

Luiz Fernando da Silva

Preparação, Caracterização e Aplicação de Carbono Polimérico
Vítreo em Sensores Eletroquímicos.

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Doutor em
Química.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto

Co-orientador: Prof. Dr. Herenilton Paulino Oliveira

Araraquara

2007

Dados Curriculares

Luiz Fernando da Silva

1. DADOS PESSOAIS

1.1. Nascimento: 20 de julho de 1970.

1.2. Nacionalidade: Brasileiro.

1.3. Naturalidade: Ribeirão Preto.

1.4. Estado civil: Solteiro.

1.5. Filiação: Mãe: Nadia Cagnolati da Silva

Pai: Mario da Silva

1.6. Profissão: Químico

1.7. Documento de Identidade: RG 19.353.892-1

1.8. Endereço: Rua Mato Grosso, 326, bairro Ipiranga – Ribeirão Preto, CEP: 14055-560

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1. Bacharel / Licenciado em Química

Curso de Bacharelado, concluído em 1998, no Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto / USP.

Curso de Licenciatura, concluído em 1998, no Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto / USP.

Curso de Bacharelado com Atribuição Tecnológica, concluído em 1998, no Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto /USP.

2.2. Mestre em Ciências

Programa de Pós-Graduação em Ciências, Área de Concentração Química, concluído em 2002, no Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto /USP.

2.3. Doutorado em Química

Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração Analítica, em andamento, no Instituto de Química de Araraquara / UNESP.

3. TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS

Da SILVA, L. F.; PROFETI, L.; STRADIOTTO, N. R.; OLIVEIRA, H. P. Immobilization and electrochemical properties of anionic complexes on a V_2O_5 /surfactant nanocomposite. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Oxford, v. 298, n. 2-3, p. 213 - 218, Mar. 2002.

Da SILVA, L. F.; TRONTO, J.; OLIVEIRA, H.P.; VALIM, J. B. Intercalation and electrochemical studies of nitroprusside anion into Zn-Al layered double hydroxide. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, Rotterdam, v. 46, n. 3-4, p. 187 - 193, Aug. 2003.

Este projeto foi desenvolvido graças ao apoio
financeiro da CAPES

A Márcia esposa, amiga e amante, companheira em todos os momentos, provando que o verdadeiro amor está acima de qualquer simbologia hipócrita.

A minha mãe a primeira em tudo. Saudade de sua alegria, confiança e força.

*Quanto mais intermediários procuramos e ouvimos,
mais distantes ficamos do verdadeiro Deus.*

Agradecimentos

Ao Instituto de Química da UNESP – Campus Araraquara.

Ao Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP.

Ao Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto, por ter acreditado no projeto e na minha capacidade para realizá-lo.

Ao Prof. Dr. Herenilton Paulino Oliveira, pela orientação e amizade.

Aos membros da banca examinadora por suas sugestões e críticas.

Ao Josimar pelo auxílio nas análises de CLAE.

Às funcionárias da seção de pós-graduação, que sempre foram prestativas e pacientes.

Aos componentes do grupo de eletroanalítica, em especial ao André, Márcio e Regina.

Aos amigos do laboratório de Ribeirão Preto: Aline, Elaine, Elidia, Glauciane, João Paulo, Mariza, Thiago e Bugre. Pelo bom ambiente de trabalho, amizade e divergências construtivas.

Aos amigos e companheiros de mesa redonda: “Lord” Fabiano, Márcio “O Príncipe” e Zé Francisco “garoto Juca”. Quase solucionamos os problemas da política e do futebol.

Aos velhos amigos, que também estão ficando velhos: Alessandro, Jordan, Clauton, Marcelo e Márcio, que sempre participam dos bons e maus momentos da vida. É claro, não se pode esquecer das respectivas esposas: Ana Maria, Pollyana, ..???.., Valéria e Carla.

Aos amigos Greg e Mariana, pela amizade e incentivo.

“...Mas a viagem continua, e o final ainda não está à vista. Segundo o velho ditado, é melhor viajar com esperança do que chegar. Nossa busca de descobertas alimenta nossa criatividade em todos os campos, não apenas na ciência. Se chegássemos ao fim da linha, o espírito humano definharia e morreria. Mas não creio que um dia sossegaremos: aumentaremos em complexidade, se não em profundidade, e seremos sempre o centro de um horizonte de possibilidades em expansão...”

Stephen Hawking

Pearl Jam - Do the Evolution

*“Eu estou à frente, eu sou o homem.
Eu sou o primeiro mamífero a vestir calças,
Eu estou em paz com minha cobiça
Eu posso matar, pois em Deus eu confio,
Isto é evolução, baby*

*Eu sou uma besta, eu sou o homem.
Tinha ações no dia em que a Bolsa quebrou,
Livre, eu sou um caminhão!
Todas as colinas onduladas eu irei aplinar,
É um comportamento em rebanho
Isto é evolução, baby,*

*Admire-me, admire minha casa!
Admire meu filho, ele é meu clone.
Esta terra é minha, esta terra é livre!
Eu farei o que quiser, mesmo que irresponsavelmente:
Isto é evolução, baby,*

*Eu sou um ladrão, eu sou um mentiroso.
Aqui é minha igreja,
Eu canto no coro:
Aleluia, aleluia!*

*Admire-me, admire minha casa!
Admire minha canção, admire minhas roupas!
Pois nós conhecemos o apetite para um banquete noturno,
A esses índios ignorantes não devo nada,
Nada, Por quê?
Porque: isto é evolução, baby!*

*Eu estou à frente, eu sou desenvolvido.
Eu sou o primeiro mamífero a fazer planos
Eu rastejei na terra, agora vôo pelos céus!
2010 veja pegando fogo!
Isto é evolução, baby
Faça a evolução
Vamos, vamos, vamos...”*

Eddie Vedder

Resumo

A rota sintética do carbono vítreo é bem conhecida, da mesma forma, são notórias suas propriedades estruturais e condutoras, como também as aplicações deste material, principalmente em eletroquímica. Todavia, existe uma classe de materiais com base em carbono, que possui propriedades similares as do carbono vítreo, mas ainda são pouco destacados na pesquisa acadêmica. Estes materiais são obtidos a partir da pirólise de resinas poliméricas como as fenólicas, furfurílica e poliacrilato, e que apresentam condutividade elétrica e térmica e boa resistência mecânica. Entretanto, por serem tratados a temperaturas (até 1200°C), inferiores a de produção do carbono vítreo podem possuir “falhas” na sua estrutura, que podem causar variações previsíveis ou não, em seu comportamento eletroquímico, como menor condutividade ou maior afinidade com determinadas moléculas. Pertencendo a esta classe se encontra o carbono polimérico vítreo (CPV) material similar ao carbono vítreo comercial, mas que em sua estrutura ainda conserva características do precursor, como grupos funcionais hidroxílicos e carboxílicos. Dessa forma, este trabalho apresenta a obtenção do CPV a partir de uma resina fenólica comercial, estuda suas propriedades estruturais e eletroquímicas, sendo que para isso foi desenvolvido o processo de síntese, foram efetuados experimentos de caracterização com técnicas de análise termogravimétrica com análise térmica diferencial, difração de raios-X, infravermelho com transformada de Fourier, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. O comportamento eletroquímico, utilizando o sistema ferricianeto/ferrocianeto, é similar ao obtido com eletrodo comercial de carbono vítreo e platina. O material possui estabilidade térmica em atmosfera oxidante até o limite de temperatura de 600°C. Já em atmosfera inerte apresenta pouca perda de massa até 1050°C.

Posteriormente, avaliou-se a aplicação do material obtido em eletroanalítica, sendo obtido sucesso no desenvolvimento de sensor eletroquímico para a quantificação de ácido caféico em amostra de vinho tinto, utilizando as técnicas de voltametria cíclica, de pulso diferencial e onda quadrada. Além disso, foi investigada a introdução de compostos na resina durante a síntese do CPV, para a produção de materiais com diferentes valores de área específica, fato que abre a perspectiva para o desenvolvimento de novos materiais baseados em carbono e suas possíveis aplicações.

Abstract

The synthetic route to obtain glassy carbon is well known, as well as its structural and conductive properties and its use in electrochemistry. However, there is a class of based carbon material which possesses similar properties to glassy carbon, but with a lack of interest in academic community. These materials are produced from pyrolysis of either phenolic or furfurylic resin, named glassy polymeric carbon, and they present thermal stability, robustness, mechanical strength, electrical conductivity and large potential range. Notwithstanding these characteristics, as these carbon based materials is prepared at low temperature (approximately 1200 °C) some kilning faults can be arisen leading to predictable changes in electrochemical behavior. In addition, after the preparation, glassy polymeric carbon maintains functional groups such as carboxyl and hydroxyl. In this context, the present work describes the synthesis of glassy carbon from commercial phenolic resin, structural characterization, and the application as working electrode and the potential use as support to chemically modified electrodes. The electrochemical behavior by using hexacyanoferrate system is quite similar to glassy carbon and platinum commercial electrodes. Moreover, the obtained carbon material is thermally stable under air atmosphere up to 600 °C and decomposes slightly up to 1050 °C under inert condition. Afterwards, the glassy polymeric electrode was found to be a useful tool for electroanalytical purposes. In particularly, it was developed a electrochemical sensor to caffeic acid in complex matrix such as red wine by applying voltammetric techniques (cyclic voltammetry, square wave and differential pulse voltammetry). Furthermore, it was investigated the effect of metallic ion doping and surfactant molecules during the synthesis on the properties of the glassy polymeric carbon. In fact, these set of experiments were profitable because it indicates new possibilities to modify the properties as well as explore new applications by the use of fast, simple and low cost method.

Índice de Figuras

Figura 1.1: Ligação covalente de enzimas em eletrodos de carbono por acoplamento com grupos carboxílicos ¹² .	2
Figura 1.2: Planos grafíticos (A); Empilhamento ABA na estrutura da grafita, onde La é tamanho do cristalito intralamelar e Lc é o tamanho do cristalito interlamelar.	4
Figura 1.3: Modelos para a estrutura do carbono vítreo: Jenkins e Kawamura ²⁰ (A); Shiraishi ²⁴ (B).	5
Figura 1.4: Processo de produção do carbono vítreo a partir de precursor polimérico e fluxo de N ₂ .	7
Figura 1.5: Variação de temperatura (programa) utilizado no tratamento térmico da resina fenólica.	11
Figura 1.7: Curvas da análise termogravimétrica da resina Cascofen em atmosfera: A) nitrogênio; B) ar sintético.	17
Figura 1.8: a) Molde utilizado; b) Resina pré-polimerizada; c) Resina tratada até 600°C; d) Resina tratada até 1050°C; e) Eletrodo confeccionado com CPV.	19
Figura 1.10: Imagem da superfície do CPV polido, ampliação: a) zero; b) 1.000; c) 10.000; d) 50.000 vezes.	23
Figura 1.11: Imagem MEV da superfície do CPV trincado, ampliação: a) 150; b) 2.000; c) 10.000; d) 50.000 vezes	24
Figura 1.12: Curvas de Análise Termogravimétrica do CPV em atmosfera de (a) nitrogênio, (b) ar sintético.	25
Figura 1.13: Voltamogramas cíclicos do CPV em solução 0,004 mol L ⁻¹ de K ₃ [Fe(CN) ₆] e 1,0 mol L ⁻¹ de KCl $v = 20$ (a), 50 (b), 100 (c) e 200 mV s ⁻¹ (d).	26
Figura 1.14: Voltamogramas cíclicos do CPV em H ₂ SO ₄ 0,50 mol L ⁻¹ : a) 1º ciclo; b) 15º ciclo com $v = 100$ mV s ⁻¹	27
Figura 1.15: Gráfico de Nyquist para o eletrodo de CPV em KCl 0,10 mol L ⁻¹ a: (■) - 1,0 V; (△) 0,0 V; e (●) 1,0V.	29

- Figura 1.16:** Gráfico de Nyquist para o eletrodo de Carbono Vítreo Methrom em KCl 0,10 mol L⁻¹ a: (■) -1,0 V; (△) 0,0 V; e (●) 1,0V. 29
- Figura 1.17:** Circuito de Randles, onde: Rs: resistência da solução; Cdl: capacitância da dupla camada; Rct: resistência de transferência de carga; Rp: resistência de polarização; W: elemento difusional. 30
- Figura 1.18:** Gráfico de Mott-Schottky para o eletrodo de: (●) CPV; (▲) carbono vítreo comercial. 30
- Figura 1.19:** Voltamogramas cíclicos do CPV polido em solução 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ durante 30 ciclos a $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. 31
- Figura 1.20:** CPV ativado em 90s a 2,25V vs ECS, 60 ciclos em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. 32
- Figura 1.21** Intensidades de ondas voltamétricas obtidas com diferentes valores de tempo e potencial de polarização. 33
- Figura 1.22:** Superfície do eletrodo de CPV após 90s a 2,25 V, ampliação: A) 10.000; B) 50.000 vezes. 33
- Figura 1.23:** Superfície do eletrodo de CPV com descolamento de camada, ampliação: A) 1.000; B) 5.000; C) 50.000 (abaixo descolamento); D) 50.000 vezes (descolamento). 34
- Figura 1.24:** Voltamograma cíclico do eletrodo de CPV previamente ativado em H₂SO₄ em solução $1,20 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de ferroceno em acetonitrila com 0,5 mol L⁻¹ de LiClO₄ ($\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$). 36
- Figura 1.25:** (A) Eletrodo de CPV ativado, 50 ciclos em solução $1,18 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido caféico em tampão acetato pH = 3,5; (B) Eletrodo de CPV modificado, 50 ciclos em tampão acetato pH = 3,5; (C) Eletrodo de CPV ativado, 50 ciclos em tampão acetato pH = 3,5. Todos com $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. 37
- Figura 1.26:** a) Eletrodo de pasta de CPV com ferroceno; b) Eletrodo de CPV em solução ferroceno $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; ambos em solução 0,10 mol L⁻¹ LiClO₄ em acetonitrila ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). 38
- Figura 1.27:** Eletrodo de pasta de CPV composição C (item 1.2.4.2), utilizando óleo mineral, 10 ciclos em solução de 0,10 mol L⁻¹ LiClO₄ em acetonitrila. 39
- Figura 1.28:** Eletrodo de pasta de CPV composição C (item 1.2.4.2), utilizando

parafina, 10 ciclos em solução de $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ em acetonitrila.	40
Figura 1.29: Difrátogramas de raios X do CPV em pó (a); CPV em pó tratado com H_2O_2 (b).	41
Figura 1.30: Eletrodo de pasta de CPV composição C (item 1.2.4.2), utilizando parafina, 10 ciclos em solução de $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ em acetonitrila.	42
Figura 2.1: Quantidade de publicações com ácido cafêico por ano, período de 1968 até março de 2007 (palavras chave: caffeic acid).	45
Figura 2.2: Estrutura do ácido cafêico.	45
Figura 2.3: Mecanismo de oxidação do ácido cafêico ⁸¹ .	46
Figura 2.4: Processo redox do ácido cafêico em: a) $\text{pH} = 3,5$; b) $\text{pH} = 8,5$; segundo Giacomelli et al. ⁸³ .	47
Figura 2.5: Relação entre i_p e velocidade de varredura para o eletrodo de CPV modificado por ácido cafêico, em tampão acetato $\text{pH} = 3,5$.	54
Figura 2.6: Curva analítica para ácido cafêico e voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado por ácido cafêico em concentrações: a) $1,20 \times 10^{-5}$; b) $5,90 \times 10^{-5}$; c) $1,12 \times 10^{-4}$; d) $5,80 \times 10^{-4}$; e) $1,18 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.	55
Figura 2.7: Voltamogramas cíclicos do eletrodo CPV-TE em tampão acetato, após 50 ciclos em: a) Solução $1,12 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido ascórbico em tampão fosfato $\text{pH} = 7,0$; b) Solução $1,18 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Hcaf e $1,12 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido ascórbico em tampão acetato $\text{pH} = 3,5$; c) Solução $1,18 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Hcaf em tampão acetato $\text{pH} = 3,5$.	56
Figura 2.8: Eletrodo de CPV ativado, em tampão acetato, após 50 ciclos em vinho tinto $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.	57
Figura 2.9: Intensidade de pico catódico em função do tempo de polarização em solução $1,18 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido cafêico em tampão acetato $\text{pH} = 3,5$.	58
Figura 2.10: Estabilidade do eletrodo modificado pela polarização em solução de Hcaf, durante 10 ciclos em tampão acetato ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).	58
Figura 2.11: Otimização de parâmetros velocidade de varredura e amplitude de modulação para a técnica de voltametria de pulso diferencial.	59

Figura 2.12: Curva analítica para Hcaf utilizando voltametria de pulso diferencial.	60
Figura 2.13: Otimização de parâmetros frequência de modulação e velocidade de varredura para a técnica de voltametria de onda quadrada.	61
Figura 2.14: Curva analítica para Hcaf, empregando voltametria de onda quadrada.	61
Figura 2.15: Voltamogramas obtidos por: A) VPD; B) VOQ, sendo que (a) solução de ácido cafêico $7,60 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e (b) amostra de vinho em tampão acetato pH = 3,5.	63
Figura 2.16: Análise de ácido cafêico em vinho tinto por adição de padrão, utilizando VPD.	63
Figura 2.17: Análise de ácido cafêico em vinho tinto por adição de padrão, utilizando VOQ.	64
Figura 2.18: Curva analítica para ácido cafêico utilizando a técnica de CLAE.	65
Figura 2.19: Eletrodo de CPV-Hcaf, 50 ciclos com $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ em tampão: (a,b) acetato; (c,d) fosfato.	67
Figura 2.20: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de CPV-Hcaf em solução pH: a) 3,5; b) 5,0; c) 7,0; d) 8,5. Variação da i_{pa} com o pH. Recobrimento superficial em função do nº de ciclos.	68
Figura 2.22: Possíveis mecanismos para a adsorção de ácido cafêico na superfície do eletrodo de CPV.	70
Figura 2.23: Voltamogramas cíclicos da adsorção de ácido cafêico em solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (a); Estabilidade do eletrodo modificado (b). Ambos utilizando tampão acetato pH = 3,5 e $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.	71
Figura 3.1: Resina polimerizada utilizando como catalisador: A) Solução $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH; B) Solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de HCL.	77
Figura 3.2: A) Resina polimerizada utilizando NaOH. Com a adição de soluções $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de: B) Cloreto de Antimônio; C) Sulfato Ferroso; D) Cloreto de Lítio.	77
Figura 3.3: Difrátogramas de Raios X em amostras: a)CPV; b)Resina-CTAB; c)Resina-Ferro; d)Resina –Antimônio.	78

Figura 3.4: Imagens de MEV do CPV obtido de Resina-CTAB ampliação de: A) 200; B) 1.000; C) 10.000; D) 50.000 vezes.	79
Figura 3.5: Imagens de SEM do CPV obtido de Resina-Sb ampliação: A) 5.000; B) 10.000; Resina-Fe ampliação: C) 5.000; D) 50.000 vezes.	80
Figura 3.6: Espectro de energia dispersiva de raios X do CPV com antimônio.	81
Figura 3.7: Espectro de energia dispersiva de raios X do CPV com ferro.	81
Figura 3.8: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de CPV com ferro durante 20 ciclos em: A – solução $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 ; B – solução $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de ferricianeto de potássio. Ambas com $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$.	82
Figura 3.9: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de CPV com antimônio durante 20 ciclos em solução $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$.	83
Figura 3.10: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de CPV com CTAB durante 20 ciclos em solução $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$.	83
Figura 3.11: Difrátogramas de raios X do CPV com bagaço de cana (a); CPV (b).	85
Figura 3.12: Curvas de Análise Termogravimétrica: a) CPV; b) CPV com 1,0% bagaço de cana em atmosfera de nitrogênio.	85
Figura 3.13: Imagem da superfície do CPV-Bagaço de cana, ampliação: a) zero; b) 100; c) 3.000; d) 50.000 vezes.	86
Figura 3.14: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de CPV com de bagaço de cana, quinze ciclos em solução de H_2SO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ com $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$. (A) 1 % ; (B) 10 % em massa.	87
Figura 3.15: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de CPV com 1,0 % de bagaço de cana, cinco ciclos em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de ferricianeto de potássio, com $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$.	88
Figura 3.16: a) Espuma utilizada nos ensaios; b) resina polimerizada contendo a espuma; c) material após o TT.	89

Índice de Tabelas

Tabela 1.1: Número de onda dos modos vibracionais à temperatura ambiente com suas atribuições.	20
Tabela 1.2: Parâmetros voltamétricos para o CPV em solução 0,04 mol L ⁻¹ de K ₃ [Fe(CN) ₆] e 1,0 mol L ⁻¹ de KCl.	26
Tabela 1.3: Parâmetros voltamétricos calculados para diferentes eletrodos em solução 0,04 mol L ⁻¹ de K ₃ [Fe(CN) ₆] e 1,0 mol L ⁻¹ de KCl, e $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.	27
Tabela 2.1: Demonstrativo das técnicas utilizadas nas análises de compostos fenólicos em produtos naturais.	48
Tabela 2.4: Parâmetros voltamétricos para o CPV-Hcaf em tampões com diferentes valores de pH.	68

Abreviaturas e Siglas

ATD – Análise térmica diferencial
ATG – Análise termogravimétrica
CCD – Cromatografia em camada delgada
CG – Cromatografia gasosa
CL – Cromatografia líquida
CLAE – Cromatografia líquida de alta eficiência
CPV – Carbono polimérico vítreo
CPV-TE – Carbono polimérico vítreo tratado eletroquimicamente
CTAB – Brometo de cetiltrimetilamônio
DRXP – Difração de raios-X no pó
EC-DE – Eletroforese capilar com detecção eletroquímica
ECS – Eletrodo de calomelano saturado
EDX – Espectrometria de energia dispersiva de raios-X
EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica
EM – Espectrometria de massas
Hcaf – ácido cafêico
IV-TF – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
RMN – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear
TT – Tratamento térmico
VC – Voltametria cíclica
VOQ – voltametria de onda quadrada
VPD – Voltametria de pulso diferencial

Símbolos

Γ – Excesso superficial do eletrodo
 C_{dl} – Capacitância da dupla camada eletroquímica
 d – Espaçamento interlamelar
 E_{pa} – Potencial de pico anódico
 E_{pc} – Potencial de pico catódico
 i_{pa} – Intensidade de pico anódico
 i_{pc} – Intensidade de pico catódico
 L_a – Tamanho do cristalito intralamelar
 L_c – Tamanho do cristalito interlamelar
 R_{ct} – Resistência de transferência de carga
 R_p – Resistência de polarização
 R_s – Resistência da solução
 v – Velocidade de varredura de potencial
 Z' – Impedância real
 $-Z''$ – Impedância imaginária

Sumário

1. Carbono Polimérico Vítreo (CPV)	1
<i>1.1. Eletrodos de Carbono</i>	<i>1</i>
1.1.1. Carbono Vítreo	3
1.1.1.1. Estrutura	4
1.1.1.2. Obtenção	6
1.1.1.3. Classificação do material	9
<i>1.2. Metodologia Experimental</i>	<i>10</i>
1.2.1. Síntese do CPV	10
1.2.2. Caracterização do material	11
1.2.2.1. Propriedades Estruturais	11
1.2.2.2. Propriedades eletroquímicas	11
1.2.3. Ativação da superfície do CPV	12
1.2.4. Estudo da Aplicação do CPV em Eletroanalítica	13
1.2.4.1. Suporte para Imobilização de Espécies Eletroativas	13
1.2.4.2. Eletrodos de Pasta de Carbono	13
1.2.5. Técnicas utilizadas	14
1.2.5.1. Difração de Raios-X no Pó (DRXP)	14
1.2.5.2. Análise Termogravimétrica Acoplada à Análise Térmica Diferencial (ATG/ATD)	14
1.2.5.3. Espectroscopia na Região do Infra-Vermelho por Transformada de Fourier (IV-TF)	14
1.2.5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	15
1.2.5.5. Sistema de Tratamento Térmico	15
1.2.5.6. Voltametria Cíclica (VC)	16
1.2.5.7. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	16
<i>1.3. Resultados e Discussões</i>	<i>17</i>
1.3.1. Síntese do material	17
1.3.2. Caracterização	19
1.3.2.1. Propriedades estruturais	19
1.3.2.1.1. Análises de DRXP e FT-IR	19
1.3.2.1.2. MEV	22
1.3.2.1.3. TGA/TDA	24
1.3.2.2. Propriedades Eletroquímicas	25
1.3.2.2.1. Voltametria Cíclica	25
1.3.2.2.2. EIE	28
1.3.2.3. Ativação da superfície	31
1.3.2.4. Aplicação em Eletroanalítica	35
1.3.2.4.1. Suporte para a adsorção de espécies eletroativas	35

1.3.2.4.2. Aplicação em eletrodos de Pasta de Carbono	38
1.4. Conclusões	43
2. CPV - Sensor para Ácido Cafêico	44
2.1. Ácido Cafêico (<i>Hcaf</i>)	44
2.1.1. A molécula	45
2.1.2. Propriedades eletroquímicas	46
2.1.3. Métodos para identificação e quantificação	47
2.2. Metodologia Experimental	49
2.2.1. Imobilização do ácido cafêico	49
2.2.2. Análises de amostras	50
2.2.3. Técnicas utilizadas	51
2.2.3.1. Voltametria Cíclica (VC)	51
2.2.3.2. Voltametria de Pulso Diferencial (VPD)	51
2.2.3.3. Voltametria de Onda Quadrada (VOQ)	51
2.2.3.4. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	51
2.3. Resultados e Discussões	53
2.3.1. Desenvolvimento dos procedimentos de acumulação em eletrodo de CPV	53
2.3.1.1. VC	53
2.3.1.2. Voltametria de Pulso Diferencial (VPD)	59
2.3.1.3. Voltametria de onda quadrada (VOQ)	60
2.3.1.4. Comparação entre as técnicas eletroquímicas	62
2.3.1.5. Análise de amostra	62
2.3.2. Eletrodo modificado	66
2.3.2.1. Influência do pH	66
2.3.2.2. Mecanismo de adsorção	70
2.4. Conclusões	72
3. CPV Diferenciado	73
3.1. Obtenção	73
3.2. Metodologia Experimental	75
3.2.1. Síntese	75
3.2.1.1. Catalisador.	75
3.2.1.2. Adição de surfactante e metais.	75
3.2.1.3. Adição de Bagaço de cana de açúcar	76
3.2.1.4. Adição de Espuma Comercial	76
3.2.2. Caracterização	76

<i>3.3. Resultados e Discussões</i>	<i>77</i>
3.3.1. Catalisador e adição de metais	77
3.3.1.1. DRXP	78
3.3.1.2. MEV / EDX	79
3.3.1.3. Comportamento Eletroquímico	82
3.3.2. Bagaço de Cana de Açúcar	84
3.3.3. Espuma comercial	88
<i>3.4. Conclusões</i>	<i>90</i>
4. Referências Bibliográficas	91
Apêndice A – Lista de reagentes	99

Prefácio

O desenvolvimento de sensores eletroquímicos na Química Analítica intensificou-se a partir dos anos 90. Conforme dados da ferramenta de busca Web of Science (palavras chave: electrochemical sensor), 97,2 % das 3.545 publicações sobre esse assunto se encontram no período entre 1990 a 2006. A principal motivação são as vantagens que estes dispositivos apresentam como pequena complexidade experimental, aplicação na identificação de diversos analitos (espécie analisada) e baixo custo, quando comparados com sensores ópticos, de massa, e térmicos¹. De forma simplificada, um sensor eletroquímico é composto de três elementos: um receptor que tem a função de associar-se ao analito; um transdutor que transforma o evento de associação receptor–analito num sinal elétrico para leitura; e um suporte, que ancora os componentes do sistema. A sensibilidade será determinada pela capacidade do sistema de monitorar o evento de associação entre o analito e o receptor; e a seletividade será obtida minimizando a possibilidade do receptor agregar com os interferentes presentes na amostra. Este tipo de sistema proporciona dispositivos que podem realizar uma reação seletiva para detectar determinadas espécies através de uma alteração na resposta de corrente ou potencial^{2,3}. Na literatura são encontrados vários artigos de revisão sobre este assunto^{1,4-10}, onde diversos procedimentos para detecção de analitos e reconhecimento molecular têm sido estudados, podendo chamar a atenção para a confecção de ultramicroeletrodos e imobilização de enzimas como modificadores de superfícies eletródicas². Entretanto, a grande maioria dos trabalhos publicados apresenta como suporte materiais clássicos, como eletrodos de platina e carbono vítreo. Somente nos últimos anos estão sendo introduzidos materiais alternativos, como os nanotubos de carbono, para esta finalidade. Todavia, pouco se explora a aplicação de eletrodos de carbono polimérico, obtidos a partir do tratamento térmico de resinas, como suporte para sensores eletroquímicos, manipulando sua síntese para que se obtenham eletrodos com propriedades específicas (área ativa, formato e presença de grupos funcionais) para a confecção de sensores com boa seletividade e sensibilidade, para uma determinada espécie. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo apresentar uma proposta para desenvolver materiais de carbono, que serão utilizados como eletrodos nos estudos de novos sensores eletroquímicos.

1. Carbono Polimérico Vítreo (CPV)

1.1. ELETRODOS DE CARBONO

Os eletrodos de carbono, como grafita e carbono vítreo, são amplamente utilizados no desenvolvimento de sensores, principalmente pela versatilidade que estes apresentam, podendo ser obtidos em diferentes formas e tamanhos, possuir boa condutividade elétrica, e poder sofrer diferentes tipos de tratamento em sua superfície sendo funcionalizados por grupos carboxílicos, carbonílicos, hidroxílicos, etc¹¹⁻¹³. Entre os tratamentos apresentados na literatura para este tipo de superfície, podem ser citados:

Abrasão mecânica: O polimento mecânico com lixas e alumina, que pode promover a exposição de grupos carbonílicos ou hidroxílicos que se encontram entre as camadas do material. Posteriormente, esses grupos podem ser ativados (oxidados) por outros tratamentos^{14,15};

Ativação eletroquímica, pela redução ou oxidação dos grupos funcionais na superfície, através de técnicas como a voltametria cíclica^{15,16};

Ataque por oxidantes fortes, através da imersão do eletrodo por tempo determinado em soluções oxidantes, como peróxido de hidrogênio, promovendo a funcionalização da superfície por grupos carboxílicos¹¹;

Tratamentos térmicos, realizados em fornos com posterior de acondicionamento do material em atmosfera oxidante ou redutora^{17,18}.

Para exemplificar este procedimento, encontra-se na Figura 1.1 uma seqüência de procedimentos para a confecção de um biosensor, a partir de carbono vítreo¹². Neste caso, a pastilha de carbono vítreo é funcionalizada por grupos carboxílicos formados por um

tratamento oxidativo em sua superfície. Posteriormente, esses grupamentos sofrem a ação de tratamento de desidratação, que os converte em ésteres que facilitam a ligação do grupo sensitivo, na subsequente etapa da síntese, que consiste em mergulhar o carbono vítreo funcionalizado numa solução de aminoácido e enzima.

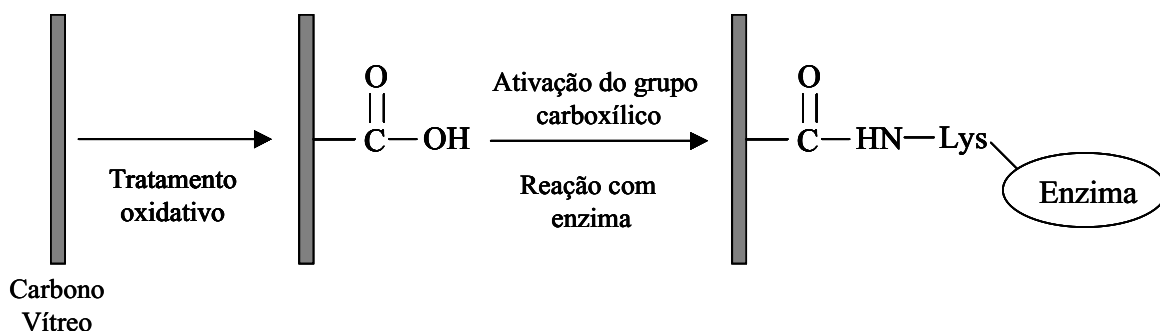


Figura 1.1: Ligação covalente de enzimas em eletrodos de carbono por acoplamento com grupos carboxílicos ¹².

Contudo, os procedimentos descritos somente envolveram reações na superfície do carbono vítreo produzido comercialmente, não sendo mostrada a possibilidade de forjar um material de carbono que já apresente os grupamentos carboxílicos, ou otimize a formação desses em sua superfície. A explicação para presença de grupos funcionais comuns aos eletrodos de carbono é que estes são compostos basicamente por átomos de carbono no estado sp^2 , que estão distribuídos em planos formados por hexágonos, que se conectam e formam uma estrutura tridimensional¹⁹⁻²¹. Estes planos são denominados como planos grafíticos, por apresentarem a mesma estrutura dos planos que compõe a grafita natural²².

Apesar desta aparente simplicidade em sua composição, os eletrodos de carbono mostram também diferenças extremas, como a maciez da grafita, material que pode até ser utilizado na lubrificação de dispositivos, contrastando com a rigidez do carbono vítreo. Características, que estão associadas diretamente pela maneira na qual os planos grafíticos conectam entre si e se organizam tridimensionalmente na composição estrutural do material¹⁹. Enquanto na grafita são observadas forças van der Waals, no carbono vítreo ocorrem ligações cruzadas entre os átomos que compõem os planos grafíticos¹⁹, proporcionando uma maior resistência mecânica ao material. As diferenças estruturais entre ambos são explicadas considerando as respectivas rotas sintéticas: se por um lado a grafita é preparada com a pirólise de hidrocarbonetos de cadeias longas ou frações do petróleo²²; o carbono vítreo é obtido a partir de um tratamento térmico (TT), com rígido controle de temperatura, em resinas

poliméricas como polyacrilonitrila e fenol-formaldeído^{20,22-24}. Dessa forma, pode-se dizer que a estrutura do material produzido será fortemente influenciada pelo TT somado a capacidade do precursor formar, ou não, ligações cruzadas²⁵.

Até este momento foi dada à atenção para algumas características e aplicações de eletrodos de carbono, tendo como exemplos a grafita e o carbono vítreo. A seguir o foco será detalhar a síntese e as características do carbono vítreo, para que possam ser compreendidas a obtenção, as propriedades e aplicações dos eletrodos de carbonos poliméricos.

1.1.1. Carbono Vítreo

O material apresenta como principais características brilho metálico, boa condutividade elétrica e térmica, rigidez mecânica, estrutura não cristalina que é impermeável a gases^{20,22}. Obtido inicialmente em 1957, a partir da celulose pela General Electric Company para ser utilizado em reatores nucleares, o carbono vítreo e similares vem sendo desenvolvidos para diferentes tipos de aplicações, mas foram nos anos 80 que tiveram seu grande progresso na pesquisa eletroquímica²⁴. Desde então materiais de carbono estão sendo investigados para serem empregados em diferentes áreas da química e engenharia, entre outras^{13,21,22,24}.

O principal fator que favorece os avanços e diferentes possibilidades de aplicações destes materiais é que por possuir uma estrutura complexa, pequenas variações sintéticas produzem materiais com características específicas, como surgimento de poros e diferentes valores de condutividade. Dessa forma, a pesquisa com carbono vítreo e seus análogos continua sendo atual, podendo citar:

a) Dopagem de carbono com íons lítio, acrescentando sais de lítio em resinas submetidas ao TT, para obter mudanças no comportamento eletroquímico do eletrodo, aumentando a faixa de potencial entre a evolução de hidrogênio e oxigênio²⁶;

b) Fabricação de microestruturas de carbono por técnicas de impressão em matrizes, onde a resina é utilizada como “tinta”, para se obter microeletrodos com filmes finos de carbono^{13,27,28};

c) Fixação de moléculas biológicas, na superfície do carbono como proteínas produzindo um sistema fotossensível²⁹, células nervosas para ser utilizado como neurosensor¹¹ e enzimas, aplicado em eletrocatalise³⁰;

d) Funcionalização da superfície do carbono com metais e óxidos de metais, para

produção de eletrodos aplicados em catálise e eletrocatalise^{31,32};

e) Produção de carbono poroso, que atualmente vem despertando muito interesse, pois proporciona eletrodos análogos ao carbono vítreo, mas com características particulares como uma área eletroquimicamente ativa maior que proporciona melhor resposta eletroquímica^{33,34}, capacidade de adsorção de catalisadores³⁵, obtenção de um material permeável a gases utilizado como membrana para separação gasosa³⁶, ou que possa ser utilizado como eletrodo no desenvolvimento de células a combustível³⁷. Para isso, estão sendo estudados diferentes métodos de síntese, desde a inserção de componentes inorgânicos³⁸ e poliméricos³⁷ no precursor, e até a utilização de templates de sílica mesoporosa na fase de modelagem³³.

Como se observou, na literatura existem diversos trabalhos com o carbono vítreo. Assim, é importante detalhar a sua estrutura e forma de obtenção.

1.1.1.1. Estrutura

Para a compreensão da estrutura do carbono vítreo inicialmente serão recordadas algumas características da grafita. Como já foi mencionado, esta possui átomos de carbono com hibridização sp^2 , que se encontram distribuídos em planos, chamados planos grafíticos, (Figura 1.2.A), que estão ligados por forças de van der Waals. Além disso, a estrutura da grafita apresenta como ordem de empilhamento uma sequência ABA, onde um plano grafítico tem seus hexágonos alinhados ao 2º plano subsequente como ilustra a Figura 1.2.B.

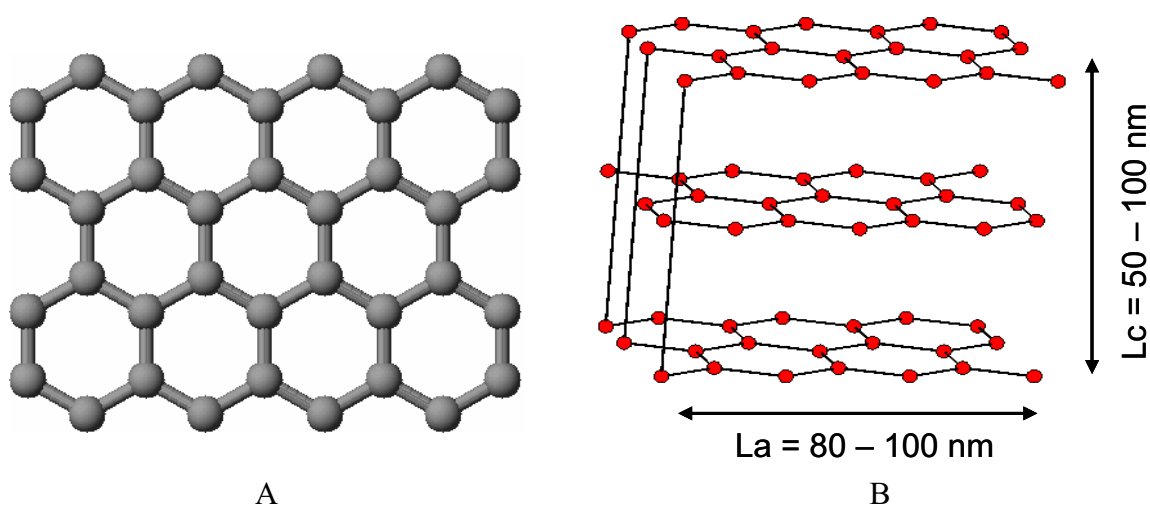


Figura 1.2: Planos grafíticos (A); Empilhamento ABA na estrutura da grafita, onde La é tamanho do cristalito intralamelar e Lc é o tamanho do cristalito interlamelar.

Esta estrutura bidimensional proporciona a grafita as propriedades de condutividade elétrica, devido ao sistema π deslocalizado pelos planos¹⁹, e dureza com fácil clivagem. Além disso, a grafita apresenta valores de cristalito intralamelar (La) e cristalito interlamelar (Lc), que podem chegar a 100 nm^{21,22}.

Por outro lado, durante o processo de produção do carbono vítreo ocorre à formação de ligações entre os planos grafíticos que compõe o material. Essas ligações carbono-carbono aparecem de forma cruzada entre os planos e provocam grandes variações estruturais e nas características do material, quando comparado com a grafita. Dentre estas pode se citar a estrutura complexa que confere aspecto rígido e amorfo, similar a que possui um composto vítreo^{20,21}.

