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

PREPARAÇÃO E APLICAÇÕES ELETROANALÍTICA DE NANOPARTÍCULAS DE PENTACIANO METAIS DE TRANSIÇÃO

DANIELA RODRIGUES SILVESTRINI

Orientador: Prof. Dr. DEVANEY RIBEIRO DO CARMO

Ilha Solteira
Estado de São Paulo
2012

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

FACULDADE DE ENGENHARIA

CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

PREPARAÇÃO E APLICAÇÕES ELETROANALÍTICA DE NANOPARTÍCULAS DE PENTACIANO METAIS DE TRANSIÇÃO

DANIELA RODRIGUES SILVESTRINI

Orientada

Prof. Dr. DEVANEY RIBEIRO DO CARMO

Orientador

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

Ilha Solteira

Estado de São Paulo

2012

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Silvestrini, Daniela Rodrigues.
S587p Preparação e aplicações eletroanalítica de nanopartículas de pentaciano metais de transição / Daniela Rodrigues Silvestrini. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2012.
101 f. : il.

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

Orientador: Devaney Ribeiro do Carmo
Inclui bibliografia

1. Napartículas. 2. Nitroprussiato de sódio. 3. Voltametria. 4. Voltametria cíclica. 5. Eletrodo quimicamente modificado.

unesp UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Preparação e Aplicações Eletroanalítica de Nanopartículasde Pentaciano Metais de Transição

AUTORA: DANIELA RODRIGUES SILVESTRINI
ORIENTADOR: Prof. Dr. DEVANEY RIBEIRO DO CARMO

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

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

Profa. Dra. MIRIAN CRISTINA DOS SANTOS
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. MAGNO APARECIDO GONÇALVES TRINDADE
Departamento de Química / Universidade Federal Da Grande Dourados

Data da realização: 24 de fevereiro de 2012.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente aos meus pais Rosângela Rodrigues da Silva Silvestrini e Carlos Buzetti Silvestrini por terem me concedido o dom da vida, por estarem sempre ao meu lado me incentivando mesmo nos momentos mais difíceis, por todo amor e carinho dedicados durante a minha vida e principalmente nesta etapa.

Dedico também à minha irmã Ana Leticia Rodrigues Silvestrini, pelas orações, ensinamentos, incentivos e acima de tudo pelo amor, carinho e amizade.

Dedico em especial ao meu namorado José Mario Fernandes Donato, pela compreensão, paciência, força, incentivo e principalmente pelo amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus que, sempre esteve ao meu lado me abençoando, me dando sabedoria, perseverança e proteção mesmo nos momentos mais difíceis, durante a realização deste trabalho.

Ao Orientador Professor Dr. Devaney Ribeiro do Carmo pela oportunidade concedida, dedicação, paciência, estímulo, pelos ensinamentos transmitidos e sobretudo pela amizade oferecida, meu maior e sincero agradecimento.

Aos meus queridos e amados: pais, irmã e namorado pela ajuda e condições fornecidas para que o presente trabalho pudesse ser realizado.

Aos Professores Drª Urquisa O. Bicalho, Dr. Jean Richard D. Marinho, Drª Maria Ângela M. Cordeiro, Dr. Luiz Francisco Malmonge, Dr. José Antônio Malmonge, Drª Mirian Cristina dos Santos pela colaboração, incentivo e amizade.

Aos amigos do grupo Tayla, Marcelo, Loanda, Ariane e Dheyne (as novatas do grupo) pela convivência, pelo apoio nas horas mais difícieis e pelos momentos agradáveis e descontraídos.

Ao Marcelo de forma especial pela ajuda espontânea, até mesmo nos longos finais de semana.

Aos meus colegas, amigos e funcionários do DFQ: Cícero, Pirica, Rafael, Gisele, Solange, Mary, que contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Professor Dr. Henrique Eisi Toma e ao Técnico Alceu Totti Silveira Júnior do Instituto de Química de São Paulo (USP), pela contribuição da realização de Reflectância Difusa UV/Vis.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPQ) pela bolsa concedida.

"A persistência é o caminho do êxito."

Charles Chaplin

“Não importa se a estação do ano muda...
Se o século vira, se o milênio é outro.
Se a idade aumenta...
Conserva a vontade de viver,
Não se chega a parte alguma sem ela.”

Fernando Pessoa

RESUMO

O presente trabalho descreve a preparação de nanopartículas de pentaciano metais de transição (Ni^{2+}, Cu^{2+} e Ce^{3+}) partindo do composto nitroprussiato de sódio. As nanopartículas foram caracterizadas por diferentes técnicas espectroscópicas: espectroscopia de difração de Raios-X (DRX), espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) e também através da técnica de voltametria cíclica (VC). As nanopartículas de pentaciano metais de transição foram preparadas em três proporções empregando os solventes Formamida/Água: 0:10, 10:0 e 6:4. Como etapa complementar, estes materiais foram testados para determinação eletrocatalítica de substâncias biologicamente importantes, tais como: dipirona, sulfito, dopamina, ácido L-ascórbico, L-cisteína, cistina, piridoxina, nitrito e outras substâncias, empregando a técnica de voltametria cíclica. A pasta de grafite modificada com NNiNP, exibiu um processo redox em cada um dos sistemas estudados (NNiNP6:4, NNiNPF e NNiNPA) com potencial médio ($E^{\theta'}$), iguais a 0,46; 0,32 e 0,32 V, respectivamente, atribuídos ao par redox $[Ni^{II}Fe^{III/II}(CN)_5NO]^{0/-1}$, (NaCl 1,0 mol L^{-1}; v= 20 mV s^{-1}). O eletrodo modificado com NNiNP6:4 foi sensível a concentrações milimolares de dipirona, e pode-se confeccionar uma curva analítica que apresentou uma resposta linear de $2{,}0\times10^{-4}$ mol L^{-1} a $6{,}0\times10^{-3}$ mol L^{-1} (r = 0,998), com limite de detecção e sensibilidade amperométrica de $4{,}01\times10^{-4}$ mol L^{-1} e 21,63 A/mol L^{-1} respectivamente, e desvio padrão relativo de ± 2% (n=3). Os voltamogramas cíclicos, da pasta de grafite modificada com NCuNP, exibiram dois processos redox para cada sistema (NCuNPA, NCuNP6:4 e NCuNPF), onde os processos mais anódicos apresentaram potencial médio ($E^{\theta'}$), iguais a 0,78; 0,78 e 0,86 V atribuídos ao par redox $Fe^{(II)}(CN)_5NO/Fe^{(III)}(CN)_5NO$, respectivamente. O eletrodo modificado com NCuNPF foi sensível a diferentes concentrações de sulfito e pode-se confeccionar uma curva analítica que apresentou uma resposta linear de $7{,}0\times10^{-4}$ mol L^{-1} a $3{,}0\times10^{-2}$ mol L^{-1} (r = 0,998), um limite de detecção e sensibilidade amperométrica de $1{,}76\times10^{-3}$ mol L^{-1} e 3,38 mA/mol L^{-1} respectivamente, e desvio padrão relativo de ± 3% (n=3). O eletrodo modificado com NCuNP6:4 foi sensível a diferentes concentrações de sulfito e pode-se confeccionar uma curva analítica que apresentou uma resposta linear de $7{,}0\times10^{-4}$ mol L^{-1} a $4{,}0\times10^{-2}$ mol L^{-1} (r = 0,999), limite de detecção e sensibilidade amperométrica de $1{,}61\times10^{-3}$ mol L^{-1} e 12,15 mA/mol L^{-1} respectivamente, e um desvio padrão relativo de ±2% (n=3).

A pasta de grafite modificada com NCeCuNP, exibiu dois processos redox para os sistemas NCeCuNPA e NCeCuNP6:4, e três processos redox para o sistema NCeCuNPF, onde os processos mais anódicos de cada sistema apresentaram potencial médio ($E^{\theta'}$), iguais a 0,78; 0,75 e 0,80 V atribuídos ao pares redox $Fe^{(II)}(CN)_5NO/Fe^{(III)}(CN)_5NO$, respectivamente. Os eletrodos modificado com NCeCuNP foram sensíveis a diferentes concentrações de L-cisteína para os três sistemas. Observou-se que o sistema NCeCuNPF foi mais sensível a concentrações de L-cisteína , podendo-se confeccionar uma curva analítica que apresentou uma resposta linear de $5{,}0\times10^{-5}$ mol L^{-1} a $1{,}0\times10^{-4}$ mol L^{-1} (r = 0,997), desvio padrão relativo de ± 3% (n=3) e um limite de detecção e sensibilidade amperométrica de $4{,}41\text{x}10^{-6}$ mol L^{-1} e $22{,}009\text{x}10^{-8}$ A/mol L^{-1} respectivamente. Os eletrodos estudados apresentaram uma boa estabilidade eletroquímica satisfatória e uma excelente reprodutibilidade química e eletroquímica.

Palavras-Chave: Nanopartículas. Nitroprussiato de sódio. Voltametria cíclica. Eletrodo quimicamente modificado.

ABSTRACT

The present work describes the preparation of nanoparticles transition-metal pentacyano nitrosyl complexes (Ni^{2+}, Cu^{2+} e Ce^{3+}) starting from the compound sodium nitroprusside. The nanoparticles were characterized using different spectroscopic techniques: spectroscopy X-ray diffraction (XRD), electron spectroscopy in the ultraviolet and visible (UV-Vis) and the technique cyclic voltammetry (CV). The nanoparticles transition-metal pentacyano nitrosyl were prepared in three ratios, employing solvents formamide/water 00:10, 10:0 and 6:4. As a further step, these materials were tested to determine eletrocatalytic of biologically important such as dipyrone, sulfite, dopamine, L-ascorbic acid, L-cysteine, cystine, pyridoxine, nitrite and other substances, employing the technique of cyclic voltammetry. The modified graphite paste NNiNP, exhibited a redox process on each of studied the systems (NNiNP6:4, NNiNPF and NNiNPA) with formal potential ($E^{\theta'}$), equal to 0,46; 0,32 and 0,32 V, respectively assigned to the redox couple $[Ni^{II}Fe^{III/II}(CN)_5NO]^{0/-1}$, (NaCl 1,0 mol L^{-1}; v= 20 mV s^{-1}). The modified electrode with NNiNP6:4 was sensitive to millimolar concentrations of dipyrone, and you can make an analytical curve which showed a linear response from $2{,}0x10^{-4}$ mol L^{-1} to $6{,}0x10^{-3}$ mol L^{-1} (r = 0,998), a detection limit and sensitivity amperometric $4{,}01x10^{-4}$ mol L^{-1} and 21,63 A/ mol L^{-1}, respectively, and the relative standard deviation of ± 2% (n =3). The cyclic voltammograms of the modified graphite paste NCuNP exhibited two redox processes for each system (NCuNPA, NCuNP6:4 and NCuNPF) where more anodic processes presented formal potential ($E^{\theta'}$), equal to 0,78; 0,78 and 0,86 V assigned to the redox couple $Fe^{(II)}(CN)_5NO/Fe^{(III)}(CN)_5NO$, respectively. The modified electrode with NCuNPF was sensitive to different concentrations of sulfide and can make up a calibration curve which showed a linear response from $7{,}0x10^{-4}$ mol L^{-1} to $3{,}0x10^{-2}$ mol L^{-1} (r =0,998) a detection limit and sensitivity amperometric $1{,}76x10^{-3}$ mol L^{-1} and 3,38 mA / mol L^{-1}, respectively, and the relative standard deviation of ± 3% (n = 3). The modified electrode with NCuNP6:4 was sensitive to different concentrations of sulfite and can fabricate a calibration curve which showed a linear response of $7{,}0x10^{-4}$ mol L^{-1} to $4{,}0x10^{-2}$ mol L^{-1} (r = 0,999), a limit of detection and amperometric sensitivity of $1{,}61x10^{-3}$ mol L^{-1} and 12,15 mA / mol L^{-1}, respectively, and relative standard deviation of ± 2% (n = 3). The modified graphite paste with NCeCuNP, exhibits two redox systems for NCeCuNPA and NCeCuNP6:4, and three for the redox system NCeCuNPF where more

anodic processes for each system had average potential ($E^{\theta'}$), equal to 0,78; 0,75 and 0,80 V assigned to the redox couple $Fe^{(II)}(CN)_5NO/Fe^{(III)}(CN)_5NO$ respectively. The electrode modified with NCeCuNP were sensitive to different concentrations of L-cysteine for the three systems. It was observed that the system NCeCuNPF was more sensitive to concentrations of L-cysteine, and may be fabricate an analytical curve which showed a linear response of $5,0x10^{-5}$ mol L^{-1} to $1,0x10^{-4}$ mol L^{-1} (r = 0,997), a detection limit and sensitivity amperometric $4,41x10^{-6}$ mol L^{-1} and $22,009x10^{-8}$ A/ mol L^{-1} respectively, and relative standard deviation of ± 3% (n=3). The electrodes studied shower a satusfactory eletrochemical stability and excellent chemical and electrochemical reproducibility.

Keywords: Nanoparticles. Sodium Nitroprusside. Cyclic voltammetry. Chemically modified electrodes.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Fórmula Estrutural da Dipirona Sódica [27].....28

FIGURA 2 - Fórmula Estrutural do Sulfito de Sódio [34].....29

FIGURA 3 - Estrutura da L-cisteína [36].....29

FIGURA 4 - Voltamograma cíclico reversível. Epa= potencial de pico anódico, Epc= potencial de pico catódico, Ipa= corrente de pico anódica e Ipc= corrente de pico catódica. O e R são as espécies oxidada e reduzida na superfície do eletrodo..... 36

FIGURA 5 - Sistema eletroquímico utilizado 37

FIGURA 6 - Eletrodo Quimicamente Modificado..... 38

FIGURA 7 - Espectros vibracionais na região de infravermelho das nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de níquel e do composto nitroprussiato de sódio: A) nitroprussiato de sódio; B) NNiNP A, C) NNiNPF e D) NNiNP6:4.....41

FIGURA 8 - Espectros vibracionais na região de infravermelho: nitroprussiato de sódio (A), NCuNPA (B), NCuNPF (C) e NCuNP6:4 (D).....42

FIGURA 9 - Espectros vibracionais na região de infravermelho das nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de cério e cobre: Nitroprussiato de Sódio (A), NCeCuNPA 6:4 (B), NCeCuNPF A (C) e NCeCuNP6:4 F(D).....43

FIGURA 10 - DRX das nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de níquel. A) NNiNPF. B) NNiNP6:4, C) NNiNPA e D) Nitroprussiato de Sódio.....45

FIGURA 11 - DRX do nitroprussiato de sódio e das nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Cobre. A) NCuNPF, B) NCuNP6:4, C) NCuNPA e D) Nitroprussiato de sódio..... 46

FIGURA 12 - DRX das nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de cério e cobre: A) NCeCuNP6:4, B) NCeCuNPF, C) NCeCuNPA e D) Nitroprussiato de Sódio... 47

FIGURA 13 - Espectro UV/Vis das nanopartículas de níquel: A) NNiNP6:4, B) NNiNPF e C) NNiNPA..... 49

FIGURA 14 - Espectro UV/Vis das nanoparticulas de cobre. A) NCuNPF, B) NCuNP6:4 e C) NCuNPA.. 50

FIGURA 15 - Reflectância difusa dos sistemas: A) NCeCuNPA; B) NCeCuNP6:4 e C) NCeCuNPF. 51

FIGURA 16 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: A) NNiNP6:4, B) NNiNPF e C) NNiNPA. (v = 20 mV s^{-1}, NaCl, 1,0 mol L^{-1}, 20% m/m) ...53

FIGURA 17 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: A) NNiNP6:4, B) NNiNPF e C) NNiNPA em diferentes eletrólitos (v = 20mVs^{-1}, 1,0mol L^{-1}, 20% m/m).....54

FIGURA 18 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: A) NNiNP6:4, B) NNiNPF e C) NNiNPA em diferentes concentrações de NaCl (v = 20 mV s^{-1}). 56

FIGURA 19 - Curva do potencial médio da pasta de grafite modificada versus log [Na^{+}]: A) NNiNP6:4, B) NNiNPF e C) NNiNPA em função do log das concentrações de NaCl (v = 20 mV s^{-1}).....57

FIGURA 20 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: A) NNiNP6:4, B) NNiNPF e C) NNiNPA em diferentes concentrações Hidrogeniônicas (v = 20 mV s-1, NaCl, 1,0 mol L^{-1}). 58

FIGURA 21 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: A) NNiNP6:4, B) NNiNPF e C) NNiNPA em diferentes velocidades de varredura 10 – 100 mV.s^{-1} (NaCl, 1,0 Mol L^{-1}). Gráfico inserido: A) e B) Dependência da intensidade de corrente do pico anódico com a raiz quadrada da velocidade de varredura. C) Dependência da intensidade de corrente do pico anódico com a velocidade de varredura. 59

FIGURA 22 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: a) NCuNPA (20% m/m), b) NCuNP6:4 (20% m/m) e c) NCuNPF (40% m/m). (KCl, 1,0 mol L^{-1}, v = 20 mVs^{-1})... 60

FIGURA 23 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: A) NCuNPA (v = 20 mV s^{-1}, 1,0 mol L^{-1}, 25% m/m), B) NCuNP6:4 (v = 20 mV s^{-1}, 1,0 mol L^{-1}, 40% m/m) e C) NCuNPF (v = 20 mV s^{-1}, 1,0 mol L^{-1}, 40% m/m) em diferentes eletrólitos. 62

FIGURA 24 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: A) NCuNPA (v = 20 mV s^{-1}, 20% m/m, NaCl), B) NCuNP6:4 (v = 20 mV s^{-1}, 20% m/m KCL) e C) NCuNPF (v = 20 mV s^{-1}, 20% m/m KCl) concentrações 0,01 – 2,0 mol L^{-1} 64

FIGURA 25 - Curva do potencial médio da pasta de grafite modificada versus o log [K^{+}]: A) NCuNPA função do log das concentrações de KCl, B) NCuNP6:4 em

função do log das concentrações de KCl e C) NCuNPF em função do log das concentrações de KCl. (v = 20 mV s^{-1}, 20% m/m).. 65

FIGURA 26 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: A) NCuNPA (v = 20 mV s^{-1}, NaCl 1,0 mol L^{-1}, 20% m/m), B) NCuNP6:4 (v = 20 mV s^{-1}, KCl 1,0 mol L^{-1}, 20% m/m) e C) NCuNPF (v = 20 mV s^{-1}, KCl 1,0 mol L^{-1}, 20% m/m) em diferentes concentrações hidrogeniônicas.....66

FIGURA 27 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: A) NCuNPA (20% m/m NaCl, 1,0 mol L^{-1}), B) NCuNP6:4 (20% m/m, KCl, 1,0 mol L^{-1}) e C) NCuNPF (20% m/m, KCl, 1,0 mol L^{-1}) em diferentes velocidades de varredura 10 – 100 $mV.s^{-1}$. Gráficos inserido: Dependência da intensidade de corrente do pico anódico com a raiz quadrada da velocidade de varredura para o processo II.....67

FIGURA 28 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: A) NCeCuNP6:4 (v = 20 mV s^{-1}, KCl, 1,0 mol L^{-1}, 20% m/m), B) NCeCuNPF (v = 10 mV s^{-1}, KCl, 1,0 mol L^{-1}, 20% m/m) e C) NCeCuNPA (v = 20 mV s^{-1}, KCl, 1,0 mol L^{-1}, 20% m.....69

FIGURA 29 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: A) NCeCuNP6:4, B) NCeCuNPF e C) NCeCuNPA em diferentes eletrólitos (v = 20mVs^{-}1, 1,0mol L^{-1}, 20% m/m).... 70

FIGURA 30 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: A) NCeCuNP6:4, B) NCeCuNPF e C) NCeCuNPA em diferentes concentrações de KCl (v = 20 mV s^{-1})..... 72

FIGURA 31 - Potencial médio da pasta de grafite modificada com: A) NCeCuNP6:4, B) NCeCuNPF e C) NCeCuNPA em função do log das concentrações de KCl (20 mV s^{-1})..... 73

FIGURA 32 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: A) NCeCuNP6:4, B) NCeCuNPF e C) NCeCuNPA em diferentes concentrações hidrogeniônicas. (v =20 mV s-1, KCl, 1,0 mol L^{-1}).....74

FIGURA 33 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: A) NCeCuNP6:4, B) NCeCuNPF e C) NCeCuNPA em diferentes velocidades de varredura 10 – 100 $mV.s^{-1}$ (KCl, 1,0 Mol L^{-1}). Gráfico inserido: Dependência da intensidade de corrente do pico anódico com a raiz quadrada da velocidade de varredura. 75

FIGURA 34 - Voltamograma cíclico para dipirona 8,0 $\times 10^{-4}$ mol L^{-1} utilizando um eletrodo de pasta de grafite. (v = 20 mV s^{-1}; NaCl 1,0 mol L^{-1}, pH 7,0) 77

FIGURA 35 - Voltamogramas cíclicos de: A) eletrodo de pasta de grafite, B) eletrodo de pasta de grafite em 6,0×10^{-3} mol L^{-1} Dipirona, C) eletrodo de pasta de grafite modificada com NNiNP6:4 e D) pasta de grafite modificada com NNiNP6:4 e 6,0×10^{-3} mol L^{-1} Dipirona. (1,0 mol L^{-1}, NaCl ; v = 20 mV s^{-1}). 78

FIGURA 36 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com NNiNP6:4 na presença diferentes concentrações de Dipirona (2,0x10^{-4} a 6,0x10^{-3} mol L^{-1}); (NaCl 1,0 mol L^{-1}, v = 20 mV s^{-1}).....79

FIGURA 37 - Esquema do mecanismo proposto para o eletrodo de pasta de grafite modificado com NNiNP6:4 para a determinação de Dipirona. 79

FIGURA 38 - Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de dipirona empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com NNiNP6:4 (NaCl, 1,0 mol L^{-1}, v = 20 mV s^{-1}) 80

FIGURA 39 - Voltamogramas cíclicos de: A) eletrodo de pasta de grafite, B) eletrodo de pasta de grafite em 1,0×10^{-3} mol L^{-1} Sulfito, C) eletrodo de pasta de grafite modificada com NCuNPF e D) pasta de grafite modificada com NCuNPF e 3,0×10^{-2} mol L^{-1} Sulfito. (1,0 mol L^{-1}, KCl ; v = 20 mV s^{-1}). 81

FIGURA 40 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com NCuNPF na presença diferentes concentrações de sulfito (7,0×10^{-4} a 3,0×10^{-2} mol L^{-1}); (KCl 1,0 mol L^{-1}, pH 7,0; v = 20 mV s^{-1}) 82

FIGURA 41 - Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de sulfito empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com NCuNPF (KCl 1,0 mol L^{-1}, pH 7,0; v = 20 mV s^{-1})... 83

FIGURA 42 - Voltamogramas cíclicos de: A) eletrodo de pasta de grafite, B) eletrodo de pasta de grafite em 1,0×10^{-3} mol L^{-1} Dipirona, C) eletrodo de pasta de grafite modificada com NCuNP6:4 e D) pasta de grafite modificada com NCuNP6:4 e 4,0×10^{-2} mol L^{-1} Sulfito. (1,0 mol L^{-1}, KCl ; v = 20 mV s^{-1}).. 84

FIGURA 43 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com NCuNP6:4 na presença diferentes concentrações de sulfito (7,0×10^{-4} a 4,0×10^{-2} mol L^{-1}); (KCl 1,0 mol L^{-1}, pH 7,0; v = 20 mV s^{-1}). 85

FIGURA 44 - Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de sulfito empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com NCuNP6:4 (KCl 1,0 mol L^{-1}, pH 7,0; v = 20 mV s^{-1})..... 85

FIGURA 45 - Voltamogramas cíclicos de: A) eletrodo de pasta de grafite; B) eletrodo de pasta de grafite em $1,0\times10^{-2}$ mol L^{-1} L-cisteína C) eletrodo de pasta de grafite modificada com NCeCuNP6:4 e D) pasta de grafite modificada com NCeCuNP6:4 e $1,0\times10^{-2}$ mol L^{-1} L-cisteína. (1,0 mol L^{-1}, KCl ; v = 20 mV s^{-1}).....86

FIGURA 46 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com NCeCuNP6:4 na presença diferentes concentrações de L-cisteína ($7,0x10^{-4}$ a $1,0x10^{-2}$ mol L^{-1}); (KCl, 1,0 mol L^{-1}, v = 20 mV s^{-1}).....87

FIGURA 47 - Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de L-cisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com NCeCuNP6:4 (KCl, 1,0 mol L^{-1}, v = 20 mV s^{-1}) 88

FIGURA 48 - Voltamogramas cíclicos de: A) eletrodo de pasta de grafite; B) eletrodo de pasta de grafite em $1,0\times10^{-4}$ mol L^{-1} L-cisteína C) eletrodo de pasta de grafite modificada com NCeCuNPF e D) pasta de grafite modificada com NCeCuNPF e $1,0\times10^{-4}$ mol L^{-1} L-cisteína. (1,0 mol L^{-1}, KCl ; v = 20 mV s^{-1}) 89

FIGURA 49 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com NCeCuNPF na presença diferentes concentrações de L-cisteína ($5,0x10^{-5}$ a $1,0x10^{-4}$ mol L^{-1}); (KCl, 1,0 mol L^{-1}, v = 20 mV s^{-1}).. 90

FIGURA 50 - Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de L-cisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com NCeCuNPF (KCl, 1,0 mol L^{-1}, v = 20 mV s^{-1}) 91

FIGURA 51 - Voltamogramas cíclicos de: A) eletrodo de pasta de grafite; B) eletrodo de pasta de grafite em $1,0\times10^{-2}$ mol L^{-1} L-cisteína C) eletrodo de pasta de grafite modificada com NCeCuNPA e D) pasta de grafite modificada com NCeCuNPA e $1,0\times10^{-2}$ mol L^{-1} L-cisteína. (1,0 mol L^{-1}, KCl ; v = 20 mV s^{-1}). 92

FIGURA 52 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com NCeCuNPA na presença diferentes concentrações de L-cisteína ($5,0x10^{-4}$ a $1,0x10^{-2}$ mol L^{-1}); (KCl, 1,0 mol L^{-1}, v = 20 mV s^{-1}).. 92

FIGURA 53 - Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de L-cisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com NCeCuNPA (KCl, 1,0 mol L^{-1}, v = 20 mV s^{-1}). 93

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Diâmetro (nm) das Nanopartículas de Pentaciano Metais de Transição (Ni^{2+}, Cu^{2+} e Ce^{3+}/Cu^{2+}).....47

TABELA 2 - Comprimento de Onda ($\lambda_{máx.}$ / nm) das nanopartículas de pentacianonitrosilferrato de níquel 48

TABELA 3 - Comprimento de Onda ($\lambda_{máx.}$ / nm) das Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Cobre 50

TABELA 4 - Comprimento de Onda ($\lambda_{máx.}$ / nm) das Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Cério e Cobre 51

TABELA 5 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com NNiNP6:4 em diferentes eletrólitos 54

TABELA 6 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com NNiNPF em diferentes eletrólitos.....55

TABELA 7 - Parâmetros eletroquímico da pasta de grafite modificada com NNiNPA em diferentes eletrólitos.....55

TABELA 8 - **Principais parâmetros eletroquímicos nanopartículas de pentacianonitrosilferrato de cobre.....60**

TABELA 9 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com NCuNPA diferentes eletrólitos 62

TABELA 10 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com NCuNP6:4 em diferentes eletrólitos 63

TABELA 11 - Parâmetros eletroquímico da pasta de grafite modificada com NCuNPF em diferentes eletrólitos.....63

TABELA 12 - Variação de Potencial – ΔEp(V) da velocidade de varredura para as Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Cobre (NCuNP).....68

TABELA 13 - Parâmetros eletroquímico da pasta de grafite modificada com NCeCuNP6:4 em diferentes eletrólitos 68

TABELA 14 - Parâmetros eletroquímico da pasta de grafite modificada com NCeCuNPF em diferentes eletrólitos 71

TABELA 15 - Parâmetros eletroquímico da pasta de grafite modificada com NCeCuNPA em diferentes eletrólitos 71
TABELA 16 - Principais dados do estudo da pasta de grafite modificada com NCeCuNPA em diferentes eletrólitos 94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NNiNP:	Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Níquel.
NNiNPA:	Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Níquel em meio aquoso.
NNiNPF:	Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Níquel em meio formamida.
NNiNP6:4:	Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Níquel em meio formamida/água (6:4).
NCuNP:	Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Cobre.
NCuNPA:	Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Cobre em meio aquoso.
NCuNPF:	Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Cobre em meio formamida.
NCuNP6:4:	Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Cobre em meio formamida/água (6:4).
NCeNP – $CuCl_2$:	Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Cério com Cloreto de Cobre.
NCeCuNPA:	Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Cério com Cloreto de Cobre em meio aquoso.
NCeCuNPF:	Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Cério com Cloreto de Cobre em meio formamida.
NCeCuNP6:4:	Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Cério com Cloreto de Cobre em meio formamida/água (6:4).
EQM:	Eletrodo Quimicamente Modificado.
FTIR:	Espectroscopia na Região do Infravermelho.
DRX:	Difração de Raios-X.
VC:	Voltametria Cíclica.
I:	Corrente.
Ipa:	Corrente Anódica.
Ipc:	Corrente Catódica.
E^{θ}:	Potencial Médio.
Epa:	Potencial do Pico Anódico.
Epc:	Potencial do Pico Catódico.
ΔEp:	Diferença entre os Potenciais (Anódico e Catódico).
$V^{1/2}$:	Raiz quadrada da velocidade de varredura.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 24

