



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de Ilha Solteira

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**MATERIAIS POROSOS E COMPÓSITOS QUIMICAMENTE
MODIFICADOS COM ZIRCÔNIO (IV) E ÁCIDO
FOSFÓRICO: PREPARAÇÃO E APLICAÇÕES
ELETROANALÍTICAS**

TAYLA FERNANDA SERANTONI DA SILVEIRA

Ilha Solteira - SP

Agosto/2016



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de Ilha Solteira

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**“Materiais porosos e compósitos quimicamente
modificados com zircônio (IV) e ácido fosfórico:
preparação e aplicações eletroanalíticas”**

TAYLA FERNANDA SERANTONI DA SILVEIRA

Orientador: Prof. Dr. Devaney Ribeiro do Carmo

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia - UNESP –
Campus de Ilha Solteira, para obtenção do título de Doutor
em Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Química dos Materiais.

Ilha Solteira – SP

Agosto/2016

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

S587m Silveira, Tayla Fernanda Serantoni da.
Materiais porosos e compósitos quimicamente modificados com zircônio (IV) e ácido fosfórico: preparação e aplicações eletroanalíticas / Tayla Fernanda Serantoni da Silveira. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2016
133 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia.
Área de conhecimento: Química dos Materiais, 2016

Orientador: Devaney Ribeiro do Carmo
Inclui bibliografia

1. Zircônio fosfatado. 2. Espongilito. 3. Compósito. 4. Voltametria.
5. Eletrodo de pasta de grafite.

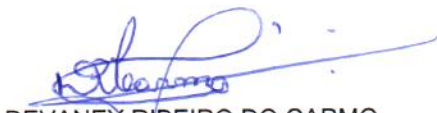
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

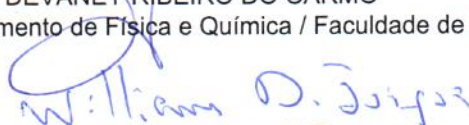
TÍTULO DA TESE: MATERIAIS POROSOS E COMPOSTOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS
COM ZIRCÔNIO (IV) E ÁCIDO FOSFÓRICO: PREPARAÇÃO E APLICAÇÕES
ELETROANALÍTICAS

AUTORA: TAYLA FERNANDA SERANTONI DA SILVEIRA

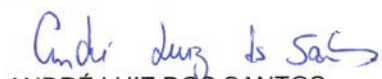
ORIENTADOR: DEVANEY RIBEIRO DO CARMO

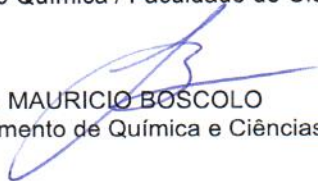
Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em CIÊNCIA DOS
MATERIAIS, área: QUÍMICA DOS MATERIAIS pela Comissão Examinadora:


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


Prof. Dr. WILLIAM DEODATO ISIQUE
Departamento de Engenharia Civil / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Profa. Dra. ROSANGELA DA SILVA DE LAURENTIZ
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. ANDRÉ LUIZ DOS SANTOS
Curso de Química / Faculdade de Ciências Integradas do Pontal - UFU


Prof. Dr. MAURICIO BOSCOLO
Departamento de Química e Ciências Ambientais / Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

Ilha Solteira, 16 de agosto de 2016

Aos meus pais, Maria Inês e Carlos, e às minhas irmãs, Tanielle, Tayane e Tayná, por todo amor, carinho e apoio incondicional em todos os momentos.

Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela minha vida e por toda força e coragem concedidas a mim ao longo desta caminhada.

Ao meu orientador Prof. Devaney Ribeiro do Carmo pela amizade, conselhos, dedicação, paciência e confiança durante sua excelente orientação.

Aos meus pais, Maria Inês e Carlos, e às minhas irmãs, Tanielle, Tayane e Tayná, pelo amor incondicional, apoio, compreensão, otimismo e principalmente, por estarem sempre ao meu lado.

Às professoras Urquiza Bicalho e Maria Ângela por todo incentivo, contribuição, amizade e em especial, por todo o carinho dedicado a mim.

Às amigas do grupo: Vanessa, Maiara, Mariana, Jéssica, Bianca, Fernanda, e em especial, à minha amiga Daniela, pela amizade, pelas risadas incontroláveis, pelas ótimas companhias e por todo apoio nos momentos difíceis e de maior desespero.

Aos colaboradores, Professor Massao Ionashiro e Professor Eudes Borges de Araújo, que contribuíram na execução de diversas análises, e ao Professor Onofre Salgado Siqueira, da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, pelo envio das amostras de espongilito.

Aos amigos e funcionários do Departamento de Física e Química da Unesp de Ilha Solteira, que de alguma forma contribuíram com o desenvolvimento do trabalho e com meu crescimento profissional.

À FAPESP pela bolsa de doutorado concedida – Processo n. 2013/08495-9.

RESUMO

O presente trabalho descreve as propriedades espectroscópicas e eletroanalíticas de um composto formado entre o Zr (IV) e ácido fosfórico (ZrP), bem como um espongilito inorganofuncionalizado com Zr (IV) (EZr).

Em uma primeira etapa, os materiais foram preparados e caracterizados empregando diferentes técnicas, tais como: Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), Ressonância magnética nuclear no estado sólido (RMN), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Energia dispersiva de raios-X (EDS), Difração de raios-X (DRX), Análise termogravimétrica (TGA) e Análise de área superficial e porosidade.

Em uma segunda etapa, realizou-se um estudo sobre as propriedades eletroquímicas desses materiais após a formação de compósitos com complexos metálicos de hexacianoferrato (ZrPAgH e EZrCuH), utilizando um eletrodo de pasta de grafite. O eletrodo de pasta de grafite contendo ZrPAgH mostrou-se sensível a concentrações de hidrazina e também a compostos sulfidrílicos, tais como: N-acetilcisteína, L-cisteína e L-glutathione. O eletrodo de pasta de grafite contendo EZrCuH foi aplicado na detecção de N-acetilcisteína, L-cisteína, nitrito, piridoxina e hidrazina, com sucesso.

Palavras-chave: Zircônio fosfatado. Espongilito. Compósito. Voltametria. Eletrodo de pasta de grafite.

ABSTRACT

The present work describes the electroanalytical and spectroscopic properties of a compound formed from Zr (IV) and phosphoric acid (ZrP), as well as a inorganofunctionalized spongolite with Zr (IV) (EZr).

On a first stage, the materials were prepared and characterized using different techniques such as: X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Solid state nuclear magnetic resonance (NMR), Scanning electron microscopy (SEM), Energy dispersive X-ray (EDS), X-ray diffraction (XRD), Thermogravimetric analysis (TGA) and Analysis of surface area and porosity.

On a second stage, it was carried out a study on the electrochemical properties of these materials after forming composites with metal complexes hexacyanoferrate (ZrPAgH and EZrCuH), using a graphite paste electrode. The graphite paste electrode containing ZrPAgH was sensitive to hydrazine concentrations as well as sulfhydryl compounds, such as: N-acetylcysteine, L-cysteine and L-glutathione. The graphite paste electrode containing EZrCuH was applied to the detection of N-acetylcysteine, L-cysteine, nitrite, pyridoxine and hydrazine, with success.

Keywords: Zirconium phosphate. Spongolite. Composite. Voltammetry. Graphite paste electrode.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Fórmula estrutural proposta do zircônio fosfatado segundo Blumenthal.	20
Figura 2-	Micrografias eletrônicas do espongilito com aumento de (A) 1.000× e (B) 10.000×.	22
Figura 3-	Esquema mostrando a estrutura cristalina do hexacianoferrato (III) de cobre (II) e a difusão do íon metálico M^+ (o M^+ representado na figura pode ser K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ dependendo do eletrólito de suporte utilizado).	23
Figura 4-	Estrutura química da L-cisteína.	25
Figura 5-	Estrutura química da N-acetilcisteína.	26
Figura 6-	Estruturas químicas da glutathiona reduzida (GSH) e oxidada (GSSG).	27
Figura 7-	Estrutura molecular da piridoxina (vitamina B6).	29
Figura 8-	Tipos de isotermas de adsorção.	38
Figura 9-	Tipos de histereses.	39
Figura 10-	Voltamograma cíclico para um processo reversível apresentando os principais parâmetros: E_{pa} = potencial anódico, E_{pc} = potencial catódico, I_{pa} = corrente anódica e I_{pc} = corrente catódica, e v = velocidade de varredura. O e R são as espécies oxidada e reduzida na superfície do eletrodo.	40
Figura 11-	(A) Onda quadrada sobreposta a uma rampa de potencial em forma de escada que é aplicada ao eletrodo de trabalho e (B) voltamograma resultante da voltametria de onda quadrada.	43
Figura 12-	Determinação do pH_{PCZ} do ZrP.	45
Figura 13-	Espectro XPS para o ZrP.	46
Figura 14-	Espectro XPS do Zr 3d.	47
Figura 15-	Espectro XPS do O 1s.	48
Figura 16-	Espectro XPS do C 1s.	49
Figura 17-	Espectro XPS do P 2p.	49
Figura 18-	Espectros vibracionais na região do infravermelho para o: (A) isopropóxido de zircônio (IV) e (B) ZrP.	50
Figura 19-	Espectros de RMN de ^{13}C no estado sólido para o: (A) isopropóxido de zircônio (IV) e (B) ZrP.	52

Figura 20-	Deslocamento químico isotrópico de ^{31}P em função da conectividade (ambiente químico) dos grupos fosfato para zircônio fosfatado.....	53
Figura 21-	Espectro de RMN de ^{31}P no estado sólido para o ZrP.	54
Figura 22-	Micrografias com aumento de 1.000× do: (A) isopropóxido de zircônio (IV) e (B) ZrP.	55
Figura 23-	Micrografias com aumento de 10.000× do: (A) isopropóxido de zircônio (IV) e (B) ZrP.	55
Figura 24-	Espectros EDS do: (A) isopropóxido de zircônio (IV) e (B) ZrP.....	56
Figura 25-	Difratogramas de raios-X do: (A) isopropóxido de zircônio (IV) e (B) ZrP.	57
Figura 26-	Termogramas do: (A) isopropóxido de zircônio (IV) e (B) ZrP.....	58
Figura 27-	Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para o ZrP (método BET).....	59
Figura 28-	Espectros vibracionais na região do infravermelho para o: (A) HCF e (B) ZrPAgH.....	60
Figura 29-	Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com ZrPAgH (KNO_3 1,0 mol L^{-1} ; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 40% m/m).....	61
Figura 30-	Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com ZrPAgH em diferentes eletrólitos (1,0 mol L^{-1} ; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 40% m/m).	62
Figura 31-	Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com ZrPAgH em diferentes concentrações de KNO_3 ($\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 40% m/m).	64
Figura 32-	Potencial médio ($E^{\theta'}$) da pasta de grafite modificada com ZrPAgH em função do log da concentração de KNO_3 ($\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 40% m/m).	64
Figura 33-	Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com ZrPAgH em diferentes valores de pH (2,0 a 8,0); (KNO_3 1,0 mol L^{-1} ; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 40% m/m).	65
Figura 34-	Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com ZrPAgH em diferentes velocidades de varredura (KNO_3 1,0 mol L^{-1} ; pH 7,0; 40% m/m). Gráfico inserido: dependência da intensidade de corrente dos picos anódico e catódico com a raiz quadrada da velocidade de varredura.	66
Figura 35-	Espectro vibracional na região do infravermelho para o Espongilito.	68
Figura 36-	Espectros vibracionais na região do infravermelho para o: (A) EZr, (B) HCF e (C) EZrCuH.	68
Figura 37-	Micrografias com aumento de 1.000× do: (A) Espongilito, (B) EZr e (C)EZrCuH.	70

Figura 38-	Micrografias com aumento de 10.000× do: (A) Espongilito, (B) EZr e (C)EZrCuH.	71
Figura 39-	Micrografias com aumento de 50.000× do: (A) Espongilito, (B) EZr e (C)EZrCuH.	71
Figura 40-	Espectros EDS para o: (A) Espongilito, (B) EZr e (C)EZrCuH.	72
Figura 41-	Difratogramas de raios-X do: (A) Espongilito, (B) EZr e (C)EZrCuH.	73
Figura 42-	Termogramas do: (A) Espongilito e (B) EZr.	74
Figura 43-	Voltamograma cíclico do EZrCuH em um intervalo de potencial entre -0,10 e 0,90 V (KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; ν = 20 mV s ⁻¹ ; 40% m/m).	75
Figura 44-	Voltamograma cíclico do EZrCuH em um intervalo de potencial entre 0,50 e 0,90 V (KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; ν = 20 mV s ⁻¹ ; 40% m/m).	75
Figura 45-	Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com EZrCuH em diferentes eletrólitos contendo o ânion cloreto (Cl ⁻) (1,0 mol L ⁻¹ ; ν = 20 mV s ⁻¹ ; 40% m/m).	77
Figura 46-	Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com EZrCuH em diferentes eletrólitos contendo o ânion nitrato (NO ₃ ⁻) (1,0 mol L ⁻¹ ; ν = 20 mV s ⁻¹ ; 40% m/m).	77
Figura 47-	Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com EZrCuH em diferentes concentrações de KCl (ν = 20 mV s ⁻¹ ; 40% m/m).	79
Figura 48-	Potencial médio (E ^{0'}) da pasta de grafite modificada com EZrCuH em função do log da concentração de KCl (ν = 20 mV s ⁻¹ ; 40% m/m).	79
Figura 49-	Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com EZrCuH em diferentes valores de pH (2,0 a 8,0); (KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; ν = 20 mV s ⁻¹ ; 40% m/m).	80
Figura 50-	Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com EZrCuH em diferentes velocidades de varredura (KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0; 40% m/m) . Gráfico inserido: dependência da intensidade de corrente dos picos anódico e catódico com a velocidade de varredura.	81
Figura 51-	Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite em 9,0×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ de N-acetilcisteína, (C) eletrodo de pasta de grafite modificada com ZrPAGH na ausência de N-acetilcisteína e (D) pasta de grafite modificada com ZrPAGH em 9,0×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ de N-acetilcisteína (KNO ₃ 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0; ν = 20 mV s ⁻¹).	83

Figura 52-	Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com ZrPAGH na presença de diferentes concentrações de N-acetilcisteína ($8,0 \times 10^{-6}$ a $9,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹); (KNO ₃ 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s ⁻¹)......	84
Figura 53-	Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de N-acetilcisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com ZrPAGH (KNO ₃ 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s ⁻¹).	85
Figura 54-	Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite em $8,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ de L-cisteína, (C) eletrodo de pasta de grafite modificada com ZrPAGH na ausência de L-cisteína e (D) pasta de grafite modificada com ZrPAGH em $8,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ de L-cisteína (KNO ₃ 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s ⁻¹).	86
Figura 55-	Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com ZrPAGH na presença de diferentes concentrações de L-cisteína ($1,0 \times 10^{-5}$ a $8,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹); (KNO ₃ 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s ⁻¹).	87
Figura 56-	Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de L-cisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com ZrPAGH (KNO ₃ 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s ⁻¹).	88
Figura 57-	Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite em $5,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ de hidrazina, (C) eletrodo de pasta de grafite modificada com ZrPAGH na ausência de hidrazina e (D) pasta de grafite modificada com ZrPAGH em $5,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ de hidrazina (KNO ₃ 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s ⁻¹).	89
Figura 58-	Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com ZrPAGH na presença de diferentes concentrações de hidrazina ($1,0 \times 10^{-5}$ a $5,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹); (KNO ₃ 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s ⁻¹).	90
Figura 59-	Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de hidrazina empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com ZrPAGH (KNO ₃ 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s ⁻¹).	91
Figura 60-	Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite em $4,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ de L-glutathiona, (C) eletrodo de pasta de grafite modificada com ZrPAGH na ausência de L-glutathiona e (D) pasta de grafite modificada com ZrPAGH em $4,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ de L-glutathiona (KNO ₃ 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s ⁻¹).	92
Figura 61-	Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com ZrPAGH na presença de diferentes concentrações de L-glutathiona ($1,0 \times 10^{-5}$ a $4,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹); (KNO ₃ 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s ⁻¹).	93

Figura 62-	Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de L-glutathione empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com ZrPAgH (KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	94
Figura 63-	Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite em $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de N-acetilcisteína, (C) eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH na ausência de N-acetilcisteína e (D) pasta de grafite modificada com EZrCuH em $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de N-acetilcisteína (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	95
Figura 64-	Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH na presença de diferentes concentrações de N-acetilcisteína ($8,0 \times 10^{-7}$ a $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$); (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	96
Figura 65-	Curva analítica das intensidades de correntes de pico anódico em função da concentração de N-acetilcisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	97
Figura 66-	Voltamogramas de onda quadrada obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH na presença de diferentes concentrações de N-acetilcisteína ($7,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$); (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0; $f = 10 \text{ Hz}$).	98
Figura 67-	Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de N-acetilcisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0; $f = 10 \text{ Hz}$).	98
Figura 68-	Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite em $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de L-cisteína, (C) eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH na ausência de L-cisteína e (D) pasta de grafite modificada com EZrCuH em $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de L-cisteína (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	99
Figura 69-	Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH na presença de diferentes concentrações de L-cisteína ($6,0 \times 10^{-6}$ a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$); (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	100
Figura 70-	Curva analítica das intensidades de correntes de pico anódico em função da concentração de L-cisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	101
Figura 71-	Voltamogramas de onda quadrada obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH na presença de diferentes concentrações de L-cisteína ($1,0 \times 10^{-5}$ a $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$); (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0; $f = 10 \text{ Hz}$).	102

Figura 72-	Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de L-cisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH (KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0; $f=10$ Hz).	102
Figura 73-	Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite em 4,0×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ de hidrazina, (C) eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH na ausência de hidrazina e (D) pasta de grafite modificada com EZrCuH em 4,0×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ de hidrazina (KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0; $v = 20$ mV s ⁻¹).	103
Figura 74-	Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH na presença de diferentes concentrações de hidrazina (8,0×10 ⁻⁷ a 4,0×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹); (KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0; $v = 20$ mV s ⁻¹).....	104
Figura 75-	Curva analítica das intensidades de correntes de pico anódico em função da concentração de hidrazina empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH (KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0; $v = 20$ mV s ⁻¹).....	105
Figura 76-	Voltamogramas de onda quadrada obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH na presença de diferentes concentrações de hidrazina (2,0×10 ⁻⁵ a 4,0×10 ⁻⁴ mol L ⁻¹); (KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0; $f=10$ Hz).....	106
Figura 77-	Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de hidrazina empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH (KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0; $f=10$ Hz).	106
Figura 78-	Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite em 9,0×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ de nitrito, (C) eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH na ausência de nitrito e (D) pasta de grafite modificada com EZrCuH em 9,0×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ de nitrito (KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0; $v = 20$ mV s ⁻¹).	107
Figura 79-	Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH na presença de diferentes concentrações de nitrito (9,0×10 ⁻⁷ a 9,0×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹); (KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0; $v = 20$ mV s ⁻¹).....	108
Figura 80-	Curva analítica das intensidades de correntes de pico anódico em função da concentração de nitrito empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH (KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0; $v = 20$ mV s ⁻¹).....	109
Figura 81-	Voltamogramas de onda quadrada obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH na presença de diferentes concentrações de nitrito (3,0×10 ⁻⁶ a 9,0×10 ⁻⁵ mol L ⁻¹); (KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0; $f=10$ Hz).....	110
Figura 82-	Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de nitrito empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH (KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0; $f=10$ Hz).	110