São encontrados dois modelos mais aceitos, para explicação e ilustração da estrutura tridimensional do carbono vítreo:

- Jenkins e Kawamura (Figura 1.3.A), onde os planos grafíticos se encontram na forma de longas fitas que se entrelaçam e conectam-se, formando uma rede complexa²⁰ proporcionando, assim, uma estrutura isotrópica, impermeável a gases, e com baixa cristalinidade;
- Shiraishi (Figura 1.3.B), na qual o material é composto de uma grande proporção de poros fechados²⁴, fato que é explicado pela pequena capacidade de absorção de CO₂ encontrada em seus experimentos.

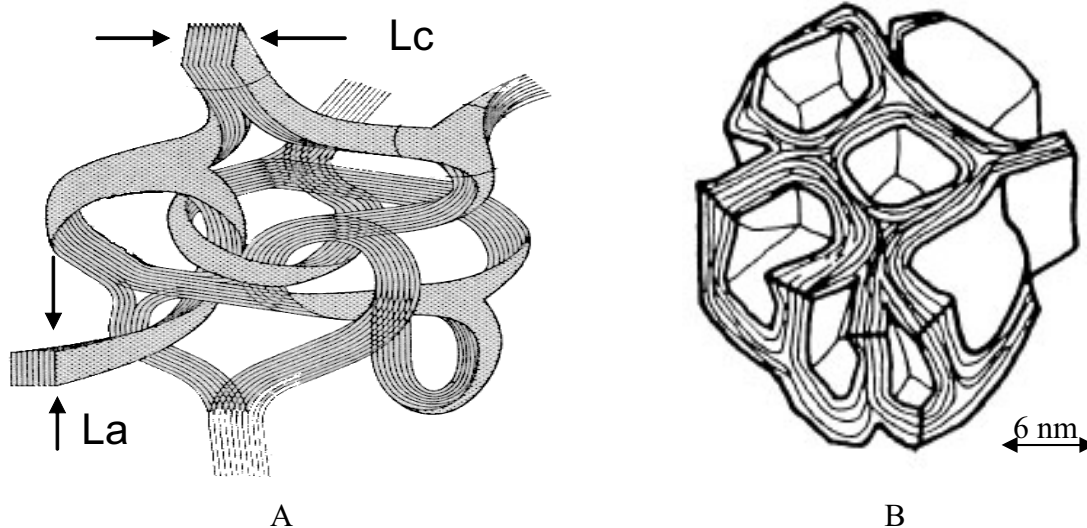


Figura 1.3: Modelos para a estrutura do carbono vítreo: Jenkins e Kawamura²⁰ (A); Shiraishi²⁴ (B).

Todavia, os autores concordam na interpretação dos estudos de difração de raios X

(DRXP) do carbono vítreo, com a atribuição dos picos basais e a existência de uma estrutura tridimensional²⁴. Para esta interpretação, novamente Jenkins e Kawamura²⁰ consideraram a estrutura da grafita e suas camadas compostas por hexágonos dispostos numa sequência ABA. Assim, um difratograma da grafita apresenta três picos que podem ser considerados os mais importantes: (002) mais intenso, que é atribuído ao espaçamento entre as camadas; pico (100) atribuído ao espaçamento entre os átomos de carbono que compõe a camada; pico (101) intenso, atribuído a extensão do deslocamento entre as camadas. Comparando essas atribuições com o difratograma do CPV, os autores²⁰ observaram que o pico (002) aparece alargado e deslocado para ângulos de difração menores. O pico (100) aparece alargado com pequeno deslocamento. E o pico (101) não é observado. Esta ausência é explicada, pois o pico (101) está relacionado à formação de uma perfeita estrutura ABA na grafita, ou seja, quando este pico surge no difratograma tem-se a conversão de uma distribuição aleatória das camadas da grafita, para uma distribuição estrutural muito organizada. Portanto, foi deduzido que o CPV possui uma estrutura mais complexa que uma sobreposição ABA. Outros fatores que colaboram para essa conclusão são o deslocamento e a assimetria do pico (100), que aumentam com a elevação da temperatura no TT, indicando a presença de diferentes espaçamentos entre os átomos de carbono nas camadas. Dessa forma, a estrutura de camadas entrelaçadas, apresentada na Figura 1.3, pode ser a que melhor explica essas observações. Por outro lado, estudos recentes apontam para este modelo, mas não descartam o de Shiraishi³⁹, pois o carbono vítreo pode apresentar poros, dependendo de como se procede o TT^{37,40,41}.

Quanto a atribuição dos picos basais no difratograma de raios X do carbono vítreo, o mais intenso localizado em valores de 2θ próximos a 25° é atribuído (002), todavia, o segundo pico que se encontra aproximadamente em 45° deve ser identificado como (10 ℓ), pois não pode ser atribuído como (100), (101), ou a soma de ambos, devido ao tipo de estrutura que o carbono vítreo apresenta^{20,39}.

1.1.1.2. Obtenção

O processo de produção do carbono vítreo consiste basicamente no tratamento térmico de um precursor polimérico, como o álcool furfurílico, resina fenólicas, celulose e poliacrilonitrila^{20,23,24,37}. Entretanto, as taxas de aquecimento utilizadas no TT praticamente determinam o mecanismo para a conversão do precursor em carbono vítreo, durante todas as etapas da síntese. Desta forma, o estudo do TT e modificações no precursor, vem rendendo

patentes de novos materiais e diversas publicações^{13,25,37,39,42-44} desde a descoberta do carbono vítreo. Na Figura 1.4 se encontra um resumo do processo de produção do carbono vítreo, que mostra as etapas e respectivo intervalo de temperatura, nas quais ocorrem.

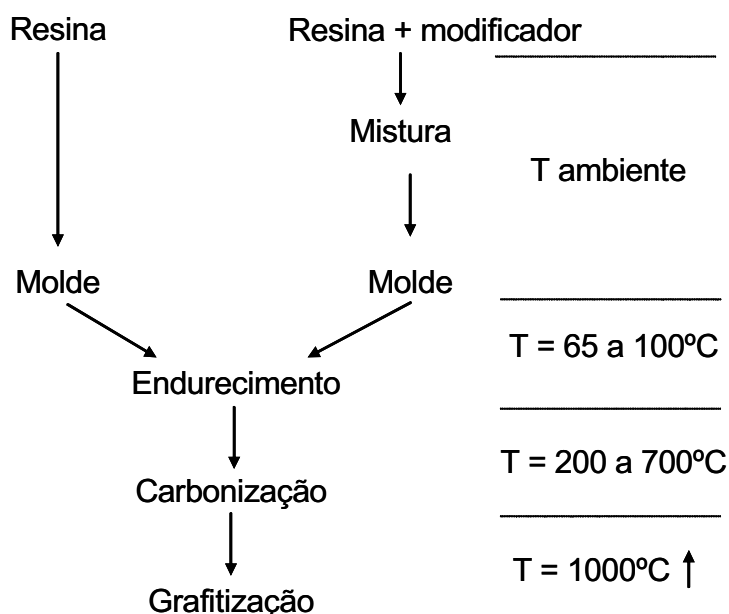
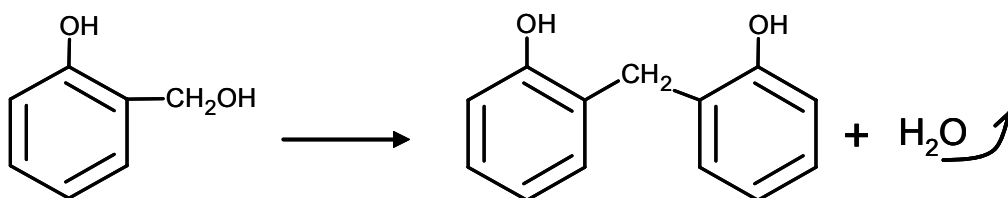


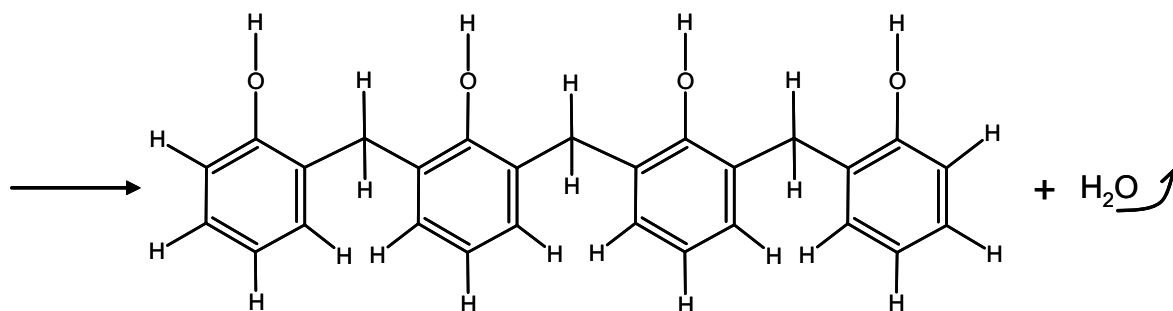
Figura 1.4: Processo de produção do carbono vítreo a partir de precursor polimérico e fluxo de N₂.

Para ilustrar e melhor compreender o processo apresentado na Figura 1.4, será discutida a obtenção do carbono vítreo a partir da resina de fenol-formaldeído (Resol):

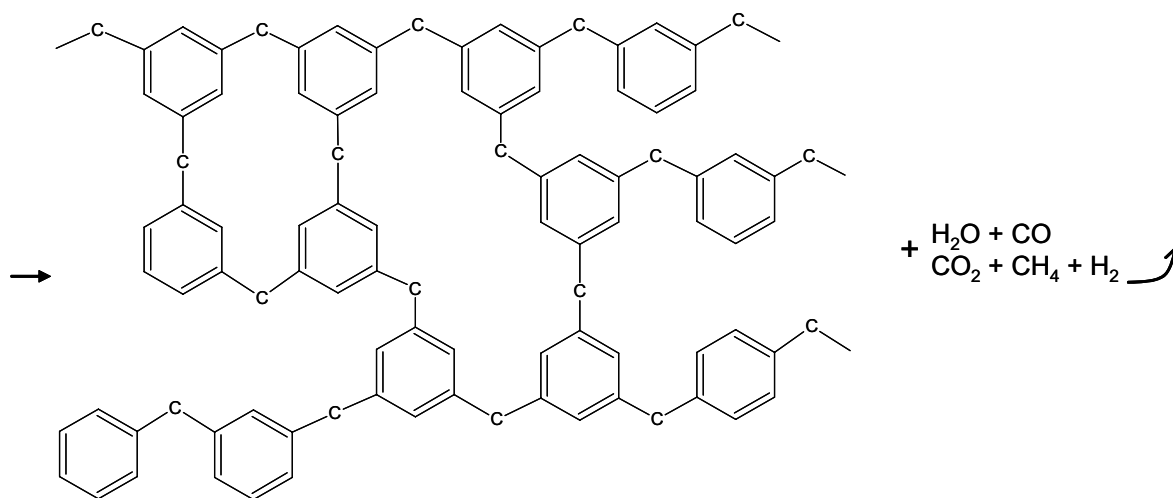
a) Após a modelagem ocorre a etapa de endurecimento, até 100 °C, onde se procede a polimerização da resina por ação do TT, resultando em perda de água e em menores quantidades de fenol e de monômeros não ligados;



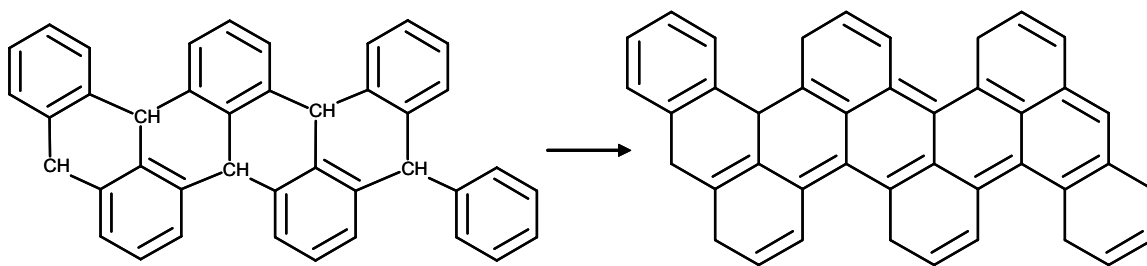
b) A seguir, quando o TT atinge o intervalo entre 100 e 300 °C, inicia-se a etapa de carbonização fazendo que o polímero perca mais água como produto da formação de ligações éteres e estruturas trifenil-metanos com pontes metilênicas;



c) Entre 300 a 650 °C, além do crescimento da cadeia polimérica, começam a se formar as ligações entres as cadeias adjacentes, desenhando um esboço de planos gráfiticos. Fato que torna esta uma etapa muito importante na síntese do material, onde é necessário um controle rigoroso da variação de temperatura, pois com o grande desprendimento de gases e formação de ligações pode comprometer a qualidade do material com o surgimento de fraturas e esfoliações;



d) A partir de 700 °C são observados os primeiros indícios da etapa de grafitização. Estudos de difração de raios-X mostram o aparecimento de picos largos de difração²⁶, que estreitam com o decorrer do TT, mostrando que o material começa a se organizar numa estrutura composta de anéis aromáticos que se condensam formando os planos gráfiticos, que se empilham uns aos outros formando estruturas lamelares de espessuras que variam de 10-27 Å^{21,26}. Essas estruturas lamelares se orientam aleatoriamente no espaço tridimensional, se entrelaçando e unindo de maneira complicada, mas em configurações estáveis;



e) Acima de 1000 °C, podendo chegar até 3000 °C, se procede a etapa de grafitação, onde são determinadas algumas das propriedades finais do material, como condutividade, pureza e também presença de poros.

1.1.1.3. Classificação do material

Apesar de todo material obtido pelo processo de TT em resinas poliméricas apresentar estrutura estável, amorfa e isotrópica ²⁶, constituída quase que exclusivamente de carbono, e que possui uma aparência vítrea de cor negra com superfície muito lisa, podem ser distintos três tipos de materiais:

- Carbônio vítreo, produzido com TT, no qual a temperatura em torno do patamar de 2000°C. Apresenta alta pureza, boa condutividade elétrica e térmica, com baixa porosidade;
- Carbonos vítreos reticulado, submetidos a temperaturas superiores a 2500°, apresenta uma porosidade na ordem de 6-7 Å.
- Carbonos Poliméricos Vítreo, obtidos com TT onde a temperatura máxima se encontra na faixa dos 1100 °C, apresenta condutividade elétrica e rigidez mecânica, apesar de ainda possuir em sua estrutura cadeias poliméricas não ligadas.

1.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Os reagentes utilizados neste trabalho possuem grau de pureza analítica (lista completa no Apêndice A). Reagentes higroscópicos foram adequadamente secos à vácuo. Toda a água utilizada foi purificada utilizando-se um sistema Millipore MilliQ[®] (deionização e eliminação de impurezas orgânicas).

1.2.1. Síntese do CPV

Como mencionado anteriormente um dos processos para a manufatura do carbono vítreo ocorre com resinas fenólicas sendo submetidas a um TT. Assim, neste projeto se estudou o TT da resina fenólica Cascofen Al 5309, fornecida pela ALBA Química, como uma alternativa para a obtenção do CPV, pois esta resina apresenta a vantagem de possuir composição similar a das descritas na literatura, a um baixo custo. Dessa forma, foram adotados os seguintes procedimentos para a obtenção do material:

Na primeira etapa, a resina foi centrifugada para a eliminação de bolhas presentes devido a sua alta viscosidade, visando assim, a obtenção de um material com maior homogeneidade. Em seguida, a resina foi colocada em tubos plásticos que servem de “molde”, para posteriormente, sofrer uma pré-polimerização em estufa a 60°C durante 72 horas. Após esse período, a resina se encontra solidificada e é facilmente retirada dos moldes. Na segunda etapa, a resina pré-polimerizada foi submetida a um TT sob atmosfera inerte (N₂), em forno tubular horizontal equipado com controlador universal, permitindo programar a taxa de variação de temperatura num determinado intervalo de tempo. Dessa forma, adaptando os procedimentos descritos na literatura^{23,26,39,44,45} e realizando vários ensaios, foi estabelecido um intervalo entre 30 a 1050°C com diferentes taxas de aquecimento, como mostra a Figura 1.5, para a carbonização da resina.

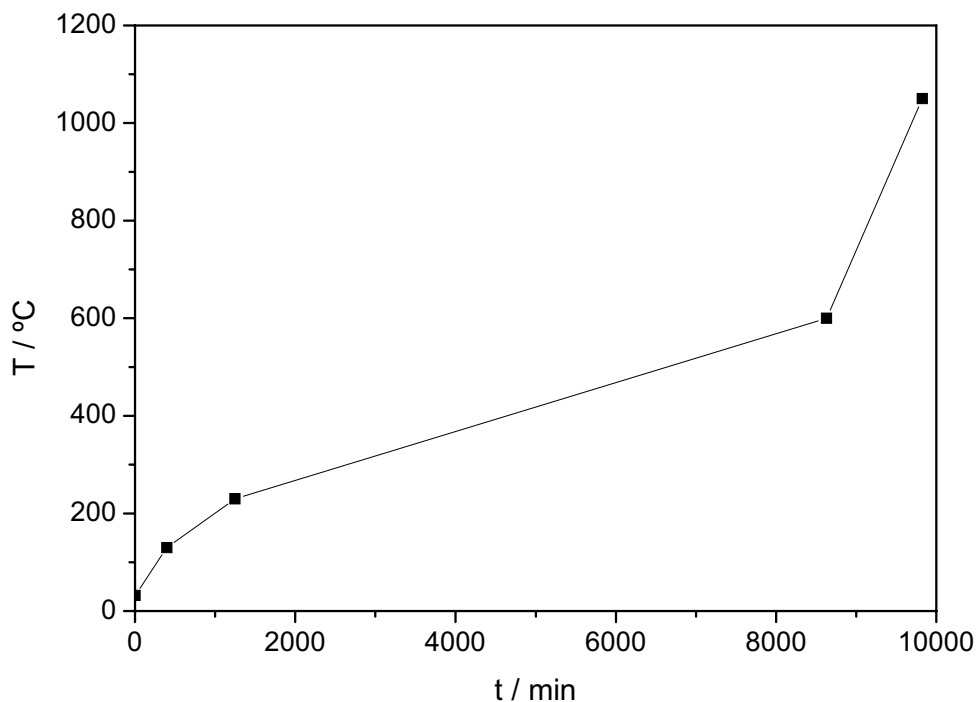


Figura 1.5: Variação de temperatura (programa) utilizado no tratamento térmico da resina fenólica.

1.2.2. Caracterização do material

1.2.2.1. Propriedades Estruturais

A caracterização teve enfoque principal no acompanhamento da evolução nas etapas do TT para a conversão da resina fenólica em CPV, observando assim, as alterações estruturais que são promovidas no material e avaliando os grupos funcionais presentes. Para isso, foram realizadas análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF), e difração de raios-X (DRX). Além disso, a morfologia do material foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), para verificar a rugosidade e falhas na superfície do CPV.

1.2.2.2. Propriedades eletroquímicas

Para avaliar o comportamento eletroquímico do CPV obtido, foram confeccionados eletrodos da seguinte forma: inicialmente, com o auxílio de lixas de diferentes granulações o

CPV foi desbastado até que se obtivesse uma superfície regular. Posteriormente, essa superfície foi polida com alumina em granulações de 1,0 a 0,05 μm . Após o polimento, utilizando adesivo epóxi marca Araldite, o CPV foi fixado num tubo de vidro, com 2,0 mm de diâmetro interno maior que o tarugo. Empregando cola-prata se conectou um fio de cobre ao CPV, que serviu como contato com o terminal do potenciostato. Para evitar a entrada de água ou soluções, a extremidade superior do eletrodo foi vedada com cola de silicone.

Após sua confecção, este eletrodo foi colocado na célula que continha uma solução 0,004 mol L⁻¹ de ferricianeto de potássio e 1,0 mol L⁻¹ de cloreto de potássio. Nesta célula foi realizada a voltametria cíclica no intervalo de potencial de -0,1 a 0,8V (vs ECS) com diferentes velocidades de varredura (20, 50, 100 e 200 mVs⁻¹) durante 2 ciclos sucessivos.

Também foram realizados estudos do comportamento eletroquímico em solução 0,50 mol L⁻¹ de H₂SO₄ para avaliar a faixa de potencial de trabalho do eletrodo. Além disso, ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram empregados para se obter maiores informações sobre as propriedades condutoras do CPV.

1.2.3. Ativação da superfície do CPV

O conceito de ativação em eletrodos de carbono esta relacionada com a presença de grupos funcionais hidroxílicos, carboxílicos, etc em sua superfície, que atuam como mediadores nos processos de troca eletrônica entre eletrodo e espécie eletroativa. Assim, tratamentos que possibilitem a formação, aumento na quantidade ou alterações nestes grupamentos, sem que ocorram grandes alterações morfológicas na superfície do eletrodo são denominados processos de ativação da superfície^{46,47}. Dentre os procedimentos descritos na literatura, o tratamento eletroquímico do eletrodo é muito utilizado para esta finalidade^{47,48}, por apresentar bom desempenho com baixa complexidade experimental. Para avaliar a ativação da superfície, a forma mais comum utilizada é analisar os voltamogramas cíclicos do eletrodo somente polido, com os do eletrodo ativado em eletrólito, ou sistema bem conhecido como quinona/hidroquinona⁴⁸. Assim, se forem observados maiores valores de i_p com o eletrodo ativado, esse fato pode ser relacionado a um aumento da área ativa do eletrodo proporcionado pelo tratamento eletroquímico.

Dessa forma, os parâmetros utilizados para o estudo da ativação eletroquímica do CPV foram adaptados do artigo de Dekanski et al⁴⁸, da seguinte forma:

Polarização anódica em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a 2,00; 2,25; 2,50; e 2,75V vs ECS durante

5; 30; 60; 90; e 120 segundos.

Polarização anódica em solução NaOH 1,0 mol L⁻¹ a 1,40 e 1,90V vs ECS durante 5; 30; 60; 90; e 120 segundos.

Polarização catódica em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a -1,45V vs ECS durante 30; 60; 90; e 120 segundos.

Após a polarização o comportamento do eletrodo foi avaliado pela técnica de voltametria cíclica em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ entre -0,4 e 1,2V vs ECS a uma velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ durante vários ciclos.

1.2.4. Estudo da Aplicação do CPV em Eletroanalítica

1.2.4.1. Suporte para Imobilização de Espécies Eletroativas

Na realização dos ensaios para tentativa de imobilização de espécies na superfície do CPV, o eletrodo foi previamente polido com alumina 0,5 μ e levado à célula eletroquímica para ser ativado pelos procedimentos descritos acima. Em seguida, o eletrodo foi lavado com água deionizada e colocado novamente na célula que, nesta etapa, continha solução da espécie a ser imobilizada para se realizar a varredura de potencial. Foram utilizadas as seguintes soluções:

Solução 1,20 x 10⁻³ mol L⁻¹ de ferroceno em acetonitrila com 0,5 mol L⁻¹ de LiClO₄;

Solução 1,18 x 10⁻³ mol L⁻¹ de ácido cafêico em tampão acetato pH = 3,5;

Solução 1,12 x 10⁻³ mol L⁻¹ de ácido ascórbico em tampão fosfato pH = 7,0.

1.2.4.2. Eletrodos de Pasta de Carbono

Como primeira etapa, o CPV triturado em almofariz foi submetido a um tratamento oxidativo em peróxido de hidrogênio, com intervalos de tempo de 2 e 24 horas. Posteriormente, foi realizada a análise de DRX nestas amostras para, em seguida, utilizar o CPV nos ensaios de voltametria cíclica.

Foram estudadas diferentes proporções entre o CPV em pó, aglomerante e espécie eletroativa, que se encontram respectivamente nas amostras: A) 50%; 12,5%; 37,5%; B) 52%; 22%; 26%; C) 75%; 5,0%; 20%.

A espécie eletroativa utilizada foi o ferroceno, como aglomerante foram testados óleo mineral e parafina. Nos ensaios de voltametria cíclica foi utilizada uma solução de LiClO_4 0,10 mol L^{-1} em acetonitrila como eletrólito.

1.2.5. Técnicas utilizadas

1.2.5.1. Difração de Raios-X no Pó (DRXP)

As análises foram realizadas em um difratômetro de raios-X SIEMENS D5005 com ânodo de cobre e monocromador de grafita para selecionar a região de emissão $\text{K}\alpha_1$ do cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e base de dados JCPDS de 1997. O potencial na fonte foi de 40 kV e a corrente de 40 mA. Os padrões de raios-X no pó foram obtidos de zero a 50° (2θ), em um passo de $0,02^\circ$ por segundo.

1.2.5.2. Análise Termogravimétrica Acoplada à Análise Térmica Diferencial (ATG/ATD)

Os dados de ATG/ATD foram obtidos utilizando-se uma microbalança TA Instruments SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA acoplado ao microcomputador Thermal Analyst 2100-TA instruments, em uma velocidade de aquecimento de 1°C min^{-1} , com um fluxo de N_2 ou ar ($100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). As análises foram realizadas na faixa de 30 a 1000°C , utilizando-se 10 mg de amostra.

1.2.5.3. Espectroscopia na Região do Infra-Vermelho por Transformada de Fourier (IV-TF)

As análises dos materiais por espectroscopia no infravermelho foram realizadas em um espectrofotômetro infravermelho por transformada de Fourier fabricado ABB Bomem, modelo ME 100, em pastilhas prensadas de KBr, preparadas a partir de misturas a 2% das amostras em KBr. Os espectros foram obtidos com 30 varreduras, de 4000 a 400 cm^{-1} .

1.2.5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos compostos sintetizados foi analisada por MEV, utilizando-se um microscópio eletrônico ZEISS EVO® 50 Series. O material foi afixado ao porta-amostra com o auxílio de cola-prata. As amostras trituradas foram fixadas no porta-amostra pela dispersão do pó sobre verniz. Uma cobertura de ouro foi aplicada sobre as amostras, utilizando um Sputter Coater – Balzers SCD 050, para conferir condutividade suficiente para gerar boas imagens.

1.2.5.5. Sistema de Tratamento Térmico

Para realizar a carbonização da resina fenólica, foi utilizado um sistema composto por: forno tubular horizontal conectado a um controlador universal de processos DGL e um tubo de quartzo com 3,0 cm de diâmetro e de 120 cm de comprimento acoplado a um cilindro de gás nitrogênio grau industrial, como ilustra a Figura 1.6.



Figura 1.6: Equipamentos que compõe o sistema de tratamento térmico.

1.2.5.6. Voltametria Cíclica(VC)

Os experimentos eletroquímicos foram realizados através da técnica de voltametria cíclica com o auxílio de um potenciostato/galvanostato da ECO CHEMIE Autolab/PGSTAT 30, acoplado a um microcomputador com software. Foi utilizada uma célula eletroquímica convencional padrão Methrom de três eletrodos: Trabalho (eletrodos de grafita, carbono vítreo, platina); Referência (eletrodo de calomelano saturado marca Analion, modelo R 682); Auxiliar: (eletrodo de fio de platina). As soluções eram submetidas ao borbulhamento sistemático de N₂ durante 15 min antes de sua utilização nos experimentos.

1.2.5.7. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica(EIE)

Os ensaios foram realizados se utilizando os mesmos equipamentos que na VC e uma solução de KCl 0,10 mol L⁻¹ como eletrólito. O comportamento do eletrodo de CPV foi investigado nos potenciais de – 1,0 ; 0,0; e 1,0 V vs ECS com as frequências variando entre 10000 a 1,0 Hz com uma amplitude de 0,05 V.

1.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

1.3.1. Síntese do material

A análise térmica da resina indica os processos que podem ocorrer durante o TT, e que serve como base para o estabelecimento das taxas de aquecimento a serem empregadas na síntese do CPV. Assim, avaliando a curva termogravimétrica da resina Cascofen em atmosfera inerte, na Figura 1.7A, observa-se inicialmente uma perda de 4,0 % em massa até 100°C, que pode ser atribuída à perda de água e grupos fenóis⁴⁹. Em seguida, entre 100 a 210°C ocorre uma perda de 3,4 % referente à liberação de água formada com as ligações entre os monômeros para a formação das cadeias poliméricas. Posteriormente, até 700°C tem-se mais 40 % de perda em massa, que deve estar relacionado a reação de condensação entre as cadeias poliméricas, que virão a formar estruturas semelhantes aos planos grafiticos^{21,49}. Por fim, entre 700 a 1000°C, ocorre uma perda de 9,9 % atribuída à conformação da estrutura do CPV. Ao final o material possui 42,7 % da massa inicial e coloração preta com brilho metálico.

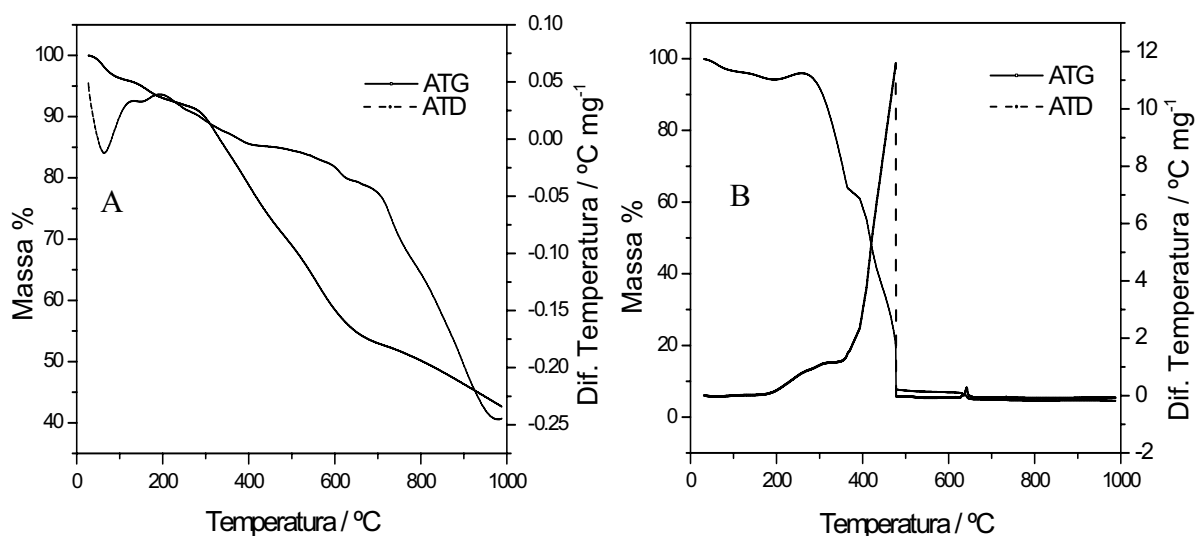


Figura 1.7: Curvas da análise termogravimétrica da resina Cascofen em atmosfera: A) nitrogênio; B) ar sintético.

Por outro lado, a análise térmica da resina em atmosfera oxidante, Figura 1.7B,

mostrou que até 200°C são observados os mesmos processos que ocorrem em atmosfera de N₂. Todavia, a partir deste ponto até 480°C ocorre um processo exotérmico com perda de 88,7% em massa, que praticamente decompõe todo o material. Na síntese do carbono vítreo esta é a etapa onde se procede a carbonização do material, dessa forma, a atmosfera oxidante conduziu a combustão do material, liberando energia e CO₂.

Com base nos resultados da ATG ficou evidente que a etapa crítica para síntese do CPV é a compreendida entre 200-600°C, onde ocorre a maior perda de massa e liberação de gases, pois começam a se formar as ligações mais complexas entre as cadeias poliméricas. Dessa forma, a primeira informação para o estabelecimento das taxas de aquecimento a serem empregadas é que nesta fase deve ser utilizada a mais lenta de todo o processo, para que não ocorram liberações descontroladas de gases, que venham a produzir imperfeições no material. Assim, começaram os estudos para a otimização do TT da resina Cascofen para a produção do CPV.

Cada um dos ensaios durou em média 14 dias e, antes que se conseguisse determinar a taxa de aquecimento a ser aplicada em todas as etapas da síntese, foram obtidos materiais esfoliados, quebradiços e alguns que não apresentavam condutividade elétrica. Além disso, ocorreram imprevistos que dificultaram e atrasaram o andamento do projeto, como quebra do tubo de quartzo em alguns testes; falhas no programa de aquecimento devido a quedas prolongadas na tensão da rede elétrica; e problema com a homogeneidade da resina.

Ao término desta fase foi obtido um material de coloração negra, com aspecto vítreo similar ao comercial e que apresenta condutividade elétrica. Na Figura 1.8 encontram-se ilustrados: o molde utilizado para a cura da resina; a resina, pré-polimerizada, tratada até 600°C e tratada até 1050°C e o protótipo do eletrodo confeccionado para os experimentos eletroquímicos. Pode-se observar facilmente as modificações de volume e cor da resina, reportadas acima.

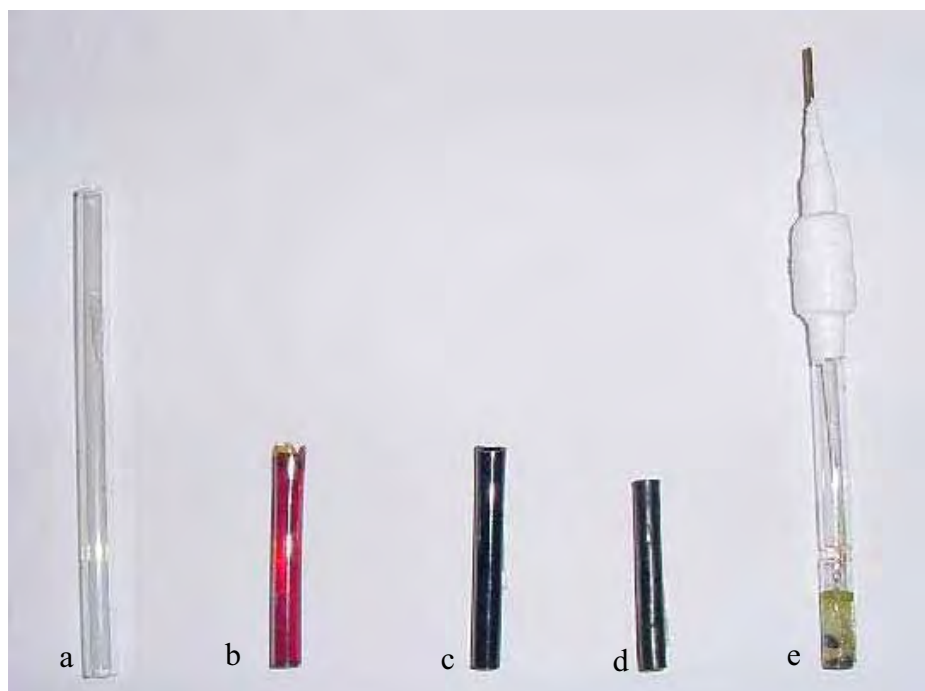


Figura 1.8: a) Molde utilizado; b) Resina pré-polimerizada; c) Resina tratada até 600°C; d) Resina tratada até 1050°C; e) Eletrodo confeccionado com CPV.

1.3.2. Caracterização

1.3.2.1. Propriedades estruturais

1.3.2.1.1. Análises de DRXP e FT-IR

A técnica de DRXP foi utilizada para analisar a evolução das alterações estruturais da resina, promovida pelo tratamento térmico em diferentes temperaturas.

Na Figura 1.9 são mostrados os difratogramas da resina submetida a diferentes TT. Em temperaturas inferiores a 600°C os difratogramas não apresentaram picos definidos, caracterizando um material amorfo. A partir de 600°C começa a se definir um pico em $2\theta \approx 24^\circ$. Com o aumento da temperatura até 1050°C ocorre a definição de dois picos basais: o primeiro em ângulos menores mais intenso e largo ($2\theta = 24,56^\circ$); o segundo, menos intenso e com maior assimetria ($2\theta = 44,22^\circ$). Tendo como base as informações da literatura, pode-se atribuir estes picos basais nos difratogramas, à formação de uma estrutura semelhante a do CPV, durante o TT.

Pelo difratograma do CPV a 1050°C pode-se calcular o valor do espaçamento

interlamelar d e o tamanho do cristalito, que é obtido através da equação de Scherrer ^{20,39}, aplicada ao pico (002).

$$L_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Onde: K é um fator de forma que possui valor 0,9 para este caso, λ é o comprimento de onda do raio-X, β é alargamento intrínseco e θ é ângulo de Bragg.

Na literatura os parâmetros calculados para temperaturas de 1000 °C são; $d = 3,9 \text{ Å}$ e $L_c = 14 \text{ Å}$ ²⁰; $d = 3,7 \text{ Å}$ e $L_c = 12 \text{ Å}$ ³⁹. Dessa forma, com um ângulo de Bragg de 12,3°, e $\beta = 0,15$ para o pico (002) da Figura 9 calculou-se $d = 3,6 \text{ Å}$ e $L_c = 9,7 \text{ Å}$. Com base nesses dados se confirma a obtenção de um material com estrutura similar a do carbono vítreo. Quanto ao pequeno tamanho do cristalito, essa característica está associada a um material com baixa porosidade ³⁹, fato que poderá ser confirmado com os estudos de MEV.

A técnica de IV-TF foi empregada para avaliar qualitativamente a evolução da carbonização da resina fenólica. Dessa forma, se obteve dados que auxiliam na compreensão das alterações estruturais, comprovadas pelas análises de DRXP, que a resina sofre durante o TT. Também é possível, avaliar a presença de grupos funcionais no CPV produzido. A Figura 1.9 mostra os espectros obtidos e os relaciona com difratogramas de raios X, para a resina tratada em diferentes temperaturas. Além disso, a Tabela I.1 apresenta as atribuições das bandas relacionadas ao TT.