1.1 Nanomateriais e Nanopartículas 24

1.2 Complexo de Valância Mista 26

1.3 Substâncias Mediadoras de Elétrons 27

1.3.1 Íon Nitroprussiato 27

1.4 Substâncias de Interesses Biológicos 28

1.4.1 Dipirona Sódica 28

1.4.2 Sulfito 28

1.4.3 L-Cisteína 29

1.5 Eletrodos Quimicamente Modificados (EQM) 30

1.6 Eletrocatálise 31

2 OBJETIVO 32

3 PARTE EXPERIMENTAL 33

3.1 Reagentes e Soluções 33

3.2 Síntese dos materiais nanoestruturados 33

3.2.1 Sínteses das nanopartículas de pentacianonitrosilferrato metais de transição 33

3.2.2 Sínteses das nanopartículas de pentacianonitrosilferrato de cobre em presença de cério 33

3.3 Métodos de Caracterização e Técnicas Utilizadas 34

3.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) 34

3.3.2 Difração de Raios X (DRX) 35

3.3.3 Estudo Reflectância Difusa UV/Vis 35

3.3.4 Estudo Comportamento Voltamétrico 36

3.3.4.1 Estudo do comportamento voltamétrico dos complexos binucleares 37

3.3.4.2 Estudos de influência da natureza e concentração do eletrólito.....38

3.3.4.3 Estudos sobre a influência do pH do meio.....39

3.3.4.4 Estudos de eletrocatálise.....39

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....40

4.1 Espectroscopia na Região Infravermelho 40

4.1.1 Espectro Vibracional das nanopartículas de pentacianonitrosilferrato de níquel (NNiNP). 40

4.1.2 Espectro Vibracional das nanopartículas pentacianonitrosilferrato de cobre (NCuNP)..... 41

4.1.3 Espectro Vibracional das nanopartículas de pentacianonitrosilferrato de cobre preparadas em presença de cério (NCeCuNP) 42

4.2 Estudo de difração de Raios-X 44

4.2.1 Estudo de difração de Raios-X das nanopartículas de pentacianonitrosilferrato de níquel (NNiNP) 44

4.2.2 Estudo de difração de Raios-X das nanopartículas pentacianonitrosilferrato de cobre (NCuNP) 45

4.2.3 Estudo de difração de Raios-X das Nanopartículas de pentacianonitrosilferrato de cobre preparadas em presença de cério (NCeCuNP).....46

4.3 Estudos de reflectância difusa UV/Vis 48

4.3.1 Estudos de Reflectância Difusa UV/Vis em Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Níquel (NNiNP).....48

4.3.2 Estudos de Reflectância Difusa UV/Vis em Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Cobre (NCuNP).....49

4.3.3 Estudos de Reflectância Difusa UV/Vis em Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de cobre preparadas em presença de cério (NCeCuNP 50

4.4 Estudos Eletroquímicos 52

4.4.1 Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Níquel (NNiNP).....52

4.4.1.1 Caracterização Voltamétrica 52

4.4.1.2 Estudo sobre a influência do eletrólito das nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Níquel 53

4.4.1.3 Estudo sobre a influência da concentração do eletrólito das nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Níquel 53

4.4.1.4 Estudo sobre a influência do pH das nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Níquel.....57

4.4.1.5 Estudo sobre a influência da velocidade de varredura das nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Níquel 58

4.4.2 Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Cobre (NCuNP).....59

4.4.2.1 Caracterização Voltamétrica.....59

4.4.2.2 Estudo sobre a influência do eletrólito das nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Cobre.....61

4.4.2.3 Estudo sobre a influência da concentração do eletrólito das nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Cobre.....63

4.4.2.4 Estudo sobre a influência do pH das nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Cobre 65

4.4.2.5 Estudo sobre a influência da velocidade de varredura das nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Cobre.....66

4.4.3 Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Cobre preparadas em presença de Cério (NCeCuNP).....68

4.4.3.1 Caracterização Voltamétrica 68

4.4.3.2 Estudo sobre a influência do eletrólito das Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Cobre preparadas em presença de Cério.....69

4.4.3.3 Estudo sobre a influência da concentração eletrólito das Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Cobre preparadas em presença de Cério.....71

4.4.3.4 Estudo sobre a influência do pH das Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Cobre preparadas em presença de Cério.....73

4.4.3.5 Estudo sobre a influência da velocidade de varredura das Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Cobre preparadas em presença de Cério.....74

4.4.4 Aplicações Eletroanalíticas das Nanopartículas 75

4.4.4.1 Estudo de sensibilidade da Dipirona pelo sistema NNiNP6:4.....76

4.4.4.2 Estudo de eletroxidação de Sulfito pelo sistema NCuNPF.....80

4.4.4.3 Estudo de eletroxidação de Sulfito pelo sistema NCuNP6:4.....83

4.4.4.4 Estudo de eletroxidação de L-cisteína pelo sistema NCeCuNP6:4.....86

4.4.4.5 Estudo de eletroxidação de L-cisteína pelo sistema NCeCuNPF.....88

4.4.4.6 Estudos de eletroxidação de L-cisteína pelo sistema NCeCuNPA.....91

5 CONCLUSÕES.....95

REFERÊNCIAS.....96

1 INTRODUÇÃO

1.1 Nanomateriais e Nanopartículas

A razão para este duplo nome – nanopartículas - para um mesmo objeto surgiu durante os primeiros estudos com nanopartículas em 1970-1980, nos EUA (por Granqvist e Buhrman) (1) e no Japão, (2) estes nanomateriais foram chamados de "partículas ultrafinas" (UFP). No entanto, durante a década de 1990 antes da Iniciativa Nacional de Nanotecnologia foi lançado nos EUA, o novo nome, "nanopartículas".

Em nanotecnologia, um pequeno objeto que se comporta como uma unidade inteira em termos de transporte e propriedades é definido como partículas, onde podem ser classificadas em três tipos (grossas, finas e ultrafinas ou nanopartículas), de acordo com seu diâmetro, onde, partículas grossas caracterizam uma faixa entre 10.000 e 2.500 nanômetros, partículas finas são dimensionados entre 100 e 2.500 nanômetros e partículas ultrafinas, ou nanopartículas são de tamanho entre 100 e 1 nanômetros.

Nanomateriais são materiais que apresentam características físico-químicas alteradas em comparação com materiais de mesma composição em escala macrométrica, (3,4) pois o aumento da relação superfície-área-volume, afeta tanto o isolamento como a interação das propriedades das partículas em relação aos demais materiais, portanto, dificulta o desempenho de catálise, eletrodos, sensores, entre outros.

Os nanomateriais têm recebido uma grande atenção nos últimos anos devidos as suas potencialidades em aplicações nas áreas que compreendem a química, física, biologia e engenharias (5), porém, alguns obstáculos são encontrados na preparação de nanopartículas, por exemplo, as nanopartículas tendem a se agregar diminuindo sua tensão superficial e dificultando sua recuperação. Um ponto importante é o controle do tamanho das nanopartículas, portanto a busca por métodos de síntese que se possam controlar os tamanhos das partículas é essencial já que as propriedades das nanopartículas são dependentes do tamanho, onde, a aglomeração de pó nos nanomateriais muitas vezes ocorre de forma descontrolada, devido à atraente forças de van der Waals, que pode também dar origem a falta de homogeneidade na microestrutura. Tensões diferenciais que se desenvolvem como resultado da não-uniformidade de secagem estão diretamente relacionados com a taxa na qual o solvente pode ser removido e, portanto, são altamente dependente da distribuição de porosidade . A tais tensões podem levar os nanomateriais à propagação de trincas caso a

mesma não for aliviada (6-8). Outro obstáculo é relacionado ao processamento químico e síntese de componentes de alto desempenho tecnológico para o setor privado, industrial e militar, o qual exige o uso de alta pureza em cerâmicas, polímeros, cerâmicas vítreas e materiais compósitos.

Por outro lado, nanopartículas possuem muitas vezes inesperadas propriedades ópticas, portanto são capazes de confinar os elétrons e produzir efeitos quânticos, devido o pequeno tamanho das partículas. Como por exemplo as nanopartículas de ouro amarelo, que quando em solução possuem coloração vermelho escuro ao preto. Nanopartículas de ouro possuem a capacidade de serem fundidas à temperaturas muito mais baixas (~ 300 °C por 2,5 nm) do que partículas grossas de ouro (1064 °C) (9); e em relação à absorção da radiação solar em células fotovoltáicas é muito maior em nanomateriais do que em filmes finos, ou seja, quanto menor o tamanho das partículas, maior a absorção solar.

Outras propriedade importante dos nanomateriais está relacionado ao confinamento quântico que ocorre em partículas semicondutoras, partículas de metal e em materiais magnéticos (10).

As nanopartículas possuem importantes propriedades em produtos utilizados no dia à dia, tais como: presença de nanopartículas de dióxido de titânio que proporcionam o que chamamos de efeito auto-limpante, e sendo o tamanho em nano-escala as partículas não podem ser observadas. Nanomateriais de óxido de zinco são utilizados como propriedades bloqueadoras UV superiores em relação ao seu substituto granel . Esta é uma das razões pelas quais muitas vezes é utilizada na preparação de protetores solares e é totalmente fotoestável (11). As nanopartículas de argila, quando incorporados em polímeros, aumentam as matrizes dos mesmos, tornando o produto em um forte polímero, sendo suportados por uma maior temperatura de transição vítrea e outros testes de propriedades mecânicas. Nanopartículas também têm sido associadas às fibras têxteis, a fim de criar roupas elegantes e funcionais (12). As nanopartículas metálicas, as dielétricas e semicondutoras possuem propriedades de estruturas híbridas (core-shell), tais partículas em nanoescala são utilizadas em aplicações biomédicas como transportadoras de drogas, sensores ou agentes de imagem, os nanomateriais semicondutores (~ 10nm) podem ser rotulados por pontos quânticos, devido a quantização de níveis eletrônicos de energia.

Os métodos de síntese podem ser classificados como físicos chamados também de *top down*, onde consiste na manipulação do material em escala macrométrica até que se obtenham as nanopartículas, um exemplo do método físico é a pulverização (13). Os métodos químicos,

conhecido também como *bottom up*, são empregadas reações químicas para a obtenção das nanopartículas. Exemplos de métodos químicos são o sistema bifásico líquido-líquido (14), microemulsão (15), rota metalorgânica (16), método poliol (17).

Nanopartículas de metais de transição são aglomerados de átomos de metais estabilizados na superfície do material por ligantes, sufactantes, polímeros ou dendrímeros. Seus tamanhos variam entre um nanômetro à centenas de nanômetros, porém, em catálise os mais utilizados são os que apresentam um nanômetro de diâmetro, apresentando uma catálise com seletividade e eficiência. Estas nanopartículas muitas vezes podem ser manipuladas e caracterizadas por técnicas espectroscópicas, tais como: Ressonância Magnética Nuclear, Espectroscopia na Região do Infravermelho, Voltametria Cíclica, Espectroscopia Visível, entre outras técnicas. Desta forma, Podem ser utilizados como catalisadores em sistemas homogêneos ou heterogêneos (suportados) tais como em sílica, alumina ou nanotubos de grafite (18).

O método de síntese empregado nesse trabalho é o descrito por (19), onde relataram uma nova abordagem para o crescimento de nanopartículas por ciano-ponte usando água e formamida como solventes. Nesse método é possível controlar o tamanho das nanopartículas variando a razão formamida – água.

1.2 Complexo de Valência Mista

Sistemas de valência mista são íons que possuem mais de um estado de oxidação em uma mesma unidade molecular de um material. Este tipo de material possui alto potencial em aplicações de dispositivos eletrocrômicos, em particular, materiais baseados em de metais de transição, como o azul da Prússia e seus análogos (20, 21).

Desde a antiguidade, os compostos de valência mista possuem grande importância, pois são responsáveis pela coloração de vários minerais, onde ocorre o controle dos estados de oxidação do ferro em seus óxidos (FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3) produzindo as colorações preto e vermelho características das cerâmicas áticas e os antigos vasos gregos (21). Desde então, o fenômeno de valência mista tem atraído o interesse de uma ampla variedade de cientistas, que se estende de químicos a físicos, de biólogos a geólogos.

No ramo da química, este fenômeno possui grande importância, através de estudos dos complexos polinucleares de valência mista, principalmente na química inorgânica. Um dos primeiros materiais descritos na literatura é sobre os compostos de coordenação, que é um complexo de valência mista, como exemplo principal o azul da Prússia, $Fe[Fe(CN)_6]^-$, com

uma estrutura do tipo Fe(II)–Fe(III) mediada por pontes de cianeto (21). Este tipo de composto é apenas modelo de uma série de compostos do tipo M'*x*[M"$(CN)_5$(L)]*y*, onde M'e M" são íons metálicos em estados de oxidação distintos, e L, um ligante qualquer (21).

Esses complexos possuem grande importância, devido a sua capacidade de variações cromáticas em função das mudanças nos estados de oxidação do material.

1.3 Substâncias Mediadoras de Elétrons

1.3.1 Íon Nitroprussiato ou Íon Pentacianonitrosilferrato

O íon nitroprussiato - $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ tem sido interesse de grandes investigações por apresentarem excelentes propriedades e processos redox bem definidos. É um forte mediador nos processos em reações de eletrocatálises, devido a sua capacidade de transferência de elétrons na superfície do eletrodo, possuindo excelentes propriedades químicas e eletroquímicas (22).

O íon Nitroprussiato possui diversas aplicações de fins analíticos, pois apresentam forte estabilidade e habilidade de formar complexos estáveis, binucleares com diferentes metais de transição, devido possuirem cinco grupos de CN em sua esfera pentacoordenada e um grupo NO ligado ao íon Fe na sua estrutura (22), ou seja, apresenta grande importância devido as aplicações em sísteses (23).

Interesses adicionais surgem devido à aplicação de nitroprussiato para controle de hipotensão, na terapia do câncer e da possibildade deste íon produzir compostos organonitrogenados sendo fonte de óxido nítrico, em reações controladas por catalisadores de metais de transição, portanto possui grande importância biológica (23).

O presente trabalho propõe a preparação de nanopartículas de Nitroprussiato ligado à metais de transição, o objetivo de estudar o comportamento voltamétrico das nanopartículas e realizar aplicações em determinações eletrocatalíticas de compostos de interesses biológicos, utilizando eletrodos quimicamente modificados (EQM). Os materiais resultantes são fortes candidatos à utilização em sensores eletroanalíticos.

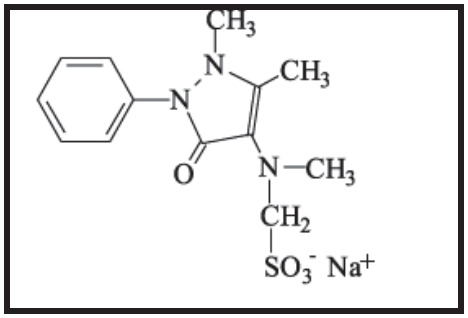
1.4 Substâncias de Interesses Biológicos

1.4.1 Dipirona Sódica

A Dipirona Sódica ou Metamizol Sódico, conforme ilustra a Figura 1 (1-fenil-2,3-dimetil-5-pirazolona-4-metilaminometano sulfonato de sódio) é um fármaco branco cristalino solúvel, utilizado na medicina como analgésico, antitérmico, antipirético e antipasmódico (24, 25). Embora ela seja popular no Brasil e tenha inúmeras vantagens ao lado do ácido acetil salicílico, em alguns países seu uso é restrito devido à algumas reações adversas.

A Dipirona devido sua importância, permite a utilização de um vasto número de métodos para sua análise e determinação como métodos eletroquímicos, métodos cromatográficos como a cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) com detecção ultravioleta, fluorimetria, titulométricos e espectrometria (25-27).

Figura 1 - Fórmula Estrutural da Dipirona Sódica



Fonte: [28]

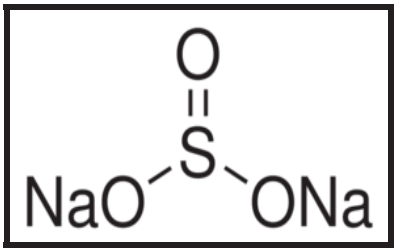
1.4.2 Sulfito

O íon sulfito é muito utilizado como conservante em alimentos e bebidas (29). Este íon têm a capacidade de prevenir a deterioração de bebidas e alimentos através de crescimento microbiano agindo como antioxidante, portanto, evitam a ocorrência de reações que levam à degradação oxidativa e ao escurecimento de alimentos (30).

Apesar da ampla utilização deste ânion em alimentos e bebidas, estudos recentes mostraram que altos níveis de sulfeto pode ser prejudicial para a saúde humana, causando diversos efeitos, principalmente em pacientes hipertensos (30, 31).

Vários métodos eletroanalíticos propostos na literatura são para a determinação de sulfito, sendo que, a maioria dos são métodos de oxidação eletroquímica e eletrocatalítica que empregam sulfito (32, 33) como fonte do sinal analítico.

Figura 2 - Fórmula Estrutural do Sulfito de Sódio.

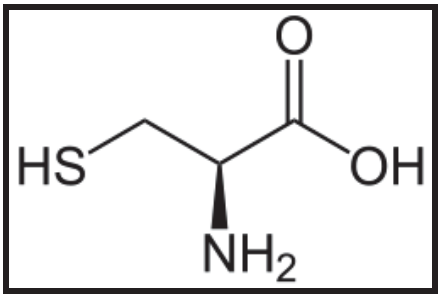


Fonte: [34]

1.4.3 L-cisteína

A L-cisteína ou Ácido 3-tiol-2-amino-propanóico, ilustrada na Figura 3, é um dos aminoácidos codificados pelo código genético, sendo, portanto um dos 20 aminoácidos comumente encontrado nas proteínas. Como não é um aminoácido essencial e é sintetizado pelo corpo, não há necessidade de ser inserida na dieta (35).

Figura 3 - Estrutura da L-cisteína.



Fonte: [36]

A cisteína possui um grupo tiol na sua cadeia lateral e é principalmente encontrado em proteínas e no tripéptido glutationa, sendo capaz de formar ligações com radicais livres ou elementos traços, desta forma atuando como um agente desintoxicante, devido a presença de enxofre (37). É um composto instável, portanto sob determinadas condições fisiológicas a L-cisteína oxida-se formando cistina, composta por duas cisteínas unidas por uma ligação dissulfureto.

L-cisteína (CySH) devido a seu importante papel em sistemas biológicos tem várias aplicações farmacêuticas; isto é, participa na comunicação entre as células do sistema imune (37), a deficiência deste aminoácido é acompanhada por uma série de situações clínicas, como a arteriosclerose precoce, leucemia, câncer de colo uterino, diabetes, sepse, cataratas, doença hepática, lesões cutâneas, retardou o crescimento, a doença de Alzheimer, da doença de Parkinson, rescaldo do acidente vascular cerebral e AIDS (adquirida síndrome da deficiência imunológica) (38-40). É extensamente utilizada em indústrias alimentícias (41) como antioxidantes e para a fabricação do aroma e sabor artificial do alho.

Devido a sua importância, alguns métodos sensíveis são utilizados para sua detecção (42), tais como, métodos eletroquímicos, a espectroscopia UV–Vis, espectroscopia de massa e cromatografia líquida, HPLC (37).

1.5 Eletrodos Quimicamente Modificados (EQM)

Recentemente têm sido desenvolvidos novos tipos de eletrodos de trabalho para serem utilizados em voltametria cíclica, tais como os eletrodos quimicamente modificados e os ultra-microeletrodos.

Apresentam grande potencial para ampliar o campo de utilização da técnica voltamétrica, sendo que apresenta ampla aplicabilidade, bem como a compatibilidade com novos procedimentos e materiais (43).

A denominação eletrodo quimicamente modificado (EQM) foi inicialmente utilizada na eletroquímica por Murray e colaboradores (44), na década de 70, para designar eletrodos com espécies quimicamente ativas convenientemente imobilizadas na superfície desses dispositivos. O principal objetivo dessa modificação era pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface do eletrodo-solução como uma forma de alterar a reatividade e seletividade do sensor base, favorecendo assim, o desenvolvimento de eletrodos para vários fins e aplicações, desde a catálise de reações orgânicas e inorgânicas (45) até a transferência de elétrons em moléculas de interesse (46).

A preparação de EQMs é um aspecto muito importante, pois o substrato escolhido deverá apresentar características eletroquímicas apropriadas e ser adequado para o método de imobilização selecionado. Os substrados mais utilizados são pasta de grafite, grafite vítreo, platina, filmes de mercúrio e ouro, sendo que os eletrodos preparados com pasta de grafite são bastante utilizados em eletroanálises por apresentarem baixo custo, facilidade de renovação de superfície, versatilidade, entre outros fatores (47).

1.6 Eletrocatálise

A eletrocatálise consiste em reduzir a energia de ativação proveniente da transferência de elétrons, aumentando a velocidade de reação e ampliando o sinal analítico (48-50). O processo redox de um substrato pode apresentar uma cinética de transferência de elétrons lenta, porém quando essa mesma reação é catalisada pela modificação da superfície do eletrodo, ocorre uma troca de elétrons mais rápida entre o eletrodo e o analito (47, 49). O eletrodo não é transformado durante a ocorrência da reação, servindo apenas como um aceptor ou doador de elétrons e participando do processo através de etapas de adsorção de reagentes e/ou intermediários.

No processo redox de um substrato onde há eletroxidação de uma determinada espécie, tem-se um aumento na intensidade de corrente à medida que ocorre a adição do analito, permitindo, portanto, construir uma curva analítica para a detecção e quantificação de substâncias de interesses biológicos (51).

A curva analítica fornece informações sobre o limite de detecção (LD) e sensibilidade amperométrica (S) do método, sendo que o limite de detecção é definido como a menor quantidade de analito que pode ser detectada em uma amostra (52), e é calculada com a seguinte equação:

$$\mathbf{LD = (DP_x\ 3) \div S} \qquad \mathbf{[1]}$$

Onde DP é dado pelo desvio padrão de 10 medidas do branco de, no mínimo, três curvas padrões construídas contendo concentrações próximas e do suposto limite de quantificação e S (sensibilidade) é a inclinação da curva analítica (53). A sensibilidade (S) de um método pode ser determinada através da inclinação do gráfico de calibração, ou seja, quanto maior o ângulo de inclinação da reta, maior será a sensibilidade do método analisado (54).

2 OBJETIVO

O presente trabalho tem por objetivo estudar as potencialidades eletroanalíticas de nanopartículas de complexos de pentaciano metais de transição (Ni^{2+}, Cu^{2+}, Ce^{3+}/Cu^{2+}), empregando se a técnica eletroquímica de voltametria cíclica.

As nanopartículas de complexos de pentacianonitrosilferrato de níquel e cobre serão preparadas de acordo com a literatura (19), as nanopartículas de pentacianonitrosilferrato de cobre em presença de cério serão preparadas através de uma nova rota de síntese baseada na literatura supracitada e posteriormente serão caracterizados pelas seguintes técnicas: Difração de raios X (DRX), Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformadas de Fourier (FTIR) e Reflectância Difusa UV/Vis.

Após um rigoroso estudo sobre a influência de diferentes eletrólitos, efeito de concentração, do eletrólito de suporte e concentração hidrogeniônica, será desenvolvido um sistema eletroanalítico para determinação de substâncias biologicamente importantes, tais como N-acetilcisteína, L-cisteína, dipirona, ácido ascórbico entre outros, utilizando-se a técnica de voltametria cíclica.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e Soluções

Os reagentes empregados nas preparações e nos procedimentos laboratoriais foram de alto grau de pureza analítica e foram utilizados sem purificação adicional.

Todas as soluções foram preparadas diariamente. Os diferentes valores de pH das soluções utilizadas na técnica voltamétrica, foram ajustados com soluções de ácido clorídrico e hidróxido de potássio.

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

3.2 Sínteses dos materiais nanoestruturados

3.2.1 Sínteses das nanopartículas de pentacianonitrosilferrato metais de transição

As nanopartículas foram preparadas segundo procedimento descrito na literatura (19), com algumas modificações e descrito a seguir: 0,7 g de $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ foi dissolvido em 30 mL de uma mistura contendo formamida e água em diferentes proporções (6:4 ; 10:0; 0:10), constituindo assim a solução A. Por outro lado, a solução B foi preparada pela dissolução de 0,7 g de MCl . nH_2O, onde M= Ni^{2+}; Cu^{2+} em 20 mL de uma mistura de formamida e água também em diferentes proporções (6:4; 10:0; 0:10). A solução A foi misturada com a solução B e mantida sob agitação durante 2 h.. Em seguida a fase sólida foi filtrada por gravidade e lavado exaustivamente com água e formamida seguindo as proporções. O produto foi seco a 80 ºC, em uma estufa à vácuo e depois estocado em um dessecador. Os materiais por questão de brevidade serão descritos como NNiNP e NCuNP.

3.2.2 Síntese das nanopartículas de pentacianonitrosilferrato de cobre em presença de cério

No processo de preparação do nitroprussiato de cério, observou-se que o produto de solubilidade do pentacianonitrosilferrato de cério é maior que aquele descrito pela literatura para os hexacianoferrato de cobalto (19). Esta propriedade não favoreceu a formação de uma fase sólida comumente formada quando se faz o uso de outros metais.

No intuito de contornar o problema, empregou-se o cobre como metal coadjuvante na precipitação e formação de nanopartículas. O procedimento experimental foi realizado coforme descrito a seguir: 0,7 g de $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ foi dissolvido em 30 mL de uma mistura de formamida e água em diferentes proporções (6:4; 10:0; 0:10), constituindo assim a solução A. Por outro lado a solução B foi preparada pela dissolução de 0,7 g de nitrato de cério ($Ce(NO_3)_3.6H_2O$) em 20 mL de uma mistura de formamida e água também em diferentes proporções (6:4; 10:0; 0:10). A solução A foi adicionada a solução B e deixada sob agitação durante 2 h. Preparou-se uma solução de cloreto de cobre com concentração 0,08 mol L^{-1} e gotejou-se aos poucos na mistura inicial para que ocorresse precipitação, de tempo em tempo esta mistura foi centrifugada, até que houvesse total precipitação do material. Neste caso o volume total utilizado de cloreto de cobre foi de 27 mL. Em seguida a fase sólida foi filtrada por gravidade e lavada exaustivamente com água e formamida (6:4) quando a mistura foi 6:4, com formamida quando a mistura foi 10:0 e com água quando a mistura foi 0:10. O produto foi seco a 80 ºC, em uma estufa à vácuo e depois estocado em um dessecador. Os materiais por questão de brevidade serão descritos como NCeCuNP.

3.3 Métodos de Caracterização e Técnicas Utilizadas

3.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho são provocados pelos diferentes modos de vibrações e de rotação de uma molécula. E para que esses modos vibracionais e rotacionais apareçam no espectro do infravermelho deve haver absorção de energia da radiação incidente ocorrida pela modificação do momento dipolo durante essas vibrações (55).

Os modos de vibração das ligações são divididos em dois tipos: vibrações de estiramento (ν_s) que consistem em alongamentos periódicos da ligação ao longo do eixo de ligação e vibrações de deformação (δ_s) que são deslocamentos ocorridos em ângulo reto com o eixo da ligação. Para a identificação de um composto puro compara-se o espectro da substância desconhecida com os espectros de um número limitado de substâncias possíveis sugeridas por outras propriedades (56).

Os espectros na região do Infravermelho foram obtidos por um espectrômetro Nicolet 5DXB FT-IR (Nicolet Instruments, Madison, WI). Na preparação das amostras foram utilizados aproximadamente 150 mg de KBr P.A. previamente seco da marca Synth,

juntamente com 1,5 mg de cada amostra para compor uma mistura de 1,0% (m/m). Um mínimo de 64 “varreduras” foi empregado numa resolução de ±4 cm^{-1}, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1}.

3.3.2 Difração de Raios X (DRX)

As análises de difratogramas de Raios X permitem a obtenção de informações quanto a estrutura cristalina dos materiais. Os difratogramas dos compostos foram obtidos empregando um Difratômetro de Raios X modelo Ultima IV da Rigaku; utilizando como fonte de radiação a linha de emissão do cobre ($\lambda Cu_{k\alpha} = 1.544\,\overset{o}{A}$). A amostra foi acondicionada em um suporte do equipamento e exposta a radiação sob ângulos $2° \leq 2\phi \leq 80°$ os quais permitiram verificar a cristalinidade do sólido analisado, aplicou-se uma velocidade de varredura do ângulo 1° min^{-1} com um step de 0,01º, com voltagem de aceleração do tubo de emissão de cobre de 40 kV e corrente de 20 mA.

