox de um substrato pode apresentar uma cinética de transferência de elétrons lenta, todavia quando essa mesma reação é catalisada pela modificação da superfície do eletrodo, a troca de elétrons entre o eletrodo e o analito se torna mais rápida^{52, 66}. No processo eletrocatalítico o eletrodo participa efetivamente das reações, promovendo sítios para a adsorção e transferência eletrônica. A atividade do eletrodo irá depender da sua natureza, estrutura eletrônica e morfologia e fatores externos como: pH, eletrólito de suporte, concentração dos reagentes⁶⁷.

No processo redox de um substrato onde há eletroxidação de uma determinada espécie, ocorre um aumento na intensidade de corrente à medida que ocorre a adição do analito, permitindo assim construir uma curva analítica para a detecção e quantificação de substâncias de interesses farmacêuticos, ambientais e biológicos⁵³.

Através da curva analítica obtemos informações sobre o limite de detecção (LD) e sensibilidade amperométrica (S) do método, sendo que o limite de detecção é definido como a menor quantidade de analito que pode ser detectada em uma amostra³³, e é calculada com a seguinte equação:

$$LD = \frac{SD \times 3}{S} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde SD é dado pelo 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 analítica⁶⁸. A sensibilidade (S) de um método pode ser determinada através da inclinação do gráfico de calibração, ou seja, quanto maior o ângulo de inclinação da reta, maior será a sensibilidade do método analisado⁶⁹.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivo a preparação, caracterização e aplicação eletroanalítica de partículas de nitroprussiato de Cádmio (CdNP) obtidas em meio aquoso, formamida e uma mistura dos dois solventes.

As partículas previamente preparadas foram caracterizadas por diversas técnicas espectroscópicas, tais como: Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), Espectroscopia Raman, Reflectância difusa (UV-visível), Difração de raios-X (DRX), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS), Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e voltametria cíclica.

Após o preparo e caracterização das partículas de CdNP, nas diferentes proporções de Água/Formamida, as mesmas foram testadas na detecção eletrocatalítica de isoniazida, empregando para tal um eletrodo de pasta de grafite com o modificador (CdNP) e a técnica de voltametria cíclica.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e Soluções

Os reagentes empregados nas preparações e nos procedimentos laboratoriais foram de alto grau de pureza analítica e foram utilizados sem purificação adicional. Nitroprussiato de Sódio e Cloreto de Cádmio foram adquiridos da Sigma-Aldrich; Formamida, Grafite em pó e Óleo Mineral Nujol foram adquiridos da Vetec.

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

Nos estudos de voltametria cíclica envolvendo mudança de pH, os mesmos foram ajustados com soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de potássio (KOH) empregando-se um medidor de pH (pHmetro) acoplado com um eletrodo combinado de vidro, previamente calibrado com tampões pH 4,0 e 7,0.

3.2 Síntese das partículas de pentacianonitrosilferrato (III) de cádmio

A síntese das partículas (CdNP) foram efetuadas, conforme descrito na literatura⁷⁰. Desta forma preparou-se quatro sistemas CdNP-1, CdNP-2, CdNP-3 e CdNP-4 constituídos pela adição de diferentes proporções de Água/Formamida (100%, 80%, 40%, 0%) contidas em dois frascos separados (A e B). As proporções empregadas estão listadas na Tabela 1, onde fixou-se o número de mols de $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ e $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em $6,72 \times 10^{-3}$ e $8,4 \times 10^{-3}$ mol respectivamente.

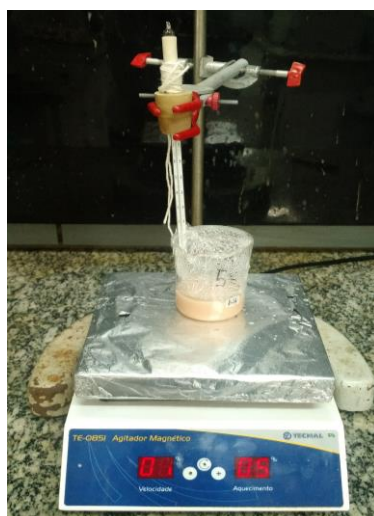
Tabela 1- Quantidades empregadas para a preparação dos sistemas em estudo

| SISTEMA | FRASCO A (30 mL) | | | FRASCO B (20 mL) | | |
|---------------|------------------|----------------|----------------------------------|------------------|----------------|-------------------------|
| | Água (mL) | Formamida (mL) | Na[Fe(CN) ₅ NO] (mol) | Água (mL) | Formamida (mL) | CdCl ₂ (mol) |
| CdNP-1 | 30 | 0 | 6,72 x 10 ⁻³ | 20 | 0 | 8,4 x 10 ⁻³ |
| CdNP-2 | 24 | 6 | 6,72 x 10 ⁻³ | 16 | 4 | 8,4 x 10 ⁻³ |
| CdNP-3 | 12 | 18 | 6,72 x 10 ⁻³ | 8 | 12 | 8,4 x 10 ⁻³ |
| CdNP-4 | 0 | 30 | 6,72 x 10 ⁻³ | 0 | 20 | 8,4 x 10 ⁻³ |

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

A solução do frasco B foi então adicionada à solução do frasco A e submetida a agitação magnética vigorosa durante 3 h, à temperatura de 50 °C. Após este procedimento, a solução foi submetida a sonicação durante 1 h e em seguida a fase sólida foi isolada por centrifugação, filtrada por gravidade e lavada exaustivamente com água deionizada. O produto foi então seco a 50 °C, em uma estufa a vácuo e depois estocado em um dessecador a vácuo e ao abrigo da luz. Os materiais obtidos foram denominados de CdNP-1, CdNP-2, CdNP-3 e CdNP-4 para as proporções Água/Formamida de 100; 80; 40; 0 (v/v), sendo o rendimento de 95,96%; 86,42%; 95,57% e 54,16% respectivamente.

Figura 4 – Solução sob agitação magnética e aquecimento à 50 °C



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

3.3 Métodos de caracterização e técnicas utilizadas

3.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) é uma técnica muito importante na análise química, visto que é amplamente utilizada na identificação e elucidação estrutural de diferentes substâncias, por exemplo, no controle e acompanhamento de reações e detecção de impurezas^{71, 72}.

Esta técnica se baseia no aumento da energia de vibração ou de rotação associado com uma ligação covalente, onde esse aumento resulta numa variação do momento dipolar da molécula⁷³. A absorção de radiação no infravermelho é um processo quantizado, ou seja, uma molécula absorve apenas frequências selecionadas de radiação do infravermelho^{71, 74}.

Qualquer ligação entre dois átomos vibra, movendo os átomos no sentido de aproximá-los e distanciá-los. Essas vibrações das ligações são divididas em dois tipos: vibrações de estiramento (deformações axiais) (ν) que consistem em alongamentos periódicos da ligação ao longo do eixo de ligação e as vibrações de deformação, (deformações angulares) (δ) que são deslocamentos ocorridos em ângulo reto com o eixo da ligação^{71, 74, 75}. A frequência com que a molécula vibra depende da massa de seus átomos e da força de suas ligações; uma molécula constituída de átomos leves unidos por ligações fortes tem frequência vibracional mais alta que uma molécula constituída de átomos pesados unidos por ligações fracas.

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos com a utilização de um espectrofotômetro NEXUS 870 FTIR (Nicolet Instruments, Madison, Wi). As pastilhas utilizadas na análise foram feitas a partir da mistura de aproximadamente 150 mg de brometo de potássio (KBr) e 1,5 mg de cada amostra para compor uma mistura de 1% (m/m), que foi macerada até ficar totalmente uniforme. Para a obtenção dos espectros FTIR foi empregado, para cada amostra, um mínimo de 64 varreduras numa resolução de $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$, na faixa de $4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$.

3.3.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de alta resolução que permite obter informações químicas e estruturais de materiais. As análises se baseiam em examinar a luz espalhada por um material advinda da luz monocromática incidente sobre ele, na qual, uma pequena porção da luz incidente é espalhada produzindo luz de mesma energia (espalhamento elástico) e de energia diferente da incidente (espalhamento inelástico). A frequência de vibração, que corresponde à energia em que os átomos estão vibrando proveniente da diferença de energia entre a luz incidente e a luz espalhada, fornece informações quanto às ligações dos átomos e sua geometria molecular^{76, 77}.

O espectro Raman é construído à partir do espalhamento inelástico, que representando a intensidade da radiação espalhada em função da energia. A técnica é utilizada para fins quantitativos, em que se mede a intensidade das radiações dispersas, e qualitativos, medindo-se a frequência das radiações dispersas^{77, 78}.

Os espectros Raman foram obtidos com a utilização de um Espectrômetro Raman modelo Lab RAM HR da Horiba Jobin Yvon, equipado com laser ($\lambda 632,8$ nm). Os espectros foram obtidos empregando uma faixa de 400 a 3500 cm^{-1} .

3.3.3 Espectroscopia Reflectância Difusa na região do UV/Vis

Através da espectroscopia de reflectância difusa podemos obter informações a respeito das bandas de transições eletrônicas, entre os níveis de energia do íon de seu estado fundamental para estados excitados num complexo. Quando a radiação UV/Vis interage com a superfície de uma amostra, são possíveis quatro efeitos: a radiação pode ser absorvida, transmitida, refletida ou espalhada. Em geral, os espectrofotômetros são equipados para medir a transmitância ou a absorbância de sólidos transparentes e soluções homogêneas. No entanto, quando equipado com acessório adequado esse instrumento poderá realizar medidas de refletância em amostras opacas⁷⁹.

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

3.3.4 Difração de Raios X (DRX)

As análises dos difratogramas de Raios X possibilitam a obtenção de informações quanto a estrutura cristalina dos materiais. Os raios-X são uma forma de radiação eletromagnética que possui altas energias e comprimentos de onda curtos. Quando um feixe de raios-X incide num material sólido, uma porção deste feixe será espalhada em todas as direções pelos elétrons associados com cada átomo ou íon que fica no caminho do feixe²⁹.

Nesta análise foi utilizada a técnica de difração em pó, na qual um feixe de raios-X monocromático é direcionado para uma amostra pulverizada, espalhada em um suporte de vidro, e a intensidade da difração é medida quando o detector é movido em diferentes ângulos. Os difratogramas dos compostos foram obtidos empregando um Difratorômetro de Raios X modelo Ultima IV da Rigaku, utilizando como fonte de radiação a linha de emissão do cobre ($\lambda_{Cu_{k\alpha}} = 1,5418\text{Å}$). Os parâmetros utilizados foram: varredura no ângulo de 5 a 50°, a uma velocidade de varredura do ângulo 1°/min com um step de 0,02°.

A técnica de difração de raios-X fornece dados sobre a cristalinidade e composição do composto e é empregada neste trabalho para estimar o tamanho das partículas usando-se a equação de Scherrer⁸⁰, apresentada na Equação 2.

$$d = K \lambda / \beta \cos \theta \quad (\text{Eq. 2})$$

Sendo: d = diâmetro da partícula

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

β = largura a meia altura (em rad)

k = constante (0.9 para partículas cúbicas)

θ = ângulo de Bragg do pico com maior intensidade

3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma ferramenta útil na investigação da superfície de uma amostra a ser analisada, a qual é varrida com um feixe de elétrons, provenientes de um filamento de tungstênio aquecido. O feixe, que é acelerado por uma alta tensão gerada entre o filamento de tungstênio e o ânodo, opera numa faixa de tensão de aceleração de 1 a 50 kV. A seguir, esse feixe é focalizado sobre a amostra através de três lentes eletromagnéticas, produz elétrons e fótons que são refletidos e coletados por detectores. Depois é exibido na mesma taxa de varredura sobre um tubo de raio catódico (similar a uma tela de TV), onde essa imagem que aparece na tela, pode ser fotografada, representando as características superficiais da amostra^{29, 81}. As amostras não possuem qualquer recobrimento, pois os materiais já apresentam condutividade. A caracterização por microscopia eletrônica de varredura é de fundamental importância por produzir imagens que passam informações topográficas da superfície do material analisado.

A espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX ou EDS) é uma técnica analítica utilizada para a análise elementar ou caracterização química de uma amostra, que permite identificar a composição do material estudado. A amostra é analisada através de interações entre a radiação eletromagnética e a matéria, analisando os raios-X emitidos pela matéria em resposta à incidência de partículas carregadas. Esta técnica é baseada no princípio fundamental de que cada elemento tem uma estrutura atômica única, de modo que os raios-X emitidos são característicos desta estrutura. Um espectro de EDS é representado por um gráfico da frequência com que um raio-X é recebido para cada nível de energia. Quanto maior for a área do pico num espectro, maior é concentração do elemento na amostra⁸².

As micrografias e os espectros foram obtidos por um microscópio eletrônico e um equipamento acoplado, modelo EVO LS15 da marca Carl Zeiss.

3.3.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) podemos obter imagens com resolução muito superior às obtidas com microscópios ópticos comuns, em decorrência da utilização de elétrons para a formação das imagens. Um microscópio eletrônico de transmissão consiste de um feixe de elétrons, semelhante à microscopia eletrônica de varredura, porém ao invés de refletir o feixe de elétrons, esse feixe atravessa a amostra, sofrendo diversos tipos de espalhamento que dependem das características do material, e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe²⁹.

As imagens de campo claro são formadas por elétrons que sofrem pouco desvio, enquanto as de campo escuro são formadas por elétrons difratados pelos planos cristalinos do material.

As imagens de MET foram obtidas através do microscópio da marca Philips - CM200, equipamento com peça polar que permite a obtenção de imagens de alta resolução, operado em 200 kV de aceleração dos elétrons.

3.3.7 Voltametria Cíclica (VC)

A Voltametria Cíclica (VC) é uma importante técnica eletroquímica na qual podemos adquirir informações qualitativas e quantitativas de espécies eletroativas. É a técnica eletroanalítica mais versátil em análise farmacêutica e muitas vezes é o primeiro experimento realizado em um estudo eletroquímico de um composto ou de um material biológico⁸³. Dentre as técnicas voltamétricas, a VC é a mais utilizada na investigação de processos eletródicos, sendo capaz de fornecer informações sobre a termodinâmica de processos redox, a cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre a ocorrência de reações químicas acopladas a processos adsortivos⁸⁴.

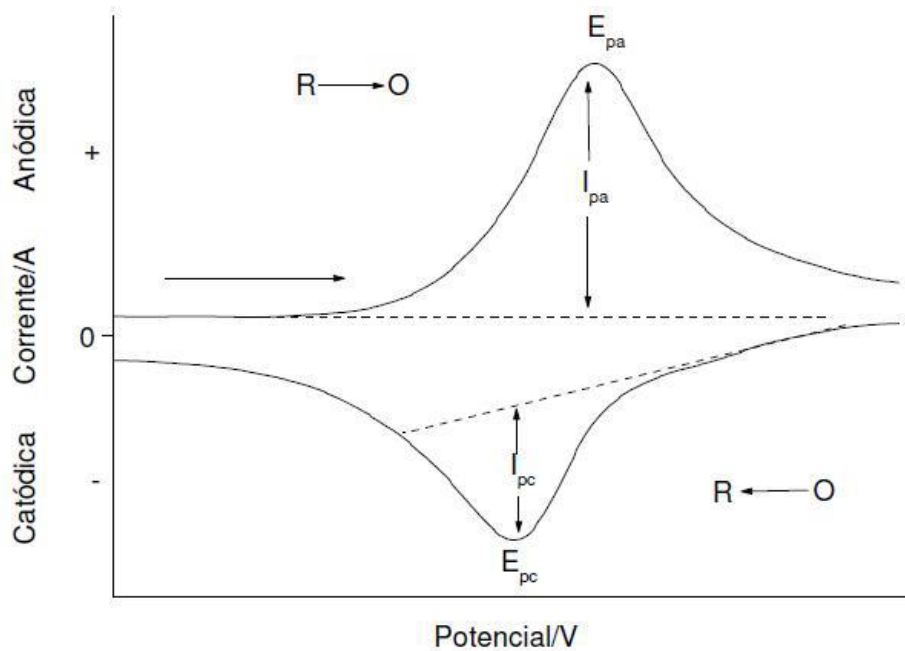
Na técnica de VC a variação de potencial linear é aplicado na forma de uma onda triangular a um eletrodo de trabalho, ocasionando reações de oxidação e redução na presença de espécies eletroativas na solução ou presentes na superfície do

eletrodo⁸⁵. Durante a varredura de potencial, o potenciostato mede a corrente resultante do potencial aplicado, gerando um gráfico de corrente (I) vs potencial (E), denominado voltamograma cíclico.