Tabela 1.1. Número de onda dos modos vibracionais à temperatura ambiente com suas atribuições.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3458	v O-H grupo fenol
3050 – 2800	v C-H
1686 – 1600	v C=C anel aromático
1208	v C-O
824	δ C-H
752	δ C-H

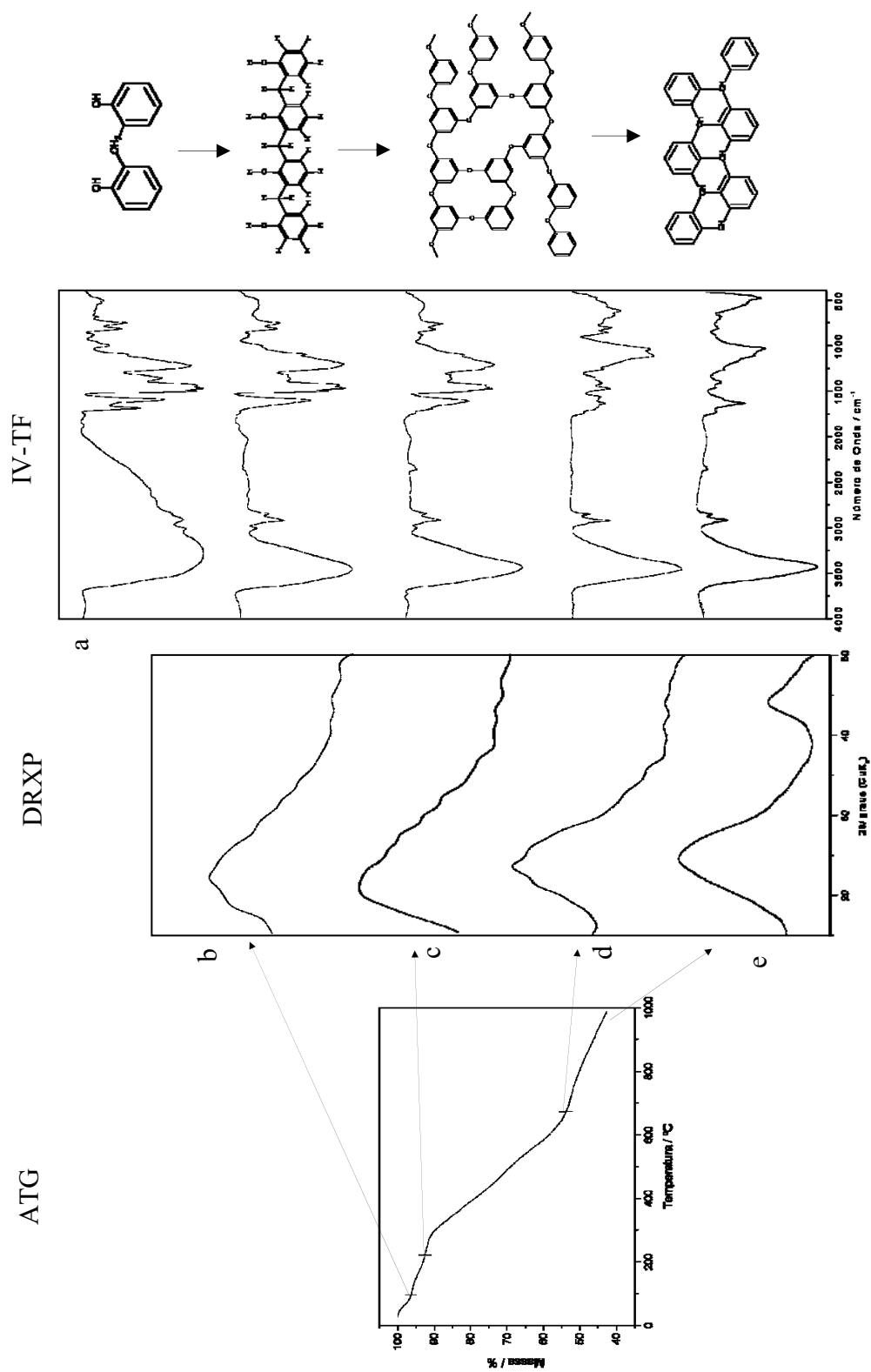


Figura I.9: Análises de DRX e IV-TF da resina Cascofen: a) após a cura; b) tratada até 130°C; c) 230°C; d) 600°C; e) 1050°C

A banda em 3458 cm^{-1} , atribuída ao estiramento OH do grupo fenol da resina aparece inicialmente alargada, mas se estreita e perde um pouco de intensidade com o tratamento térmico até 130°C , provavelmente, devido à perda água e grupos fenóis^{23,44}. Esta tendência é observada com a elevação da temperatura. Entretanto, a presença desta banda nas amostras tratadas acima de 1000°C , indica a possibilidade da existência de grupos hidroxila na estrutura do CPV. As bandas entre 3050 a 2800 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento C-H de compostos aromáticos ($\sim 3011\text{ cm}^{-1}$) e alifáticos ($\sim 2920\text{ cm}^{-1}$). Estas bandas aparecem nas amostras a partir de 130°C devido à ligação entre grupos fenóis para a formação dos monômeros. Posteriormente, em temperaturas maiores ocorre um decréscimo nas intensidades, que é explicada pela ligação que existe entre os monômeros, para formar camadas semelhantes a da grafita, que compõe a estrutura do CPV²⁰. Para reforçar a ocorrência desse mecanismo a banda em 1686 cm^{-1} atribuída ao estiramento C=C em anéis aromáticos, se desloca para 1600 cm^{-1} durante o tratamento térmico devido à formação de anéis benzênicos tetra substituídos. Além disso, bandas nessa região podem ser associadas ao estiramento C=O de grupos carbonílicos⁴⁴, que poderiam se encontrar entre os grupos benzeno e formar ligações de hidrogênio entre as camadas. A banda em 1208 cm^{-1} atribuída ao estiramento C-O em éteres e as bandas abaixo de 824 cm^{-1} atribuídas ao estiramento C-H em anéis benzênicos substituídos também apontam para a formação da estrutura do CPV.

1.3.2.1.2. MEV

A primeira vista, a superfície do CPV polido com alumina $0,03\text{ }\mu\text{m}$ aparenta ser totalmente plana e uniforme, entretanto, com as ampliações realizadas no microscópio eletrônico pode se observar que o material possui poros com diâmetro máximo de $2,0\text{ }\mu\text{m}$ distribuídos em toda sua extensão, como mostram as imagens da Figura 1.10. Além disso, o aumento de 50.000 X mostra que a superfície do CPV possui pequenas “rachaduras” na ordem 10 nm , como prevê o modelo de Shiraishi²⁴. Por outro lado, a morfologia da cavidade dos poros indica que o material é constituído por camadas pouco uniformes que se sobrepõem aleatoriamente, conforme Jenkins e Kawamura²⁰. As placas e fraturas encontradas nesses poros podem ser explicadas pelo desprendimento de gases durante o TT da resina e possivelmente pelo surgimento de falhas nos planos grafíticos que compõe o material, pois a análise de EDX do poro mostrou somente a presença de carbono.

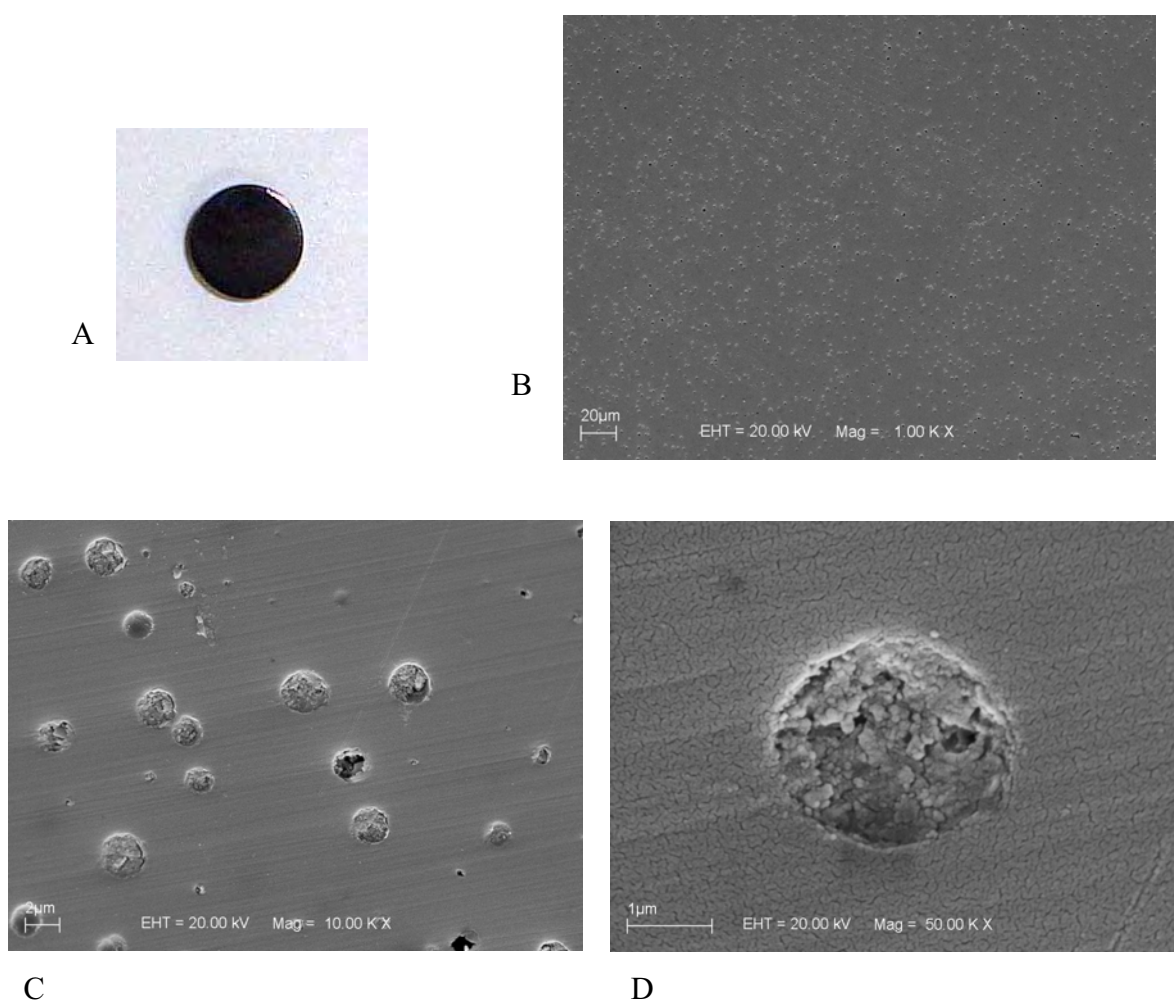


Figura 1.10: Imagem da superfície do CPV polido, ampliação: a) zero; b) 1.000; c) 10.000; d) 50.000 vezes.

Por outro lado, a análise de microscopia em amostras que foram obtidas com o mesmo procedimento, mas que apresentaram trincas (Figura 1.11) mostrou que o material possui uma morfologia bem diferente da apresentada pelo CPV. Não é observada a porosidade quase regular e a superfície apresenta duas regiões distintas com características bem particulares. Uma mais próxima a trinca possui poros com diâmetro de aproximadamente $2,0\ \mu\text{m}$, e outra mais afastada que apresenta grande quantidade de grumos com composição similar a dos poros do CPV, mas numa configuração menos organizada. Essas observações indicam um problema com a liberação de gases e formação de ligações, na etapa onde se constituem os planos gráfiticos e a estrutura entrelaçada do CPV. A causa provável para este fato é a homogeneidade da resina, pois as amostras de CPV para essas análises foram confeccionadas sob o mesmo TT.

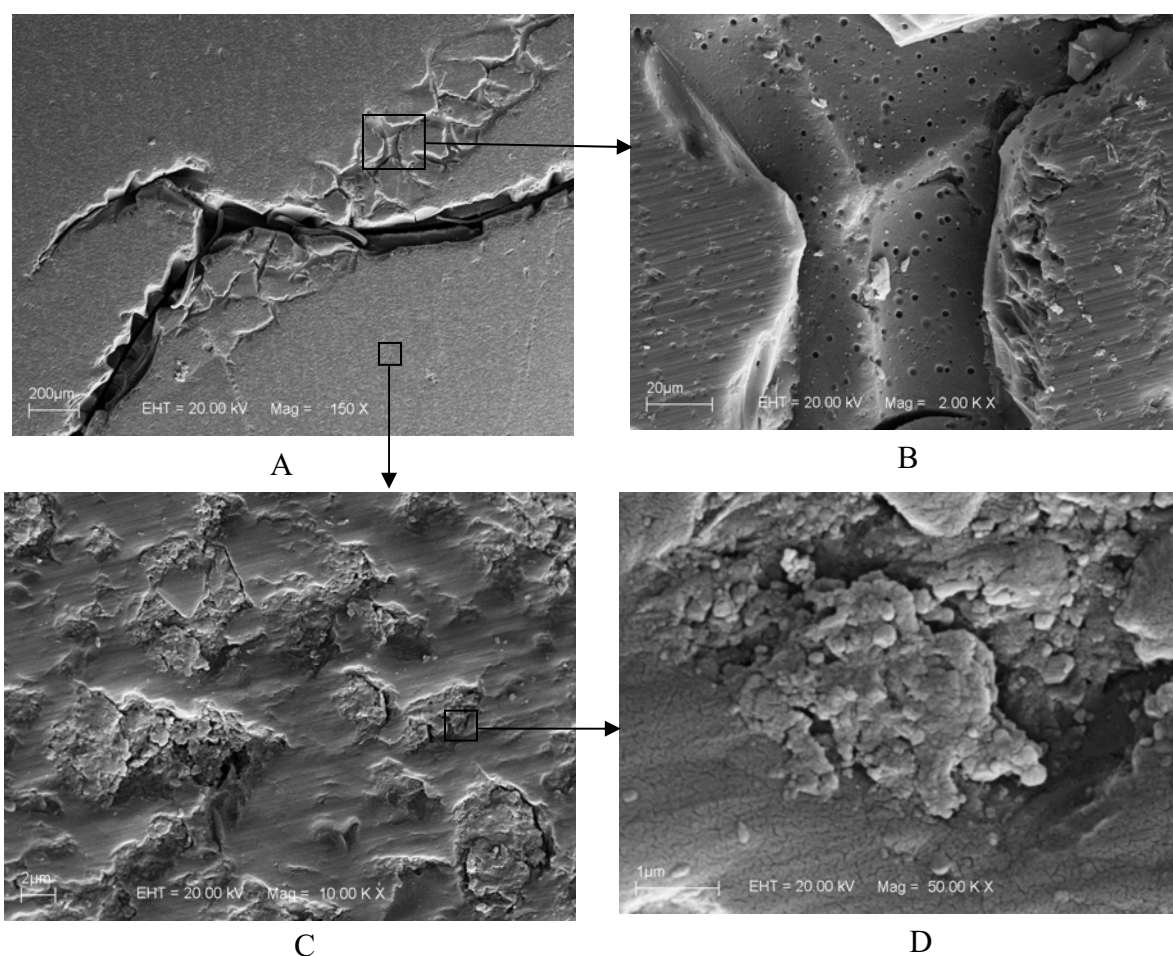


Figura 1.11: Imagem MEV da superfície do CPV trincado, ampliação: a) 150; b) 2.000; c) 10.000; d) 50.000 vezes

1.3.2.1.3. TGA/TDA

A estabilidade térmica do material em diferentes atmosferas foi verificada com a realização de análises termograviméticas, apresentadas na Figura 1.12. Pode-se notar que os termogramas podem ser divididos em três regiões distintas: até 240°C; entre 240 a 700°C; e de 700 a 1000°C. Em atmosfera inerte o CPV perde 1,50; 0,63; e 1,07% respectivamente para cada região. Como a amostra foi triturada para a realização das análises, a perda deve estar relacionada à liberação de água e o desprendimento de gases resultante da decomposição de grupos ou cadeias poliméricas presentes nas falhas dos planos grafiticos. Por outro lado, em atmosfera oxidante, inicialmente é observada a perda de 1,70%, entretanto, na segunda região quando é atingida a temperatura de 580°C ocorre o início do processo decomposição térmica do material, que resulta numa perda de 98,1% em massa na amostra.

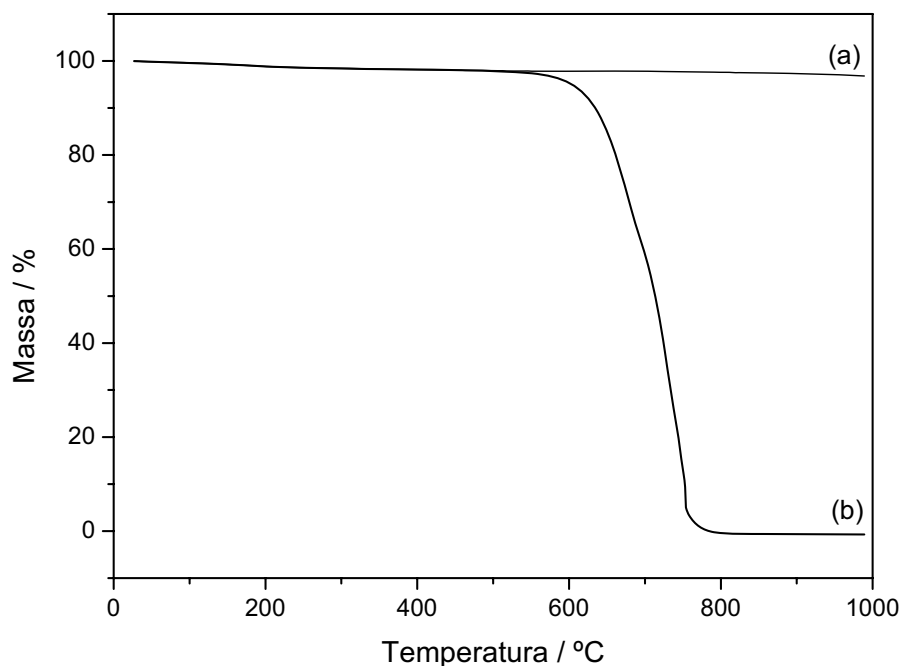


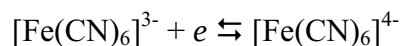
Figura 1.12: Curvas de Análise Termogravimétrica do CPV em atmosfera de (a) nitrogênio, (b) ar sintético.

Estes resultados indicam que o CPV possui uma boa estabilidade térmica sendo possível submetê-lo a um tratamento oxidativo em temperaturas de até 600 °C como método para modificação de sua superfície.

1.3.2.2. Propriedades Eletroquímicas

1.3.2.2.1. Voltametria Cíclica

Para investigar a possibilidade do CPV ser utilizado como eletrodo de trabalho, foram realizados ensaios de voltametria cíclica com ferricianeto, que apresenta um sistema reversível e bem estabelecido na literatura⁵⁰. Os voltamogramas obtidos em soluções 0,004 mol L⁻¹ de ferricianeto, em diferentes velocidades de varredura são apresentados na Figura 1.13. Pode-se observar em todos os voltamogramas um perfil característico ao par redox:



Nota-se também que ocorre um incremento nas intensidades de corrente catódica e anódica, quando se aumenta a velocidade de varredura.

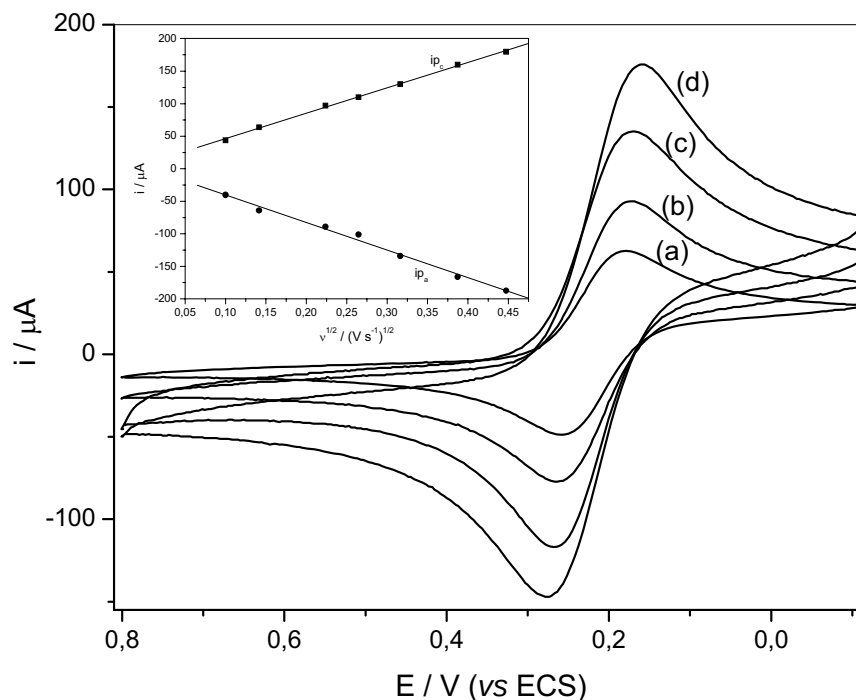


Figura 1.13: Voltamogramas cíclicos do CPV em solução 0,004 mol L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆] e 1,0 mol L⁻¹ de KCl $\nu = 20$ (a), 50 (b), 100 (c) e 200 mV s⁻¹ (d).

Existe uma relação linear entre intensidade de pico catódico (i_{pc}) e raiz quadrada da velocidade de varredura (Figura 1.13), indicando que a cinética é controlada pela difusão das espécies presentes.

O comportamento eletroquímico do eletrodo de CPV, no ensaio com o íon ferricianeto em solução, foi similar ao de eletrodos de carbono vítreo comercial e de platina. Os parâmetros voltamétricos do sistema, calculados a partir dos voltamogramas da Figura 1.13, estão resumidos na Tabela 1.2. Em velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ foi obtido o valor para uma relação entre i_{pa}/i_{pc} próxima a 1,0, sinalizando que nessa condição se encontrou um sistema totalmente reversível.

Tabela 1.2: Parâmetros voltamétricos para o CPV em solução 0,04 mol L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆] e 1,0 mol L⁻¹ de KCl

ν (mV s ⁻¹)	E_{pc} (mV)	E_{pa} (mV)	i_{pc} (μA)	i_{pa} (μA)	ΔE_p (mV)	$E^{o'}$ (mV)	i_{pa}/i_{pc}
20	170,0	260,0	62,27	46,37	90,0	215,0	0,74
50	173,0	264,0	96,25	88,96	91,0	218,5	0,92
100	170,0	260,0	135,21	132,69	90,0	215,0	0,98
200	160,0	270,0	181,44	166,38	110,0	215,0	0,92

A partir disto, foram realizados experimentos nas mesmas condições de concentração e velocidade de varredura, com eletrodos comerciais visando obter dados para comparação com o CPV. A Tabela 1.3 mostra os resultados obtidos nestes ensaios.

Tabela 1.3: Parâmetros voltamétricos calculados para diferentes eletrodos em solução 0,04 mol L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆] e 1,0 mol L⁻¹ de KCl, e $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Eletrodo	Área (cm ²)	ΔE_p (mV)	$E^{\circ'}$ (mV)	ipa/ipc	Q (A cm ⁻²)
Carbono vítreo Methrom	0,032	186	223,0	0,78	$7,33 \times 10^{-12}$
Platina	0,196	99	227,5	0,93	$8,70 \times 10^{-12}$
Grafita Methrom	0,283	174	221,0	0,66	$1,35 \times 10^{-11}$
CPV	0,160	90	215,0	0,98	$8,99 \times 10^{-12}$

Mesmo possuindo áreas diferentes foram obtidos valores próximos para $E^{\circ'}$, além disso, o CPV apresentou valores de ΔE_p e ipa/ipc semelhantes aos obtidos com a platina e um valor de densidade de carga maior que o mostrado pelo carbono vítreo comercial. Estes resultados indicam que o CPV pode possuir maior área eletroquímica ativa, que os apresentados pelos eletrodos comerciais e que, além disso, viabiliza a investigação de sua potencialidade como suporte no desenvolvimento de sensores eletroquímicos.

Os voltamogramas obtidos com o eletrodo de CPV em ácido sulfúrico se encontram na Figura 1.14.

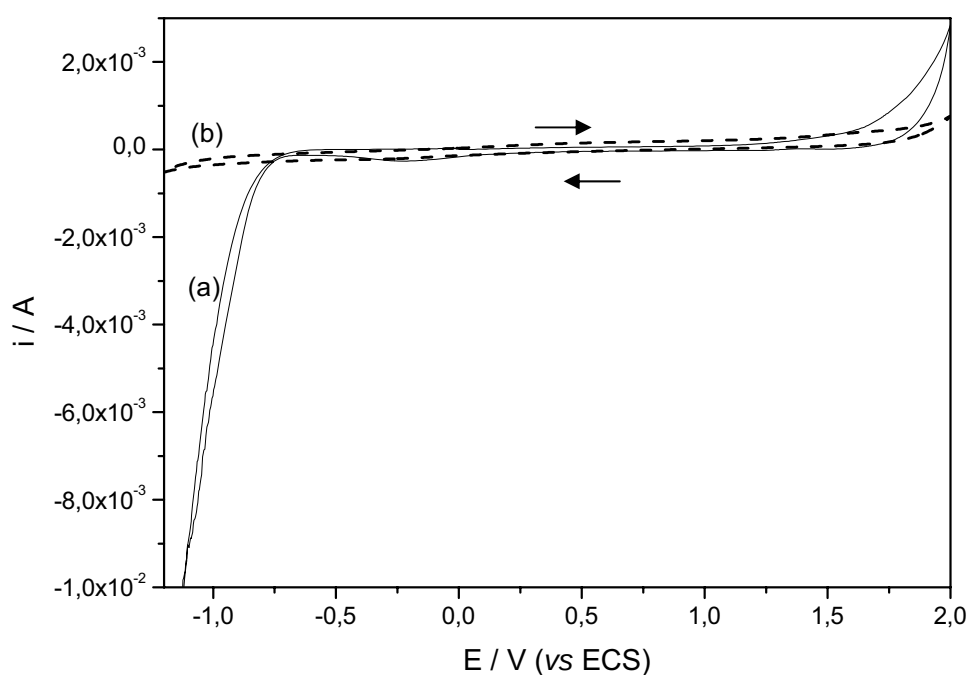


Figura 1.14: Voltamogramas cíclicos do CPV em H₂SO₄ 0,50 mol L⁻¹: a) 1º ciclo; b) 15º ciclo com $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$

O pico de intensidade referente ao processo de evolução de hidrogênio aparece em - 800 mV e apresenta grande incremento na medida que a varredura de potencial atinge valores mais negativos. Por outro lado, o pico referente ao desprendimento de oxigênio surge em 1700 mV, ganha incrementos em valores mais positivos, mas com menor intensidade que o de hidrogênio. Outro fato que chama a atenção, é que ambos perdem intensidade na medida em que os ciclos se repetem. Observando a superfície do eletrodo após 30 ciclos ficou evidente que ocorreu uma alteração na coloração da superfície do CPV, de preta espelhada para um preto opaco, mas sem apresentar sinais aparentes de desgaste. Realizando novamente o ensaio com ferricianeto, não foram observados os voltamogramas como os da Figura 1.13, contudo, submetendo este CPV a um novo procedimento de polimento com lixa oito micron e, em seguida com alumina, o eletrodo recuperou a aparência com brilho metálico em sua superfície e voltou a apresentar a resposta eletroquímica obtida anteriormente. Com base nessas afirmações se pode supor que durante a VC em ácido “desativou” e/ou modificou os sítios eletroativos da superfície do CPV, dificultando a reação ferricianeto/ferrocianeto. Entretanto, independente deste fato pode-se afirmar que a superfície do CPV é renovável, pois após polimento recuperou suas características.

1.3.2.2.2. EIE

Com o intuito de se traçar um paralelo entre propriedades estruturais e eletroquímicas dos eletrodos de carbono produzidos neste projeto, e assim, se obter um método rápido para verificar a sua qualidade e, ou possíveis alterações causadas por variações nos parâmetros de síntese, foram feitos os estudos de espectroscopia de impedância. Para isto, tomou-se como ponto de partida ensaios com a polarização do eletrodo apenas em solução de KCl 0,10 mol L⁻¹, além disso, repetiu-se o procedimento com um eletrodo de carbono vítreo comercial, para fins de comparação. Nas Figuras 1.15 e 1.16 se encontram respectivamente os gráficos de Nyquist para o CPV e o carbono vítreo comercial, polarizados a -1,0; 0,0; e 1,0V vs ECS, com as frequências variando entre 10000 a 1,0 Hz.

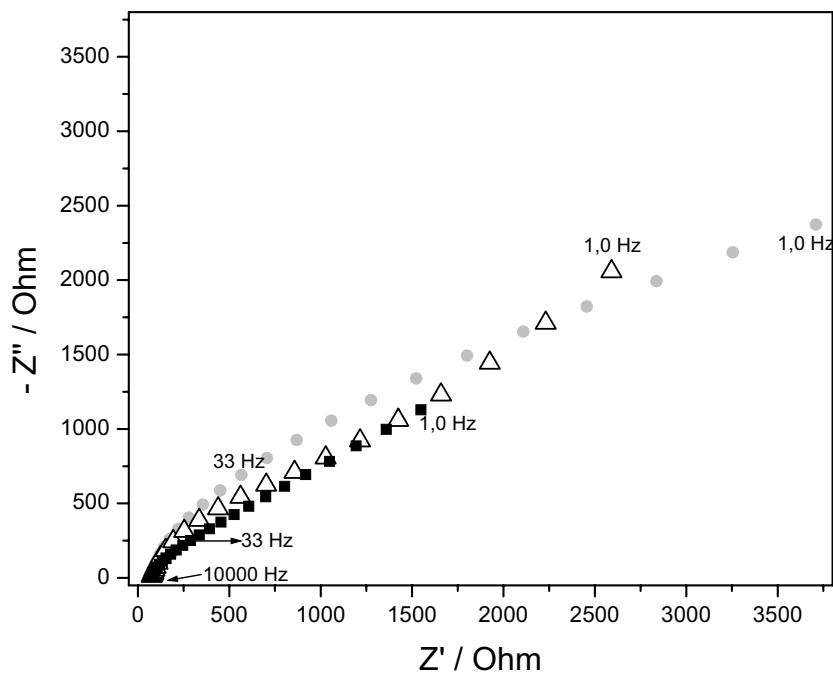


Figura 1.15: Gráfico de Nyquist para o eletrodo de CPV em KCl 0,10 mol L⁻¹ a: (■) -1,0 V; (△) 0,0 V; e (●) 1,0V.

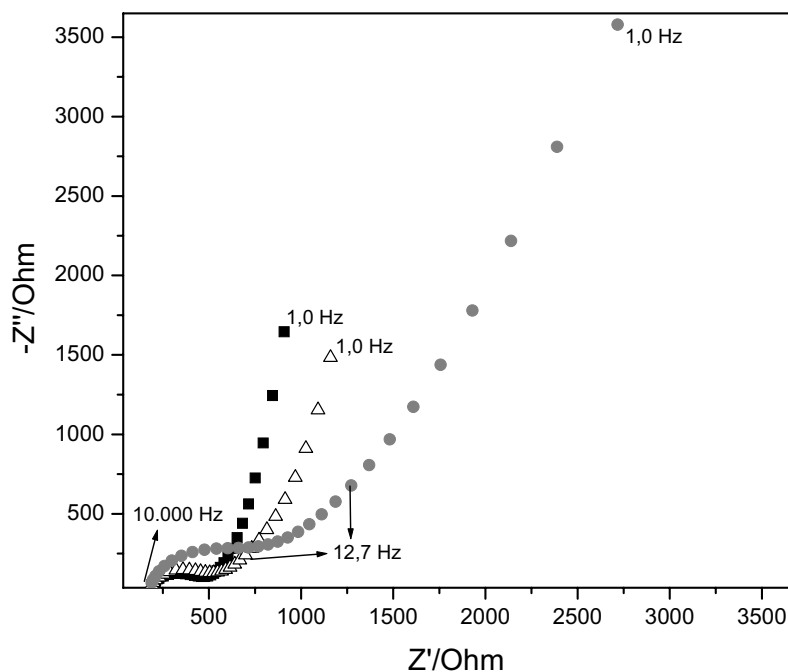


Figura 1.16: Gráfico de Nyquist para o eletrodo de Carbono Vítreo Methrom em KCl 0,10 mol L⁻¹ a: (■) -1,0 V; (△) 0,0 V; e (●) 1,0V.

A partir dos diagramas de Nyquist pode-se dizer que os eletrodos comportam por um modelo de controle misto, cinético e difusional, pois apresentam um semi-círculo característico da região de alta frequência, onde ocorre o controle por transferência eletrônica, logo em seguida o diagrama apresenta uma reta com inclinação aproximada de 45°, que

determina região de controle difusional ou de Warburg ^{51,52}. Além disso, conclui-se que os sistemas possuem como circuito equivalente um típico modelo de Randles (Figura 1.17).

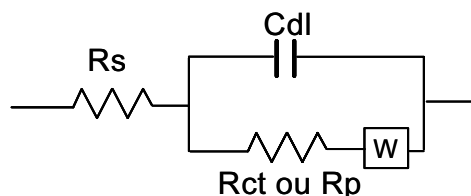


Figura 1.17: Circuito de Randles, onde: Rs: resistência da solução; Cdl: capacitância da dupla camada; Rct: resistência de transferência de carga; Rp: resistência de polarização; W: elemento difusional.

Os diagramas de Nyquist também mostram que ocorrem variações nas regiões de transferência de carga e difusional devido ao potencial de polarização do eletrodo em ambos os casos, evidenciando uma alteração nos valores de Cdl e Rct conforme o patamar de potencial aplicado. Também se observa que o eletrodo de CPV por apresentar uma reta na região de frequências mais elevadas deve apresentar uma Rct maior, fato que condiz com a sua estrutura que possui menor organização em relação ao carbono vítreo comercial. Outra evidência para isso se encontra no gráfico de Mott-Schottky para esses eletrodos (Figura 1.18), que apresenta uma relação do valor de capacitância e resistência em função do potencial aplicado.

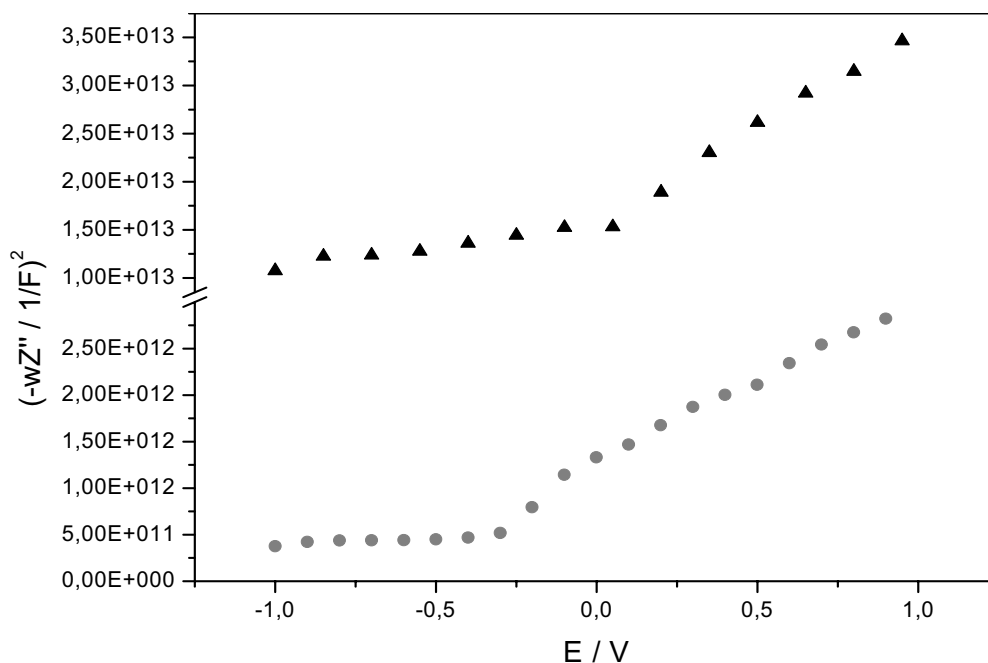


Figura 1.18: Gráfico de Mott-Schottky para o eletrodo de: (●) CPV; (▲) carbono vítreo comercial.

Pode-se observar um comportamento de semi condutor do tipo n para ambos ⁵¹, entretanto o diagrama apresenta um ponto de inflexão, onde ocorre uma variação na inclinação da reta. O valor deste ponto pode estar associado a possíveis falhas na estrutura, como a presença de poros, portanto quanto mais deslocado para o negativo maior deve ser a dificuldade de transporte de carga. Dessa forma, esta análise é uma forma simples para se avaliar as características superficiais e eletroquímicas do eletrodo de CPV.

1.3.2.3. Ativação da superfície

Na literatura⁴⁸, encontra-se que em eletrodos de carbono vítreo, a presença de grupos funcionais hidroxílicos e carboxílicos pode estar relacionada ao surgimento de ondas voltamétricas entre 50 e 550 mV vs ECS quando se realiza a varredura do eletrodo previamente ativado em solução de ácido sulfúrico. A Figura 1.19 mostra os voltamogramas cíclicos do CPV polido com alumina em ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹. Pode-se observar a presença de ondas voltamétricas de pequena intensidade na região atribuída à presença de grupos funcionais na superfície do eletrodo.

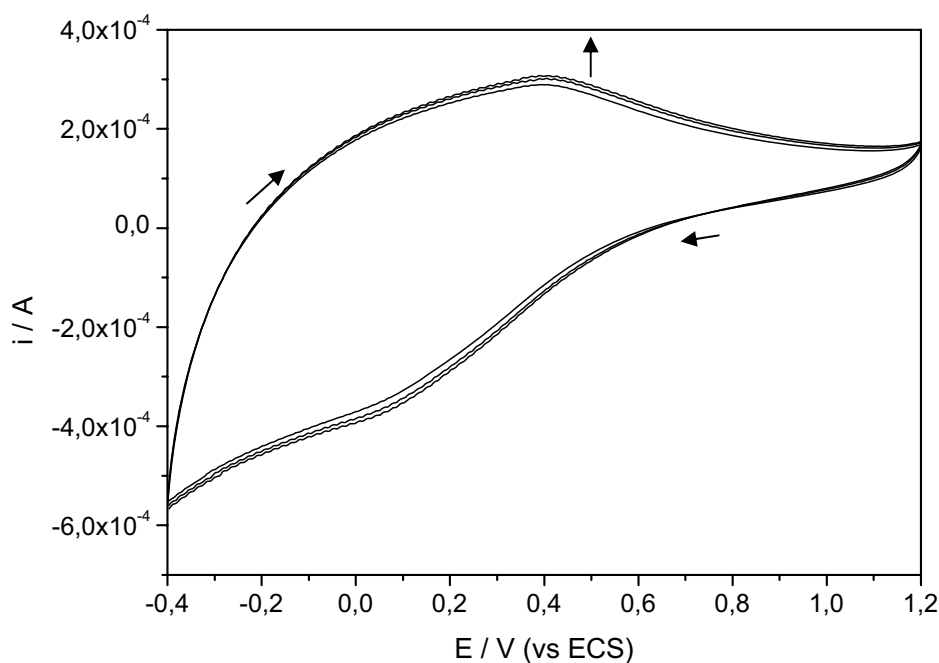


Figura 1.19: Voltamogramas cíclicos do CPV polido em solução 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ durante 30 ciclos a $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Dessa forma, esses resultados podem indicar que o CPV recentemente polido em

alumina possui alguns dos grupos funcionais citados anteriormente, e que um tratamento eletroquímico pode realizar a oxidação desta superfície, que acarretaria num aumento na quantidade de sítios ativos para imobilização de espécies⁴⁸. Realizando a ativação do eletrodo de CPV em H_2SO_4 e, posteriormente, uma varredura de potencial entre -0,2 a 1,4V; observou-se um acréscimo nas intensidades destas ondas voltamétricas, como mostra a Figura 1.20.

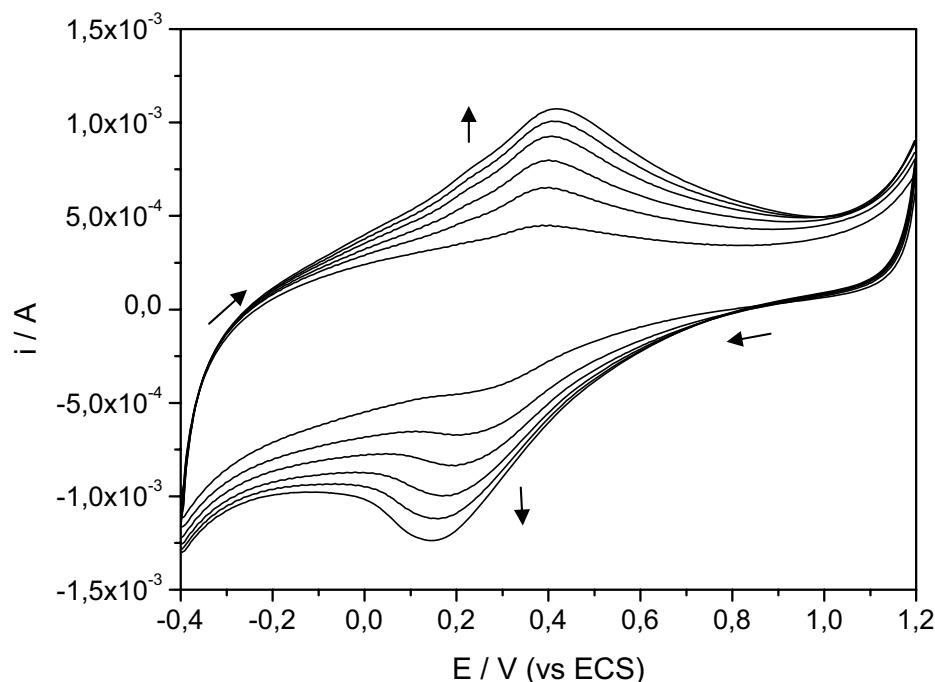


Figura 1.20: CPV ativado em 90s a 2,25V vs ECS, 60 ciclos em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} .

O gráfico da Figura 1.21 mostra a comparação entre os valores de intensidade das ondas voltamétricas, obtidos na varredura de potencial realizada com eletrodo de CPV em solução de H_2SO_4 0,50 mol L^{-1} após este ter sido submetido ao processo de ativação eletroquímica com diferentes valores de tempo e potencial. A primeira informação é que em todos ocorre um ganho no valor da intensidade de corrente, sendo que os mais significativos se encontram nos tratamentos em potenciais acima de 2,00 V. Todavia, o tratamento que proporcionou o maior valor sem que fosse produzida alguma degradação, pelo menos visível a olho nu, na superfície do eletrodo foi o de 90s a 2,25V.