A técnica de difração de raios-X fornece dados sobre a cristalinidade e composição do composto e é empregada neste trabalho para estimar o tamanho das partículas usando-se a equação de Scherrer (57), apresentada na Equação 6.

$$\mathbf{d = (k \times \lambda) \div (\beta \times \cos \theta)} \qquad \textbf{[6]}$$

Sendo: d = diâmetro da partícula

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

β = largura a meia altura (em rad)

k = constante (0.9 para partículas esféricas)

θ = ângulo de Bragg do pico com maior intensidade

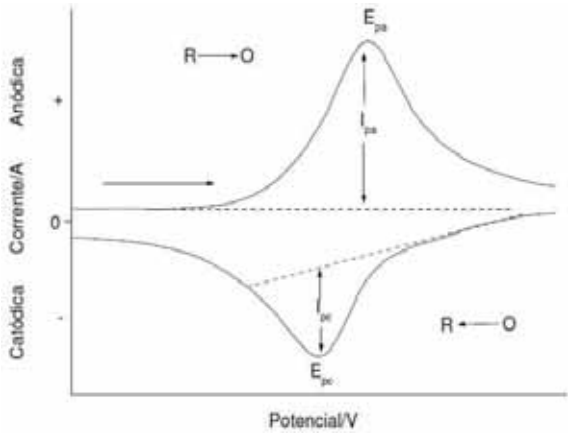
3.3.3 Estudo de Reflectância Difusa UV/Vis

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

3.3.4 Estudo do Comportamento Voltamétrico

Os parâmetros mais importantes são os potenciais de pico catódico e anódico (Epc e Epa), as correntes de pico catódica e anódica (Ipc e Ipa) e os potencial médio ($E^{\theta'}$). A análise de dependência do potencial e da corrente de pico com variação da velocidade de varredura, e com a concentração da substância eletroativa e a partir da adição de eletrófilos, nucleófilos ou prótons, é a base de testes de diagnósticos, que permitem obter informações importantes, como a reversibilidade e irreversibilidade do processo de transferência eletrônica, a variação da presença de reações químicas acopladas, de adsorção e de fenômenos catalíticos, além de caracterizar o fenômeno que controla a corrente de pico, ou seja, a difusão, migração ou convecção. Os parâmetros eletroquímicos serão medidos diretamente das curvas corrente (I) *vs* potencial (E). Na Figura 4 estão representados os principais parâmetros eletroquímicos obtidos para um processo reversível. A corrente de pico anódica (Ipa) e corrente de pico catódica (Ipc) serão obtidas medindo-se a distância tomada verticalmente do máximo da corrente ao prolongamento da linha base. O potencial médio ($E^{\theta'}$) será obtido como a média aritmética dos potenciais dos picos anódicos (Epa) e catódicos (Epc) conforme ilustra a Equação 2 . A diferença entre os potenciais de pico corresponde ao parâmetro ΔEp (52).

Figura 4 - Voltamograma cíclico reversível. Epa= potencial de pico anódico, Epc= potencial de pico catódico, Ipa= corrente de pico anódica e Ipc= corrente de pico catódica. O e R são as espécies oxidada e reduzida na superfície do eletrodo.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

$$E^{\theta'}=(Epa+Epc)/2 \quad [2]$$

Sendo: Epa: Potencial do Pico Anódico.

Epc: Potencial do Pico Catódico.

A diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico corresponde ao parâmetro ΔEp. O processo eletródico em solução segue conforme a Equação 3:

$$O \rightleftharpoons R + ne \quad [3]$$

Onde O e R são as espécies oxidada e reduzida na superfície do eletrodo. Aqui serão considerados reversíveis os sistemas que apresentam as seguintes características (52):

$$\Delta Ep = Epa-Epc=59/n\ mV \quad [4]$$

$$|Ipa / Ipc| \sim 1 \quad [5]$$

3.3.4.1 Estudo do comportamento voltamétrico dos complexos binucleares

Para as medidas de voltametria cíclica empregou-se um potenciostato MQPG-01 da Microquímica. Para estas medidas, utilizou-se de um sistema contendo três eletrodos: eletrodo de pasta de grafite modificada como eletrodo de trabalho, eletrodo de referência (Ag/AgCl) e eletrodo auxiliar de platina (58, 59), conforme ilustrado pela Figura 5.

Figura 5 - Sistema eletroquímico utilizado.

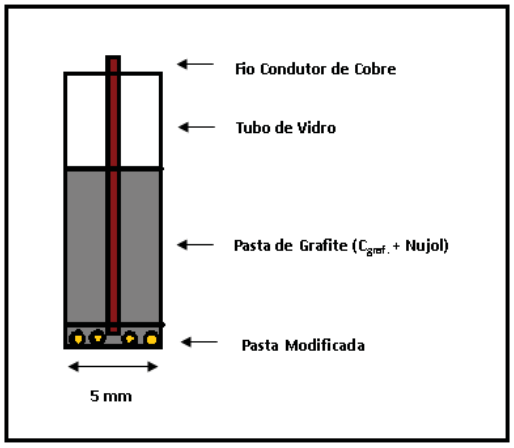


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

O eletrodo de trabalho consiste simplesmente de um tubo de vidro de 15 cm de comprimento e diâmetro interno de 0,30 cm e diâmetro externo de 5 mm sendo a cavidade interna conectada por um fio de cobre para estabelecer contato elétrico. A pasta de grafite modificada com as nanopartículas de pentaciano metais de transição (Cu^{2+}; Ni^{2+}; Ce^{3+}/Cu^{2+}) foi preparada em diferentes proporções do modificador/grafite (10, 20, 30, 40% m/m), para a escolha da melhor percentagem de pasta de grafite, consequentemente misturando o grafite nas proporções supracitadas em 20 μL de nujol.

O eletrodo de pasta de grafite empregado neste trabalho está esquematizado na Figura 6.

Figura 6 - Eletrodo Quimicamente Modificado.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

3.3.4.2 Estudos de influência da natureza e concentração do eletrólito

Para os compostos obtidos, insolúveis em meio aquoso, empregar-se-á o sistema eletroquímico descrito no item 3.3.4. Antes do registro dos voltamogramas a solução de eletrólito suporte foi desaerada (N_2) por 15 minutos na célula já montada. Primeiramente, serão registrados os voltamogramas cíclicos dos brancos. Depois, será estudado o comportamento de diferentes cátions como K^+, Na^+, Li^+, $NH4^+$ e de ânions como Cl^-, ClO^{4-}, NO_3^- e SO_4^{2-} em concentrações de 1,0 mol L^{-1} e na velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} numa faixa de potencial onde o eletrólito suporte não seja eletroativo. Destes estudos pretende-se verificar se há influência de alguns cátions ou ânions na resposta eletroquímica do eletrodo de trabalho. Com o intuito de se obter alguma informação sobre o comportamento do processo redox envolvido foi verificada a influência da concentração do eletrólito ($1{,}0\times10^{-3}$ a 2,0 mol L^{-1}) e também, a velocidade de varredura (10-100) mV s^{-1}.

3.3.4.3 Estudos sobre a influência do pH do meio

Para verificar se a concentração hidrogeniônica afeta o potencial médio do eletrodo de pasta de grafite modificado, preparou-se soluções (1,0 e 0,1 mol L^{-1}) do eletrólito escolhido pelo procedimento descrito no item 3.3.4.2 a diferentes pH (2,0 a 8,0). O pH foi determinado empregando-se um medidor de pH (pHmetro) acoplado com um eletrodo combinado de vidro, previamente calibrado com tampões acetato/ácido acético pH 4,0 e 6,0. E os estudos eletroquímicos seguiram-se o mesmo procedimento anteriormente descrito.

Por fim, realizou-se os estudos de variação da velocidade de varredura (10-100 mVs^{-1}) afim de determinar se o processo redox é adsortivo ou difusional.

3.3.4.4 Estudos de eletrocatálise

Os estudos de oxidação eletrocatalítica dos materiais preparados foram analisados adicionando-se, sucessivamente, diferentes concentrações de substâncias de interesses biológicos, tais como: Dipirona, Hidrazina, L–Cisteína, L–Cistina, N-Acetilcisteína, Vitamina B6, Ácido Ascórbico, Ácido Cítrico, Nitrito, Procaína, Sulfito, entre outros.

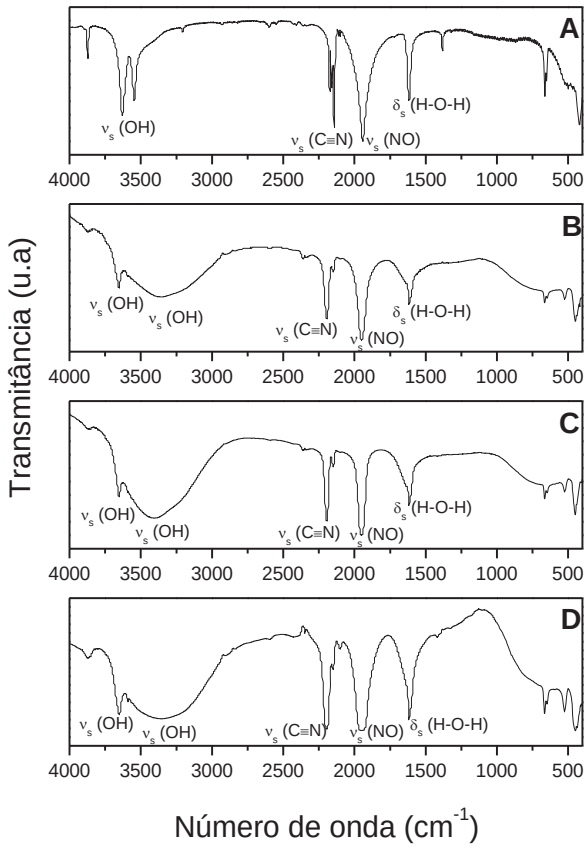
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho

4.1.1 Espectro Vibracional das nanopartículas de pentacianonitrosilferrato de níquel (NNiNP)

Os espectros na região do Infravermelho das nanopartículas de níquel nas três proporções, e do composto precursor estão ilustrados na Figura 7. Para todas as nanopartículas (Figura 7 B, C, D) verificou-se absorções características do complexo nitroprussiato de níquel (GU, 1997). O estiramento simétrico $\nu_{s(NO)}$ foi observado em 1945 cm^{-1}, enquanto que em 2192 cm^{-1} foi possível observar um pico característico do estiramento simétrico $\nu_{s(C\equiv N)}$ deslocando cerca de 50 cm^{-1} relativamente ao nitroprussiato de sódio (Figura 7 A), para menor número de onda, sendo esse um indicativo da formação do complexo binuclear onde o ligante C≡N está ligado aos dois sítios metálicos Fe^{III}—(C≡N)—Ni^{II}.

Figura 7 - Espectros vibracionais na região de infravermelho das nanopartículas de pentacianonitrosilferrato de níquel e do composto nitroprussiato de sódio: A) nitroprussiato de sódio; B) NNiNP A, C) NNiNPF e D) NNiNP6:4.

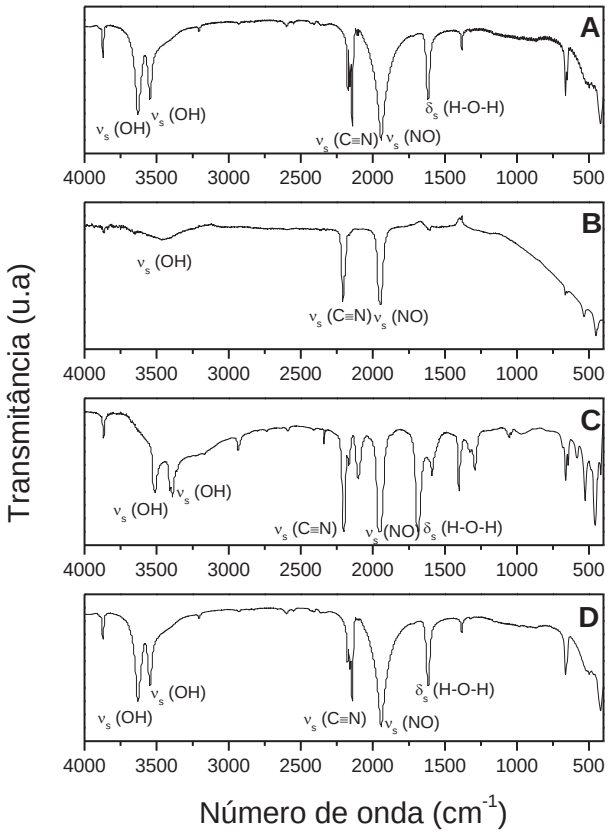


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.1.2 Espectro Vibracional das nanopartículas pentacianonitrosilferrato de cobre (NCuNP)

Conforme ilustrado pela Figura 8 FTIR das NCuNP, apresentou os seguintes modos vibracionais: $\nu_{s(NO)}$ (1952 cm^{-1}) e $\nu_{s(C\equiv N)}$ (2197 cm^{-1}). Para o NCuNP Figura 8 (B, C e D) foi observado um deslocamento de 55 cm^{-1} do estiramento $\nu_{s(C\equiv N)}$ para menor número de onda em relação ao nitroprussiato (Figura 8A), sendo esse um indicativo da formação do complexo binuclear onde o ligante CN está ligado aos centros metálicos Fe^{III}—(CN)—Cu^{II}, (61).

Figura 8 - Espectros vibracionais na região de infravermelho das nanopartículas de pentacianonitrosilferrato de cobre e do composto nitroprussiato de sódio: A) nitroprussiato de sódio, B) NCuNPA, C) NCuNPF e D) NCuNP6:4.

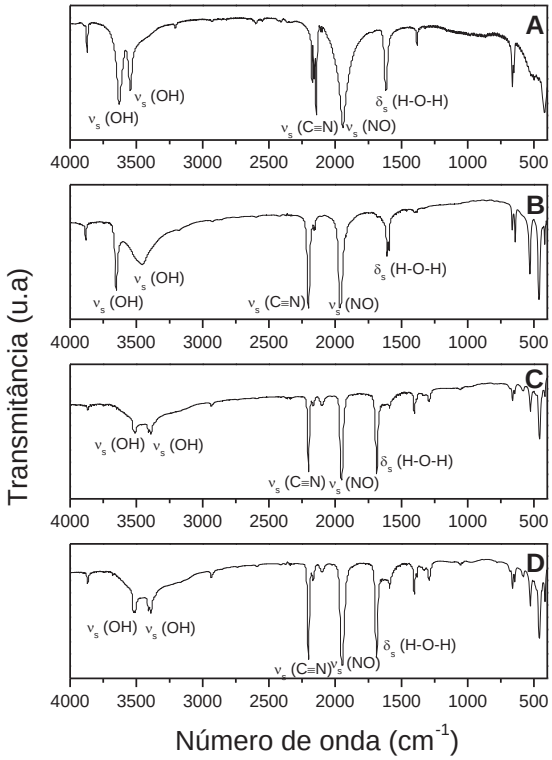


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.1.3 Espectro Vibracional das nanopartículas de pentacianonitrosilferrato de cobre preparadas em presença de cério (NCeCuNP)

Os espectros na região do Infravermelho das nanopartículas de cério e cobre nas três proporções estão ilustrados através da Figura 9, observa-se para todas nanopartículas (Figura 9 B, C e D). O estiramento $\nu_{s(NO)}$ foi observado em 1960 cm^{-1}, em torno de 2202 cm^{-1} foi possível observar um pico característico do estiramento $\nu_{s(C\equiv N)}$ ocorrendo com deslocamento de 61 cm^{-1} para menor número de onda em relação ao composto nitroprussiato de sódio (Figura 9 A), sendo esse um indicativo da formação do complexo binuclear onde o ligante C≡N está ligado aos centros metálicos Fe^{III}—(C≡N)—Cu^{II}.

Figura 9 - Espectros vibracionais na região de infravermelho das nanopartículas de pentacianonitrosilferrato de cobre preparadas em presença de cério e do composto nitroprussiato de sódio: A) nitroprussiato de sódio, B) NCeCuNPA, C) NCeCuNPF e D) NCeCuNP6:4.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Comparando os espectros vibracionais dos sistemas NCuNP e NCeCuNP, pôde-se observar um pequeno deslocamento dos estiramentos $\nu_{s(NO)}$ e $\nu_{s(C\equiv N)}$, cujo sistema NCuNP apresenta $\nu_{s(NO)}$ em 1952 cm^{-1} e $\nu_{s(C\equiv N)}$ em 2197 cm^{-1}. O sistema NCeCuNP apresenta $\nu_{s(NO)}$ em 1960 cm^{-1} e $\nu_{s(C\equiv N)}$ em 2202 cm^{-1}, portanto há um deslocamento de 8 cm^{-1} em relação ao estiramento NO e 5 cm^{-1} em relação ao estiramento C≡N, porém este deslocamento está dentro da margem de erro do equipamento que é de ± 5cm^{-1}.

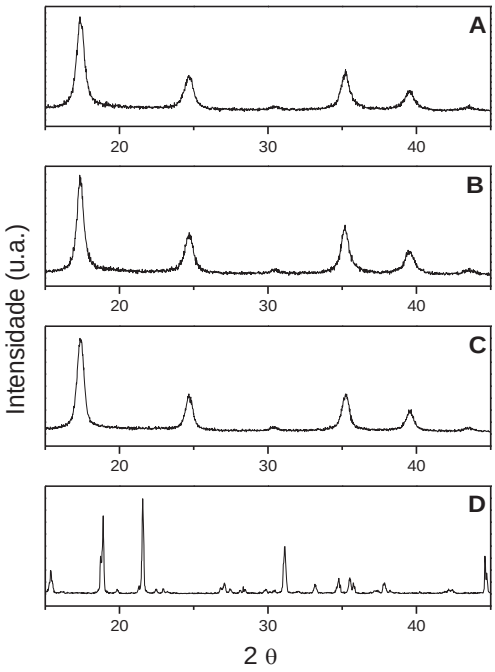
4.2 Estudo de difração de Raios-X

4.2.1 Estudo de difração de Raios-X das nanopartículas de pentacianonitrosilferrato de níquel (NNiNP)

Os materiais também foram caracterizados através da técnica de difração de raios-X, obtendo-se os difratogramas que estão ilustrados na Figura 10 para nanopartículas de pentacianonitrosilferrato de níquel.

Os difratogramas foram analisados usando o programa *Search Match*, sendo possível verificar que o material obtido apresenta os picos característicos do composto $Ni[Fe(CN)_5]NO$ (ficha do banco de dados JCPDS 43-0772). Pela análise de difração de raios-X pôde-se verificar que os picos dos materiais que possuem formamida são ligeiramente mais largos que os picos do material preparado em meio puramente aquoso, sendo que picos largos sugerem menores tamanhos de partículas. Pela equação de Scherrer (61) os tamanhos para o diâmetro das partículas foram estimados em 27 nm para a NNiNP6:4, 23 nm para a NNiNPF e 23 nm pra a NNiNPA.

Figura 10 - DRX das nanopartículas de pentacianonitrosilferrato de níquel: A) NNiNPF. B) NNiNP6:4, C) NNiNPA e D) Nitroprussiato de Sódio.

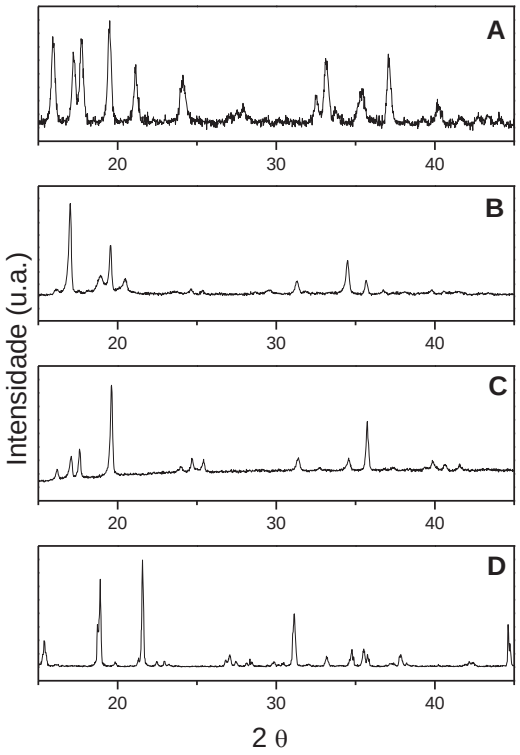


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.2.2 Estudo de difração de Raios-X das nanopartículas pentacianonitrosilferrato de cobre (NCuNP)

O material também foi caracterizado pela técnica de DRX (Figura 11), permitindo por meio da equação de Scherrer (61) estimar o tamanho das partículas, sendo que os valores estimados para o diâmetro das partículas foram 80 nm para a NCuNP6/4, 73 nm para a NCuNPF e 107 nm pra a NCuNPA.

Figura 11 - DRX do nitroprussiato de sódio e das nanopartículas de pentacianonitrosilferrato de Cobre: A) NCuNPF, B) NCuNP6:4, C) NCuNPA e D) Nitroprussiato de sódio.



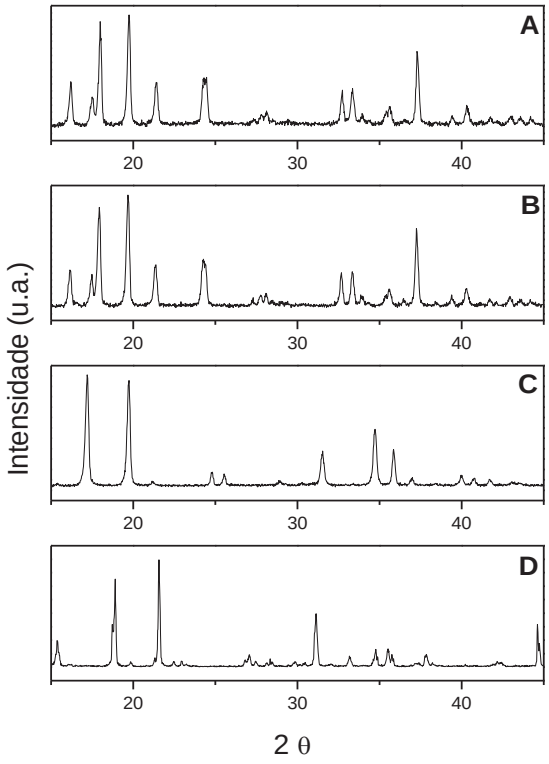
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.2.3 Estudo de difração de Raios-X das Nanopartículas de pentacianonitrosilferrato de cobre preparadas em presença de cério (NCeCuNP)

A Figura 12 é caracterizada pelo estudo de difração de Raios-X para nanopartículas de pentacianonitrosilferrato de cobre preparadas em presença de cério. Os difratogramas para todas as proporções das nanopartículas de pentacianonitrosilferrato de cobre preparadas em presença de cério foram analisados através do programa *Search Match*, sendo possível verificar que os materiais obtidos apresentam os picos característicos do composto $Ce[Fe(CN)_5]NO$ (ficha do banco de dados JCPDS 43-0772). Pela análise de difração de raios-X pôde-se verificar que os picos dos materiais que possuem formamida são ligeiramente mais largos que os picos do material preparado em meio puramente aquoso, sendo que picos largos indicam menores tamanhos de partículas. Pela equação de Scherrer (61) os tamanhos

estimados para o diâmetro das partículas foram estimados em 80 nm para a NCeCuNP6:4, 71 nm para a NCeCuNPF e 71,2 nm pra a NCeCuNPA.

Figura 12 - DRX das nanopartículas de pentacianonitrosilferrato de cobre preparadas em presença de cério: A) NCeCuNP6:4, B) NCeCuNPF, C) NCeCuNPA e D) Nitroprussiato de Sódio.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Tabela 1 lista os diâmetros das nanopartículas estimados de pentacianonitrosilferrato metais de transição (Ni^{2+}, Cu^{2+} e Ce^{3+}/Cu^{2+}) nos três meios (formamida, formamida/água e aquoso).

Tabela 1 - Diâmetro (nm) das Nanopartículas de pentacianonitrosilferrato metais de transição (Ni^{2+}, Cu^{2+} e Ce^{3+}/Cu^{2+}).

Sistema	Formamida	Formamida/Água (6:4)	Aquoso
NNiNP	23	27	23
NCuNP	73	80	107
NCeCuNP	71	80	71,2

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A formação de nanopartículas também pode ser evidenciada devido ao alargamento dos picos, sendo que, o alargamento indica uma diminuição no tamanho das partículas. Os diâmetros das nanopartículas de pentacianonitrosilferrato metais de transição (NCuNP e NCeCuNP) estão de acordo com o previsto na literatura, entretanto, as nanopartículas de pentacianonitrosilferrato de níquel (NNiNP) não estão de acordo com o encontrado na literatura, pois, espera-se que as partículas menores são as obtidas em meio 100% de formamida (19).

4.3 Estudos de Reflectância Difusa UV/Vis

4.3.1 Estudos de Reflectância Difusa UV/Vis em Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Níquel (NNiNP)

Os espectros eletrônicos das nanopartículas de níquel estão ilustrados através da Figura 13, onde, por reflectância difusa no UV-Vis das nanopartículas de pentacianonitrosilferrato de níquel, observou-se um pico de alta energia em torno de 425 e 435 nm. Para todas as nanopartículas de pentacianonitrosilferrato de níquel obtido nos diferentes meio foi observado um “shoulder” entre 500 e 700 nm.

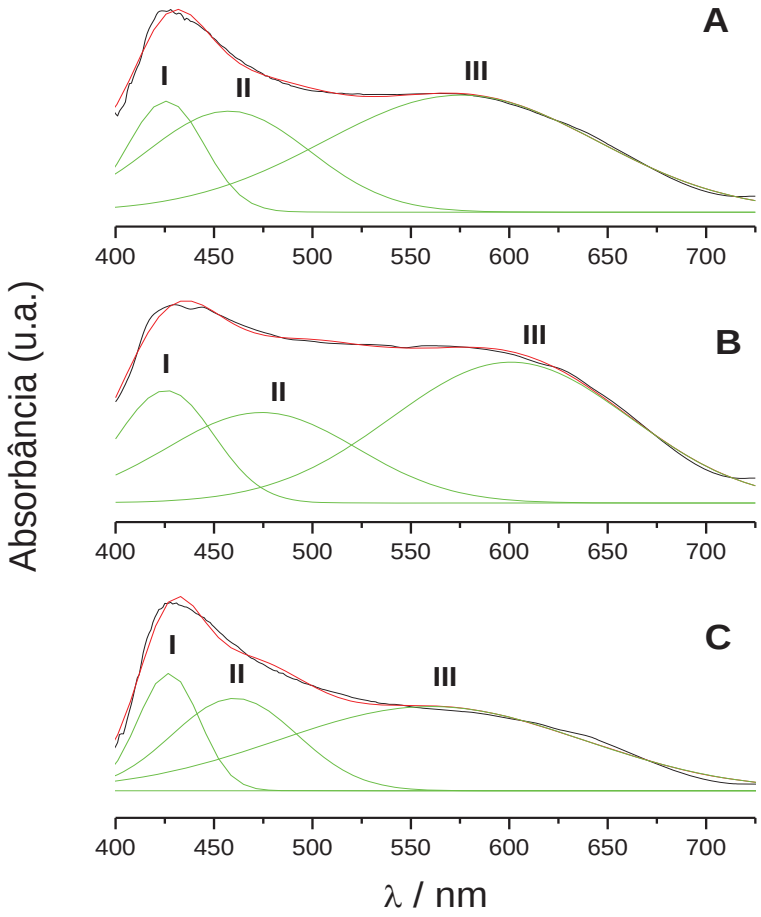
Quando se efetua a deconvolução desta bandas observa-se claramente a presença das três bandas. Estas estão relacionadas à transição do tipo d-d e transferência de carga metal para ligante (MLCT) e metal para metal (LMCT), sendo que a do tipo d-d e MLCT estão na mesma região de alta energia, conforme ilustra a Tabela 2 os comprimentos de onda das nanopartículas de pentacianonitrosilferrato de níquel nos três meios.

Tabela 2 - Comprimento de Onda ($\lambda_{máx.}$ / nm) das nanopartículas de pentacianonitrosilferrato de níquel.