Figura 83-	Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite em $9,0 \times 10^{-6}$ mol L ⁻¹ de piridoxina, (C) eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH na ausência de piridoxina e (D) pasta de grafite modificada com EZrCuH em $9,0 \times 10^{-6}$ mol L ⁻¹ de piridoxina (KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0; $v = 20$ mV s ⁻¹).	111
Figura 84-	Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH na presença de diferentes concentrações de piridoxina ($3,0 \times 10^{-7}$ a $9,0 \times 10^{-6}$ mol L ⁻¹); (KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0; $v = 20$ mV s ⁻¹).	112
Figura 85-	Curva analítica das intensidades de correntes de pico anódico em função da concentração de piridoxina empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH (KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0; $v = 20$ mV s ⁻¹).	113
Figura 86-	Voltamogramas de onda quadrada obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH na presença de diferentes concentrações de piridoxina ($5,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹); (KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0; $f = 10$ Hz).	114
Figura 87-	Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de piridoxina empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH (KCl 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0; $f = 10$ Hz).	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Composição da região superficial da amostra de zircônio fosfatado.....	47
Tabela 2-	Parâmetros da estrutura porosa do ZrP.	58
Tabela 3-	Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com ZrPAgH em diferentes eletrólitos ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 40% m/m).	63
Tabela 4-	Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com ZrPAgH em diferentes velocidades de varredura (KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7; 40% m/m).	67
Tabela 5-	Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com EZrCuH em diferentes eletrólitos ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 40% m/m).	78
Tabela 6-	Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com EZrCuH em diferentes velocidades de varredura (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0; 40% m/m).....	82
Tabela 7-	Parâmetros analíticos dos eletrodos de pasta de grafite modificada com ZrP, ZrPAgH e EZrCuH na determinação de diferentes analitos.....	115
Tabela 8-	Parâmetros analíticos para determinação de analitos de interesse para vários eletrodos e diferentes técnicas eletroquímicas.	116

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

α-ZrP	α - Zircônio fosfatado.
BET	Modelo de Brunauer, Emmett e Teller.
BJH	Modelo de Barrett, Joyner e Halenda.
ΔE_p	Diferença entre os potenciais dos picos anódico e catódico.
DRX	Difração de raios-X.
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X.
E^0	Potencial médio.
E_{pa}	Potencial do pico anódico.
E_{pc}	Potencial do pico catódico.
EZr	Espongilito inorganofuncionalizado com Zr (IV).
EZrCuH	EZr + íons cobre e hexacianoferrato (III) de potássio.
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho.
GSH	Glutathione reduzida.
GSSG	Glutathione oxidada.
HCF	Hexacianoferrato (III) de potássio.
HPLC	Cromatografia líquida de alta performance.
I	Corrente.
I_{pa}	Corrente do pico anódico.
I_{pc}	Corrente do pico catódico.
MEV	Microscopia eletrônica de varredura.
NAC	N-acetilcisteína.
PCZ	Ponto de carga zero.
RMN	Ressonância magnética nuclear.
TGA	Análise termogravimétrica.
THF	Tetrahidrofurano.
v	Velocidade de varredura.
VC	Voltametria cíclica.
VOQ	Voltametria de onda quadrada.
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X.
ZrP	Zircônio fosfatado.
ZrPAgH	ZrP + íons prata e hexacianoferrato (III) de potássio.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	ZIRCÔNIO FOSFATADO	20
1.2	ESPONGILITO	21
1.3	MEDIADORES DE TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS	22
1.3.1	Hexacianoferratos de metais de transição	22
1.4	ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS (EQMs)	24
1.5	SUBSTÂNCIAS DE INTERESSE BIOLÓGICO	25
1.5.1	Compostos sulfidrílicos	25
1.5.2	Hidrazina	28
1.5.3	Piridoxina	29
1.5.4	Nitrito	29
2	OBJETIVOS	31
3	MATERIAL E MÉTODOS	32
3.1	MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS	32
3.1.1	Preparação do zircônio fosfatado - ZrP	32
3.1.2	Formação da espécie de valência mista ZrPAgH	32
3.1.3	Síntese e purificação de espículas a partir do espongilito	32
3.1.4	Inorganofuncionalização do espongilito com Zr (IV) - EZr	33
3.1.5	Formação da espécie de valência mista EZrCuH	33
3.2	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO E TÉCNICAS UTILIZADAS	33
3.2.1	Ponto de carga zero (PCZ)	33
3.2.2	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)	34
3.2.3	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	35
3.2.4	Ressonância magnética nuclear de ¹³C e ³¹P no estado sólido (RMN)	35
3.2.5	Microscopia eletrônica de varredura acoplada com Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS)	36
3.2.6	Difração de raios-X (DRX)	36
3.2.7	Análise termogravimétrica (TGA)	37
3.2.8	Análise de área superficial e porosidade	37
3.2.9	Voltametria cíclica (VC)	39

3.2.9.1	<i>Estudo do comportamento voltamétrico da pasta de grafite modificada com ZrP, ZrPAgH e EZrCuH</i>	41
3.2.9.2	<i>Estudos de influência da natureza e concentração do eletrólito de suporte</i> ..	41
3.2.9.3	<i>Estudos sobre a influência da concentração hidrogeniônica e velocidade de varredura</i>	42
3.2.10	Voltametria de onda quadrada (VOQ)	42
3.2.11	Estudos de eletro-oxidação catalítica	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1	CARACTERIZAÇÕES DO COMPÓSITO ZrP	45
4.1.1	Ponto de carga zero (PCZ)	45
4.1.2	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)	46
4.1.3	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	50
4.1.4	Ressonância magnética nuclear de ¹³C e ³¹P no estado sólido (RMN)	51
4.1.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	54
4.1.6	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)	56
4.1.7	Difração de raios-X (DRX)	56
4.1.8	Análise termogravimétrica (TGA)	57
4.1.9	Análise de área superficial e porosidade	58
4.2	MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO ZrP PARA A FORMAÇÃO DO ZrPAgH	59
4.2.1	Espectroscopia vibracional do ZrPAgH	59
4.2.2	Estudos sobre o comportamento voltamétrico da pasta de grafite modificada com ZrPAgH	61
4.2.2.1	<i>Estudo sobre o efeito dos cátions e ânions</i>	62
4.2.2.2	<i>Influência das concentrações do eletrólito de suporte</i>	63
4.2.2.3	<i>Estudo sobre o efeito das diferentes concentrações hidrogeniônicas</i>	65
4.2.2.4	<i>Influência das velocidades de varredura</i>	65
4.3	CARACTERIZAÇÕES DOS COMPÓSITOS HÍBRIDOS A BASE DE ESPONGILITO E Zr (IV) - EZr E EZrCuH	67
4.3.1	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	67
4.3.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	69
4.3.3	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)	72
4.3.4	Difração de raios-X (DRX)	72
4.3.5	Análise termogravimétrica (TGA)	73

4.3.6	Estudos sobre o comportamento voltamétrico da pasta de grafite modificada com EZrCuH.....	74
4.3.6.1	<i>Estudo sobre o efeito dos cátions e ânions.....</i>	76
4.3.6.2	<i>Influência das concentrações do eletrólito de suporte</i>	78
4.3.6.3	<i>Estudo sobre o efeito das diferentes concentrações hidrogeniônicas</i>	80
4.3.6.4	<i>Influência das velocidades de varredura.....</i>	80
4.4	APLICAÇÃO DOS COMPÓSITOS HÍBRIDOS NA ELETRO-OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE ANALITOS DE INTERESSE.....	82
4.4.1	Sistema ZrPAgH	82
4.4.1.1	<i>Uso do ZrPAgH na eletro-oxidação catalítica de N-acetilcisteína por VC ...</i>	82
4.4.1.2	<i>Uso do ZrPAgH na eletro-oxidação catalítica de L-cisteína por VC.....</i>	85
4.4.1.3	<i>Uso do ZrPAgH na eletro-oxidação catalítica de hidrazina por VC</i>	88
4.4.1.4	<i>Uso do ZrPAgH na eletro-oxidação catalítica de L-glutamina por VC.....</i>	91
4.4.2	Sistema EZrCuH.....	94
4.4.2.1	<i>Uso do EZrCuH na eletro-oxidação catalítica de N-acetilcisteína por VC ...</i>	94
4.4.2.2	<i>Uso do EZrCuH na eletro-oxidação catalítica de N-acetilcisteína por VOQ</i>	97
4.4.2.3	<i>Uso do EZrCuH na eletro-oxidação catalítica de L-cisteína por VC</i>	99
4.4.2.4	<i>Uso do EZrCuH na eletro-oxidação catalítica de L-cisteína por VOQ</i>	101
4.4.2.5	<i>Uso do EZrCuH na eletro-oxidação catalítica de hidrazina por VC</i>	103
4.4.2.6	<i>Uso do EZrCuH na eletro-oxidação catalítica de hidrazina por VOQ</i>	105
4.4.2.7	<i>Uso do EZrCuH na eletro-oxidação catalítica de nitrito por VC.....</i>	107
4.4.2.8	<i>Uso do EZrCuH na eletro-oxidação catalítica de nitrito por VOQ</i>	109
4.4.2.9	<i>Uso do EZrCuH na eletro-oxidação catalítica de piridoxina por VC.....</i>	111
4.4.2.10	<i>Uso do EZrCuH na eletro-oxidação catalítica de piridoxina por VOQ.....</i>	113
4.4.3	Parâmetros analíticos obtidos para a eletro-oxidação catalítica dos diferentes analitos de interesse	115
5	CONCLUSÃO	117
	REFERÊNCIAS.....	118

1 INTRODUÇÃO

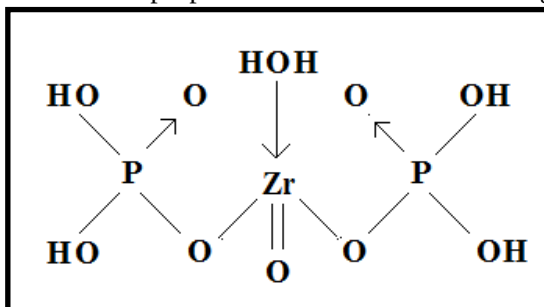
1.1 ZIRCÔNIO FOSFATADO

O zircônio é um metal que não é encontrado na forma livre na natureza. A principal fonte de zircônio é proveniente do silicato de zircônio (ZrSiO_4), mas também é encontrado no mineral badeleíta (dióxido de zircônio, ZrO_2)⁽¹⁾. O dióxido de zircônio, comumente chamado de zircônia, é um óxido estável onde o Zr possui número de oxidação igual a 4. Tal óxido possui caráter anfótero⁽²⁾ e, por isso, quando em meio aquoso tende a se polarizar e adquirir carga elétrica, sendo que a identidade e a relevância desta carga é dependente do pH^(3,4). O ZrO_2 , apresentando ponto de carga zero (pH_{PCZ}) $\sim 6,7$ ⁽⁵⁾ permite a adsorção de cátions e ânions.

O zircônio também é capaz de formar compostos com uma combinação de propriedades relevantes. Entre esses compostos, está o zircônio fosfatado, que desperta grande interesse devido a suas propriedades catalíticas, de troca iônica e de condução iônica. Além disso, é um composto altamente insolúvel em meio aquoso e tem uma boa estabilidade térmica⁽⁶⁻⁸⁾.

O zircônio fosfatado foi descrito por De Boer como um mono-hidrogenofosfato, $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ ⁽⁶⁾. Por outro lado, outros pesquisadores consideraram pouco provável que o zircônio, ao invés de um sal de zircônio, se precipitasse a partir de uma solução aquosa, e representaram o composto por $\text{ZrO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ^(6,9). Blumenthal⁽¹⁰⁾ também propôs uma fórmula estrutural, representada na Figura 1, para o zircônio fosfatado.

Figura 1- Fórmula estrutural proposta do zircônio fosfatado segundo Blumenthal.



Fonte: Adaptado de Blumenthal (1954).

No entanto, Amphlett⁽¹¹⁾ e seus colaboradores postularam que o zircônio fosfatado consiste de uma rede de átomos de zircônio ligados por átomos de oxigênio, aos quais estão ligados os grupos fosfato com átomos de hidrogênio substituíveis.

O zircônio fosfatado normalmente é obtido como um precipitado gelatinoso amorfo quando um excesso de ácido fosfórico ou fosfato solúvel é adicionado a um sal de zircônio⁽⁶⁾. A fase obtida por refluxo do gel em ácido fosfórico é o bis(mono-hidrogeno-ortofosfato) mono-hidratado de zircônio, $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, convenientemente chamado de α -zircônio fosfatado⁽¹²⁾. O α -ZrP é considerado o arquétipo desta classe de compostos e possui uma estrutura cristalina formada a partir do empacotamento de camadas, sendo que cada uma delas é constituída de átomos de zircônio, encontrando-se em um plano entre grupos O_3POH colocados alternadamente acima e abaixo do plano do átomo metálico⁽⁷⁾.

O zircônio fosfatado amorfo (ZrP) está entre os primeiros materiais inorgânicos de troca iônica utilizados na gestão de resíduos nucleares^(13,14). Atualmente, o compósito, em suas diversas estruturas, tem sido amplamente utilizado em várias aplicações, tais como: liberação controlada de fármacos⁽¹⁵⁾, catálise^(16,17), precursor de nanocompósitos^(18,19), entre outros.

1.2 ESPONGILITO

Os materiais porosos possuem diâmetros de poros de diversos tamanhos e assim podem ser classificados em 3 grupos diferentes segundo a IUPAC. Os materiais que possuem diâmetros de poros de tamanho inferior a 2 nm são denominados microporosos, os que estão entre 2 e 50 nm são os mesoporosos e os maiores que 50 nm, os macroporosos⁽²⁰⁾.

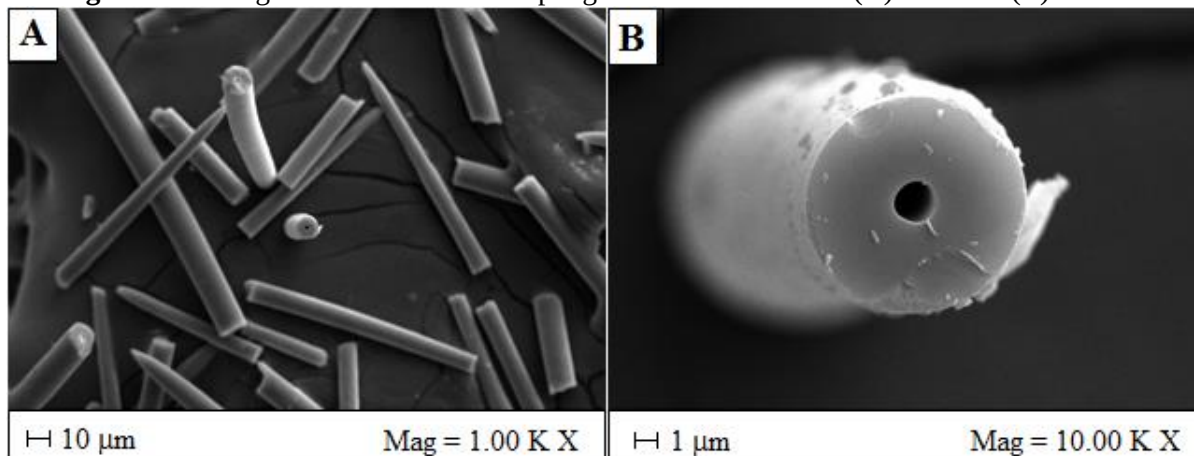
As zeólitas, que são cristalinas e têm diâmetro dos poros muito bem definido, são exemplos de materiais microporosos^(21,22). Entre os materiais mesoporosos, encontram-se as sílicas como as do tipo MCM-41 e são materiais potenciais para suporte de catalisadores^(23,24). Por outro lado, sílicas também podem ser encontradas como materiais macroporosos⁽²⁵⁾.

Um outro tipo de material macroporoso é o espongilito que é um mineral constituído essencialmente por espículas de esponjas silicosas associadas com argila, areia, matéria orgânica e resíduos de diatomáceas⁽²⁶⁾. No estado do Mato Grosso do Sul existem ocorrências desse mineral, particularmente na região de Paranaíba⁽²⁷⁾ e do alto Paraná, por exemplo, na cidade de Três Lagoas⁽²⁸⁾. Além de ser encontrado em diferentes regiões do Brasil, é

encontrado também no Canadá, Nova Zelândia e outras partes do mundo, porém pouco se conhece sobre seu potencial em aplicações industriais.

As espículas observadas nesse material estão presentes na forma de pequenos cilindros (ou tubos) porosos, conforme ilustra a Figura 2, o que o torna um potencial candidato como matriz precursora de adsorventes específicos.

Figura 2- Micrografias eletrônicas do espongilito com aumento de (A) 1.000× e (B) 10.000×.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Assim, esperam-se bons resultados no processo de adsorção de íons e moléculas nas espículas dos espongilitos, quando estes são submetidos, a exemplo das sílicas, a um tratamento químico, por exemplo, através de uma organo ou inorganofuncionalização.

1.3 MEDIADORES DE TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS

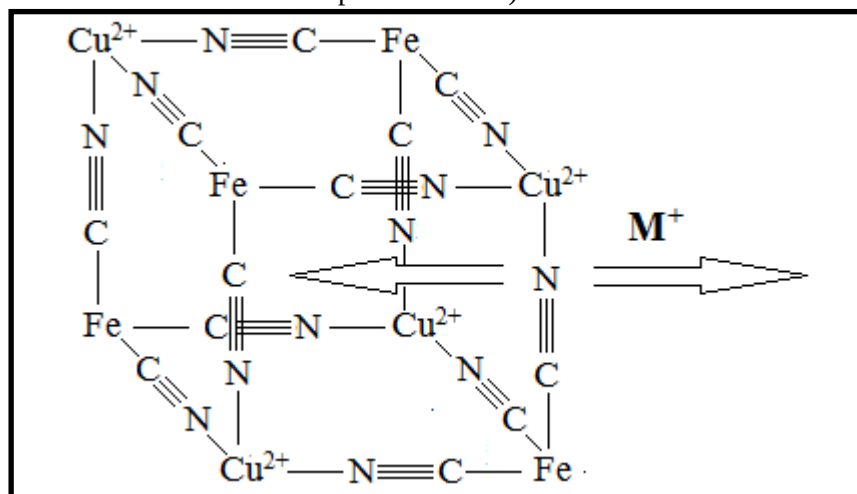
1.3.1 Hexacianoferratos de metais de transição

Mediadores redox ou mediadores de transferência de elétrons são espécies químicas que mediam a troca de elétrons mais rápida com o eletrodo e o substrato, permitindo assim a redução do sobrepotencial de ativação em processos eletroquímicos^(29,30). Um dos tipos mais comuns de mediadores redox são os hexacianoferratos de metais de transição análogos ao Azul da Prússia.