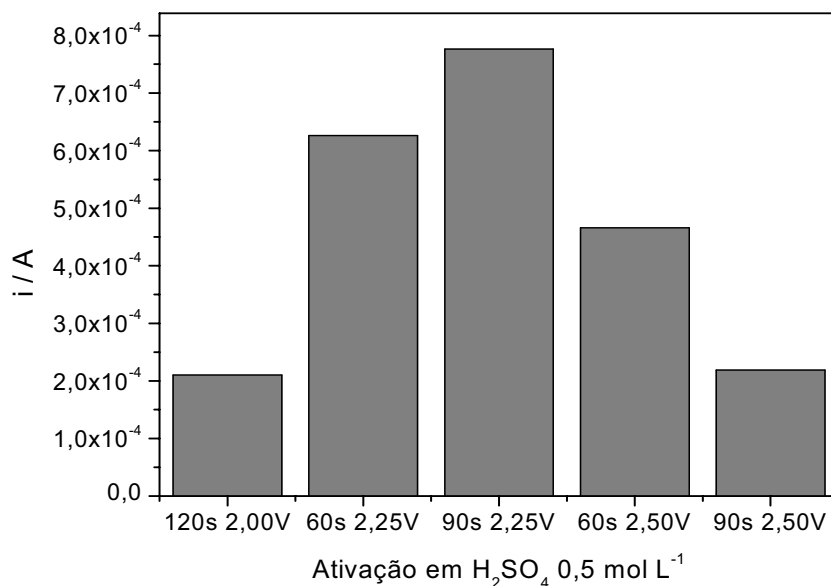


Figura 1.21 Intensidades de ondas voltamétricas obtidas com diferentes valores de tempo e potencial de polarização.

Contudo, polarizando o eletrodo em 120s a 2,25 e 2,50V vs ECS e, em seguida, realizando a varredura de potencial, ocorre um descolamento da camada superficial do CPV, fato que também é observado com o tratamento a 5s a 2,75V vs ECS. Para verificar as alterações provocadas na morfologia do eletrodo foram realizadas análises de MEV nas amostras submetidas aos tratamentos de ativação. Na Figura 1.22 se encontram as imagens obtidas com o CPV polarizado por 90s a 2,25 V. Comparando com as imagens da superfície do CVP (Figura 1.10), é possível observar que a superfície deste eletrodo está bem irregular, com várias rachaduras. Além disso, com a ampliação de 50.000 se nota que ocorreu um aumento de tamanho nas rachaduras características ao CPV, de 10 nm para 1 μm .

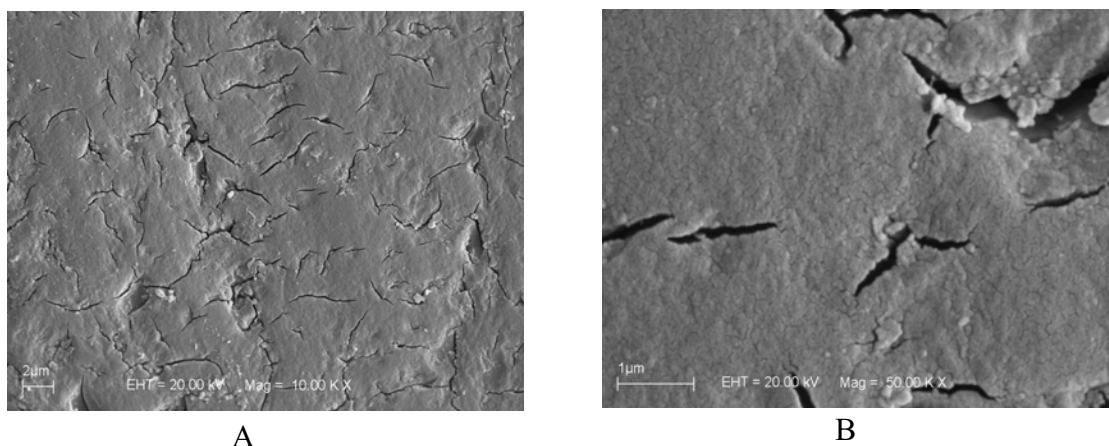


Figura 1.22: Superfície do eletrodo de CPV após 90s a 2,25 V, ampliação: A) 10.000; B) 50.000 vezes.

Esta variação no tamanho das rachaduras deve estar provocando um estresse na superfície do CPV, de forma que, as camadas mais próximas são comprimidas e forçadas a se arranjar em uma nova conformação, provocando as irregularidades observadas. Avaliando as imagens do eletrodo que sofreu descolamento, (Figura 1.23), fica evidente que as rachaduras são maiores ainda, na ordem de 10 μm , além disso, as regiões mais próximas a elas estão muito irregulares, apresentando placas empilhadas que se desprendem da superfície. Por outro lado, a região abaixo do descolamento possui uma morfologia formada por pequenas concavidades distribuídas aleatoriamente, mas que possuem as rachaduras características ao CPV como mostra a Figura 1.23C.

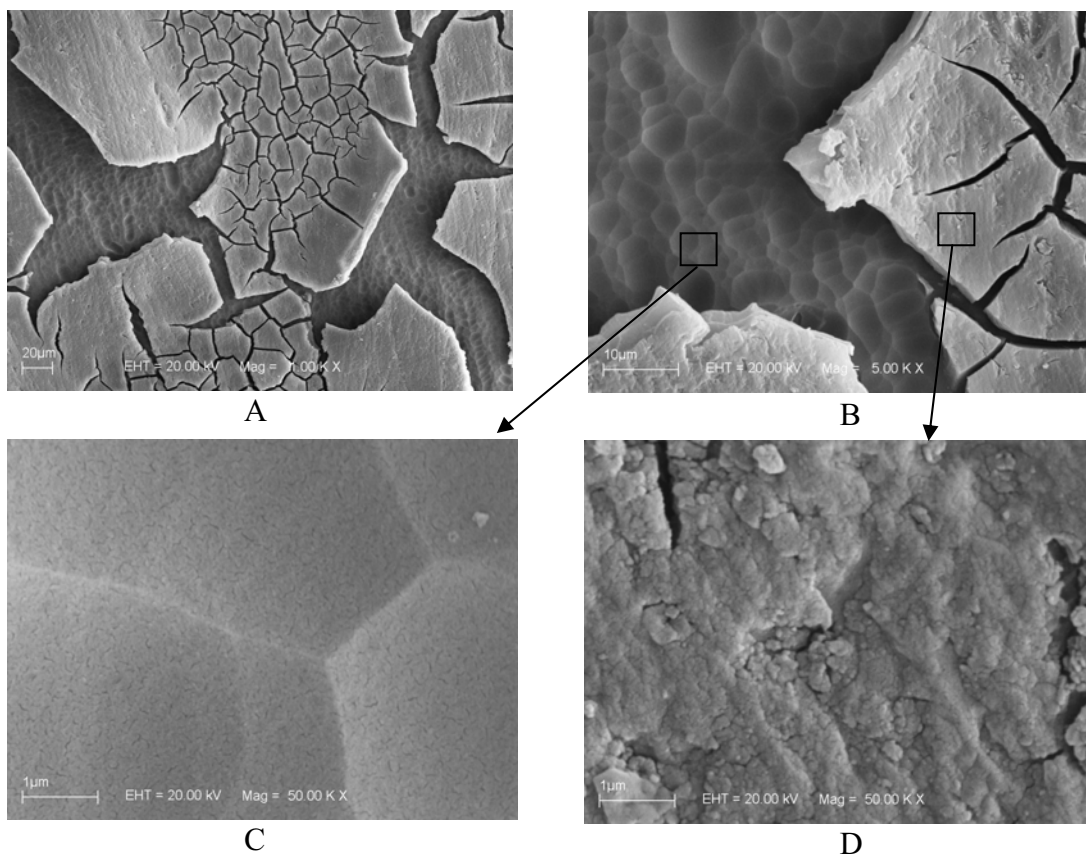


Figura 1.23: Superfície do eletrodo de CPV com descolamento de camada, ampliação: A) 1.000; B) 5.000; C) 50.000 (abaixo descolamento); D) 50.000 vezes (descolamento).

Esse comportamento é explicado na literatura em estudos realizados com eletrodos de carbono vítreo⁴⁸. Neste caso, durante a polarização os ânions sulfato penetram no carbono, mas de forma limitada pela estrutura grafitica, facilitando a oxidação do material e formando uma camada grafita-óxido. Este processo continua até que todos os sítios do carbono vítreo se

tornem ativos ou oxidados, momento no qual os ânions sulfato começam a difundir na segunda camada grafitica e promover sua oxidação, chegando num ponto em que a estrutura do material não consegue mais acomodar a nova camada de óxido provocando o descolamento da primeira camada, momento no qual, é exposta uma nova camada do material e, o processo de oxidação se reinicia. Desta forma, quando o eletrodo de CPV passa pelo tratamento de ativação, sua superfície é oxidada com auxílio do ânions presentes no eletrólito, alterando a rugosidade e quantidade de sítios para a adsorção de espécies, até que seja atingido um limite, instante em que a estrutura começa a não suportar o estresse, tendo início o processo de descolamento da camada superficial do eletrodo.

Os resultados permitem concluir que o CPV está se comportando de forma semelhante aos eletrodos de carbono vítreo, descritos na literatura ⁴⁸. Todavia possui o diferencial de apresentar este comportamento em menores valores de tempo e potencial de polarização, indicando que pode estar ocorrendo uma maior facilidade para penetração dos ânions sulfato e oxidação de sua superfície.

Por outro lado, os ensaios com a polarização catódica do CPV em ácido sulfúrico e a polarização anódica em hidróxido de sódio não resultaram em alterações de superfície e foram obtidos apenas pequenos aumentos nas intensidades das ondas voltamétricas do CPV, similares aos apresentados na Figura 1.19, considerados pouco significativos quando comparados aos resultados obtidos com a polarização anódica em ácido sulfúrico.

1.3.2.4. Aplicação em Eletroanalítica

1.3.2.4.1. Suporte para a adsorção de espécies eletroativas

Após estabelecer como método de ativação do CPV otimizado, a polarização por 90s a 2,25V vs ECS em ácido sulfúrico, foram iniciados os ensaios para tentativa de imobilização de espécies eletroativas na superfície do eletrodo. Os primeiros testes realizados foram com ferroceno, mas quando se realizou a varredura de potencial entre -0,2 a 1,0V vs ECS em solução de ferroceno em acetonitrila com LiClO_4 0,5 mol L^{-1} , foi observado um voltamograma cíclico sem picos, que se sobrepunha a cada varredura. A Figura 1.24 mostra o perfil do voltamograma cíclico obtido nestes testes.

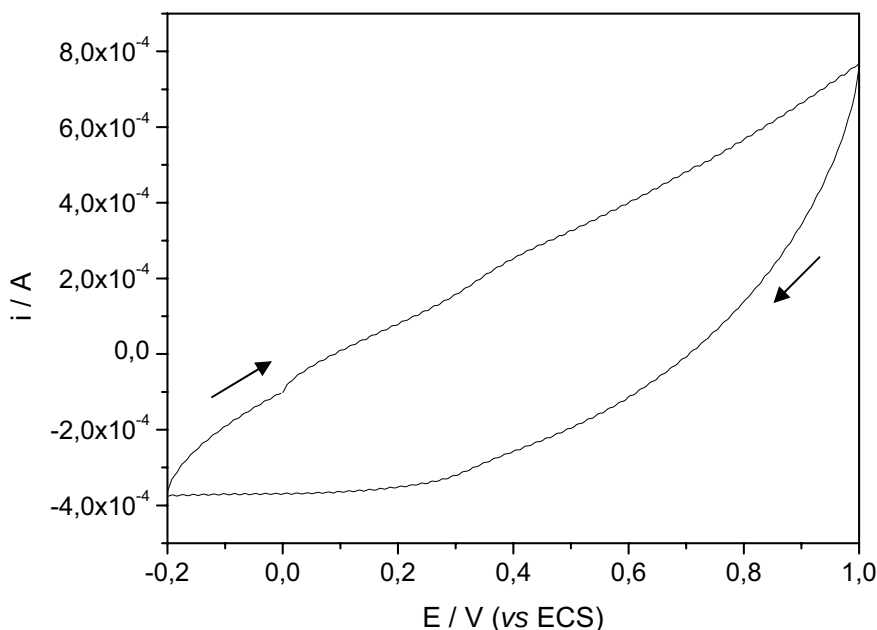


Figura 1.24: Voltamograma cíclico do eletrodo de CPV previamente ativado em H_2SO_4 em solução $1,20 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de ferroceno em acetonitrila com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de LiClO_4 ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$).

Paralelamente foram realizados testes com ácido cafêico, que tinham por motivação estudos anteriormente realizados por outros pesquisadores e as características da molécula, similares as quinonas, que possuem um processo redox bem conhecido⁵³ e pela utilização das catecolaminas em eletroanalítica com eletrodos de carbono, para o monitoramento de neurotransmissores como a dopamina^{53,54}.

De forma diferente do que ocorreu nos ensaios com ferroceno, onde não foram observadas variações nos voltamogramas cíclicos do CPV ativado, ao realizar a varredura de potencial entre 0,00 a 0,75V vs ECS com a solução de ácido cafêico em tampão acetato, surgiram picos de intensidade em 0,40 e 0,36V no voltamograma cíclico que ganhavam incrementos a cada varredura, até que a partir do 50º ciclo se estabilizavam, como mostra a Figura 1.25A. Para comprovar que estes incrementos de intensidade nos voltamogramas estão relacionados ao par redox do ácido cafêico, foram realizados experimentos de VC com este eletrodo de CPV modificado, e com o eletrodo de CPV ativado em H_2SO_4 somente em tampão acetato sem a presença de ácido cafêico na solução, cujos voltamogramas se encontram nas Figuras 1.25.B e 1.25C, respectivamente.

* As propriedades do ácido cafêico e todos os detalhes do desenvolvimento com o eletrodo modificado, serão apresentados no Capítulo 2.

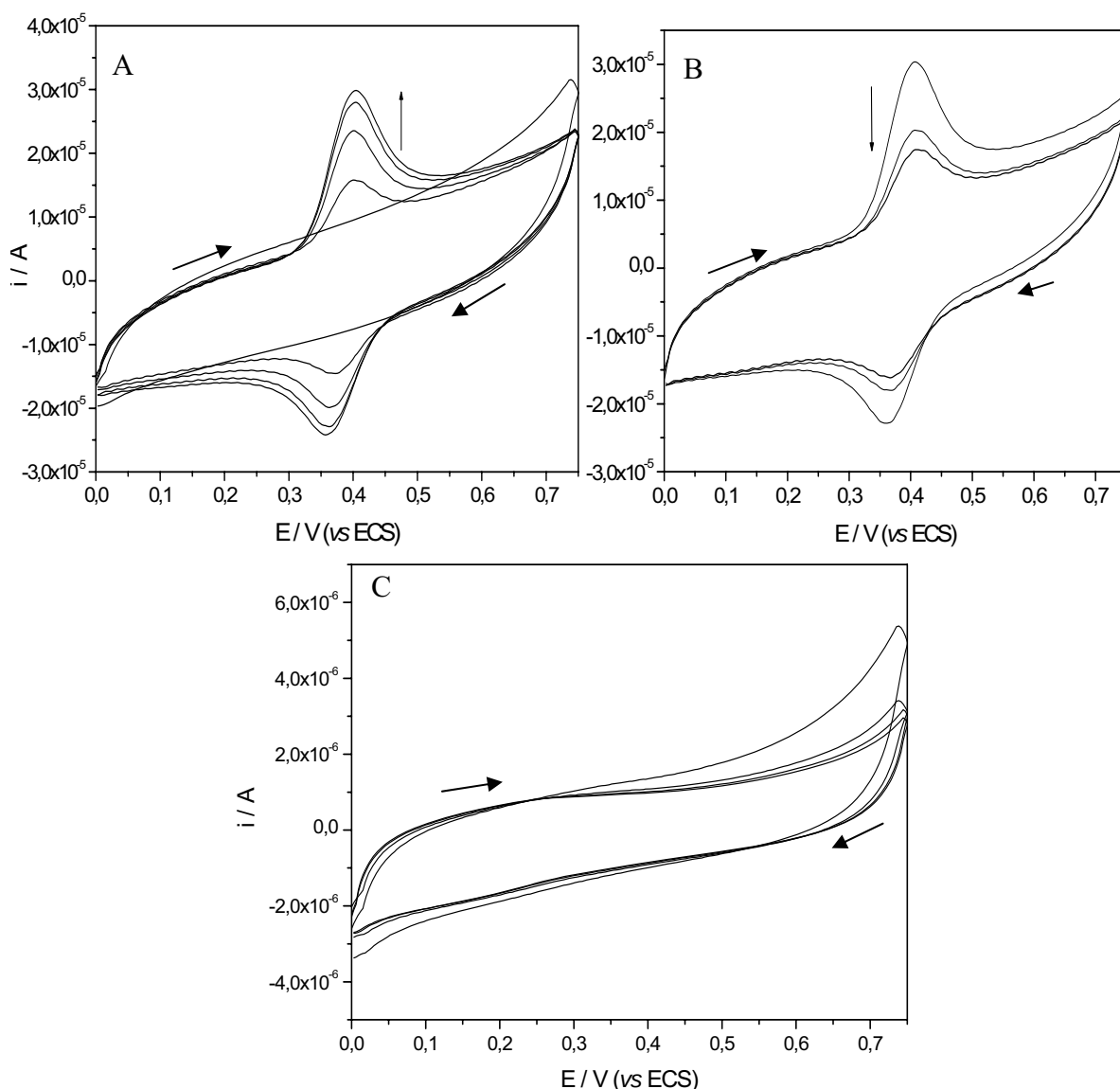


Figura 1.25: (A) Eletrodo de CPV ativado, 50 ciclos em solução $1,18 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido caféico em tampão acetato pH = 3,5; (B) Eletrodo de CPV modificado, 50 ciclos em tampão acetato pH = 3,5; (C) Eletrodo de CPV ativado, 50 ciclos em tampão acetato pH = 3,5. Todos com $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Pode-se observar pelas figuras que os picos de intensidade nos voltamogramas não são notados na ausência de ácido caféico, além disso, após a realização do ensaio, a superfície do CPV apresentava uma camada de coloração azulada que somente foi retirada do eletrodo após um polimento com alumina $0,30 \mu\text{m}$. Estas observações indicam que moléculas de ácido caféico podem estar adsorvidas na superfície ativada do CPV, durante a varredura de potencial, formando um filme sobre o material. Outra evidência para isto é que quando se realiza a varredura de potencial com este eletrodo somente em tampão acetato, os voltamogramas cíclicos obtidos apresentam um perfil semelhante aos voltamogramas do

ácido caféico em solução, mesmo após vários ciclos, como mostra a Figura 1.25B. Além disso, o eletrodo de CPV ativado não apresenta nenhum comportamento aparente em tampão acetato.

1.3.2.4.2. Aplicação em eletrodos de Pasta de Carbono

Estudos publicados na literatura indicam a viabilidade da utilização de carbono vítreo em pó na confecção de eletrodos de pasta de carbono⁵⁵⁻⁵⁸, tendo como sua principal vantagem a aplicação desses eletrodos em meios não aquosos, que provocam rapidamente a degradação da pasta, impedindo que se realizem os ensaios de voltametria. Dessa forma, para avaliar a viabilidade de aplicação do CPV nesta linha de pesquisa foram realizados experimentos com o material triturado e ferroceno, utilizando óleo mineral ou parafina como aglomerante, sendo que as proporções entre os componentes foram fixadas como mencionado na parte experimental. Os primeiros testes da pasta A (item 1.2.4.2), em uma solução de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de perclorato de lítio em acetonitrila, mostraram que se utilizando qualquer um dos aglomerantes foi observada uma resistência para sua dissolução no meio orgânico, entretanto, a resposta eletroquímica foi ruim como mostra a Figura 1.26, onde não são observados os picos correspondentes à reação redox ($\text{Fc} \rightleftharpoons \text{Fc}^+ + \text{e}^-$) característica do ferroceno⁵⁹.

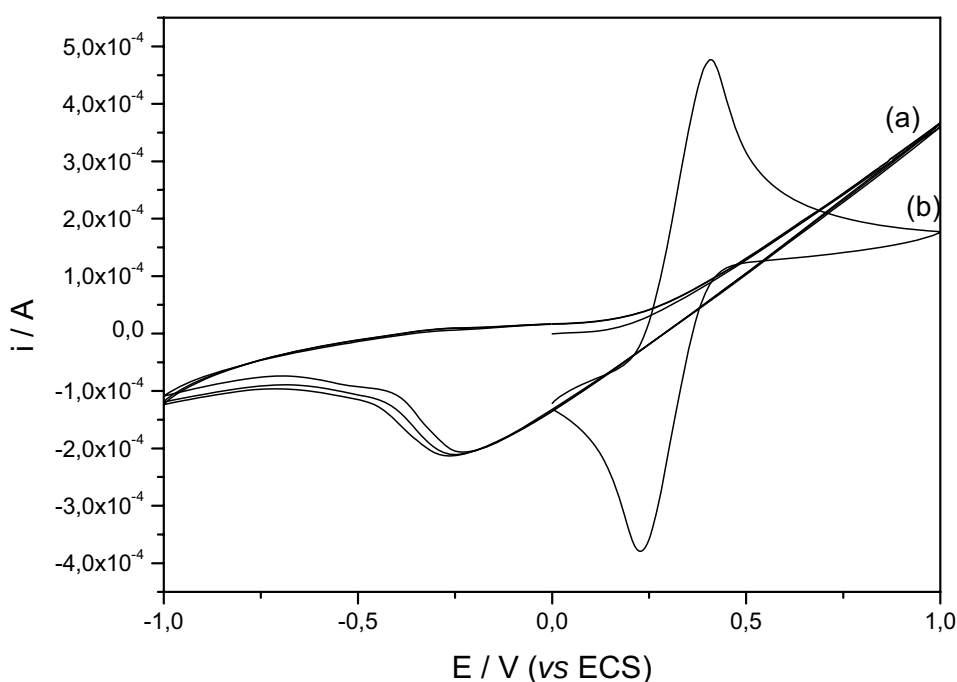


Figura 1.26: a) Eletrodo de pasta de CPV com ferroceno; b) Eletrodo de CPV em solução ferroceno $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; ambos em solução $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ em acetonitrila ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

Como tentativa para solucionar este problema se reduziu à proporção de aglomerante, na composição da pasta, pois provavelmente estaria aumentando a resistividade do eletrodo e dificultando o processo redox. Todavia, esse recurso não mostrou resultado e a resposta eletroquímica das pastas de composição B e C (item 1.2.4.2), foram similares à apresentada na Figura 1.26. Outro recurso aplicado foi a adição de LiClO_4 na confecção da pasta de CPV, de forma que

a presença do eletrólito proporcionasse uma melhor difusão dos íons pela pasta do eletrodo, favorecendo o transporte de cargas e com isso, melhorando o sinal observado na voltametria cíclica. A introdução do eletrólito atingiu seu objetivo, e a pasta de CPV com ferroceno começou a mostrar uma melhor resposta eletroquímica, como se pode observar nas Figuras 1.27 e 1.28.

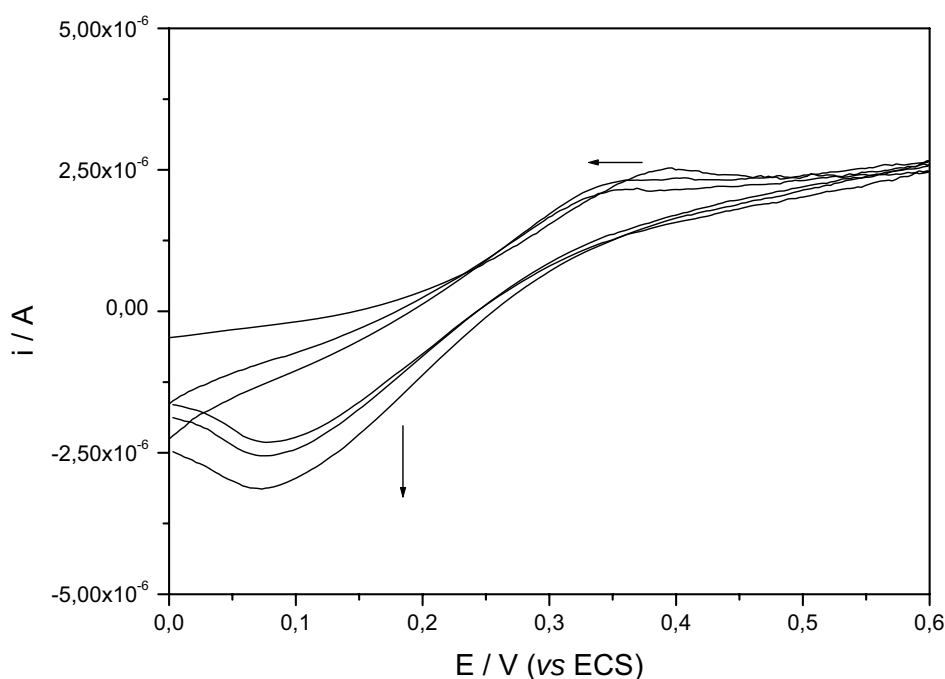


Figura 1.27: Eletrodo de pasta de CPV composição C (item 1.2.4.2), utilizando óleo mineral, 10 ciclos em solução de $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ em acetonitrila.

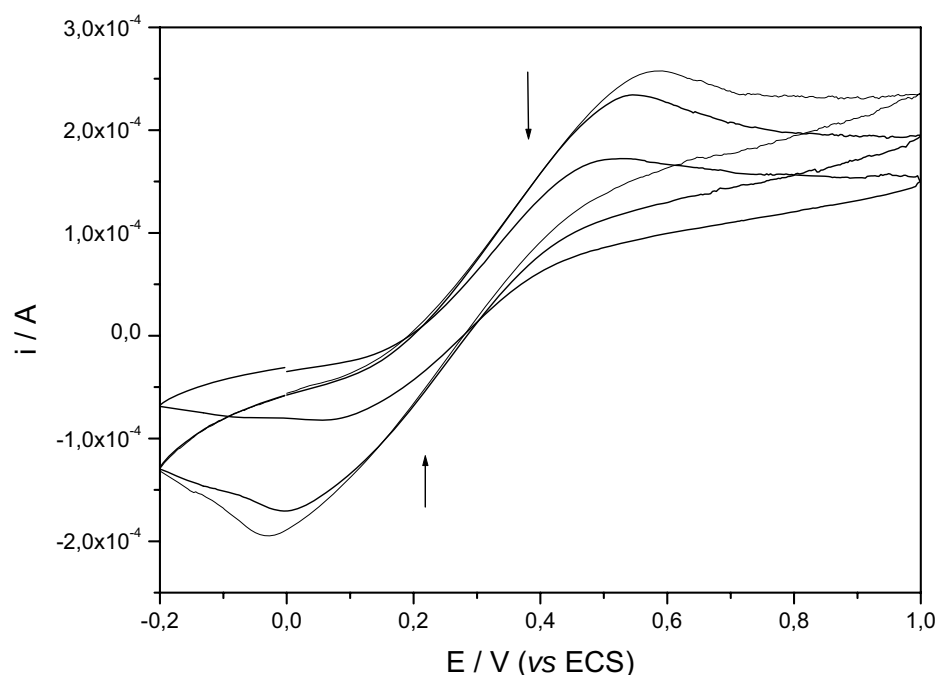


Figura 1.28: Eletrodo de pasta de CPV composição C (item 1.2.4.2), utilizando parafina, 10 ciclos em solução de $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ em acetonitrila.

Apesar da melhoria no comportamento eletroquímico da pasta de CPV, o eletrólito causou uma aceleração na degradação do eletrodo, pois após 10 ciclos se começava a observar um processo de dissolução da pasta, que se mostrou mais rápida quando a proporção de eletrólito utilizado foi maior. Também foi notado que inicialmente quando se realizava a varredura de potencial, o pico catódico e anódico perdiam pouca intensidade de corrente, mas após o 5º ou 6º ciclos o decréscimo se tornava mais acentuado, até que a pasta começava a se desprender do eletrodo e ser depositado no fundo da célula eletroquímica. A partir destas observações pode-se dizer que o eletrólito está facilitando a solvatação dos componentes da pasta de CPV e com isso reduzindo sua estabilidade, entretanto, sem a utilização deste a resposta eletroquímica não é boa. Dessa forma, é necessária a realização de um estudo de otimização na proporção utilizada entre eletrólito e aglomerante, para que se tenha uma boa resposta eletroquímica aliada a uma boa estabilidade.

Assim, uma alternativa estudada foi a de submeter o CPV triturado a um processo de ativação, como se procede com o CPV sólido, esperando que se obtenha uma menor resistividade e, com isso uma melhor resposta eletroquímica. Dos procedimentos adotados com o CPV sólido concluiu-se que a imersão numa solução oxidante era a que melhor se adaptava ao CPV triturado, assim quantidades deste foram colocadas num béquer com peróxido de hidrogênio e mantidas sob agitação por 2 e 24 horas. Posteriormente, o CPV era lavado com água deionizada e colocado em estufa para secar. Um exame preliminar indicou

que não ocorreram alterações perceptíveis a olho nu, como mudança de cor e solubilização. Para avaliar se o CPV conservou sua estrutura após o processo, se este promoveu alguma modificação ou, até mesmo, uma deterioração, foi realizada uma análise de difração de raios X no pó. Comparando o difratograma do CPV triturado com o do submetido ao tratamento oxidativo, nota-se que os picos basais (002) e (10 $\bar{l}$) não sofreram deslocamentos ou deformações, e que ocorreu um aumento significativo nas suas intensidades, que pode indicar uma melhoria na cristalinidade do material, (Figura 1.29).

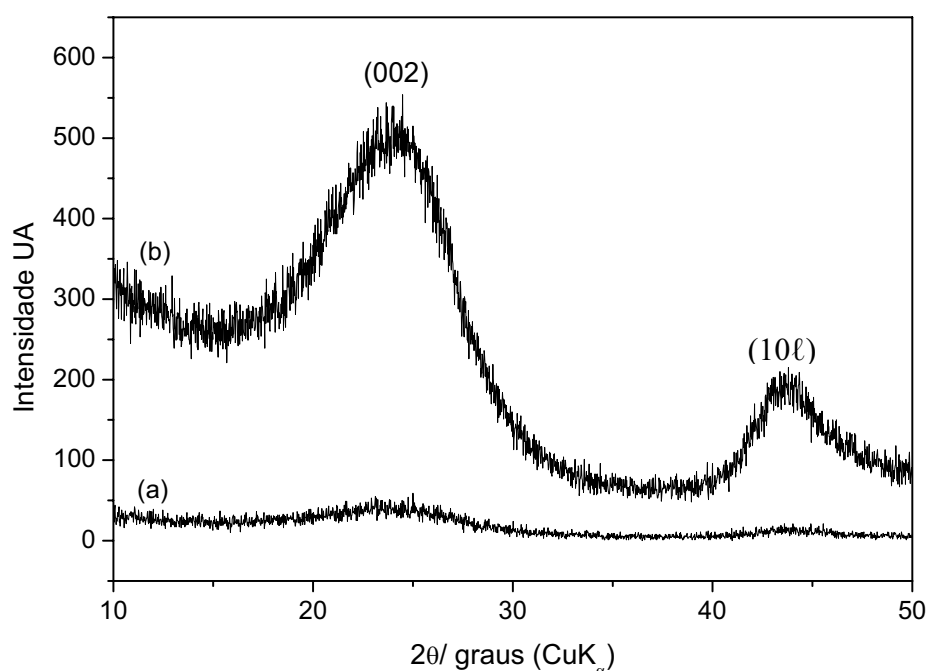


Figura 1.29: Difratogramas de raios X do CPV em pó (a); CPV em pó tratado com H₂O₂ (b).

Com estes difratogramas pode-se calcular o valor do espaçamento interlamelar d e o tamanho do cristalito L_c , que é obtido através da equação de Scherrer, aplicada ao pico (002). O CPV apresentou $d = 3,6 \text{ \AA}$ e $L_c = 9,7 \text{ \AA}$ enquanto que o CPV submetido ao tratamento oxidativo $d = 3,7 \text{ \AA}$ e $L_c = 9,6 \text{ \AA}$. Dessa forma, com os valores de d e L_c tão próximos entre as amostras e o aumento encontrado na intensidade dos picos basais, se pode afirmar que o tratamento com peróxido deve ter promovido uma limpeza do CPV triturado, aumentando a quantidade de material com propriedades condutoras. Para confirmar este fato foram repetidos os ensaios com o eletrodo de pasta de CPV com a composição C, utilizando este material. Os voltamogramas obtidos se encontram na Figura 1.30.

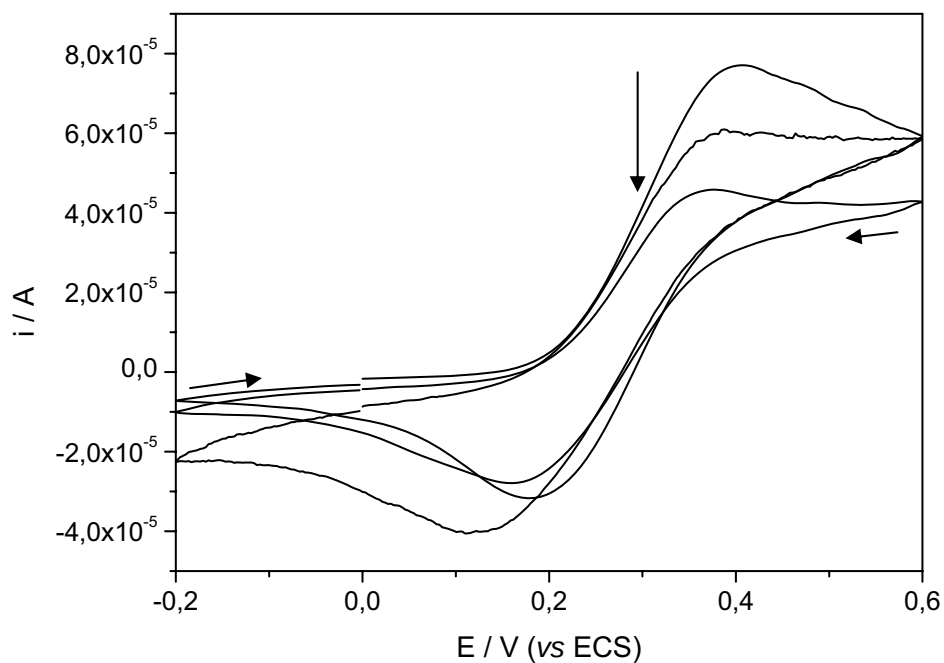


Figura 1.30: Eletrodo de pasta de CPV composição C (item 1.2.4.2), utilizando parafina, 10 ciclos em solução de $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ em acetonitrila.

Além de apresentar um perfil mais definido e similar aos voltamogramas cíclicos do ferroceno em solução, se observou uma diminuição no valor de ΔE_p de 613 mV utilizando o CPV triturado para 217 mV com o CPV submetido ao tratamento com peróxido. Esses resultados reforçam a viabilidade de utilização do CPV triturado em eletrodos de pasta de carbono, principalmente em meios não aquosos.

1.4. CONCLUSÕES

Submeter à resina fenólica Cascofen Al 5309 ao tratamento térmico produziu um material com propriedades estruturais semelhantes do carbono vítreo descritas por Jenkins e Kawamura²⁰, comprovada pelas análises de DRXP, com picos basais (002) em $2\theta = 24,56^\circ$ e (10 $\bar{l}$) em $2\theta = 44,22^\circ$; $d = 3,6 \text{ \AA}$ e $L_c = 9,7 \text{ \AA}$. Além disso, o CPV apresentou boa resistência mecânica e condutividade elétrica.

O comportamento eletroquímico do eletrodo confeccionado foi avaliado pela técnica de voltametria cíclica, utilizando o sistema ferricianeto/ferrocianeto. Os resultados foram considerados bons, pois os valores de ΔE_p e i_p_c/i_p_a são similares aos obtidos com eletrodos comerciais de carbono vítreo e platina.

O material possui estabilidade térmica em atmosfera oxidante até o limite de temperatura de 600°C . Já em atmosfera inerte apresenta pouca perda de massa 3,2% até 1050°C .

A ativação eletroquímica provocou alterações morfológicas na superfície do CPV e possibilitou a adsorção de ácido caféico, fato que iniciou os estudos para o desenvolvimento de um sensor para esta espécie. Além disso, indica a viabilidade do eletrodo apresentar comportamento similar com outros compostos fenólicos.

Os ensaios com pasta de carbono mostraram a versatilidade do material produzido. Além disso, o tratamento oxidativo melhorou a cristalinidade do material triturado e o comportamento eletroquímico do eletrodo de pasta de carbono com ferroceno.

2 . CPV - Sensor para Ácido Cafêico

2.1. ÁCIDO CAFÊICO (HCAF)

O ácido cafêico é um composto fenólico que pertence a família dos ácidos hidrocinâmicos ^{60,61}, além disso, é um dos constituintes de plantas (sálvia ⁶²), frutos (casca da uva ⁶³, laranja ⁶⁴, café ⁶⁵, oliva ⁶⁶), e própolis ⁶⁷. Por isso, é facilmente encontrado em produtos naturais como sucos, vinhos, chás e café, onde participa de forma ativa para o surgimento de características de coloração e sabor amargo, por exemplo, pode se citar a cor avermelhada de vinhos tintos ⁶³. Ao mesmo tempo, auxilia na conservação destes produtos retardando o processo de degradação, por ser um anti-oxidante ^{64,68}. Nos meados dos anos 90 aconteceu um grande incremento na pesquisa com esta molécula, como mostra o gráfico da Figura 2.1, tendo como principal motivação o estudo dos efeitos destas propriedades antioxidantes de compostos fenólicos em seres humanos. As pesquisas mostram que o consumo diário ^{69,70} de alimentos e bebidas que possuem compostos como o ácido cafêico é benéfico, pois auxilia no combate de radicais livres, podendo retardar o envelhecimento ⁶⁹ e ajudar na prevenção de câncer e doenças coronárias ⁷⁰⁻⁷².

Dessa forma, identificar a presença desta molécula vem sendo utilizado há algum tempo, como um método para atribuir qualidade a produtos naturais e suas matérias primas ^{68,69,73,74}.

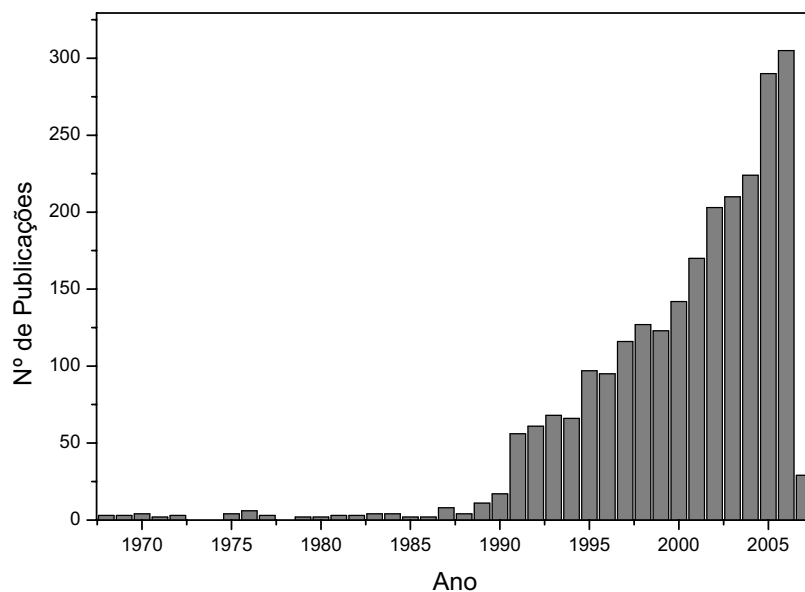


Figura 2.1: Quantidade de publicações com ácido cafêico por ano, período de 1968 até março de 2007 (palavras chave: caffeic acid).

Além das propriedades citadas que motivam o interesse no desenvolvimento de métodos analíticos para sua identificação e quantificação em produtos^{64,68}, o ácido cafêico também é empregado como molécula modificadora de eletrodos, na confecção de sensores e catalisadores para a oxidação de moléculas como NADH^{75,76}, hidrazina⁷⁷⁻⁷⁹ e epinefrina⁸⁰.

2.1.1. A molécula

É na estrutura do ácido cafêico que é encontrada a explicação para a característica de ser um antioxidante, pois esta se encontra associada à capacidade de doação de hidrogênio em compostos fenólicos como catecóis e quinonas^{62,64}. A Figura 2.2 ilustra a estrutura molecular do ácido cafêico.