Sistema	**Formamida**			**Formamida/Água (6:4)**			**Aquoso**		
NNiNP	**I**	**II**	**III**	**I**	**II**	**III**	**I**	**II**	**III**
	426	**476**	**601**	**426**	**459**	**578**	**427**	**460**	**560**

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 13 - Espectro UV/Vis das nanopartículas de pentacianonitrosilferrato de níquel: A) NNiNP6:4, B) NNiNPF e C) NNiNPA.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.3.2 Estudos de Reflectância Difusa UV/Vis em Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Cobre (NCuNP)

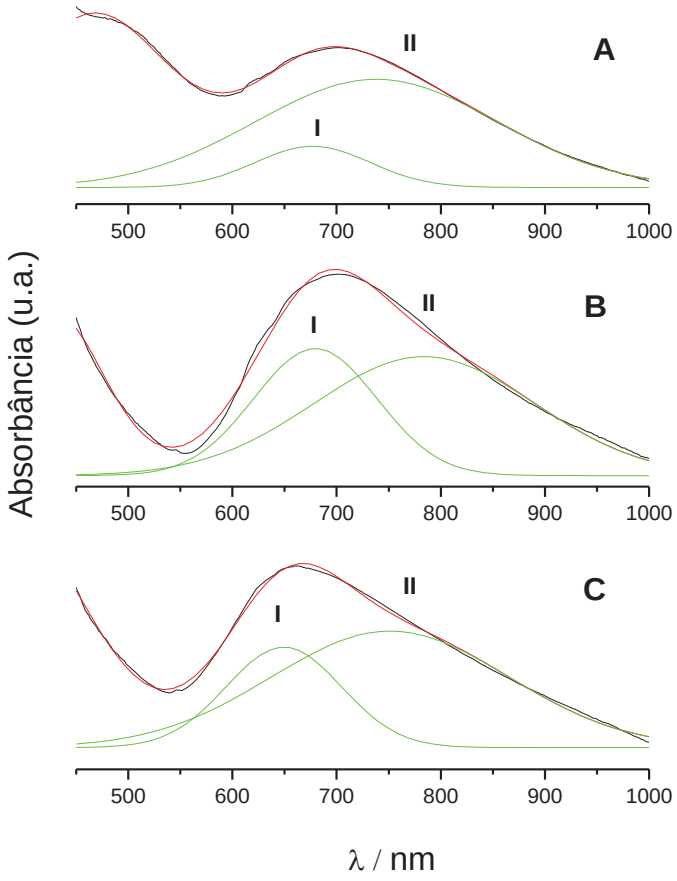
Os espectros de reflectância difusa no UV-Vis das nanopartículas de pentacianonitrosilferrato de cobre estão ilustrados na Figura 14. Os espectros apresentam um comportamento similar, com um pico de alta energia em torno de 450 nm. Uma deconvolução destas bandas pemitiu-nos a identificar a presença de outras bandas relacionadas à transição do tipo d-d e MLCT e LMCT. Uma larga banda pode ser observada para todos os compostos entre 600 e 800 nm, sendo que as nanopartículas preparadas a partir de formamida desloca-se para comprimento de ondas maiores em relação ao composto sintetizado em meio aquoso, conforme mostra a Tabela 3.

Tabela 3 - Comprimento de Onda ($\lambda_{máx.}$ / nm) das Nanopartículas de pentacianonitrosilferrato de cobre.

Sistema	Formamida		Formamida/Água (6:4)		Aquoso	
NCuNP	I	II	I	II	I	II
	677	744	679	789	648	753

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 14 - Espectro UV/Vis das nanoparticulas de pentacianonitrosilferrato de cobre: A) NCuNPF, B) NCuNP6:4 e C) NCuNPA.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.3.3 Estudos de Reflectância Difusa UV/Vis em Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de cobre preparadas em presença de cério (NCeCuNP)

Conforme ilustra a Figura 15 para as nanopartículas de cério e cobre nas três proporções de solvente (NCeCuNP6:4, NCeCuNPF e NCeCuNPA), observou-se nitidamente uma banda larga de absorção, atribuída a banda de intervalência, e também a presença de um "shoulder" em regiões de alta energia. Estes fatos sugerem a presença de outras espécies ou

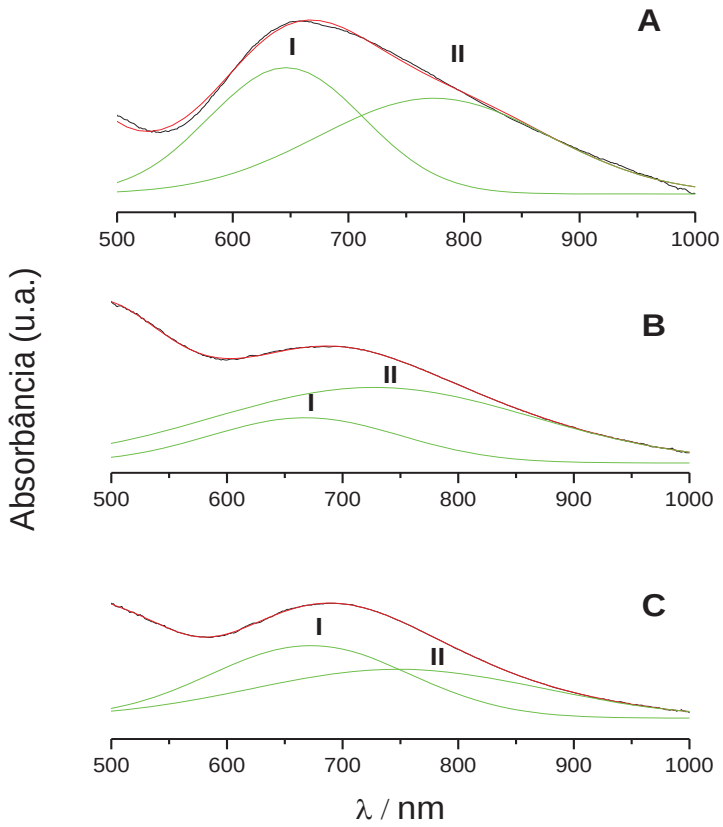
diferentes estruturas formadas, fato também constatado por voltametria conforme será descrito posteriormente. Verificou-se que o comprimento de onda máximo ($\lambda_{máx}$) para os sistemas NCeCuNPA, NCeCuNP6:4, NCeCuNPF foram em torno de 700 nm, ou seja, quando se aumenta a proporção de formamida o $\lambda_{máx}$ se desloca para regiões de menores energia, conforme ilustra a Tabela 4. Desta forma o solvente formamida estabiliza os centros metálicos. Uma deconvolução destas bandas pemitiu-nos a identificação da presença de outras bandas relacionadas a transição do tipo d-d e MLCT.

Tabela 4 - Comprimento de Onda ($\lambda_{máx.}$ / nm) das Nanopartículas de pentacianonitrosilferrato de cobre preparadas em presença de cério.

Sistema	Formamida		Formamida/Água (6:4)		Aquoso	
NCeCuNP	I	II	I	II	I	II
	675	758	665	713	646	772

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 15 - Espectro UV/Vis das nanoparticulas de pentacianonitrosilferrato de cobre preparadas em presença de cério: A) NCeCuNPA; B) NCeCuNP6:4 e C) NCeCuNPF.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.4 ESTUDOS ELETROQUÍMICOS

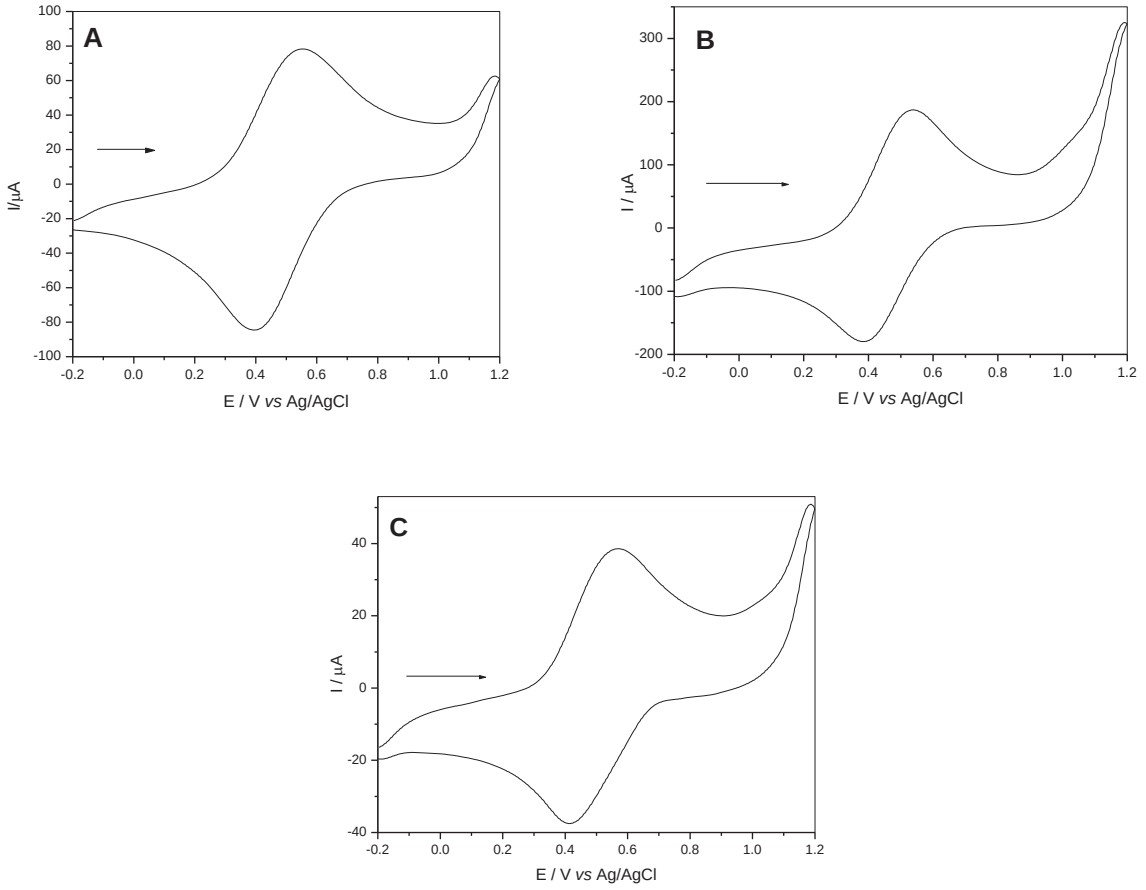
4.4.1 Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Níquel (NNiNP)

4.4.1.1 Caracterização Voltamétrica

Conforme ilustra a Figura 16 os voltamogramas cíclicos registrados para a pasta de grafite modificada com NNiNP6:4, NNiNPF e NNiNPA exibiram, um processo redox cada, com potencial médio ($E^{\theta'}$) com os seguintes valores: 0,46; 0,32 e 0,32 V, para a NNiNP6:4, NNiNPF e NNiNPA, respectivamente, todos atribuído ao processo redox $[Ni^{II}\,Fe^{III\,/\,II}(CN)_5\,]^{0/-1}$ que estão em concordância com o valor descrito na literatura (62).

A partir da relação |Ipa/Ipc| e o ΔEp, pode-se observar que NNiNPA apresentou melhor estabilidade eletroquímica |Ipa/Ipc| =1,07 e ΔEp=150 mV, que NNiNP6:4 e NNiNPF onde apresentaram |Ipa/Ipc| =0,80 e ΔEp=150 mV e |Ipa/Ipc| =0,66 e ΔEp=100 mV, respectivamente, sugerindo desta forma, para os três sistemas em estudo um processo quase reversível envolvendo praticamente um elétron (52).

FIGURA 16 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: A) NNiNP6:4, B) NNiNPF e C) NNiNPA. (v = 20 mV s^{-1}, NaCl, 1,0 mol L^{-1}, 20% m/m).



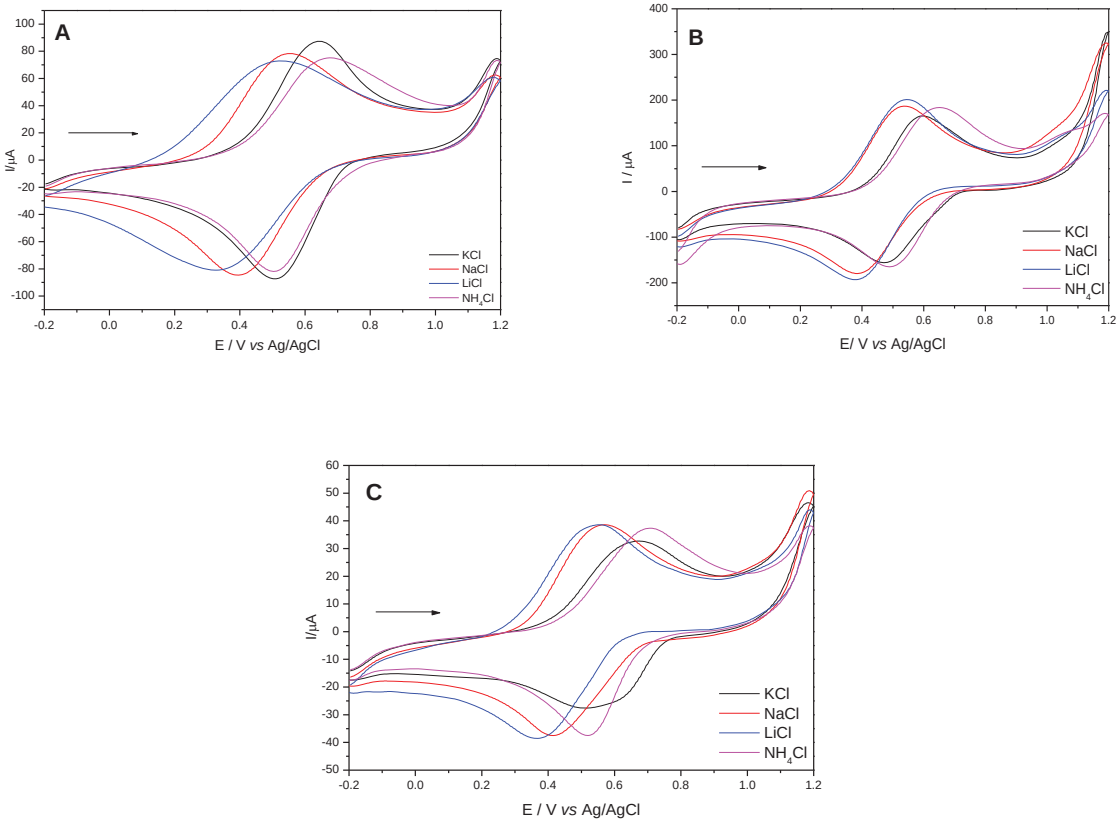
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.4.1.2 Estudo sobre a influência do eletrólito das Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Níquel

Os voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com NNiNP6:4, NNiNPF e NNiNPA ilustrados na Figura 17, foram obtidos em diferentes eletrólitos de suporte (KCl, NaCl, LiCl e NH_4Cl) (1,0 mol L^{-1} e v = 20 mV s^{-1}) . Pode-se observar que para os três sistemas a natureza dos cátions interfere no $E^{\theta'}$, sendo, porém evidenciados deslocamentos para regiões mais anódicas na seguinte ordem $NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$. Não foi observou à interferência de ânions dos sais de metais alcalinos testados (Cl^-, NO_3^-).

De acordo com o estudo de interferência dos eletrólitos, o eletrólito de suporte escolhido para os estudos posteriores foi o NaCl, pois apresentou boa estabilidade química e boa performance voltamétrica para os três sistemas de nanopartículas (NNiNP6:4, NNiNPF e NNiNPA).

FIGURA 17 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: A) NNiNP6:4, B) NNiNPF e C) NNiNPA em diferentes eletrólitos (v = 20mVs^{-1}, 1,0 mol L^{-1}, 20% m/m).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

As Tabelas 5, 6 e 7 mostram os principais parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada obtidos para NNiNP6:4, NNiNPF e NNiNPA, respectivamente, em diferentes eletrólitos.

Tabela 5 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com NNiNP6:4 em diferentes eletrólitos. (v = 20mVs^{-1}, 1,0 mol L^{-1}, 20% m/m)

Cátion	|Ipa/Ipc|	$E^{\theta'}$ (V)	ΔEp (V)
K^+	1,0	0,56	0,13
Na^+	0,8	0,46	0,15
Li^+	0,71	0,42	0,19
NH_4^+	0,9	0,58	0,17

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 6 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com NNiNPF em diferentes eletrólitos. (v = 20mVs^{-1}, 1,0 mol L^{-1}, 20% m/m)

Cátion	|Ipa/Ipc|	$E^{\theta'}$ (V)	ΔEp (V)
K^+	1,19	0,53	0,12
Na^+	0,57	0,32	0,14
Li^+	0,64	0,34	0,16
NH_4^+	0,63	0,32	0,12

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 7 - Parâmetros eletroquímico da pasta de grafite modificada com NNiNPA em diferentes eletrólitos. (v = 20mVs^{-1}, 1,0 mol L^{-1}, 20% m/m)

Cátion	|Ipa/Ipc|	$E^{\theta'}$ (V)	ΔEp (V)
K^+	1,20	0,59	0,59
Na^+	1,07	0,48	0,48
Li^+	0,87	0,45	0,19
NH_4^+	0,99	0,60	0,19

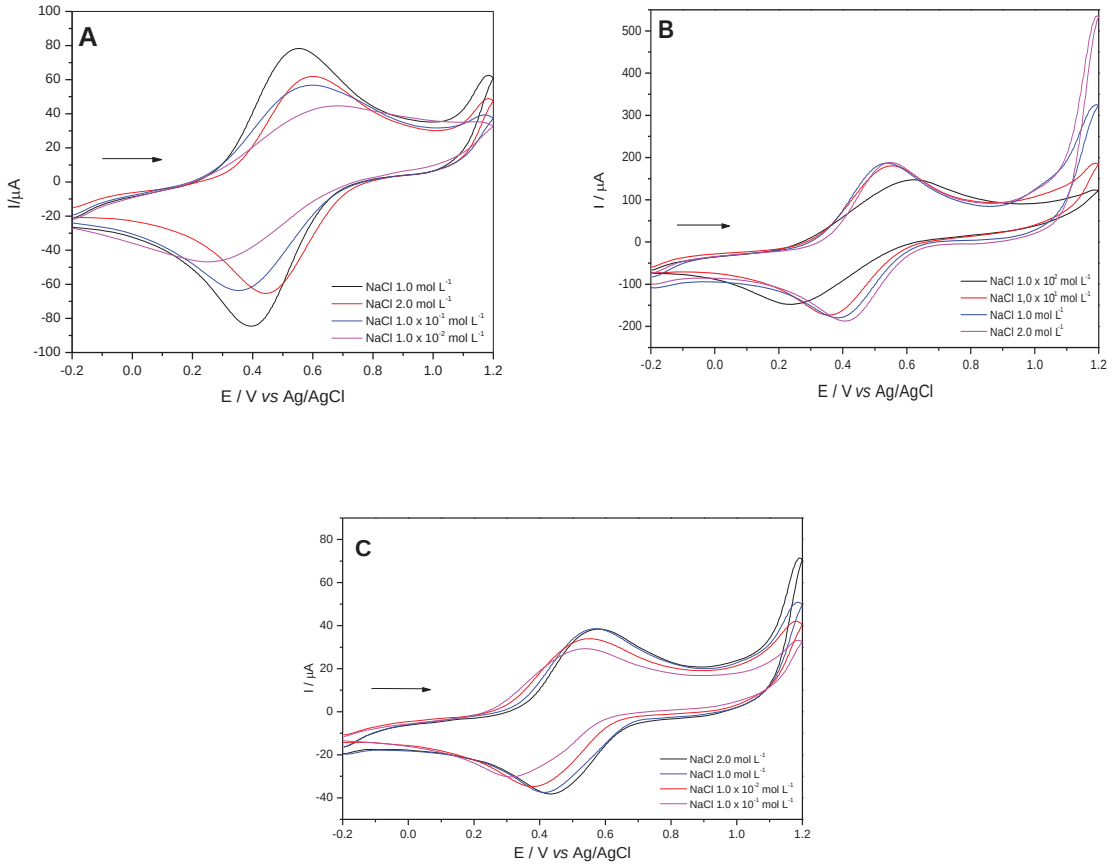
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.4.1.3 Estudo sobre a influência da concentração eletrólito das Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Níquel

Os Voltamogramas Cíclicos das pastas de grafite modificada com NNiNP6:4, NNiNPF e NNiNPA em diferentes concentrações de NaCl (0,001 mol L^{-1} a 2,0 mol L^{-1}) estão ilustrados pela Figura 18, onde observou-se, que com a diminuição da concentração ocorre um deslocamento do $E^{\theta'}$ para regiões mais catódicas. Isso indica que o processo redox é dependente da concentração de íons Na^+.

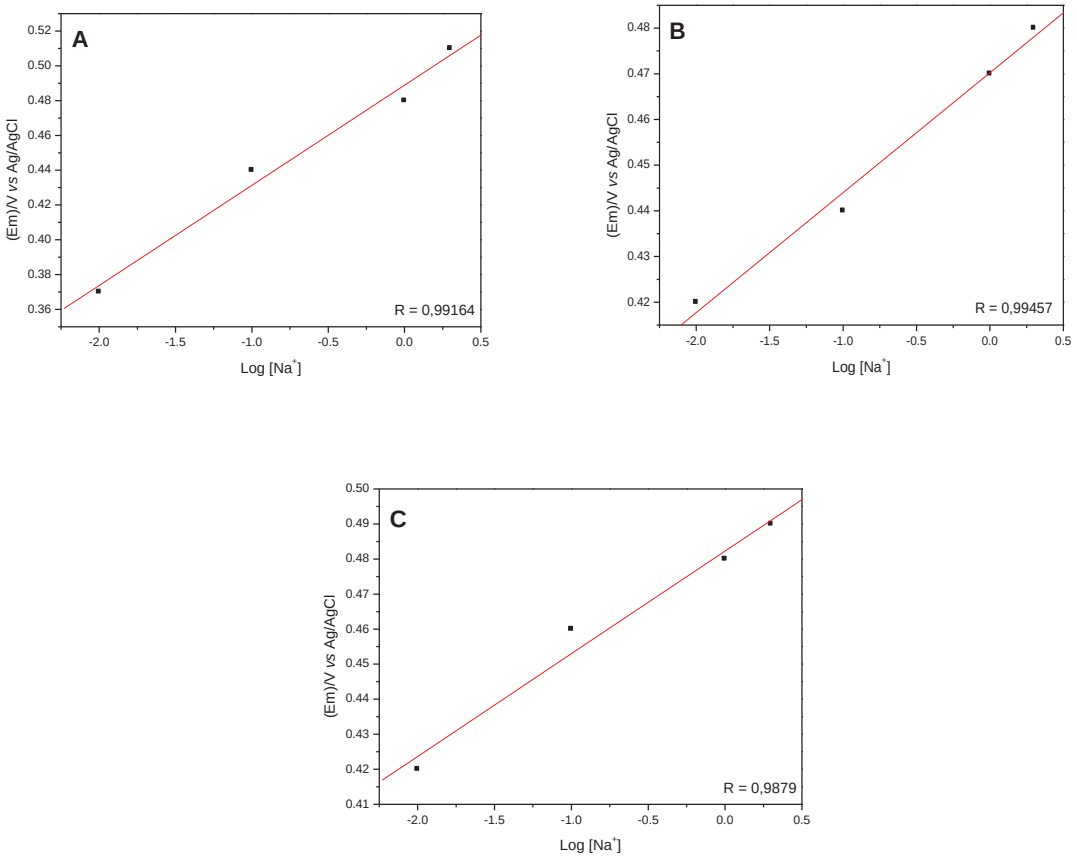
Verificou-se que a relação entre o potencial médio e o logarítmo (log) da concentração de Na^+ para os três sistemas (NNiNP6:4, NNiNPF e NNiNPA) apresentou uma relação linear com inclinação de 57,5; 26,2 e 29,3 mV, respectivamente, sendo que apenas o sistema NNiNP6:4 indicou um processo quase nerstiano (52).

Figura 18 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: A) NNiNP6:4, B) NNiNPF e C) NNiNPA em diferentes concentrações de NaCl (v = 20 mV s^{-1}).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 19 - Curva do potencial médio da pasta de grafite modificada versus log [Na^+]: A) NNiNP6:4, B) NNiNPF e C) NNiNPA em função do log das concentrações de NaCl (v = 20 mV s^{-1})

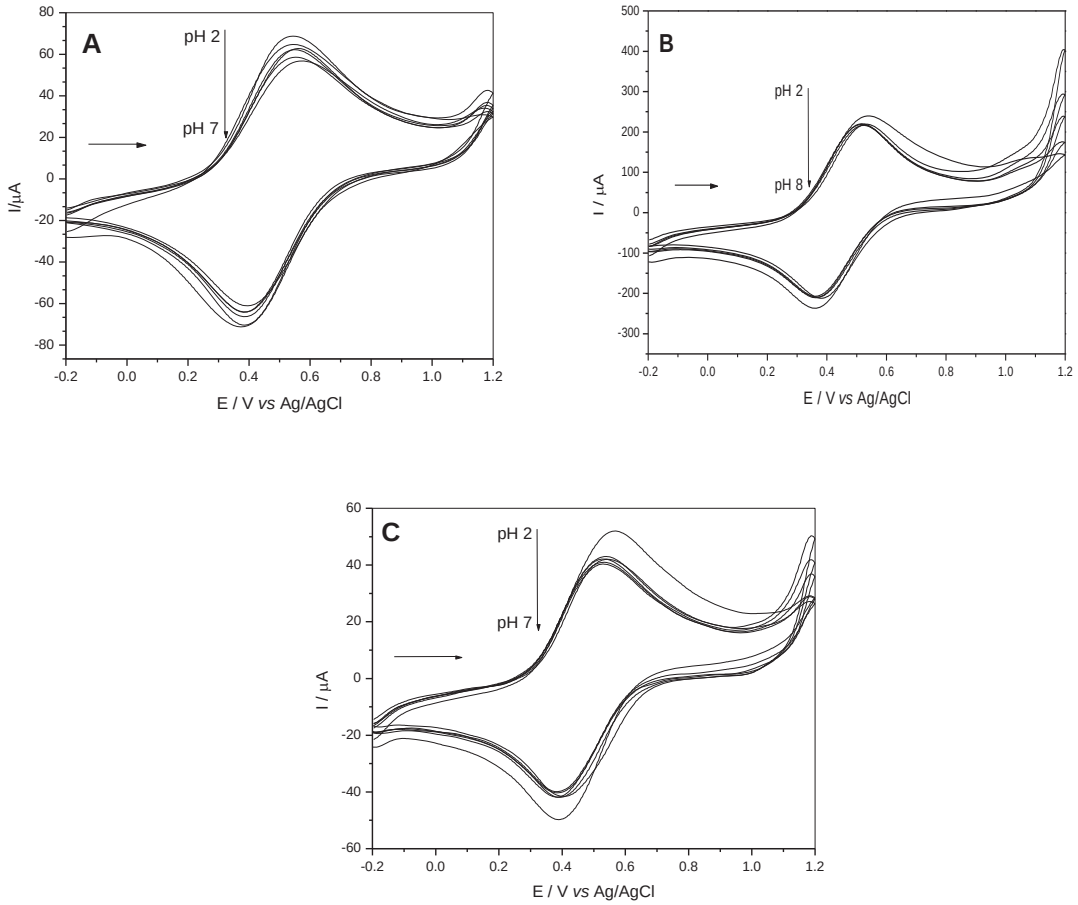


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.4.1.4 Estudo sobre a influência do pH das Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Níquel

O estudo da variação da concentração hidrogeniônica (pH 2,0 a 7,0) ilustrado pela Figura 20, mostrou que o $E^{\theta'}$ dos três sistemas não foram afetados de forma significativa, visto que o $E^{\theta'}$ permaneceu quase constante variando de 0,43V a 0,49V. Esse comportamento mostra que nas concentrações hidrogeniônicas testadas (2,0≤ pH ≤7,0) o íon Na^+ não é influenciado pelo íon H^+ e portanto o mesmo não governa a eletroatividade dos eletrodos de pasta de grafite modificados.