Os hexacianoferratos de metais de transição (MHCFs) constituem uma classe de materiais polinucleares inorgânicos com centros redox de íons metálicos considerados excelentes mediadores de transferência de elétrons⁽³¹⁾. Conforme ilustra a Figura 3, esses

compostos apresentam uma estrutura com características tais como rede tridimensional cúbica podendo ocorrer a difusão de cátions de metais alcalinos dentro e fora da estrutura da rede durante os processos redox para manter a neutralidade eletrônica⁽³²⁻³⁴⁾.

Figura 3- Esquema mostrando a estrutura cristalina do hexacianoferrato (III) de cobre (II) e a difusão do íon metálico M^+ (o M^+ representado na figura pode ser K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ dependendo do eletrólito de suporte utilizado).



Fonte: Adaptado de Gabriel Junior (2010).

O Azul da Prússia, nome dado ao hexacianoferrato de ferro (III), é um dos compostos de coordenação mais conhecidos e o hexacianoferrato de metal mais estudado. Relatos sobre a descoberta desse composto datam do início do século 18 durante a fabricação de tintas e assim passou a ser utilizado como pigmento em pinturas, decoração e tecidos. Posteriormente, estudos publicados em 1978, traçaram uma nova linha de pesquisa denominada investigação das aplicações eletroquímicas do Azul da Prússia⁽³⁵⁻³⁷⁾.

Ao longo dos últimos anos, o hexacianoferrato de ferro (III) e seus análogos têm sido utilizados para muitas finalidades, tais como sensores⁽³⁸⁾, mediadores de elétrons e eletrocatalise^(39,40), eletrocromismo⁽⁴¹⁾ e troca iônica seletiva⁽⁴²⁾. Seu uso em eletrocatalise tem sido amplamente encontrado na determinação de hidrazina^(43,44), sulfito^(38,40), dipirona⁽⁴⁵⁾, nitrito⁽⁴⁶⁾, L-cisteína^(31,47), entre outros.

1.4 ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS (EQMs)

A denominação eletrodos quimicamente modificados (EQMs) começou a ser utilizada na eletroquímica por Murray e colaboradores em 1975⁽⁴⁸⁾ para designar eletrodos que resultam da imobilização de um agente modificador sobre a superfície do eletrodo^(29,30,49).

Eletrodos quimicamente modificados têm a função de gerar propriedades diferentes daquelas que existiam antes do processo de modificação, com a tendência de melhorar as suas propriedades. Em comparação com os eletrodos convencionais, os eletrodos quimicamente modificados apresentam um maior controle das características de reatividade e seletividade que é alcançado através da modificação da superfície, uma vez que a imobilização transfere as propriedades físico-químicas do modificador à superfície do eletrodo^(29,49).

O interesse nesta área tem aumentado devido às inúmeras aplicações potenciais que este tipo de sistema apresenta. Exemplos incluem o desenvolvimento de sistemas eletrocatalíticos com alta seletividade, revestimento de eletrodos semicondutores com propriedades anticorrosivas e fotossensibilizantes, dispositivos eletrocromáticos e micro eletroquímicos para o campo da eletrônica molecular e sensores eletroquímicos. Os principais benefícios para aplicações analíticas incluem aceleração de reações de transferência de elétrons, pré-concentração e exclusão de interferentes^(30,49).

A incorporação do modificador à superfície do eletrodo pode ser feita de várias maneiras e tanto o eletrodo base, como o modificador químico são determinados pelas características analíticas desejadas. O material escolhido para o eletrodo, que terá sua superfície modificada, deve apresentar características eletroquímicas apropriadas e ser adequado para o método de imobilização escolhido. Entre esses materiais estão o ouro, a platina, o carbono vítreo, o mercúrio na forma de filme, fibras de carbono e pasta de carbono^(29,30,50).

Os eletrodos preparados com pasta de carbono são bastante utilizados em eletroanálise por apresentarem baixo custo, facilidade de renovação de superfície, modificação conveniente, versatilidade, baixa corrente de fundo e baixo ruído⁽²⁹⁾. Tais eletrodos consistem basicamente de uma mistura de pó de grafite e aglutinante (ex.: óleo mineral, parafina) e no caso de um eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado, é incorporado um modificador específico.

1.5 SUBSTÂNCIAS DE INTERESSE BIOLÓGICO

1.5.1 Compostos sulfidrílicos

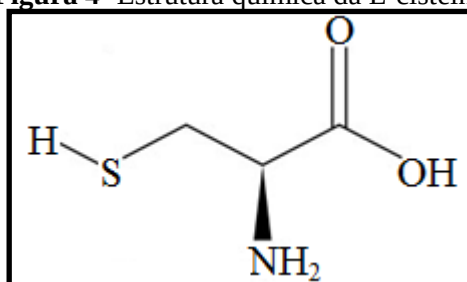
Substâncias biologicamente importantes podem apresentar em suas estruturas o grupo sulfidrílico (-SH) e por isso são chamados compostos sulfidrílicos. Entre essas substâncias encontram-se a L-cisteína, a N-acetilcisteína e a L-glutathione.

A L-cisteína (ácido 2-amino-3-mercaptopropanóico), cuja estrutura é ilustrada na Figura 4, é um aminoácido biologicamente importante e está envolvido numa variedade de funções celulares, incluindo a síntese de proteínas, metabolismo e desintoxicação. As reações biológicas de cisteína são acompanhadas por reações de troca SH/SS e a conversão do dissulfeto em um grupo ditiol^(51,52).

Este aminoácido possui propriedades antioxidantes e por isso tem várias aplicações farmacêuticas, como por exemplo, é utilizado em alguns antibióticos para o tratamento de danos na pele, e como um agente radioprotetor^(52,53), além de ser amplamente utilizado na indústria alimentícia⁽⁵²⁾.

L-cisteína é também um precursor de coenzima A e pode ser facilmente oxidada para L-cistina que serve como um modelo para o grupo tiol de proteínas numa variedade de meios biológicos⁽⁵⁴⁾.

Figura 4- Estrutura química da L-cisteína.

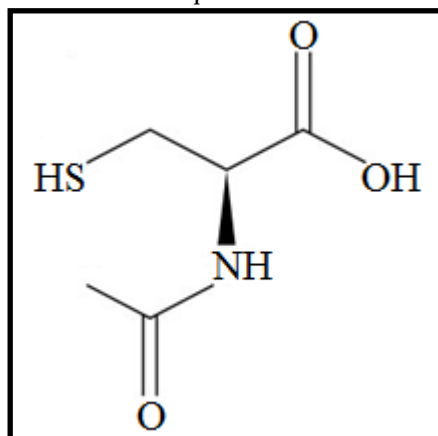


Fonte: Adaptado de Paula (2011).

A N-acetilcisteína (NAC) ou ácido 2-acetamido-3-ácido mercaptopropanóico (Fig. 5) é uma droga farmacêutica e suplemento nutricional amplamente utilizado devido às suas propriedades redutoras. É um fármaco comumente usado como um agente mucolítico, uma vez que é capaz de clivar as ligações dissulfeto e convertê-los em grupos sulfidrílicos, fazendo com que ocorra uma redução no comprimento da cadeia, diminuindo a viscosidade do muco,

facilitando a eliminação do mesmo⁽⁵⁶⁻⁵⁹⁾. Além disso, é usada no tratamento de intoxicação por paracetamol^(56,57,59,60) e sua ação como um antioxidante e um precursor da glutathione pode também contribuir para um efeito protetor contra o câncer. Alguns autores têm sugerido que a NAC também pode auxiliar na complexação e eliminação de metais pesados^(56,57).

Figura 5- Estrutura química da N-acetilcisteína.



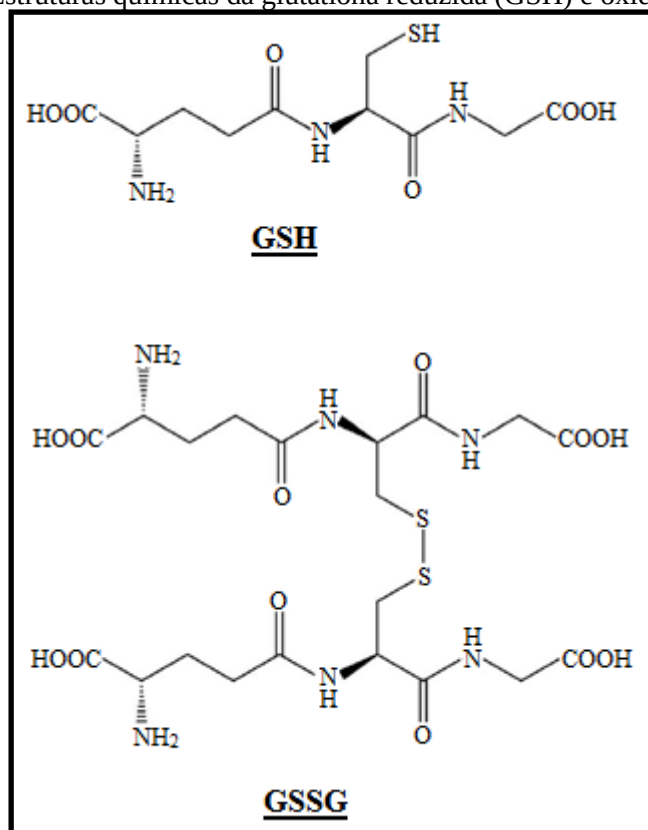
Fonte: Adaptado de Fishbane (2008).

A L-glutathione ou L- γ -glutamyl-L-cysteinylglycine é o principal tiol intracelular encontrado em animais, e tanto a glutathione (GSH) quanto a glutathione oxidada (GSSG), ilustradas na Figura 6, desempenham um papel importante no metabolismo das células vivas⁽⁶²⁻⁶⁴⁾.

É um tripeptídeo que age como um antioxidante em células vivas. É resistente à oxidação espontânea, podendo participar de reações não enzimáticas com radicais hidroxila, e também reagir com NO_3^- , O_2 e O_2^- ^(65,66). A L-glutathione desempenha um papel importante na desintoxicação de peróxido de hidrogênio e peróxidos orgânicos que se formam na oxidação de peróxidos lipídicos⁽⁶⁶⁾. Além disso, também tem sido utilizada como um componente de preparações cosméticas complexas⁽⁶²⁾.

Sob estresse oxidativo, a glutathione na forma reduzida (GSH), pode ser convertida para a forma oxidada (GSSG), e rapidamente revertida para GSH pela ação da enzima glutathione redutase. A glutathione é o fator mais importante na manutenção do estado redox celular e a razão entre a concentração de GSH e GSSG é um indicador sensível do estresse oxidativo que é um determinante crítico na célula^(63,67).

Figura 6- Estruturas químicas da glutatona reduzida (GSH) e oxidada (GSSG).



Fonte: Adaptado de Harfield, Batchelor-Mcauley e Compton (2012).

Estudos realizados denotaram uma relação entre a depleção de cisteína e glutatona com vários distúrbios, tais como arteriosclerose precoce, leucemia, câncer do colo do útero, diabetes, sepse, doença hepática, catarata, entre outros^(54,68). Por outro lado, os níveis anormalmente elevados destes compostos têm sido registados nos pacientes que sofrem de doença de Alzheimer, doença de Parkinson e acidentes vasculares cerebrais^(64,65,68).

Assim, uma atenção considerável tem sido dada para a detecção dos compostos sulfidrílicos em amostras de fluidos corporais, produtos farmacêuticos e alimentos, e um grande esforço tem sido empregado no desenvolvimento de métodos sensíveis para a tal detecção.

Muitas técnicas são utilizadas para a determinação desses compostos, incluindo cromatografia líquida de alta performance (HPLC)⁽⁶⁹⁻⁷¹⁾, espectrofotometria⁽⁷²⁻⁷⁴⁾, eletroforese capilar^(75,76), quimioluminescência⁽⁷⁷⁾, colorimetria⁽⁷⁸⁾, titulometria⁽⁷⁹⁾, método enzimático⁽⁸⁰⁾ e técnicas eletroquímicas^(57,65,66,81,82).

No entanto, a maioria das técnicas apresentam algumas desvantagens que podem dificultar a sua aplicação prática, tais como baixa sensibilidade, custos elevados,

complexidade, processamento da amostra, entre outros^(54,68). Desta forma, as técnicas eletroquímicas têm se apresentado como as mais favoráveis para a determinação de tióis por apresentarem vantagens inerentes de simplicidade, rapidez, alta sensibilidade e capacidade de ser facilmente integrada com outras técnicas para multianálises^(52,54,62,63). Por outro lado, eletrodos convencionais, como por exemplo, eletrodos de carbono vítreo, platina e ouro não apresentam uma resposta eletroquímica satisfatória em relação a esses compostos, pois são necessários elevados sobrepotenciais de oxidação, o que pode resultar em formação de óxido de superfície e incrustações desses eletrodos⁽⁵²⁻⁵⁴⁾.

A fim de superar estes inconvenientes, muitas estratégias têm sido empregadas. Entre elas destaca-se o uso dos eletrodos quimicamente modificados na detecção de L-cisteína⁽⁸³⁻⁸⁶⁾, N-acetilcisteína^(57,81,82,87,88) e L-glutamina^(64,89).

1.5.2 Hidrazina

Hidrazina (N_2H_4) é um potente agente redutor comumente usado como matéria-prima essencial ou intermediária na indústria, tais como pesticidas, antioxidantes, produtos para fotografia, células de combustível, propelente de foguetes, e também como um sequestrante de oxigênio para água de caldeiras inibindo o processo de corrosão^(34,90-93).

A hidrazina é considerada como uma neurotoxina, substância mutagênica, carcinogênica e hepatotóxica⁽⁹¹⁾. Os sintomas da exposição aguda a altos níveis de hidrazina incluem irritação dos olhos, nariz e garganta, cegueira temporária, tontura, náusea, edema pulmonar e até coma em seres humanos. Tal exposição também pode causar danos ao fígado, rins e sistema nervoso central^(34,90,92,93).

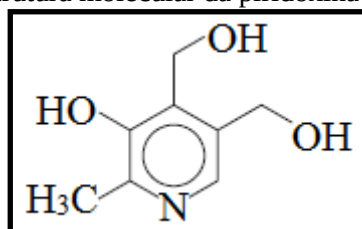
Todos os problemas acima fazem a detecção e quantificação de hidrazina de considerável interesse analítico. Técnicas como espectrofotometria⁽⁹⁴⁾, cromatografia gasosa⁽⁹⁵⁾ e amperometria⁽⁹⁶⁾ são utilizadas na detecção de hidrazina. Além disso, uma variedade de materiais inorgânicos e orgânicos têm sido utilizados para a confecção de eletrodos quimicamente modificados para a detecção de hidrazina, o que pode diminuir significativamente o sobrepotencial e aumentar a taxa de transferência de elétrons^(43,44,97).

1.5.3 Piridoxina

As vitaminas são compostos orgânicos biologicamente ativos com uma natureza química diversa. Elas entram nos organismos humanos principalmente através de alimentos e desempenham um papel importante^(98,99).

A piridoxina (Fig. 7) é uma das vitaminas que compõem o complexo B, e é conhecida como vitamina B6^(100,101). Essa vitamina desempenha um papel vital nas atividades de muitas enzimas. Além disso, está envolvida na produção de glóbulos vermelhos e anticorpos, e também na manutenção de uma pele e digestão saudáveis. Os sistemas nervoso e imunológico precisam de vitamina B6 para funcionar de forma eficiente, e também é necessária para a conversão do triptofano (um aminoácido) em niacina (uma vitamina)⁽¹⁰⁰⁻¹⁰²⁾.

Figura 7- Estrutura molecular da piridoxina (vitamina B6).



Fonte: Teixeira et al. (2003).

A deficiência em vitamina B6 pode causar fraqueza, depressão, anemia e alterações dermatológicas, entre outras doenças que podem ser mais graves^(100,102).

Portanto, o desenvolvimento de um método de análise simples e sensível para piridoxina é muito importante, principalmente nas indústrias alimentícias e farmacêuticas. Várias técnicas já são descritas na literatura, que incluem HPLC^(103,104), eletroforese capilar⁽¹⁰⁵⁾, injeção em fluxo⁽¹⁰⁶⁾ e técnicas eletroquímicas, inclusive utilizando eletrodos quimicamente modificados⁽⁹⁸⁻¹⁰⁰⁾.

1.5.4 Nitrito

O nitrito é um composto de fórmula NO_2^- que tem importância no ponto de vista ambiental, industrial e biológico. Ele tem sido amplamente utilizado no tratamento de carne⁽¹⁰⁷⁾, conservantes de alimentos⁽¹⁰⁸⁾, corantes, branqueadores, fertilizantes⁽¹⁰⁹⁾, bem como para fins medicinais, por exemplo, como um vasodilatador⁽¹¹⁰⁾.

No entanto, a presença excessiva de nitrito pode ser prejudicial à saúde de seres humanos e outros organismos. Doenças como a metemoglobinemia ou "síndrome do bebê azul", alguns tipos de cânceres, restrição de crescimento intrauterino, abortos e nascimento com defeitos no sistema nervoso central, têm sido associados com altas concentrações de nitrito^(109,111).

Por causa da sua toxicidade e impacto no meio ambiente e nos sistemas biológicos, é importante a existência de técnicas que detectem e quantifiquem nitrito em diversos meios. Muitas técnicas têm sido utilizadas, como por exemplo, espectrometria de fluorescência, cromatografia líquida, cromatografia gasosa^(109,112), espectroscopia Raman^(109,113), espectrometria de absorção e técnicas eletroquímicas^(46,109,114).

2 OBJETIVOS

Preparar e caracterizar, por diferentes técnicas, o composto formado entre o Zr (IV) e ácido fosfórico (ZrP), assim como um espongilito inorganofuncionalizado com Zr (IV) (EZr).

Em uma segunda etapa, preparar e caracterizar os materiais compósitos após suas adsorções com íons Ag^+ e Cu^{2+} e posterior complexação com hexacianoferrato (III) de potássio. Em seguida, desenvolver um estudo sobre as propriedades eletroquímicas desses materiais e avaliá-los na detecção e determinação via eletro-oxidação catalítica, de algumas substâncias de interesse biológico, tais como: dipirona, hidrazina, L-cisteína, N-acetilcisteína, piridoxina, ácido ascórbico, ácido cítrico, dopamina, sulfito, nitrito, D-glucose, L-glutathione e uréia.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS

3.1.1 Preparação do zircônio fosfatado - ZrP

A síntese do zircônio fosfatado foi realizada como descrita a seguir: em um balão de fundo chato 2000 mL foram adicionados 4,0 g de complexo isopropóxido de zircônio (IV) (Sigma-Aldrich) em 800 mL de água deionizada, que foram mantidos sob agitação por 4 horas a 60 °C. A seguir, adicionaram-se 400 mL de solução de ácido fosfórico 0,03 mol L⁻¹ e manteve-se sob agitação por 2 horas a 40 °C. A suspensão foi deixada em repouso ao abrigo da luz, por 30 horas. Em seguida, a fase sólida formada foi separada por filtração em um funil de placa sinterizada, lavada exaustivamente com água deionizada e seca a 100 °C. O material obtido foi descrito como ZrP e estocado em dessecador ao abrigo da luz.