Para a voltametria cíclica, utiliza-se uma célula eletroquímica com três espécies de eletrodos: o eletrodo de trabalho, de referência e um auxiliar (ou contra-eletrodo). O eletrodo de trabalho corresponde àquele no qual ocorrem os fenômenos eletroquímicos investigados, portanto, na escolha do eletrodo de trabalho deve se considerar a faixa de potencial na qual pretende-se estudar. O potencial aplicado ao eletrodo de trabalho é sempre controlado pelo eletrodo de referência, cujo potencial se mantém constante. O eletrodo de referência mais comum é o eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl). O eletrodo auxiliar atua como provedor de elétrons para o eletrodo de trabalho, para que nenhuma corrente passe pelo eletrodo de referência, desta forma, mantendo o potencial constante⁸⁵.

Os principais parâmetros eletroquímicos, que podem ser obtidos a partir de um voltamograma cíclico, conforme ilustra a Figura 5, foram medidos diretamente das curvas corrente (I) vs potencial (E), obtendo o potencial de pico anódico (E_{pa}), o potencial de pico catódico (E_{pc}), a corrente de pico anódico (I_{pa}) a corrente de pico catódico (I_{pc}).

Figura 5 - Voltamograma cíclico para um processo reversível apresentando os principais parâmetros: E_{pa} = potencial anódico, E_{pc} = potencial catódico, I_{pa} = corrente anódica e I_{pc} = corrente catódica, e v = velocidade de varredura. O e R são as espécies oxidada e reduzida na superfície do eletrodo



Fonte: Adaptado de Bard (1980)⁴²

Adicionalmente a voltametria cíclica é a técnica mais utilizada para a aquisição de informações sobre os processos eletroquímicos. A partir do voltamograma cíclico pode-se calcular os potenciais médios ($E^{\theta'}$) pela média aritmética dos potenciais dos picos anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc})⁸⁶ conforme descrito pela Equação 3:

$$E^{\theta'} = (E_{pa} + E_{pc}) / 2 \quad (\text{Eq. 3})$$

A diferença entre os potenciais dos picos anódico e catódico (ΔE_p) também pode ser calculada⁸⁶, conforme a Equação 4:

$$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| \quad (\text{Eq. 4})$$

A corrente de pico anódico (i_{pa}) e a corrente do pico catódico (i_{pc}) são obtidas pela medida da distância tomada verticalmente do máximo da corrente ao prolongamento da linha base⁸⁷, conforme ilustrado na Figura 5.

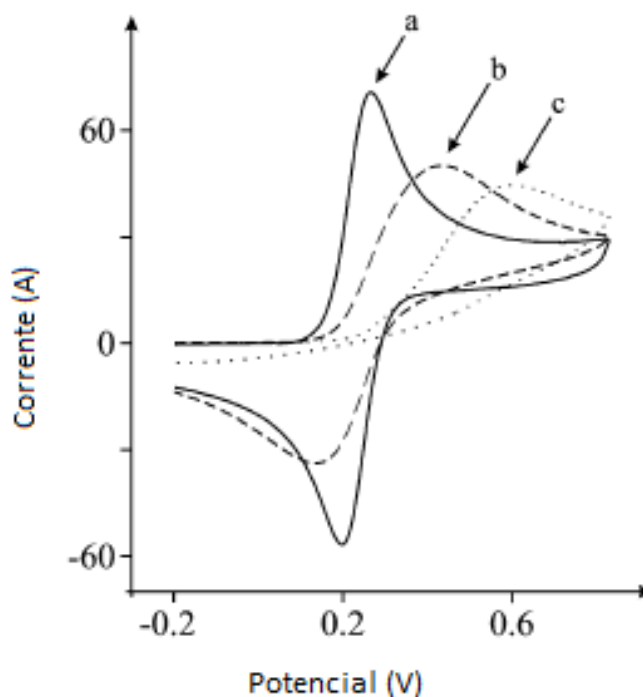
O processo eletródico em solução segue conforme a Equação 5:



Onde, O e R são as espécies oxidada e reduzida na superfície do eletrodo.

O tipo de voltamograma obtido é dependente do mecanismo redox que o material em estudo sofre na superfície do eletrodo, sendo assim, a partir dos principais parâmetros eletroquímicos extraídos de um voltamograma cíclico pode-se obter informações relacionadas à reversibilidade do sistema em estudo⁸⁴. A Figura 6 ilustra as características relacionadas à reversibilidade dos sistemas eletroquímicos.

Figura 6 – Ilustrações de voltamogramas cíclicos para um processo: (a) reversível, (b) *quasi*-reversível e (c) irreversível



Fonte: Adaptado de Brownson (2012)⁸⁸

Os sistemas estudados por voltametria cíclica podem ser classificados em três tipos: reversíveis, irreversíveis ou *quasi*-reversíveis, sendo que, a transferência difusional de massa do analito em solução para a superfície do eletrodo e a transferência heterogênea de carga entre o analito e o eletrodo são os principais fatores que determinam o tipo de reação^{84, 86, 89}.

Em um sistema classificado como reversível, a velocidade da reação de transferência de carga é tão elevada (constante de velocidade $k_s > 10^{-1} \text{ cm s}^{-1}$) que se estabelece um equilíbrio dinâmico na superfície do eletrodo e o processo é controlado apenas pela transferência de massa^{84, 86, 89}. São considerados sistemas reversíveis aqueles que apresentam as seguintes características⁸⁷:

1. $I_{pc} = I_{pa}$, ou seja $|I_{pa}/I_{pc}| \approx 1$;
2. Potenciais de pico, E_{pa} e E_{pc} , são independentes da velocidade de varredura v ;
3. E^{θ} está posicionado entre E_{pa} e E_{pc} segundo a expressão: $E^{\theta} = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$;
4. I_p é proporcional a $v^{1/2}$;
5. A separação entre E_{pa} e E_{pc} (ΔE_p) é 59 mV/n.

Em um sistema *quasi*-reversível, a transferência de massa e a transferência de carga controlam a corrente e a reação de transferência de carga ocorre em uma velocidade intermediária. A crescente separação entre E_{pa} e E_{pc} à medida que se aumenta a velocidade de varredura é a principal característica de um sistema *quasi*-reversível^{64, 84, 86}.

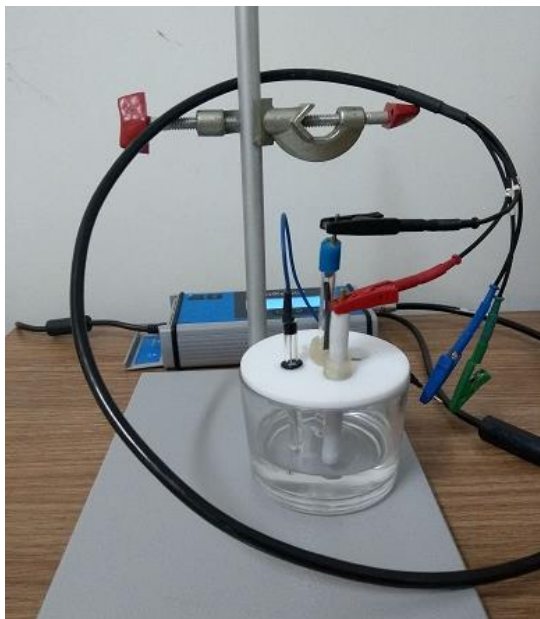
Os sistemas irreversíveis não satisfazem a equação de Nernst, pois a transferência de carga ocorre em uma velocidade lenta ($k_s < 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$). Uma característica determinante é que não há pico catódico durante a varredura no sentido inverso^{84, 86, 89}.

3.3.7.1 Estudo do comportamento voltamétrico da pasta de grafite modificada com as partículas de pentacianonitrosilferrato (III) de Cádmiu: CdNP-1, CdNP-2, CdNP-3 e CdNP-4

Para as medidas eletroquímicas empregou-se um Potenciostato PalmSens3 da PS Trace. Uma célula com três eletrodos foi utilizada para compor o sistema

eletroquímico, sendo um eletrodo de trabalho modificado com pasta de grafite, um eletrodo de referência ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{sat})}$) e um eletrodo auxiliar de platina. Preliminarmente, foram testadas três proporções (m/m) de pasta de grafite e modificador (CdNP), tais como 10%, 20% e 40% para os quatros sistemas, a fim de se escolher a proporção que apresenta melhor performance voltamétrica. A pasta modificada foi preparada misturando-se grafite em pó com material (CdNP) nas proporções indicadas, totalizando uma massa de 0,1g e 20 μL de óleo mineral (Nujol) como aglutinante. Encontrou-se que a melhor composição pasta/modificador foi a de 10% e esta foi empregada em todos os estudos eletroquímicos.

Figura 7 – Sistema eletroquímico utilizado



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

3.3.7.2 Estudo de influência da natureza e concentração do eletrólito de suporte

Para os estudos de influência da natureza e concentração do eletrólito empregou-se o sistema eletroquímico descrito anteriormente (item 3.3.7.1) Primeiramente realizou-se um estudo do comportamento voltamétrico em relação a diferentes cátions e ânions de metais alcalinos, tais como: K^+ , Na^+ , NH_4^+ e Cl^- , NO_3^- , em

concentrações de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e na velocidade de varredura (v) de 20 mV s^{-1} em uma faixa de potencial de $-0,2$ a $1,0 \text{ V}$. Desta forma, o objetivo deste estudo foi verificar se há influência dos cátions ou ânions na resposta voltamétrica do eletrodo de trabalho contendo os materiais. Adicionalmente com o intuito de se obter alguma informação sobre o efeito da concentração do eletrólito no processo redox ocorrido, realizou-se um estudo sobre o comportamento do eletrodo de grafite contendo os materiais (CdNP-1, CdNP-2, CdNP-3 e CdNP-4) na presença de diferentes concentrações do eletrólito de suporte utilizado ($1,0 \times 10^{-3}$ a $2,0 \text{ mol L}^{-1}$).

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

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

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

3.3.7.4 Estudos de eletro-oxidação catalítica

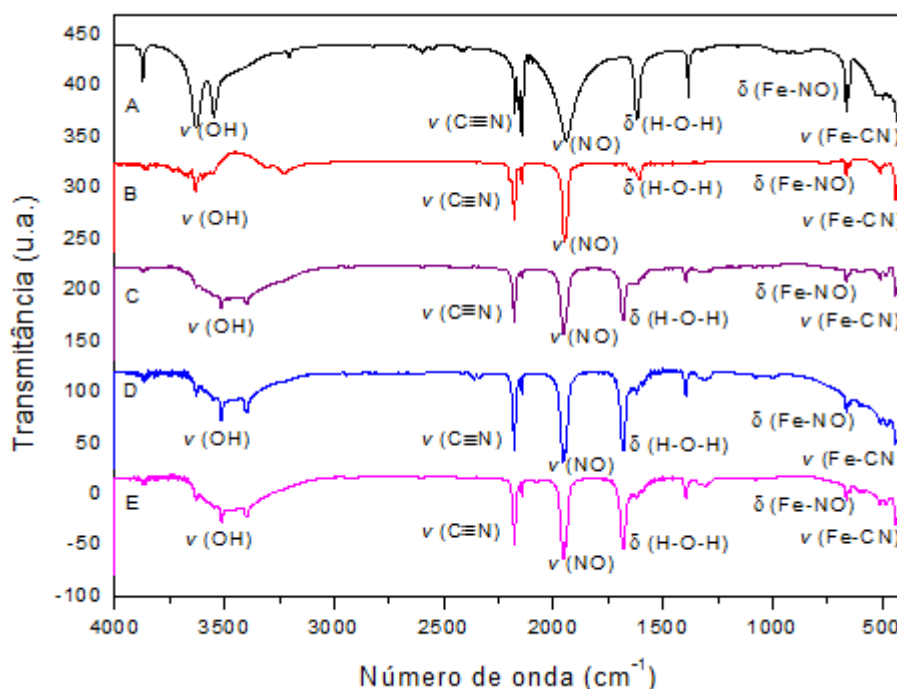
Os estudos de eletro-oxidação catalítica dos materiais preparados foram analisados adicionando-se, sucessivamente, diferentes concentrações de substâncias de interesses biológicos, tais como: Isoniazida, Hidrazina, L-Cisteína, N-Acetilcisteína, Dopamina, Piridoxina, Ácido acetilsalicílico, Ácido Ascórbico, Ácido Cítrico, Nitrito, Sulfito, Uréia, Sacarose, D-Glucose, Tioissulfato de sódio, Tetraciclina e L-Glutationa.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do Infravermelho das partículas de pentacianonitrosilferrato (III) de cádmio preparada nas quatro proporções, e do composto precursor estão ilustrados na Figura 8.

Figura 8 - Espectros vibracionais na região de infravermelho das partículas de pentacianonitrosilferrato (III) de cádmio e do composto nitroprussiato de sódio: (A) nitroprussiato de sódio; (B) CdNP-1; (C) CdNP-2; (D) CdNP-3 e (E) CdNP-4



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Para todos os sistemas (Figura 8 – B, C, D, E) verificou-se absorções características do composto precursor Pentacianonitrosilferrato (III) de sódio (Figura 8 (A)), sendo que as principais estão relacionadas ao estiramento simétrico $\text{NO}_{(\nu\text{N-O})}$ em 1945 cm^{-1} e ao estiramento simétrico $\text{C}\equiv\text{N}_{(\nu\text{C}\equiv\text{N})}$ em 2192 cm^{-1} .

Observou-se que o estiramento $\nu_{(\text{C}\equiv\text{N})}$ se deslocou para região de maior frequência cerca de 5 cm^{-1} para todos os sistemas (CdNP) em relação ao precursor, sendo o deslocamento do $(\nu)\text{C}\equiv\text{N}$, observado para os quatro sistemas, em relação ao pentacianonitrosilferrato (III) de sódio sugere a coordenação do Cd (cádmio) ao N

(nitrogênio) dos cinco grupos cianetos do centro metálico do Fe ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{-C}\equiv\text{N-Cd}^{\text{II}}$)⁷⁴. Uma outra observação é que as absorções dos estiramentos $\text{NO}(\text{vN-O})$ das partículas de CdNP apresentaram-se mais estreitas, relativamente ao pentacianonitrosilferrato (III) de sódio⁹⁰.

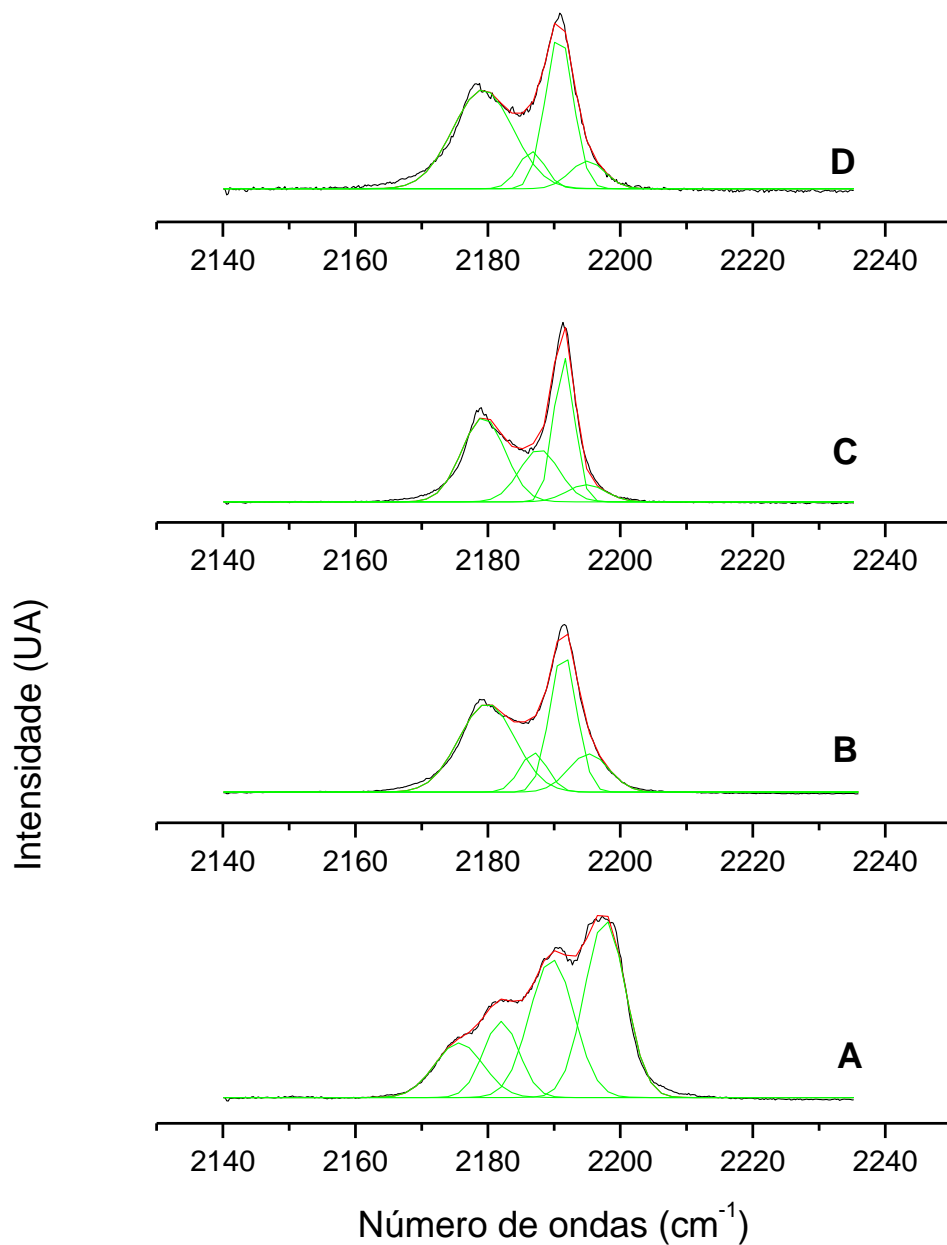
4.2 *Espectroscopia Raman*

A espectroscopia Raman foi utilizada como uma técnica complementar, para se ter informações adicionais concernentes ao infravermelho (FTIR), como por exemplo a observação de modos vibracionais mais bem discriminados e também obter informações se as partículas obtidas em diferentes proporções de água e formamida podem interferir nos modos vibracionais e se existem grupos cianetos livres nestas.