Figura 20 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: A) NNiNP6:4, B) NNiNPF e C) NNiNPA em diferentes concentrações hidrogeniônicas (v = 20 mV $s^{-}1$, NaCl, 1,0 mol L^{-1})

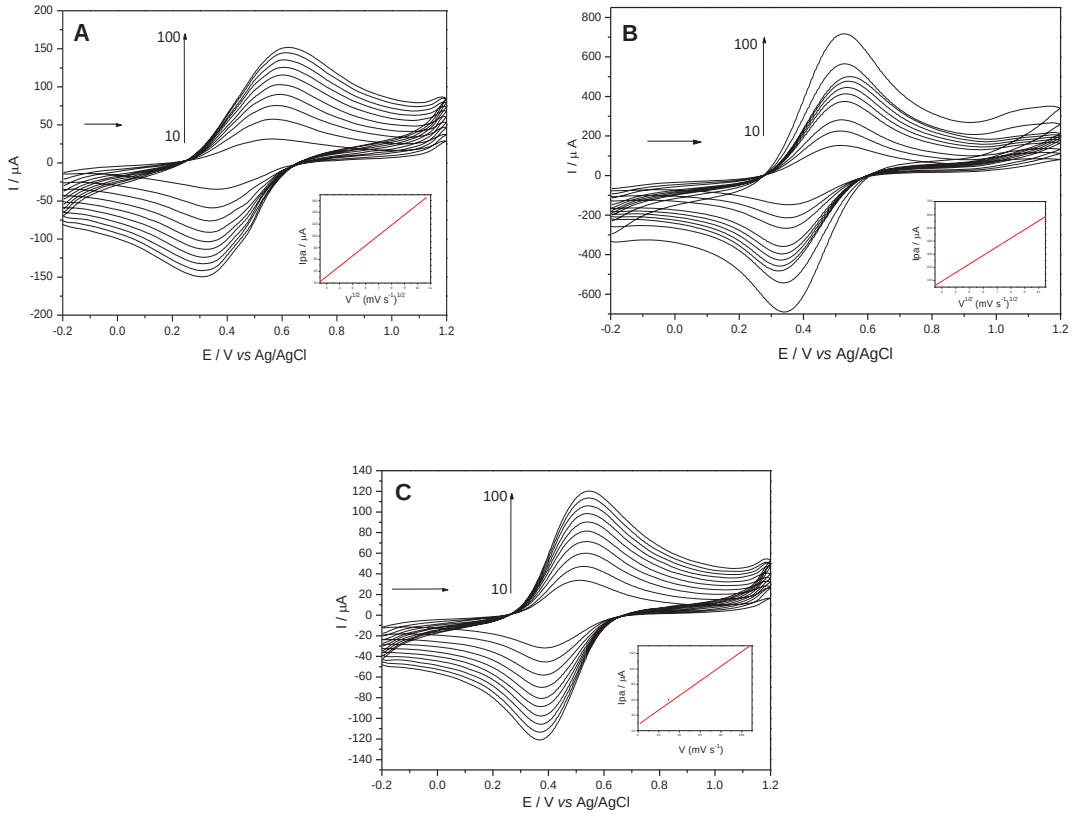


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.4.1.5 Estudo sobre a influência da velocidade de varredura das Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Níquel

Nos voltamogramas cíclicos obtidos da pasta de grafite modificada com NNiNP6:4, em diferentes velocidades de varreduras, conforme ilustra a Figura 21, encontrou-se uma dependência linear entre a corrente do pico anódico com a raiz quadrada velocidade de varredura (veja gráfico inserido), o que caracteriza um processo difusional (52), já para o sistema NNiNPF embora tenha sido obtido uma dependência linear entre corrente do pico anódico, percebeu-se um comportamento atípico. Diferentemente dos outros sistemas o NNiNPA apresentou uma dependência linear da corrente anódica com a velocidade de varredura, o que caracterizamos de um processo adsortivo (52).

Figura 21 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: A) NNiNP6:4, B) NNiNPF e C) NNiNPA em diferentes velocidades de varredura 10 – 100 mV.s^{-1} (NaCl, 1,0 mol L^{-1}). Gráfico inserido: A) e B) Dependência da intensidade de corrente do pico anódico com a raiz quadrada da velocidade de varredura. C) Dependência da intensidade de corrente do pico anódico com a velocidade de varredura.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.4.2 Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Cobre (NCuNP)

4.4.2.1 Caracterização Voltamétrica

Os voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com NNCuNPA, e NCuNP6:4 e NCuNPF exibiram dois pares redox cada, conforme ilustrados na Figura 22 (A, B e C, respectivamente). Os principais parâmetros eletroquímicos apresentados para as nanopartículas de cobre, para os dois processos redox estão listados na Tabela 8.

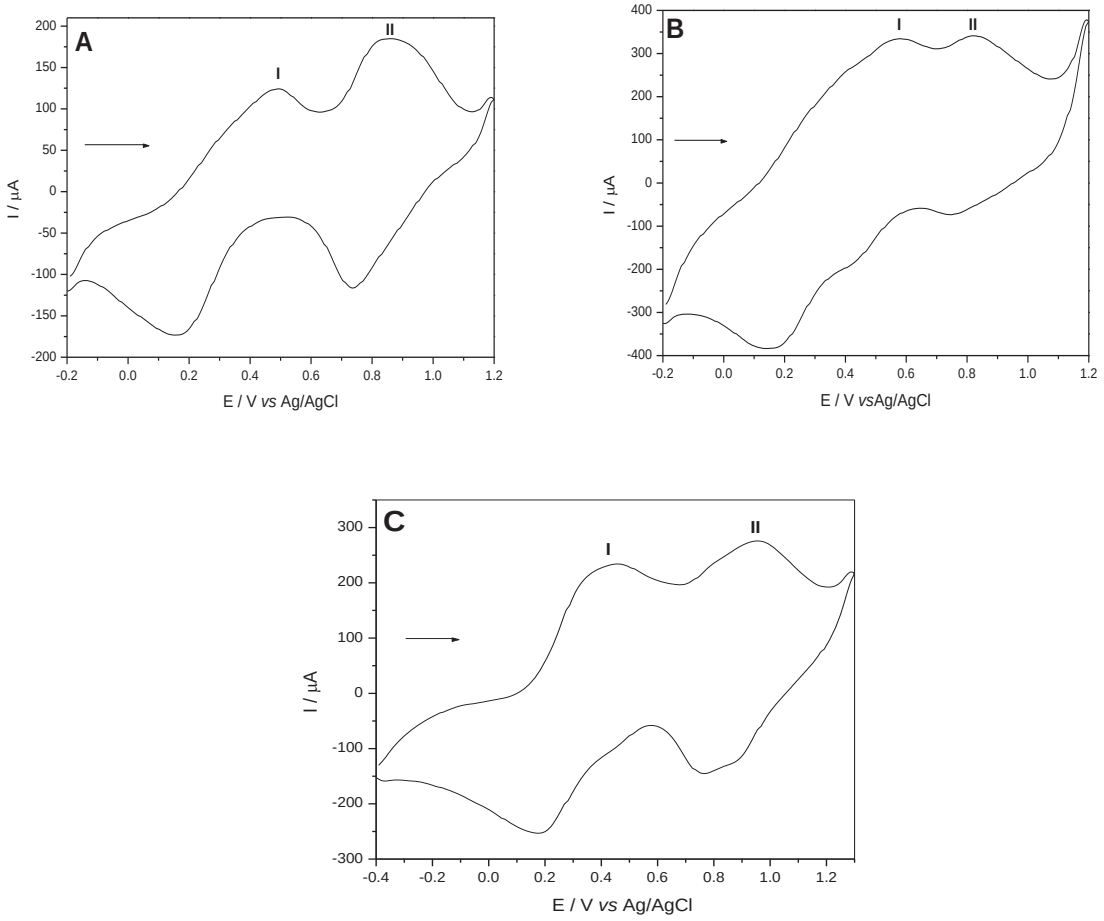
Tabela 8 - Principais parâmetros eletroquímicos* das nanopartículas de pentacianonitrosilferrato de cobre.

Sistema	Processo I			Processo II		
	|Ipa/Ipc|	**ΔEp (V)**	**$E^{\theta'}$ (V)**	**|Ipa/Ipc|**	**ΔEp (V)**	**$E^{\theta'}$ (V)**
NCuNPA	0,7	0,2	0,27	0,5	0,19	0,78
NCuNP6:4	0,99	0,42	0,36	0,26	0,08	0,78
NCuNPF	0,5	0,25	0,29	0,5	0,2	0,86

Fonte: Elaborado pelo próprio autor. *****(KCl, 1,0 mol L^{-1}, v = 20 mVs^{-1})

Os processos I e II foram atribuídos aos pares redox Cu^{I}/Cu^{II} (63, 65) e $[Fe^{II}(CN)_5NO]/Fe^{III}(CN)_5NO]$ (64, 66, 67). O sistema NCuNP6:4 não apresentou perfil voltamétrico satisfatório relativamente aos complexos NCuNPA e NCuNPF. Nos três sistemas o processo II foi o mais nítido e apresentaram uma menor variação de potencial (ΔEp).

Figura 22 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: a) NCuNPA (20% m/m), b) NCuNP6:4 (20% m/m) e c) NCuNPF (40% m/m). (KCl, 1,0 mol L^{-1}, v = 20 mVs^{-1}).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

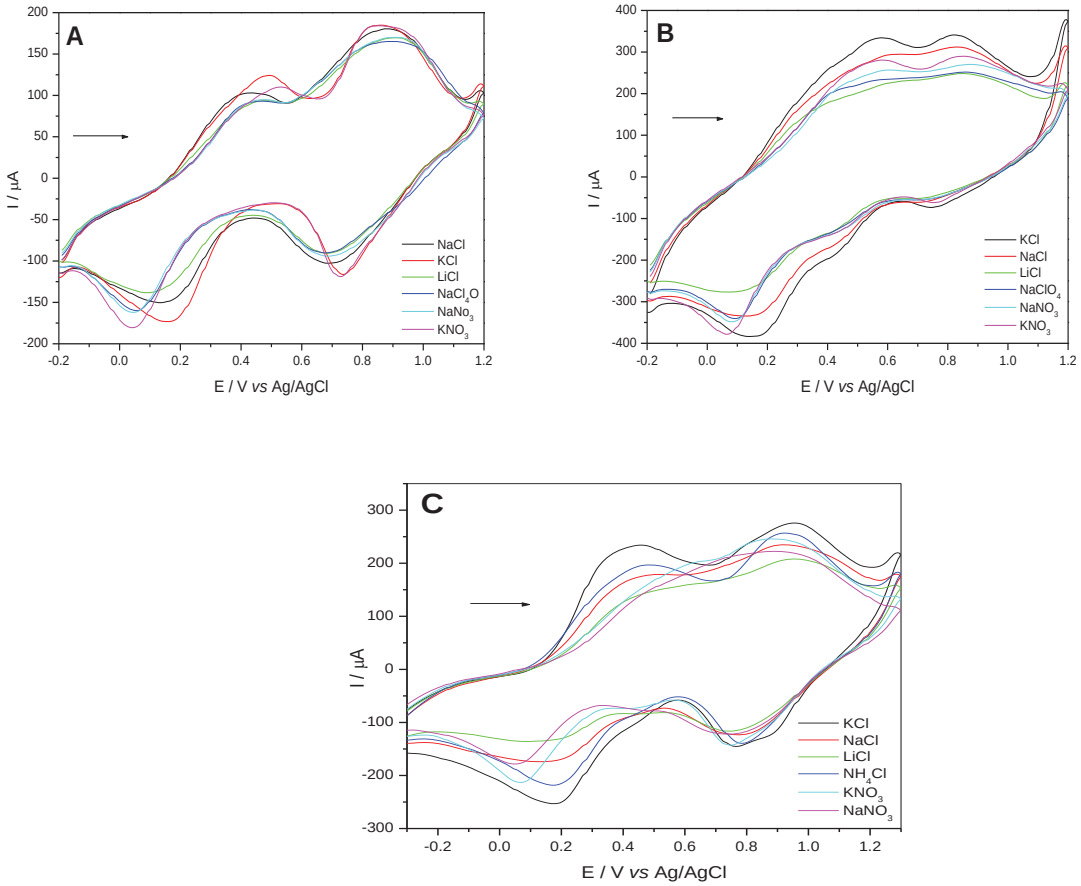
4.4.2.2 Estudo sobre a influência do eletrólito das Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Cobre

Os voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com NCuNPA, NCuNP6:4 e NCuNPF ilustrados na Figura 23, foram analisados em diferentes eletrólitos (KCl, NaCl, LiCl e NH_4Cl, $NaClO_4$, KNO_3 e $NaNO_3$), pode-se observar que a natureza dos cátions interfere nos dois processos (I e II), sendo, porém evidenciados deslocamentos para regiões mais anódicas na seguinte ordem $NH_4^+ > Li^+ > K^+ > Na^+$ para as NCuNPF, também não se observou à interferência de alguns ânions dos sais de metais alcalinos testados (Cl^-, NO_3^-). Porém, é de se esperar que cátions de menores raios hidratados apresentassem maiores deslocamentos por apresentarem maior mobilidade devido às cavidades zeolíticas do composto, entretanto o íon Li^+, que possui o maior raio hidratado, mostrou deslocamento para potenciais maiores em relação ao K^+ e o Na^+. Para o processo II observou-se deslocamentos do $(E^{\theta'})_2$ para regiões mais anódicas na seguinte ordem $K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Li^+$.

Para NCuNPA e NCuNP6:4 o $(E^{\theta'})_2$ se desloca para regiões mais anódicas na seguinte sequência $K^+ > Na^+ > Li^+$.

Levando em consideração a satisfatória estabilidade química e o perfil voltamétrico, o eletrólito de suporte KCl foi escolhido para os estudos posteriores com as nanopartículas de NCuNPF e NCuNP6:4 e NaCl para NCuNPA.

FIGURA 23 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: A) NCuNPA (v = 20 mV s^{-1}, 1,0 mol L^{-1}, 25% m/m), B) NCuNP6:4 (v = 20 mV s^{-1}, 1,0 mol L^{-1}, 40% m/m) e C) NCuNPF (v = 20 mV s^{-1}, 1,0 mol L^{-1}, 40% m/m) em diferentes eletrólitos.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

As Tabelas 9, 10 e 11 mostram os principais parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos diferentes voltamogramas cíclicos em diferentes eletrólitos.

Tabela 9 - Parâmetros eletroquímico da pasta de grafite modificada com NCuNPA em diferentes eletrólitos. (v = 20 mV s^{-1}, 1,0 mol L^{-1}, 25% m/m)

Cátion	$\|Ipa/Ipc\|_1$	ΔEp_1 (V)	$E^{0'}_1$ (V)	$\|Ipa/Ipc\|_2$	ΔEp_2 (V)	$E^{0'}_2$ (V)
K^+	0,77	0,29	0,32	0,54	0,19	0,79
Na^+	0,67	0,33	0,28	0,69	0,12	0,78
Li^+	0,74	0,36	0,26	0,36	0,23	0,77

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 10 - Parâmetros eletroquímico da pasta de grafite modificada com NCuNP6:4 em diferentes eletrólitos. (v = 20 mV s^{-1}, 1,0 mol L^{-1}, 40% m/m)

Cátion	$\|Ipa/Ipc\|_1$	ΔEp_1 (V)	$E^{\theta'}{}_1$ (V)	$\|Ipa/Ipc\|_2$	ΔEp_2 (V)	$E^{\theta'}{}_2$ (V)
K^+	0,99	0,42	0,36	0,26	0,08	0,785
Na^+	1,06	0,45	0,35	0,13	0,17	0,78
Li^+	1,23	0,51	0,32	0,26	0,13	0,77

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 11 - Parâmetros eletroquímico da pasta de grafite modificada com NCuNPF em diferentes eletrólitos. (v = 20 mV s^{-1}, 1,0 mol L^{-1}, 40% m/m)

Cátion	$\|Ipa/Ipc\|_1$	ΔEp_1 (V)	$E^{\theta'}{}_1$ (V)	$\|Ipa/Ipc\|_2$	ΔEp_2 (V)	$E^{\theta'}{}_2$ (V)
K^+	0,5	0,25	0,29	0,96	0,20	0,86
Na^+	0,3	0,43	0,27	0,84	0,16	0,845
Li^+	0,3	0,38	0,31	0,97	0,23	0,84
NH_4^+	1,0	0,30	0,32	0,93	0,20	0,855

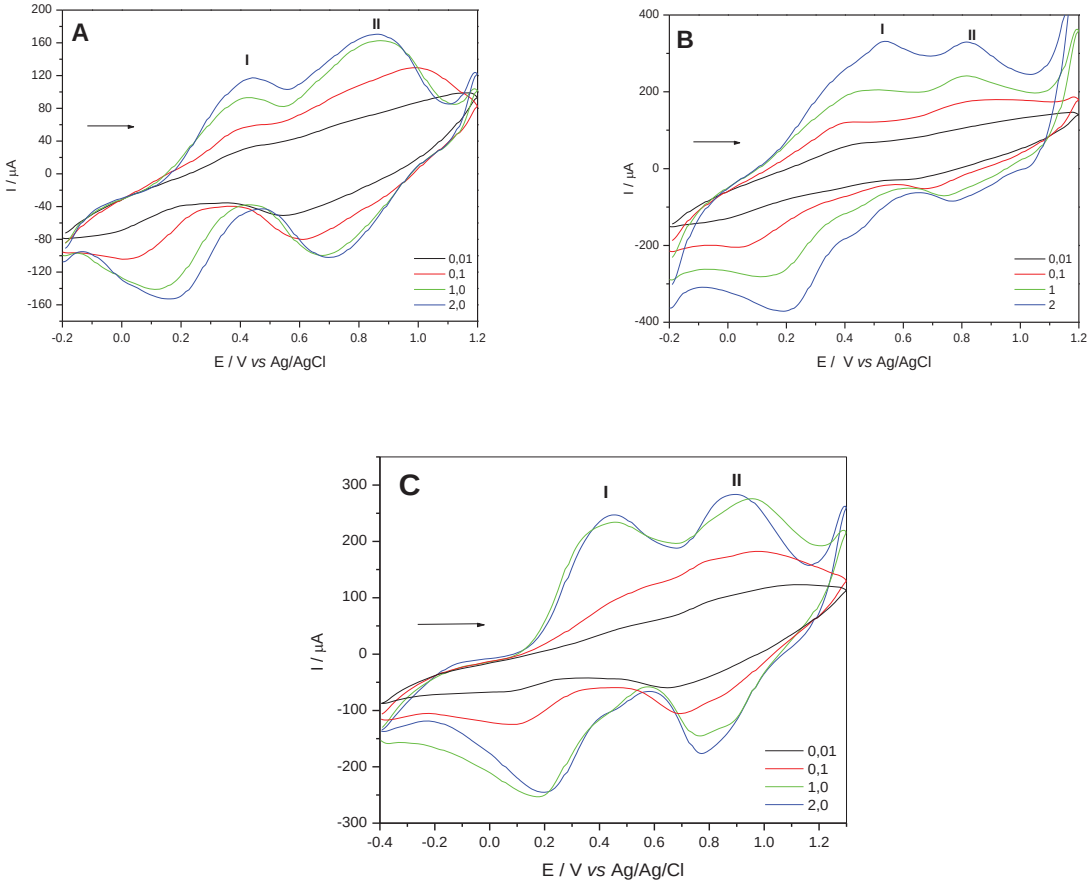
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.4.2.3 Estudo sobre a influência da concentração eletrólito das Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de cobre

Os voltamogramas cíclicos das pastas de grafite modificada com NCuNPA, NCuNP6:4 e NCuNPF em diferentes concentrações de KCl (0,01 mol L^{-1} a 2,0 mol L^{-1}) são verificados através da Figura 24, onde observou-se que com a diminuição da concentração ocorre um deslocamento dos $E^{\theta'}$ para regiões mais catódicas. Isso indica que o processo redox é dependente da concentração de íons K^+ (C_{K^+}) no caso das NCuNP6:4 e NCuNPF e de Na^+ (C_{Na^+}) no caso das NCuNPA.

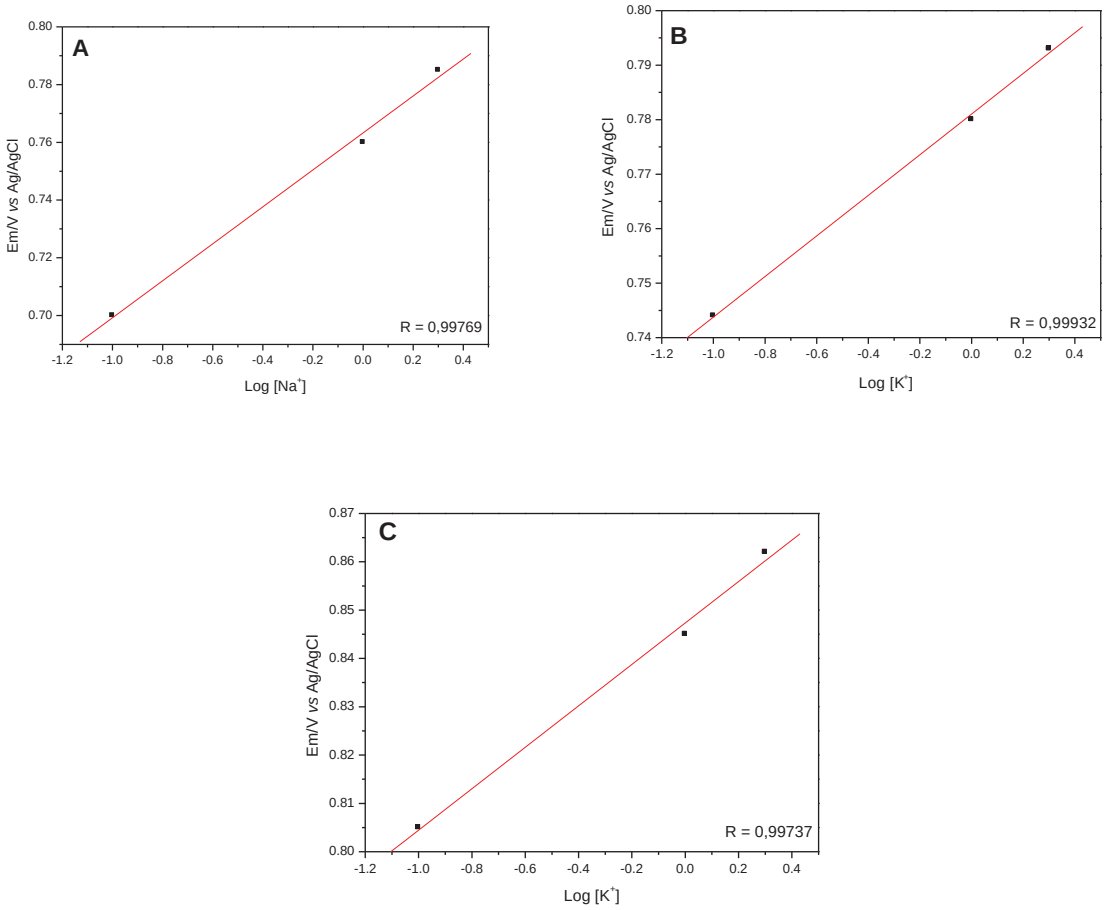
Verificou-se que a relação entre o potencial médio e o logaritmo da concentração de Na^+ para NCuNPA e de K^+ para NCuNP6:4 e NCuNPF, apresentaram uma reta com inclinação 64,03; 37,27 e 42,88 mV por decada de concentração, respectivamente, indicando um processo quase nerstiano (52).

Figura 24 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: A) NCuNPA (v = 20 mV s^{-1}, 20% m/m, NaCl), B) NCuNP6:4 (v = 20 mV s^{-1}, 20% m/m KCL) e C) NCuNPF (v = 20 mV s^{-1}, 20% m/m KCl) concentrações 0,01 – 2,0 mol L^{-1} .



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 25 - Curva do potencial médio da pasta de grafite modificada versus o log [K^+]: A) NCuNPA função do log das concentrações de KCl, B) NCuNP6:4 em função do log das concentrações de KCl e C) NCuNPF em função do log das concentrações de KCl. (v = 20 mV s^{-1}, 20% m/m).

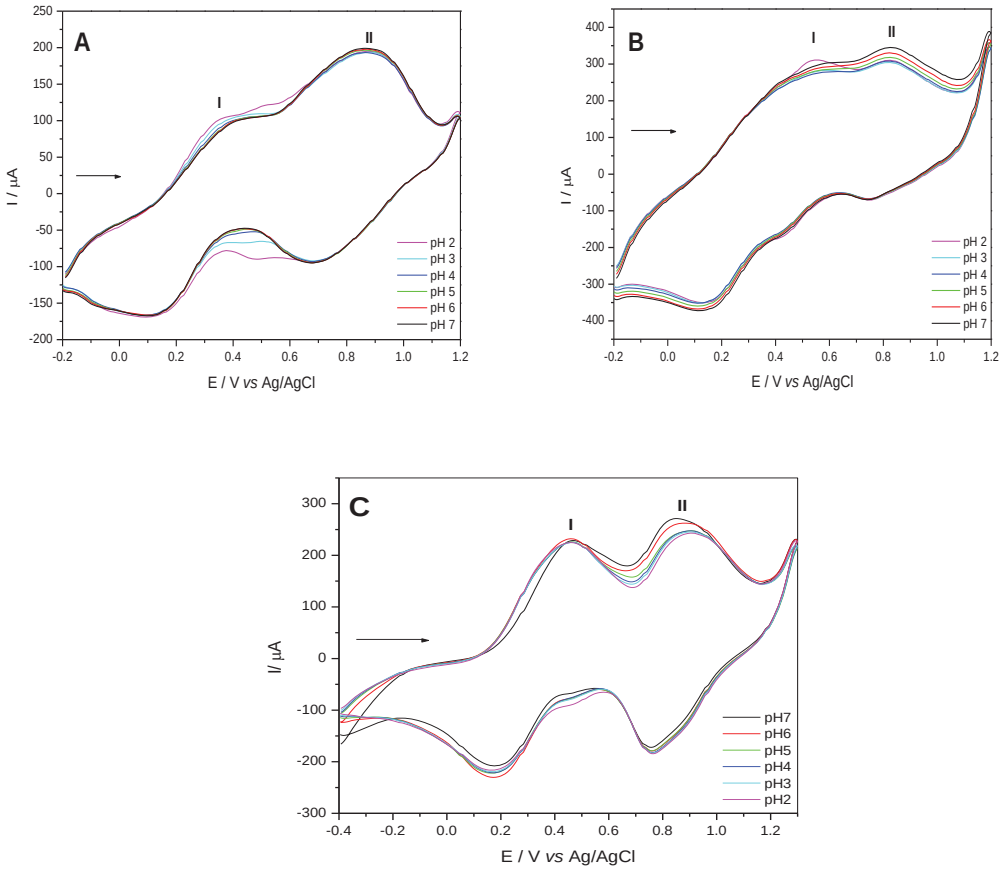


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.4.2.4 Estudo sobre a influência do pH das Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Cobre

O estudo da variação da concentração hidrogeniônica (pH 2,0 a 7,0) está ilustrada pela da Figura 26 na qual observou-se que os $E^{\theta'}$ dos eletrodos de pasta de grafite modificado com NCuNPA, NCuNP6:4 e NCuNPF não foi afetado de forma pronunciada, com a mudança do pH. Esse comportamento mostra que nas concentrações hidrogeniônicas testadas (2,0≤ pH ≤7,0) os íons K^+ e Na^+ não são influenciados pelo íon H^+, sugerindo que, ao contrário de alguns pentacianos de metais de transição os grupos cianetos não são protonados.

Figura 26 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: A) NCuNPA (v = 20 mV s^{-1}, NaCl 1,0 mol L^{-1}, 20% m/m), B) NCuNP6:4 (v = 20 mV s^{-1}, KCl 1,0 mol L^{-1}, 20% m/m) e C) NCuNPF (v = 20 mV s^{-1}, KCl 1,0 mol L^{-1}, 20% m/m) em diferentes concentrações hidrogeniônicas.

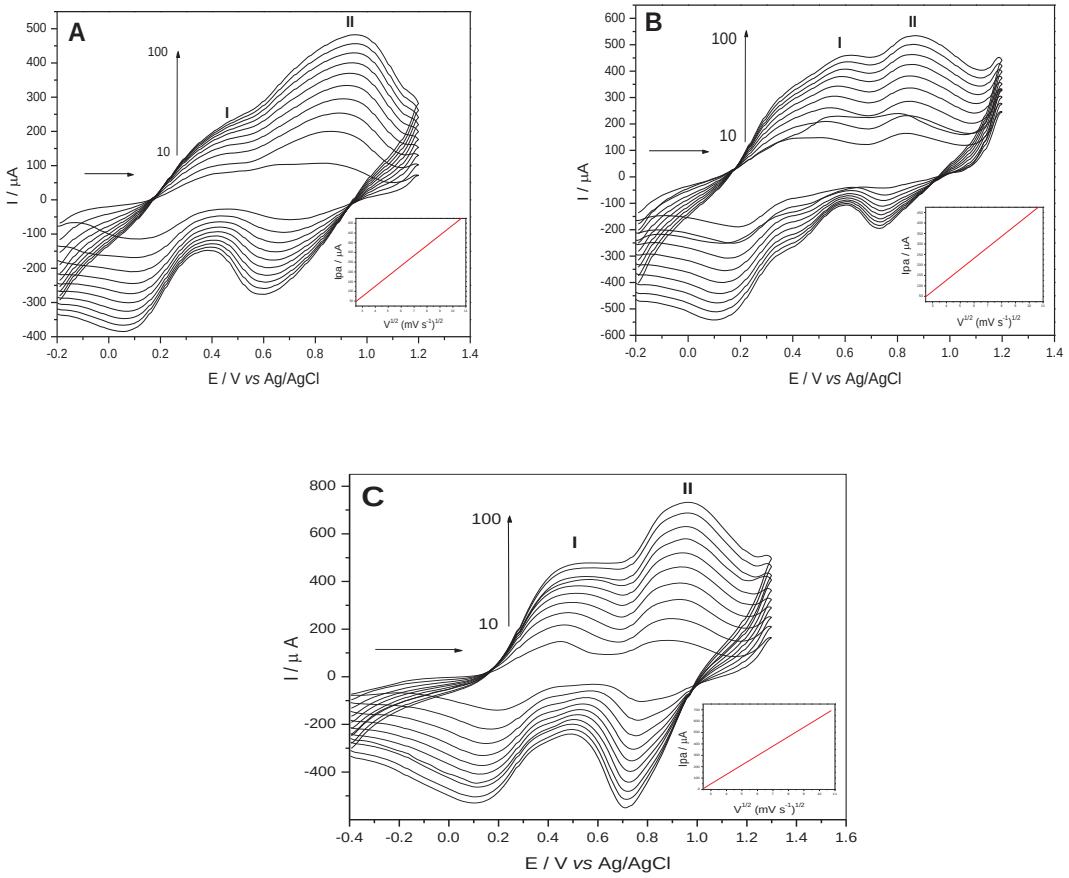


Fonte: Elaborado pelo próprio autor

4.4.2.5 Estudo sobre a influência da velocidade de varredura das Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Cobre

Os voltamogramas cíclicos obtidos para eletrodos de pasta de grafite modificado com NCuNPA, NCuNP6:4 e NCuNPF, em diferentes velocidades de varreduras, verificada na Figura 27. Verificou-se uma dependência linear entre a corrente do pico anódico (processo II) com a raiz quadrada da velocidade de varredura (gráfico inserido), o que caracteriza um processo difusional (52).