3.1.2 Formação da espécie de valência mista ZrPAgH

Para a formação do complexo de valência mista, primeiramente adicionou-se 1,0 g de ZrP em 25 mL de uma solução aquosa 1,0×10⁻³ mol L⁻¹ de íons metálicos Ag⁺ (AgNO₃). Essa mistura foi agitada por 1 hora à temperatura ambiente e a fase sólida foi então filtrada e lavada com água deionizada por várias vezes. O material preparado foi descrito como ZrPAg. Em seguida, adicionou-se o ZrPAg a uma solução aquosa 1,0×10⁻³ mol L⁻¹ de hexacianoferrato (III) de potássio (K₃[Fe(CN)₆]) sob agitação durante 1 hora. Filtrou-se o precipitado, lavou-se exaustivamente com água deionizada e após seco a temperatura ambiente, o mesmo foi guardado ao abrigo da luz em um dessecador. O material formado foi denominado como ZrPAgH.

3.1.3 Síntese e purificação de espículas a partir do espongilito

A obtenção das espículas a partir do espongilito foi realizada como segue o procedimento: cerca de 50 g de espongilito foram transferidos para um béquer contendo 400 mL de água deionizada. O material foi deixado por 1 hora sob agitação contínua. Em seguida,

o material foi filtrado em funil de placa sinterizada e lavado exaustivamente com água deionizada. Após lavagens sucessivas com água, obteve-se o material que se apresenta sob a forma de pequenos cilindros ocos.

Concluída esta parte do processo, as espículas foram aquecidas em forno mufla, à temperatura de 500 °C por 6 horas, para eliminação de toda matéria orgânica que ainda permanecia aderida às espículas.

3.1.4 Inorganofuncionalização do espongilito com Zr (IV) - EZr

Em um béquer contendo 2,0 g de espongilito, adicionou-se cerca de 100 mL de uma solução 0,1 mol L⁻¹ de n-propóxido de zircônio (IV) em tetrahidrofurano (THF). A mistura foi mantida sob agitação por 24 horas. Em seguida o material foi filtrado, lavado com THF e seco em estufa a 80 °C por 24 horas. O material resultante foi denotado por EZr.

3.1.5 Formação da espécie de valência mista EZrCuH

Adicionou-se 1,0 g de EZr em 25 mL de ácido perclórico (pH 3,0) e o sistema foi agitado por 1 hora. Em seguida, adicionou-se 2,5×10⁻⁴ mol de hexacianoferrato (III) de potássio (K₃[Fe(CN)₆]) e esta mistura foi agitada por 40 minutos à temperatura ambiente e a fase sólida foi então filtrada e lavada exaustivamente com água deionizada. Subsequentemente, adicionou-se o material obtido a uma solução aquosa 1,0×10⁻² mol L⁻¹ de íons Cu²⁺ (CuCl₂·5 H₂O) por 40 minutos. Filtrou-se o precipitado, lavou-se várias vezes com água deionizada e após seco a temperatura ambiente, o mesmo foi armazenado em um dessecador. O material formado foi descrito como EZrCuH.

3.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO E TÉCNICAS UTILIZADAS

3.2.1 Ponto de carga zero (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra⁽¹¹⁵⁻¹¹⁷⁾. O pH_{PCZ} dos adsorventes depende de inúmeros fatores, tais como a natureza da cristalinidade, presença de impurezas, temperatura, eficiência de adsorção de

eletrólitos, grau de adsorção de íons H^+ e OH^- , entre outros, e portanto, ele varia para diferentes adsorventes⁽¹¹⁵⁾.

Para determinar o pH_{PCZ} do ZrP, foi empregada a metodologia denominada “experimento dos 11 pontos”^(116,118). O procedimento consistiu em fazer a mistura de 50 mg do ZrP em 50 mL de solução aquosa de NaCl ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) sob 11 diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11) e medir o pH após 24 horas de equilíbrio. Fazendo-se o gráfico de pH final versus pH inicial, o PCZ corresponde ao ponto de intersecção entre as duas curvas.

3.2.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X é uma técnica utilizada para investigar a composição química de superfícies de amostras. Baseada no efeito fotoelétrico, efeito experimentalmente descoberto por Heinrich Hertz em 1887, esta técnica utiliza uma fonte de radiação eletromagnética (raios-X) para retirar os elétrons da amostra^(119,120). Uma vez liberados, os elétrons são coletados por um analisador de elétrons que é capaz de contar o número de elétrons que saem da amostra com determinada energia cinética (velocidade) em um dado intervalo de tempo. Os espectros obtidos através desse processo são curvas de Contagem vs Energia de ligação.

Desta forma, os espectros XPS permitem identificar todos os elementos químicos na superfície da amostra, suas concentrações relativas e seus estados de oxidação^(119,120).

A análise de XPS foi realizada utilizando-se um espectrômetro comercial UNI-SPECS UHV System (Berlim, Alemanha) com pressão base abaixo de $5,0 \times 10^{-7} \text{ Pa}$. A linha Mg $K\alpha$ foi utilizada ($h\nu = 1253,6 \text{ eV}$) como fonte de ionização e a energia de passagem do analisador foi ajustada para 10 eV. O ruído inelástico dos espectros de alta resolução de Zr 3d, P 2p, C 1s e O 1s foi subtraído utilizando o método de Shirley. A composição (% atômica) da camada superficial (<5 nm) foi determinada pelas proporções relativas das áreas de picos corrigidas pelos fatores de sensibilidade atômica de Scofield com uma precisão de $\pm 5\%$. A energia de ligação dos espectros foi corrigida usando a componente de hidrocarbonetos fixa em 285,0 eV. Os espectros foram deconvoluídos utilizando uma função do tipo Voigtiana, com combinações Gaussianas (70%) e Lorentzianas (30%). A largura à meia altura variou entre 1,1 e 2,1 eV, e a posição dos picos foi determinada com uma precisão de $\pm 0,1 \text{ eV}$.

3.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) é uma técnica baseada no aumento da energia de vibração ou de rotação associado com uma ligação covalente, onde esse aumento resulta numa variação do momento dipolar da molécula. A absorção de radiação no infravermelho é um processo quantizado, ou seja, uma molécula absorve apenas frequências selecionadas de radiação do infravermelho^(121,122).

Os tipos mais simples de movimento vibracional em uma molécula, ativos no infravermelho e que dão origem a absorções, são os tipos de vibrações de estiramento (deformações axiais) (ν) que consistem em movimentos rítmicos ao longo do eixo de ligação, onde a distância interatômica aumenta ou diminui e vibrações de dobramento ou flexão (deformações angulares) (δ) que são caracterizadas por mudanças no ângulo entre ligações^(122,123).

Essa técnica é muito importante na análise química, pois é amplamente utilizado na identificação e elucidação estrutural de diferentes substâncias, por exemplo, no controle e acompanhamento de reações e detecção de impurezas⁽¹²²⁻¹²⁴⁾.

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

3.2.4 Ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^{31}P no estado sólido (RMN)

A ressonância magnética nuclear (RMN) é uma técnica que oferece informações sobre o número de átomos magneticamente distintos do isótopo estudado⁽¹²²⁾.

Os espectros de RMN de ^{13}C e ^{31}P no estado sólido foram obtidos em um espectrofotômetro Avance III 400 MHz WB – Bruker. Os experimentos foram realizados com um tempo de contato de 1,5 ms $\text{pw90}=2,9\mu\text{s}$, o tempo de relaxação foi de 15 segundos e rotação de 9KHz utilizando um rotor de zircônia.

3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura acoplada com Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma ferramenta útil de investigação onde a superfície de uma amostra a ser analisada é varrida com um feixe de elétrons e o feixe refletido é coletado e depois exibido na mesma taxa de varredura sobre um tubo de raio catódico (similar a uma tela de TV). A imagem que aparece na tela, e que pode ser fotografada, representa as características superficiais da amostra⁽¹²⁵⁾. A caracterização por MEV é de fundamental importância por produzir imagens que passam informações morfológicas e topográficas da superfície do material analisado.

Por outro lado, a espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX ou EDS) é uma técnica utilizada para a análise elementar de uma amostra. A amostra é analisada através de interações entre a radiação eletromagnética e a matéria, analisando os raios-X emitidos pela matéria em resposta à incidência de partículas carregadas. Essa técnica é baseada no princípio fundamental de que cada elemento tem uma estrutura atômica única, de modo que os raios-X emitidos são característicos desta estrutura.

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

3.2.6 Difração de raios-X (DRX)

Os raios-X são uma forma de radiação eletromagnética que possui altas energias. Quando um feixe de raios-X incide num material sólido, uma porção deste feixe será espalhada em todas as direções pelos elétrons associados com cada átomo ou íon que fica no caminho do feixe⁽¹²⁵⁾.

A caracterização feita por difração de raios-X (DRX) utilizou a técnica de difração em pó, na qual um feixe de raios-X monocromático é direcionado para uma amostra pulverizada, espalhada em um suporte de vidro, e a intensidade da difração é medida quando o detector é movido em diferentes ângulos.

Os difratogramas foram obtidos empregando um difratômetro Rigaku Ultima IV, utilizando como fonte de radiação a linha de emissão do cobre ($\lambda_{Cu_{K\alpha}} = 1,5418 \text{ \AA}$). Os

parâmetros utilizados foram: varredura no ângulo de 5 a 50°, uma velocidade de varredura do ângulo 1°/min com um step de 0,02°.

3.2.7 Análise termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria é uma técnica na qual a massa de uma substância é medida como uma função da temperatura enquanto a substância é submetida a um programa de temperatura controlada⁽¹²⁶⁾. Essa análise é utilizada como um método para investigar a decomposição térmica e a estabilidade térmica de um material.

As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando um equipamento SDT Q600 da TA Instruments. As curvas termogravimétricas foram obtidas utilizando aproximadamente 10 mg das amostras em cadinhos de alumina e submetidas a um programa controlado de temperatura sob atmosfera de nitrogênio, com uma rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em um intervalo de temperatura de 25 a 800 °C para o ZrP e 25 a 1000 °C para o EZr.

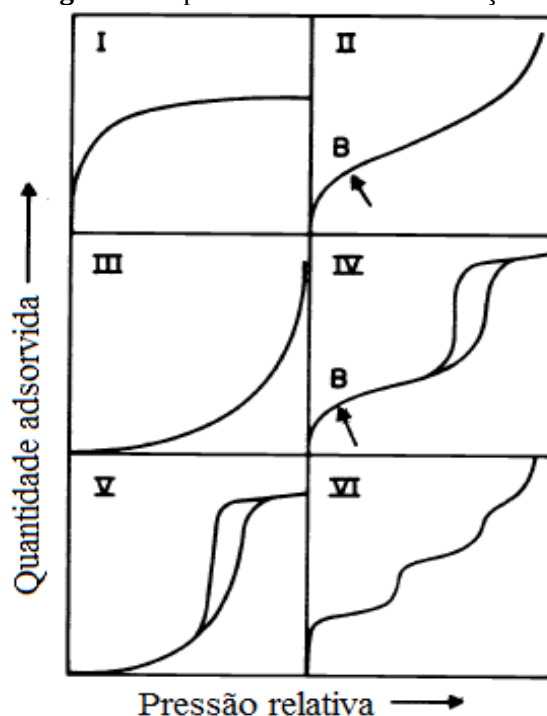
3.2.8 Análise de área superficial e porosidade

A área superficial, o volume e a distribuição do tamanho de poros são características físicas importantes de determinados materiais, e podem ser determinadas por uma variedade de técnicas. O método mais comumente utilizado é o método de isotermas adsorção-dessorção de nitrogênio no seu ponto de ebulição em torno de 77 K devido à sua utilidade tanto para amostras contendo microporos e mesoporos e também por ser um método conveniente e de baixo custo⁽¹²⁷⁾.

As isotermas de adsorção podem ser agrupadas em 6 tipos que são ilustrados na Figura 8. A isoterma reversível do tipo I está relacionada a sólidos microporosos que apresentam superfícies relativamente pequenas, tais como carvão ativado e certos óxidos porosos. A reversível do tipo II é a forma normal de isoterma obtida com um adsorvente não poroso ou macroporoso. O ponto B, no início da linearidade, indica o estágio no qual a adsorção da monocamada está completa e a adsorção em multicamada se inicia. A isoterma reversível do tipo III não é comum, no entanto há alguns sistemas, como por exemplo, nitrogênio em polietileno, que fornecem isotermas com curvatura gradual e indistinto ponto B. O tipo IV caracteriza-se por apresentar uma curva de histerese que está associada à condensação por

capilaridade. O tipo V é incomum e está relacionado ao tipo III em que a interação adsorvente-adsorbato é fraca, mas é obtida com certos adsorventes porosos. A isoterma do tipo VI, na qual a agudez das etapas depende do sistema e da temperatura, representa a adsorção em multicamada sobre uma superfície uniforme não porosa⁽²⁰⁾.

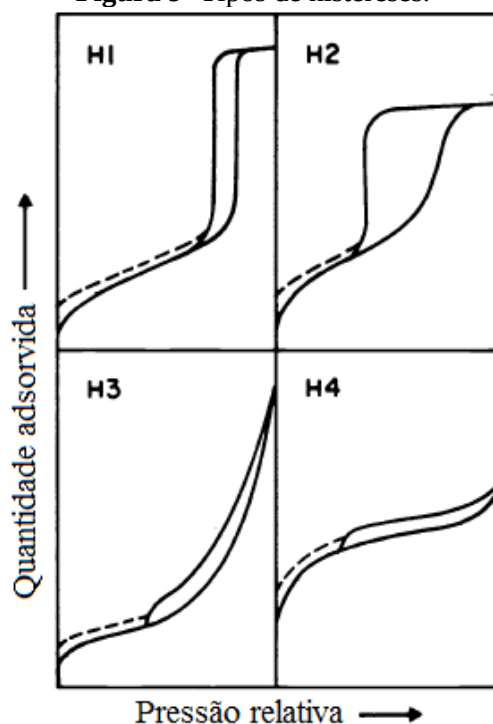
Figura 8- Tipos de isotermas de adsorção.



Fonte: Sing et al. (1985).

Diferentes tipos de histereses podem ser encontrados. Conforme ilustrado na Figura 9, dois tipos extremos são apresentados como H1 e H4. No primeiro as duas curvas são quase verticais e paralelas dentro de uma gama apreciável de captação de gás, enquanto que no segundo elas permanecem quase horizontais e paralelas ao longo de uma vasta faixa de pressão relativa. Em certos aspectos os tipos H2 e H3 podem ser considerados como intermediários entre estes dois extremos⁽²⁰⁾.

Figura 9- Tipos de histereses.



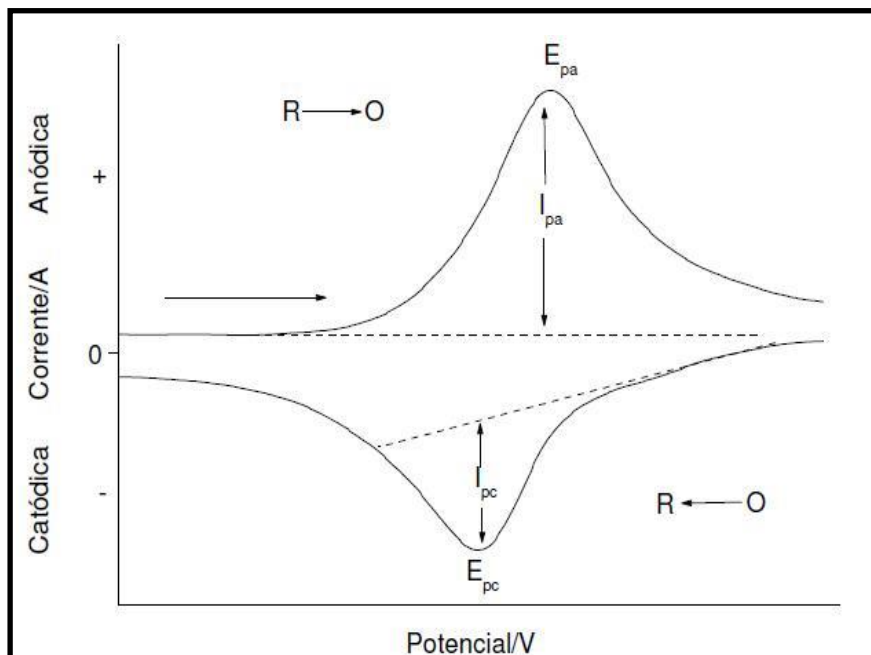
Fonte: Sing et al. (1985).

As análises de porosidade e área superficial foram realizadas através de isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio (N_2). Este processo estuda a estrutura da superfície do material, bem como o volume e o tamanho dos poros. Essas características físicas foram determinadas para o ZrP pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller), que é o procedimento padrão mais utilizado para a determinação de tais características. A distribuição de poros foi determinada pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda). As análises foram feitas empregando-se um aparelho de sorção físico-química Micromeritics ASAP 2010.

3.2.9 Voltametria cíclica (VC)

A voltametria é uma técnica eletroquímica na qual as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas através de uma curva da corrente (I) vs potencial (E), denominada voltamograma⁽¹²⁸⁾. A Figura 10 ilustra um voltamograma cíclico para um processo reversível e seus principais parâmetros.

Figura 10- Voltamograma cíclico para um processo reversível apresentando os principais parâmetros: E_{pa} = potencial anódico, E_{pc} = potencial catódico, I_{pa} = corrente anódica e I_{pc} = corrente catódica, e v = velocidade de varredura. O e R são as espécies oxidada e reduzida na superfície do eletrodo.



Fonte: Adaptado de Bard (1980).

A voltametria cíclica é a técnica mais utilizada para a aquisição de informações sobre os processos eletroquímicos. A partir do voltamograma cíclico pode-se calcular os potenciais médios ($E^{\theta'}$) pela média aritmética dos potenciais dos picos anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc})⁽¹³⁰⁾ conforme descrito pela Equação 1:

$$E^{\theta'} = \frac{E_{pa} - E_{pc}}{2} \quad (\text{Eq. 1})$$

A diferença entre os potenciais dos picos anódico e catódico (ΔE_p) também pode ser calculada⁽¹³⁰⁾, conforme a Equação 2:

$$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| \quad (\text{Eq. 2})$$

A corrente de pico anódico (I_{pa}) e a corrente do pico catódico (I_{pc}) são obtidas pela medida da distância tomada verticalmente do máximo da corrente ao prolongamento da linha base⁽¹³¹⁾, conforme ilustrado na Figura 10.

São considerados reversíveis⁽¹²⁹⁾ os sistemas que apresentam as seguintes características:

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

3.2.9.1 Estudo do comportamento voltamétrico da pasta de grafite modificada com ZrP, ZrPAgH e EZrCuH

Para as medidas eletroquímicas empregou-se um Potenciostato PGSTAT 128N da Autolab. Uma célula de três eletrodos foi utilizada para compor o sistema eletroquímico, sendo um eletrodo de trabalho modificado de pasta de grafite, um eletrodo de referência (Ag/AgCl/KCl_(sat)) e um eletrodo auxiliar de platina. A pasta modificada foi preparada misturando-se grafite com material em diferentes proporções (10, 20, 30, 40 e 50% (m/m)) e 20 μ L de óleo mineral Nujol. Realizou-se um estudo preliminar para a escolha da melhor proporção da pasta de grafite.