Com exceção do sistema CdNP-1, todas apresentaram nitidamente a presença de duas bandas a 2178 e 2192 cm^{-1} que foram atribuídas aos estiramentos do $\text{C}\equiv\text{N}$. Somente para o sistema CdNP-1 foram observados nitidamente quatro bandas de absorção em 2176; 2180; 2190 e 2197 cm^{-1} , porém conforme ilustra a Figura 9, após a deconvolução gaussiana pode-se observar nitidamente para todos os sistemas, a existência das quatro bandas que foram atribuídas aos estiramentos axiais (2176 e 2197 cm^{-1}) e equatoriais (2180 e 2190 cm^{-1})^{91, 92}. Desta forma, quando se adiciona formamida os estiramentos $\text{C}\equiv\text{N}$ são deslocados para maiores frequências (cerca de 4 cm^{-1}), ou seja, para regiões de maior energia.

Conclui-se então que as vibrações axiais e equatoriais do grupo cianeto ligado na esfera hexacoordenada do íon central (Fe) do complexo formado são altamente dependentes da proporção da formamida empregada.

Figura 9 – Espectros Raman para (A) CdNP- 1, (B) CdNP- 2, (C) CdNP- 3 e (D) CdNP-4
Região de 2140 a 2240 cm^{-1}

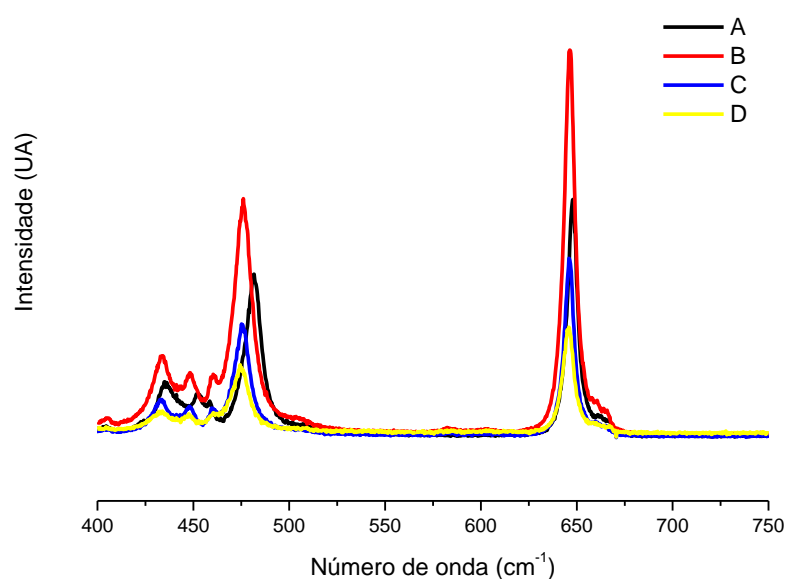


Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Abaixo de 1000 cm^{-1} , na faixa de 400 a 750 cm^{-1} , observou-se nitidamente cinco absorções. Para os sistemas CdNP-1, CdNP-2, CdNP-3 e CdNP-4 estas absorções ocorreram em $645, 475, 460, 448, 433 \text{ cm}^{-1}$, que foram atribuídas ao $\delta(\text{FeNO})$, $\nu(\text{FeN})$,

$\delta(\text{FeCN})_{\text{eq.}+\text{ax}}$, $\nu(\text{FeC})_{\text{eq.} \text{A0}+\text{A00}}$ e $\nu(\text{FeC})_{\text{eq.} \text{A0}^{93, 94}}$. Porém para o sistema CdNP- 1 estas mesmas absorções ocorreram ligeiramente deslocadas para maiores frequências, demonstrando que a interação do metal com o ligante, em meio formamida ou mistura água/formamida, muda a estrutura eletrônica na formação do complexo metálico.

Figura 10 – Espectros Raman para (A) CdNP-1, (B) CdNP-2, (C) CdNP-3 e (D) CdNP-4
Região de 400 a 750 cm^{-1}



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

4.3 Estudos de reflectância difusa UV/Vis

Os espectros eletrônicos das partículas de pentacianonitrosilferrato (III) de cádmio para os quatro sistemas estão ilustrados através da Figura 11.

O Cd possui em sua configuração eletrônica o orbital 4d totalmente preenchido ($4d^{10}$) desta forma, espera-se observar na região de baixa energia estudada apenas duas bandas de absorção relativas a transição do orbital d do metal para o orbital π^* do NO, ou seja, uma transição de carga do tipo metal para ligante (MLCT)⁹⁵.

Através da reflectância difusa das partículas observou-se, para as 4 amostras, dois ombros, em aproximadamente 450 e 500 nm, respectivamente. Após devida deconvolução Gaussiana de cada espectro das amostras, observou-se dois picos: um pico em aproximadamente 450 nm (I) e outro em aproximadamente 500 nm (II) atribuídos a transição $d_{xy, xz} \rightarrow \pi^*(NO)$ e $d_{xy} \rightarrow \pi^*(NO)$ do orbital d do metal para o orbital π^* do NO (MLCT), respectivamente⁹⁶.

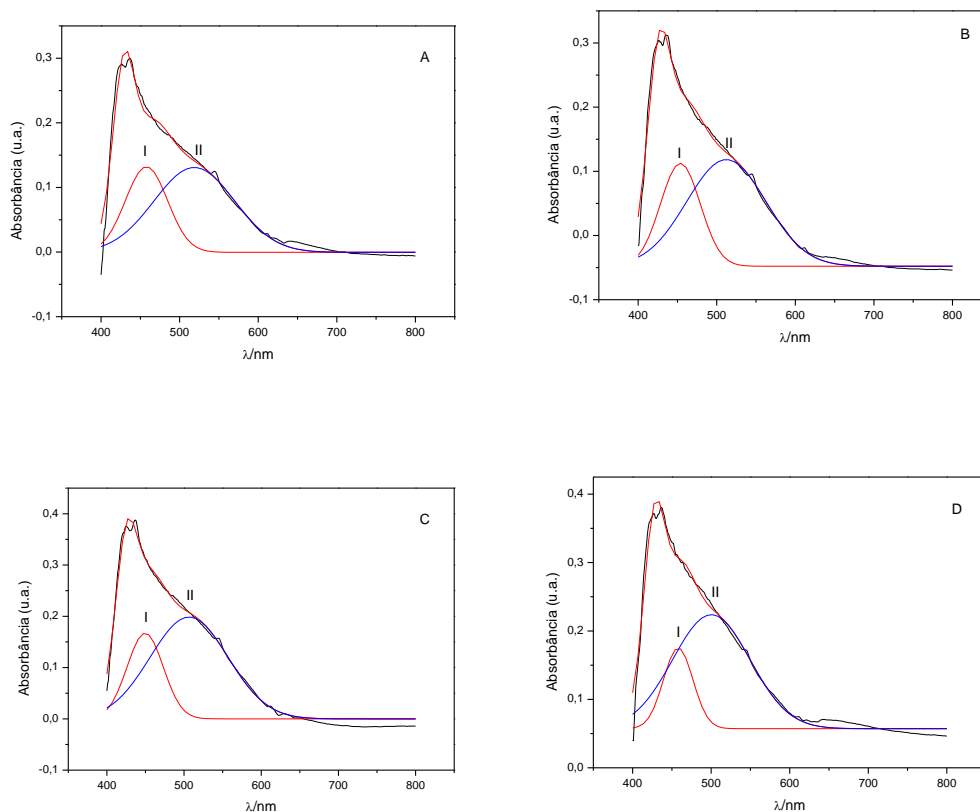
A tabela 2 lista o $\lambda_{m\acute{a}x}$ encontrado para as duas bandas, para a 4 amostras. Observou-se para as bandas (I) e (II) um deslocamento hipsocrômico quando a proporção de formamida aumenta, sugerindo um efeito quântico provavelmente proporcionado pelos diferentes tamanhos das partículas.

Tabela 2 - Bandas de absorções observadas para os sistemas após deconvolução gaussiana

| SISTEMA | BANDA (I) / $\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm) | BANDA (II) / $\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm) |
|---------|--|---|
| CdNP-1 | 457 | 518 |
| CdNP-2 | 453 | 512 |
| CdNP-3 | 449 | 506 |
| CdNP-4 | 448 | 500 |

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Figura 11 - Espectro UV/Vis dos sistemas (A) CdNP-1, (B) CdNP-2, (C) CdNP-3 e (D) CdNP-4



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

4.4 Difração de Raios-X (DRX)

Os materiais também foram caracterizados através da técnica de difração de raios-X, obtendo-se os difratogramas que estão ilustrados na Figura 12 para partículas de pentacianonitrosilferrato (III) de cádmio (CdNP). Os difratogramas foram analisados usando o programa Search Match, sendo possível verificar que o material obtido apresenta os picos característicos do composto $\text{Cd}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ficha do banco de dados 30-213). Esta estrutura está perfeitamente compatível com aquela obtida por análise elementar. Pela análise de difração de raios-X verificou-se que os picos dos materiais preparados em presença de formamida são relativamente mais estreitos que os picos do material preparado em meio puramente aquoso, sendo que picos largos

sugerem menores tamanhos de partículas. Partindo da ideia de que um cristalito pode ser do tamanho de uma partícula, aplicou-se a equação de Scherrer⁸⁰ (item 3.3.4) a fim de se estimar os tamanhos do diâmetro médio dos cristalitos dos sistemas, cujos valores estão listados na Tabela 3. Está claro que os valores estão inconsistentes com aqueles encontrados por MEV e por MET, que foram cerca de 20 vezes maiores.

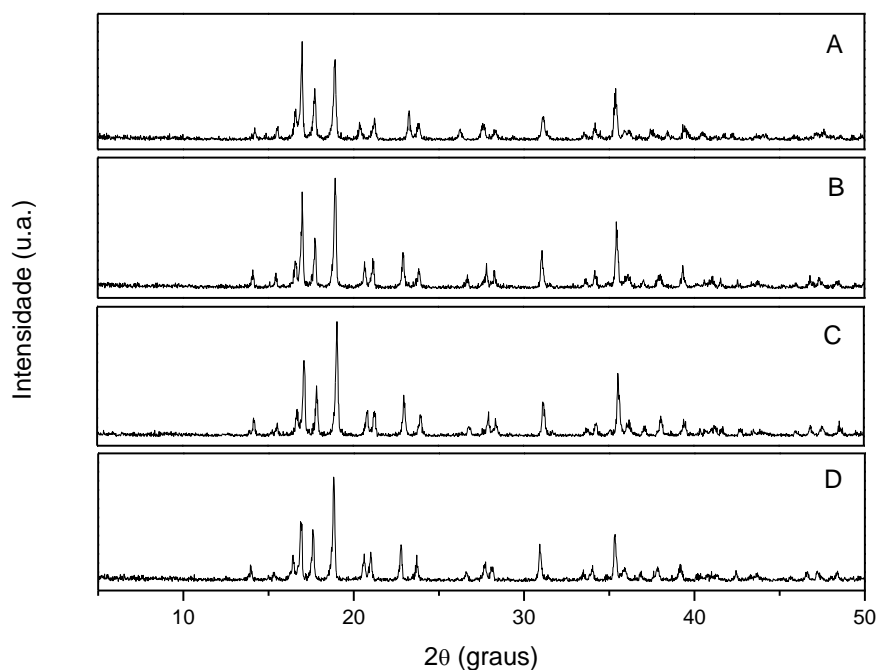
Tabela 3 - Tamanho médio de partículas dos sistemas em estudo

| SISTEMA | TAMANHO (NM) |
|----------------|-------------------------|
| CDNP-1 | 56,04 |
| CDNP-2 | 54,13 |
| CDNP-3 | 52,21 |
| CDNP-4 | 63,97 |

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Este método é normalmente utilizado para calcular tamanho de partículas entre 2 nm e 50 nm. Partículas maiores que 50 nm apresentam pico de difração extremamente estreitos e de difícil avaliação. Ao passo que, partículas menores que 2 nm apresentam seus picos de difração muito achatados, sendo difícil reconhecê-los como pico de difração.

Figura 12 - Difratomogramas de raios-X: (A) CdNP-1, (B) CdNP-2, (C) CdNP-3 e (D) CdNP-4



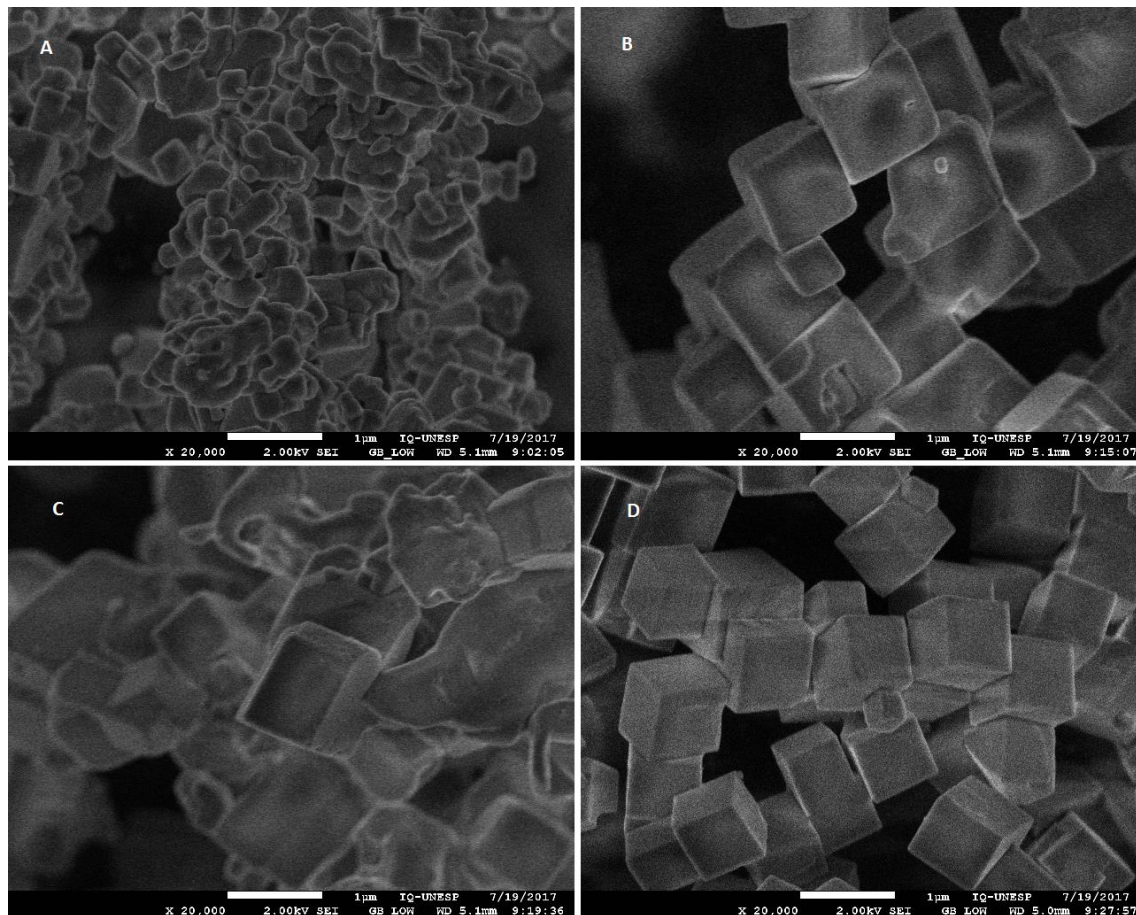
Fonte: Elaborado pelo próprio autor

4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia superficial das partículas de Pentacianonitrosilferrato (III) de cádmio foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) que revelou a forma e o tamanho médio das partículas dos materiais preparados. As imagens da MEV (Figura 13) mostraram que as partículas se encontram predominantemente aglomeradas e apresentando formas esféricas e cúbicas (13 (A)) e uma topologia mais compacta, com tamanho médio variando de 50 a 200 nm para o sistema CdNP-1. Já para os sistemas CdNP-2, CdNP-3 e CdNP-4 (13 (B), (C), (D)) todas as partículas foram bem uniformes e predominantemente de forma cúbica, com dimensões que variaram de 1150, 1070 e 700 nm, respectivamente. Esta estimativa esta consistente com os valores de tamanhos obtidos pela microscopia eletrônica de transmissão mostrados adiante. Desta forma, está patente que não somente a natureza dos solventes como também sua proporção tem uma relativa influência na morfologia e distribuição das

partículas. Este fato é importante porque muitas propriedades físicas e químicas destes materiais são dependentes não somente da sua estrutura, mas também da superfície, tal como catálise e eletrocatalise.