Figura 27 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: A) NCuNPA (20% m/m NaCl, 1,0 mol L^{-1}), B) NCuNP6:4 (20% m/m, KCl, 1,0 mol L^{-1}) e C) NCuNPF (20% m/m, KCl, 1,0 mol L^{-1}) em diferentes velocidades de varredura 10 – 100 $mV.s^{-1}$. Gráficos inserido: Dependência da intensidade de corrente do pico anódico com a raiz quadrada da velocidade de varredura para o processo II.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Observou-se também que para o NCuNPA, o aumento da velocidade produz uma variação de potencial (ΔEp) maior do que aqueles observados para os complexos NCuNP6:4 e NCuNPF, principalmente, para o processo II, conforme listado na Tabela 12.

Tabela 12 - Variação de Potencial – ΔEp (V) da velocidade de varredura para as Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Cobre (NCuNP).

Velocidade (mV s^{-1})	NCuNPA	NCuNP6:4	NCuNPF
10	0,12	0,05	0,10
20	0,20	0,07	0,13
30	0,26	0,07	0,13
40	0,27	0,08	0,14
50	0,30	0,08	0,15
60	0,32	0,08	0,16
70	0,33	0,08	0,16
80	0,35	0,08	0,16
90	0,36	0,08	0,16
100	0,36	0,08	0,16

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.4.3 Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Cobre preparadas em presença de Cério (NCeCuNP)

4.4.3.1 Caracterização Voltamétrica

Os voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com NCeCuNP6:4 e NCeCuNPA exibiram dois pares redox cada, conforme ilustrados na Figura 28 (A e C). Para o sistema NCeCuNPF (20% m/m), o voltamograma cíclico exibiu três pares redox I, II e III, conforme ilustrado pela Figura 28 (B).

A Tabela 13 lista os principais parâmetros eletroquímicos apresentados para as nanopartículas de pentacianonitrosilferrato de cobre preparadas em presença de cério.

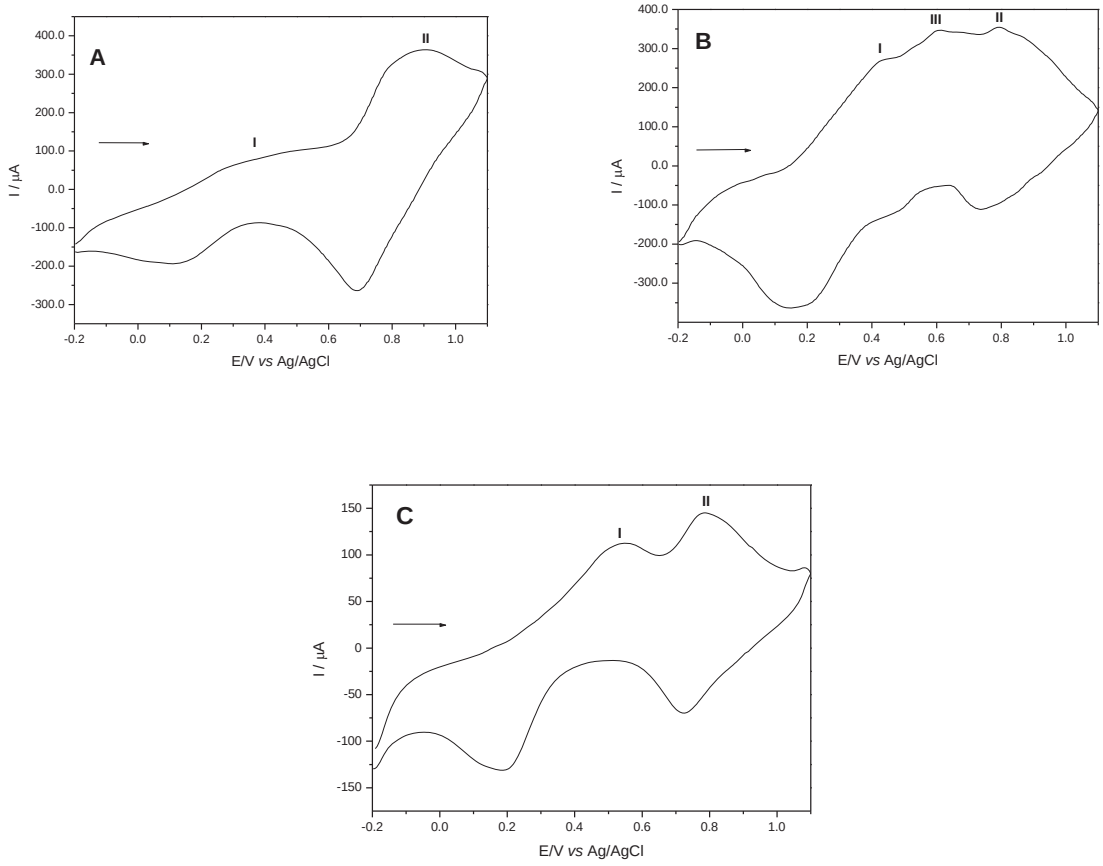
Tabela 13 - Principais parâmetros eletroquímicos* das nanopartículas de pentacianonitrosilferrato de cobre preparadas em presença de cério.

Sistemas	Processo I			Processo II			Processo III		
	Ipa/Ipc	ΔEp (V)	$E^{0'}$	Ipa/Ipc	ΔEp (V)	$E^{0'}$	Ipa/Ipc	ΔEp (V)	$E^{0'}$
NCeCuNP6:4	0,34	0,13	0,19	1,0	0,17	0,78	-	-	-
NCeCuNPA	0,35	0,28	0,32	0,77	0,06	0,75	-	-	-
NCeCuNPF	0,94	0,32	0,32	0,52	0,14	0,80	2,23	0,14	0,51

Fonte: Elaborado pelo próprio autor. *****(KCl, 1,0 mol L^{-1}, v = 20 mVs^{-1})

Os processos I e II foram atribuídos aos pares redox Cu^0/Cu^I (62, 64) e $[Fe^{II}(CN)_5NO]/Fe^{III}(CN)_5NO]$ (63, 65, 66). O terceiro processo do sistema NCeCuNPF, embora não caracterizado foi atribuído ao par redox Cu^I/Cu^{II}.

FIGURA 28 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: A) NCeCuNP6:4 (v = 20 mV s^{-1}, KCl, 1,0 mol L^{-1}, 20% m/m), B) NCeCuNPF (v = 10 mV s^{-1}, KCl, 1,0 mol L^{-1}, 20% m/m) e C) NCeCuNPA (v = 20 mV s^{-1}, KCl, 1,0 mol L^{-1}, 20% m/m).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

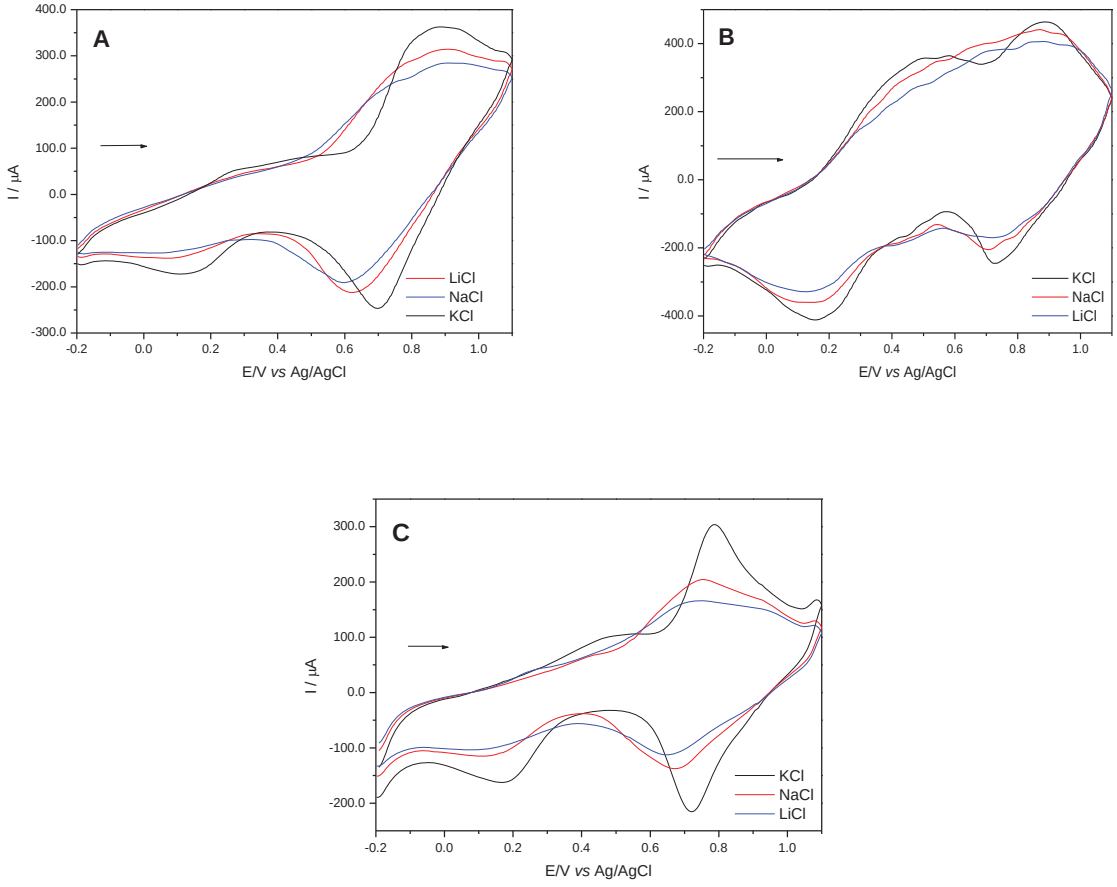
4.4.3.2 Estudo sobre a influência do eletrólito das Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Cobre preparadas em presença de Cério

Os voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com NCeCuNP6:4, NCeCuNPF e NCeCuNPA ilustrados na Figura 29, foram analisados em diferentes eletrólitos (KCl, NaCl e LiCl), pode-se observar que a natureza dos cátions interfere no $E^{\theta'}$, sendo, porém evidenciados deslocamentos para regiões mais anódicas na seguinte ordem $K^+ > Na^+ >$

Li^+, não se observou à interferência de alguns ânions dos sais de metais alcalinos testados (Cl^-, NO_3^-).

O eletrólito suporte escolhido para os demais estudos foi o KCl, pois apresentou satisfatória estabilidade química e perfil voltamétrico melhor definido em relação ao comportamento eletroquímico dos eletrodos de pasta de grafite modificada com NCeCuNP6:4, NCeCuNPF e NCeCuNPA.

FIGURA 29 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: A) NCeCuNP6:4, B) NCeCuNPF e C) NCeCuNPA em diferentes eletrólitos (v = 20mVs^{-1}, 1,0mol L^{-1}, 20% m/m).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

As Tabelas 14 e 15 listam os principais parâmetros eletroquímicos somente do segundo processo, obtidos a partir dos diferentes voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com NCeCuNP6:4 e NCeCuNPA, respectivamente, em diferentes eletrólitos, em virtude de que poderam ser determinados pela dificuldade em traçar a linha base.

Para o sistema NCeCuNPF, pode-se obter alguns parâmetros, apenas em KCl, os demais eletrólitos apresentaram uma performance voltamétrica desfavorável impossibilitando de obter os principais parâmetros eletroquímicos [Figura 29 B].

Tabela 14 - Parâmetros eletroquímico da pasta de grafite modificada com NCeCuNP6:4 em diferentes eletrólitos. ($v = 20mVs^{-1}$, 1,0mol L^{-1}, 20% m/m)

Cátion	$\|Ipa/Ipc\|_2$	ΔEp_2 (V)	$(E^{\theta'})_2$ (V)
K^+	1,00	0,17	0,78
Na^+	1,04	0,25	0,74
Li^+	0,80	0,28	0,74

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 15 - Parâmetros eletroquímico da pasta de grafite modificada com NCeCuNPA em diferentes eletrólitos. ($v = 20mVs^{-1}$, 1,0mol L^{-1}, 20% m/m)

Cátion	$\|Ipa/Ipc\|_2$	ΔEp_2 (V)	$(E^{\theta'})_2$(V)
K^+	0,77	0,06	0,75
Na^+	0,76	0,08	0,71
Li^+	0,94	0,07	0,68

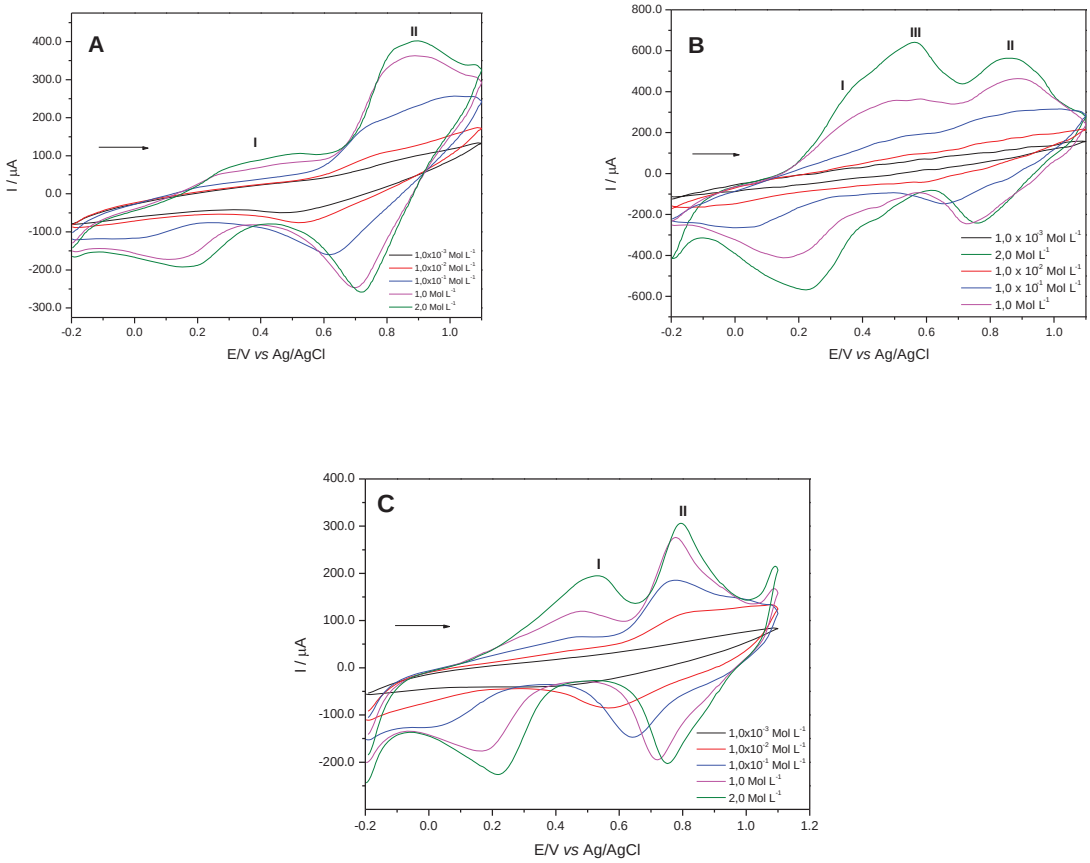
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.4.3.3 Estudo sobre a influência da concentração eletrólito das Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Cobre preparadas em presença de Cério

Os voltamogramas cíclicos das pastas de grafite modificada com NCeCuNP6:4, NCeCuNPF e NCeCuNPA em diferentes concentrações de KCl (0,001 mol L^{-1} a 2,0 mol L^{-1}) estão ilustrados na Figura 30, onde observou-se nos voltamogramas, que com a diminuição da concentração ocorre um deslocamento do ($E^{\theta'}$) para regiões mais catódicas. Isso indica que o processo redox é dependente da concentração de íons K^+.

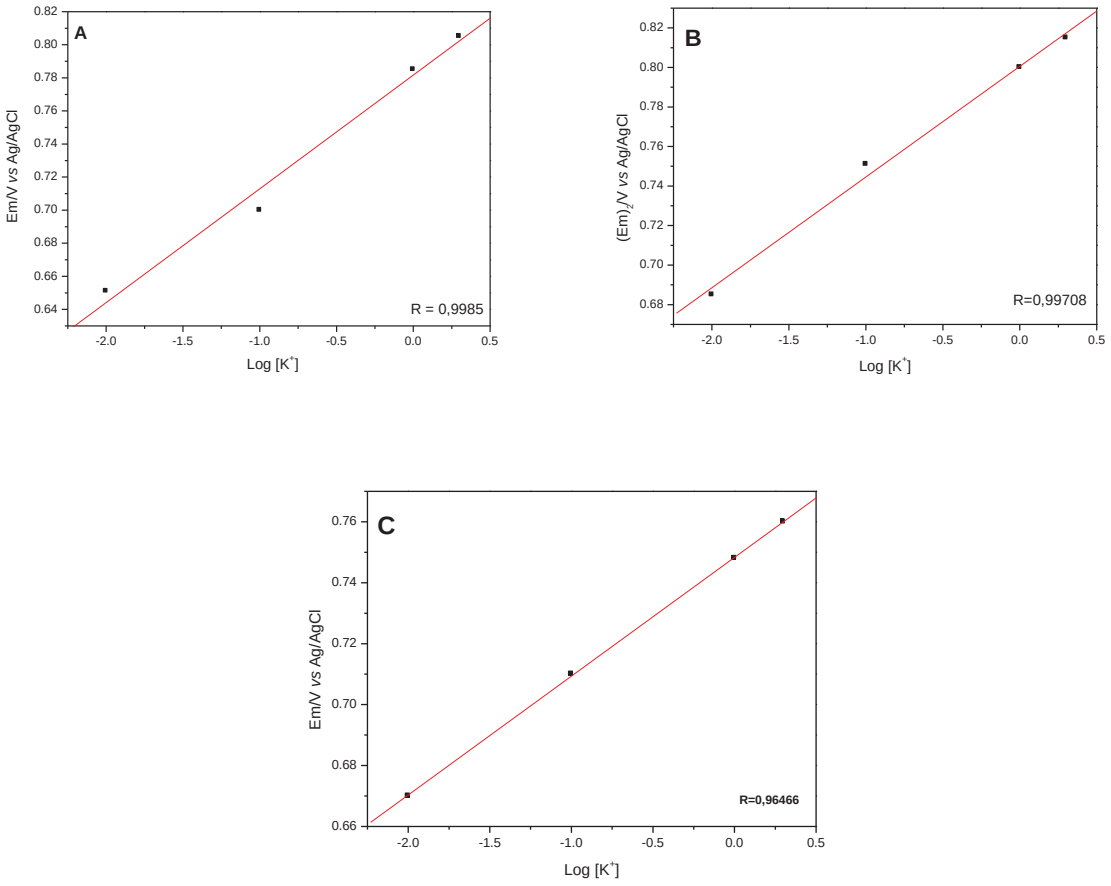
Verificou-se que a relação entre o potencial médio e o log da concentração de K^+ do processo II para os três sistemas NCeCuNP6:4, NCeCuNPF e NCeCuNPA, apresentou uma relação linear com inclinação 68,76; 55,98 e 38,99 mV por decada de concentração, respectivamente, indicando um processo quase nerstiano (52).

Figura 30 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: A) NCeCuNP6:4, B) NCeCuNPF e C) NCeCuNPA em diferentes concentrações de KCl (v = 20 mV s^{-1}).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 31 - Potencial médio da pasta de grafite modificada com: A) NCeCuNP6:4, B) NCeCuNPF e C) NCeCuNPA em função do log das concentrações de KCl (20 mV s^{-1})

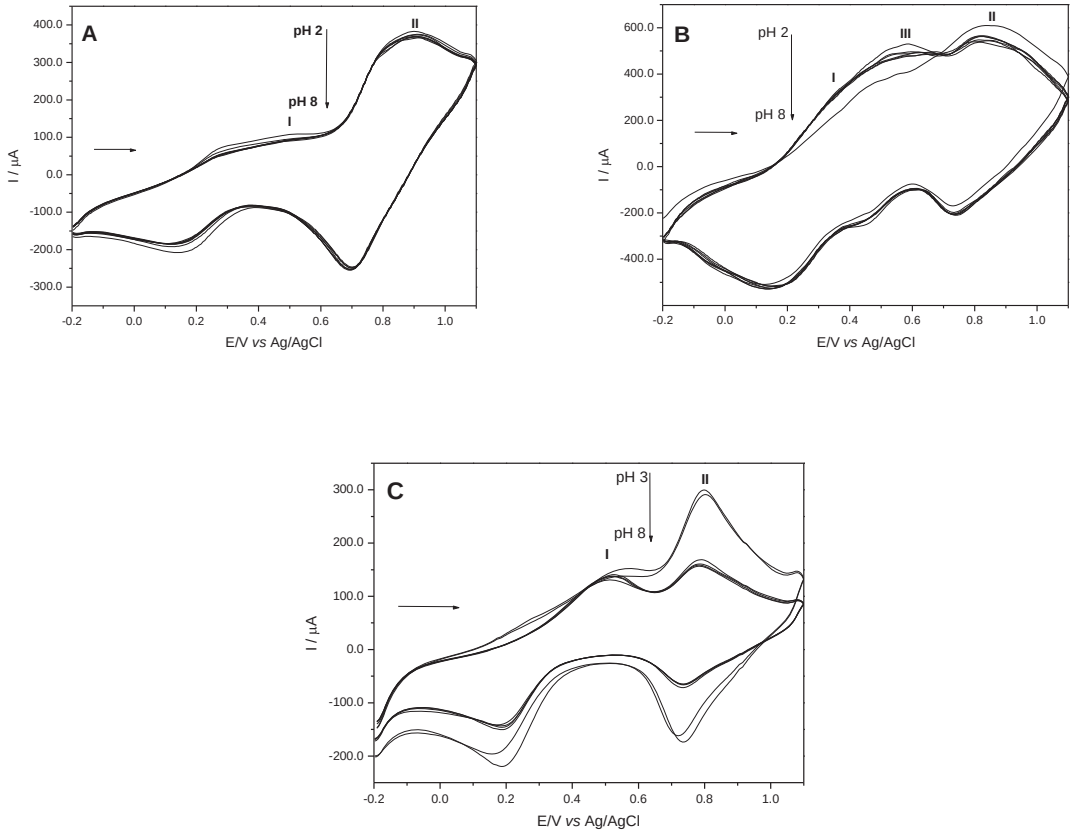


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.4.3.4 Estudo sobre a influência do pH das Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Cobre preparadas em presença de Cério

O estudo da variação da concentração hidrogeniônica (pH 2,0 a 8,0) foi verificada através da Figura 32, observou-se que os $E^{\theta'}$ e a intensidade de corrente dos eletrodos de pasta de grafite modificado com NCeCuNP6:4 e NCeCuNPF não foram afetados de forma pronunciada, visto que ambos permaneceram quase constante. Porém para NCeCuNPA, embora o $E^{\theta'}$ não tenha sido afetado, a intensidade de corrente foi abruptamente diminuida quando o pH aumenta de 4,0 para 5,0.

Figura 32 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: A) NCeCuNP6:4, B) NCeCuNPF e C) NCeCuNPA em diferentes concentrações hidrogeniônicas. (v =20 mV s-1, KCl, 1,0 mol L^{-1})

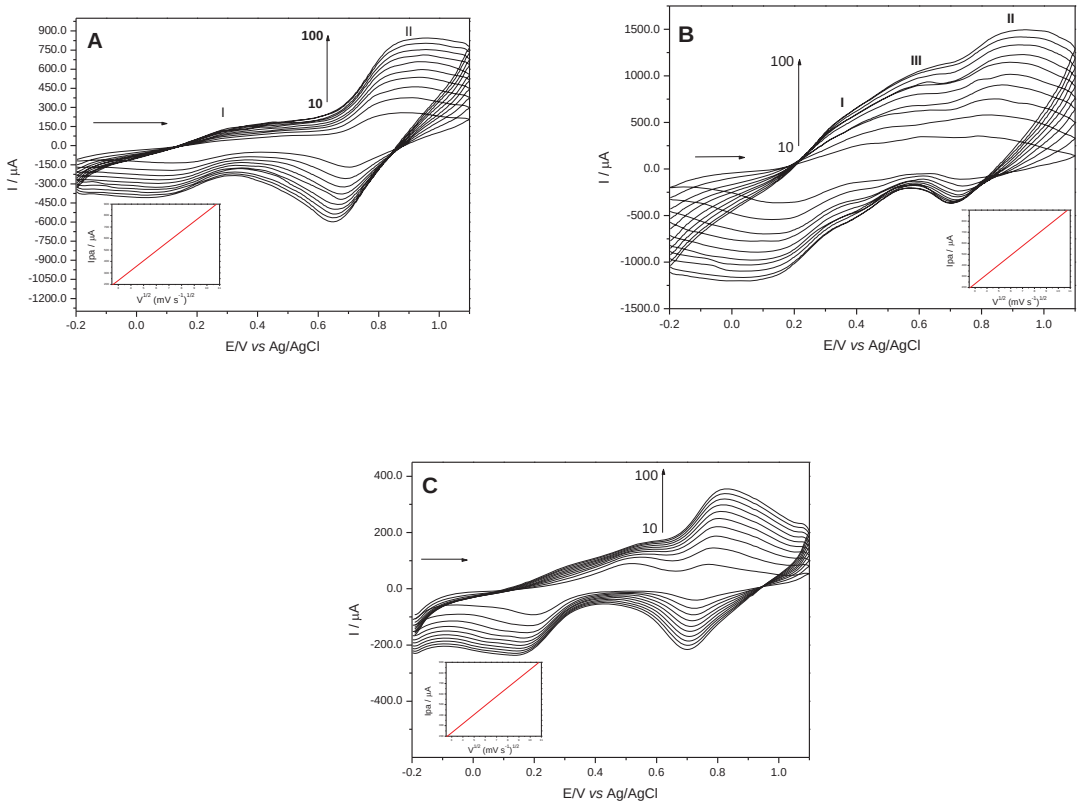


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.4.3.5 Estudo sobre a influência da velocidade de varredura das Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Cobre preparadas em presença de Cério

Os Voltamogramas Cíclicos da pasta de grafite modificada com NCeCuNP6:4, NCeCuNPF e NCeCuNPA, em diferentes velocidades de varreduras, verificados na Figura 33, evidencia uma dependência linear entre a corrente do pico anódico II com a raiz quadrada velocidade de varredura, o que caracteriza um processo difusional (52).

Figura 33 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com: A) NCeCuNP6:4, B) NCeCuNPF e C) NCeCuNPA em diferentes velocidades de varredura 10 – 100 mV.s^{-1} (KCl, 1,0 Mol L^{-1}). Gráfico inserido: Dependência da intensidade de corrente do pico anódico com a raiz quadrada da velocidade de varredura.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.4.4 Aplicações Eletroanalíticas das nanopartículas

Todos os materiais preparados foram testados na eletroxidação de diferentes substâncias orgânicas, como Dipirona, Hidrazina, L–Cisteína, L–Cistina, N-Acetilcisteína, Vitamina B6, Ácido Ascórbico, Ácido Cítrico, Nitrito, Procaína, Sulfito, etc.

As substâncias a serem analisadas foram preparadas em meio aquoso e com a concentração de 0,1 mol L^{-1}, sendo que as mesmas foram preparadas previamente aos estudos de eletroxidação.