3.2.9.2 Estudos de influência da natureza e concentração do eletrólito de suporte

Para os estudos de influência da natureza e concentração do eletrólito de suporte empregou-se o sistema eletroquímico descrito no item 3.2.9.1. Realizou-se um estudo do comportamento voltamétrico em relação a diferentes cátions e ânions de metais alcalinos, tais como: K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ e Cl^- , NO_3^- . Estes experimentos foram conduzidos empregando concentrações de 1,0 mol L⁻¹ destes sais e a voltametria cíclica foi conduzida a uma velocidade de varredura (v) de 20 mV s⁻¹ numa faixa de potencial onde o eletrólito de suporte não é eletroativo. O objetivo desse estudo é verificar se há influência dos 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 também a influência da concentração do eletrólito de suporte utilizado (1,0 $\times$ 10⁻³ a 2,0 mol L⁻¹).

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

Para os estudos sobre a influência da concentração hidrogeniônica no comportamento voltamétrico dos materiais, foram preparadas soluções $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ do eletrólito de suporte a diferentes valores de pH (2,0 a 8,0). O pH das soluções foi ajustado com um ácido e uma base correspondente ao sal do eletrólito de suporte utilizado, empregando-se um medidor de pH (pHmetro) acoplado com um eletrodo combinado de vidro, previamente calibrado com tampões pH 4,0 e 7,0.

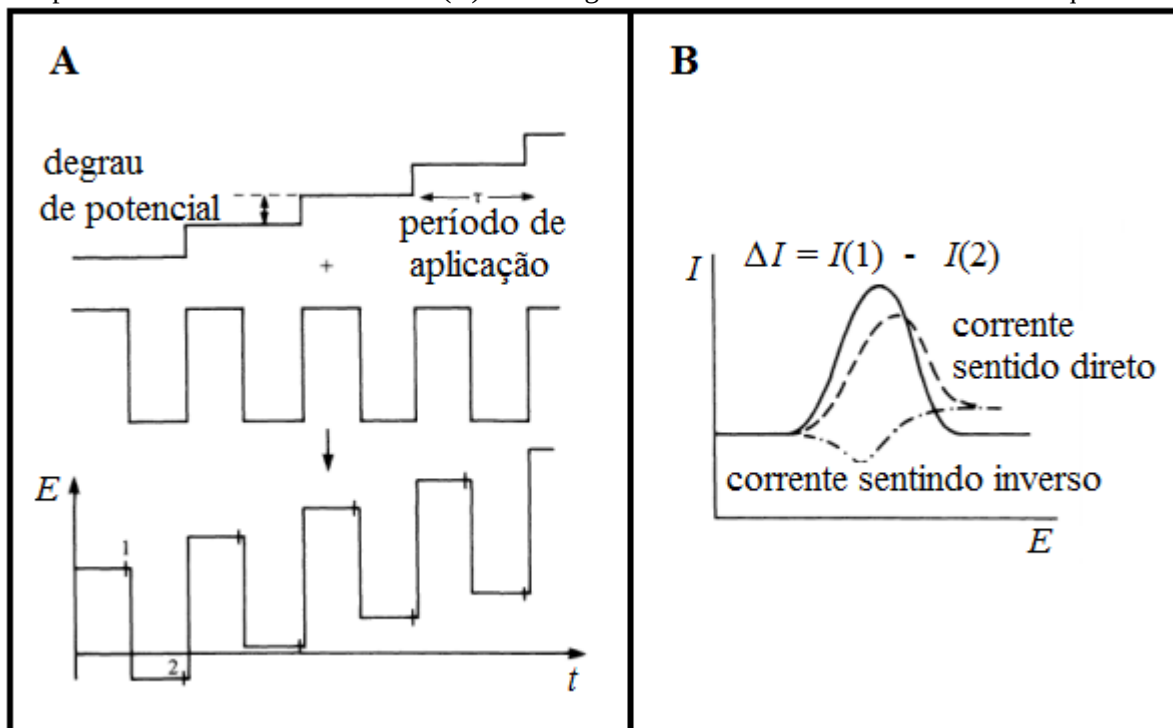
Após o estudo da influência hidrogeniônica, realizou-se um estudo de variação da velocidade de varredura ($10\text{-}100 \text{ mV s}^{-1}$) para determinar se o processo redox é adsorptivo ou difusional.

3.2.10 Voltametria de onda quadrada (VOQ)

Na voltametria de onda quadrada, uma onda quadrada simétrica sobreposta a uma rampa de potencial em forma de escada é aplicada ao eletrodo de trabalho, conforme ilustrado na Figura 11 (A). São realizadas uma medida da corrente ao final do pulso direto e outra ao final do pulso reverso. A diferença das correntes, a direta subtraída da reversa, é então plotada vs o potencial aplicado, obtendo-se um voltamograma (Fig. 11 (B)) ⁽¹³²⁾.

Uma vantagem importante dessa técnica é a velocidade de aquisição dos dados. Assim como na voltametria de pulso diferencial, é possível se obter limites de detecção da ordem de $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, no entanto, enquanto na voltametria de pulso diferencial a velocidade de varredura varia de $1 \text{ a } 10 \text{ mV s}^{-1}$, na voltametria de onda quadrada essa velocidade varia de $100 \text{ a } 1000 \text{ mV s}^{-1}$ ⁽¹³²⁾.

Figura 11- (A) Onda quadrada sobreposta a uma rampa de potencial em forma de escada que é aplicada ao eletrodo de trabalho e (B) voltamograma resultante da voltametria de onda quadrada.



Fonte: Pacheco et al. (2013).

3.2.11 Estudos de eletro-oxidação catalítica

A eletro-oxidação catalítica é definida como a diminuição da energia de ativação de um processo de transferência eletrônica promovida pela superfície do eletrodo. O processo de oxidação ou redução de um substrato que tem uma cinética lenta de transferência de elétrons na superfície do eletrodo pode ser mediada por um sistema que pode trocar elétrons mais rapidamente com o eletrodo e o substrato, levando à redução do sobrepotencial de ativação, fazendo-se modificações no eletrodo^(29,30).

Em um processo redox onde há eletro-oxidação de uma determinada espécie, ocorre um aumento na intensidade de corrente conforme se adiciona o analito, assim, é possível construir uma curva analítica para a quantificação de substâncias, entre elas, as de interesse biológico.

A curva analítica fornece informações sobre o limite de detecção (LD) e a sensibilidade amperométrica (S) do método. O limite de detecção é definido como sendo a menor quantidade de analito que pode ser detectada em uma amostra com um certo grau de confiança⁽¹³³⁾, e pode ser calculado de acordo com a seguinte equação:

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

Onde SD é o desvio padrão do branco e S é a sensibilidade amperométrica. A sensibilidade amperométrica pode ser definida como a variação no sinal de resposta pela variação da unidade de concentração do analito, e é a inclinação da curva analítica⁽¹³³⁾.

As propriedades eletrocatalíticas dos materiais foram testadas com diferentes substâncias, tais como: dipirona, hidrazina, L-cisteína, N-acetilcisteína, piridoxina, ácido ascórbico, ácido cítrico, dopamina, sulfito, nitrito, D-glucose, L-glutathione e uréia.

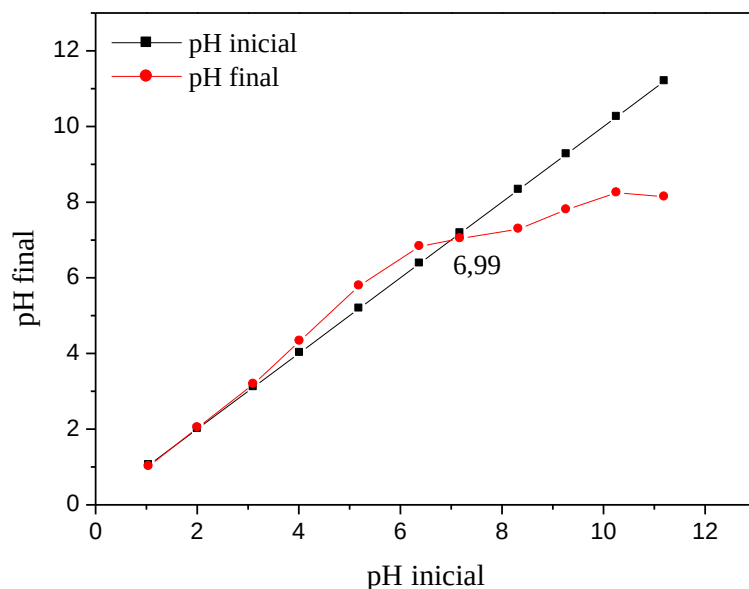
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÕES DO COMPÓSITO ZrP

4.1.1 Ponto de carga zero (PCZ)

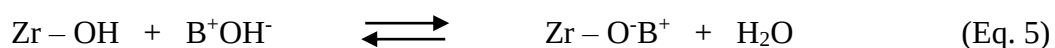
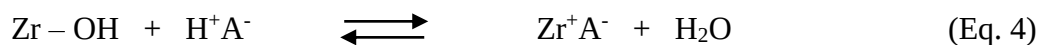
O pH_{PCZ} foi determinado com o objetivo de se investigar a carga da superfície do ZrP. A curva obtida fazendo pH final vs pH inicial teve seu ponto de intersecção entre as curvas em 6,99 (Fig. 12). Esse valor foi considerado como pH_{PCZ} da superfície do ZrP e sugere que a superfície do compósito é praticamente neutra.

Figura 12- Determinação do pH_{PCZ} do ZrP.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Valores de pH_{PCZ} próximos ao encontrado para o ZrP, são encontrados também para o óxido de zircônio (ZrO_2)^(4,5). Quando o $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$, a carga na superfície do óxido é positiva favorecendo a adsorção de ânions, se o $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$, a carga na superfície do óxido é negativa favorecendo a adsorção de cátions⁽³⁾. As Equações 4 e 5 esquematizam as reações de polarização da superfície:



4.1.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

O espectro XPS para o ZrP está ilustrado pela Figura 13. A Tabela 1 lista os valores da concentração atômica da região superficial (< 4 nm) do ZrP, obtida a partir de espectros de alta resolução. A maior concentração de Zr em relação ao P se deve à presença de duas fases de Zr (ZrO₂ e Zr(HPO₄)₂) que formam o material. A contribuição de carbono vem dos hidrocarbonetos e carbonos oxidados (C-H, C-O, C=O), possivelmente devido à contaminação da superfície no ar pelos hidrocarbonetos (medidas *ex-situ*).

The XPS spectrum shows the intensity of photoelectrons as a function of their binding energy. The y-axis represents the intensity in counts per second (CPS) multiplied by 10³, ranging from 200 to 1200. The x-axis represents the binding energy in electronvolts (eV), ranging from 1100 to 0. The spectrum features several distinct peaks: a large peak for O 1s at approximately 533 eV, a smaller peak for Zr 3s at approximately 460 eV, a peak for Zr 3p at approximately 390 eV, a peak for C 1s at approximately 285 eV, a peak for Zr 3d at approximately 200 eV, a peak for P 2s at approximately 150 eV, a peak for P 2p at approximately 130 eV, a peak for Zr 4s at approximately 100 eV, a peak for Zr 4p at approximately 80 eV, and a small peak for O 2s at approximately 70 eV.

46

Tabela 1- Composição da região superficial da amostra de zircônio fosfatado.

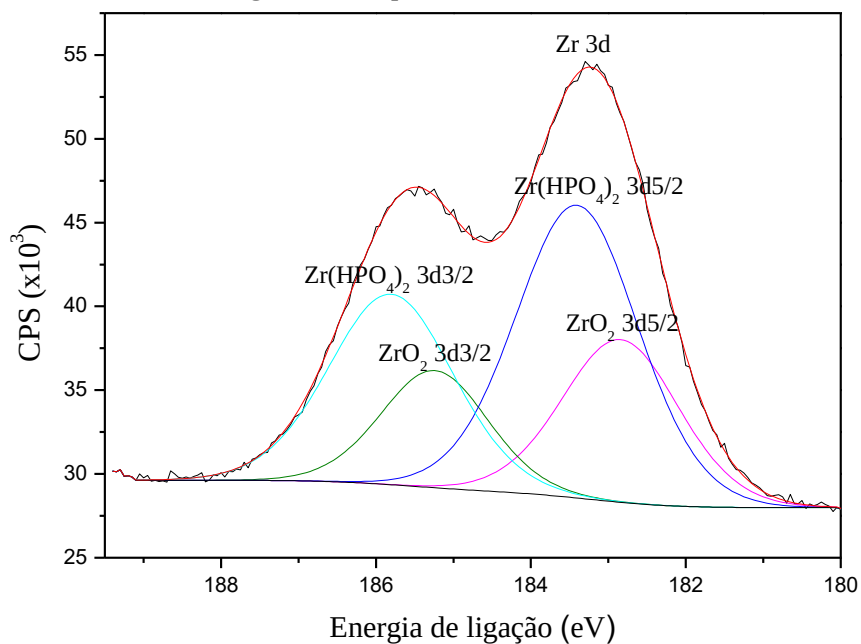
Amostra / Elementos	[% atômica]* $Zr_xP_yO_z$
Carbono (C 1s)	14,1
Oxigênio (O 1s)	62,0
Fósforo (P 2p)	10,1
Zircônio (Zr 3d)	13,7

* Medidas de alta resolução. Erro: $\pm 5\%$

Fonte: Elaboração do próprio autor.

O espectro Zr 3d, ilustrado na Figura 14, tem como componente principal (65,4%) o $Zr(HPO_4)_2$ formado pelas componentes de spin órbita Zr $3d_{5/2}$ (183,40 eV) e Zr $3d_{3/2}$ (185,80 eV). Esses valores de energia de ligação concordam com os valores encontrados na literatura para o estado de oxidação formal de 4+ para o zircônio⁽¹³⁵⁻¹³⁷⁾.

Figura 14- Espectro XPS do Zr 3d.



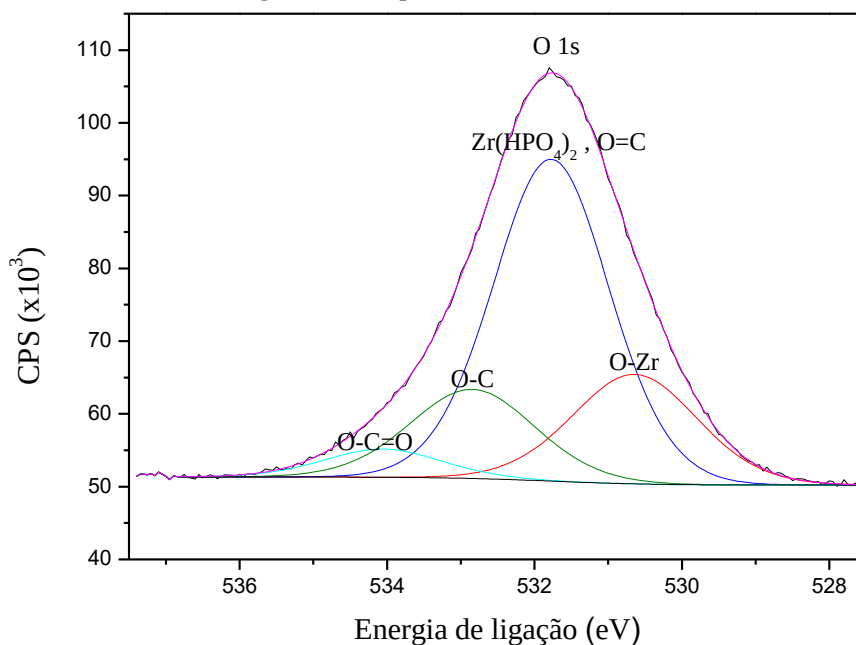
Fonte: Elaboração do próprio autor.

Por outro lado, a menor contribuição vem da fase ZrO_2 , com valores de energia de ligação de 182,84 e 185,24 eV para os componentes Zr $3d_{5/2}$ e Zr $3d_{3/2}$, respectivamente. Essa contribuição é sugerida por apresentar valores de energia de ligação coerentes para o ZrO_2 ⁽¹³⁸⁻¹⁴⁰⁾ e confirmada no espectro O 1s do oxigênio (530,64 eV), apresentado na Figura 15.

Os componentes do espectro O 1s podem ser atribuídos à fase ZrO_2 em 530,64 eV⁽¹³⁷⁾, à

fase $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ e os grupos $\text{O}=\text{C}$ em 531,77 eV^(137,141), além da contribuição de hidrocarbonetos oxidados em 532,84 eV (C-O) e 534,06 eV ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$)^(141,142), presentes devido à contaminação da superfície.

Figura 15- Espectro XPS do O 1s.

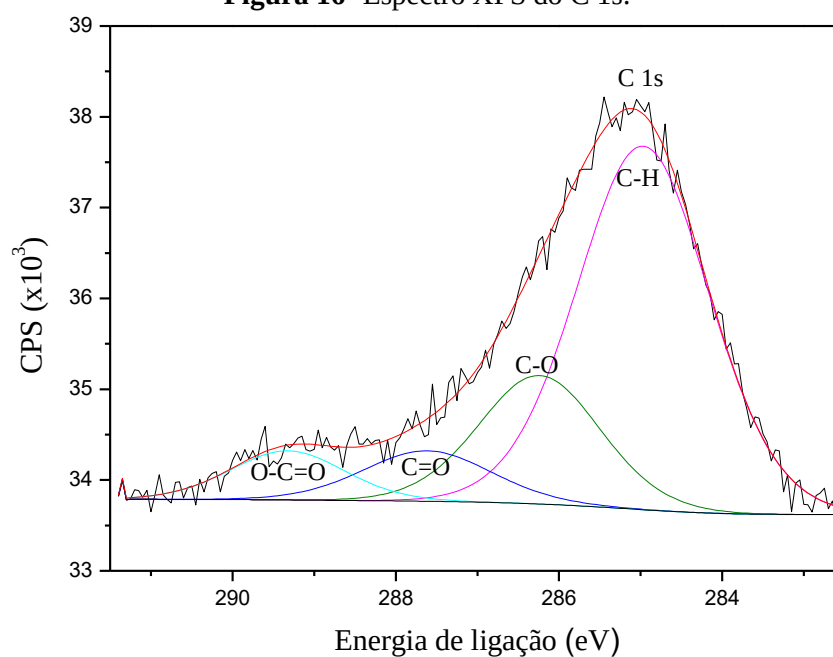


Fonte: Elaboração do próprio autor.

Na Figura 16, o espectro C 1s mostra que os espectros ajustados apresentam componentes relacionados com quatro ambientes químicos do carbono, sendo que o principal é associado com fase de hidrocarbonetos (C-H) a 284,97 eV, proveniente da contaminação da superfície pela exposição ao ar. O mesmo pode ser considerado para os grupos de carbono oxidados em forma de álcool/éter (C-O a 286,24 eV), de carbonila (287,62 eV) e carboxila (289,33 eV)^(141,143).