Figura 13- Micrografia com um aumento de 20000X em (A) CdNP-1 (B) CdNP-2 (C) CdNP-3 e (D) CdNP-4

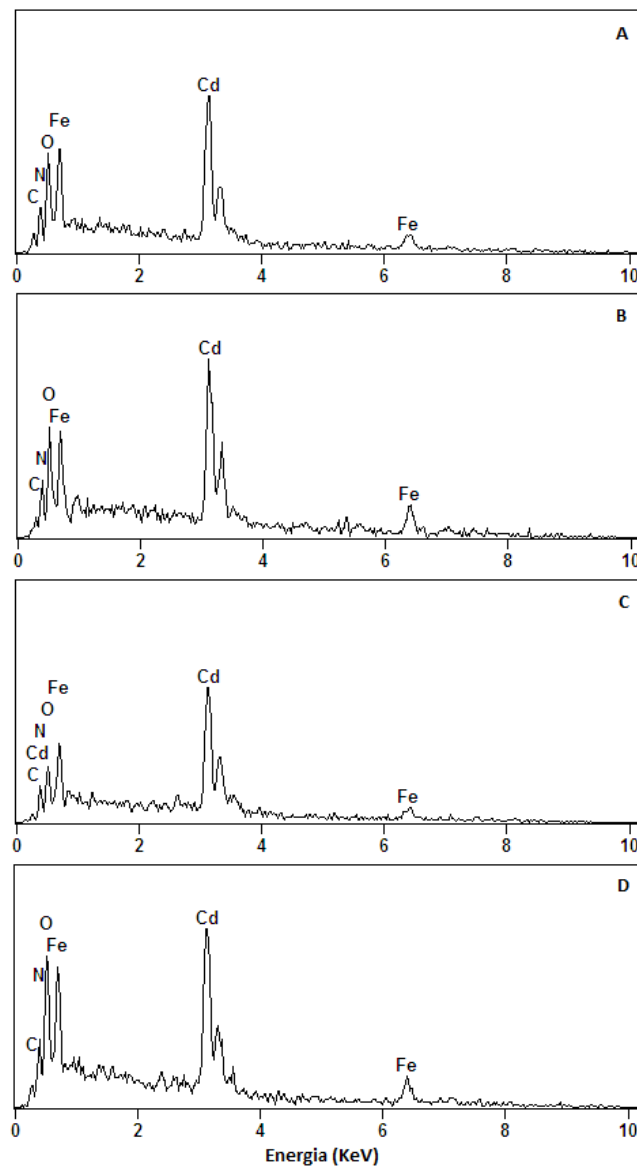


Fonte: Elaborado pelo próprio autor

4.6 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

Os espectros obtidos a partir das análises de EDS, ilustrados na Figura 14 (A); (B); (C) e (D), para todos os sistemas (CdNP-1; CdNP-2; CdNP-3 e CdNP-4), respectivamente, confirmam a presença dos elementos Cd, Fe, N, C, O, que são constituintes do complexo e que as amostras estão puras, sem qualquer íon metálico estranho.

Figura 14 - Espectros EDS de (A) CdNP-1 (B) CdNP-2 (C) CdNP-3 e (D) CdNP-4

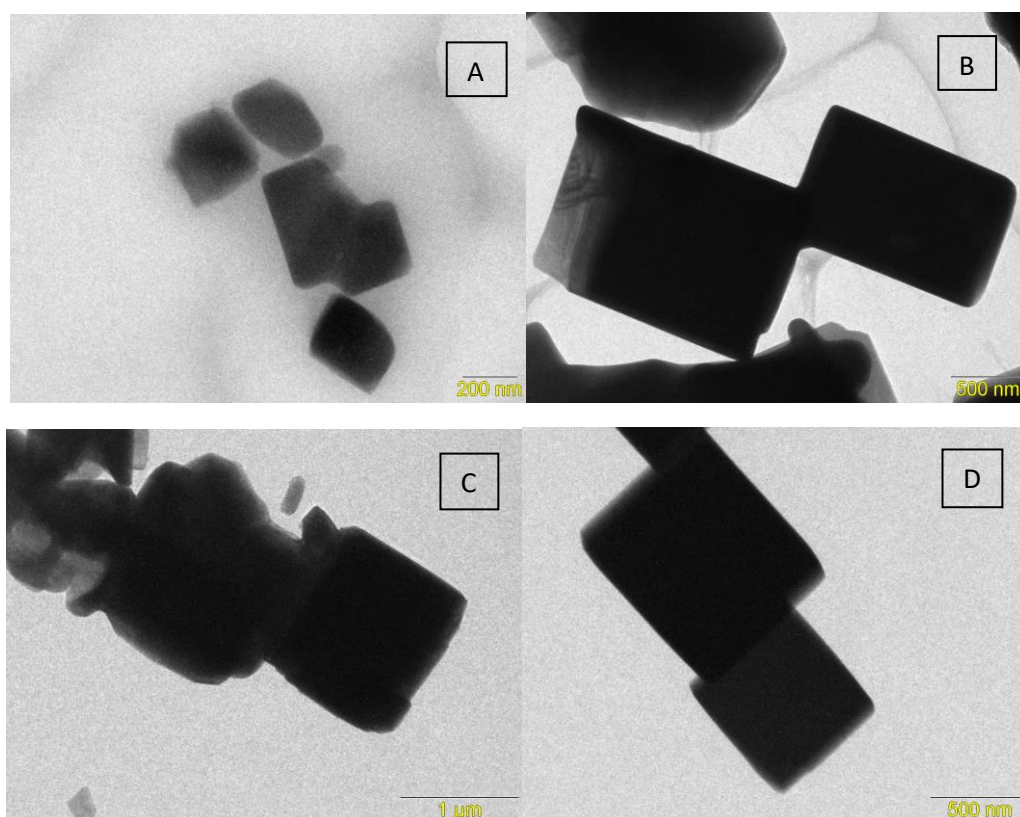


Fonte: Elaborado pelo próprio autor

4.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) concomitantemente com microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram utilizadas para verificar a morfologia das partículas preparadas. Conforme ilustra a Figura 15 observa-se a presença de partículas de forma cúbicas de dimensões que variaram de 200 a 1300 nm, conforme mais claramente evidenciado por MEV. Similarmente observada pela MEV, a MET também evidenciou partículas esféricas para o sistema CdNP-1, assim como a evidência de partículas menores. Já para os outros sistemas, observou-se partículas cúbicas bem organizadas e em sua maioria o tamanho variou de 681 a 1330 nm, seguindo a seguinte ordem: CdNP-2 > CdNP-3 > CdNP-4.

Figura 15 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em (A) CdNP-1 (B) CdNP-2 (C) CdNP-3 e (D) CdNP-4



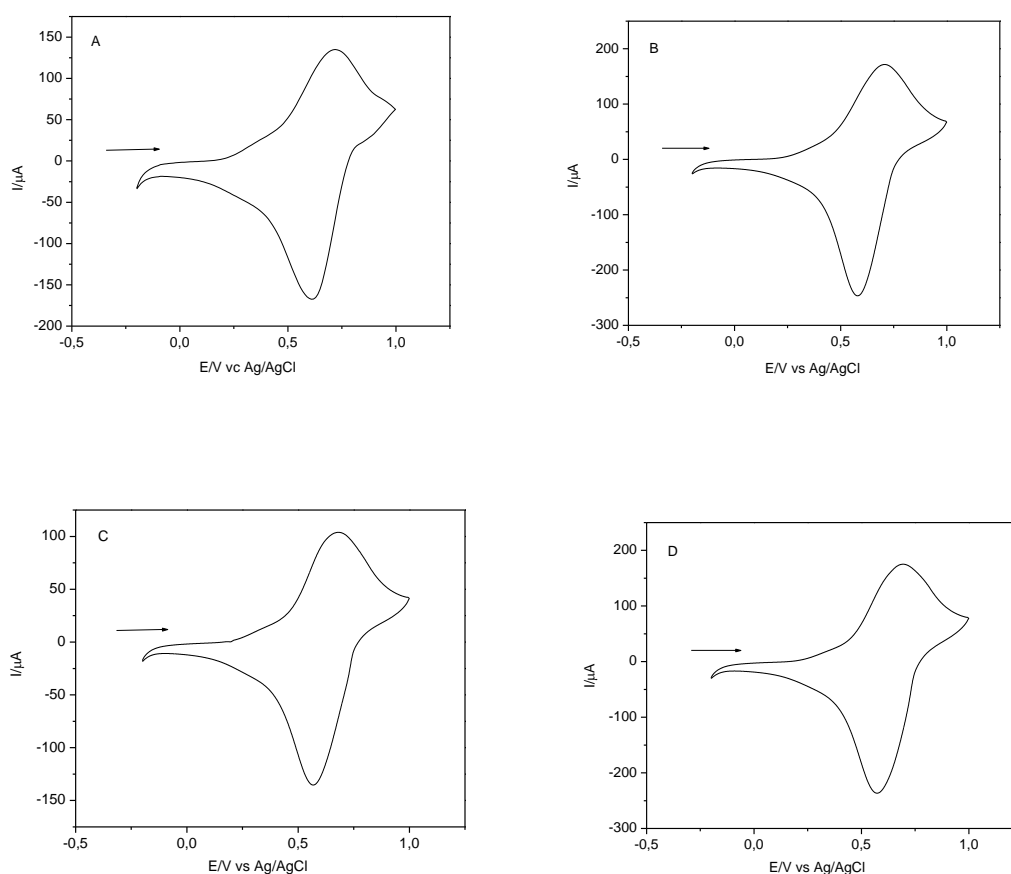
Fonte: Elaborado pelo próprio autor

4.8 Estudos eletroquímicos

4.8.1 Caracterização voltamétrica

Efetuuou-se um rigoroso estudo sobre o comportamento voltamétrico de todas as partículas de pentacianonitrosilferrato (III) de cádmio preparadas, utilizando para isso um eletrodo de pasta de grafite, como eletrodo de trabalho. A pasta de grafite preparada na proporção de 10% (m/m), conforme descrito anteriormente, foi a escolhida para efetuar os estudos posteriores, pois apresentou a melhor performance voltamétrica para futuras aplicações eletroanalíticas. O voltamograma cíclico dos quatro sistemas de CdNP, conforme ilustrado na Figura 16, exibiu um processo redox bem definido, com potencial médio (E^{θ}) próximo de $0,63 \pm 0,02$ V, atribuídos ao par redox $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{NO}/\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}$ do complexo formado em presença de Cd^{II} .

Figura 16 - Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificado com: (A) CdNP-1; (B) CdNP-2; (C) CdNP-3 e (D) CdNP-4 (KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 10% m/m)

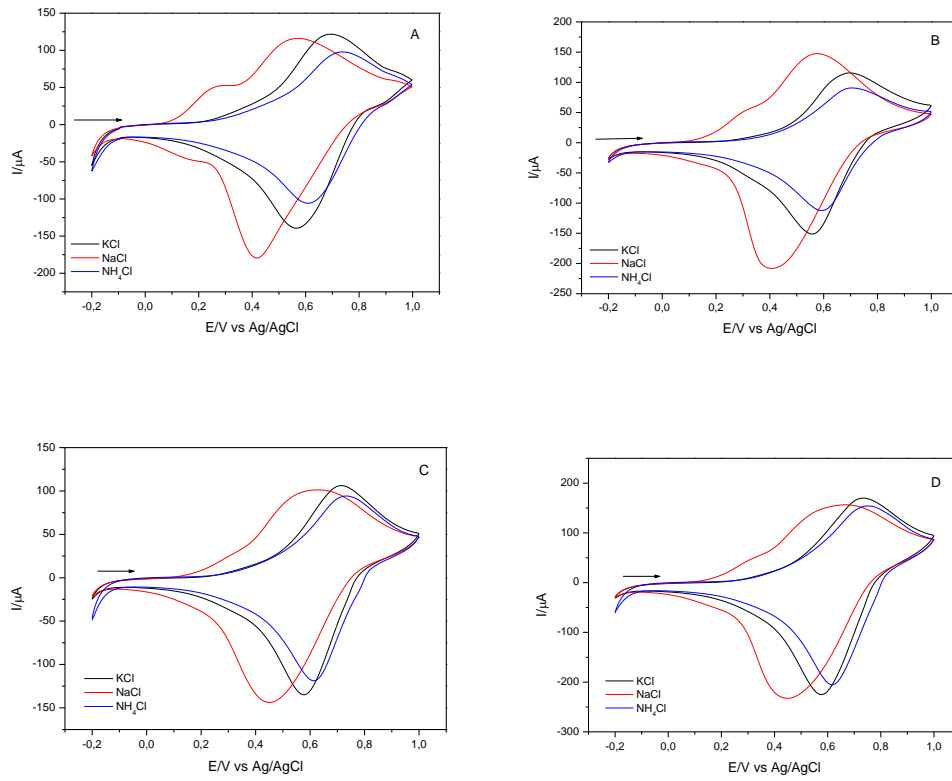


Fonte: Elaborado pelo próprio autor

4.8.2 Estudo sobre o efeito dos diferentes eletrólitos

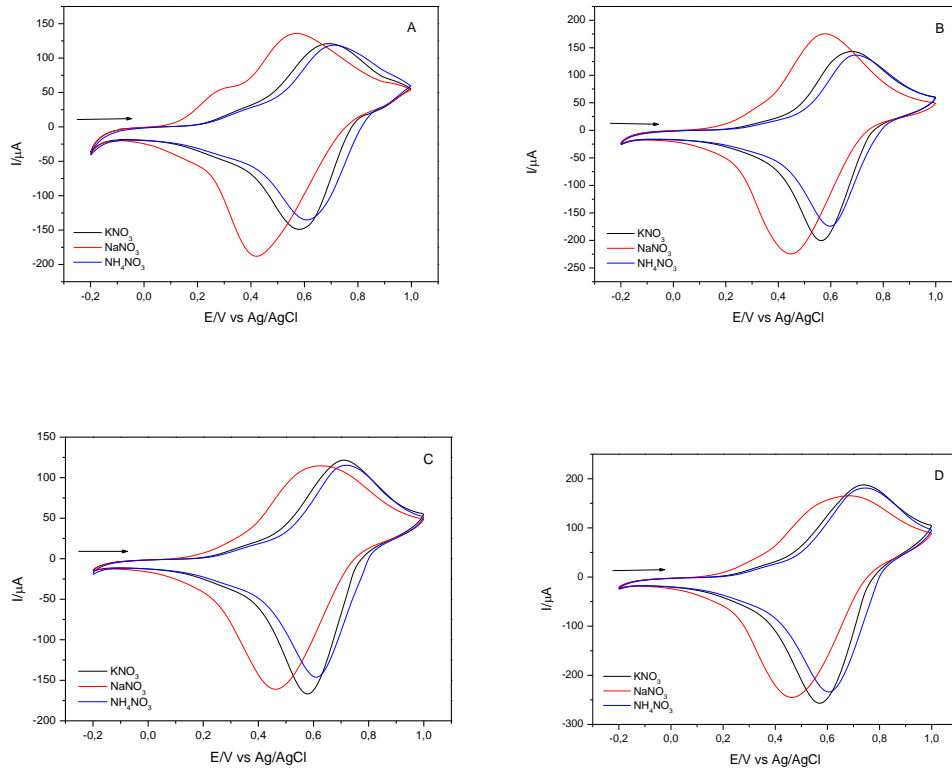
As Figuras 17 e 18 ilustram o estudo sobre a influência dos cátions e dos ânions provenientes dos eletrólitos de suporte no comportamento voltamétrico dos quatro sistemas de CdNP. O processo de oxidação e redução dos complexos formados a partir de Pentacianonitrosilferrato (III) de cádmio ocorre inicialmente, pelo equilíbrio do cátion presente no eletrólito de suporte com a superfície do eletrodo contendo o material⁹⁷. Neste experimento, foram testados diferentes eletrólitos de suporte a base de sais de metais alcalinos, tais como KCl, NaCl, KNO₃, NaNO₃ e também os sais de amônio NH₄Cl e NH₄NO₃ (1,0 mol L⁻¹ e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$), através destes estudos observou-se que a natureza dos cátions e dos ânions afetou não somente o potencial médio ($E^{\theta'}$) como também as intensidades de corrente. Os voltamogramas cíclicos dos sistemas CdNP na presença dos eletrólitos de suporte supracitados, apresentaram pares redox bem definidos. Verificou-se um deslocamento no potencial médio ($E^{\theta'}$) para potenciais mais positivos, seguindo a ordem $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$, não somente para os nitratos como também para os cloretos. Os cátions NH_4^+ e K^+ podem penetrar com maior facilidade no retículo cristalino do complexo de valência mista pois possuem raios de hidratação menores.