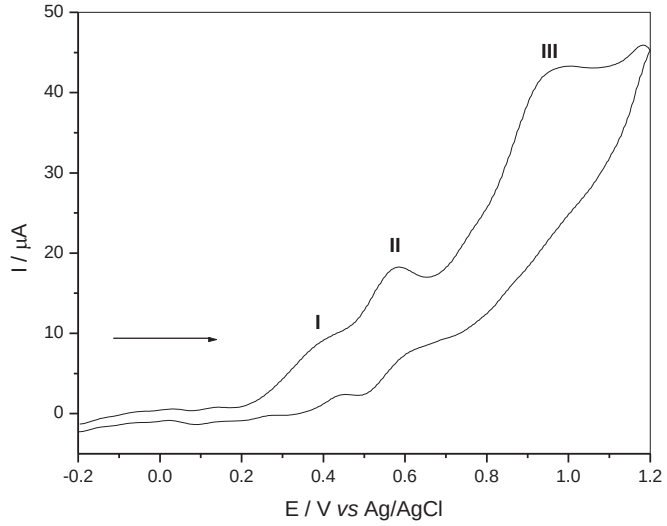
Os estudos de eletrocatálise foram realizados adicionando sucessivamente diferentes alíquotas de concentrações conhecidas, consequentemente, com a interação entre a espécie modificadora contida no eletrodo e o analito, tem-se um aumento na intensidade de corrente.

Neste trabalho nós vamos apresentar resultados sobre a sensibilidade de Dipirona pelo sistema NNiNP6:4 e a eletroxidação de Sulfito pelos sistemas NCuNPF e NCuNP6:4, além da eletroxidação de L-cisteína para os sistemas NCeCuNP6:4, NCeCuNPF e NCeCuNPA.

4.4.4.1 Estudo de sensibilidade de Dipirona pelo sistema NNiNP6:4

O comportamento eletroquímico do eletrodo de pasta de grafite modificado com NNiNP6:4 na presença de Dipirona foi investigado no eletrólito suporte escolhido NaCl 1,0 mol L^{-1} a pH 7,0. Primeiramente, verificou-se o comportamento do eletrodo de pasta de grafite não modificada na presença de $8{,}0\times10^{-4}$ mol L^{-1} de Dipirona (Figura 34) sendo observada a presença de 3 processos irreversíveis em 0,38 V (I); 0,56 V (II) e 0,96 V (III) *vs* Ag/AgCl relacionado ao processo de oxidação da Dipirona (67), onde o primeiro pico é relacionado ao processo de oxidação do grupo metilamino-N-metanosulfonato presente na Dipirona Sódica. O mecanismo de reação da Dipirona não é encontrado em revisões e artigos, portanto, sugere-se o mesmo processo de oxidação ocorrido no composto aminoantipirina, pois sua estrutura é similar, diferenciando-se apenas pelos grupos substituintes: metilamino-N-metanosulfonato para a Dipirona e Amino (NH_2) para Aminoantipirina (68).

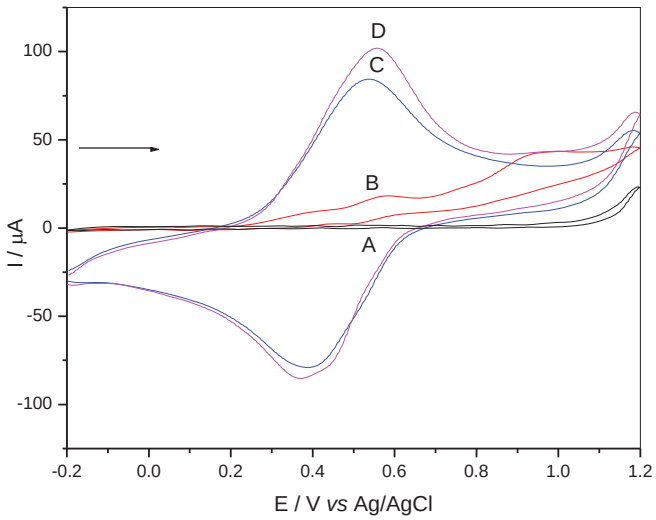
Figura 34 - Voltamograma cíclico para dipirona 8,0 $\times 10^{-4}$ mol L^{-1} utilizando um eletrodo de pasta de grafite. (v = 20 mV s^{-1}; NaCl 1,0 mol L^{-1}, pH 7,0).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

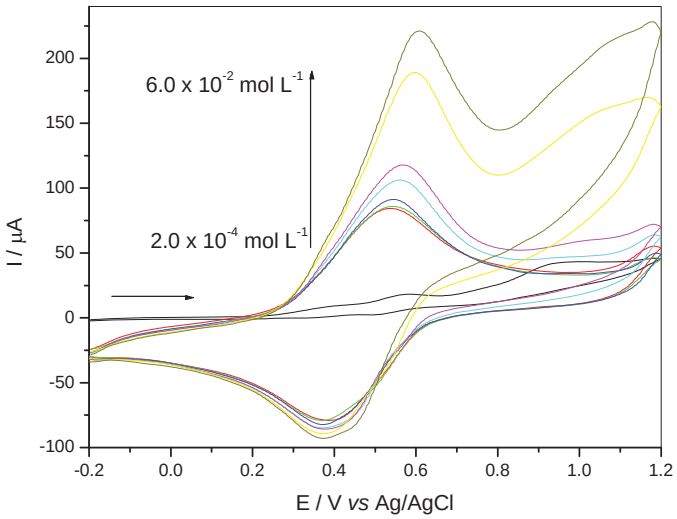
A Figura 35 ilustra o comportamento voltamétrico da pasta de grafite modificada com NNiNP6:4 na presença de 1,0x10^{-3} mol L^{-1} de Dipirona, observando-se um aumento na intensidade de corrente para o Epc com a adição de Dipirona. Conforme ilustra a Figura 36, a intensidade de corrente do pico anódico aumenta com as adições de Dipirona sugerindo, dessa forma, a participação do NNiNP6:4 no processo de oxidação da Dipirona.

Figura 35 - Voltamogramas cíclicos de: A) eletrodo de pasta de grafite, B) eletrodo de pasta de grafite em $6{,}0\times10^{-3}$ mol L^{-1} Dipirona, C) eletrodo de pasta de grafite modificada com NNiNP6:4 e D) pasta de grafite modificada com NNiNP6:4 e $6{,}0\times10^{-3}$ mol L^{-1} Dipirona. (1,0 mol L^{-1}, NaCl ; v = 20 mV s^{-1}).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

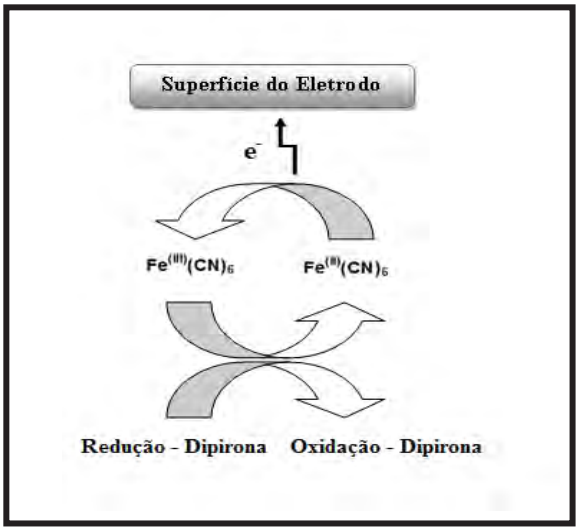
Figura 36 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com NNiNP6:4 na presença diferentes concentrações de Dipirona ($2{,}0x10^{-4}$ a $6{,}0x10^{-3}$ mol L^{-1}); (NaCl 1,0 mol L^{-1}, v = 20 mV s^{-1}).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A participação do NNiNP6:4 no processo de oxidação da Dipirona pode ser explicada da seguinte forma: no processo eletroquímico de oxidação do $Fe^{(II)}(CN)_5NO$ ocorrido na superfície do eletrodo, um elétron é liberado formando o $Fe^{(III)}(CN)_5NO$. O $Fe^{(III)}$ produzido na varredura anódica quimicamente participa do processo de oxidação do grupo metanosulfonato presente na dipirona (28) conforme mostra o esquema apresentado na Figura 37, para o sistema $[Fe^{II/III}(CN)_6]^{-4/-3}$.

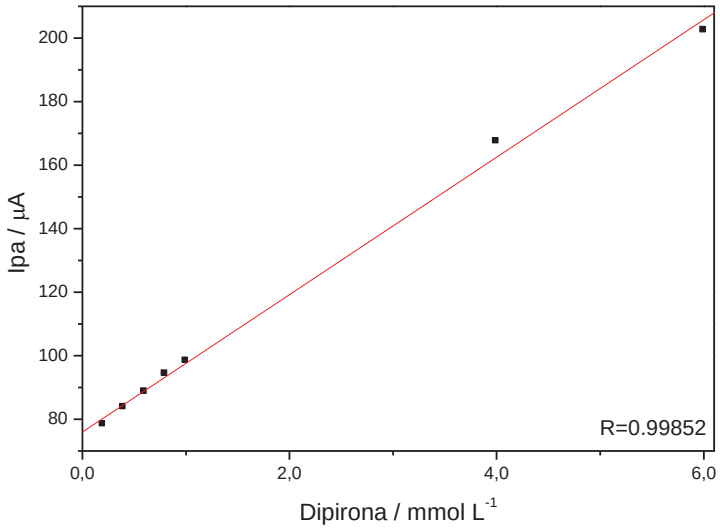
Figura 37 - Esquema do mecanismo proposto para o eletrodo de pasta de grafite modificado com NNiNP6:4 para a determinação de Dipirona.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 38 ilustra a curva analítica da corrente de pico anódica em função da concentração de Dipirona para o NNiNP6:4, em que o eletrodo modificado apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $2{,}0x10^{-4}$ mol L^{-1} a $6{,}0x10^{-3}$ mol L^{-1}, tendo uma equação correspondente Y(μA) = $7{,}597x10^{-5}$ + 0,0216 [Dipirona] com um coeficiente de correlação r = 0,998 e desvio padrão relativo ±2% (n=3). O método apresentou um limite de detecção de $4{,}01x10^{-4}$ mol L^{-1} e sensibilidade amperométrica de 21,63 A/ mol L^{-1} para Dipirona.

Figura 38 - Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de dipirona empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com NNiNP6:4 (NaCl, 1,0 mol L^{-1}, v = 20 mV s^{-1}).

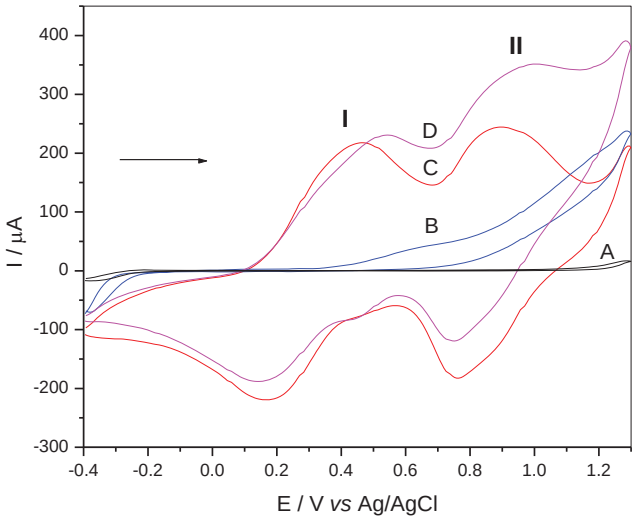


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.4.4.2 Estudo de eletroxidação de Sulfito pelo sistema NCuNPF

A eletrocatálise do eletrodo de pasta de grafite modificado com NCUNPF para a eletroxidação de Sulfito em 1,0 mol L^{-1} KCl está ilustrada na Figura 39, cujo eletrodo de pasta de grafite não apresenta qualquer eletroatividade na escala de potencial entre -0,4 e 1,1 V na ausência e presença de sulfito (curva A e B, respectivamente). Após a adição de sulfito observou-se um aumento na intensidade de corrente do pico anódico (curva D) quando comparado com o eletrodo de pasta de grafite modificado com NCuNPF (curva C).

Figura 39 - Voltamogramas cíclicos de: A) eletrodo de pasta de grafite, B) eletrodo de pasta de grafite em $1{,}0\times10^{-3}$ mol L^{-1} Sulfito, C) eletrodo de pasta de grafite modificada com NCuNPF e D) pasta de grafite modificada com NCuNPF e $3{,}0\times10^{-2}$ mol L^{-1} Sulfito. (1,0 mol L^{-1}, KCl ; v = 20 mV s^{-1}).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A oxidação eletrocatalítica de SO_3^{2-} ocorre como ilustrado pelas equações [7] e [8]: Fe^{3+} produzidos durante a varredura anódica, tende quimicamente a oxidar a molécula SO_4^{2-} quando é reduzido para Fe^{2+}, que é eletroquimicamente oxidado novamente para Fe^{3+}. Assim SO_3^{2-} é oxidado na superfície do eletrodo, e este processo ocorre no potencial de 0,86 V.

O processo de oxidação não ocorre neste potencial quando se emprega eletrodo de carbono vítreo ou mesmo o eletrodo de pasta de grafite não modificado. O potencial de pico não é afetado pela concentração de SO_3^{2-} e a corrente catalítica também é linear com a raiz quadrada da velocidade de varredura.

$$\mathbf{K_2Cu^{(I)}\,[Fe^{(II)}(CN)_5NO] \rightleftharpoons Cu^{(II)}[Fe^{(III)}(CN)_5NO] + 2K^+ + 2e^-} \qquad \mathbf{[7]}$$

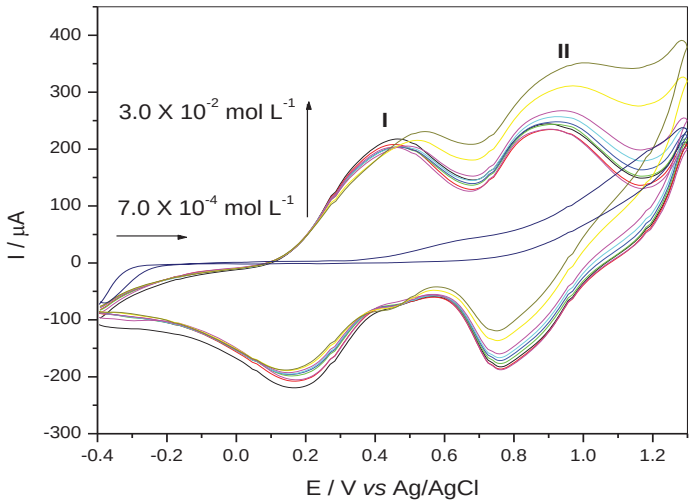
$$\mathbf{Cu^{(II)}\,[Fe^{(III)}(CN)_5NO] + SO_3^{2-} + 2K^+ + H_2O \rightleftharpoons K_2Cu^{(I)}[Fe^{(II)}(CN)_5NO] + SO_4^{2-} + 2H^+} \qquad \mathbf{[8]}$$

onde SO_3^{2-} = sulfito e SO_4^{2-} = sulfato.

Desta forma sulfito é oxidado na superfície eletródica, sendo que este processo ocorre tanto no pico I como no pico II. O processo de oxidação não é verificado quando se emprega eletrodo de pasta de grafite sem o modificador, conforme ilustra a Figura 39 (A e B).

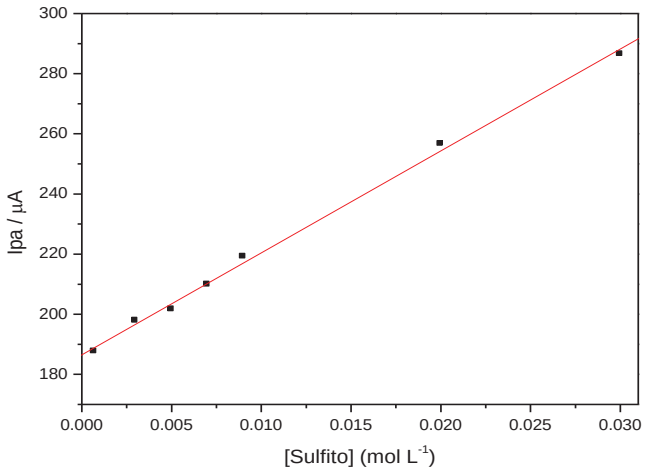
A Figura 40 ilustra o comportamento voltamétrico da NCuNPF em varias concentrações de sulfito. A curva analítica da corrente anódica em função da concentração de sulfito para o NCuNPF está ilustrada na Figura 41, em que o eletrodo modificado apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $7{,}0x10^{-4}$ mol L^{-1} a $3{,}0x10^{-2}$ mol L^{-1} (r = 0,998) e desvio padrão relativo ±3% (n=3) para a determinação da sulfito. O limite de detecção foi de $1{,}76x10^{-3}$ mol L^{-1} e sensibilidade amperométrica de 3,38 mA/ mol L^{-1}.

Figura 40 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com NCuNPF na presença diferentes concentrações de sulfito ($7{,}0\times10^{-4}$ a $3{,}0\times10^{-2}$ mol L^{-1}); (KCl 1,0 mol L^{-1}, pH 7,0; v = 20 mV s^{-1})



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 41 - Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de sulfito empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com NCuNPF (KCl 1,0 mol L^{-1}, pH 7,0; v = 20 mV s^{-1}).

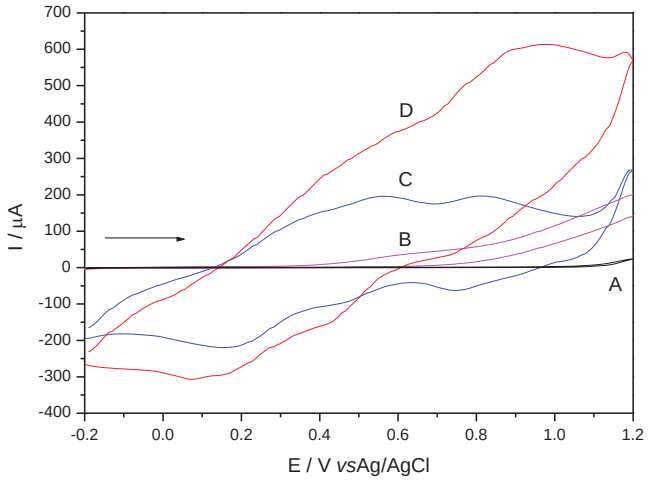


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.4.4.3 Estudo de eletroxidação de Sulfito pelo sistema NCuNP6:4

O comportamento eletroquímico do eletrodo de pasta de grafite modificado com NCuNP6:4 na presença de Sulfito foi investigado no eletrólito suporte escolhido (KCl 1,0 mol L^{-1} a pH 7,0). A Figura 42 ilustra o comportamento voltamétrico da pasta de grafite (curva A), da pasta de grafite modificada com NCuNP6:4 (curva B), da pasta de grafite na presença de 1,0× 10^{-3} mol L^{-1} sulfito (curva C) e pasta de grafite modificada com NCuNP6:4 na presença de 4,0×10^{-2} mol L^{-1} sulfito (curva D), onde pode-se observar um aumento na intensidade de corrente anódica para o pico II com o aumento da concentração do analito.

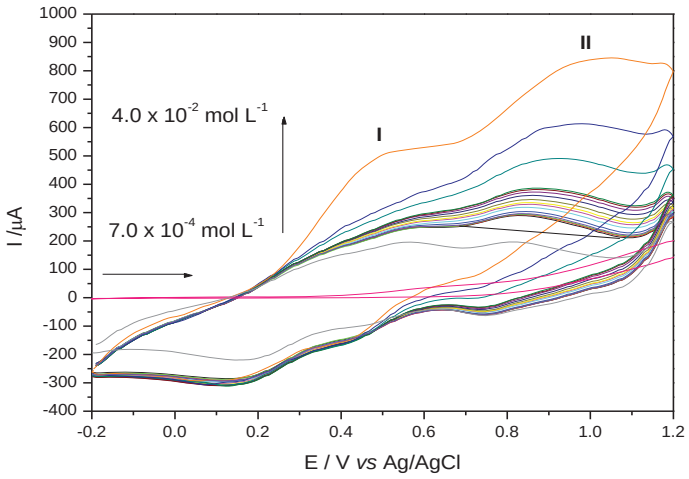
Figura 42 - Voltamogramas cíclicos de: A) eletrodo de pasta de grafite, B) eletrodo de pasta de grafite em $1,0\times10^{-3}$ mol L^{-1} Dipirona, C) eletrodo de pasta de grafite modificada com NCuNP6:4 e D) pasta de grafite modificada com NCuNP6:4 e $4,0\times10^{-2}$ mol L^{-1} Sulfito. (1,0 mol L^{-1}, KCl ; v = 20 mV s^{-1}).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

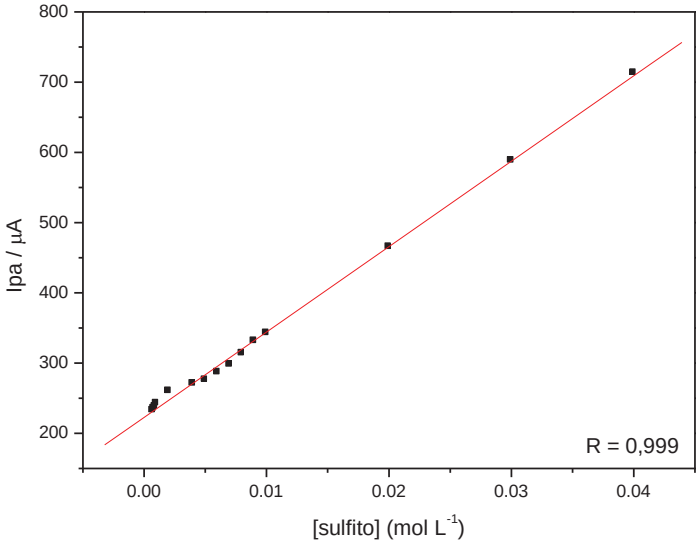
A Figura 43 ilustra o comportamento voltamétrico da NCuNP6:4 em varias concentrações de sulfito. A curva analítica da corrente anódica em função da concentração de sulfito para o NCuNP6:4 está ilustrada pela Figura 44, onde o eletrodo modificado apresentou uma resposta linear de $7,0x10^{-4}$ mol L^{-1} a $4,0x10^{-2}$ mol L^{-1} (r = 0,999) e desvio padrão relativo ±2% (n=3)para a determinação da sulfito. O limite de detecção foi de $1,61x10^{-3}$ mol L^{-1} e a sensibilidade amperométrica de 12,15 mA/ mol L^{-1}.

Figura 43 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com NCuNP6:4 na presença diferentes concentrações de sulfito ($7{,}0\times10^{-4}$ a $4{,}0\times10^{-2}$ mol L^{-1}); (KCl 1,0 mol L^{-1}, pH 7,0; v = 20 mV s^{-1})



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 44 - Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de sulfito empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com NCuNP6:4 (KCl 1,0 mol L^{-1}, pH 7,0; v = 20 mV s^{-1}).

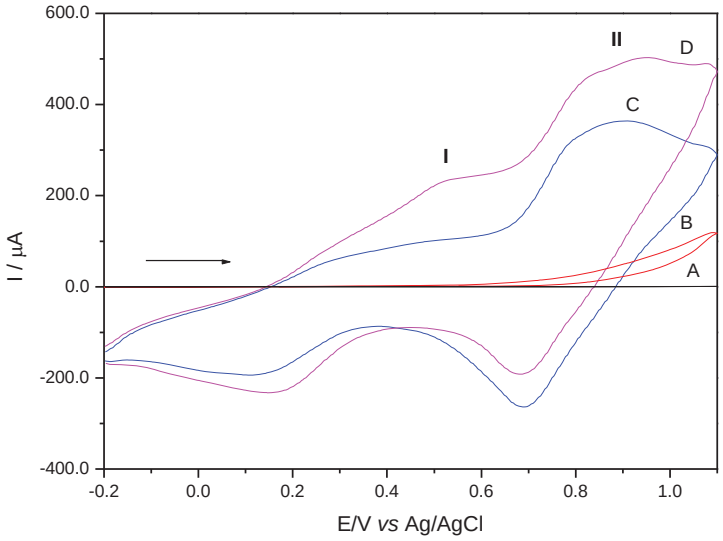


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.4.4.4 Estudo de eletroxidação de L-cisteína pelo sistema NCeCuNP6:4

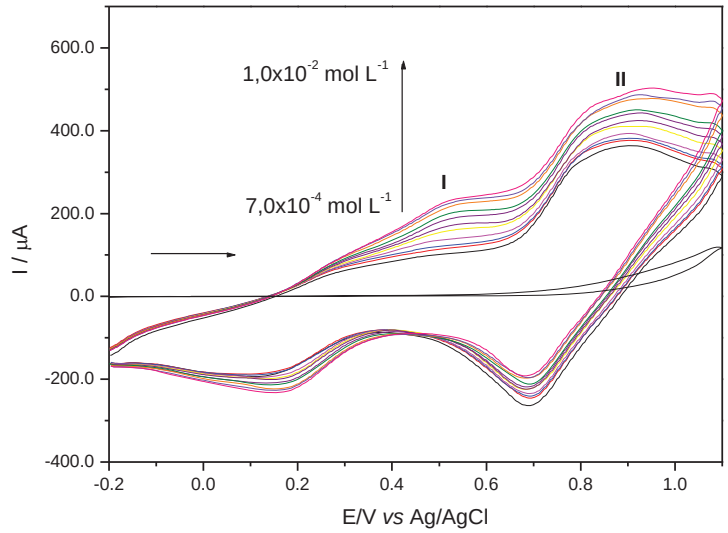
O comportamento eletroquímico do eletrodo de pasta de grafite modificada com NCeCuNP6:4 para a eletroxidação da L-cisteína em 1,0 mol L^{-1} KCl está ilustrado pela Figura 45. O eletrodo de pasta de grafite em solução de KCl 1,0 mol L^{-1} não apresentou par redox na janela de potencial estudado (-0,2 a 1,1V) tanto na ausência (curva A) quanto na presença de 1,0x0^{-2} mol L^{-1} de L-cisteína (curva B). A intensidade de corrente anódica do voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificado com o NCeCuNP6:4 KCl 1,0 mol L^{-1} (curva C) aumenta quando adiciona-se 1,0x10^{-2} mol L^{-1} de cisteína (curva D) sugerindo que o NCeCuNP6:4 atua como um mediador de elétrons na determinação de L-cisteína.

Figura 45 - Voltamogramas cíclicos de: A) eletrodo de pasta de grafite; B) eletrodo de pasta de grafite em 1,0×10^{-2} mol L^{-1} L-cisteína C) eletrodo de pasta de grafite modificada com NCeCuNP6:4 e D) pasta de grafite modificada com NCeCuNP6:4 e 1,0×10^{-2} mol L^{-1} L-cisteína. (1,0 mol L^{-1}, KCl ; v = 20 mV s^{-1}).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 46 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com NCeCuNP6:4 na presença diferentes concentrações de L-cisteína ($7{,}0x10^{-4}$ a $1{,}0x10^{-2}$ mol L^{-1}); (KCl, 1,0 mol L^{-1}, v = 20 mV s^{-1}).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Este aumento da intensidade da corrente anódica ocorre devido a oxidação eletrocatalítica do analito (L-cisteína) pelo mediador NCeCuNP6:4. O Fe^{3+} produzido durante a varredura anódica oxida quimicamente a L-cisteína, enquanto este é reduzido a Fe^{2+}, que por sua vez é eletroquimicamente oxidado a Fe^{3+}.

Logo, tendo em vista a oxidação da L-cisteína na superficie do eletrodo de pasta de grafite modificado com NCeCuNP6:4, pode ser descrita pelas seguintes Equações [9] e [10] :

$$\mathbf{K_2Cu^{(I)}\,[Fe^{(II)}(CN)_5NO] \rightleftharpoons Cu^{(II)}[Fe^{(III)}(CN)_5NO] + 2K^+ + 2e^-} \qquad \mathbf{[9]}$$

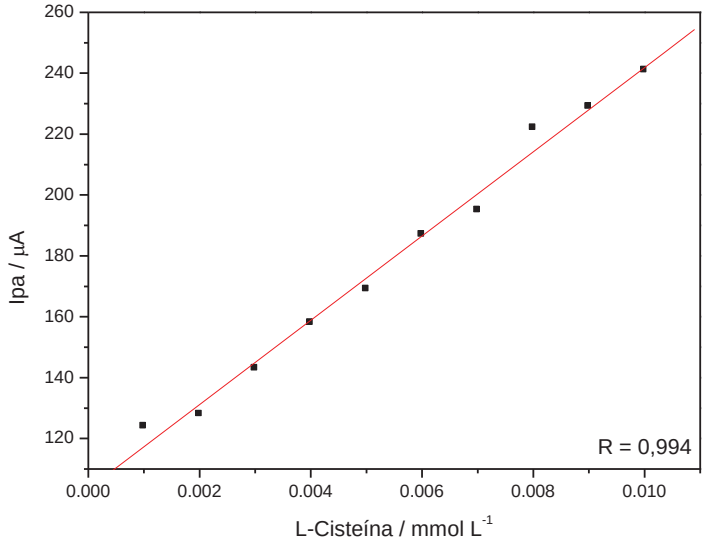
$$\mathbf{Cu^{(II)}\,[Fe^{(III)}(CN)_5NO] + 2CySH + 2K^+ \rightleftharpoons K_2Cu^{(I)}[Fe^{(II)}(CN)_5NO] + CySSCy + 2H^+} \qquad \mathbf{[10]}$$

onde CySH = L-cisteína e CySSCy = cistina.