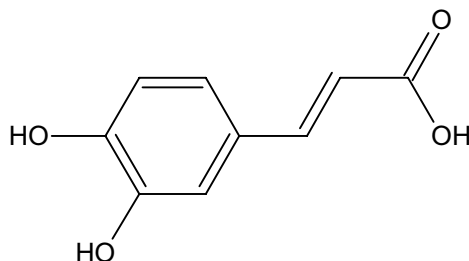


Figura 2.2: Estrutura do ácido cafêico.

Como se pode notar o ácido cafêico possui dois grupamentos hidroxila na posição orto do anel benzênico, assim, quando ocorre a liberação de hidrogênio a presença de um doador de elétrons na posição orto facilita e estabiliza a formação da o-quinona e a delocalização de elétrons pela molécula inteira⁸¹. O mecanismo proposto por Arakawa et al⁸² (Figura 2.3) ilustra essa propriedade do ácido cafêico.

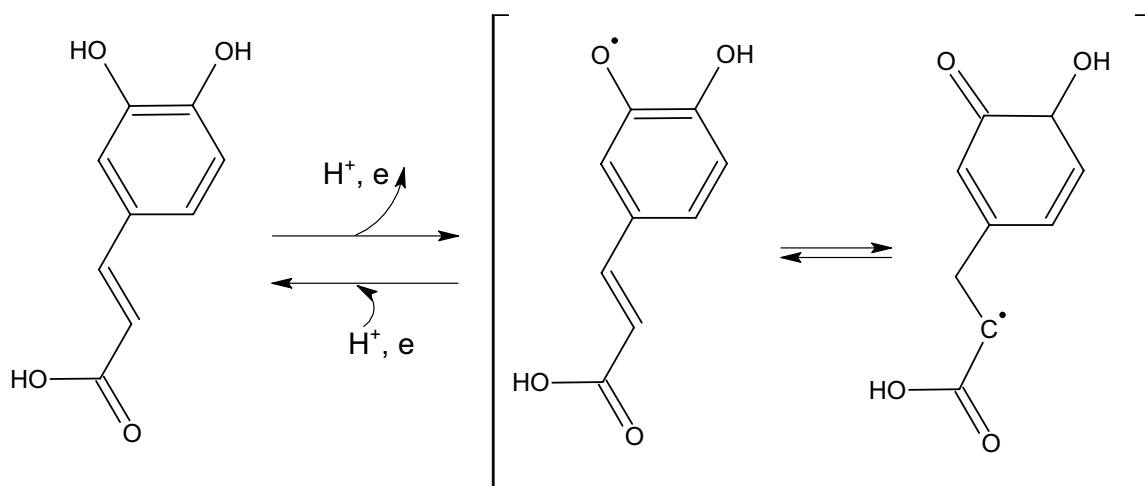


Figura 2.3: Mecanismo de oxidação do ácido cafêico⁸¹.

2.1.2. Propriedades eletroquímicas

Os estudos das propriedades eletroquímicas do ácido cafêico mostram que seu comportamento sofre grande influência da acidez do meio, que é facilmente observada em seus voltamogramas cíclicos⁸³. Em valores de pH próximos a 3,5 é observado um voltamograma correspondente a um sistema reversível, com os picos anódico e catódico bem definidos e com valores intensidade bem próximos ($i_p/i_{pa} \sim 1$), que corresponde ao processo apresentado na Figura 2.4A. Entretanto, com a elevação do pH a razão entre as intensidades decai, até que em pH 8,5 não é observado o pico de redução no voltamograma, que representa agora um sistema irreversível, que apresenta apenas o pico anódico correspondente ao processo da Figura 2.4B.

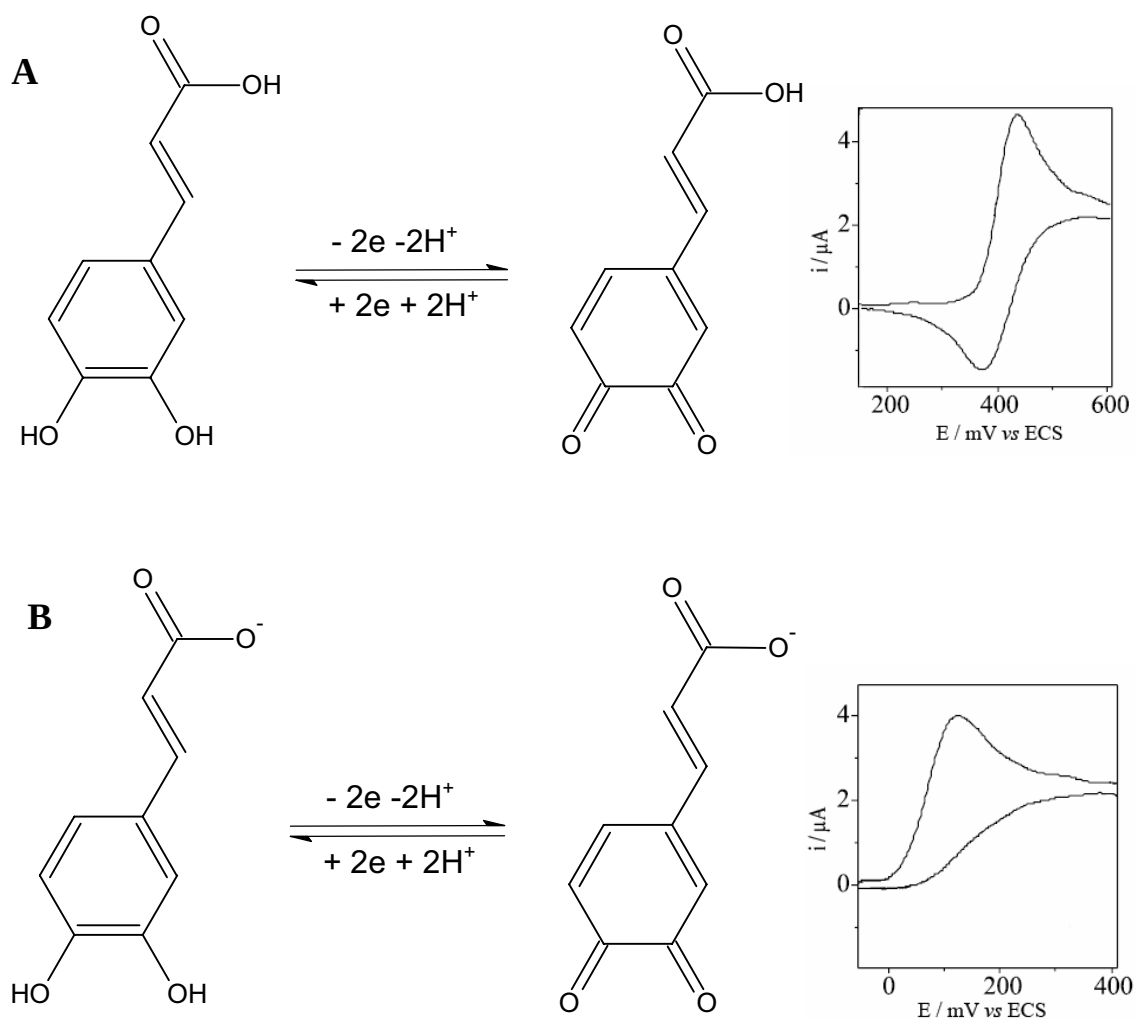


Figura 2.4: Processo redox do ácido cafêico em: a) pH= 3,5; b) pH = 8,5; segundo Giacomelli et al.⁸³.

2.1.3. Métodos para identificação e quantificação

Na literatura são encontrados diversos artigos que discutem a análise qualitativa e quantitativa de compostos fenólicos em produtos alimentícios, como mostra o resumo da Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Demonstrativo das técnicas utilizadas nas análises de compostos fenólicos em produtos naturais

Produto	Técnicas Utilizadas	Referência
Cereal	CLAE	73
Chás	Espectrometria em fase sólida	84
Própolis	CCD e CLAE	67
Suco de uva, vinho e cerveja	RMN e CL- RMN /EM	74
Cerveja	CLAE	69
Chás	CLAE/EM	85
Chás e sementes	CLAE	86
Vinho	CG/EM	87
Chás	EC-DE	72
Chá, uva e oliva	CLAE - detecção eletroquímica	66
Suco	Método Voltamétrico	64

Pode-se notar que a maioria dos artigos citados utiliza técnicas cromatográficas para a análise desses compostos. Dessa forma, o enfoque principal nas publicações são os métodos de separação, empregados para o isolamento dos analitos como o ácido cafêico⁷⁰. Assim, as técnicas eletroanalíticas são pouco utilizadas para quantificação de compostos fenólicos, apesar de existirem diversos estudos publicados sobre eletrodos modificados por ácido cafêico, que são aplicados na identificação de diferentes moléculas^{75-77,79,80}

2.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Todos os reagentes utilizados para a confecção de soluções padrão, tampões e eletrólitos suporte, utilizados neste trabalho possuem grau de pureza analítica (lista completa no Apêndice A). Reagentes higroscópicos foram adequadamente secos a vácuo. Toda a água utilizada foi purificada utilizando-se um sistema Millipore MilliQ® (deionização e eliminação de impurezas orgânicas).

2.2.1. Imobilização do ácido cafêico

Em todos os ensaios com as técnicas eletroquímicas foi adotada a mesma sistematização:

Soluções de ácido cafêico: preparava-se uma solução estoque com concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, utilizando tampão acetato ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 3,5$); as soluções com concentração menor eram obtidas pela diluição desta solução padronizada em tampão acetato.

Célula eletroquímica: foi utilizada uma célula Methrom com sistema de três eletrodos: trabalho (CPV); auxiliar (fio de platina); referência (eletrodo calomelano saturado Analion R 682).

Imobilização: primeiro o eletrodo de CPV era submetido ao tratamento eletroquímico em solução $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Posteriormente, o eletrodo era lavado com água deionizada e colocado na cela com a solução de ácido cafêico em tampão acetato para realizar os procedimentos eletroquímicos, que serão detalhados depois.

Estudos de estabilidade e confecção de curva analítica: após a realização da imobilização o eletrodo de CPV com ácido cafêico (CPV-Hcaf) também era lavado com água deionizada, para em seguida ser levado à cela que continha apenas o tampão para se realizar os procedimentos eletroquímicos. Dessa forma, se pode avaliar a estabilidade do eletrodo CPV-Hcaf e, além disso, associar a concentração de ácido utilizada com as intensidades de pico observadas neste ensaios.

Estudo de pH: ocorreu da mesma forma que na avaliação da estabilidade do eletrodo, mas para isso foram utilizados tampões acetato $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{pH} = 3,5$ e $5,0$; e tampões fosfato $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{pH} = 7,0$ e $8,5$ com $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

Como observação deve-se citar que todas as soluções eram submetidas ao borbulhamento sistemático de N₂, durante 15 min antes de sua utilização nos experimentos.

2.2.2. Análises de amostras

Para testar a viabilidade analítica do eletrodo de CPV tratado eletroquimicamente (CPV-TE) como sensor para ácido cafêico foram realizados testes em produtos comerciais:

Amostras:

Vinho tinto seco, Cabernet Sauvignon Tempranillo – ANGARO, produzido por Finca La Celia, situada no Vale do Uco – Mendoza, Argentina;

Vinho tinto seco, Castell Chombert – Cabernet Merlot; produzido por Vinhos Salton SA, Bento Gonçalves – RS, Brasil;

Chá mate Leão (saquinhos de 1,6g), produzido por Leão Junior, Curitiba – PR, Brasil.

Procedimentos:

Em todos os ensaios eletroquímicos, foi retirada uma alíquota de 5,0 mL de amostra e colocada na célula eletroquímica, onde eram adicionados 5,0 mL de tampão acetato pH = 3,5; para em seguida, realizar a imobilização com o eletrodo de CPV-TE e, posteriormente, verificar o comportamento deste eletrodo em tampão, da mesma forma que nos ensaios anteriores.

Nos experimentos onde foi utilizado o método da adição de padrão, foram acrescentadas alíquotas de solução de ácido cafêico nas amostras, com o auxílio de micropipetas.

Como comparação, foram realizadas análises de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, com a metodologia considerada como oficial pela literatura com referência ao trabalho de Hagerman, A.E. e Nicholson, R.L de 1982⁷³. Os parâmetros utilizados nos experimentos serão apresentados no item seguinte.

2.2.3. Técnicas utilizadas

Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados com o auxílio de um potenciostato/galvanostato da ECO CHEMIE Autolab/PGSTAT 30, acoplado a um microcomputador PC, com software GPES versão 4.8.

2.2.3.1. Voltametria Cíclica (VC)

Esta técnica foi utilizada inicialmente para a determinação e sistematização dos parâmetros em relação ao eletrodo de CPV-Hcaf: de tempo de adsorção; estabilidade; repetibilidade; e viabilidade analítica na quantificação de ácido cafêico. Para isso, foram realizados experimentos variando a quantidade ciclos (10 a 100c); variando a velocidade de varredura (5, 10, 30, 70, 100, 150 e 300 mV s^{-1}); e tempo de pré concentração em potenciais de 0,30; 0,35; e 0,40 V.

2.2.3.2. Voltametria de Pulso Diferencial (VPD)

Com a finalidade de testar técnicas mais sensíveis que a VC, foram realizados os estudos utilizando a VPD, que permite a obtenção voltamogramas com melhor resolução nos picos de intensidade em concentrações mais baixas que nos voltamogramas cíclicos. Assim, foram testadas velocidades de varredura entre 5,0 e 20,0 mV s^{-1} , amplitudes de modulação entre 0,005 a 0,100 V e tempo de acumulação para otimização dos parâmetros.

2.2.3.3. Voltametria de Onda Quadrada (VOQ)

Foi empregada com o mesmo interesse da anterior, sendo que para esta técnica foram testadas velocidades de varredura entre 10 a 100 mV s^{-1} , frequências entre 5 a 75 Hz e tempo de acumulação.

2.2.3.4. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Os experimentos foram realizados com o auxílio de um cromatógrafo Shimadzu LC-

20A Prominence, com detector espectrofotométrico fixado em $\lambda = 330$ nm e software LCsolution v.1.21. A coluna utilizada foi uma C18 de fase reversa, com temperatura inicial do forno em 25 °C, num fluxo de 1,0 mL min⁻¹. O eluente utilizado foi uma mistura de 30% de metanol e 70% de tampão (tampão: diluição 1:100 de tampão acetato pH 4,7; preparado com o ajuste de uma solução de ácido acético 5,0 M). Os demais procedimentos de extração e preparação da amostra foram realizados segundo procedimento descrito na literatura⁷³.

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.3.1. Desenvolvimento dos procedimentos de acumulação em eletrodo de CPV

2.3.1.1. VC

Como apresentado no capítulo 1, o eletrodo de CPV tratado eletroquimicamente (CPV-TE) em solução de H_2SO_4 mostrou desempenho em adsorver / acumular ácido cafêico em sua superfície, quando se realiza a varredura de potencial em solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ desta espécie em tampão acetato com pH 3,5. Além disso, o comportamento deste eletrodo modificado foi avaliado em tampão acetato, onde verificou-se que o perfil correspondente ao ácido cafêico persistia nos voltamogramas cíclicos obtidos (Figura 1.23). Dessa forma, foram iniciados os estudos das propriedades deste eletrodo modificado, visando otimizar os parâmetros da adsorção e desenvolver um sensor eletroquímico do ácido cafêico.

A primeira etapa foi verificar a influência do parâmetro velocidade de varredura de potencial, no comportamento do eletrodo modificado por ácido cafêico. Utilizando novamente o tampão acetato como eletrólito, foram observados incrementos nos picos de intensidades de corrente anódica e catódica, com o aumento da velocidade de varredura aplicada. Assim, se estabeleceu que ocorre uma relação linear entre i_p e v , apresentadas na Figura 2.5, com $R = 0,997$ para o processo de oxidação e $0,994$ para o de redução. Resultado que define que o processo eletródico é controlado pela adsorção de espécies para este sistema.

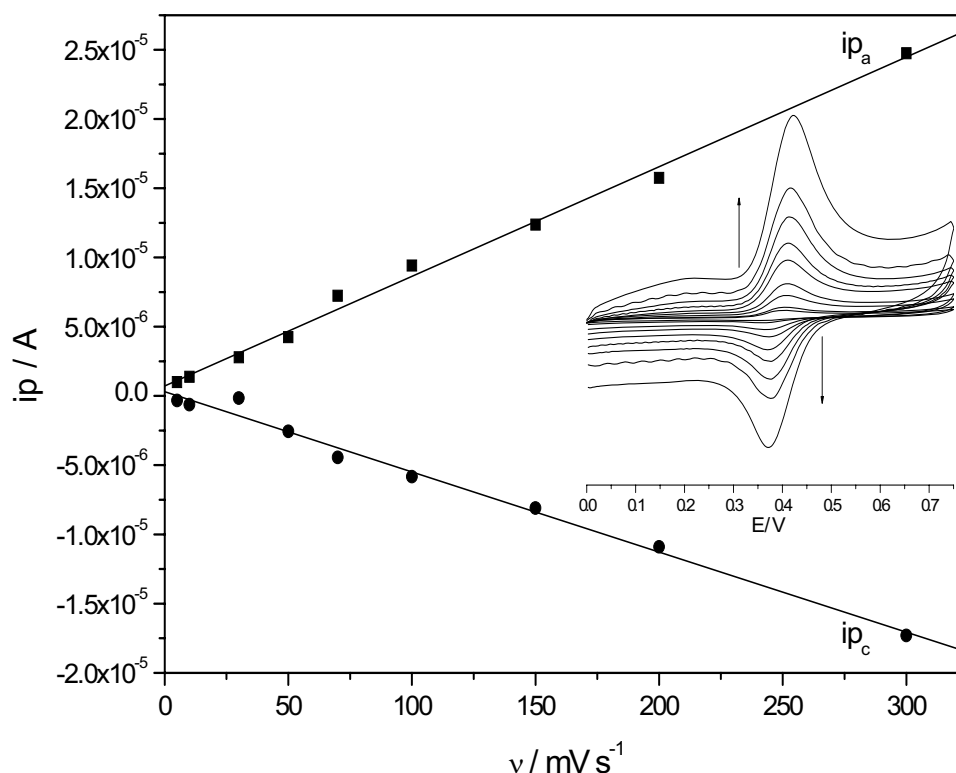


Figura 2.5: Relação entre i_p e velocidade de varredura para o eletrodo de CPV modificado por ácido cafêico, em tampão acetato pH = 3,5.

A próxima etapa foi verificar o comportamento do eletrodo de CPV-TE em diferentes concentrações de ácido cafêico, avaliando as possíveis variações no voltamograma cíclico do CPV-Hcaf obtido em tampão acetato. Decidiu-se utilizar no pico intensidade de anódico, pois este apresentou um valor de correlação linear melhor que o pico catódico nos ensaios de velocidade de varredura. Dessa forma, foram realizados ensaios para a adsorção de ácido cafêico em concentrações entre $1,18 \times 10^{-6}$ a $1,18 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Em valores menores que $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ não se obtém um i_{p_a} bem definido e distinto dos ruídos, o voltamograma exibe somente o perfil correspondente o eletrólito. Por outro lado, a partir deste patamar as correntes de pico anódico apresentam incrementos com o aumento da concentração de ácido cafêico no meio, para se estabilizarem acima de $1,25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A Figura 2.6 apresenta a relação entre concentração de analito utilizada e intensidade de pico anódico, além disso, ilustra os voltamogramas cíclicos obtidos com a varredura de potencial dos eletrodos de CPV-HCaf em tampão acetato.

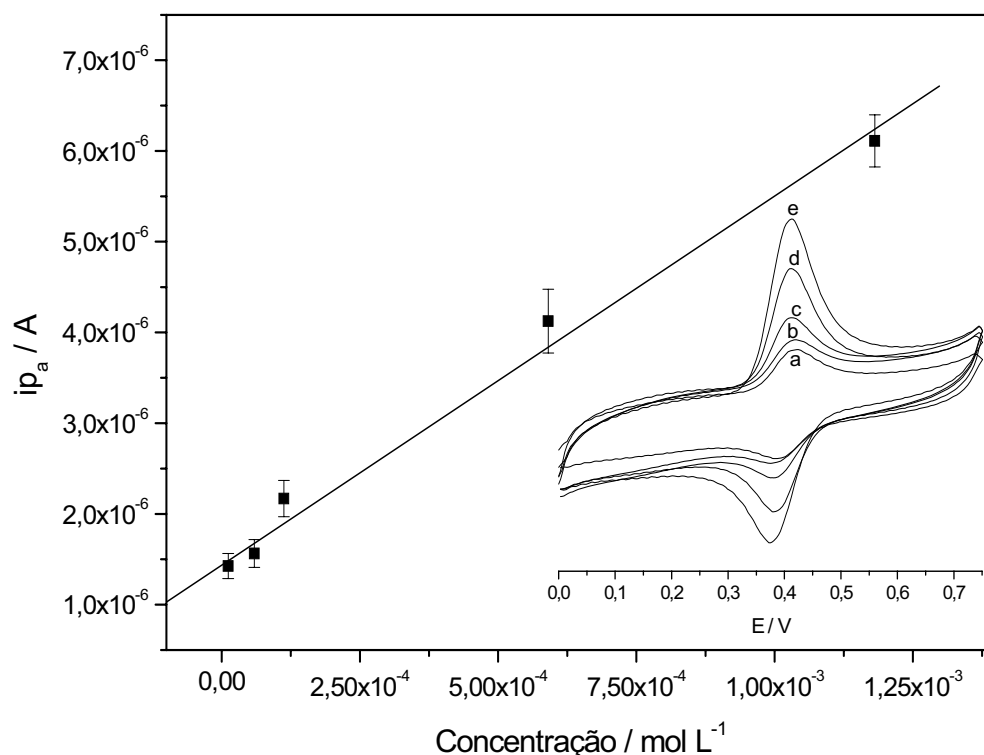


Figura 2.6: Curva analítica para ácido cafêico e voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado por ácido cafêico em concentrações: a) $1,20 \times 10^{-5}$; b) $5,90 \times 10^{-5}$; c) $1,12 \times 10^{-4}$; d) $5,80 \times 10^{-4}$; e) $1,18 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹.

O valor do coeficiente de correlação linear de 0,993 para a curva da Figura 2.6 e a observação de que os valores das i_{p_a} s estão muito próximos, praticamente se sobrepondo, em concentrações próximas à faixa de $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; indicam que este método pode ter problemas relacionados a desvios, quando for aplicado na análise de amostras reais que possuem concentrações de Hcaf abaixo desse patamar.

Outro fator estudado foi a influência de interferentes no comportamento eletroquímico do eletrodo de CPV-TE para a adsorção de Hcaf. Na literatura é reportado que o ácido ascórbico se torna um interferente nas determinações eletroquímicas de Hcaf⁶⁴, de forma que, ensaios de voltametria com esta molécula foram realizados para verificar sua possível influência em análises de Hcaf com o eletrodo de CPV-TE.

Quando foi realizada a varredura de potencial, com o eletrodo CPV-TE na solução de ácido ascórbico $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ em tampão acetato pH = 3,5, não foi verificado o surgimento de picos de intensidade significativos nos voltamogramas cíclicos, fato comprovado na Figura 2.7a. Todavia, quando se realizou a varredura de potencial em solução contendo quantidades equimolares de Hcaf e ácido ascórbico, foram obtidos voltamogramas com perfil similar aos dos registrados em soluções contendo apenas Hcaf (Figura 2.7b).

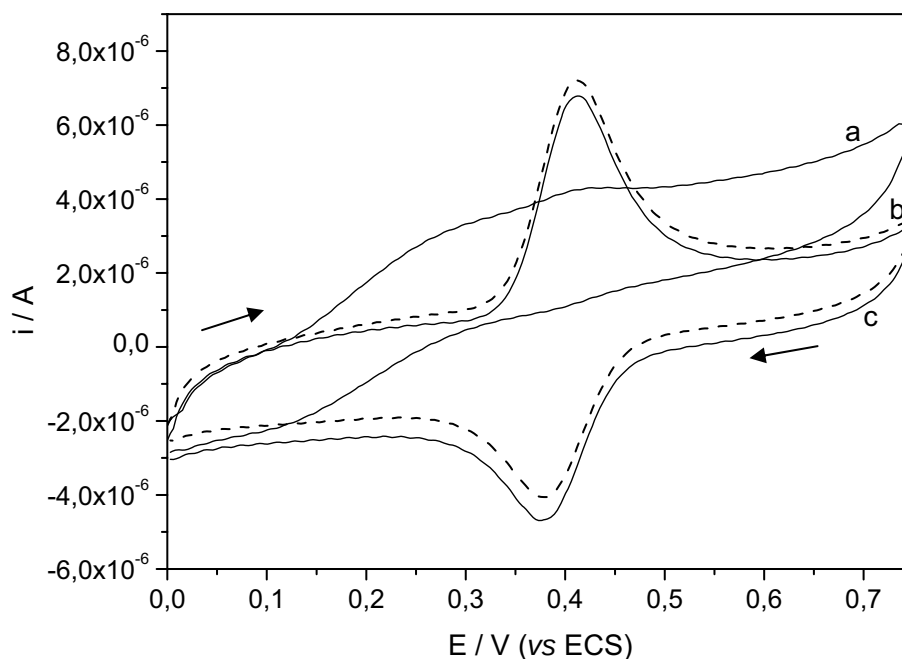


Figura 2.7: Voltamogramas cíclicos do eletrodo CPV-TE em tampão acetato, após 50 ciclos em: a) Solução $1,12 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido ascórbico em tampão fosfato pH = 7,0; b) Solução $1,18 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Hcaf e $1,12 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido ascórbico em tampão acetato pH = 3,5; c) Solução $1,18 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Hcaf em tampão acetato pH = 3,5.

Os resultados mostram que nestas condições experimentais, as moléculas de Hcaf devem ser adsorvidas mais facilmente na superfície do CPV-TE do que as moléculas de ácido ascórbico. Fato que pode estar relacionado a acidez do meio, pois em valores abaixo de 5,5 a reação redox com transferência de dois elétrons e dois prótons do Hcaf (Figura 2.4A)⁸⁷ deve ser favorecida em relação às reações do ácido ascórbico. Dessa forma, pode-se dizer que a ativação eletroquímica do CPV em solução de H_2SO_4 seguida dos procedimentos de adsorção para o Hcaf em pH = 3,5 proporcionam um método que elimina a interferência de ácido ascórbico sem que seja necessária a realização de tratamento prévio na solução a ser analisada.

Com a finalidade de avaliar o desempenho do eletrodo de CPV-TE e da metodologia desenvolvida em amostras comerciais, que possuem o Hcaf em sua composição, foram testados dois produtos: vinho tinto (concentração de analito entre 3,15 a 12,95 mg/L⁸⁷) e chá mate (concentração em torno de 8,0 mg/g⁸⁶). Ao realizar o procedimento de pré-concentração nestas amostras, não foram obtidos os mesmos incrementos nos picos de intensidade dos voltamogramas, como os observados nos ensaios com a solução de Hcaf e, além disso, quando foi realizada a varredura de potencial, com este eletrodo somente em tampão acetato não se observou o perfil característico do ácido cafêico, ao contrário, os voltamogramas

cíclicos obtidos apresentavam um perfil distorcido em relação aos anteriores, possuindo picos de pequena intensidade em 0,40 e 0,36V, (Figura 2.8).

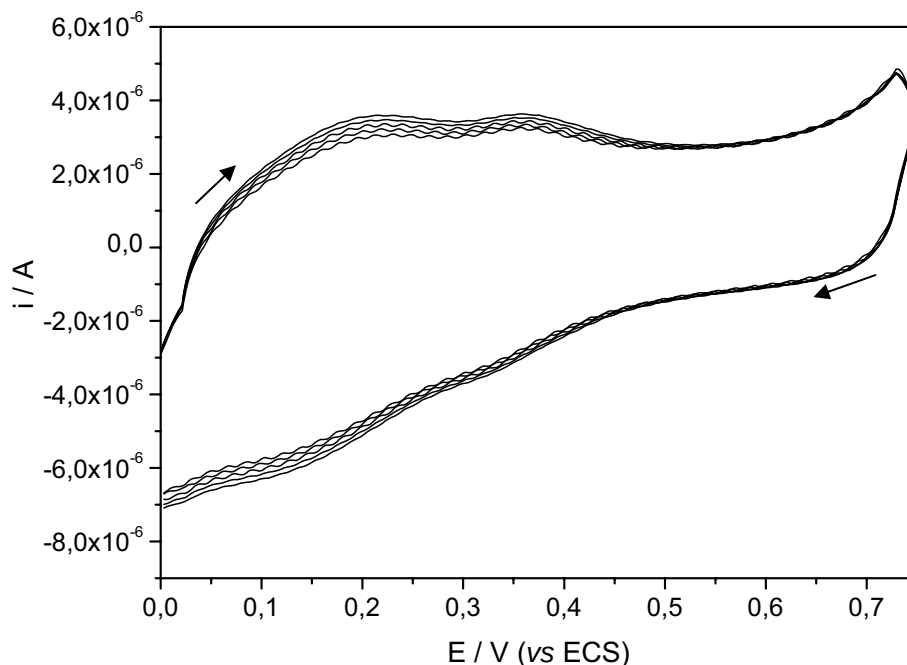


Figura 2.8: Eletrodo de CPV ativado, em tampão acetato, após 50 ciclos em vinho tinto $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Este fato também foi observado nos ensaios com amostras de chá preto, permitindo supor que durante a varredura de potencial em amostras deste tipo, que possuem diversas espécies em sua composição, um ou mais destas moléculas podem estar interferindo no processo de adsorção, ou até mesmo sendo adsorvidas pelo eletrodo, bloqueando sítios da superfície do CPV-TE para o Hcaf.

Para contornar este problema, foram realizados ensaios promovendo a polarização do eletrodo de CPV-TE em potencial fixo, com valor próximo ao de oxidação do Hcaf, de forma que se facilite sua adsorção na superfície do eletrodo. Assim, foram avaliados os potenciais de 0,35; 0,40; e 0,45 V vs ECS, com tempo de polarização do eletrodo entre 60 a 600 segundos. Os resultados indicaram que a polarização do eletrodo em 0,35 V vs ECS resultou em voltamogramas cíclicos com menores valores de ΔE_p e relação $i_p_c/i_p_a \sim 1,0$. Além disso, como mostra a Figura 2.9, as i_{p_a} s obtidas, em função do tempo de polarização do eletrodo, tendem a se estabilizar a partir de 7,0 minutos, não sendo observados ganhos significativos em seus incrementos acima deste patamar.

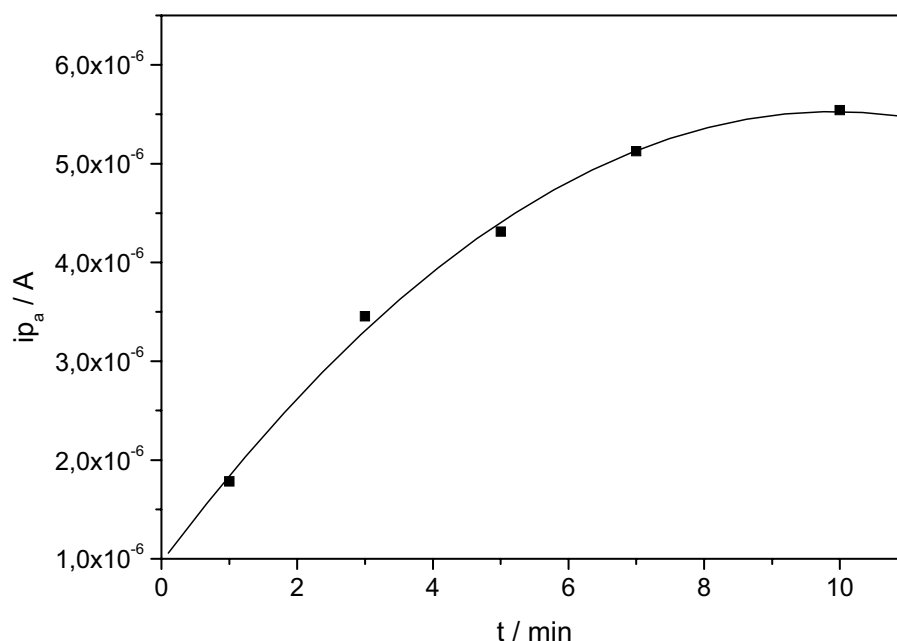


Figura 2.9: Intensidade de pico catódico em função do tempo de polarização em solução $1,18 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido cafêico em tampão acetato $\text{pH} = 3,5$.

Na Figura 2.10 se encontram os voltamogramas cíclicos para a estabilidade em tampão acetato ($\text{pH} = 3,5$), do eletrodo modificado pela polarização em $0,35\text{V}$ durante $7,0$ minutos na solução de Hcaf. O perfil é similar aos obtidos nos ensaios anteriores, principalmente pela presença dos picos de intensidade em $0,40$ e $0,36\text{V}$ vs ECS, referentes a oxidação e redução do Hcaf.

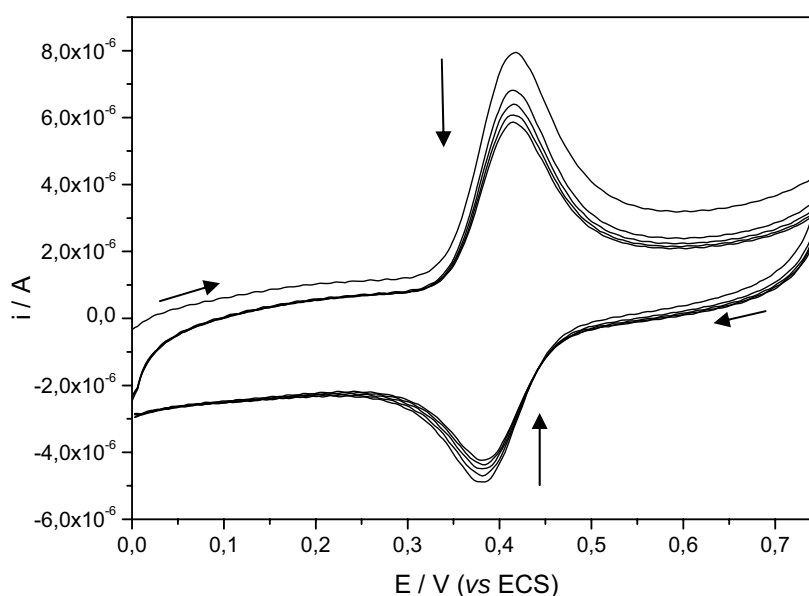


Figura 2.10: Estabilidade do eletrodo modificado pela polarização em solução de Hcaf, durante 10 ciclos em tampão acetato ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

O próximo passo foi aplicar essa sistemática nas amostras de produtos comerciais, para verificar sua viabilidade analítica. Após a polarização do eletrodo de CPV-TE foram obtidos voltamogramas semelhantes ao da amostra de menor concentração, apresentado na Figura 2.6, mostrando que o problema quanto a interferência havia sido resolvido, pois não foram observadas as distorções como nos voltamogramas da Figura 2.8. Entretanto, a baixa intensidade dos picos catódicos e anódicos indicaram a necessidade de utilizar técnicas mais sensíveis que a voltametria cíclica, para a realização deste tipo de análise. Dessa forma, optou-se pela utilização das técnicas de voltametria de pulso diferencial e voltametria de onda quadrada.

2.3.1.2. Voltametria de Pulso Diferencial (VPD)

A primeira etapa foi determinar a otimização dos parâmetros desta técnica com o sistema do eletrodo de CPV-TE e ácido cafêico. Como na voltametria cíclica, o potencial de polarização do eletrodo de CPV-TE em 0,35V vs ECS com o tempo de 7,0 minutos em solução de ácido cafêico, resultava em picos de intensidade de corrente com melhor definição, quando se realizava a varredura de potencial com o eletrodo modificado somente em tampão acetato. Na Figura 2.11 estão os resultados da otimização de velocidade de varredura e amplitude de modulação para voltametria de pulso diferencial.

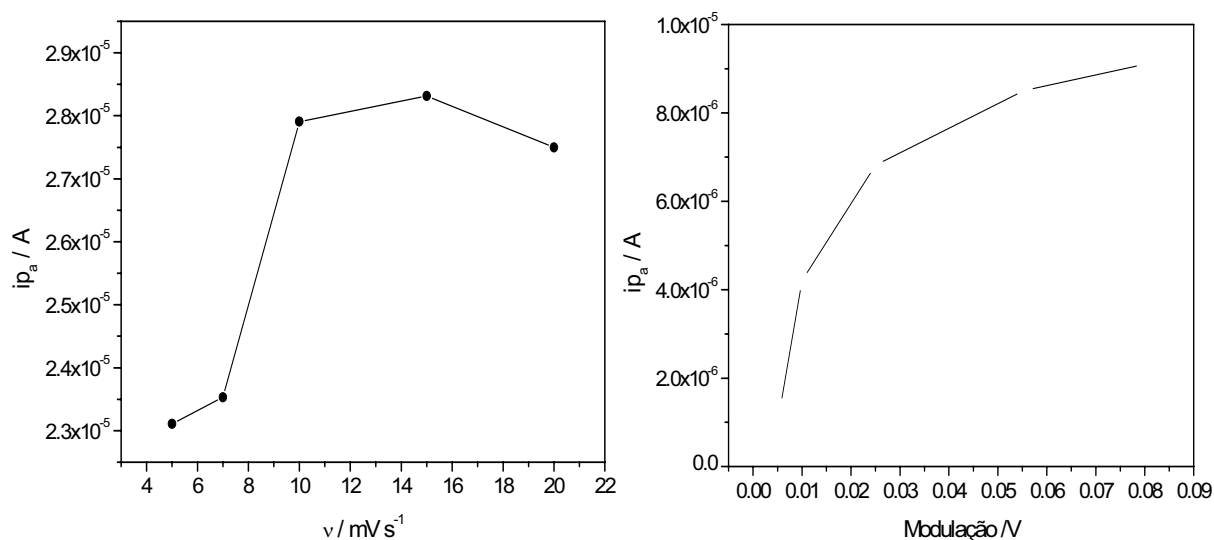


Figura 2.11: Otimização de parâmetros velocidade de varredura e amplitude de modulação para a técnica de voltametria de pulso diferencial.

Pelos gráficos da Figura 2.11 obteve-se que para a voltametria de pulso diferencial os parâmetros otimizados são velocidade de varredura de potencial a 10 mV s^{-1} e amplitude de modulação de $0,055 \text{ V}$ vs ECS. Fixado esses valores, foram realizados os ensaios utilizando concentrações de Hcaf que variaram entre $1,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Como previsto foram obtidos sinais de intensidade em concentrações menores que $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, na confecção da curva analítica. Para a VPD somente em concentrações próximas a $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ o sinal não era diferenciado do ruído e abaixo de $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ o sinal se sobrepunha e, a partir deste ponto foi observado um incremento de intensidade com o aumento da concentração de Hcaf. A curva obtida com esses ensaios é apresentada na Figura 2.12 e possui um valor de coeficiente de correlação linear de 0,997.

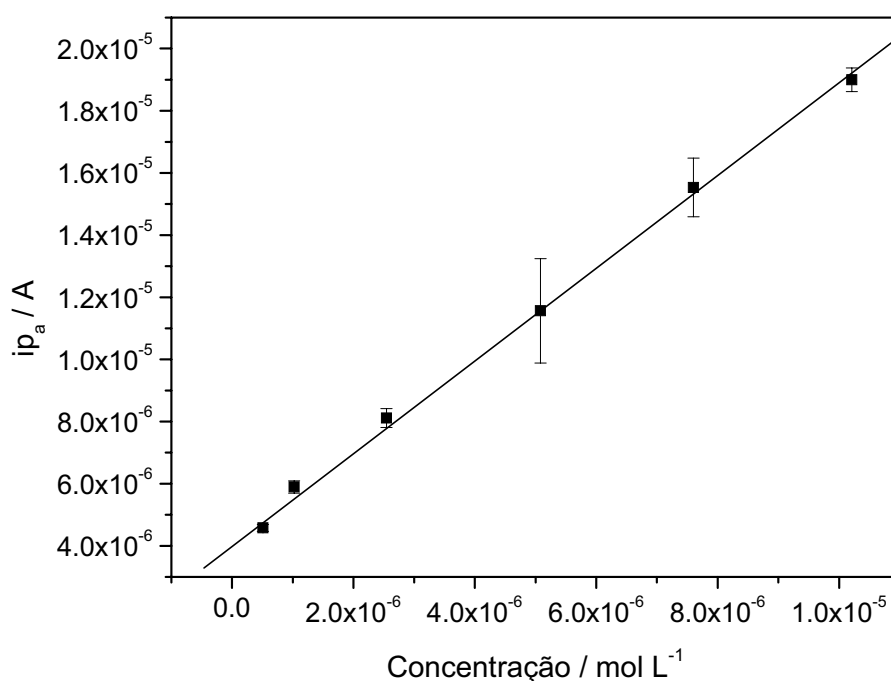


Figura 2.12: Curva analítica para Hcaf utilizando voltametria de pulso diferencial.