Figura 17 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: (A) CdNP-1 (B) CdNP-2 (C) CdNP-3 (D) CdNP-4 em diferentes eletrólitos a base de cloretos (Cl⁻) (10% (m/m); $\nu = 20\text{mV s}^{-1}$; $1,0\text{ mol L}^{-1}$)



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Figura 18 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: (A) CdNP-1 (B) CdNP-2 (C) CdNP-3 (D) CdNP-4 em diferentes eletrólitos a base de nitratos (NO_3^-) (10% (m/m), $\nu = 20\text{mV s}^{-1}$; $1,0\text{ mol L}^{-1}$)



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

As Tabelas 4 a 7 listam os valores dos potenciais médios ($E^{\theta'}$) e os principais parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada para os quatro sistemas supracitados, em diferentes eletrólitos.

Tabela 4 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com CdNP-1 em diferentes eletrólitos (10% (m/m) $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $1,0 \text{ mol L}^{-1}$)

| Eletrólito | I_{pa} (μA) | I_{pc} (μA) | $ I_{pa}/I_{pc} $ | E_{pa} (V) | E_{pc} (V) | $E^{0'}$ (V) | ΔE_p (V) | Diâmetro do cátion hidratado (nm)* |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------------|------------------------------------|
| KNO ₃ | 119,72 | -107,57 | 1,11 | 0,69 | 0,57 | 0,63 | 0,12 | 0,24 |
| NaNO ₃ | 133,70 | -112,72 | 1,18 | 0,56 | 0,43 | 0,49 | 0,13 | 0,36 |
| NH ₄ NO ₃ | 106,50 | -99,04 | 1,07 | 0,71 | 0,61 | 0,66 | 0,10 | 0,24 |
| KCl | 113,43 | -110,76 | 1,02 | 0,69 | 0,56 | 0,62 | 0,13 | 0,24 |
| NaCl | 111,83 | -109,36 | 1,02 | 0,56 | 0,41 | 0,48 | 0,15 | 0,36 |
| NH ₄ Cl | 86,01 | -86,84 | 0,99 | 0,73 | 0,60 | 0,66 | 0,13 | 0,24 |

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

* ABBASPOUR, A. 2008⁹⁸

Tabela 5 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com CdNP-2 em diferentes eletrólitos (10% (m/m) $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $1,0 \text{ mol L}^{-1}$)

| Eletrólito | I_{pa} (μA) | I_{pc} (μA) | $ I_{pa}/I_{pc} $ | E_{pa} (V) | E_{pc} (V) | $E^{0'}$ (V) | ΔE_p (V) | Diâmetro do cátion hidratado (nm)* |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------------|------------------------------------|
| KNO ₃ | 142,05 | -176,87 | 0,80 | 0,67 | 0,56 | 0,61 | 0,11 | 0,24 |
| NaNO ₃ | 165,81 | -201,86 | 0,82 | 0,57 | 0,45 | 0,51 | 0,12 | 0,36 |
| NH ₄ NO ₃ | 135,18 | -145,00 | 0,93 | 0,69 | 0,59 | 0,64 | 0,10 | 0,24 |
| KCl | 111,83 | -127,80 | 0,87 | 0,69 | 0,55 | 0,62 | 0,14 | 0,24 |
| NaCl | 147,46 | -179,90 | 0,81 | 0,57 | 0,41 | 0,49 | 0,16 | 0,36 |
| NH ₄ Cl | 84,71 | -93,72 | 0,90 | 0,70 | 0,59 | 0,64 | 0,11 | 0,24 |

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

* ABBASPOUR, A. 2008⁹⁸

Tabela 6 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com CdNP-3 em diferentes eletrólitos (10% (m/m) $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $1,0 \text{ mol L}^{-1}$)

| Eletrólito | I _{pa} (μA) | I _{pc} (μA) | I _{pa} / I _{pc} | E _{pa} (V) | E _{pc} (V) | E ^{0'} (V) | ΔE_p (V) | Diâmetro do cátion hidratado (nm)* |
|---------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|---------------------|---|
| KNO ₃ | 120,42 | -136,49 | 0,88 | 0,70 | 0,57 | 0,63 | 0,13 | 0,24 |
| NaNO ₃ | 115,83 | -123,86 | 0,93 | 0,62 | 0,46 | 0,54 | 0,16 | 0,36 |
| NH ₄ NO ₃ | 115,02 | -121,41 | 0,94 | 0,71 | 0,60 | 0,65 | 0,11 | 0,24 |
| KCl | 106,49 | -110,76 | 0,96 | 0,71 | 0,57 | 0,64 | 0,14 | 0,24 |
| NaCl | 102,23 | -113,06 | 0,90 | 0,63 | 0,45 | 0,54 | 0,18 | 0,36 |
| NH ₄ Cl | 92,82 | -95,53 | 0,97 | 0,73 | 0,61 | 0,67 | 0,12 | 0,24 |

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

* ABBASPOUR, A. 2008⁹⁸

Tabela 7 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com CdNP-4 em diferentes eletrólitos (10% (m/m) $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $1,0 \text{ mol L}^{-1}$)

| Eletrólito | I _{pa} (μA) | I _{pc} (μA) | I _{pa} / I _{pc} | E _{pa} (V) | E _{pc} (V) | E ^{0'} (V) | ΔE_p (V) | Diâmetro do cátion hidratado (nm)* |
|---------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|---------------------|---|
| KNO ₃ | 187,44 | -200,06 | 0,93 | 0,74 | 0,57 | 0,65 | 0,17 | 0,24 |
| NaNO ₃ | 167,11 | -185,14 | 0,90 | 0,68 | 0,46 | 0,57 | 0,22 | 0,36 |
| NH ₄ NO ₃ | 180,23 | -189,24 | 0,95 | 0,74 | 0,60 | 0,67 | 0,14 | 0,24 |
| KCl | 169,41 | -174,82 | 0,96 | 0,73 | 0,57 | 0,65 | 0,16 | 0,24 |
| NaCl | 157,28 | -167,12 | 0,94 | 0,67 | 0,44 | 0,55 | 0,23 | 0,36 |
| NH ₄ Cl | 150,41 | -169,58 | 0,88 | 0,75 | 0,61 | 0,68 | 0,14 | 0,24 |

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

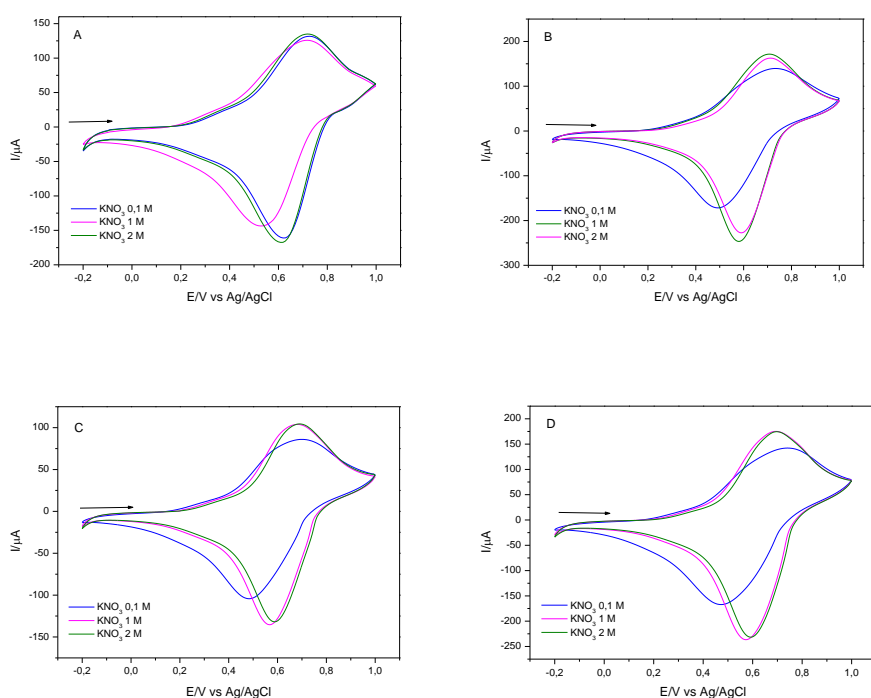
* ABBASPOUR, A. 2008⁹⁸

De acordo com o estudo de influência dos eletrólitos, o KNO_3 foi escolhido para os estudos posteriores pois apresentou boa estabilidade química e boa performance voltamétrica para os quatro sistemas contendo as partículas, além de apresentar parâmetros eletroquímicos próximo da reversibilidade.

4.8.3 Influência das concentrações do eletrólito de suporte

A Figura 19, ilustra os voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com CdNP em diferentes concentrações de KNO_3 (0,1 a 2,0 mol L^{-1}), onde observou-se que a performance se torna diferente e ocorre um aumento na intensidade de corrente à medida que se aumenta a concentração do eletrólito de suporte. Este comportamento indica a participação do íon K^+ no processo redox, além disso, é notável que o processo redox ocorre de maneira mais rápida e mais bem definida nas concentrações maiores.

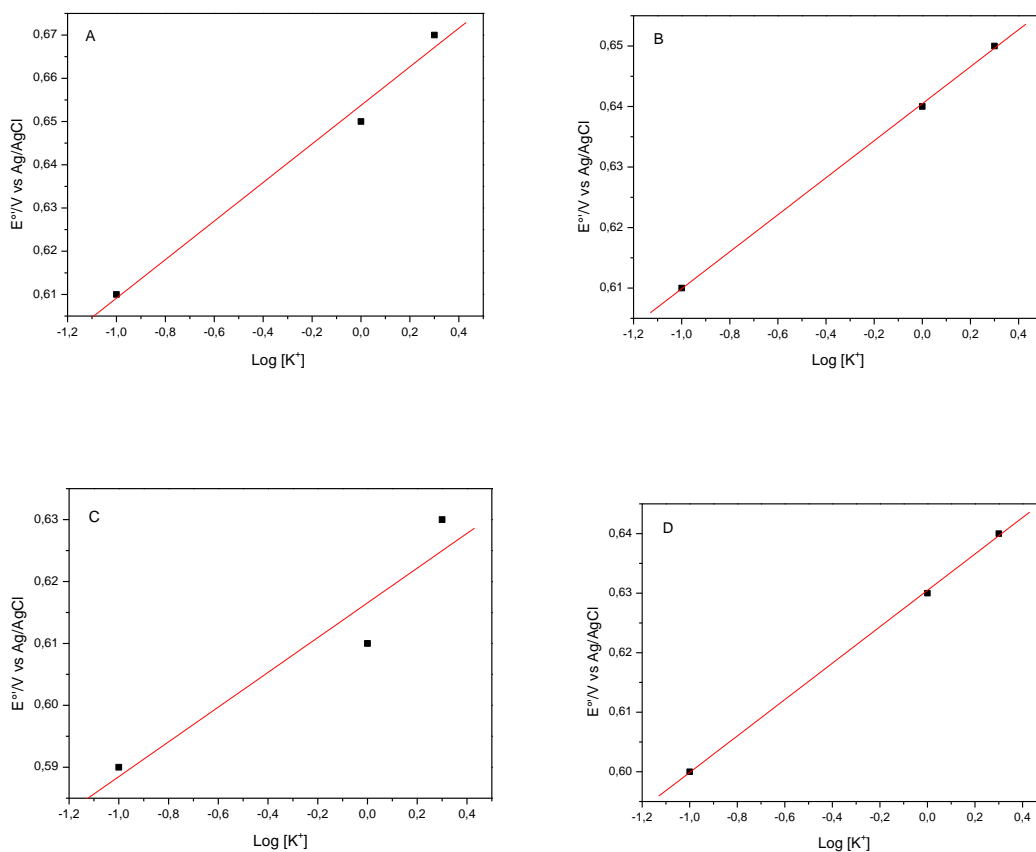
Figura 19 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: (A) CdNP-1; (B) CdNP-2; (C) CdNP-3 e (D) CdNP-4 em diferentes concentrações de KNO_3 ($\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$)



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Verificou-se que a relação entre o potencial médio (E^{θ}) e o logaritmo (\log) da concentração de K^+ apresentou uma relação linear, para os quatro sistemas, indicando que o processo redox é altamente dependente da concentração de K^+ , conforme ilustrado na Figura 20. A inclinação da reta foi em torno de 30 mV por década de concentração de íons K^+ , indicando um processo "quasi" nernstiano⁹⁹, para todos os sistemas.

Figura 20 - Potencial médio (E^{θ}) da pasta de grafite modificada com: (A) CdNP-1, (B) CdNP-2, (C) CdNP-3 e (4) CdNP-4 em função de \log da concentração de KNO_3 (0,1 a 2,0 mol L⁻¹)



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Tabela 8 - Parâmetros eletroquímicos do CdNP-1 em diferentes concentrações do eletrólito

| Concentração (mol L ⁻¹) | I _{pa} (μA) | I _{pc} (μA) | I _{pa} /I _{pc} | E _{pa} (V) | E _{pc} (V) | E ^{0'} (V) | ΔE _p (V) |
|--|----------------------|-------------------------|----------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 0,1 | 111,82 | -100,11 | 1,11 | 0,71 | 0,52 | 0,61 | 0,19 |
| 1 | 125,34 | -149,92 | 0,83 | 0,71 | 0,60 | 0,65 | 0,11 |
| 2 | 129,03 | -143,78 | 0,89 | 0,72 | 0,62 | 0,67 | 0,10 |

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Tabela 9 - Parâmetros eletroquímicos do CdNP-2 em diferentes concentrações do eletrólito

| Concentração (mol L ⁻¹) | I _{pa} (μA) | I _{pc} (μA) | I _{pa} /I _{pc} | E _{pa} (V) | E _{pc} (V) | E ^{0'} (V) | ΔE _p (V) |
|--|----------------------|-------------------------|----------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 0,1 | 131,49 | -124,11 | 1,05 | 0,73 | 0,49 | 0,61 | 0,24 |
| 1 | 160,41 | -214,48 | 0,74 | 0,70 | 0,58 | 0,64 | 0,12 |
| 2 | 157,29 | -204,80 | 0,76 | 0,71 | 0,59 | 0,65 | 0,12 |

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Tabela 10 - Parâmetros eletroquímicos do CdNP-3 em diferentes concentrações do eletrólito

| Concentração (mol L ⁻¹) | I _{pa} (μA) | I _{pc} (μA) | I _{pa} /I _{pc} | E _{pa} (V) | E _{pc} (V) | E ^{0'} (V) | ΔE _p (V) |
|--|----------------------|-------------------------|----------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 0,1 | 81,92 | -73,73 | 1,11 | 0,70 | 0,48 | 0,59 | 0,22 |
| 1 | 100,27 | -118,95 | 0,84 | 0,67 | 0,56 | 0,61 | 0,11 |
| 2 | 104,20 | -111,08 | 0,93 | 0,68 | 0,58 | 0,63 | 0,10 |

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Tabela 11 - Parâmetros eletroquímicos do CdNP-4 em diferentes concentrações do eletrólito

| Concentração (mol L ⁻¹) | I _{pa} (μA) | I _{pc} (μA) | I _{pa} /I _{pc} | E _{pa} (V) | E _{pc} (V) | E ^{0'} (V) | ΔE _p (V) |
|--|-------------------------|-------------------------|----------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 0,1 | 142,54 | -111,83 | 1,27 | 0,73 | 0,47 | 0,60 | 0,26 |
| 1 | 176,62 | -201,86 | 0,87 | 0,69 | 0,57 | 0,63 | 0,12 |
| 2 | 173,02 | -200,06 | 0,86 | 0,69 | 0,59 | 0,64 | 0,10 |

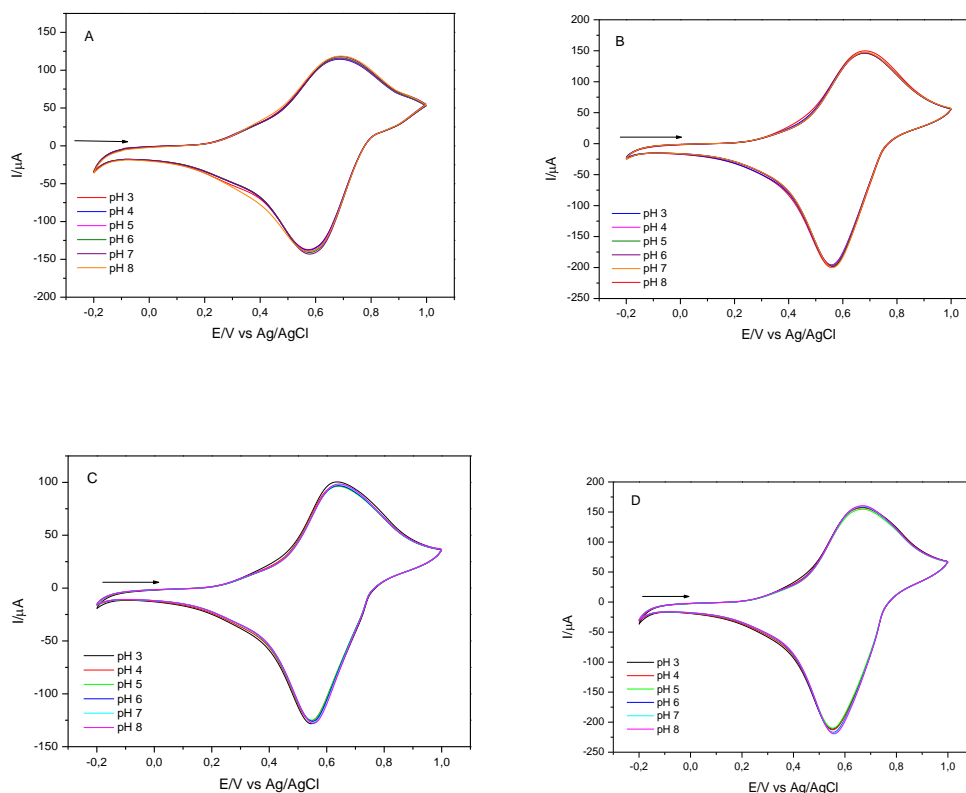
Fonte: Elaborado pelo próprio autor

4.8.4 Estudo sobre o efeito das diferentes concentrações hidrogeniônicas

O estudo com diferentes concentrações hidrogeniônicas (pH 3,0 a 8,0) realizado para os quatro sistemas CdNP está ilustrado na Figura 21 onde, a partir dos voltamogramas verificou-se que variando-se a concentração hidrogeniônica não há mudanças significativas não somente na intensidade de corrente do pico anódico e catódico como também nos demais parâmetros eletroquímicos. Neste caso, pode-se afirmar que a concentração hidrogeniônica praticamente não afeta o processo eletroquímico.