Desta forma L-cisteína é oxidada na superfície eletródica, sendo que este processo ocorre tanto no pico I quanto no pico II. O processo de oxidação não é verificado quando se emprega o eletrodo de pasta de grafite sem o modificador, conforme ilustra na Figura 45 (A e B).

A Figura 47 ilustra a curva analítica da corrente anódica em função da concentração de L-cisteína para o NCeCuNP6:4 onde o eletrodo modificado apresentou uma resposta linear de $7{,}0x10^{-4}$ mol L^{-1} a $1{,}0x10^{-2}$ mol L^{-1}, tendo uma equação correspondente Y(μA) = 103,466 + 13842,424 [L-cisteína] com um coeficiente de correlação r = 0,994 e desvio padrão relativo ±2% (n=3). O método apresentou um limite de detecção de $9{,}823x10^{-4}$ mol L^{-1} e sensibilidade amperométrica de 13,84 mA/ mol L^{-1} para L-cisteína.

Figura 47 - Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de L-cisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com NCeCuNP6:4 (KCl, 1,0 mol L^{-1}, v = 20 mV s^{-1}).

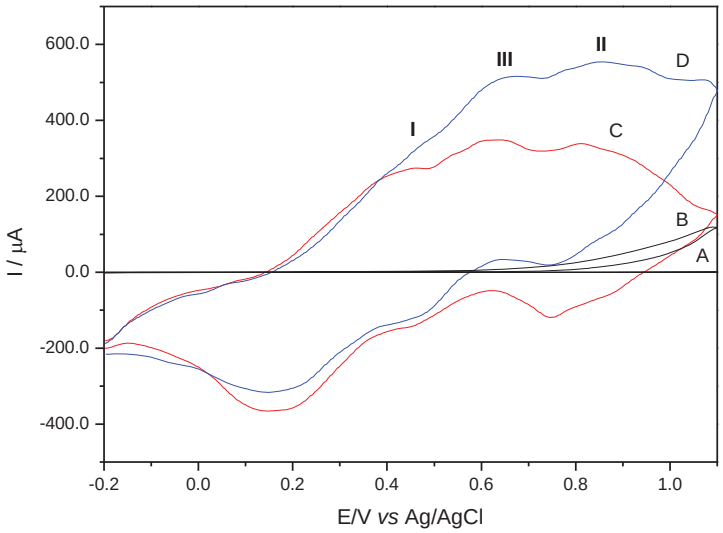


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.4.4.5 Estudo sobre a eletroxidação de L-cisteína pelo sistema NCeCuNPF

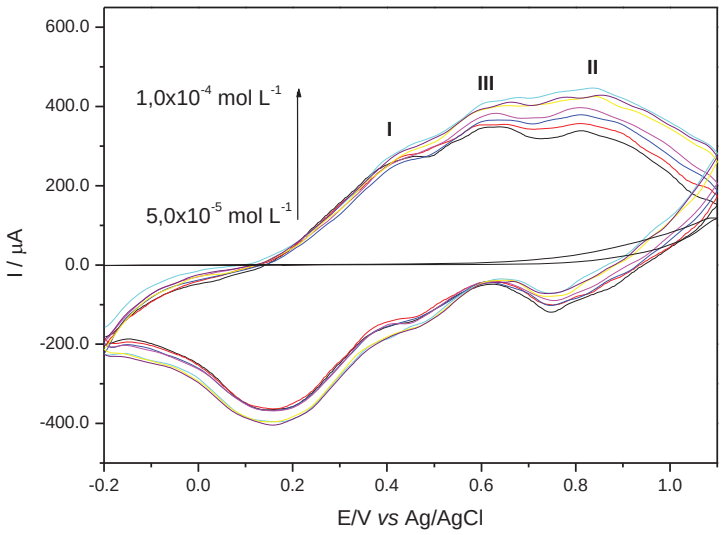
A Figura 48 ilustra o comportamento voltamétrico da pasta de grafite (curva A), da pasta de grafite na presença de $1x10^{-4}$ mol L^{-1} L-cisteína (curva B), da pasta de grafite modificada com NCeCuNPF (curva C), e pasta de grafite modificada com NCeCuNPF na presença de $1x10^{-4}$ mol L^{-1} L-cisteína (curva D). Foi observado um aumento na intensidade de corrente para o pico de maior potencial com a adição de L-cisteína. Conforme ilustra a Figura 49, a intensidade de corrente do pico II aumenta com as adições de dipirona, sugerindo dessa forma, a participação do NCeCuNPF no processo de oxidação da L-cisteína.

Figura 48 - Voltamogramas cíclicos de: A) eletrodo de pasta de grafite; B) eletrodo de pasta de grafite em $1{,}0\times10^{-4}$ mol L^{-1} L-cisteína C) eletrodo de pasta de grafite modificada com NCeCuNPF e D) pasta de grafite modificada com NCeCuNPF e $1{,}0\times10^{-4}$ mol L^{-1} L-cisteína. (1,0 mol L^{-1}, KCl ; v = 20 mV s^{-1}).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

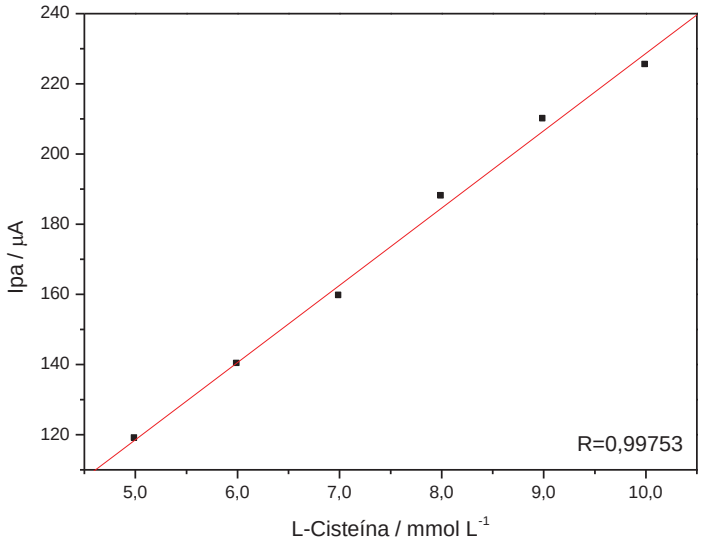
Figura 49 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com NCeCuNPF na presença diferentes concentrações de L-cisteína ($5,0x10^{-5}$ a $1,0x10^{-4}$ mol L^{-1}); (KCl, 1,0 mol L^{-1}, v = 20 mV s^{-1}).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 50 ilustra a curva analítica da corrente anódica em função da concentração de L-cisteína para o NCeCuNPF onde o eletrodo modificado apresentou uma resposta linear de $5,0x10^{-5}$ mol L^{-1} a $1,0x10^{-4}$ mol L^{-1}, tendo uma equação correspondente Y(µA) = 8,517 + $2,200x10^{6}$ [L-cisteína] com um coeficiente de correlação r = 0,997 e desvio padrão relativo ±3% (n=3). O método apresentou um limite de detecção de $4,41x10^{-6}$ mol L^{-1} e sensibilidade amperométrica de $22,009x10^{-8}$ A/ mol L^{-1} para L-cisteína.

Figura 50 - Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de L-cisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com NCeCuNPF (KCl, 1,0 mol L^{-1}, v = 20 mV s^{-1}).

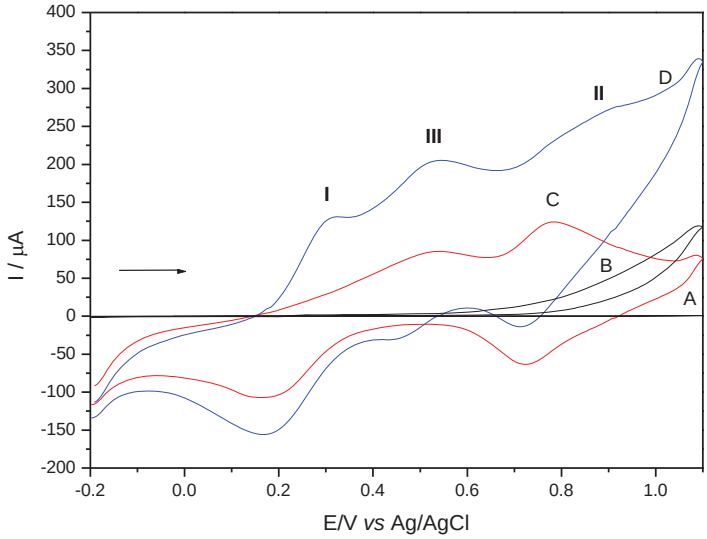


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.4.4.6 Estudo sobre a eletroxidação de L-cisteína pelo sistema NCeCuNPA

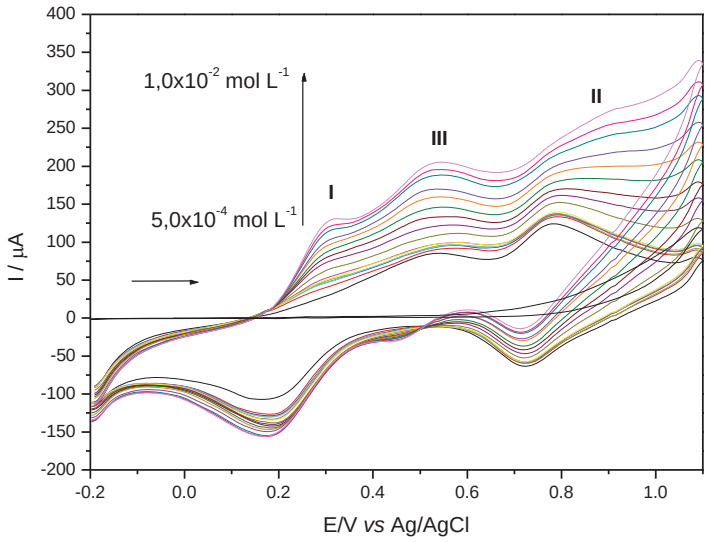
A Figura 51 ilustra o comportamento voltamétrico da pasta de grafite (curva A), da pasta de grafite na presença de 1,0x10^{-2} mol L^{-1} L-cisteína (curva B), da pasta de grafite modificada com NCeCuNPA (curva C), e pasta de grafite modificada com NCeCuNPA na presença de 1,0x10^{-2} mol L^{-1} L-cisteína (curva D), sendo observado um aumento na intensidade de corrente para o pico de maior potencial com a adição de L-cisteína. Conforme ilustra a Figura 52, a intensidade de corrente do pico II aumenta com as adições de L-cisteína sugerindo, dessa forma, a participação do NCeCuNPA no processo de oxidação da L-cisteína.

Figura 51 - Voltamogramas cíclicos de: A) eletrodo de pasta de grafite; B) eletrodo de pasta de grafite em $1{,}0\times10^{-2}$ mol L^{-1} L-cisteína C) eletrodo de pasta de grafite modificada com NCeCuNPA e D) pasta de grafite modificada com NCeCuNPA e $1{,}0\times10^{-2}$ mol L^{-1} L-cisteína. (1,0 mol L^{-1}, KCl ; v = 20 mV s^{-1}).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

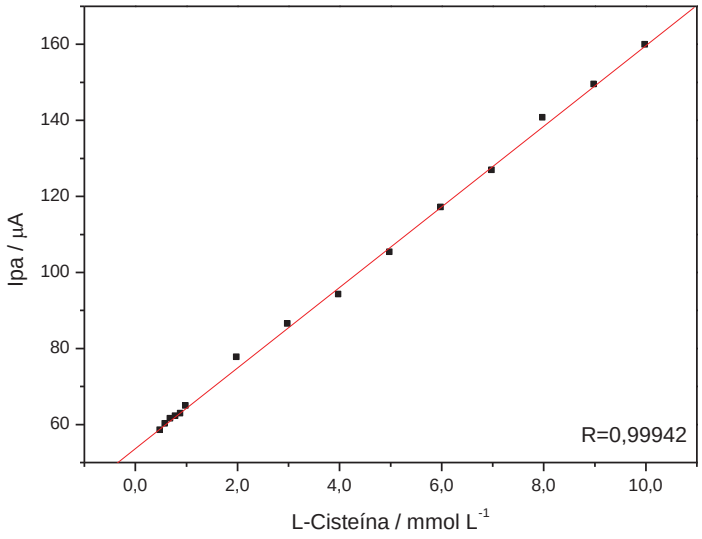
Figura 52 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com NCeCuNPA na presença diferentes concentrações de L-cisteína ($5{,}0\text{x}10^{-4}$ a $1{,}0\text{x}10^{-2}$ mol L^{-1}); (KCl, 1,0 mol L^{-1}, v = 20 mV s^{-1}).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 53 ilustra a curva analítica da corrente de pico anódica em função da concentração de L-cisteína para o NCeCuNPA, cujo eletrodo modificado apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $5{,}0x10^{-4}$ mol L^{-1} a $1{,}0x10^{-2}$ mol L^{-1}, tendo uma equação correspondente Y(μA) = 53,647 + 10599,335 [L-cisteína] com um coeficiente de correlação r = 0,999 e desvio padrão relativo ±2% (n=3). O método apresentou um limite de detecção de $3{,}58x10^{-4}$ mol L^{-1} e sensibilidade amperométrica de $10{,}59x10^{-6}$ A/ mol L^{-1} para L-cisteína.

Figura 53 - Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de L-cisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com NCeCuNPA (KCl, 1,0 mol L^{-1}, v = 20 mV s^{-1}).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Tabela 16 mostra os principais parâmetros de eletroxidação da L-cisteína para as nanopartículas de pentacianonitrosilferrato de cobre preparadas em presença de cério para os três meios. Foi possível observar que o sistema NCeCuNPF foi o que apresentou o mais baixo limite de detecção e sensibilidade amperométrica para L-cisteína.

Tabela 16 - Principais dados do estudo de eletroxidação da L-cisteína para Nanopartículas de Pentacianonitrosilferrato de Cobre preparadas em presença de Cério (NCeCuNP).

NCeCuNP	Limite de Detecção (mol L^{-1})	Sensibilidade Amperométrica (A/ mol L^{-1})	R
Aquoso	$3,58x10^{-4}$	$10,59x10^{-6}$	0,999
Formamida	$4,41x10^{-6}$	$22,009x10^{-8}$	0,997
Formamida/Água (6:4)	$9,823x10^{-4}$	$12,99x10^{-6}$	0,994

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

5 CONCLUSÕES

As sínteses das nanopartículas de pentaciano metais de transição (Ni^{2+}, Cu^{2+}, $Ce^{3+}Cu^{2+}$) foram realizadas com sucesso. Os estudos de FTIR, DRX e UV-Vis confirmam formação das nanopartículas.

As nanopartículas também foram caracterizadas pela técnica de voltametria cíclica. Os eletrodos de pasta de grafite modificados com as nanopartículas supracitadas apresentaram uma boa estabilidade eletroquímica e uma excelente reprodutibilidade. Os eletrodos modificados com NNiNPA, NNiNPF e NCuNPA não apresentaram sensibilidade considerável para a construção da curva analítica e nem oxidação eletrocatalítica com os fármacos estudados. Já os eletrodos modificados com NNiNP6:4, NCuNP6:4, NCuNPF, NCeCuNPA, NCeCuNP6:4 e NCeCuNPF foram sensíveis à concentrações de substâncias de interesse biológico, tais como, dipirona sódia, sulfito e L-cisteína.

O sistema NNiNP6:4 apresentou sensibilidade para dipirona, obtendo um limite de detecção (LD) de $4{,}01 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} , sensibilidade amperométrica de 21,63 A/mol L^{-1} (r = 0,998), para os sistemas NCuNPF e NCuNP6:4 houve sensibilidade de sulfito, onde apresentou LD = $1{,}76 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}, sensibilidade amperométrica 3,38 A/mol L^{-1} (r = 0,998) e LD = $1{,}01 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}, sensibilidade amperométrica 10,86 mA/mol L^{-1} (r = 0,999) para os sistemas NCuNPF e NCuNP6:4, respectivamente.

Para o eletrodo modificado com NCeCuNP6:4, NCeCuNPF e NCeCuNPA foram sensíveis à concentrações de L-cisteína, onde apresentaram LD = $1{,}02 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}, sensibilidade amperométrica 12,81 mA/mol L^{-1} (r = 0,994), LD = $4{,}41 \times 10^{-6}$ mol L^{-1}, sensibilidade amperométrica $22{,}009 \times 10^{-8}$ A/mol L^{-1} (r = 0,997) e LD = $3{,}58 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}, sensibilidade amperométrica $10{,}59 \times 10^{-6}$ A/mol L^{-1} (r = 0,999) para os sistemas NCeCuNP6:4, NCeCuNPF e NCeCuNPA, respectivamente.

O uso dos eletrodos modificados com as nanopartículas de pentaciano metais de transição se tornam vantajosos pois dispensam qualquer etapa de pré-tratamento da amostra além de serem de fácil confecção, permitindo que suas superfícies sejam rapidamente renovadas diminuindo, dessa forma, o tempo gasto na realização das medidas analíticas

REFERÊNCIAS

1 GRANQVIST, C. G. et al. Far-infrared absorption in ultrafine al particles. **Physical Review Letters,** Ithaca, v. 37, n. 10 , p. 625-629, 1976.

2 HAYASHI, C.; UYEDA, R.; TASAKI, A. **Ultra-fine particles**: exploratory science and technology. United States of America: Noyes Publicações, 1997.

3 WHITESIDES, G. M.; MATHIAS, J. P.; SETO, C. T. Molecular self-assembly and nanochemistry: a chemical strategy for the synthesis of nanostructures. **Science**, Cambridge, v. 254, n. 5036 , p. 1312-1319, 1991.

4 CRISTINA, B.; PACHECO, I.; ROBBIE, K. Nanomateriais e nanopartículas: fontes e toxicity. **Biointerphases**, Heidelberg, v. 2, n. 4 , p. MR17-MR172, 2007.

5 LINES, M.G. Nanomaterials for practical functional uses. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 449, n. 1/2, p. 242-245, 2008.

6 ONODA JÚNIOR, G. Y.; HENCH, L. L. **Ceramic processing before firing**. New York: Wiley & Sons, 1978. p. 820.

7 AKSAY, I. A.; LANGE, F. F.; DAVIS, B. I. Uniformity of Al_2O_3-ZrO_2 composites by colloidal filtration. **Journal of the American Ceramic Society**, Malden, v. 66, n. 10 , p. c190–c192, 1983.

8 FRANKS, G. V.; LANGE, F. F. Plastic-to-brittle transition of saturated, alumina powder compacts. **Journal of the American Ceramic Society**, Malden, v. 79, n. 12, p. 3161-3168, 1996.

9 BUFFET, Ph.; BOREL, J. P. Size effect on the melting temperature of gold nanoparticles. **Physical Review A – Atomic, Molecular and Optical Physics**, College Park, v. 13, n. 6 , p. 2287-2298, 1976.

10 GUBIN S. P. **Magnetic nanoparticles**. Hoboken: Wiley & Sons, 2009. p. 25-53.

11 MITCHNICK, M. A.; FAIRHURST, D.; PINNELL, S.R. Microfine zinc oxide (Z-Cotea) as a photostable UVA/UVB sunblock agent. **Journal of the American Academy of Dermatology** , Philadelphia, v. 40, n. 4 , p. 85-90, 1999.

12 AGAM, M. A.; GUO, Q. Electron beam modification of polymer nanospheres. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Valencia, v. 10, n. 7, p. 3615-3619, 2007.

13 NIE, M., SUN, K., MENG, D. D. Formation of metal nanoparticles by short-distance sputter deposition in a reactive ion etching chamber. **Journal of Applied Physics**, College Park, v. 106, n. 5, p. 054314.1-054314.5, 2009.

14 DADGOSTAR, N.; FERDOUS, S.; HENNEKE, D. Colloidal synthesis of copper nanoparticles in a two-phase liquid–liquid system. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 64, n. 1, p. 45-48, 2010.

15 ZHANG, X. et al. Preparation of Pt-Ru-Ni ternary nanoparticles by microemulsion and electrocatalytic activity for methanol oxidation. **Materials Research Bulletin**, Oxford, v. 42, n. 1153, p. 327-333, 2007.

16 LIU, W.L. et al. Synthesis and structure of bismuth titanate nanopowders prepared by metalorganic decomposition method. **Journal of Materials Science**, Secaucus, v. 40, n. 7, p. 1827-1829, 2005.

17 COUTO, G. G. **Nanopartículas de níquel**: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de grafite. 2006. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

18 ASTRUC, D. Transition-metal nanoparticles in catalysis: from historical background to the state-of-the art. Nanoparticles and Catalysis. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. p. 1-2.

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

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

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

22 CARMO, D. R. do; SILVA, R. M. da; STRADIOTTO, N. R. Electrochemical behaviour of copper nitroprusside generated in situ onto the graphite paste electrode surface, and its application in determination of n-acetylcysteine. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 23, n. 4, p. 457-470, 2005.

23 IHA, N. Y. M. **Reatividade de ligantes na química dos cianoferratos.** 1981. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1981.

24 MARCOLINO-JÚNIOR, L. H. et al. Flow injection amperometric determination of dipyrone in pharmaceutical formulations using a carbon paste electrode. **Il Farmaco**, Cambridge, v. 58, n. 10, p. 999-1004, 2003.

25 MUÑOZ, R. A. A.; MATOS, R. C.; ANGNES, L. Amperometric determination of dipyrone in pharmaceutical formulations with a flow cell containing gold electrodes from recordable compact discs. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, Hoboken, v. 90, n. 12, p. 1972-1977, 2001.

26 TEIXEIRA, M. F. S.; DADAMOS, T. R. L. An electrochemical sensor for dipyrone determination based nickel – salen film modified electrode. **Procedia Chemistry**, San Francisco, v. 1, n. 1, p. 297-300, 2009.

27 TEIXEIRA, M. F. S. et al. Determination of analgesics (dipyrone and acetaminophen) in pharmaceutical preparations by ciclic voltammetry at a copper (II) hexacyanoferrate (III) modified carbon paste electrode. **Current Analytical Chemistry**, Bussum, v. 5, n. 4, p. 303-310, 2009.

28 PEREIRA, A.V. et al. Determinação espectrofotométrica de dipirona em produtos farmacêuticos por injeção em fluxo pela geração de íons triiodeto. Quimica Nova, São Carlos, v. 25, n. 4, p.553-557, 2002.

29 LEE, J. Y. et al. Extending shelf-life of minimally processed apples with edible coatings and antibrowing agents. **Lebensmittel-Wissenschaft und- Technologie**, London, v. 36, s. n., p. 323-329, 2003.

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

31 ZHOU, H.; YANG, W.; SUN, C. Amperometric sulfite sensor based on multiwalled carbon nanotubes/ferrocene-branched chitosan composites. **Talanta**, Amsterdam, v. 77, n. 1, p. 366-371, 2008**.**

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

33 POURNAGHI-AZAR, M. H.; SABZI, R. E. Electrocatalytic oxidation of sulfite on a cobalt pentacyanonitrosylferrate film modified glassy carbon electrode. **Electroanalysis,** Weinheim, v. 16, n. 10, p. 860-865, 2004.

34 SIGMA-ALDRICH CORPORATION. **Sodium Sulfite**. St. Louis, 2012. Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com>. Acesso em: 12 jan. 2012.

35 MURGOLA, E. J. Cysteine. In: BRENNER, S.; MILLER, J. H. (Eds.). **Encyclopedia of Genetics.** San Diego: Academic Press, 2001. v. 1, p. 504-507, 2001.

36 ABBASPOUR, A.; GHAFFARINEJAD, A. Electrocatalytic oxidation of L-cysteine with a stable copper-cobalt hexacyanoferrate electrochemically modified carbon paste electrode. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 53, n. 22, p. 6643-6650, 2008.

37 DROGE, W. et al. Modulation of lymphocyte functions and immune-responses by cysteine and cysteine derivatives. **American Journal of Medicine**, Bridgewater, v. 91, n. 3, p. 140S-144S, 1991.

38 GOODMAN, M.T. et al. Case–control study of plasma folate, homocysteine, vitamin B-12, and cysteine as markers of cervical dysplasia. **Cancer**, Hoboken, v. 89, n. 2, p. 376-382, 2000.

39 LANG, C.A. et al. Blood glutathione decreases in chronic diseases. **Journal of Laboratory and Clinical Medicine**, Philadelphia, v. 135, n. 5, p. 402-405, 2000.

40 DROGE, W.; ECK, H.P.; MIHM, S. HIV-induced cysteine deficiency and T-cell dysfunction: a rationale for treatment with N-acetylcysteine. **Immunology Today**, London, v. 13, n. 6, p. 211-214, 1992.

41 LIMA, P. R. et al. An amperometric sensor based on electrochemically triggered reaction: Redox-active Ar-NO/Ar-NHOH from 4-nitrophthalonitrile-modified electrode for the low voltage cysteine detection. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 612, n. 1, p. 87-96, 2008.

42 MALEKI, N. et al. Efficient electrocatalysis of L-cysteine oxidation at carbon ionic liquid electrode. **Analytical Biochemistry,** Maryland Heights, v. 369, n. 2, p. 149-153, 2007.

43 ŠVANCARA, I. et al. Carbon paste electrodes in facts, numbers, and notes: a retrospective on the occasion of the 50-years jubilee of carbon paste in electrochemistry and electroanalysis. **Electroanalysis**, Weinheim, v. 21, n. 1, p. 7-28, 2009.

44 MOSES, P.R.; WIER, P.; MURRAY, R.W. Chemically modified tin oxide electrode. **Analytical Chemistry,** Gujarat, v. 47, n. 12, p. 1882-1886, 1975.

45 KATZ, E. et al. Electrocatalytic oxidation of reduced nicotinamide coenzymes at gold and platinum electrode surfaces modified with a monolayer of pyrroloquinoline quinone - effect of Ca2+ cations. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 373, n. 1/2, p. 189-200, 1994.

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

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

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

49 CARMO, D.R. do et al. Aplicação da sílica gel funcionalizada na extração de Cu(II) em aguardentes. In: REUNIÃO DA SOCIEDADE BRASILEIRA PARA O PROGRESSO DA CIÊNCIA, 41., 1989, Fortaleza. **Livro de resumos...** São Paulo: SBPC, 1989.

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

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

52 GABRIEL JUNIOR, S. **Preparação, caracterização e aplicações eletroanalíticas de silsesquioxanos e dendrímeros modificados suportados na superfície da sílica gel**. 2010. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Ilha Solteira, 2010.

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

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

55 SILVERSTEIN, R. M.; WELBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2006. p. 136.

56 VOGEL, A. I. **Análise química quantitativa.** 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2005. p. 512.

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

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

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

60 AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. **Quimica Nova**, São Carlos, v. 23, n. 4, p. 496-503, 2000.

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

62 SALIMI, A.; ABDI, K.; KHAYATIYAN, G.,R. Preparation and electrocatalytic oxidation properties of a nickel pentacyanonitrosylferrate modified carbon composite electrode by two-step sol–gel technique: improvement of the catalytic activity. **Electrochimica Acta,** Oxford, v. 49, n. 3, p. 413-422, 2004.

63 SÁ, A. C. et al. Determination of N-acetylcysteine by cyclic voltammetry using modified carbon paste electrode with copper nitroprusside adsorbed on the 3 aminopropylsilica. **International Journal Electrochemical Science**, [S.l.], v. 6, s.n., p. 3754-3767, 2011.

64 DO CARMO, D. R.; DA SILVA, R. M.; STRADIOTTO, N. R. Electrochemical behaviour of copper nitroprusside generated *in situ* onto the graphite paste electrode surface, and its application in the determination of N-Acethylcysteine. **Portugaliae Electrochimica Acta**, Coimbra, v. 23, n. 4, p. 457-470, 2005.

65 SHANKARAN, D. R.; NARAYANAN, S. S. Characterization and application of an electrode modified by mechanically immobilized copper hexacyanoferrate. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, Heidelberg, v. 364, n. 8, p. 686-689, 1999.

66 CARAPUÇA, H. M. et al. Electrochemical studies of nitroprusside in the presence of copper(II): formation of Cu(I) reduced nitroprusside species. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 480, n. 1/2, p. 84-93, 2000.

67 PEREZ-RUIZ, T.; TOMAS, V.; MARTINEZ-LOZANO, C. Flow-injection determination of Novalgin using amperometric detection at a glassy carbon electrode. **Journal of Pharmaceutical Biomedical Analysis,** Amsterdam, v. 12, n. 9, p. 1109-1113, 1994.

68 ZAMPONI, S. et al. Influence of experimental conditions on electrochemical behavior of Prussian blue type nickel hexacyanoferrate film. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 48, n. 28, p. 4261-4269, 2003.