2.3.1.3. Voltametria de onda quadrada (VOQ)

Da mesma forma que para a VPD a primeira etapa foi à otimização dos parâmetros da técnica para obter melhor resolução dos picos de intensidade. Também para esta técnica foi determinado que o potencial de polarização do eletrodo de CPV-TE em $0,35 \text{ V}$ com o tempo de $7,0$ minutos em solução de Hcaf apresentava a melhor adsorção da espécie. Na Figura 2.13 estão os gráficos para a determinação da frequência de modulação e velocidade de varredura.

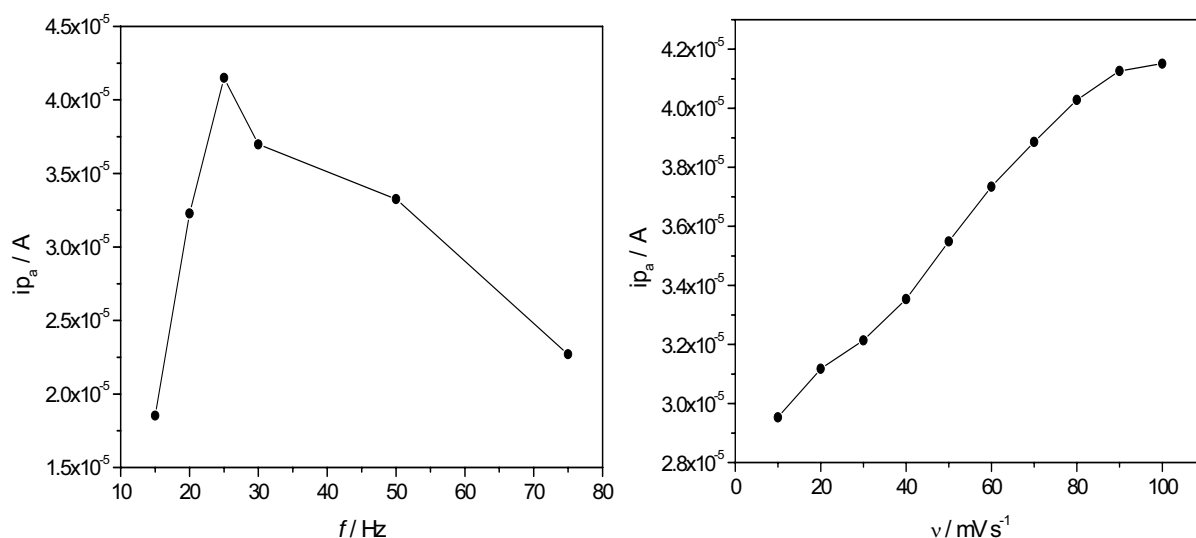


Figura 2.13: Otimização de parâmetros freqüência de modulação e velocidade de varredura para a técnica de voltametria de onda quadrada.

Os parâmetros otimizados para a VOQ são velocidade de varredura de potencial em 90 mV s^{-1} e freqüência de modulação em 25 Hz . Assim, foram realizados os ensaios com concentração de Hcaf que também variaram entre $1,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados obtidos foram similares aos da VPD: intensidade de corrente em valores menores que $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; apenas ruído em $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; sobreposição até $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, para a partir deste ponto serem observados incrementos de intensidade com o aumento da concentração de ácido cafêico. A curva obtida com esses ensaios é apresentada na Figura 2.14 e possui um valor de coeficiente de correlação linear de 0,998.

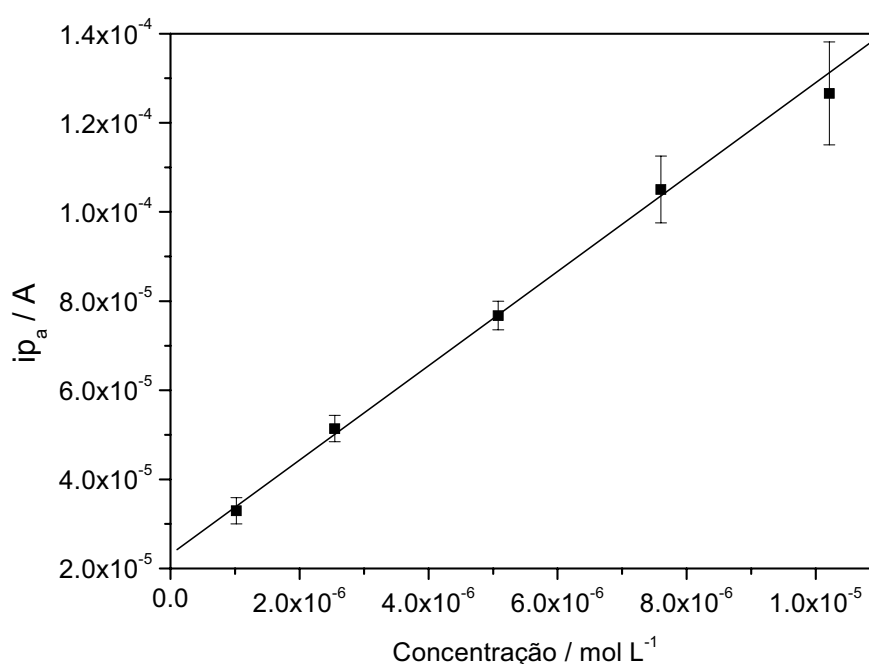


Figura 2.14: Curva analítica para Hcaf, empregando voltametria de onda quadrada.

2.3.1.4. Comparação entre as técnicas eletroquímicas

Na Tabela 2.2 se encontram os parâmetros analíticos para determinação de ácido cafêico, obtidos com a confecção das curvas apresentadas acima.

Tabela 2.2: Parâmetros analíticos das curvas analíticas para Hcaf, utilizando as técnicas de VC, VPD e VOQ.

Técnica	Faixa de linearidade (mol L ⁻¹)	Coefficiente de correlação linear (R)	Limite de detecção (mol L ⁻¹)
CV	4,05 x 10 ⁻⁴ a 1,20 x 10 ⁻³	0,993	1,21 x 10 ⁻⁴
VPD	9,65 x 10 ⁻⁷ a 1,10 x 10 ⁻⁵	0,997	2,90 x 10 ⁻⁷
VOQ	1,16 x 10 ⁻⁶ a 1,00 x 10 ⁻⁵	0,998	3,49 x 10 ⁻⁷

As técnicas de VPD e VOQ apresentaram limites de detecção menores que a VC e ainda um valor de R obtido com a regressão linear foi mais próximo do ideal como mostram os dados da Tabela 2.2. Dessa forma, os resultados indicam que estas técnicas possuem a melhor performance na quantificação do ácido cafêico adsorvido na superfície do eletrodo de CPV-TE e, assim, podem ser aplicadas no desenvolvimento do sensor. Após esta etapa, foram realizadas análises em vinho tinto, para se testar a viabilidade da aplicação do eletrodo de CPV-TE e desta metodologia na quantificação de Hcaf em amostra reais.

2.3.1.5. Análise de amostra

Os resultados apresentados até aqui indicam que o eletrodo de CPV submetido a um tratamento de ativação eletroquímica em H₂SO₄, foi eficiente em pré concentrar o Hcaf presente nas amostras, e que também possibilitou a confecção de curvas analíticas pelas técnicas de VC, VPD e VOQ, possibilitando assim, a sua quantificação em amostras de vinho tinto. Entretanto, a partir dos resultados obtidos (limite de detecção e faixa de linearidade), decidiu-se apenas utilizar as técnicas de VPD e VOQ para a análise de amostras. A Figura 2.15 mostra os voltamogramas obtidos com o eletrodo de CPV-TE após a acumulação em solução 7,60 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ de Hcaf e amostra de vinho tinto, em ambos utilizando o tampão acetato como eletrólito. São observados picos de intensidade de corrente, bem definidos em 0,38V, que podem ser atribuídos ao Hcaf pela comparação entre os voltamogramas.

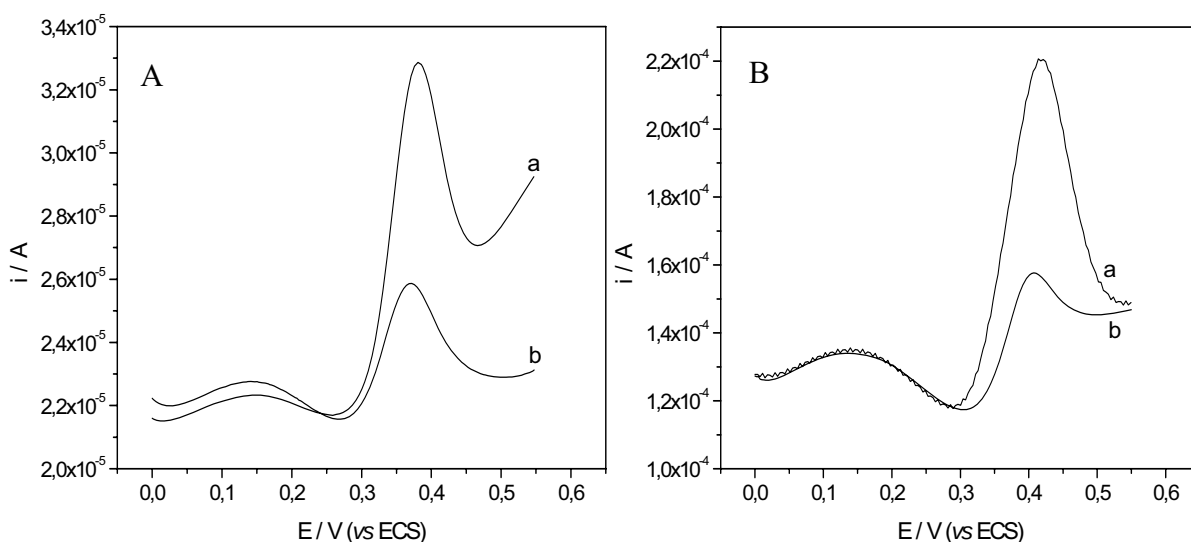


Figura 2.15: Voltamogramas obtidos por: A) VPD; B) VOQ, sendo que (a) solução de ácido cafêico $7,60 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e (b) amostra de vinho em tampão acetato pH = 3,5.

Os valores encontrados serão discutidos posteriormente no final deste item. Prosseguindo com os estudos deste eletrodo modificado, foram realizados ensaios utilizando o método da adição de padrão à amostra, que visaram minimizar a interferência de algum componente pertencente a matriz da amostra. Para isto se procedeu como anteriormente, o eletrodo de CPV-TE foi colocado na célula com vinho tinto, tampão acetato e uma alíquota de solução de Hcaf. De forma que, a concentração desta espécie se encontrasse na faixa de linearidade das curvas apresentadas acima, para em seguida, ser realizada a polarização do eletrodo e, posteriormente, se proceder a varredura de potencial somente em tampão acetato. Os resultados estão ilustrados nas Figuras 2.16 e 2.17.

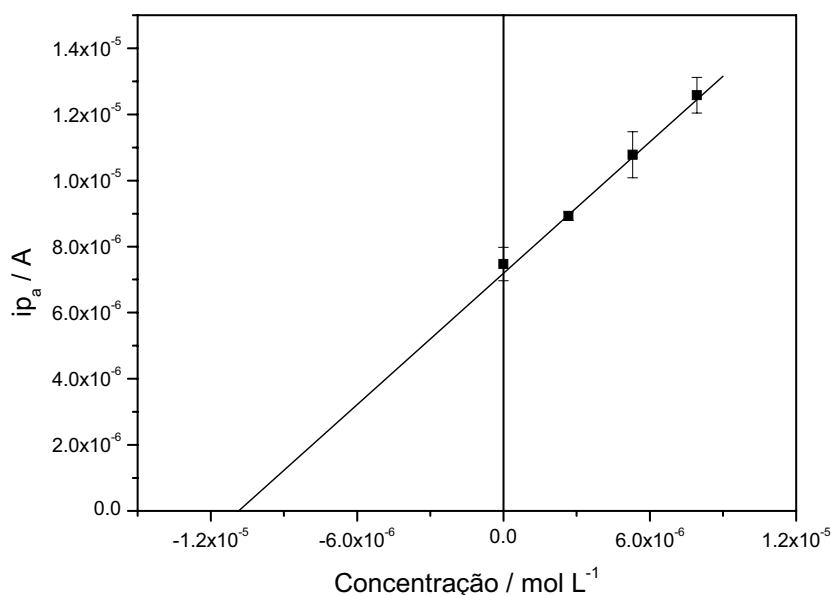


Figura 2.16: Análise de ácido cafêico em vinho tinto por adição de padrão, utilizando VPD.

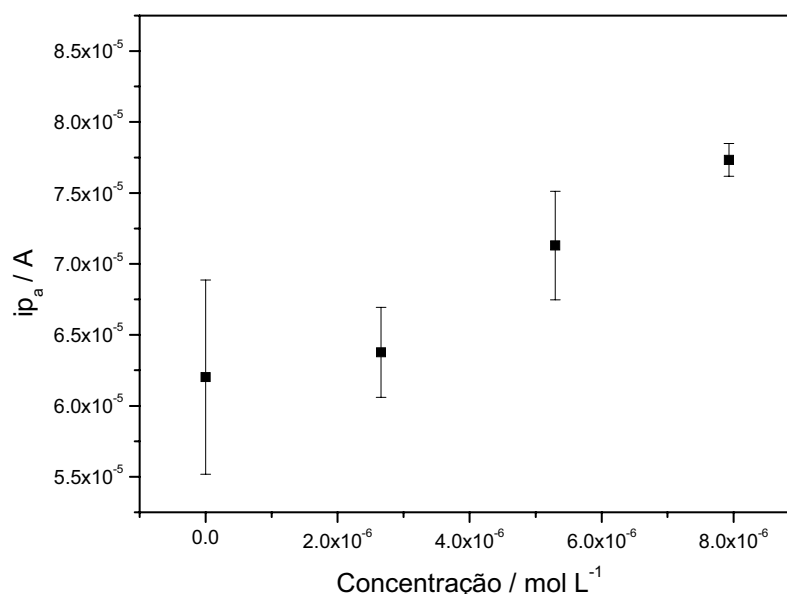


Figura 2.17: Análise de ácido cafêico em vinho tinto por adição de padrão, utilizando VOQ.

A partir da extrapolação realizada no gráfico da Figura 2.16 encontrou-se uma concentração de $(2,18 \pm 0,29) \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Hcaf. Por outro lado, foi obtido um desvio muito grande dos pontos com relação à reta apresentada nos experimentos anteriores com a técnica de voltametria de onda quadrada, fato que prejudicou a extrapolação para a obtenção da concentração de Hcaf na amostra. Dentre as possíveis explicações para esse problema, que se tornou constante em todas as tentativas de aplicação deste método com a técnica de VOQ, pode-se atribuir aos parâmetros utilizados, como a velocidade de varredura, pois o mesmo desvio não foi observado quando se utilizou a voltametria de pulso diferencial, que possui uma varredura mais lenta em comparação a esta técnica. Dessa forma, ao realizar a pré-concentração do ácido cafêico na amostra (vinho tinto) outras espécies presentes podem ser adsorvidas, conjuntamente, fato que não ocorreu na confecção da curva analítica, pois esta foi realizada com solução de Hcaf. Assim, quando é realizada a varredura do eletrodo em tampão ocorrem interferências que provocam alteração no sinal observado, entretanto, com a adição do padrão ocorre um decréscimo no desvio, devido provavelmente ao aumento na concentração de analito. Todavia, quando se utiliza a voltametria de pulso diferencial, sua varredura de potencial mais lenta deve estar favorecendo a oxidação do Hcaf na superfície do eletrodo, minimizando os efeitos dos possíveis interferentes.

Para avaliar os resultados das análises de Hcaf, foi utilizada a metodologia mais aplicada na literatura para quantificação desta espécie, que é a técnica de CLAE. Na Figura 2.18 está a curva analítica obtida.

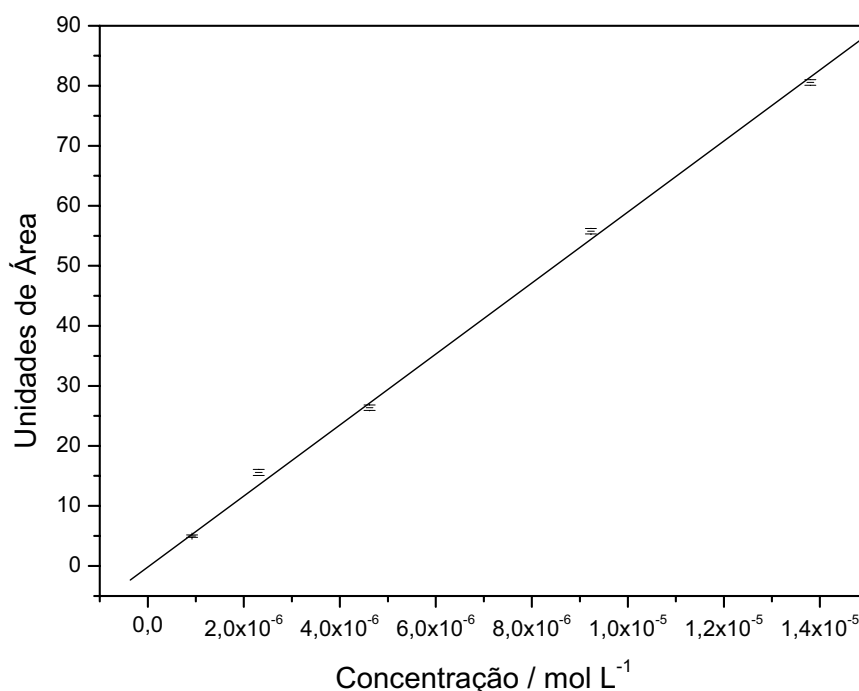


Figura 2.18: Curva analítica para ácido cafêico utilizando a técnica de CLAE.

A partir da área do pico para a amostra e, com o auxílio da curva analítica da Figura 2.18, encontrou-se a concentração de $(6,55 \pm 0,30) \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para o Hcaf no vinho. Na Tabela 2.3 é apresentado um resumo das análises de vinho tinto, com os valores obtidos para a concentração de Hcaf, e o tratamento estatístico dos dados.

Tabela 2.3: Análise de ácido cafêico em vinho tinto.

Técnica	Método	Concentração (mol L^{-1})	Teste Q	Teste F
VOQ	Curva Analítica	$(7,34 \pm 1,32) \times 10^{-6}$	0,044	5,165
VPD	Curva Analítica	$(4,68 \pm 0,70) \times 10^{-6}$	0,044	18,367
VPD	Adição de Padrão	$(2,18 \pm 0,29) \times 10^{-5}$	0,238	1,070
CLAE	Curva Analítica	$(6,55 \pm 0,30) \times 10^{-5}$	0,719	-

A avaliação estatística considerou a análise realizada por CLAE como padrão, por ser o método mais aceito na quantificação de Hcaf e compostos fenólicos em bebidas. Para o teste Q o valor crítico para a probabilidade de 5% é de $0,831^{\dagger}$, dessa forma, nenhum dos valores encontrados deve ser rejeitado. Já no teste F com as probabilidades de 10, 5 e 1%, os valores da distribuição $F^{\dagger}$ são de 5,39; 9,28; e 29,5 para três graus de liberdade. Com isso, pode-se

[†] VOGEL, A. I. et al. *Análise Química Quantitativa*. 5 ed. Rio de Janeiro: LCT, 1992. p. 685-686.

dizer que as análises feitas por VOQ e VPD (adição de padrão) possuem pouca probabilidade de apresentarem desvios significativos na sua precisão, quando comparadas com as realizadas por CLAE. Todavia, a análise feita por VPD (curva analítica), possui acima de 5 % de probabilidade em apresentar resultados discrepantes nas quantificações.

Estes resultados permitem concluir que com o auxílio das técnicas de VPD e VOQ, é viável a utilização do eletrodo de CPV-TE para a quantificação de Hcaf em amostras de vinho tinto. Além disso, este método eletroquímico apresenta as vantagens de ser mais rápido que o cromatográfico, dispensando a etapa de extração, e econômico por utilizar menor quantidade dos reagentes.

2.3.2. Eletrodo modificado

Na literatura é reportada a aplicação de eletrodos de carbono modificados por Hcaf como sensores e catalisadores. Dessa forma, realizam-se ensaios de caracterização do comportamento eletroquímico do eletrodo de CPV-Hcaf, iniciando o estudo de sua potencial aplicação para esta finalidade. Para a modificação do CPV foram adotados os parâmetros otimizados: TE em H₂SO₄; polarização por 7,00 min a 0,35 V vs ECS em solução 1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹ de Hcaf em tampão acetato pH 3,5. Posteriormente, o comportamento eletroquímico foi avaliado em tampões acetato pH 5,0; fosfato pH 7,0 e 8,5.

2.3.2.1. Influência do pH

A acidez do meio exerce grande influência nas propriedades eletroquímicas do Hcaf em solução, por isso foram investigadas as variações que podem ocorrer no comportamento do eletrodo CPV-Hcaf com a mudança no valor de pH da solução. Os voltamogramas cíclicos obtidos nos ensaios podem ser vistos na Figura 2.19.

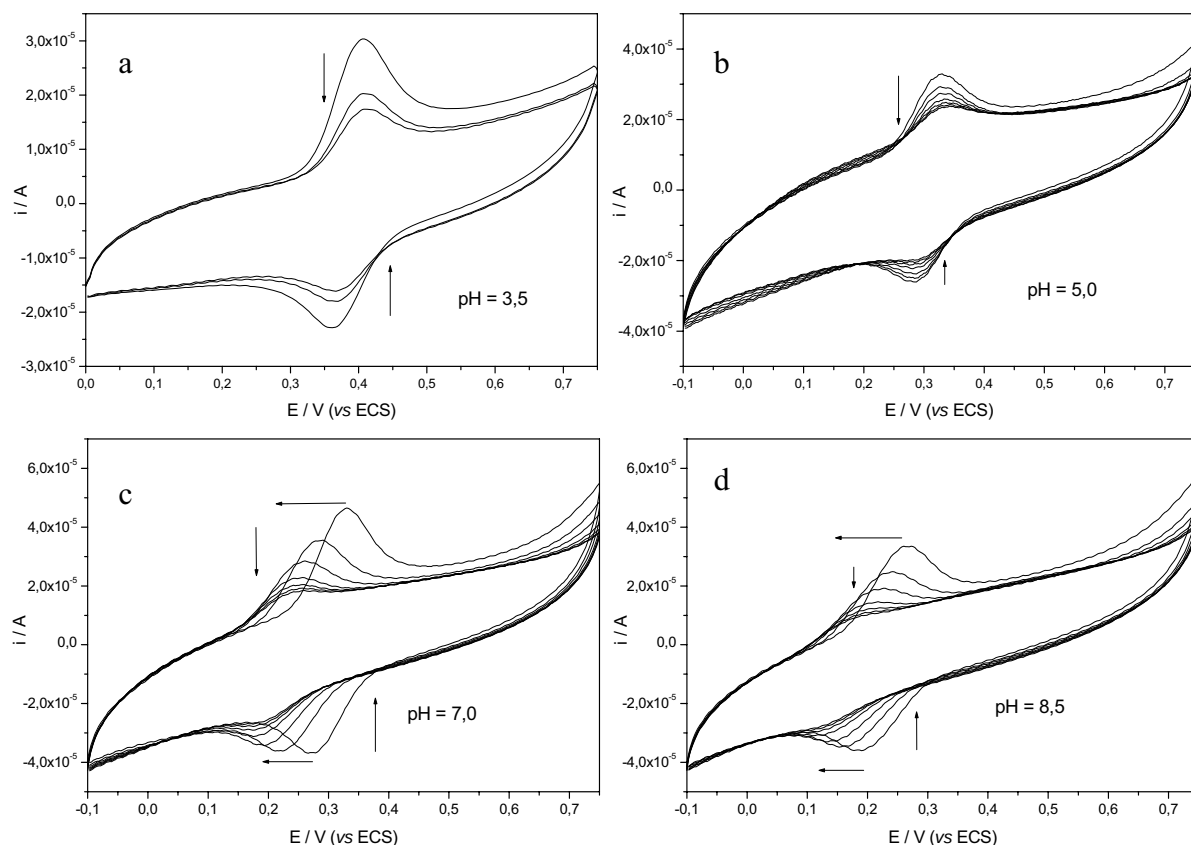


Figura 2.19: Eletrodo de CPV-Hcaf, 50 ciclos com $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ em tampão: (a,b) acetato; (c,d) fosfato.

Ao variar o valor do pH do eletrólito ocorreram algumas mudanças nas características dos voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado, além da queda na intensidade de pico a cada ciclo, em pH 7,8 e 8,5 é verificado um deslocamento nos valores de E_{pa} e E_{pc} para menos positivos. Sobrepondo o primeiro ciclo obtido nos experimentos com variação de pH é possível perceber que os valores das ip_a s decaem com o aumento do pH, entretanto, a queda mais acentuada foi verificada em pH 5,0, como mostra a Figura 2.20. Do mesmo modo, o valor de recobrimento superficial varia conforme o pH; em todos os valores de pH estudados ocorre uma queda de Γ , todavia, em 5,0 são observados o menor valor inicial e menor decréscimo nos primeiros ciclos. Este comportamento pode ser explicado pela desprotonação que ocorre na molécula de Hcaf, em pH 3,5 a maior parte das espécies possui três prótons, então a transferência eletrônica se procede pelo mecanismo apresentado na Figura 2.4A; contudo em pH 5,0 parte das moléculas devem ter perdido um próton, diminuindo a quantidade de espécies que realizam a transferência eletrônica por este mecanismo, tendo início o mecanismo da Figura 2.B. Por outro lado, em valores de pH maiores ou iguais a 7,0 é favorecido este mecanismo, explicando a maior intensidade de pico, em relação à encontrada

no voltamograma do Hcaf em pH 5,0.

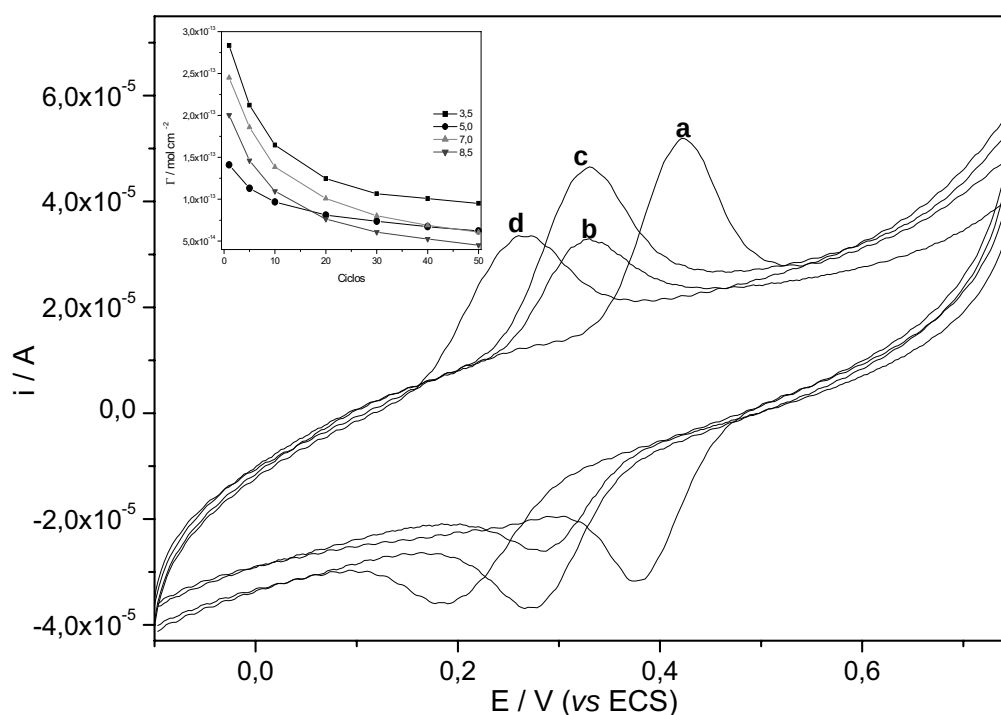


Figura 2.20: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de CPV-Hcaf em solução pH: a) 3,5; b) 5,0; c) 7,0; d) 8,5. Variação da i_{p_a} com o pH. Recobrimento superficial em função do nº de ciclos.

Os parâmetros voltamétricos calculados para o sistema CPV-Hcaf nos diferentes valores de pH se encontram na Tabela 2.4. Os valores obtidos mostram que o Hcaf imobilizado no eletrodo apresenta-se como um sistema reversível, mesmo em pH 8,5, fato que não ocorre quando esta molécula se encontra em solução, pois como mostra o trabalho de Giacomelli et al⁸³, o Hcaf neste patamar de pH apresenta um voltamograma com perfil de sistema irreversível. Além disso, os valores de $E^{\circ'}$, que tendem a decrescer com o aumento do pH indicando que o processo de oxidação no eletrodo modificado é facilitado com a variação de acidez do meio.

Tabela 2.4: Parâmetros voltamétricos para o CPV-Hcaf em tampões com diferentes valores de pH.

pH	$i_{p_a} / \mu A$	$i_{p_c} / \mu A$	E_{p_a} / mV	E_{p_c} / mV	i_{p_c}/i_{p_a}	$\Delta E_p / mV$	$E^{\circ'}$
3,5	33,3	25,9	425	377	0,78	48	225
5,0	15,7	13,9	330	281	0,89	49	172
7,0	28,5	21,4	331	270	0,75	61	176
8,5	20,2	16,6	265	187	0,82	78	141

Os resultados mostram que a acidez da solução é determinante no processo eletroquímico do eletrodo modificado, e na quantidade de moléculas envolvidas no processo de acumulação na superfície do eletrodo, fato comprovado pelo decréscimo nos valores do recobrimento superficial e das ips. Todavia, o comportamento observado em pH 5,0 pode estar relacionado à velocidade de varredura aplicada, pois em ensaios utilizando a técnica de VPD foi obtida uma relação quase linear para os decréscimos das i_{pa} s e dos E_{pa} com o aumento de valor do pH, como mostra a Figura 2.21.

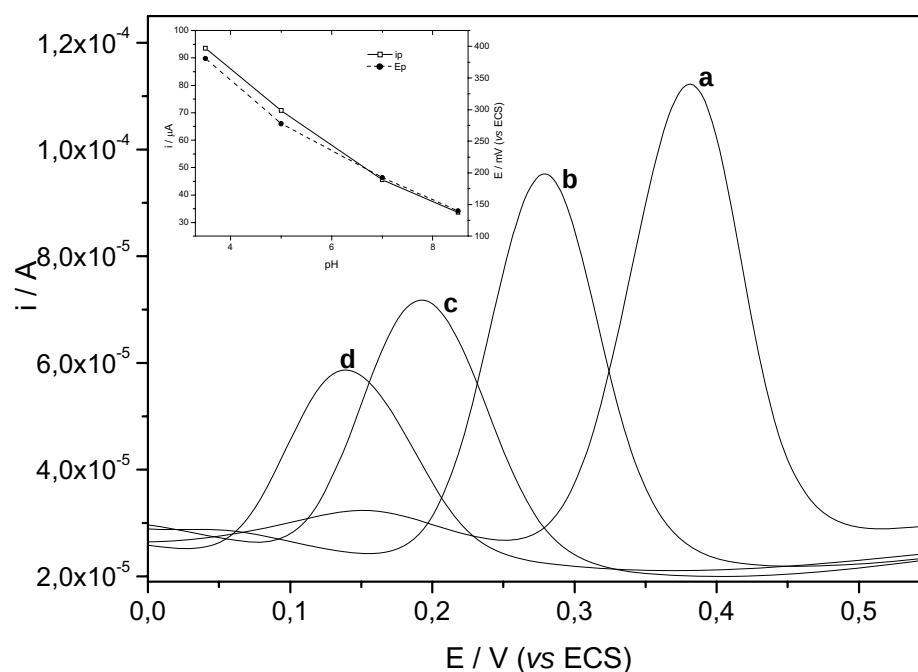


Figura 2.21: Estudo de pH com o eletrodo de CPV-Hcaf, utilizando a técnica de VPD.

Dessa forma, acredita-se que para ocorrer o processo de transferência eletrônica no filme de Hcaf existe grande influência dos parâmetros acidez do meio e velocidade de varredura utilizada. Assim, em meios ácidos (pH $\sim$ 3,0) são obtidos os maiores valores de intensidade de pico nos voltamogramas, pois o mecanismo da Figura 2.4A, com um sistema reversível é favorecido. Todavia, com o decréscimo a acidez (pH $\sim$ 5,0), aumenta a quantidade de moléculas desprotonadas e começa a ocorrer o mecanismo da Figura 2.4B sendo necessária uma velocidade de varredura menor para que isto ocorra, fato comprovado com os ensaios de VPD. Contudo, quanto maior o valor de pH do meio mais os picos de intensidade se encontram deslocados para valores de potencial menos positivos, indicando uma reação com duas transferências eletrônicas sucessivas, onde uma é prejudicada pela desprotonação do filme^{75,76}.

2.3.2.2. Mecanismo de adsorção

Na literatura^{68,75,76} a adsorção na superfície do carbono vítreo ativado de compostos que possuem o grupamento catecol em sua fórmula molecular, como o ácido cafêico e dopamina, é explicada com a possibilidade de que esta ocorra por duas maneiras diferentes: A primeira, na qual o evento se processa nas hidroxilas da cadeia aromática, envolvendo dois elétrons e liberação de dois prótons. A outra, que se procede no grupamento terminal da cadeia alifática, envolvendo um elétron e liberação de um próton. Dessa forma, o mecanismo da adsorção será determinado pelas variáveis experimentais como pH, concentração, características e método de ativação do eletrodo, e propriedades do grupamento alifático. A Figura 2.22 ilustra os dois possíveis mecanismos de adsorção do ácido cafêico na superfície do CPV ativado eletroquimicamente em solução de ácido sulfúrico.

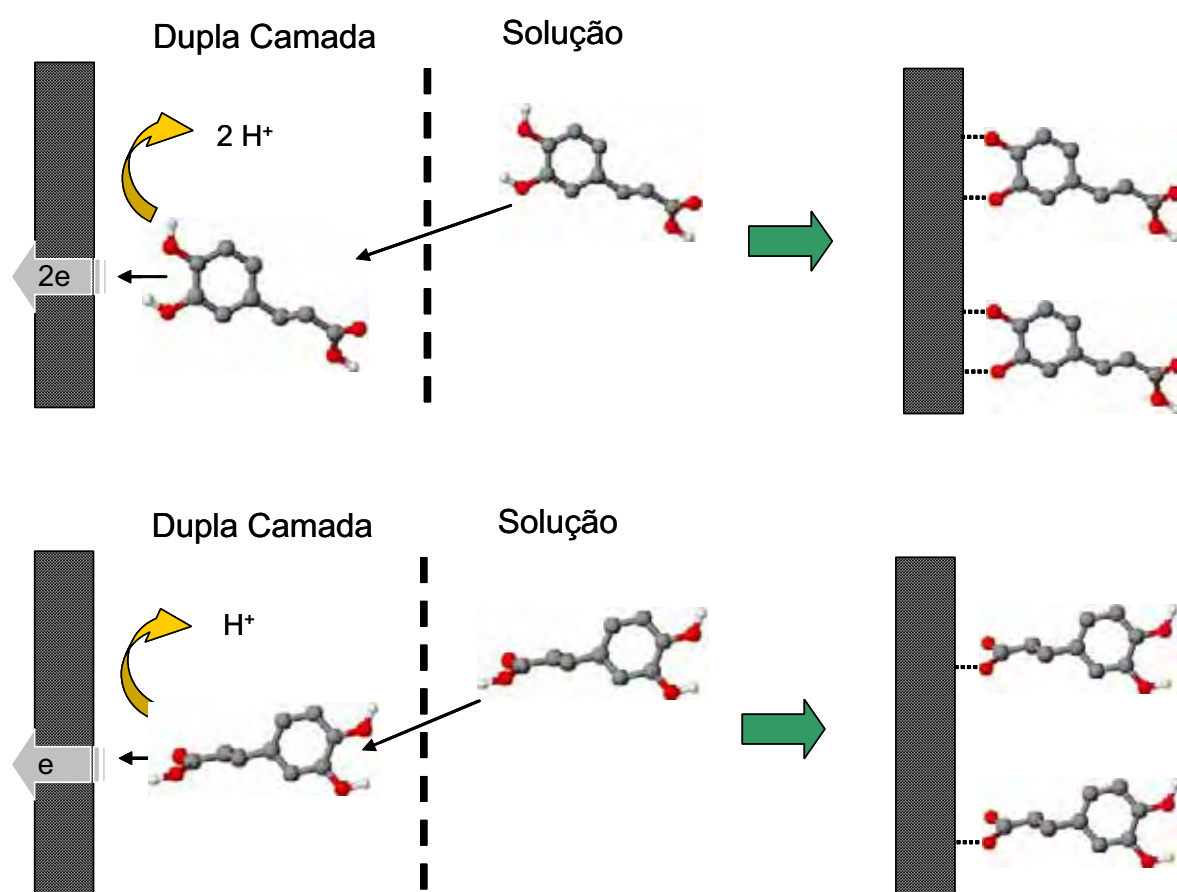


Figura 2.22: Possíveis mecanismos para a adsorção de ácido cafêico na superfície do eletrodo de CPV.

A forma mais simples de se ter a indicação do mecanismo de adsorção, que está ocorrendo nos experimentos com o ácido cafêico, é o cálculo do número de elétrons envolvidos durante a realização da varredura de potencial dos ensaios de voltametria cíclica. Para isso, foram registrados os voltamogramas cíclicos do CPV ativado em solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido cafêico em tampão acetato pH = 3,5, e os do eletrodo modificado em tampão acetato (Figura 2.23).

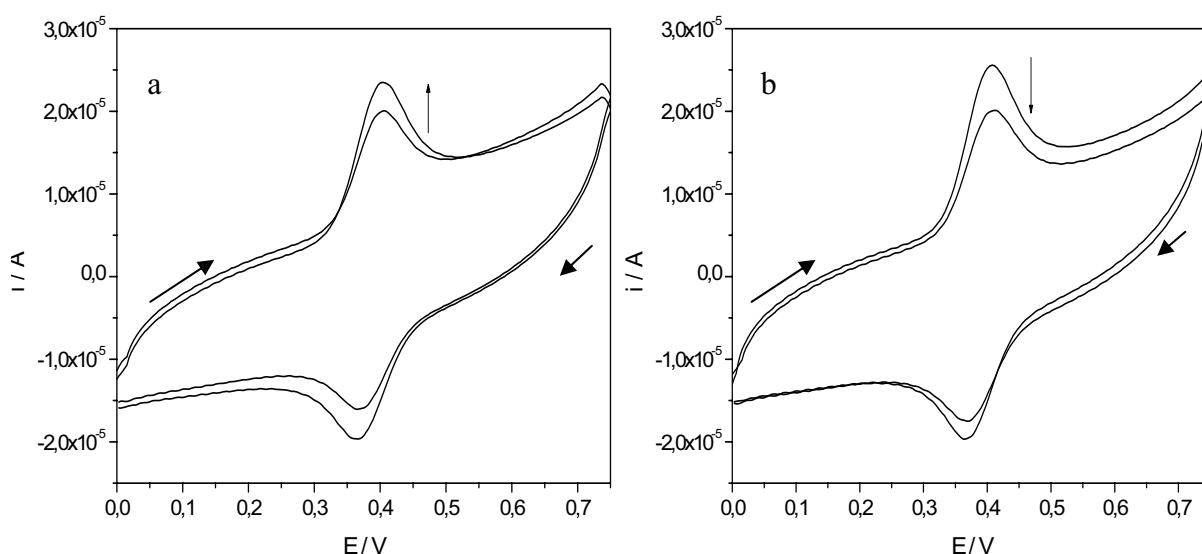


Figura 2.23: Voltamogramas cíclicos da adsorção de ácido cafêico em solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (a); Estabilidade do eletrodo modificado (b). Ambos utilizando tampão acetato pH = 3,5 e $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

A partir destes voltamogramas, calculou-se $n \approx 1,97$ para a oxidação e $n \approx 1,45$ para a redução do ácido cafêico ao final do processo de adsorção. Por outro lado, obteve-se um $n \approx 1,44$ para a oxidação e $n \approx 1,79$ na varredura de potencial do eletrodo modificado em tampão acetato. Com base neste resultado, o processo de adsorção do ácido cafêico, nas condições deste trabalho, deveria ocorrer através do mecanismo de dois elétrons e dois prótons. Entretanto, não se pode concluir que a acumulação do Hcaf ocorra somente por esse mecanismo, pois é necessária a confirmação deste, com a utilização de outras técnicas, como IVTF de superfície e espectroscopia RAMAN de superfície.