O valor de pH escolhido para os estudos subsequentes foi 7,0 devido à possibilidade de se realizar estudos posteriores para a determinação electrocatalítica de fármacos em pH próximo ao biológico.

Figura 21 – Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com: (A) CdNP-1, (B) CdNP-2, (C) CdNP-3 e (4) CdNP-4 em diferentes valores de pH (3 – 9); ((10% (m/m); KNO_3 1,0 mol L^{-1} , $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$)

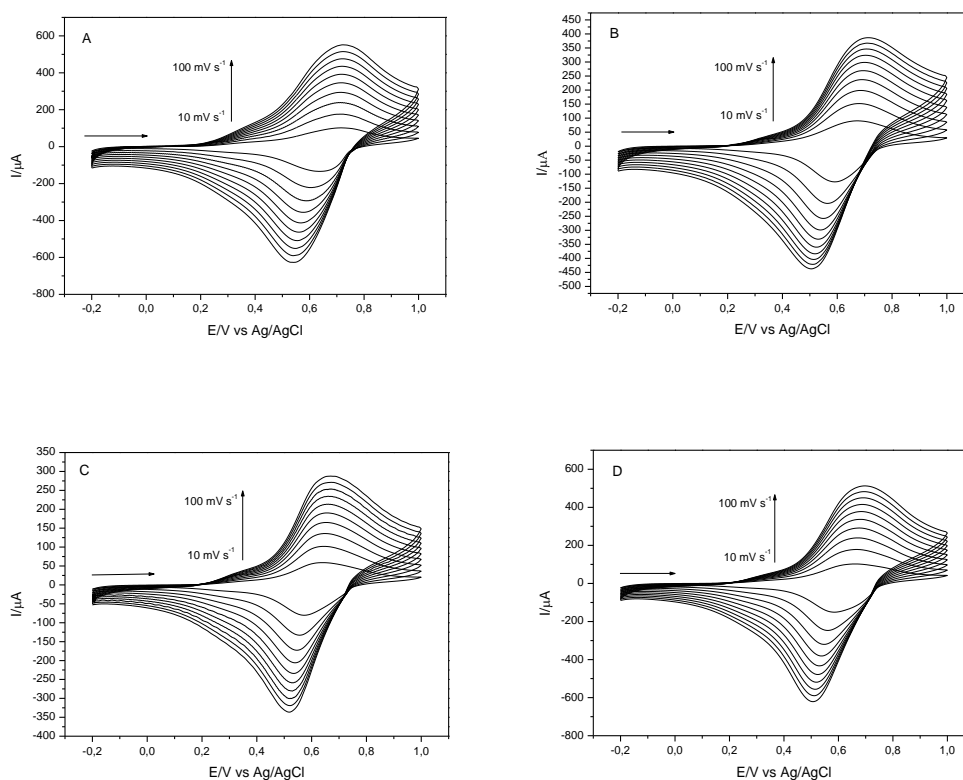


Fonte: Elaborado pelo próprio autor

4.8.5 Influências das velocidades de varredura

A Figura 22 ilustra os voltamogramas cíclicos obtidos a partir do estudo do comportamento voltamétrico da pasta de grafite modificada com CdNP, para os quatro sistemas, em diferentes velocidades de varredura (10 a 100 mV s^{-1}). Observou-se que com o aumento da velocidade de varredura há um aumento na intensidade de corrente e o $E^{\theta'}$ manteve-se em torno de $0,64 \text{ V}$.

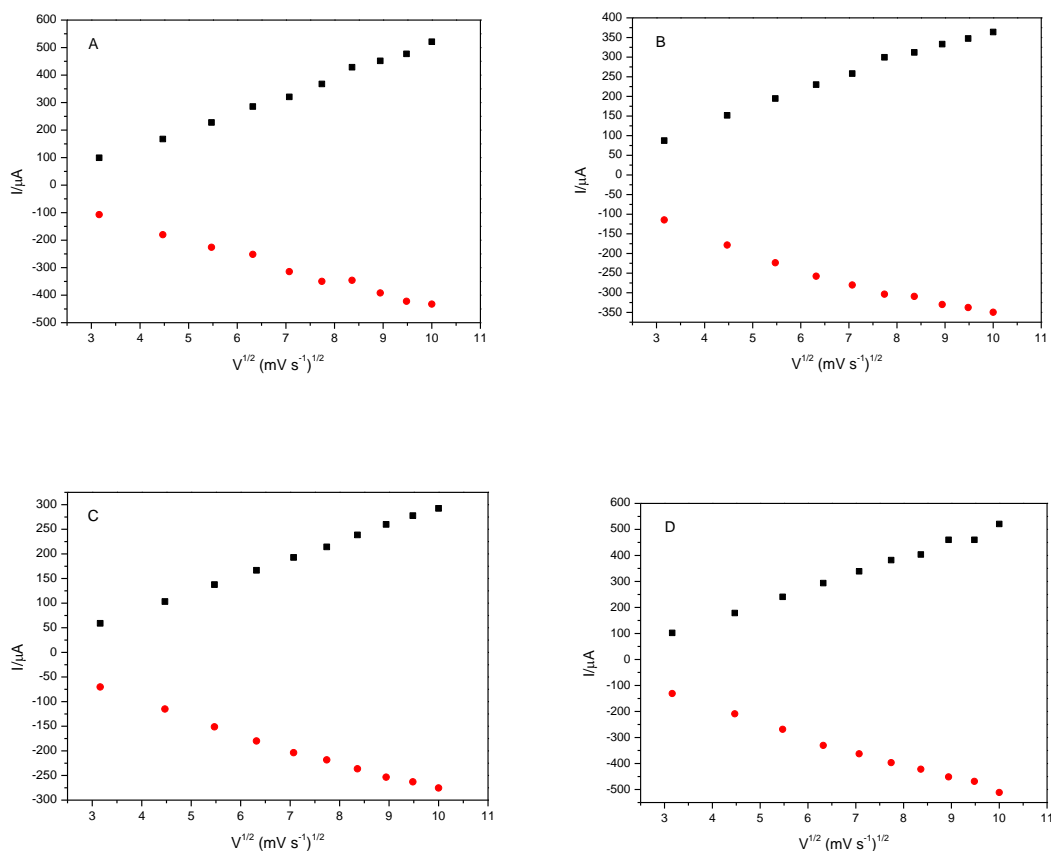
Figura 22 – Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com (A) CdNP-1, (B) CdNP-2, (C) CdNP-3 e (4) CdNP-4 em diferentes velocidades de varredura ($10 - 100 \text{ mV s}^{-1}$)



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

A partir dos voltamogramas, observa-se para os quatro sistemas uma dependência linear entre a corrente do pico anódico com a raiz quadrada da velocidade de varredura conforme ilustra a Figura 23, o que caracteriza um processo difusional¹⁰⁰.

Figura 23 - Dependência da intensidade de corrente dos picos anódicos e catódicos com a raiz quadrada da velocidade de varredura: (A) CdNP-1, (B) CdNP-2, (C) CdNP-3 e (4) CdNP-4



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

As Tabelas 12, 13, 14 e 15 apresentam os principais parâmetros eletroquímicos do CdNP, para os quatro sistemas, em diferentes velocidades de varredura. Como pode ser observado nas tabelas, o ΔE_p aumenta à medida que se aumenta a velocidade de varredura, sugerindo que o sistema é *quasi reversível*^{84, 86}.

Tabela 12 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com CdNP-1 em diferentes velocidades de varredura (KNO_3 1,0 mol L⁻¹; pH 7; 10% m/m)

| Velocidade (mV) | I _{pa} (μA) | I _{pc} (μA) | I _{pa} /I _{pc} | E _{pa} (V) | E _{pc} (V) | E ^{0'} (V) | ΔE _p (V) |
|-----------------|----------------------|----------------------|----------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 10 | 99,29 | -107,16 | 0,92 | 0,71 | 0,63 | 0,67 | 0,08 |
| 20 | 167,61 | -180,23 | 0,92 | 0,71 | 0,60 | 0,65 | 0,11 |
| 30 | 227,91 | -225,78 | 1,00 | 0,71 | 0,59 | 0,65 | 0,12 |
| 40 | 285,75 | -251,67 | 1,13 | 0,71 | 0,57 | 0,64 | 0,14 |
| 50 | 320,65 | -314,42 | 1,01 | 0,71 | 0,56 | 0,63 | 0,15 |
| 60 | 367,67 | -349,64 | 1,05 | 0,71 | 0,56 | 0,63 | 0,15 |
| 70 | 428,62 | -346,04 | 1,23 | 0,71 | 0,55 | 0,63 | 0,16 |
| 80 | 451,56 | -391,92 | 1,15 | 0,72 | 0,55 | 0,63 | 0,17 |
| 90 | 477,11 | -422,06 | 1,13 | 0,72 | 0,54 | 0,63 | 0,18 |
| 100 | 521,03 | -432,55 | 1,20 | 0,72 | 0,54 | 0,63 | 0,18 |

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Tabela 13 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com CdNP-2 em diferentes velocidades de varredura (KNO_3 1,0 mol L⁻¹; pH 7; 10% m/m)

| Velocidade (mV) | I _{pa} (μA) | I _{pc} (μA) | I _{pa} /I _{pc} | E _{pa} (V) | E _{pc} (V) | E ^{0'} (V) | ΔE _p (V) |
|-----------------|----------------------|----------------------|----------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 10 | 87,41 | -114,45 | 0,76 | 0,67 | 0,59 | 0,63 | 0,08 |
| 20 | 151,77 | -178,42 | 0,85 | 0,67 | 0,56 | 0,61 | 0,11 |
| 30 | 194,65 | -223,48 | 0,87 | 0,68 | 0,54 | 0,61 | 0,14 |
| 40 | 230,04 | -257,73 | 0,89 | 0,69 | 0,53 | 0,61 | 0,16 |
| 50 | 258,05 | -280,18 | 0,92 | 0,69 | 0,53 | 0,61 | 0,16 |
| 60 | 299,57 | -303,61 | 0,98 | 0,70 | 0,52 | 0,61 | 0,18 |
| 70 | 311,96 | -309,17 | 1,00 | 0,70 | 0,52 | 0,61 | 0,18 |
| 80 | 333,10 | -329,98 | 1,00 | 0,71 | 0,51 | 0,61 | 0,20 |
| 90 | 347,35 | -337,52 | 1,02 | 0,71 | 0,50 | 0,60 | 0,21 |
| 100 | 364,06 | -349,65 | 1,04 | 0,71 | 0,50 | 0,60 | 0,21 |

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Tabela 14 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com CdNP-3 em diferentes velocidades de varredura (KNO_3 1,0 mol L⁻¹; pH 7; 10% m/m)

| Velocidade (mV) | I _{pa} (μA) | I _{pc} (μA) | I _{pa} /I _{pc} | E _{pa} (V) | E _{pc} (V) | E ^{0'} (V) | ΔE _p (V) |
|-----------------|----------------------|----------------------|----------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 10 | 58,98 | -70,19 | 0,84 | 0,63 | 0,57 | 0,60 | 0,06 |
| 20 | 103,22 | -115,02 | 0,89 | 0,64 | 0,55 | 0,59 | 0,09 |
| 30 | 137,62 | -151,15 | 0,91 | 0,65 | 0,54 | 0,59 | 0,11 |
| 40 | 166,62 | -179,91 | 0,92 | 0,65 | 0,54 | 0,59 | 0,11 |
| 50 | 192,84 | -203,66 | 0,94 | 0,65 | 0,53 | 0,59 | 0,12 |
| 60 | 214,29 | -218,24 | 0,98 | 0,65 | 0,53 | 0,59 | 0,12 |
| 70 | 238,55 | -236,43 | 1,00 | 0,66 | 0,52 | 0,59 | 0,14 |
| 80 | 259,85 | -253,47 | 1,02 | 0,66 | 0,52 | 0,59 | 0,14 |
| 90 | 277,71 | -262,97 | 1,05 | 0,66 | 0,51 | 0,58 | 0,15 |
| 100 | 292,45 | -275,26 | 1,06 | 0,67 | 0,51 | 0,59 | 0,16 |

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Tabela 15 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com CdNP-4 em diferentes velocidades de varredura (KNO_3 1,0 mol L⁻¹; pH 7; 10% m/m)

| Velocidade (mV) | I _{pa} (μA) | I _{pc} (μA) | I _{pa} /I _{pc} | E _{pa} (V) | E _{pc} (V) | E ^{0'} (V) | ΔE _p (V) |
|-----------------|----------------------|----------------------|----------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 10 | 102,23 | -130,75 | 0,78 | 0,66 | 0,58 | 0,62 | 0,08 |
| 20 | 178,42 | -209,07 | 0,85 | 0,66 | 0,55 | 0,60 | 0,11 |
| 30 | 240,85 | -268,37 | 0,89 | 0,66 | 0,54 | 0,60 | 0,12 |
| 40 | 293,60 | -330,31 | 0,88 | 0,67 | 0,53 | 0,60 | 0,14 |
| 50 | 339,15 | -362,75 | 0,93 | 0,67 | 0,53 | 0,60 | 0,14 |
| 60 | 382,08 | -396,50 | 0,96 | 0,68 | 0,52 | 0,60 | 0,16 |
| 70 | 403,72 | -421,73 | 0,95 | 0,68 | 0,51 | 0,59 | 0,17 |
| 80 | 460,07 | -451,56 | 1,01 | 0,69 | 0,51 | 0,60 | 0,18 |
| 90 | 460,08 | -468,60 | 0,98 | 0,69 | 0,51 | 0,60 | 0,18 |
| 100 | 521,01 | -511,20 | 1,01 | 0,69 | 0,50 | 0,59 | 0,19 |

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

4.9 Aplicações Eletroanalíticas das partículas

As partículas foram testadas para a detecção de várias substâncias de interesse farmacêutico, ambiental e biológico, sendo que das dezenas de substâncias testadas observou-se um comportamento eletrocatalítico apenas para a detecção de isoniazida para os sistemas CdNP-3 e CdNP-4. Para tal finalidade confeccionou-se um eletrodo de pasta de grafite, contendo as partículas dos sistemas CdNP-3 e CdNP-4 nas condições otimizadas (10% (m/m); KNO_3 1,0 mol L^{-1} , $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

Todas as substâncias a serem testadas foram preparadas previamente ao seu uso em meio aquoso, com concentração de 0,1 mol L^{-1} .