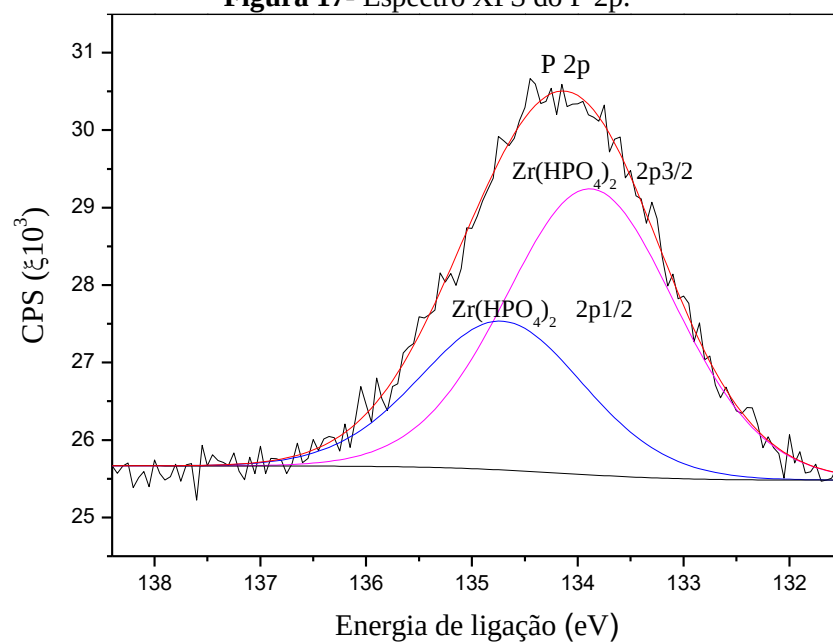
Finalmente, na Figura 17, está ilustrado o espectro P 2p, onde a posição da única componente P 2p_{3/2} do espectro, em 133,88 eV, pode ser associada com a fase $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$. O valor de energia de ligação de P 2p em torno de 133 eV é encontrado para uma série de compostos, e é característico do grupo PO_4^{3-} (135,136,144).

Figura 16- Espectro XPS do C 1s.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 17- Espectro XPS do P 2p.

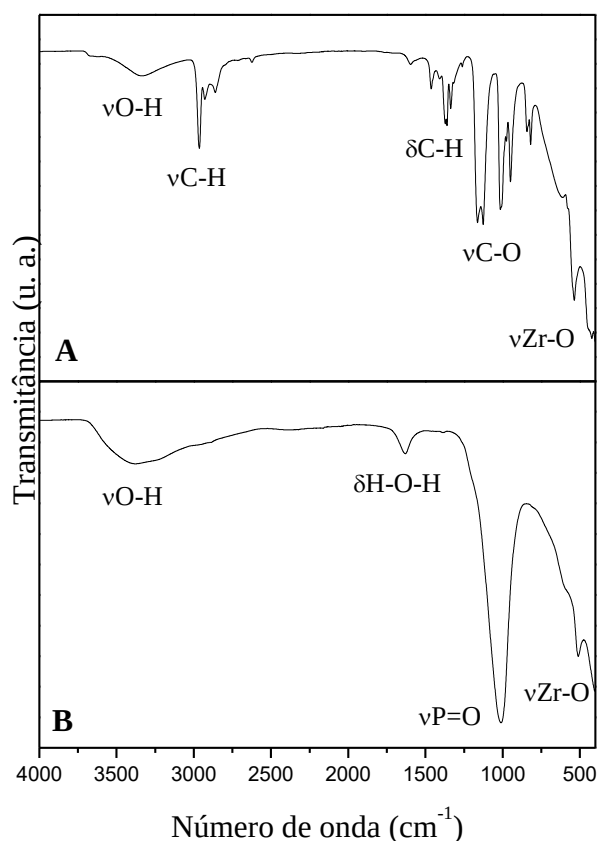


Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A Figura 18 ilustra os espectros na região do infravermelho para o isopropóxido de zircônio (IV) e para o compósito obtido a partir da sua reação com ácido fosfórico (ZrP), respectivamente.

Figura 18- Espectros vibracionais na região do infravermelho para o: (A) isopropóxido de zircônio (IV) e (B) ZrP.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Através do espectro apresentado na Figura 18 (A) foi possível observar uma banda larga na região de 3560 a 3050 cm⁻¹, característica da deformação axial dos grupos O-H(νO-H). Absorções na região entre 2990 e 2820 cm⁻¹ e na região entre 1470 e 1300 cm⁻¹ foram atribuídas às deformações axial (νC-H) e angular (δC-H) das ligações C-H, respectivamente. Outras bandas também foram observadas na região entre 1200 e 1000 cm⁻¹ e estão relacionadas ao estiramento da ligação C-O(νC-O)^(122,123). As absorções apresentadas na região de 580 a 400 cm⁻¹, em ambos os espectros, correspondem às ligações Zr-O⁽¹⁴⁵⁾. Para o

compósito ZrP, conforme ilustra a Figura 18 (B), observou-se uma banda larga entre 3700 e 3000 cm^{-1} correspondente a deformação axial dos grupos $\text{O-H}_{(\text{VO-H})}$ de moléculas de água adsorvidas, além de uma banda em 1632 cm^{-1} atribuída à deformação angular de $\text{H-O-H}_{(\delta\text{H-O-H})}$. Uma intensa e estreita absorção na região de 1010 cm^{-1} está relacionada ao estiramento da ligação $\text{P=O}_{(\nu_{\text{P=O}})}$ ^(123,146).

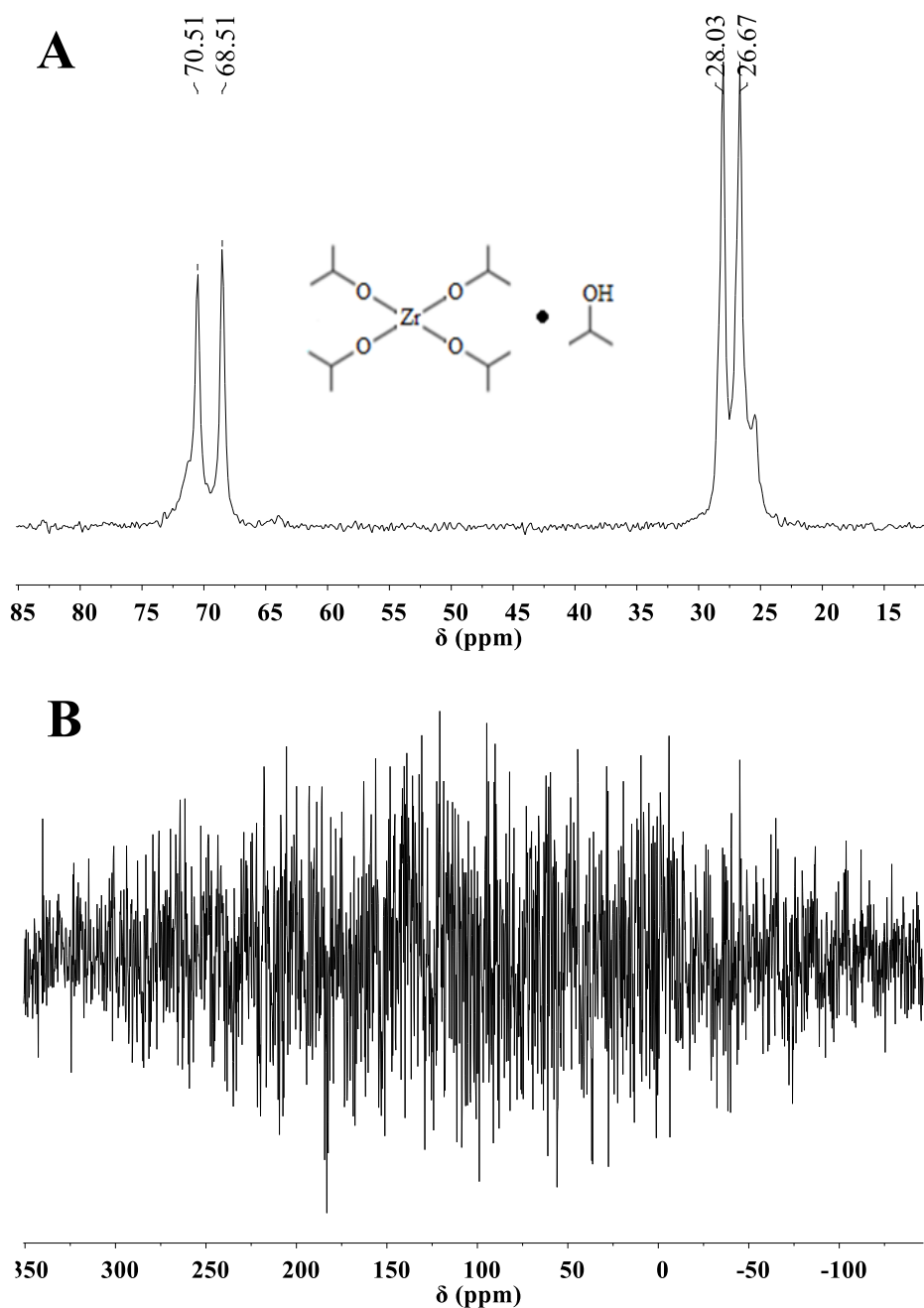
4.1.4 Ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^{31}P no estado sólido (RMN)

A Figura 19 (A) ilustra o RMN no estado sólido de ^{13}C para o isopropóxido de Zr (IV).

Conforme esperado observou-se 4 picos de ressonância em 70,51; 68,51; 28,03; 26,67 ppm. Os picos em 70,51 e em 68,51 estão relacionados aos carbonos das ligações CH , enquanto os picos em 28,03 e 26,67 ppm estão relacionados aos carbonos das ligações CH_3 . Todos os picos são atribuídos ao grupo isopropila presente tanto no isopropóxido, quanto no isopropanol constituintes do composto^(123,147).

Por outro lado, o espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido para o ZrP está ilustrado na Figura 19 (B), onde está patente a ausência de qualquer sinal, sugerindo que todos os grupos isopropóxidos do precursor foram completamente hidrolisados no processo de síntese e não estão presentes no novo material sintetizado.

Figura 19- Espectros de RMN de ^{13}C no estado sólido para o: (A) isopropóxido de zircônio (IV) e (B) ZrP.

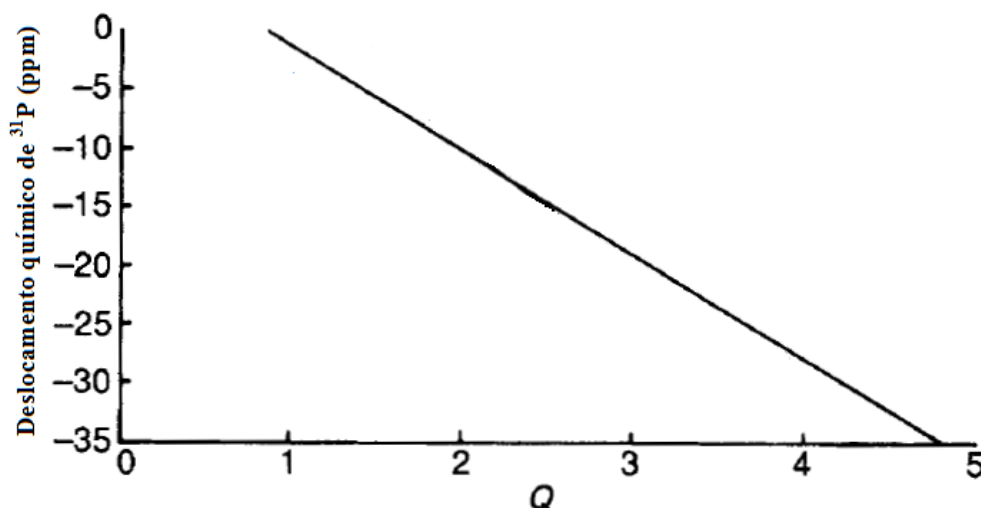


Fonte: Elaboração do próprio autor.

Para uma melhor compreensão dos estudos de RMN de ^{31}P no estado sólido para o zircônio fosfatado, a Figura 20 ilustra a relação entre a conectividade (diferentes ambientes químicos) do fósforo e o deslocamento químico isotrópico para o mesmo conforme descrito na literatura^(148,149).

A nomenclatura é a mesma que a utilizada para silicatos condensados e, portanto, é caracterizada pelo número de ligações de oxigênio dos grupos fosfatos. Desta forma, há cinco tipos de ambientes químicos descritos por Q^0 , Q^1 , Q^2 , Q^3 e Q^4 . No caso do α -ZrP, em que cada fósforo está ligado a três centros metálicos temos uma conectividade Q^3 . No γ -ZrP, há quantidades iguais de dois diferentes grupos fosfato, um ligado a quatro grupos Zr, Q^4 , enquanto o outro é um dihidrogenofosfato conectado a dois centros de Zr e por isso é do tipo Q^2 . Observa-se que existe uma boa correlação linear entre a conectividade e o deslocamento químico experimental de ^{31}P para o zircônio fosfatado. A direção da inclinação é desta forma, um indicativo de que a força das ligações P-O aumenta com o aumento da conectividade^(148,149).

Figura 20- Deslocamento químico isotrópico de ^{31}P em função da conectividade (ambiente químico) dos grupos fosfato para zircônio fosfatado.

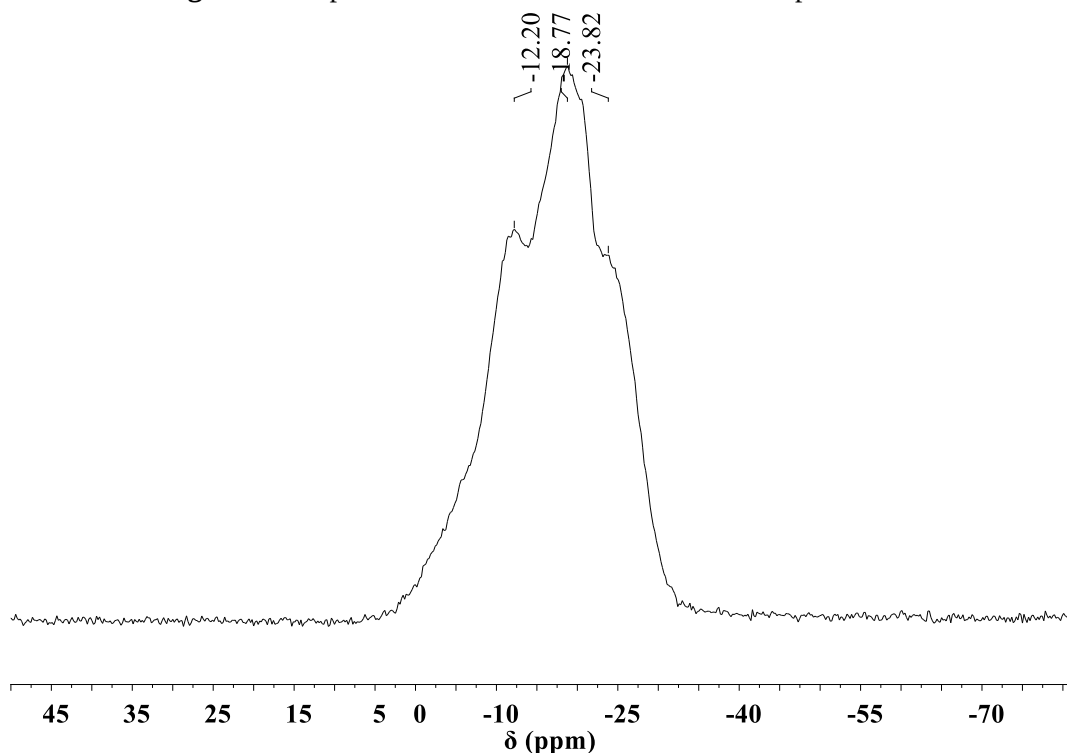


Fonte: Adaptado de Hudson; Workman e Adams (1991).

Usando o método acima de atribuições para as conectividades dos grupos fosfato, os compostos amorfos consistem predominantemente de grupos fosfatos Q^3 , que estão associados com a estrutura tipo α . Existem diferenças entre os espectros, que podem ser divididos em duas categorias, a largura e o número de sinais. O espectro do zircônio fosfatado amorfo consiste em dois picos e um “shoulder”. Para este composto a literatura descreve ressonâncias com valores próximos a -12,71 ppm, para o primeiro pico (pico menor), -20,35 ppm para o segundo pico (pico principal) e -26 ppm para o “shoulder”^(148,149). O espectro de RMN de ^{31}P no estado sólido para o ZrP está ilustrado na Figura 21. O espectro apresentou

um pico mais intenso em -18,77 ppm, um pico mais fraco em -12,20 ppm e um “shoulder” em -23,82 ppm, estes valores estão bem próximos para aqueles descritos na literatura para o ZrP amorfo.

Figura 21- Espectro de RMN de ^{31}P no estado sólido para o ZrP.