2.4. CONCLUSÕES

Os estudos mostraram que o eletrodo de CPV, quando submetido ao tratamento de ativação eletroquímica é eficiente em adsorver o Hcaf presente em soluções ou amostras comerciais. A metodologia desenvolvida possibilitou a pré-concentração desta espécie para sua quantificação, dispensando procedimentos complexos na preparação da amostra, como as etapas de extração e separação utilizadas nas técnicas cromatográficas.

O emprego das técnicas de voltametria de pulso diferencial e voltametria de onda quadrada possibilitaram a confecção de curvas analíticas para Hcaf com limites de detecção em concentrações menores que as obtidas com a técnica de voltametria cíclica.

Os resultados da análise de vinho tinto foram repetíveis e o tratamento estatístico mostrou que os valores encontrados são confiáveis, quando comparados com o método aceito como oficial (CLAE).

Por outro lado, a caracterização eletroquímica do eletrodo modificado CPV-Hcaf, apresentou voltamogramas cíclicos reversíveis mesmo em eletrólito com pH 8,5, fato que não é observado quando o Hcaf se encontra em solução. Também foi constatado que o filme é estável em meios que possuem pH acima de 3,5; indicando que pode ser viável a utilização deste eletrodo na oxidação de moléculas como o NADH.

Os estudos com eletrodo modificado mostraram que mecanismo de adsorção do Hcaf na superfície do CPV-TE, podem estar envolvendo dois elétrons e dois prótons.

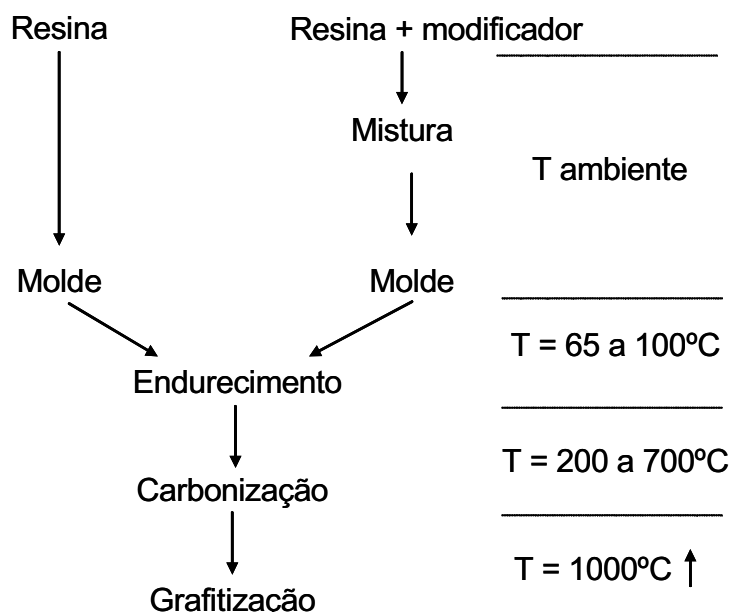
3 . CPV Diferenciado

Neste capítulo serão apresentados os estudos com a introdução de modificadores na resina Cascofen, que visam à obtenção de materiais de carbono, similares ao CPV, mas que possuam propriedades diferenciadas como maior porosidade. Estes estudos se encontram numa fase inicial, portanto, a justificativa e o objetivo de sua apresentação é a perspectiva para a futura obtenção de diversos tipos de materiais, devido as alterações que os modificadores causam na complexa estrutura do CPV.

3.1. OBTENÇÃO

Como apresentado no primeiro capítulo, podem ser adicionados compostos durante a preparação da resina, que irão provocar alterações nas características do material produzido. Dessa forma, mesmo sendo composto basicamente de carbono é possível se obter materiais com propriedades bem diferentes do CPV como, maior área superficial, valor de condutividade elétrica e permeabilidade a gases^{26,37,38,88}.

Para facilitar a compreensão deste procedimento será reapresentada a Figura 1.4.



Como pode ser observado, até a etapa de modelagem podem ser adicionadas na resina alíquotas com as soluções contendo o composto modificador, ou mesmo quantidades em massa de sólidos. A partir desta adição, as propriedades dos modificadores irão interferir e provocar variações nas etapas seguintes do processo de produção do carbono, por exemplo, podem acelerar ou prolongar a etapa de cura da resina; na etapa de carbonização poderá interferir na formação das ligações carbono-carbono, liberação de gases e conseqüentemente no início da conformação dos planos grafíticos. Já na etapa de grafitização as modificações estruturais que ocorrem na distribuição dos planos grafíticos são conseqüência do que ocorreu nas etapas anteriores.

Durante o TT, o modificador também sofre a influência da temperatura aplicada e, conseqüentemente passa por um processo de decomposição térmica, podendo ser totalmente eliminado do material. Assim como as alterações produzidas no CPV, este processo vai depender das características da molécula e, da mesma forma, vai colaborar para as propriedades do material obtido. Nesta linha são encontrados trabalhos com a adição de polietilenoglicol, CTAB e sílica meso-porosa nos precursores para produção de carbono poroso³³; adição de soluções com íons metálicos para a obtenção de carbono polimérico dopado²⁶; adição de fibras de carbono para o aumento da porosidade e da área superficial do material³⁹.

Neste contexto, será estudada a viabilidade de se produzir CPV modificado, a partir da adição de modificadores na resina Cascofen e da realização do TT, criando, dessa forma, a perspectiva para o desenvolvimento de novos materiais.

3.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.2.1. Síntese

3.2.1.1. *Catalisador.*

A adição de um catalisador visa melhorar a homogeneidade da resina e com isso favorecer a etapa de pré-cura e finalmente diminuir a possibilidade do surgimento de trincas e esfoliação no CPV, dessa forma, adotou-se o seguinte procedimento: A resina era aquecida a 40 °C numa estufa, com a finalidade de se reduzir sua viscosidade para facilitar a retirada de uma alíquota de 5,0 mL, aos quais eram adicionadas a quantidade de 1,0 e 2,0 mL da solução do catalisador. Neste caso foram utilizadas soluções 0,50 e 2,00 mol L⁻¹ de NaOH; 1,00 mol L⁻¹ de HCl; e 0,50 mol L⁻¹ de NH₄OH. Logo em seguida, foi realizada a agitação com o auxílio de um agitador magnético por um período de 15 minutos. Posteriormente, se adicionavam 1,0 mL de soluções dos modificadores para continuar a agitação por mais 30 minutos. Após esse período, o produto era centrifugado para a remoção das bolhas de ar e, depositado em tubos plásticos que servem de “molde”, para sofrer uma pré-polimerização (solidificação) em estufa a 60°C durante 72 horas, do mesmo modo que na síntese do CPV.

O material solidificado é facilmente retirado dos moldes para, em seguida, ser levado ao forno tubular horizontal equipado com controlador universal, onde é submetido ao TT sob atmosfera inerte (N₂), num intervalo entre 30 a 1050°C com diferentes taxas de aquecimento como mostra a Figura 1.5.

3.2.1.2. *Adição de surfactante e metais.*

Para a adição desses modificadores foi adotado o mesmo procedimento com a resina, mencionado no item anterior. Após a retirada da alíquota de resina se adiciona a solução do modificador para proceder a agitação e demais etapas da mesma forma.

No teste com surfactante foi utilizada uma solução 0,10 mol L⁻¹ de CTAB, com a finalidade de produzir um material poroso, pois durante a etapa de carbonização da resina o surfactante será decomposto formando poros no CPV.

Para a introdução do metal foram adicionados 5,0% em massa do metal na resina líquida, segundo procedimento descrito por Maleki et al²⁶. Dessa forma, foram utilizados:

cloreto de ferro III, cloreto de antimônio V e nitrato de lítio. Os estudos com lítio visam obter dados comparativos com os resultados da literatura²⁶. A utilização do ferro foi para investigar a possibilidade de se obter um eletrodo dopado por ferro, que facilite e otimize a formação de filmes como o azul da Prússia na superfície do eletrodo, para serem aplicados do desenvolvimento de sensores eletroquímicos. Por outro lado, o antimônio teve com base o emprego de óxidos mistos deste metal, para confecção de eletrodos para aferir o pH de solos.

3.2.1.3. Adição de Bagaço de cana de açúcar

O bagaço foi submetido a um tratamento prévio para que pudesse ser utilizado nos ensaios de síntese do CPV. Este procedimento se iniciava com a retirada do excesso de açúcar nas fibras do bagaço, para isso, se utilizou um liquidificador, onde se realizava uma limpeza com água deionizada. Posteriormente, as fibras foram submetidas a um processo de digestão em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹, com aquecimento a 80 °C para deslignação, quebra de ligações e com isso, a obtenção de fibras menores. Por fim as fibras foram secas em estufa e peneiradas para serem adicionadas na proporção de 1 e 10 % em massa na resina fenólica e, em seguida, se realizou o TT conforme mostra a Figura 1.5.

3.2.1.4. Adição de Espuma Comercial

Nos testes com espuma comercial, foi utilizada uma espuma de poliuretano, que foi cortada em pequenos pedaços e adicionada à mistura resina catalisador, que possuía a mesma proporção (5,0 – 1,0 mL e 5,0 – 2,0 mL) dos ensaios anteriores e submetida a agitação por 15 minutos. Posteriormente, o composto foi colocado nos moldes, centrifugado e, em seguida, submetido ao TT inicial em estufa.

3.2.2. Caracterização

Na caracterização dos materiais produzidos serão empregados os mesmos métodos e técnicas utilizadas com o CPV.

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.3.1. Catalisador e adição de metais

Podem ser observadas alterações no aspecto visual dos monolitos obtidos com a polimerização da resina. A Figura 3.1 mostra a comparação entre as resinas onde foi utilizado NaOH (A) e HCl (B) como catalisador. Pode-se notar que o monolito A é mais translúcido e o B apresenta uma maior opacidade.



Figura 3.1: Resina polimerizada utilizando como catalisador: A) Solução $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH; B) Solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de HCL.

Além disso, com uma observação a olho nu a amostra A parece ser mais homogênea que a B, pois este apresenta uma coloração uniforme, enquanto que no outro se percebe pequenas regiões com colorações mais claras que as outras. Assim, nos demais ensaios se utilizaram o hidróxido como catalisador para a adição de soluções de sais de metais na resina. A presença de íons metálicos provocou uma alteração significativa na coloração da resina polimerizada, como se pode observar na Figura 3.2, o composto com antimônio possui uma cor alaranjada, com ferro violeta e com lítio um marrom mais escuro que o da resina.

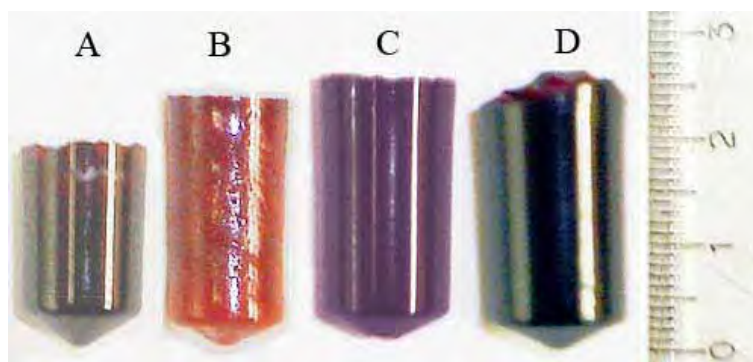


Figura 3.2: A) Resina polimerizada utilizando NaOH. Com a adição de soluções $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de: B) Cloreto de Antimônio; C) Sulfato Ferroso; D) Cloreto de Lítio.

Essas colorações são similares a que foram obtidas com a adição de quantidades de

sais desses metais à resina, e devem estar relacionadas com as propriedades dos metais como preenchimento de orbitais eletrônicos. Entretanto, esta metodologia proporcionou monolitos com coloração mais uniforme e intensa, podendo ser indicativo de que íons metálicos possam estar reagindo com os monômeros da resina. Todavia, como ainda não se procedeu a etapa de carbonização destes materiais, não se pode dizer que esta homogeneidade possa afetar significativamente suas propriedades condutoras e eletroquímicas.

3.3.1.1. DRXP

Para avaliar as possíveis alterações estruturais nestes materiais, em relação ao CPV, foram inicialmente feitas análises de difração de raios X (Figura 3.3). Pode-se observar nos difratogramas, que os picos basais (002) e (10ℓ) aparecem em todas as amostras, entretanto, apresentam diferenças em suas larguras e intensidades, fatos que são mais evidentes quando se avalia o pico (10ℓ), que apresentam menor intensidade nas amostras que continham CTAB e antimônio, Figuras 3.3b e d respectivamente. Tal fato estaria relacionado com imperfeições / distorções, provocadas pelos elementos inseridos na resina, que podem ter ocorrido na formação dos planos gráficos do material, durante a execução do tratamento térmico.

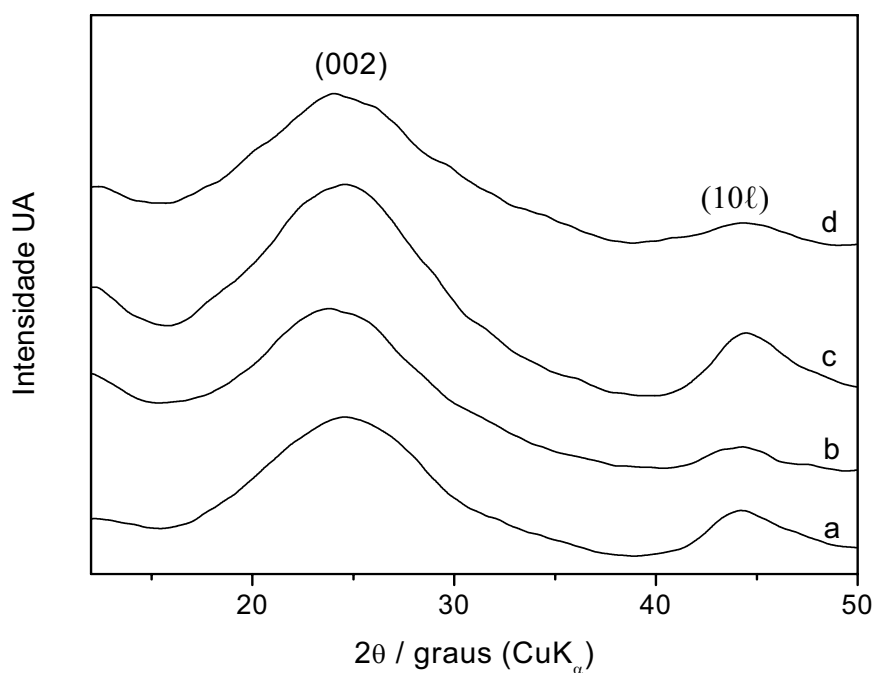


Figura 3.3: Difratogramas de Raios X em amostras: a)CPV; b)Resina-CTAB; c)Resina-Ferro; d)Resina –Antimônio.

3.3.1.2. MEV / EDX

As imagens da superfície do CPV, obtido pelo tratamento térmico da resina com CTAB mostrou grande quantidade de poros (Figura 3.4A). Realizando uma ampliação das imagens destes poros, pode se notar que sua morfologia é bem irregular, composta de placas com pequenos agregados, que se empilham uma sobre as outras. Todavia, a região ao redor dos poros manteve as características morfológicas do CPV com pequena porosidade e rachaduras na ordem de 10 nm.

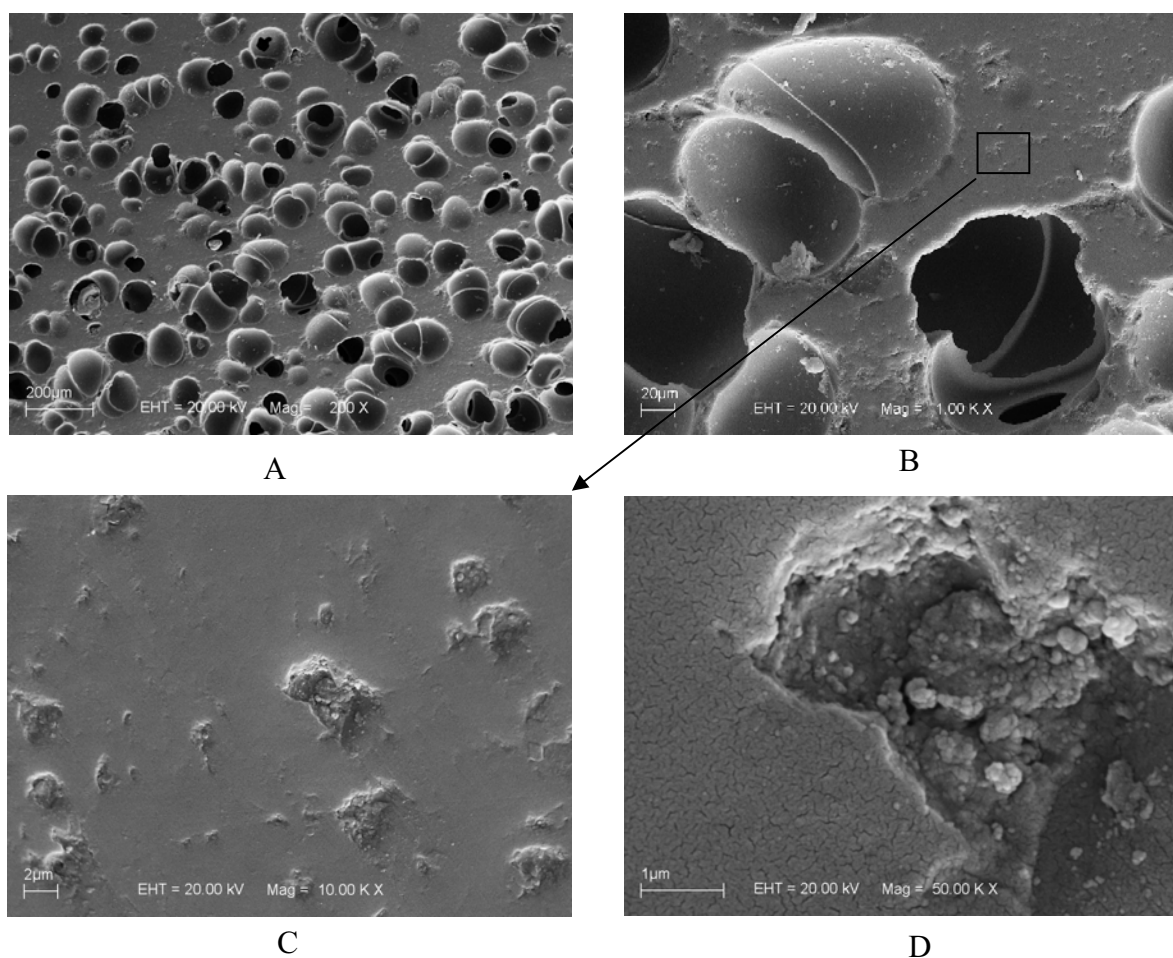


Figura 3.4: Imagens de MEV do CPV obtido de Resina-CTAB ampliação de: A) 200; B) 1.000; C) 10.000; D) 50.000 vezes.

Apesar de ter mostrado uma superfície diferente do CPV este material ainda conserva as propriedades de condutividade e de resistência mecânica. Além disso, a morfologia do CPV-CTAB com grande porosidade provoca um aumento na área superficial do material, que apesar de ainda não ter sido mensurada, pode ser explorada para a ativação e possivelmente a funcionalização do eletrodo por uma quantidade maior de moléculas, quando comparado ao

eletrodo de CPV com baixa rugosidade. Dessa forma, se abre um grande campo de investigações a serem feitas, tais como: a possibilidade do controle da quantidade de poros com a variação da concentração do surfactante adicionado; avaliar a relação entre a porosidade / rugosidade do material com o tamanho da cadeia apolar da molécula do surfactante, uma vez que, ficou provado que sua utilização altera a superfície do CPV; o estudo das formas de ativação e funcionalização deste tipo de superfície; e finalmente as possíveis aplicações deste material.

A avaliação da superfície do material que foi modificado por antimônio mostrou uma superfície rugosa com alguns sinais de esfoliação, entretanto, o CPV modificado por ferro apresentou uma superfície similar à do CPV, com poros e pequenas rachaduras, como mostram as imagens da Figura 3.5

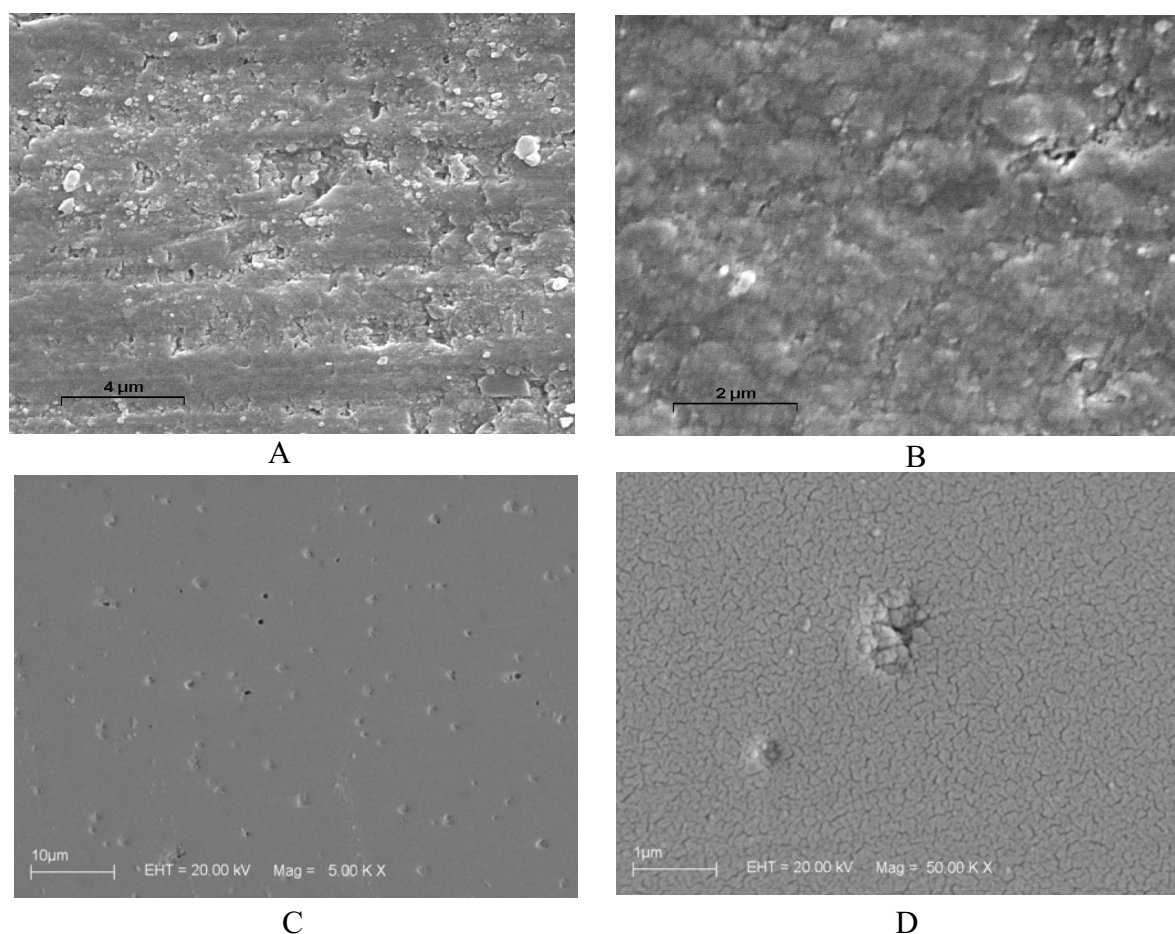


Figura 3.5: Imagens de SEM do CPV obtido de Resina-Sb ampliação: A) 5.000; B) 10.000; Resina-Fe ampliação: C) 5.000; D) 50.000 vezes.

Esta observação leva a acreditar que o antimônio tenha provocado uma alteração no

material, similar a que se procedeu no CPV-CTAB. Um dos motivos de utilizar o CTAB, é que esta molécula se decompõe em temperaturas elevadas, portanto, quando a resina com CTAB é submetida ao tratamento térmico, este é eliminado provocando o surgimento de poros. Desta forma, o antimônio pode também estar se comportando de forma semelhante, mas com mecanismo ainda desconhecido. Esta dedução se fortalece quando se analisa o espectro de energia dispersiva de raios X (EDX) para o material com antimônio (Figura 3.6), pois não é detectada a presença deste metal na amostra.

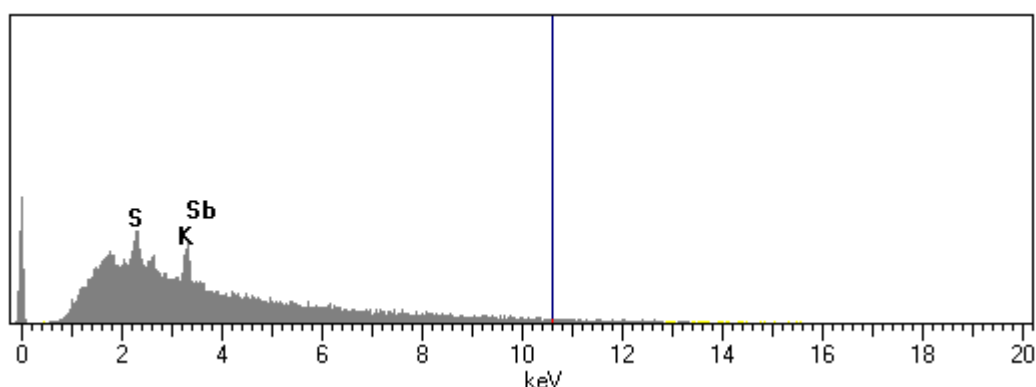


Figura 3.6: Espectro de energia dispersiva de raios X do CPV com antimônio.

Todavia, o espectro de EDX do CVP com ferro comprova a presença do metal na amostra, como se pode observar na Figura 3.7.

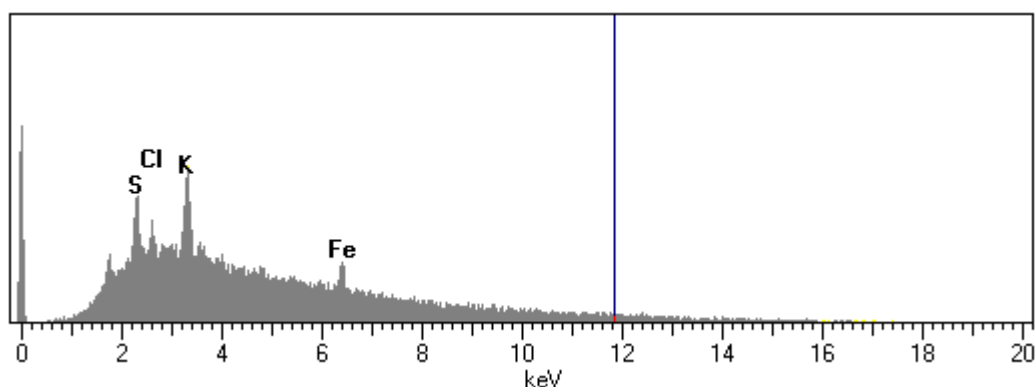


Figura 3.7: Espectro de energia dispersiva de raios X do CPV com ferro.

O fato de ter ocorrido a detecção de ferro na análise, mostra que existe a possibilidade de se obter um material com matriz de carbono com sítios metálicos em sua estrutura, a partir da inserção de modificadores durante a manipulação da resina fenólica. Portanto, esta observação direciona para o estudo da síntese de materiais com potencial aplicação em eletrocatalise. Por outro lado, os resultados com o CPV-antimônio, indicam a possibilidade de

utilizar metais para a obtenção de materiais com diferentes porosidades.

3.3.1.3. Comportamento Eletroquímico

Foram também realizados ensaios de voltametria cíclica com esses materiais, utilizando soluções de H_2SO_4 e ferricianeto de potássio. As amostras com ferro apresentaram um comportamento similar ao CPV em ácido, com ondas voltamétricas que ganhavam incrementos a cada ciclo, como mostra a Figura 3.8A, entretanto, não foi observado o perfil característico quando se realizou a varredura de potencial em solução de ferricianeto, Figura 3.8B.

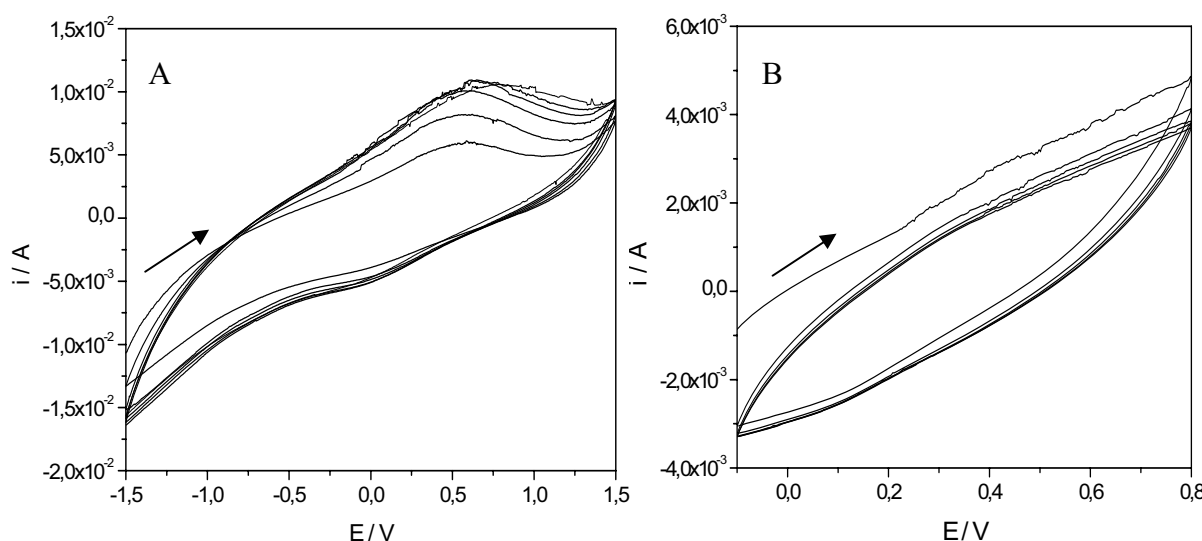


Figura 3.8: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de CPV com ferro durante 20 ciclos em: A – solução $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 ; B – solução $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de ferricianeto de potássio. Ambas com $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$.

Este comportamento pode estar associado as possíveis alterações estruturais do material, pois apesar de possuir uma morfologia similar ao CPV a presença de ferro pode ter alterado, de alguma forma a distribuição eletrônica nas camadas do material modificando sua condutividade e propriedades eletroquímicas. O mesmo pode ser atribuído aos voltamogramas do CPV com antimônio, que apresentaram um pico intenso em $-1,50 \text{ V}$ que pode estar associado à liberação de hidrogênio como mostra a Figura 3.9. Além disso, o CPV com CTAB, mostrou uma onda voltamétrica em $1,70 \text{ V}$ que tende a perder intensidade, e um pico em $-0,30 \text{ V}$ que sofre um deslocamento para -0.60 V , (Figura 3.10).

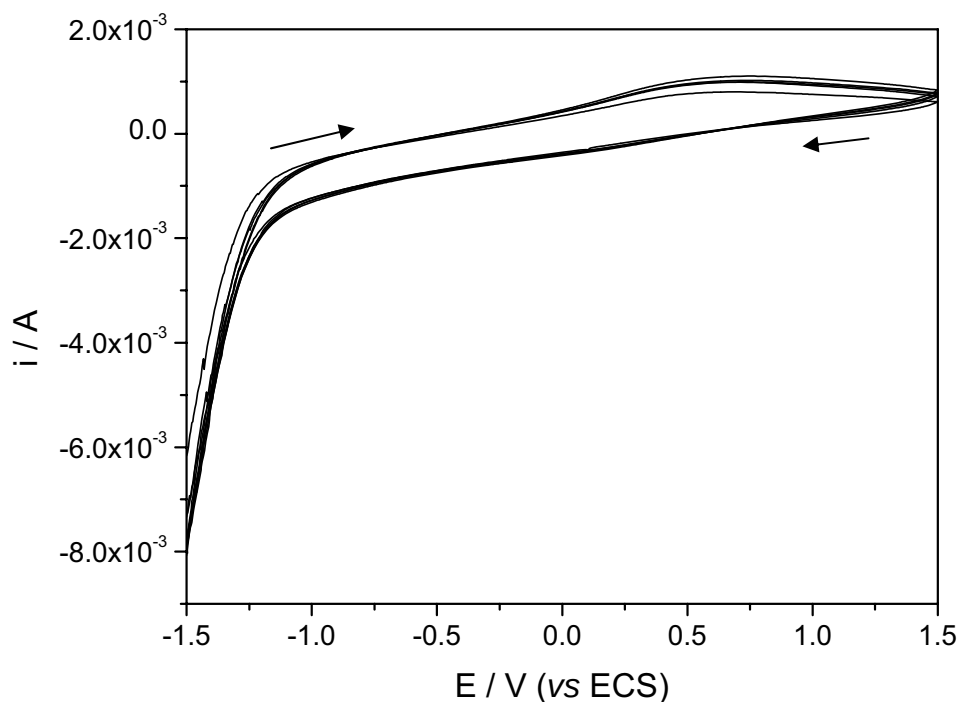


Figura 3.9: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de CPV com antimônio durante 20 ciclos em solução $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$.

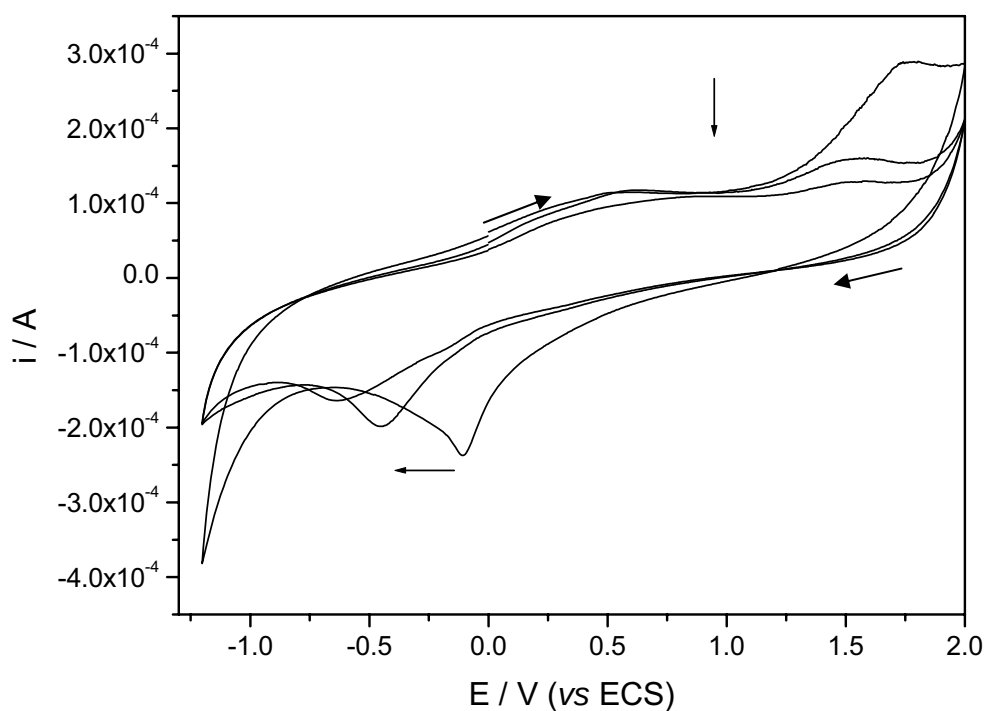


Figura 3.10: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de CPV com CTAB durante 20 ciclos em solução $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$.

Aparentemente, por possuir uma alta porosidade em relação ao CPV, mas que ainda não foi quantificada, pode estar facilitando a difusão das moléculas do eletrólito pela estrutura

do eletrodo. Hipótese que foi reforçada, pois quando se efetuou a polarização deste eletrodo em solução de H_2SO_4 , em valores de potencial e tempo que causavam a esfoliação do eletrodo de CPV, o mesmo não foi observado. Como a esfoliação está associada ao material não suportar a difusão dos ânions por camadas mais profundas da estrutura grafítica, o fato deste eletrodo estar suportando o mesmo potencial induz a acreditar que o transporte de massa está ocorrendo de forma diferente. Entretanto, os ensaios se encontram em fase inicial e qualquer conclusão seria prematura, contudo, os resultados indicam que a inserção de moléculas na resina pode proporcionar materiais com aplicações específicas.

3.3.2. Bagaço de Cana de Açúcar

Com o objetivo de encontrar uma nova alternativa para a síntese de um eletrodo de carbono com maior porosidade e área superficial, foi avaliada a utilização de bagaço de cana de açúcar nos procedimentos de síntese do CPV. Além da grande disponibilidade nesta região do estado de São Paulo, a motivação se encontra nos estudos publicados na literatura, que descrevem procedimentos para a obtenção de materiais carbonáceos, como o carvão ativo, utilizando este produto natural⁸⁹⁻⁹¹. Dessa forma, adicionou-se o bagaço previamente tratado na resina em quantidades de 1 e 10 % em massa e se procedeu a síntese do CPV como nos ensaios anteriores.

O material obtido apresentou características bem diferentes do CPV, tais como, menor brilho e rigidez, e grande porosidade (ainda não aferida). Entretanto, quando submetido a um teste de condutividade este apresentou resultados positivos. Para caracterizar as propriedades estruturais deste material, foram realizados estudos de difração de raios X e análise termogravimétrica. Nos difratogramas da Figura 3.11 é apresentada a comparação entre o CPV e o CPV-bagaço. Nota-se que pode ter ocorrido um deslocamento do pico (002) e a ausência do (10 ℓ), indicando que o bagaço de cana deve ter causado um desorganização na formação dos planos grafíticos, mas não sua total deterioração, além disso, indica que ocorreu um aumento no espaçamento interlamelar do carbono vitreo.

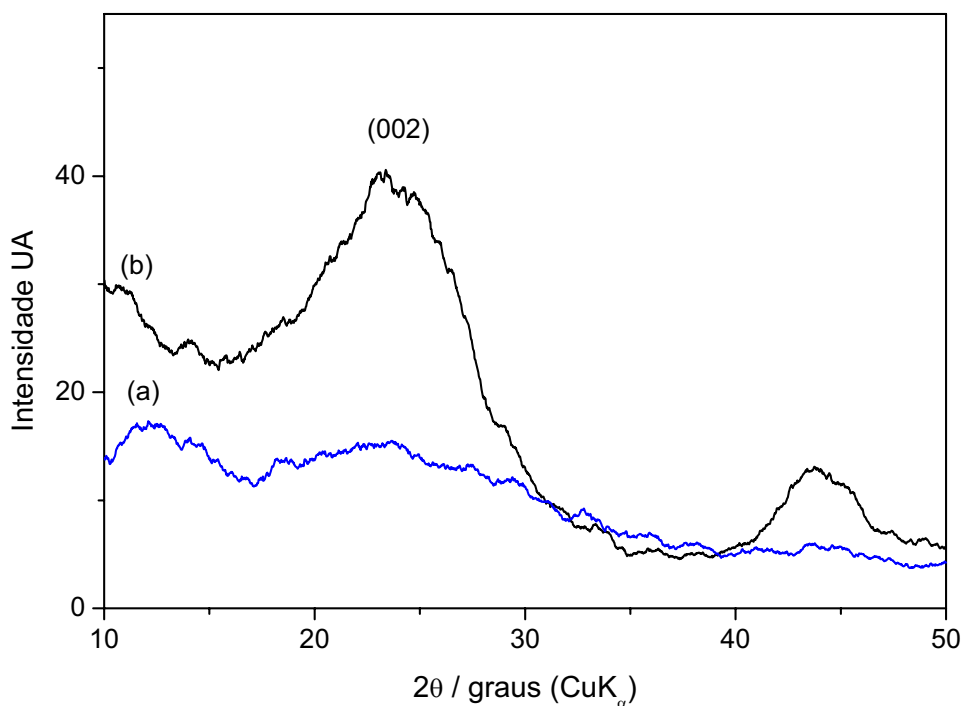


Figura 3.11: Difratogramas de raios X do CPV com bagaço de cana (a); CPV (b).