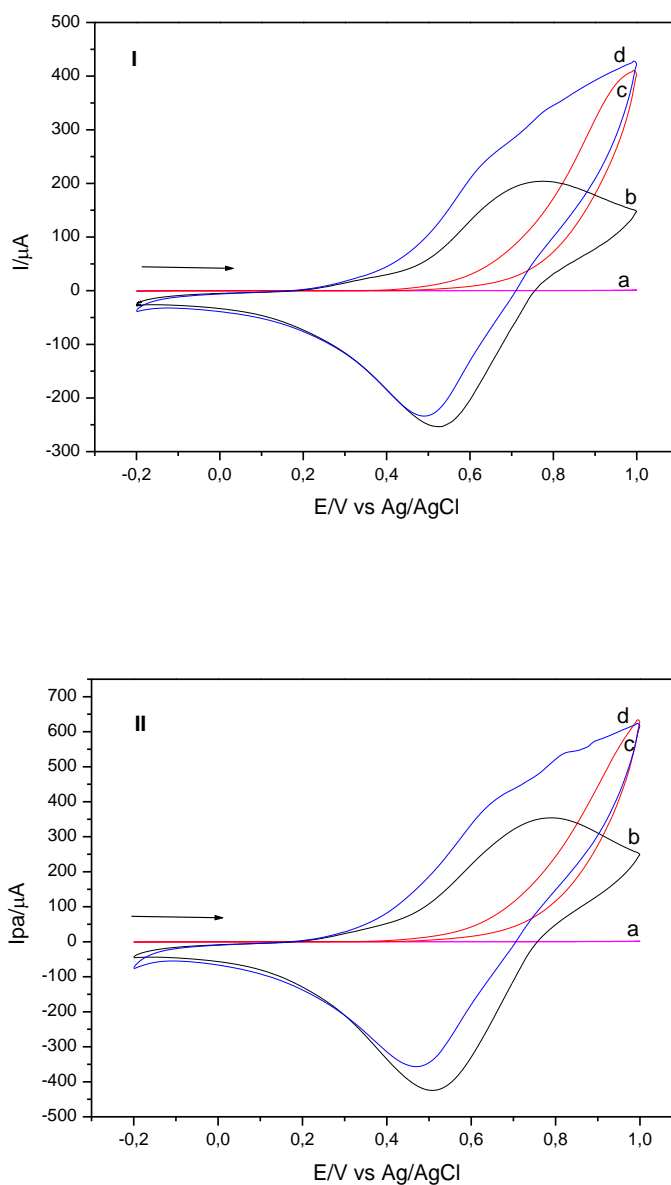
Os estudos da eletrocatalise da isoniazida foram realizados adicionando sucessivas alíquotas de uma solução padrão (0,1 mol L^{-1}) de isoniazida previamente preparada.

4.9.1 Aplicação dos sistemas CdNP-3 e CdNP-4 na eletro-oxidação de isoniazida por voltametria cíclica

A Figura 24 ilustra o comportamento voltamétrico dos dois sistemas que apresentaram atividade eletrocatalítica para a detecção de isoniazida, são eles: CdNP-3 (I) e CdNP-4 (II), onde (a) é o eletrodo de pasta de grafite sem modificação, (b) com modificador, (c) pasta de grafite em presença de isoniazida e (d) com modificador em presença de isoniazida.

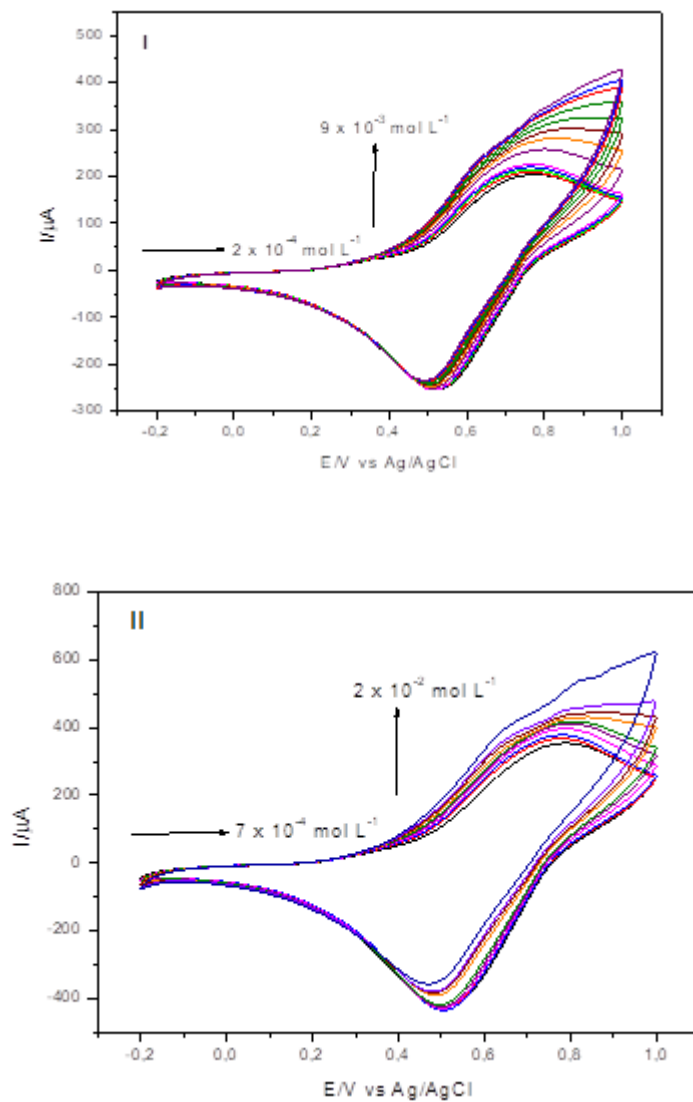
Destes sistemas (a) e (c) não apresentaram qualquer processo redox na janela de potencial estudado (-0,2 a 1,0 V), porém quando se adiciona quantidade milimolar de isoniazida a intensidade da corrente anódica aumenta para somente o eletrodo de pasta de grafite com modificador (d). Este aumento de intensidade da corrente (d) é proporcional ao aumento da concentração de isoniazida. O aumento da intensidade da corrente anódica (Figura 25) ocorre devido a eletro-oxidação da isoniazida pelas partículas mediadoras de elétrons. O Fe (III) produzido durante a varredura anódica “quimicamente” oxida a isoniazida, enquanto que o Fe (III) é reduzido a Fe (II), que deverá ser outra vez oxidado a Fe (III) na superfície do eletrodo¹⁰¹.

Figura 24 - Comportamento voltamétrico do sistema **CdNP-3 (I)**: (a) eletrodo de pasta de grafite sem modificação, (b) com modificador ; (c) pasta de grafite em presença de isoniazida ($9,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e (d) com modificador em presença de isoniazida ($9,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e **CdNP-4 (II)**: (a) eletrodo de pasta de grafite sem modificação, (b) com modificador ; (c) pasta de grafite em presença de isoniazida ($2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) e (d) com modificador em presença de isoniazida ($2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) (10% (m/m); KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



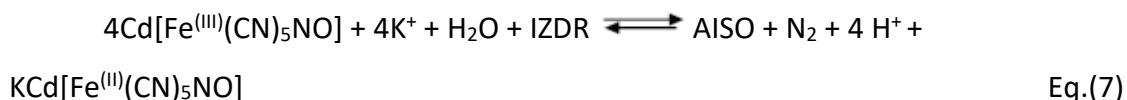
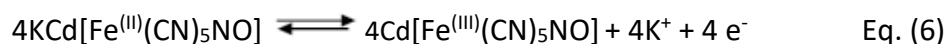
Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Figura 25 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite com CdNP-3 (I) e CdNP-4 (II) na presença de diferentes concentrações de isoniazida (10% (m/m); KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$)



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

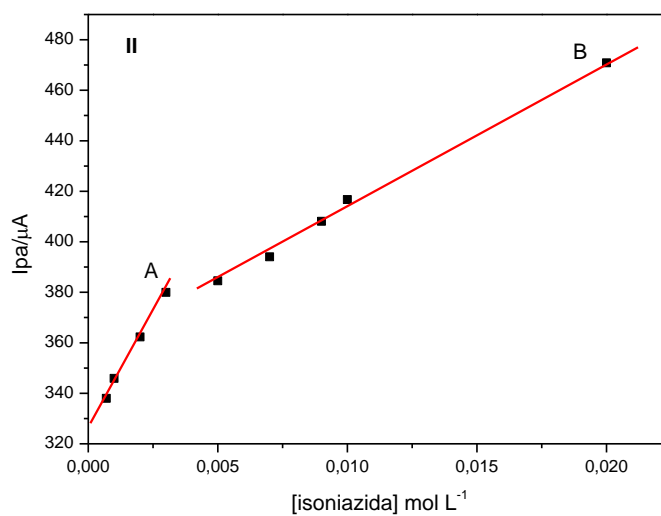
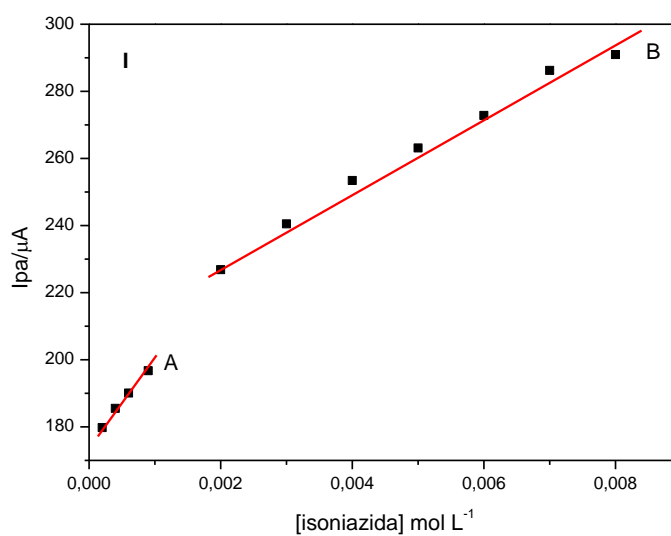
A oxidação eletroquímica da isoniazida para os dois sistemas estudados pode ser descrita e apresentada pelas equações 6 e 7 abaixo:



Onde IZDR = Isoniazida e AISO = Produto da oxidação da Isoniazida (ácido isonicotínico)

Através da voltametria cíclica foi possível evidenciar duas regiões lineares, para ambos os sistemas, para a faixa de concentração estudada. A Figura 26 ilustra as curvas analíticas mostrando a corrente anódica em função da concentração de isoniazida das duas regiões (A e B) para os sistemas CdNP-3 (I) e CdNP-4 (II). Para o sistema CdNP-3, encontrou-se um limite de detecção de $6,80 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com um desvio padrão de $\pm 3\%$ ($n=3$) e uma sensibilidade amperométrica de $23,96 \text{ mA/mol L}^{-1}$ para a curva A e um limite de detecção de $7,07 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com um desvio padrão de $\pm 2\%$ ($n=3$) e uma sensibilidade amperométrica de $10,83 \text{ mA/mol L}^{-1}$ para a curva B. Já para o sistema CdNP-4 encontrou-se um limite de detecção de $2,18 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com um desvio padrão de $\pm 4\%$ ($n=3$) e uma sensibilidade amperométrica de $17,80 \text{ mA/mol L}^{-1}$ para a curva A e um limite de detecção de $1,16 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ com um desvio padrão de $\pm 2\%$ ($n=3$) e uma sensibilidade amperométrica de $5,79 \text{ mA/mol L}^{-1}$ para a curva B. As Tabelas 16, 17, 18 e 19 listam os principais parâmetros analíticos complementares.

Figura 26 - Curvas analíticas (A e B) obtidas para o eletrodo de pasta de grafite modificado com: CdNP-3 (I) e CdNP-4 (II) (10% (m/m); KNO_3 1,0 mol L^{-1} ; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$)



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Tabela 16 - Principais parâmetros eletroquímicos do eletrodo de pasta de grafite modificada com CdNP-3 para a eletro-oxidação da isoniazida – Curva A

| | |
|---|---|
| Resposta linear no intervalo de concentração | $2,0 \times 10^{-4}$ a $9,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ |
| Equação correspondente | $Y(A) = 1,75 \times 10^2 + 24,0 \times 10^3$ [Isoniazida] |
| Coefficiente de correlação (R) | R= 0,998 |
| Limite de detecção (LD) | $6,80 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ |
| Sensibilidade amperométrica | 23,96 mA/mol L ⁻¹ |

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Tabela 17 - Principais parâmetros eletroquímicos do eletrodo de pasta de grafite modificada com CdNP-3 para a eletro-oxidação da isoniazida – Curva B

| | |
|---|---|
| Resposta linear no intervalo de concentração | $2,0 \times 10^{-3}$ a $9,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ |
| Equação correspondente | $Y(A) = 2,07 \times 10^2 + 11,0 \times 10^3$ [Isoniazida] |
| Coefficiente de correlação (R) | R= 0,995 |
| Limite de detecção (LD) | $7,07 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ |
| Sensibilidade amperométrica | 10,83 mA/mol L ⁻¹ |

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Tabela 18 - Principais parâmetros eletroquímicos do eletrodo de pasta de grafite modificada com CdNP-4 para a eletro-oxidação do isoniazida – Curva A

| | |
|---|---|
| Resposta linear no intervalo de concentração | $7,0 \times 10^{-4}$ a $3,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ |
| Equação correspondente | $Y(A) = 3,26 \times 10^2 + 18,0 \times 10^3$ [Isoniazida] |
| Coefficiente de correlação (R) | R= 0,998 |
| Limite de detecção (LD) | $2,18 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ |
| Sensibilidade amperométrica | 17,80 mA/mol L ⁻¹ |

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Tabela 19 - Principais parâmetros eletroquímicos do eletrodo de pasta de grafite modificada com CdNP-4 para a eletro-oxidação do isoniazida – Curva B

| | |
|---|---|
| Resposta linear no intervalo de concentração | $5,0 \times 10^{-3}$ a $2,0 \times 10^{-2}$ mol L ⁻¹ |
| Equação correspondente | $Y(A) = 3,55 \times 10^2 + 58,0 \times 10^3$ [Isoniazida] |
| Coefficiente de correlação (R) | R= 0,998 |
| Limite de detecção (LD) | $1,16 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ |
| Sensibilidade amperométrica | 5,79 mA/mol L ⁻¹ |

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nos estudos de caracterização permitiram concluir que a síntese das partículas de pentacianonitrosilferrato (III) de cádmio foi realizada com sucesso.

Através das caracterizações efetuadas observou-se que a formamida tem um papel importante no controle da morfologia, nas características da superfície e nas propriedades eletrônicas e vibracionais das partículas formadas.

Os eletrodos de pasta de grafite modificados com as partículas supracitadas apresentaram uma boa estabilidade eletroquímica e uma excelente reprodutibilidade. O comportamento voltamétrico das partículas de CdNP nas proporções de água e formamida estudadas apresentaram um par redox bem definido com $E^{\theta'} = 0,63 \pm 0,02$ V (10% (m/m); KNO_3 1,0 mol L^{-1} ; $v = 20$ mV s^{-1}), atribuídos ao processo $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}/\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{NO}$ em presença de Cd^{2+} .

Dos quatro sistemas estudados, apenas dois foram sensíveis a concentrações de isoniazida, a saber o CdNP-3 e CdNP-4. Ambos os sistemas apresentaram duas regiões lineares de concentrações com limites de detecção de $6,80 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} e $7,07 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} , e $2,18 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} e $1,16 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} para os sistemas CdNP-3 e CdNP-4, respectivamente. Para o sistema CdNP-3 observou-se uma sensibilidade amperométrica de 23,96 mA mol L^{-1} e 10,83 mA mol L^{-1} , já para CdNP-4 observou-se uma sensibilidade amperométrica de 17,80 mA mol L^{-1} e 5,79 mA mol L^{-1} para cada região linear.