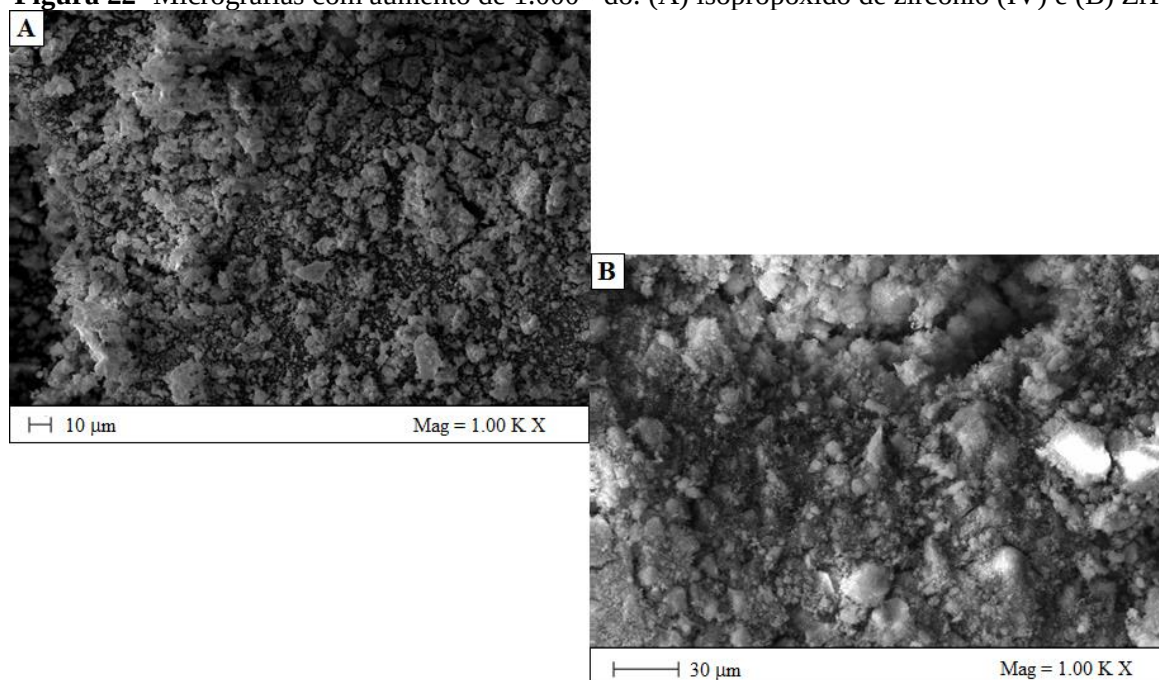


Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

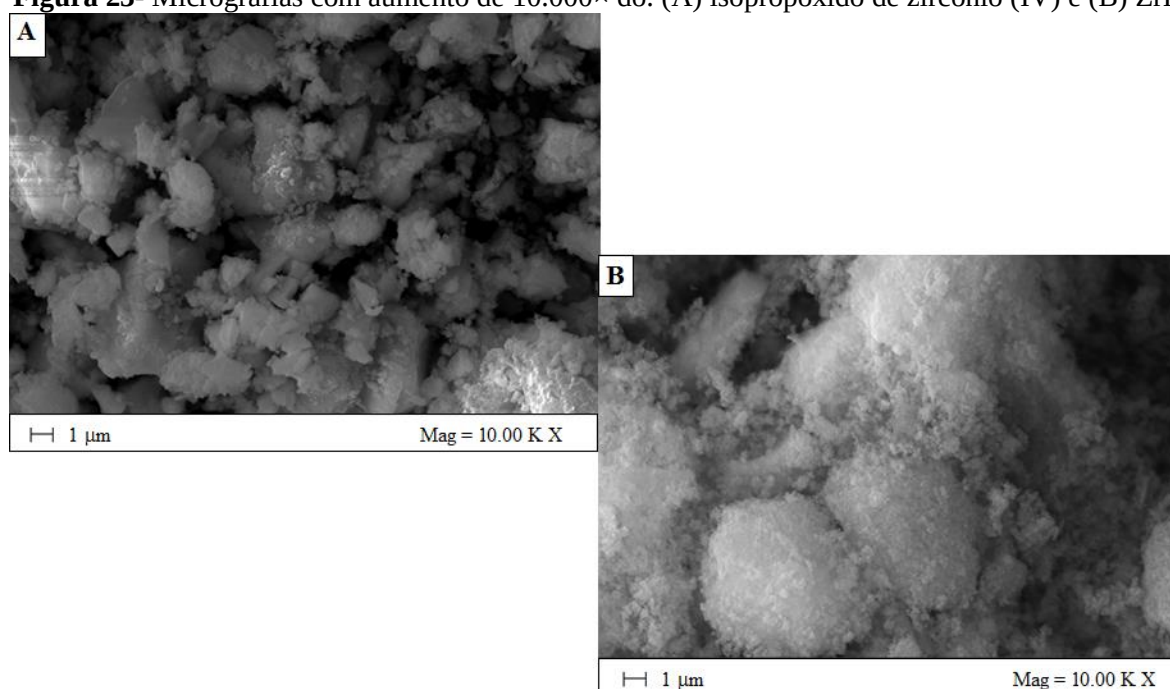
As Figuras 22 (A) e (B) ilustram micrografias obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura do isopropóxido de zircônio (IV) e do ZrP, respectivamente, com um aumento de 1.000×. Observou-se que após a reação do isopropóxido de zircônio (IV) com ácido fosfórico, o produto formado, ZrP, apresentou um aglomerado de partículas maiores e menos dispersas em relação ao seu precursor. Esse aumento pode ser verificado com maior clareza através das Figuras 23 (A) e (B), onde estão ilustradas as micrografias do isopropóxido de zircônio (IV) e do ZrP, respectivamente, com um aumento de 10.000×.

Figura 22- Micrografias com aumento de 1.000 $\times$ do: (A) isopropóxido de zircônio (IV) e (B) ZrP.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 23- Micrografias com aumento de 10.000 $\times$ do: (A) isopropóxido de zircônio (IV) e (B) ZrP.

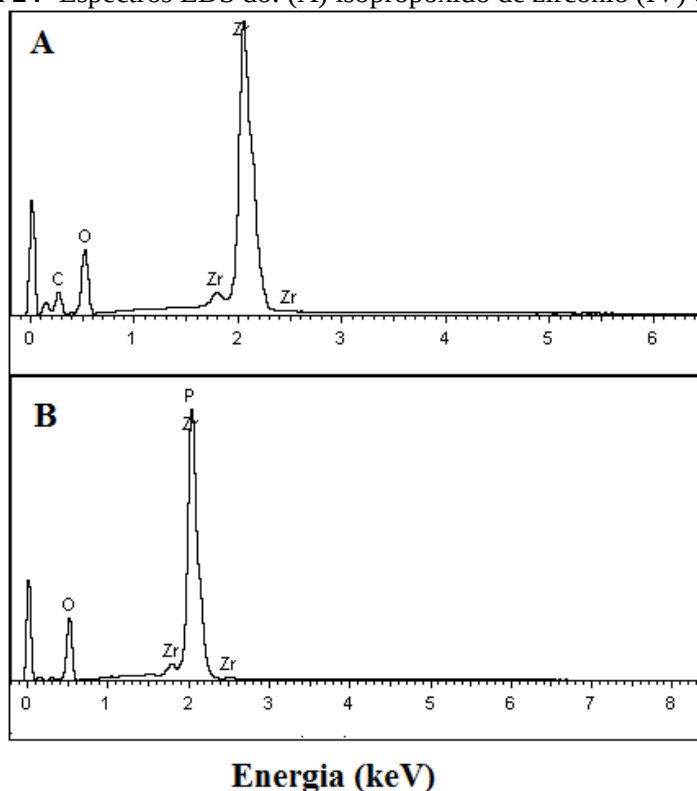


Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.1.6 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)

Os espectros obtidos a partir das análises de EDS, ilustrados nas Figuras 24 (A) e (B), para o isopropóxido de zircônio (IV) e para o ZrP, respectivamente, confirmam a presença dos elementos C, O e Zr no precursor e dos elementos O, Zr e P no composto formado (ZrP). A ausência do elemento C no espectro do ZrP está em concordância com os resultados obtidos por FTIR e RMN de ^{13}C .

Figura 24- Espectros EDS do: (A) isopropóxido de zircônio (IV) e (B) ZrP.

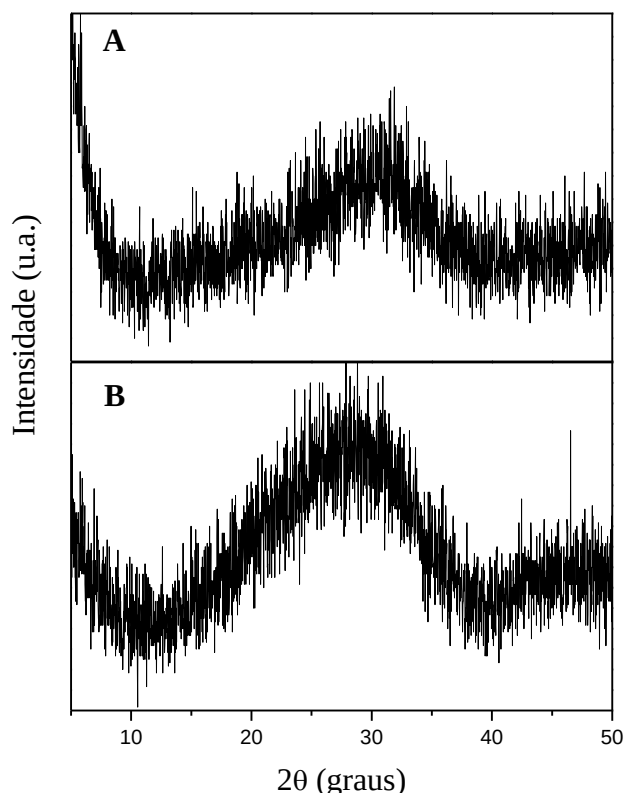


Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.1.7 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas ilustrados nas Figuras 25 (A) e (B) correspondem ao isopropóxido de zircônio (IV) e ao ZrP, respectivamente. De acordo com os difratogramas obtidos, notou-se a ausência de picos agudos e a presença de um único pico em torno de 30° para o isopropóxido de zircônio (IV) e 28° para o ZrP. Estes resultados indicam que o produto formado manteve a estrutura amorfa observada no precursor.

Figura 25- Difratomogramas de raios-X do: (A) isopropóxido de zircônio (IV) e (B) ZrP.

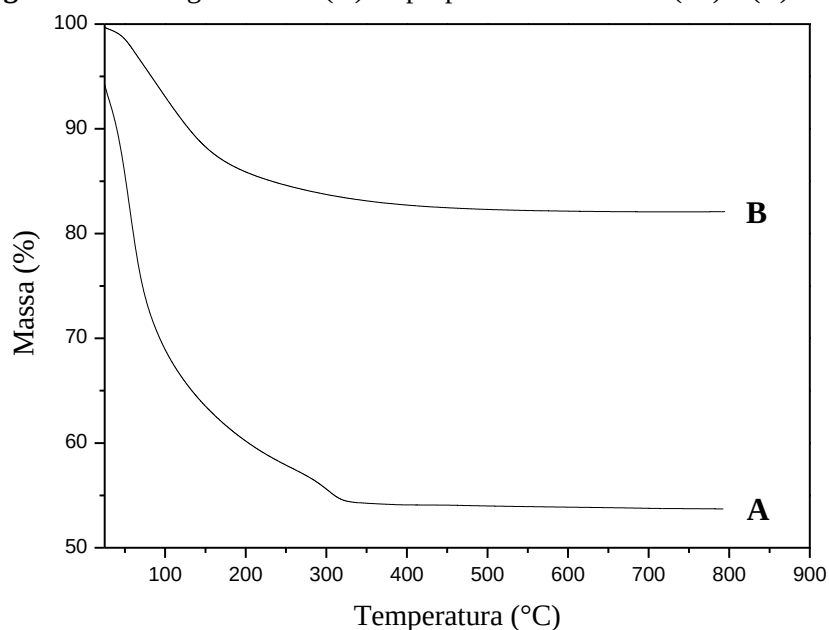


Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.1.8 Análise termogravimétrica (TGA)

A curva termogravimétrica para o precursor isopropóxido de zircônio (IV) em atmosfera de nitrogênio está apresentada na Figura 26 (A). O termograma apresentou 2 estágios de perda de massa. O primeiro de 25 a 80 °C com uma rápida perda de massa de 23,5% e o segundo de 80 a 320 °C com uma perda de massa de 18,5%. Essas perdas de massa foram atribuídas à água adsorvida e à parte orgânica da amostra. Nas temperaturas acima de 320 °C obteve-se 55,5% de resíduo, sendo o mesmo atribuído ao óxido de zircônio. Também foram observados 2 estágios no termograma do ZrP, ilustrado na Figura 26 (B). O primeiro, ocorre mais lento que no precursor, no intervalo de 25 a 130 °C (10,5%) e a perda de massa pode ser atribuída à perda de água adsorvida, enquanto no segundo estágio pode ser atribuída à perda de água devido à condensação dos grupos HPO_4^{2-} e ocorre no intervalo de 130 a 480 °C (7%). Observou-se em temperaturas acima de 480 °C, 82,5% de resíduo que pode ser atribuído à formação de pirofosfato de zircônio⁽¹⁵⁰⁾.

Figura 26-Termogramas do: (A) isopropóxido de zircônio (IV) e (B) ZrP.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.1.9 Análise de área superficial e porosidade

A Figura 27 ilustra as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ (BET) para o ZrP. A partir das isotermas obtidas observou-se que o compósito apresenta histeres do tipo IV – H3 o que está associado à adsorção de multicamadas gradual de forma não uniforme da superfície porosa.

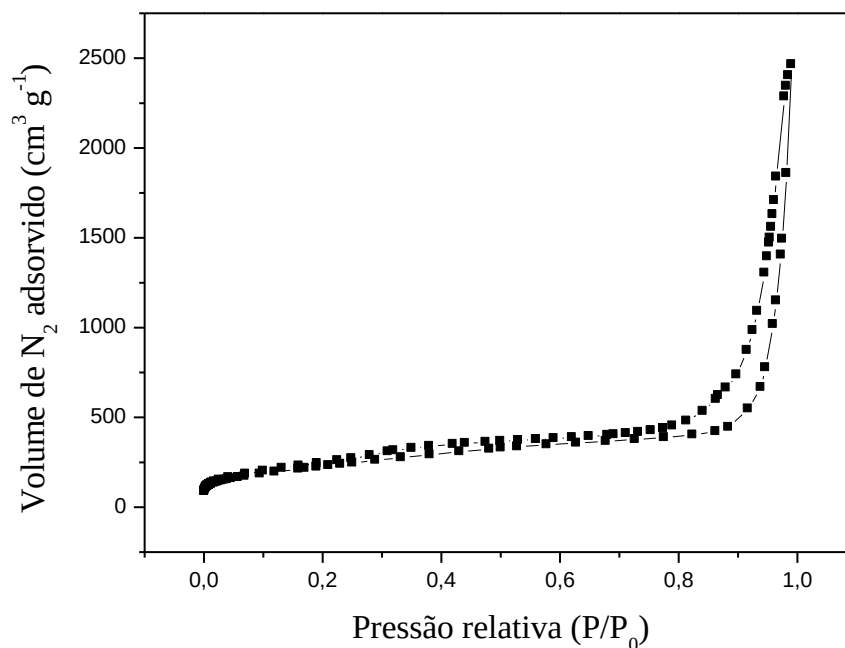
A Tabela 2 lista os valores da área superficial, volume de poros e tamanho médio dos poros do ZrP. De acordo com a Tabela, o ZrP apresentou elevada área superficial (847,32 m² g⁻¹), o que o torna interessante para aplicação em estudos de adsorção. Essa elevada área superficial, significa ter mais sítios ativos para adsorção de cátions, o que torna o ZrP um potencial compósito para aplicação em eletrodos quimicamente modificados, e também como catalisadores.

Tabela 2- Parâmetros da estrutura porosa do ZrP.

Amostras	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ (g Å) ⁻¹)	Tamanho médio dos poros (Å)
ZrP	847,32	3,71	179,60

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 27- Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ para o ZrP (método BET).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.2 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO ZrP PARA A FORMAÇÃO DO ZrPAGH

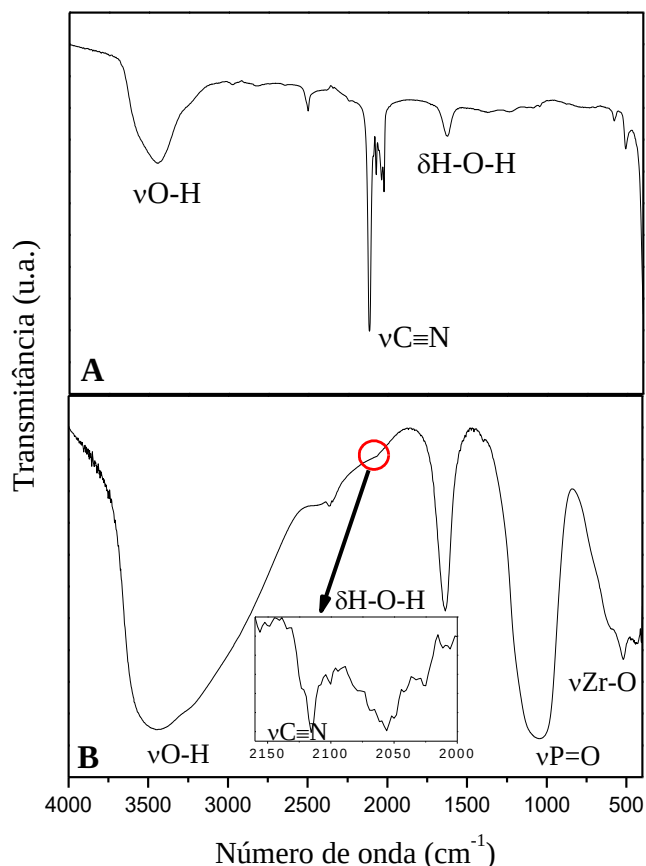
4.2.1 Espectroscopia vibracional do ZrPAGH

A modificação química do ZrP com íons Ag⁺ e [Fe(CN₆)]³⁻ foi realizada conforme descrito no item 3.1.2.

A Figura 28 ilustra os espectros na região do infravermelho para o hexacianoferrato (III) de potássio (HCF) e para o ZrPAGH.

Observou-se no espectro do HCF apresentado na Figura 28 (A), uma banda larga na região entre 3680 e 3150 cm⁻¹ atribuída à deformação axial dos grupos O-H_(vO-H) e uma banda média e estreita em 1620 cm⁻¹ atribuída à ligação H-O-H_(δH-O-H) da água. Além disso, apresenta vibrações importantes em ~2115 e 2035 cm⁻¹, que são referentes às vibrações da ligação C≡N_(vC≡N)^(122,123).

Figura 28- Espectros vibracionais na região do infravermelho para o: (A) HCF e (B) ZrPAgH.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Para o espectro ilustrado pela Figura 28 (B), observou-se uma banda larga entre 3700 e 3000 cm^{-1} correspondente a deformação axial dos grupos $\text{O-H}_{(\nu\text{O-H})}$ de moléculas de água adsorvidas, além de uma banda em 1632 cm^{-1} atribuída à deformação angular de $\text{H-O-H}_{(\delta\text{H-O-H})}$. A estreita absorção na região de 1010 cm^{-1} foi atribuída à presença do estiramento da ligação $\text{P=O}_{(\nu\text{P=O})}$ ^(123,146). Outras absorções também foram verificadas na região de 580 a 400 cm^{-1} e correspondem às ligações Zr-O ⁽¹⁴⁵⁾. Todas as bandas supracitadas para a Figura 28 (B) estão relacionadas com o espectro do ZrP, onde apenas as vibrações referentes ao estiramento $\text{C}\equiv\text{N}_{(\nu\text{C}\equiv\text{N})}$ diferem o espectro do ZrP do espectro do ZrPAgH. Tais vibrações são observadas em ~ 2115 e 2055 cm^{-1} , característico da presença de hexacianoferrato de prata^(83,151), ancorados na superfície de diferentes matrizes/compósitos, inclusive em materiais análogos.

Os deslocamentos, para regiões de maior frequência, do estiramento da ligação $\text{C}\equiv\text{N}_{(\nu\text{C}\equiv\text{N})}$ para o ZrPAgH, em relação ao precursor HCF, sugere a formação do complexo de valência mista na superfície do ZrP.

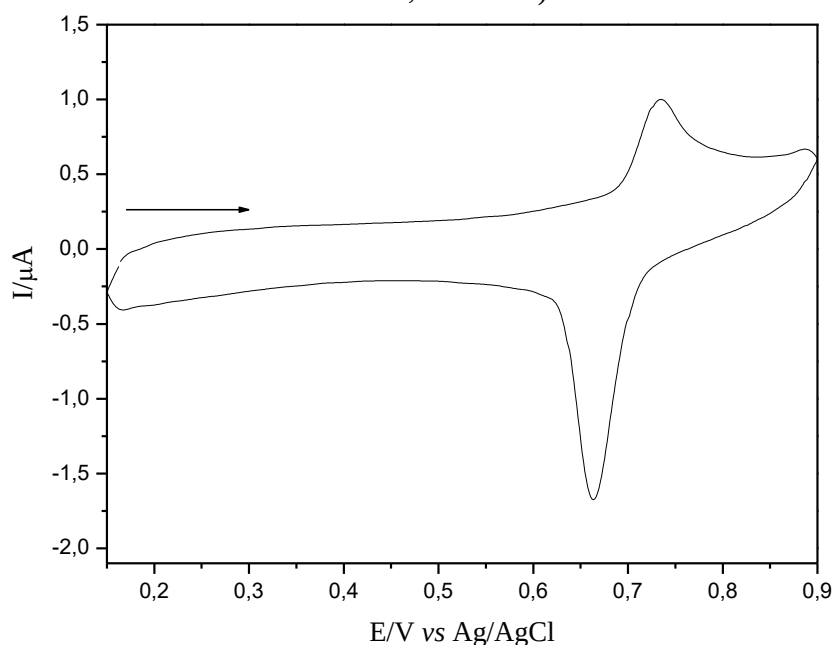
4.2.2 Estudos sobre o comportamento voltamétrico da pasta de grafite modificada com ZrPAgH

Com o intuito de se obter um hexacianoferrato de metal de transição que desempenhasse o papel de mediador de transferência de elétrons, preparou-se um compósito através da reação do ZrP com íons Ag^+ e hexacianoferrato (III) de potássio (ZrPAgH), seguindo duas etapas (item 3.1.2).