Outra alteração nas propriedades estruturais do CPV foi demonstrada pelos resultados da análise térmica, nestes é possível observar uma etapa de perda de 6,0 % em massa no material no intervalo de temperatura de até 100 °C, como mostra a Figura 3.12.

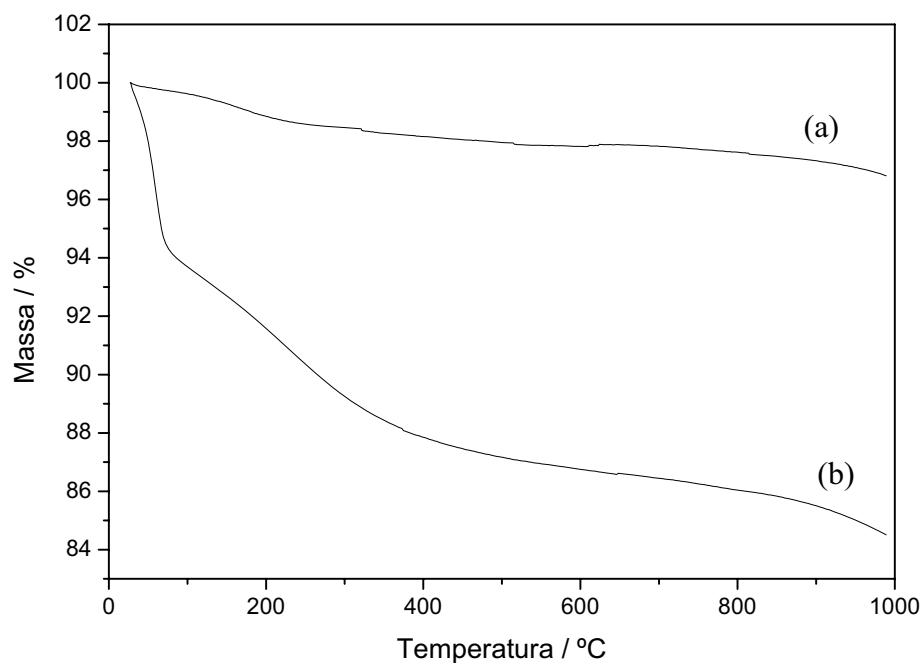


Figura 3.12: Curvas de Análise Termogravimétrica: a) CPV; b) CPV com 1,0% bagaço de cana em atmosfera de nitrogênio.

Este perda de massa deve estar relacionada a liberação de água no material, uma característica que não é comum ao CPV, por se tratar de um material impermeável à líquidos. Dessa forma, a adição de bagaço de cana pode ter produzido alterações estruturais que tornaram o CPV permeável a líquidos. A explicação para esta observação encontra apoio na morfologia deste material, que apresenta grandes rachaduras em seu corpo, como mostra a Figura 3.13. Além disso, a análise de MEV mostrou a presença de fibras compostas por carbono dentro dessas rachaduras, provavelmente que se originaram da conversão do bagaço em fibra de carbono durante a realização do TT. Por outro lado, ao redor das grandes rachaduras foi preservada a morfologia característica ao CPV.

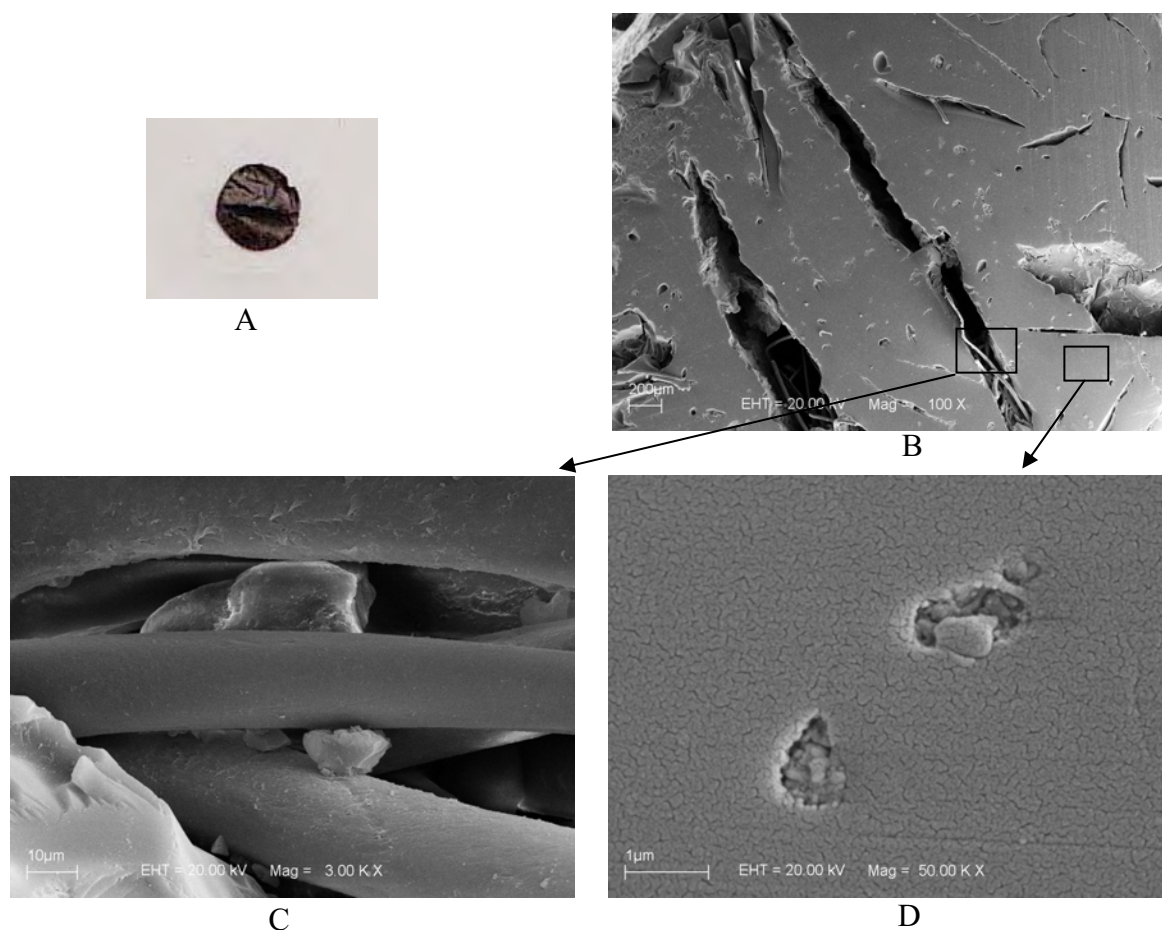


Figura 3.13: Imagem da superfície do CPV-Bagaço de cana, ampliação: a) zero; b) 100; c) 3.000; d) 50.000 vezes.

Da mesma forma que nos estudos com o surfactante, a adição de bagaço de cana provocou variações significantes na morfologia do material, portanto, futuramente deverá ser estudada a influência do tamanho e quantidades de fibras adicionadas a resina e as

modificações causadas nas propriedades do CPV.

O comportamento eletroquímico deste material foi avaliado em meio ácido e em soluções de ferricianeto de potássio. Nos voltamogramas cíclicos das Figuras 3.14 se encontram os voltamogramas cíclicos obtidos de eletrodos de CPV com diferentes proporções de bagaço de cana, em solução $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico.

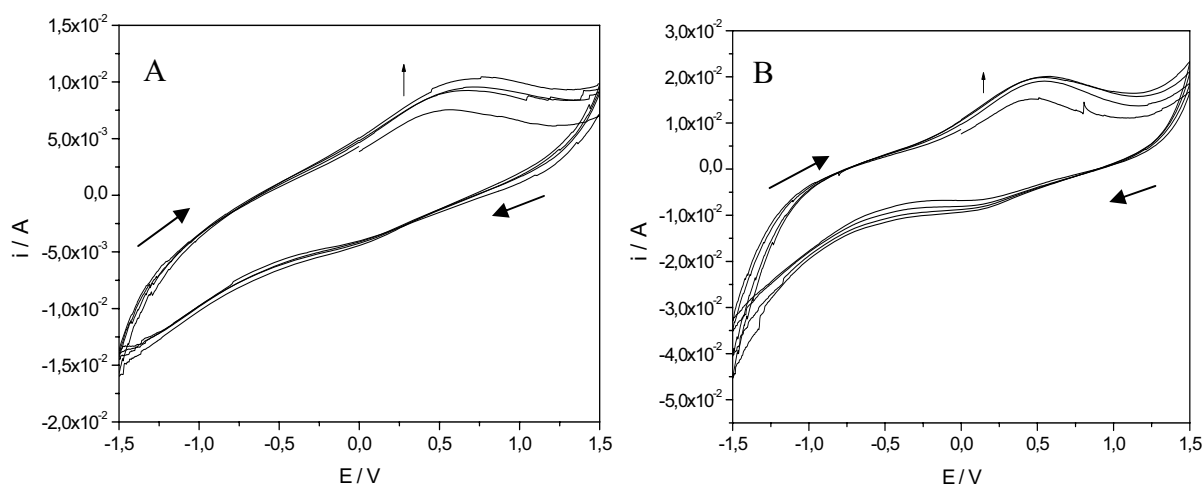
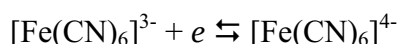


Figura 3.14: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de CPV com de bagaço de cana, quinze ciclos em solução de H_2SO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ com $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$. (A) 1 % ; (B) 10 % em massa.

Em ambos se pode observar o surgimento de uma onda voltamétrica mais intensa, próxima a 800 mV, que tende a ganhar incrementos durante a varredura de potencial, e outra de menor intensidade em 200 mV. Além disso, a onda em 800 mV se encontra melhor definida e com intensidade mais elevada, no eletrodo que teve maior proporção de bagaço na sua síntese. Este tipo de comportamento pode ser similar ao de eletrodos com óxidos metálicos em meio ácido, todavia, esta afirmação ainda não passa de uma mera especulação que deve ser mais bem investigada.

Quanto ao comportamento destes eletrodos em solução de ferricianeto de potássio, durante a varredura de potencial não foi observado nos voltamogramas (Figura 3.15) o perfil característico ao par redox:



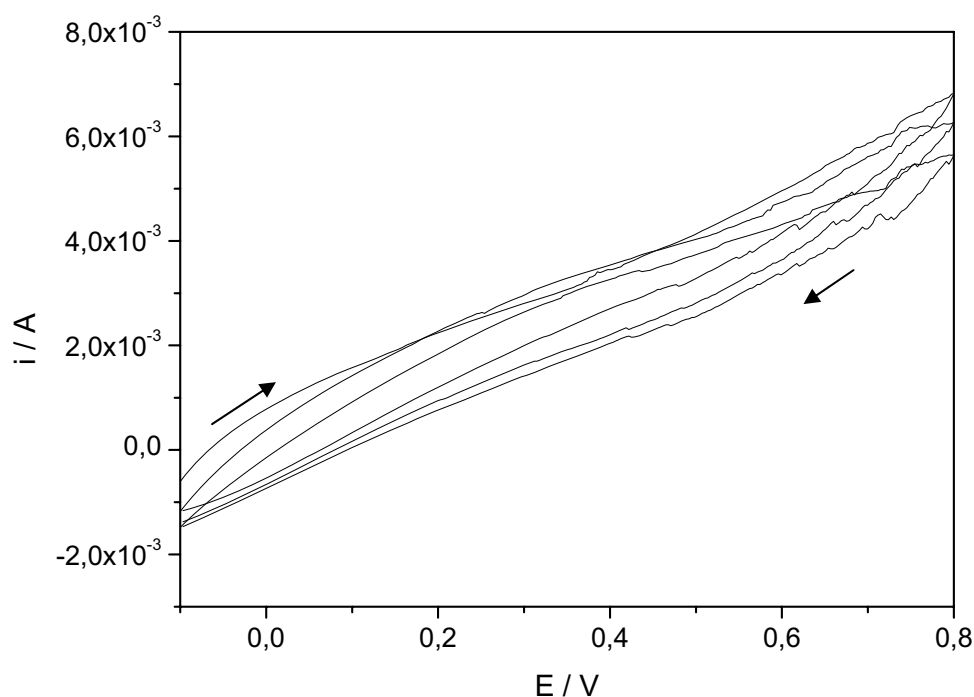


Figura 3.15: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de CPV com 1,0 % de bagaço de cana, cinco ciclos em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de ferricianeto de potássio, com $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$.

Tal comportamento pode estar ligado às alterações estruturais que o CPV sofreu com a introdução do bagaço de cana, e também a possibilidade da presença de compostos que se formam durante o TT. Contudo, em ambas as situações estaria ocorrendo um prejuízo ao processo de transferência eletrônica, que pode explicar a ausência de picos definidos nos voltamogramas cíclicos.

3.3.3. Espuma comercial

A adição de espuma comercial é uma outra tentativa de se obter o carbono poroso, mas neste caso por meio de um processo similar à adição de surfactante (CTAB), onde durante a carbonização do material ocorre um processo de decomposição do modificador, fazendo com que o CPV fique com poros. Entretanto, como a espuma adicionada possui um tamanho bem maior que as moléculas do surfactante o material obtido também irá possuir poros maiores. Na Figura 3.16 se encontra a foto da espuma utilizada, a resina polimerizada com adição da espuma e o CPV obtido ao final do TT.

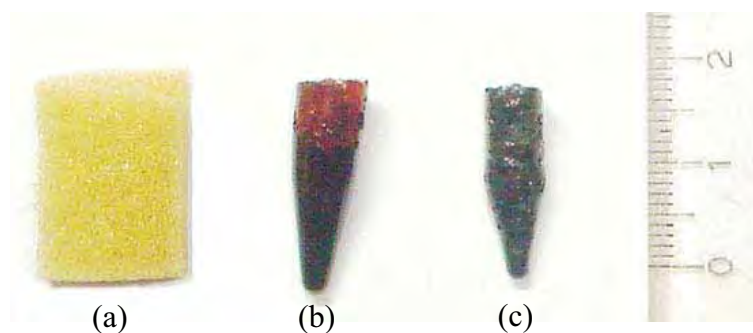


Figura 3.16: a) Espuma utilizada nos ensaios; b) resina polimerizada contendo a espuma; c) material após o TT.

Até este momento não foram realizadas as análises de caracterização estrutural e eletroquímica, mas como se pode notar o CPV obtido possui porosidade perceptível a olho nu, brilho metálico e os testes indicaram que o material apresenta condutividade elétrica.

3.4. CONCLUSÕES

Os estudos com a adição de modificadores na resina Cascofen demonstraram a possível obtenção de materiais de carbono com características bem diferenciadas do CPV, principalmente quanto a sua morfologia.

A adição de surfactante proporcionou um material poroso e que possui condutividade elétrica, entretanto apresentou um comportamento eletroquímico bem diferenciado do CPV em soluções de ácido sulfúrico e de ferricianeto, evidenciando que além do tamanho dos poros ocorreram alterações na condutividade, provavelmente relacionadas com a distribuição dos planos grafíticos.

Os metais provocaram alterações de coloração na resina, indicando que podem estar ocorrendo ligações coordenadas que alteram a distribuição eletrônica de algumas moléculas durante a pré-polimerização. Fato este, que também modificou as propriedades condutoras do material.

A utilização do bagaço de cana-de-açúcar produziu um material com fibras de carbono em sua estrutura, e que mostrou ser permeável a líquidos, pois a análise termogravimétrica evidenciou a liberação de água, fato que não ocorre com o CPV.

O comportamento eletroquímico destes materiais e a relação que existe entre esta propriedade com as características e concentração do modificador não foram estabelecidos. Dessa forma, se abre a perspectiva para realização de uma grande gama de estudos com esses materiais, visando a caracterização de suas propriedades e avaliação de suas aplicações.

4 . Referências Bibliográficas

- 1 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, Mar. 2003.
- 2 CROOKS, R. M.; RICCO, A. J. New organic materials suitable for use in chemical sensor arrays. **Accounts of Chemical Research**, Washington, v. 31, n. 5, p. 219-227, May 1998.
- 3 BARD, A. J. **Integrated chemical systems**: a chemical approach to nanotechnology. New York: Wiley Interscience, 1994. 324 p.
- 4 BAKKER, E. Electrochemical sensors. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 76, n. 12, p. 3285-3298, June 2004.
- 5 PEJCIC, B.; DE MARCO, R. Impedance spectroscopy: over 35 years of electrochemical sensor optimization. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 51, n. 28, p. 6217-6229, Sept. 2006.
- 6 BAKKER, E.; QIN, Y. Electrochemical sensors. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 78, n. 12, p. 3965-3983, June 2006.
- 7 LUO, X. L.; MORRIN, A.; KILLARD, A. J.; SMYTH, M. R. Application of nanoparticles in electrochemical sensors and biosensors. **Electroanalysis**, Weinheim, v. 18, n. 4, p. 319-326, Feb. 2006.
- 8 KISSINGER, P. T. Biosensors: a perspective. **Biosensors & Bioelectronics**, Oxford, v. 20, n. 12, p. 2512-2516, June 2005.
- 9 NEWMAN, J. D.; TURNER, A. P. F. Home blood glucose biosensors: a commercial perspective. **Biosensors & Bioelectronics**, Oxford, v. 20, n. 12, p. 2435-2453, June 2005.
- 10 MEHRVAR, M.; ABDI, M. Recent developments, characteristics, and potential applications of electrochemical biosensors. **Analytical Sciences**, Tokyo, v. 20, n. 8, p. 1113-1126, Aug. 2004.

- 11 HUBER, M.; HEIDUSCHKA, P.; KIENLE, S.; PAVLIDIS, C.; MACK, J.; WALK, T.; JUNG, G.; THANOS, S. Modification of glassy carbon surfaces with synthetic laminin-derived peptides for nerve cell attachment and neurite growth. **Journal of Biomedical Materilas Research**, New York, v. 48, n. 2, p. 278-288, Mar. 1998.
- 12 WILLNER, I.; KATZ, E. Integration of layered redox proteins and conductive supports for bioelectronic applications. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 39, n. 7, p. 1180-1218, Apr. 2000.
- 13 SCHUELLER, O. J. A.; BRITTAİN, S. T.; MARZOLIN, C.; WHITESIDES, G. M. Fabrication and characterization of glassy carbon MEMS. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 9, n. 6, p. 1399-1406, June 1997.
- 14 NOWAK, R.; SCHULTZ, F. A.; UMAÑA, M.; ABRUÑA, H.; MURRAY, R. W. Chemically modified electrodes: part XIV. Attachment of reagents to oxide-free glassy carbon surfaces. Electroactive RF polymer films on carbon and platinum electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 94, n. 11, p. 219-225, Nov. 1978.
- 15 BOWERS, M. L.; HEFTER, J.; DUGGER, D. L.; WILSON, R. Solid state analytical characterization of electrochemically modified glassy carbon electrodes. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 248, n. 1, p. 127-142, July 1991.
- 16 KARIUKI, J. K.; MCDERMOTT, M. T. Formation of multilayers on glassy carbon electrodes via the reduction of diazonium salts. **Langmuir**, v. 17, n. 19, p. 5947-5951, Sept. 2001.
- 17 KAMIN, R. A.; WILSON, G. S. Rotating ring-disk enzyme electrode for biocatalysis kinetic studies and characterization of the immobilized enzyme layer. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 52, n. 8, p. 1198-1205, July 1980.
- 18 OYAMA, N.; YAP, K. B.; ANSON, F. C. Spontaneous coating of graphite electrodes by amino ferrocenes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 100, p. 233-246, June 1979.
- 19 STEIN, S. E.; BROWN, R. L. Chemical theory of graphite-like molecules. **Carbon**, New York, v. 23, n. 1, p. 105-109, Jan. 1985.
- 20 JENKINS, G. M.; KAWAMURA, K. **Polymeric carbons: carbon fibre, glass and char**. Cambridge: Cambridge University Press, 1976. 178 p.
- 21 MCCREERY, R. L. **Electroanalytical chemistry: a series of advances**. New York: Marcel Dekker, INC, 1991. 374 p.
- 22 VOHLER, O.; NUTSCH, G.; COLLIN, G.; VON STURM, F.; WEGE, E.; FROHS, W.; HENNING, K.; VON KIENLE, H.; VOLL, M.; KLEINSCHMIT, P. Carbon. In: BOHNET, M. E. A. **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**. 6nd ed. Weinheim: Willey VHC, 2002. v. 2, cap. 666-774.

- 23 MALEKI, H.; HOLLAND, L. R.; JENKINS, G. M.; ZIMMERMAN, R. L. Determining the shortest production time for glassy carbon ware. **Carbon**, Oxford, v. 35, n. 2, p. 227-234, Feb. 1996.
- 24 OTANI, S.; OYA, A. Glass-like carbon. **Materials Science and tecnologia: a comparative treatment**. 1991. (Glasses and Amorphous Materials, v. 9, cap. 10, p. 550-571).
- 25 FITZER, E.; SCHAFER W. The effect of crosslinking on the formation of glasslike carbons from thermosetting resins. **Carbon**, Oxford, v. 8, n. 3, p. 353-364, June 1970.
- 26 MALEKI, H.; COJOCARU, C. D.; BRETT, C. M. A.; JENKINS, G. M.; SELMAN, J. R. Changes in the electrochemical behavior of polymeric carbon induced by heat-treatment and doping with lithium ions. **Journal of the Electrochemical Society**, New Jersey, v. 145, n. 3, p. 721-730, Mar. 1998.
- 27 SCHUELLER, O. J. A.; BRITAIN, S. T.; WHITESIDES, G. M. Fabrication of glassy carbon microstructures by pyrolysis of microfabricated polymeric precursors. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 9, n. 6, p. 477-480, June 1997.
- 28 SCHUELLER, O. J. A.; BRITAIN, S. T.; WHITESIDES, G. M. Fabrication of glassy carbon microstructures by soft lithography. **Sensors and Actuators A**, Oxford, v. 72, n. 2, p. 125-139, Jan. 1999.
- 29 KATZ, E. Application of bifunctional reagents for immobilization of proteins on a carbon electrode surface: oriented immobilization of photosynthetic reaction centers. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Oxford, v. 365, n. 1/2, p. 157-164, Feb. 1994.
- 30 ZHAO, F.; WU, X.; WANG, M.; LIU, Y.; GAO, L.; DONG, S. Electrochemical and bioelectrochemistry properties of room-temperature ionic liquids and carbon composite materials. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 76, n. 17, p. 4960-4967, Sept. 2004.
- 31 MARWAN, J.; ADDOU, T.; BÉLANGER, D. Functionalization of glassy carbon electrodes with metal-based species. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 17, n. 9, p. 2395-2403, May 2005.
- 32 CARAPUÇA, H. M.; BALULA, M. S.; FONSECA, A. P.; CAVALEIRO, A. M. V. Electrochemical characterization of glassy carbon electrodes modified with hybrid inorganic-organic single-layer of α -Keggin type polyoxotungstates. **Journal of Solid State Electrochemistry**, Heidelberg, v. 10, n. 1, p. 10-17, Jan. 2006.
- 33 LUKENS, W. W.; STUCKY, G. Synthesis of mesoporous carbon foams templated by organic colloids. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 14, n. 4, p. 1665-1670, Apr. 2002.
- 34 FRYSZ, C. A.; SHUI, X.; CHUNG, D. D. L. Electrochemical behavior of porous carbons. **Carbon**, Oxford, v. 35, n. 7, p. 893-916, July 1997.

- 35 WANG, Y. X.; TAN, S. H.; JIANG, D. L.; ZHANG, X. Y. Preparation of porous carbon derived from mixtures of furfuryl resin and glycol with controlled pore size distribution. **Carbon**, Oxford, v. 41, n. 11, p. 2065-2072, Sept. 2003.
- 36 STEEL, K. M.; KOROS, W. J. Investigation of porosity of carbon materials and related effects on gas separation properties. **Carbon**, Oxford, v. 41, n. 2, p. 253-266, Feb. 2003.
- 37 AL-MUHTASEB, S. A.; RITTER, J. A. Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 15, n. 2, p. 101-114, Jan. 2003.
- 38 YUN, C. H.; PARK, Y. H.; OH, G. H.; PARK, C. R. Contribution of inorganic components in precursors to porosity evolution in biomass-based porous carbons. **Carbon**, Oxford, v. 41, n. 11, p. 2009-2025, Sept. 2000.
- 39 TZENG, S.; CHR, Y. Evolution of microstructure and properties of phenolic resin-based carbon/carbon composites during pyrolysis. **Materials Chemistry and Physics**, Oxford, v. 73, n. 2/3, p. 162-169, Jan. 2002.
- 40 KUMAR, R. N.; NAGARAJAN, R.; FUN, F. C.; SENG, P. L. Effect of process variables on the exothermicity during the production of phenol-formaldehyde resins: modeling by response surface methodology. **European Polymer Journal**, Oxford, v. 36, n. 11, p. 2491-2497, Nov. 2000.
- 41 HORIKAWA, T.; OGAWA, K.; MIZUNO, K.; HAYASHI, J.; MUROYAMA, K. Preparation and characterization of the carbonized material of phenol-formaldehyde resin with addition of various organic substances. **Carbon**, Oxford, v. 41, n. 3, p. 465-472, Mar. 2003.
- 42 BURNS, R.; ORRELL, E. W. A thermal analytical study of phenol formaldehyde resins. **Journal of Materials Science**, Rotterdam, v. 2, n. 1, p. 72-77, Mar. 1967.
- 43 MALEKI, H.; HOLLAND, L. R.; JENKINS, G. M.; ZIMMERMAN, R. L. Maximum heating rates for producing undistorted glassy carbon ware determined by wedge-shaped samples. **Journal of Material Research**, Warrendale, v. 11, n. 9, p. 2368-2375, Sept. 1996.
- 44 TRICK, K. A.; SALIBA, T. E. Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite. **Carbon**, Oxford, v. 33, n. 11, p. 1509-1515, Nov. 1995.
- 45 TAYLOR, C. A.; WAYNE, M. F.; CHIU, W. K. S. Heat treatment of thin carbon films and the effect on residual stress, modulus, thermal expansion and microstructure. **Carbon**, Oxford, v. 41, n. 10, p. 1867-1875, Sept. 2003.
- 46 KEPLEY, L. J.; BARD, A. J. Ellipsometric, electrochemical, and elemental characterization of the surface phase produced on glassy carbon electrodes by electrochemical Activation. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 60, n. 14, p. 1459-1467, July 1988.

- 47 ENGSTROM, R. C.; STRASSER, V. A. Characterization of electrochemically pretreated glassy-carbon electrodes. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 56, n. 2, p. 136-141, 1984.
- 48 DEKANSKI, A.; STEVANOVIC, J.; STEVANOVIC, R.; NIKOLIC, B. Ž.; JOVANOVIĆ, V. M. Glassy carbon electrodes I: characterization and electrochemical activation. **Carbon**, Oxford, v. 39, n. 8, p. 1195-1205, July 2001.
- 49 HEINEMAN, W. R.; KISSINGER, P. T. **Laboratory techniques in electroanalytical chemistry**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1996. 986 p.
- 50 HADI, M.; ROUHOLLAHI, A.; YOUSEFI, M.; TAIDY, F.; MATEKFAR, R. Electrochemical characterization of a pyrolytic carbon film electrode and the effect of anodization. **Electroanalysis**, Weinheim, v. 18, n. 8, p. 787-792, Apr. 2006.
- 51 MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy**: emphasizing solid materials and systems. New York: John Wiley & Sons, 1987. 346 p.
- 52 JAMNIK, J.; MAIER, J. Treatment of the impedance of mixed conductors - equivalent circuit model and explicit approximate solutions. **Journal of the Electrochemical Society**, New Jersey, v. 146, n. 11, p. 4183-4188, Nov. 1999.
- 53 DUVALL, S. H.; MCCREERY, R. L. Self-catalysis by Catechols and Quinones during Heterogeneous Electron Transfer at Carbon Electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 122, n. 28, p. 6759-6764, July 2000.
- 54 HÜBNER, H.; HAUBMANN, C.; UTZ, W.; GMEINER, P. Conjugated enynes as nonaromatic catechol bioisosteres: synthesis, binding experiments, and computational studies of novel dopamine receptor agonists recognizing preferentially the D₃ subtype. **Journal of Medicinal Chemistry**, Washington, v. 43, n. 4, p. 756-762, Feb. 2000.
- 55 WANG, J.; KIRGÖZ, Ü. A.; MO, J.; LU, J.; KAWDE, A. N.; MUCK, A. Glassy carbon paste electrodes. **Electrochemistry Communications**, Oxford, v. 3, n. 4, p. 203-208, Apr. 2001.
- 56 RODRÍGUEZ, M. C.; RIVAS, G. A. Glassy carbon paste electrodes modified with polyphenol oxidase Analytical applications. **Analytica Chimica Acta**, Oxford, v. 459, n. 1, p. 43-51, May 2002.
- 57 VARMA, S.; MITRA, C. K. Low frequency impedance studies on covalently modified glassy carbon paste. **Electroanalysis**, Weinheim, v. 14, n. 22, p. 1587-1596, Nov. 2002.
- 58 KIRGÖZ, Ü. A.; TIMUR, S.; WANG, J.; TELEFONCU, A. Xanthine oxidase modified glassy carbon paste electrode. **Electrochemistry Communications**, Oxford, v. 6, n. 9, p. 913-916, Sept. 2004.

- 59 LIU, H.; LI, H.; YING, T.; SUN, K.; QIN, Y.; QI, D. Amperometric biosensor sensitive to glucose and lactose based on co-immobilization of ferrocene, glucose oxidase, β -galactosidase and mutarotase in β -cyclodextrin polymer. **Analytica Chimica Acta**, Oxford, v. 358, n. 2, p. 137-144, Jan. 1998.
- 60 BUDIC-LETO, I.; LOVRIC, T. Identification of phenolic acids and changes in their content during fermentation and ageing of white wines. **Food Technology and Biotechnology**, Zagreb, v. 40, n. 3, p. 221-225, July 2002.
- 61 CHEN, J. H.; HO, C. T. Antioxidant activities of caffeic acid and its related hydroxycinnamic acid compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 45, n. 7, p. 2374-2378, July 1997.
- 62 BORS, W.; MICHEL, C.; STETTMAIER, K.; LU, Y.; FOO, L. Y. Antioxidant mechanisms of polyphenolic caffeic acid oligomers, constituents of *salvia officinalis*. **Biological Research**, Santiago, v. 37, n. 2, p. 301-311, Oct. 2004.
- 63 DARIAS-MARTÍN, J.; MARTÍN-LUIS, B.; CARRILLO-LÓPEZ, M.; LAMUELA-RAVENTÓS, R.; DÍAZ-ROMERO, C.; BOULTON, R. Effect of caffeic acid on the color of red wine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 50, n. 7, p. 2062-2067, July 2002.
- 64 SOUZA, W. R.; DA ROCHA, C.; CARDOSO, C. L.; SILVA, D. H. S.; ZANONI, M. V. B. Determination of the relative contribution of phenolic antioxidants in orange juice by voltammetric methods. **Journal of Food Composition and Analysis**, Oxford, v. 17, n. 5, p. 619-633, Oct. 2004.
- 65 NARDINI, M.; CIRILLO, E.; NATELLA, E. C.; SCACCINI, C. Absorption of phenolic acids in humans after coffee consumption. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 50, n. 20, p. 5735-5741, July 2002.
- 66 ROMANI, A.; MINUNNI, M.; MULINACCI, N.; PINELLI, P.; VINCIERI, F. F. Comparison among differential pulse voltammetry, amperometric biosensor, and HPLC/DAD analysis for polyphenol determination. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 48, n. 4, p. 1197-1203, Apr. 2000.
- 67 KOSALEC, I.; BAKMAZ, M.; PEPELJNJAK, S. Analysis of propolis from the continental and Adriatic regions of Croatia. **Acta Pharmaceutica**, Zagreb, v. 53, n. 4, p. 275-285, Dec. 2003.
- 68 HAPIOT, P.; NEUDECK, A.; PINSON, J.; FULCRAND, H.; NETA, P.; ROLANDO, C. Oxidation of caffeic acid and related hydroxycinnamic acids. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 405, n. 1/2, p. 169-176, Apr. 1996.
- 69 NARDINI, M.; GHISELLI, A. Determination of free and bound phenolic acids in beer. **Food Chemistry**, Oxford, v. 84, n. 1, p. 137-143, Jan. 2004.

- 70 ROBBINS, R. J. Phenolic acids in foods: an overview of analytical methodology. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 51, n. 10, p. 2866-2887, Apr. 2003.
- 71 FILIPIAK, M. Electrochemical analysis of polyphenolic compounds. **Analytical Sciences**, Tokyo, v. 17, suplemento, p. 1667-1670, Aug. 2001.
- 72 PENG, Y. Y.; LIU, F. H.; YE, J. N. Determination of phenolic acids and flavones in *Lonicera japonica* Thumb. by capillary electrophoresis with electrochemical detection. **Electroanalysis**, Weinheim, v. 17, n. 4, p. 356-362, Mar. 2005.
- 73 HAGERMAN, A. E.; NICHOLSON, R. L. High-performance liquid chromatographic determination of hydroxycinnamic acids in the maize mesocotyl. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 30, n. 6, p. 1098-1102, Nov. 1982.
- 74 GIL, A. M.; DUARTE, I. F.; GODEJOHANN, M.; BRAUMANN, U.; MARASCHIN, M.; SPRAUL, M. Characterization of the aromatic composition of some liquid foods by nuclear magnetic resonance spectrometry and liquid chromatography with nuclear magnetic resonance and mass spectrometric detection. **Analytica Chimica Acta**, Oxford, v. 488, n. 1, p. 35-51, July 2003.
- 75 ZARE, H. R.; GOLABI, S. M. Caffeic acid modified glassy carbon electrode for electrocatalytic oxidation of reduced nicotinamide adenine dinucleotide (NADH). **Journal of Solid State Electrochemistry**, Heidelberg, v. 4, n. 2, p. 87-94, Jan. 2000.
- 76 ZARE, H. R.; GOLABI, S. M. Electrocatalytic oxidation of reduced nicotinamide adenine dinucleotide (NADH) at a chlorogenic acid modified glassy carbon electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Oxford, v. 464, n. 1, p. 14-23, Mar. 1999.
- 77 GOLABI, S. M.; ZARE, H. R. Electrocatalytic oxidation of hydrazine at a chlorogenic acid (CGA) modified glassy carbon electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Oxford, v. 465, n. 2, p. 168-176, Apr. 1999.
- 78 ZARE, H. R.; HABIBIRAD, A. M. Electrochemistry and electrocatalytic activity of catechin film on a glassy carbon electrode toward the oxidation of hydrazine. **Journal of Solid State Electrochemistry**, Heidelberg, v. 10, n. 6, p. 348-359, June 2006.
- 79 GOLABI, S. M.; ZARE, H. R. Electrocatalytic oxidation of hydrazine at glassy carbon electrode modified with electrodeposited film derived from caffeic acid. **Electroanalysis**, Weinheim, v. 11, n. 17, p. 1293-1300, Nov. 1999.
- 80 REN, W.; LUO, H. Q.; LI, N. B. Electrochemical behavior of epinephrine at a glassy carbon electrode modified by electrodeposited films of caffeic acid. **Sensors**, Basel, v. 6, n. 2, p. 80-89, Feb. 2006.
- 81 KNETEN, K. R.; MCCREERY, R. L. Effects of redox system structure on electron-transfer kinetics at ordered graphite and glassy-carbon electrodes. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 64, n. 21, p. 2518-2524, Nov. 1992.

- 82 ARAKAWA, R.; YAMAGUCHI, M.; HOTTA, H.; OSAKAI, T.; KIMOTO, T. Product analysis of caffeic acid oxidation by on-line electrochemistry/electrospray ionization mass spectrometry. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, Oxford, v. 15, n. 8, p. 1228-1236, Aug. 2004.
- 83 GIACOMELLI, C.; CKLESS, K.; GALATO, D.; MIRANDA, F. S.; SPINELLI, A. Electrochemistry of caffeic acid aqueous solutions with pH 2.0 to 8.5. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 13, n. 3, p. 332-338, May 2002.
- 84 ZAPOROZHETS, O. A.; KRUSHYNSKA, O. A.; LIPKOVSKA, N. A.; BARVINCHENKO, V. N. A new test method for the evaluation of total antioxidant activity of herbal products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 52, n. 1, p. 21-25, Jan. 2004.
- 85 DEL RIO, D.; STEWART, A. J.; MULLEN, W.; BURNS, J.; LEAN, M. E. J.; BRIGHENTI, F.; CROZIER, A. HPLC-MSn analysis of phenolic compounds and purine alkaloids in green and black tea. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 52, n. 10, p. 2807-2815, May 2004.
- 86 RABABAH, T. M.; HETTIARACHCHY, N. S.; HORAX, R. Total phenolics and antioxidant activities of fenugreek, green tea, black tea, grape seed, ginger, rosemary, gotu kola, and ginkgo extracts, vitamin E, and *tert*-Butylhydroquinone. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 52, n. 16, p. 5183-5186, Aug. 2004.
- 87 SOLEAS, G. J.; DAM, J.; CAREY, M.; GOLDBERG, D. M. Toward the fingerprinting of wines: cultivar-related patterns of polyphenolic constituents in Ontario Wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 45, n. 10, p. 3871-3880, Oct. 1997.
- 88 CALLSTROM, M. R.; NEENAN, T. X.; MCCREERY, R. L.; ALSMEYER, D. C. Doped glassy-carbon materials (Dgc) - low-temperature synthesis, structure, and catalytic behavior. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 112, n. 12, p. 4954-4956, June 1990.
- 89 ZANDERSONS, J.; GRAVITIS, J.; ZHURINSH, A.; KOKOREVICS, A.; KALLAVUS, U.; SUZUKI, C. K. Carbon materials obtained from self-binding sugar cane bagasse and deciduous wood residues plastics. **Biomass and Bioenergy**, v. 26, p. 345-360, 2004.
- 90 YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. **Energy Conversion and Management**, v. 45, n. 5, p. 651-671, Mar. 2004.
- 91 DARMSTADT, H.; GARCIA-PEREZ, M.; CHAALA, A.; CAO, N.; ROY, C. Co-pyrolysis under vacuum of sugar cane bagasse and petroleum residue Properties of the char and activated char products. **Carbon**, Oxford, v. 39, n. 6, p. 815-825, May 2001.

Apêndice A – Lista de reagentes

Reagente	Fórmula Molecular	Marca	Pureza
Acetato de Sódio	NaCH_3COO	Mallinkrod	99%
Ácido Cafêico	$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$	Acros	> 99%
Acido Sulfúrico	H_2SO_4	Mallinkrod	
Brometo de N-cetil-N,N,N-trimetil-amônio	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$	Merck	> 99%
Cloreto de Sódio	NaCl	Mallinkrod	99,3%
Cloreto de Potássio	KCl	Mallinkrod	99,3%
Ferricianeto de Potássio	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Carlo Erba	98%
Ferroceno	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$	Acros	98%
Hidróxido de Sódio	NaOH	Mallinkrod	98,7%
Perclorato de Lítio	$\text{LiClO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Mallinkrod	> 98%

Titãs - Vou Duvidar

*“Vou duvidar até do que eu posso ver
Vou duvidar de mim mesmo e de você
Vou duvidar daquilo que é pra respeitar
Vou duvidar só pra ver no que vai dar*

*Vou duvidar, vou duvidar
Vou perguntar por que
Vou duvidar, vou duvidar
Eu vou pagar pra ver*

*Vou duvidar do que eu não sei como explicar
Vou duvidar que é pra poder acreditar
Vou duvidar do que já tá sacramentado
Vou duvidar de quem nunca fez nada errado*

*Vou duvidar, vou duvidar
Vou perguntar por que
Vou duvidar, vou duvidar
Eu vou pagar pra ver*

*Vou duvidar de quem pensa que é melhor
Vou duvidar daquilo que já sei de cor
Vou duvidar de quem não põe o pé na lama
Vou duvidar de quem diz que não se engana*

*Vou duvidar, vou duvidar
Vou perguntar por que
Vou duvidar, vou duvidar
Eu vou pagar pra ver”*