As partículas de CdNP poderão ser testadas para outros tipos de aplicações analíticas que são dependentes da área e morfologia, porém os eletrodos de pasta de grafite modificado com as partículas CdNP em determinadas proporções de água e formamida são potenciais candidatos na confecção de sensores eletroquímicos para determinação de isoniazida em amostras reais.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ARTS, J. H.; et al. A critical evaluation of existing concepts for the group nanomaterials. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, Maryland Heights, v. 70, n. 2, p. 492–506, 2014.
- 2 GUTERRES, S. S.; POHLMANN, A. R. Relatório de Acompanhamento Setorial Nanotecnologia na área da saúde: mercado, segurança e regulação. Disponível em: <https://www3.eco.unicamp.br/neit/images/stories/Setoriais_fase_II/relatorio-nanotecnologia.pdf> Acesso em: 31 out. 2017.
- 3 ISO/TS 80004-1 (2015). Nanotechnologies-Vocabulary-Part 1: Core Terms. Geneva: International Organization for Standardization.
- 4 EU (2011). Commission Recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial (2011/696/EU). O. J. L 275, p. 38–40.
- 5 CRISTINA, B.; PACHECO, I.; ROBBIE, K. Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity. **Biointerphases**, Heidelberg, v. 2, n. 4, p. MR17-MR172, 2007.
- 6 PULIT-PROCIAK, J.; BANACH, M. Silver nanoparticles – a material of the future...?. **Open Chemistry Journal**, v.14, p.76-91, 2016.
- 7 VANCE, M. E. et al. Nanotechnology in the real world: redeveloping the nanomaterial consumer products inventory. **Beilstein journal od nanotechnology**, v. 6, p. 1769–1780, 2015.
- 8 SANTOS, V. S. dos. et al. Voltammetric Behavior of Zinc Hexacyanoferrate (III) Nanoparticles and Their Application in the Detection of N - Acetylcysteine. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 12, p. 7142-7153, 2017.
- 9 CARMO, D. R. do; et al. Solvent mixture effect in the zinc hexacyanoferrate (III) nanoparticles: Synthesis, characterization and voltammetric application. **Materials Research Bulletin**, v. 84, p. 370-377, 2016.
- 10 CALDERÓN-JIMÉNEZ, B. et al. Silver nanoparticles: technological advances, societal impacts, and metrological challenges. **Frontiers in Chemistry**, v. 5, 2017.
- 11 FRIZZO, M. S. **Encapsulação de nanopartículas de óxido de zinco via polimerização em miniemulsão para aplicação em protetores solares**. 2016. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.
- 12 AGAM, M. A.; GUO, Q. Electron beam modification of polymer nanospheres. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Valencia, v. 10, n. 7, p. 3615-3619, 2007.
- 13 SUN, C.; LEE, J. S. H.; ZHANG, M. Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, p. 1252–1265, 2008.
- 14 BAHRAMI, B. et al. Nanoparticles and targeted drug delivery in cancer therapy. **Immunology Letters**, v. 190, p. 64-83, 2017.

- 15 JASSAL, V.; SHANKER, U.; SHANKAR, S. Synthesis, characterization and applications of nano-structured metal hexacyanoferrates: a review. **Environmental analytical chemistry**, India, v. 2, n. 2, p. 128, 2015.
- 16 DEVARAMANI, S.; MALINGAPPA, P. Synthesis and characterization of cobalt nitroprusside nano particles: Application to sulfite sensing in food and water samples. **Electrochimica Acta**, India, v. 85, p. 579-587, 2012.
- 17 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.
- 18 NIE, M., SUN, K., MENG, D. D. Formation of metal nanoparticles by short-distance sputter deposition in a reactive ion etching chamber. **Journal of Applied Physics**, College Park, v. 106, n. 5, p. 054314.1-054314.5, 2009.
- 19 DADGOSTAR, N.; FERDOUS, S.; HENNEKE, D. Colloidal synthesis of copper nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 64, n. 1, p. 45-48, 2010.
- 20 ZHANG, X. et al. Preparation of Pt-Ru-Ni ternary nanoparticles by microemulsion and electrocatalytic activity for methanol oxidation. **Materials Research Bulletin**, Oxford, v. 42, n. 1153, p. 327-333, 2007.
- 21 LIU, W. L. et al. Synthesis and structure of bismuth titanate nanopowders prepared by metalorganic decomposition method. **Journal of Materials Science**, Secaucus, v. 40, n. 7, p. 1827-1829, 2005.
- 22 COUTO, G. G. **Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de grafite**. 2006. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.
- 23 YASSIN, A.; JEILANI, et al. Free radical routes for prebiotic formation of DNA nucleobases from formamide. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v.15, n. 48, p. 21084-21093, 2013.
- 24 WYSARD, J. S.; et al. **Estudo teórico do complexo [Al(formamida)₅]³⁺**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.
- 25 DELONGCHAMP, D. M.; HAMMOND, P. T. High-contrast electrochromism and controllable dissolution of assembled Prussian blue/polymer nanocomposites. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v. 14, n. 3, p. 224-232, 2004.
- 26 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.
- 27 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.
- 28 GOFFER, Z. **Archaeological chemistry: a sourcebook on the applications of chemistry to archaeology**. New York: Wiley, p. 376, 1980.
- 29 CALLISTER, W. D. **Ciências e engenharia de materiais: uma introdução**. São Paulo: LTC, 705 p., 2008.

- 30 MATSUMOTO, F. M.; TEMPERINI, M. L. A.; TOMA, H. E. Electrochemical and spectroscopic investigation of prussian blue modified electrodes containing isonicotinamide. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 38, p. 385-39, 1994.
- 31 MORTIMER, R. J. Electrochromic materials. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 26, p. 147-156, 1997.
- 32 MATTOS, I. L.; GORTON, L. Filmes de metal-hexacianoferrato: uma ferramenta em química analítica. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, p. 200, 2001.
- 33 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.
- 34 CARMO, D. R. do; SILVA, R. M. da; STRADIOTTO, N. R. Electrochemical behaviour of copper nitroprusside generated in situ onto the graphite paste electrode surface, and its application in determination of n-acetylcysteine. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 23, n. 4, p. 457-470, 2005.
- 35 SANTOS, L. C. **Caracterização das reações do nitroprussiato de sódio com tíóis e oxihemoglobina**. 2003. 85 f. Tese (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- 36 IHA, N. Y. M. **Reatividade de ligantes na química dos cianoferratos**. 1981. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1981.
- 37 ABSALAN, G. et al. Efficient electrocatalytic oxidation and determination of isoniazid on carbon ionic liquid electrode modified with electrodeposited palladium nanoparticles. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Iran, v. 761, p. 1-7, 2016.
- 38 HU, Y. Q. et al. Isoniazid derivatives and their anti-tubercular activity. **European Journal of Medicinal Chemistry**, China, v. 133, p. 255-267, 2017.
- 39 YAN, H. et al. Simultaneous electroanalysis of isoniazid and uric acid at poly(sulfosalicylic acid)/electroreduced carboxylated graphenemodified glassy carbon electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, China, v. 207, p. 167-176, 2015.
- 40 BENETTON, S. A.; KEDOR-HACKMANN, E. R. M.; SANTORO M. I. R. M.; BORGES, V. M. Visible spectrophotometric and first-derivative UV spectrophotometric determination of rifampicin and isoniazid in pharmaceutical preparations, *Talanta*, v. 47, p. 639–643, 1998.
- 41 EL-KOMMOS, M.E.; YANNI, A. S. Spectrophotometric determination of isoniazid using 6,7-dichloroquinoline-5,8-dione, **Analyst**, v. 113, p. 1091–1095, 1988.
- 42 FANG, P. F.; et al. Simultaneous determination of isoniazid, rifampicin, levofloxacin in mouse tissues and plasma by high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry, **Journal of Chromatography B**, v. 878, p. 2286–2291, 2010.
- 43 MOUSSA, L. A. T.; et al. Therapeutic isoniazid monitoring using a simple high-performance liquid chromatographic method with ultraviolet detection, **Journal of Chromatography B**, v. 766, p. 181–187, 2002.

- 44 KARLAGANIS, G.; PERETTI, E.; LAUTERBURG, B. H. Analysis of isoniazid, acetylhydrazine and [15N2] acetylhydrazine in serum by capillary gas chromatography-ammonia chemical ionization mass spectrometry, **Journal of Chromatography B**, v. 420, p. 171–177, 1987.
- 45 MAJIDI, M. R.; JOUYBAN, A.; ASADPOUR-ZEYNALI, K. Voltammetric behavior and determination of isoniazid in pharmaceuticals by using overoxidized polypyrrole glassy carbon modified electrode, **Journal of Electroanal. Chem.** v. 589, p. 32–37, 2006.
- 46 BERGAMINI, M. F.; SANTOS, D. P.; ZANONI, M. V. B. Determination of isoniazid in human urine using screen-printed carbon electrode modified with poly-L-histidine, **Bioelectrochemistry**, v. 77, p. 133–138, 2010.
- 47 AZAD, U. P.; PRAJAPATI, N.; GANESAN V. Selective determination of isoniazid using bentonite clay modified electrodes, **Bioelectrochemistry**, v. 101, p. 120–125, 2015.
- 48 OLIVEIRA, P. R. de; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. Flow injection amperometric determination of isoniazid using a screen-printed carbon electrode modified with silver hexacyanoferrates nanoparticles, **Sensors Actuators B**, v. 171, p. 795–802, 2012.
- 49 YAN, X.; BO, X.; GUO, L.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H.; BERGAMINI M. F. Electrochemical behaviors and determination of isoniazid at ordered mesoporous carbon modified electrode, **Sensors Actuators B**, v. 155, p. 837–842, 2011.
- 50 SI, X.; JIANG L.; WANG, X.; DING, Y.; LUO, L. Determination of isoniazid content via cysteic acid/grapheme modified glassy carbon electrode, **Analytical Methods**, v. 7, p. 793–798, 2015.
- 51 MOSES, P. R.; WIER, L.; MURRAY, R. W. Chemically modified tin oxide electrode. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 47, n. 12, p. 1882, 1975.
- 52 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.
- 53 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.
- 54 STRADIOTTO, N. R.; YAMANAKA, H.; ZANONI, M. V. B. Electrochemical sensors: A powerful tool in analytical chemistry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 14, n. 2, p. 159-173, 2003.
- 55 FILHO, N. L. D. et al. Voltammetry of Mercury(II) Based on an Organo-Clay Modified Graphite Electrode. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 26, p. 163-179, 2008.
- 56 CUMBA, L.R.; BICALHO, U. de O.; CARMO, D. R. do. Preparation and voltammetric studies of titanium (iv) phosphate modified with silver hexacyanoferrate to a voltammetric determination of L-Cysteine. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 4465-4478, 2012.
- 57 SCHOLZ, F. **Electroanalytical Methods: guide to experiments and applications**. New York: Springer, 2002.
- 58 CUMBA, L.R.; BICALHO, U. de O.; CARMO, D. R. do. Voltammetric studies of cobalt hexacyanoferrate formed on the titanium (IV) phosphate surface and its application to the

determination of sulfite. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 2123-2135, 2012.

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

60 MARTINS, P. R. et al. Influence of cobalt content on nanostructured alpha-phase-nickelhydroxide modified electrodes for electrocatalytic oxidation of isoniazid. **Sensors and actuators b: chemical**, São Paulo, n. 192, p. 601-606, 2014.

61 OLIVEIRA, P. R. de et al. Flow injection amperometric determination of isoniazid using a screen-printed carbon electrode modified with silver hexacyanoferrates nanoparticles. **Sensors and actuators b: chemical**, Curitiba, v. 171, n. 172, p. 795-802, 2012.

62 FERREIRA, F. de P. **Desenvolvimento de genossensor eletroquímico para diagnóstico de meningite pneumocócica**. 2017. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

63 JUSTINO, C. I.; SANTOS, T. A. R.; DUARTE, A. C. Biossensores com nanotubos de carbono para aplicações clínicas: avanços tecnológicos. **Captar – ciência e ambiente para todos**, Portugal, v. 4, n. 1, p. 1-12, 2013.

64 BARD, A. L.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, p. 196. 1980.

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

66 CARMO, D. R. do; FERNANDES, D. S. Hybrid graphene oxide/DAB-Am-16 dendrimer: Preparation, characterization chemical reactivity and their electrocatalytic detection of L-Dopamine. **Solid state sciences**, v. 71, p. 33-41, 2017.

67 BOCKRIS, J. O'M., CONWAY, E. Modern aspect of electrochemistry. London: Butterworths, 1969.

68 GOSSER JUNIOR, D. K. Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms. New York: Wiley-VCH, p.153, 1993.

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

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

71 PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. Introdução à espectroscopia. São Paulo: Cengage Learning, 2012.

72 LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para Interpretação de Espectros de Substâncias Orgânicas na Região do Infravermelho. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 4, p. 670- 673, 2004.

73 EWING, G. W. **Métodos instrumentais de análise química**. São Paulo: Edgard Blucher, 1972.

- 74 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. New York: John Wiley & Sons, 2005.
- 75 VOGEL, A. I. **Análise química quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 512 p., 2005.
- 76 LOBO, O. et al. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, São José dos Campos, v. 24, n. 2, p. 98-103, 2005.
- 77 FARIA, D. L. A.; MASSABNI, A. C. **Entenda o que é espectroscopia Raman**. Disponível em: <http://crq4.org.br/sms/files/file/Espectroscopia_Raman_4.pdf>. Acesso em 09/01/2018.
- 78 BUMBRAH, G. S.; SHARMA, R. M. Raman spectroscopy-Basic Principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse. **Egyptian Journal of Forensic Sciences**, v. 6, n. 3, p. 209-215, 2016.
- 79 BAIN, G. **Integrating sphere diffuse reflectance technology for use with UV-visible spectrophotometry**. Madsin: Thermo Fisher Scientific, 2007.
- 80 KLUNG, P. H.; ALEXANDER, E. L. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. 2. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 1974.
- 81 DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras – materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, p. 11, 2007.
- 82 MURRIETA-PAZOS, I. et al. Interest of energy dispersive X-ray microanalysis to characterize the surface composition of milk powder particles original. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, France, v. 111, n. 8, p. 242-251, 2013.
- 83 GUPTA, V. K; JAIN, R.; RADHAPYARI, K.; JADON, N.; AGARWAL, S. Voltammetric techniques for the assay of pharmaceuticals: a review *Analytical Biochemistry*, Philadelphia, v. 408, n. 15, p. 179-196, 2011.
- 84 BRETT, A. M. O.; Brett, C. M. A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Oxford University Press, Oxford, v. 5, p. 236-244, 416-418, 1996.
- 85 TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica**. 2. ed. São Paulo: Ed. da Universidade de São Paulo, p. 220, 2005.
- 86 WANG, J. *Analytical electrochemistry*. New York: John Wiley and Sons, 2006.
- 87 GOSSER, D. K. **Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms**. New York: Wiley-VCH, 1993.
- 88 BROWNSON, D. A. C.; KAMPOURIS, D. K.; BANKS, C. E. Graphene electrochemistry: fundamental concepts through to prominent applications. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 21, p. 6944-6976, 2012.

- 89 SILVA, M. F. C. G. da. **Voltametria Cíclica** “Aplicações ao estudo de mecanismos de reações induzidas por transferência eletrônica”. **Sociedade Portuguesa de Química**, n. 70, p. 20-26, 1998.
- 90 GÓMEZ, A. REGUERA, B. E. CRANSWICK, L.M.D. The structure of two orthorhombic nitroprussides: $\text{Cd}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Polyhedron**, Cuba, n. 20, p. 165-170, 2001.
- 91 GHALSASI, P. P.; GHALSASI, P. S.; MUTHU, D. V. S. Back-bonding signature with high pressure: raman studies on silver nitroprusside. **Inorganic Chemistry**, India, v. 56, n. 16, p. 9669-9675, 2017.
- 92 OSIRY, H. et al. Mercury (I) nitroprusside: A 2D structure supported on homometallic interactions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 221, p. 79-84, 2015.
- 93 RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, J.; REGUERA, L.; LEMUS-SANTANA, A. A.; REGUERA, E. Silver nitroprusside: Atypical coordination within the metal nitroprussides series. **Inorganica Chimica Acta**, v. 48, p. 51-56, 2015.
- 94 BENAVENTE, A. et al. Crystal and anion structure, TGA, DTA, and infrared and Raman spectra of manganese (II) nitroprusside dihydrate, $\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Journal of Chemical Crystallography**, v. 27, n. 6, p. 343–352, 1997.
- 95 REGUERA, E.; MARÍN, E.; CALDERÓN, A.; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, J. Photo-induced charge transfer in Prussian blue analogues as detected by photoacoustic spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 68, p. 191-197, 2007.
- 96 MANOHARAN, P. T.; GRAY, H. B. Electronic structure of nitroprusside ion. **Journal of the American Chemical Society**, New York, v. 87, n. 15, p. 3340-3348, 1965.
- 97 JAYASRI, D; NARAYANAN, S. S. Electrocatalytic oxidation and amperometric determination of BHA at graphite–wax composite electrode with silver hexacyanoferrate as electrocatalyst. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Amsterdam, v. 119, n. 1, p. 135–142, 2006.
- 98 ABBASPOUR, A.; GHAFFARINEJAD, A. Electrocatalytic oxidation of L-cysteine with a stable copper-cobalt hexacyanoferrate electrochemically modified carbon paste electrode. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 53, n. 22, p. 6643-6650, 2008.
- 99 CARMO, D. R.; SILVA, R. M.; STRADIOTTO, N. R. Estudo eletroquímico de $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ em eletrodo de pasta de grafite. **Eclética Química**, Araraquara, v. 27, p. 197-210, 2002.
- 100 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. New York: John Wiley & Sons, 864 p., 2001.
- 101 CARMO, D. R.; SILVA, R. M.; STRADIOTTO, N. R. Electrocatalysis and Determination of Ascorbic Acid Through Graphite Paste Electrode Modified With Iron Nitroprusside. **Portugaliae Electrochimica Acta**, Araraquara, v. 22, p. 71-79, 2004.