O hexacianoferrato de prata constitui uma classe de materiais polinucleares inorgânicos com centros redox de íons metálicos, designados complexos de valência mista, que apresentam uma estrutura de rede tridimensional onde pode ocorrer a difusão de cátions durante os processos redox para manter a neutralidade eletrônica.

A caracterização voltamétrica do ZrPAgH, utilizando a técnica de voltametria cíclica, foi efetuada em um intervalo de potencial entre 0,15 e 0,90 V e o respectivo voltamograma está ilustrado na Figura 29. O voltamograma exibiu um único par redox com $E^{\theta'} = 0,70$ V, atribuído ao processo $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ em presença de prata, e está em concordância com os valores descritos na literatura para materiais e eletrodos quimicamente modificados com hexacianoferrato de prata^(83,151,152).

Figura 29- Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com ZrPAgH (KNO_3 1,0 mol L^{-1} ; $\nu = 20$ mV s^{-1} ; 40% m/m).



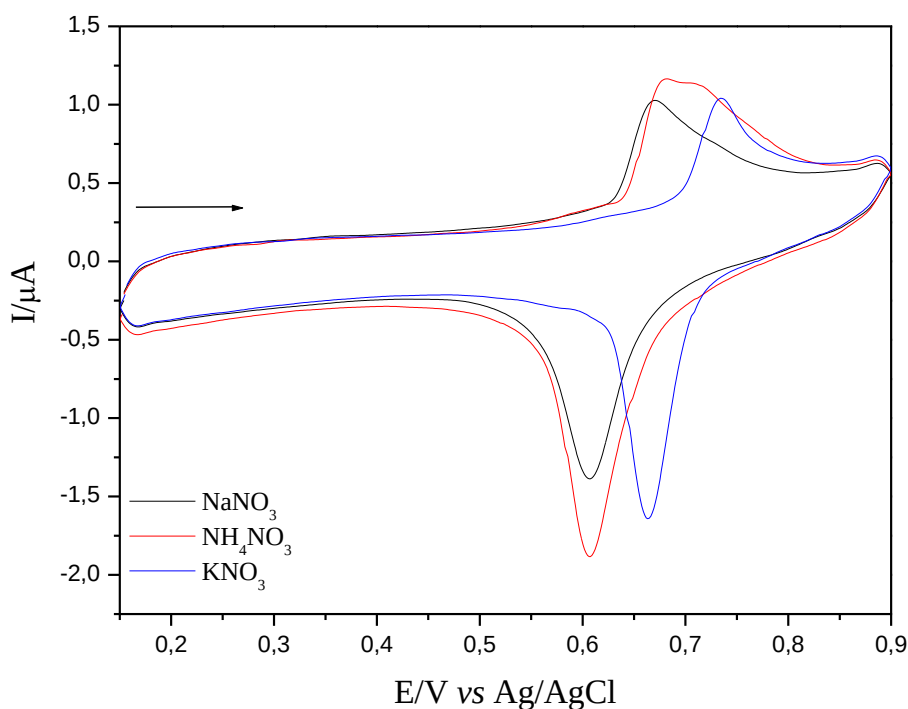
Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.2.2.1 Estudo sobre o efeito dos cátions e ânions

Por se tratar de um complexo análogo ao Azul da Prússia, o processo de oxidação e redução dos compostos modificados na superfície do ZrPAgH se dá, inicialmente, pelo equilíbrio do cátion presente no eletrólito de suporte com a superfície do eletrodo contendo o material. Os cátions K^+ e NH_4^+ possuem raios de hidratação menores (Tabela 3) e por isso podem penetrar com maior facilidade no retículo cristalino apresentado pelo complexo de valência mista.

Com o intuito de se estudar a influência dos cátions provenientes dos eletrólitos de suporte no comportamento voltamétrico do ZrPAgH, diferentes nitratos de metais alcalinos foram testados tais como KNO_3 , $NaNO_3$ e NH_4NO_3 ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$). Observou-se que a natureza dos cátions afetou os E^0 e as intensidades de corrente. A Figura 30 ilustra o voltamograma da pasta de grafite modificada com ZrPAgH em diferentes eletrólitos.

Figura 30- Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com ZrPAgH em diferentes eletrólitos ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 40% m/m).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Adicionalmente também se verificou que todos os voltamogramas cíclicos do ZrPAgH em presença de eletrólitos de nitrato de metais alcalinos (KNO_3 , $NaNO_3$ e NH_4NO_3)

apresentaram um par redox bem definido, no entanto, a melhor performance voltamétrica foi observada para o voltamograma obtido em presença de KNO_3 , isso pode ser explicado pelo fato de que o K^+ além de possuir um raio hidratado menor que o Na^+ , possui maior mobilidade iônica em relação ao NH_4^+ ⁽¹⁵³⁾. A Tabela 3 lista os principais parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com ZrPAGH em diferentes eletrólitos.

Tabela 3-Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com ZrPAGH em diferentes eletrólitos ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 40% m/m).

Eletrólito	Ipa (μA)	Ipc (μA)	Ipa/Ipc	Epa (V)	Epc (V)	$E^{\theta'}$ (V)	ΔE_p (V)	Diâmetro do cátion hidratado (nm)*
KNO_3	0,79	-1,34	0,59	0,73	0,66	0,70	0,07	0,24
NaNO_3	0,73	-1,03	0,71	0,67	0,61	0,64	0,06	0,36
NH_4NO_3	0,87	-1,34	0,65	0,69	0,61	0,65	0,08	0,24

*(31,154)

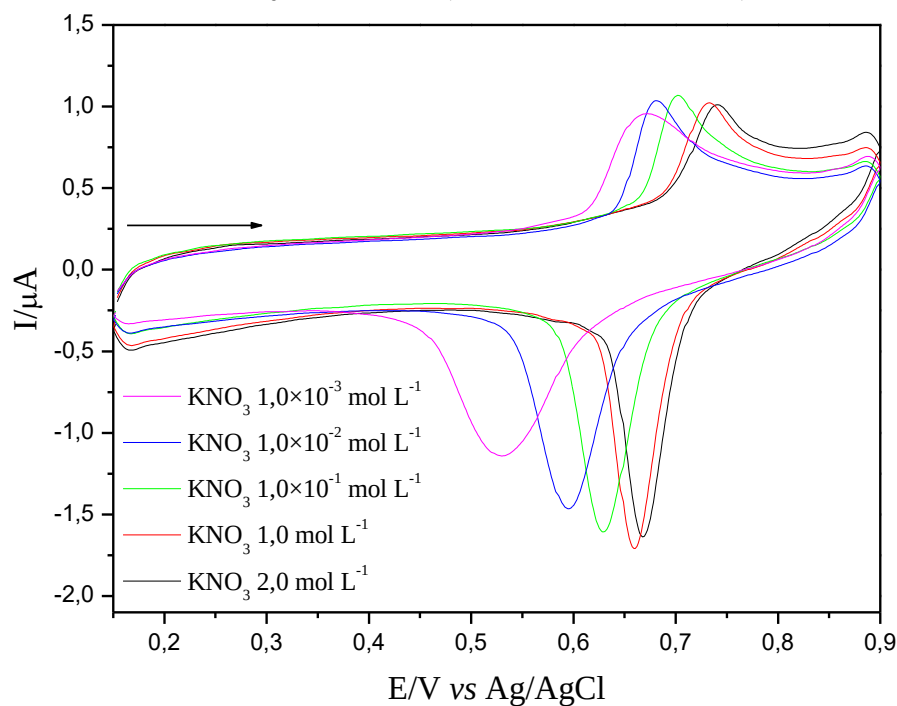
Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.2.2.2 Influência das concentrações do eletrólito de suporte

A Figura 31 ilustra os voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com ZrPAGH em diferentes concentrações de KNO_3 ($1,0 \times 10^{-3}$ a $2,0 \text{ mol L}^{-1}$). Observou-se que a performance se torna diferente e ocorre um aumento na intensidade de corrente conforme aumenta a concentração do eletrólito de suporte. Além disso, verificou-se um deslocamento do $E^{\theta'}$ para valores mais positivos (0,60 a 0,71 V) com o aumento da concentração, o que indica a participação do íon K^+ no processo redox e o deslocamento dos $E^{\theta'}$ pode ser atribuído à mudança na atividade destes íons⁽¹⁵³⁾. Observou-se que o aumento da concentração do eletrólito de suporte dificulta o início do processo de oxidação, no entanto, é notável que o processo redox ocorre de maneira mais rápida e mais bem definida nas concentrações maiores.

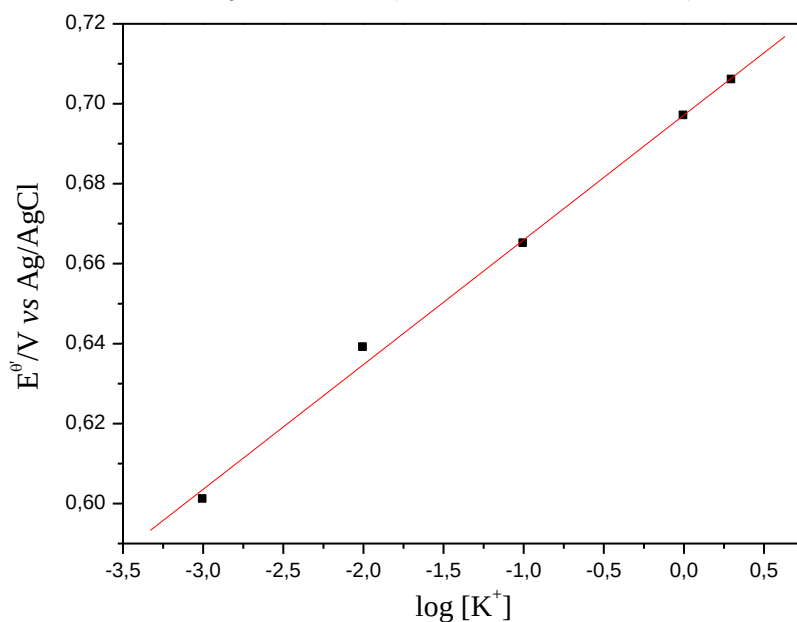
A Figura 32 ilustra o gráfico do potencial médio vs o log da concentração do eletrólito (K^+), onde observou-se uma relação linear, verificando que o processo redox é altamente dependente da concentração de K^+ . A inclinação da reta foi de 32,5 mV por década de concentração de íons K^+ , indicando um processo quase nernstiano⁽¹⁵⁵⁾, envolvendo dois elétrons.

Figura 31- Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com ZrPAgH em diferentes concentrações de KNO_3 ($\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 40% m/m).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 32- Potencial médio (E^0) da pasta de grafite modificada com ZrPAgH em função do log da concentração de KNO_3 ($\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 40% m/m).



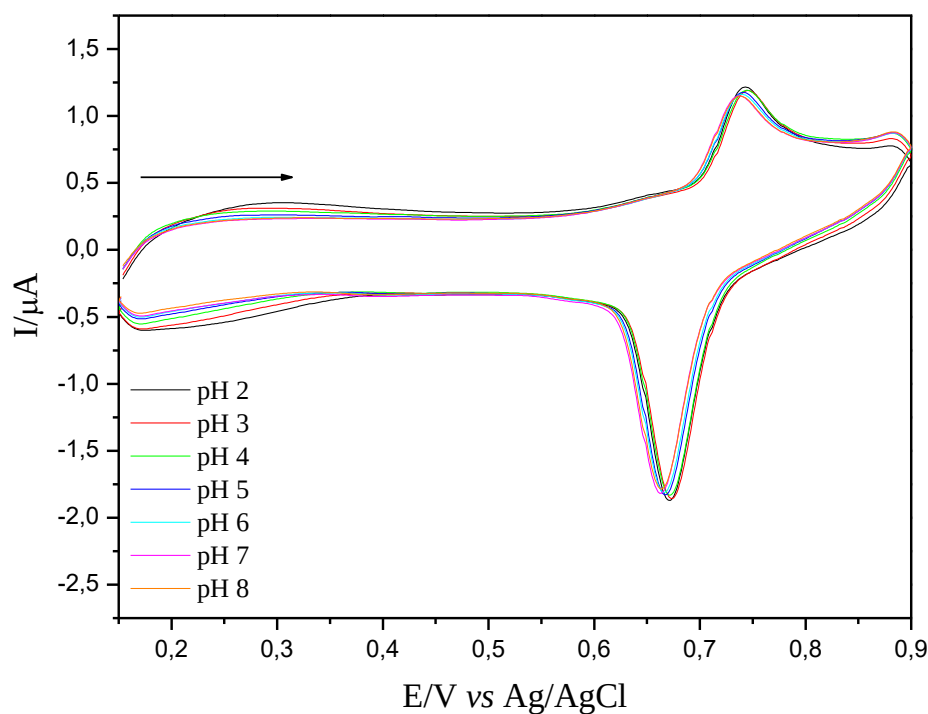
Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.2.2.3 Estudo sobre o efeito das diferentes concentrações hidrogeniônicas

O estudo com diferentes concentrações hidrogeniônicas (pH 2,0 a 8,0) realizado para o ZrPAgH está ilustrado na Figura 33, onde a partir dos voltamogramas verificou-se que os valores de intensidade de corrente anódica variaram entre 0,94 e 0,89 μA e o $E^{\theta'}$ manteve-se entre 0,70 e 0,71 V. Neste caso pode-se afirmar que a concentração hidrogeniônica praticamente não afeta o processo eletroquímico.

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

Figura 33- Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com ZrPAgH em diferentes valores de pH (2,0 a 8,0); (KNO_3 1,0 mol L^{-1} ; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 40% m/m).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

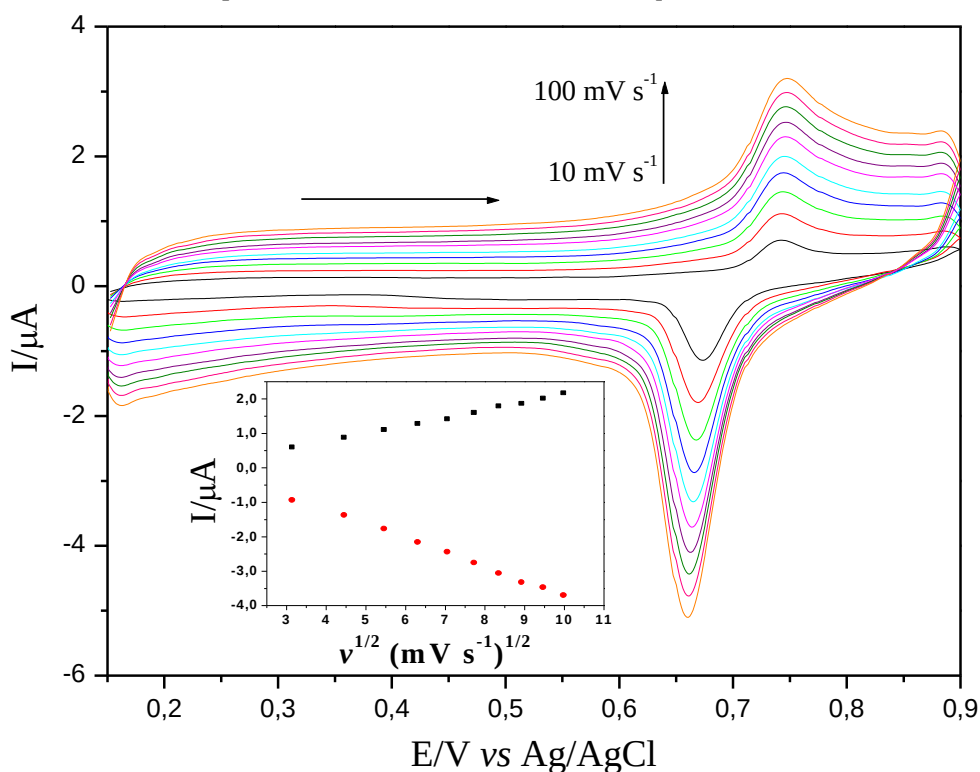
4.2.2.4 Influência das velocidades de varredura

A Figura 34 ilustra os voltamogramas cíclicos do ZrPAgH em diferentes velocidades de varredura (10 a 100 mV s^{-1}). Observou-se que com o aumento da velocidade há um aumento da intensidade de corrente e o $E^{\theta'}$ manteve valores em 0,71 V. Observou-se também que o

aumento da velocidade proporciona uma maior resistência, fazendo com que o ΔE_p se torne maior em velocidades maiores. O gráfico inserido na Figura 34 ilustra a dependência linear entre a intensidade de corrente do pico anódico/catódico e a raiz quadrada da velocidade de varredura, caracterizando um processo difusional⁽¹²⁹⁾.

A Tabela 4 apresenta os principais parâmetros eletroquímicos do ZrPAgH em diferentes velocidades de varredura.

Figura 34- Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com ZrPAgH em diferentes velocidades de varredura (KNO_3 1,0 mol L^{-1} ; pH 7,0; 40% m/m). Gráfico inserido: dependência da intensidade de corrente dos picos anódico e catódico com a raiz quadrada da velocidade de varredura.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Tabela 4- Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com ZrPAGH em diferentes velocidades de varredura (KNO_3 1,0 mol L^{-1} ; pH 7; 40% m/m).

Velocidade de varredura (mV s^{-1})	Ipa (μA)	Ipc (μA)	Ipa/Ipc	Epa (V)	Epc (V)	E ^{0'} (V)	ΔEp (V)
10	0,57	-0,96	0,59	0,74	0,67	0,71	0,07
20	0,86	-1,40	0,61	0,74	0,67	0,71	0,07
30	1,08	-1,79	0,60	0,74	0,67	0,71	0,07
40	1,26	-2,18	0,58	0,74	0,67	0,71	0,07
50	1,39	-2,47	0,56	0,74	0,67	0,71	0,07
60	1,58	-2,78	0,57	0,75	0,66	0,71	0,09
70	1,77	-3,08	0,57	0,75	0,66	0,71	0,09
80	1,84	-3,35	0,55	0,75	0,66	0,71	0,09
90	1,99	-3,50	0,57	0,75	0,66	0,71	0,09
100	2,14	-3,72	0,58	0,75	0,66	0,71	0,09

Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.3 CARACTERIZAÇÕES DOS COMPÓSITOS HÍBRIDOS A BASE DE ESPONGILITO E Zr (IV) - EZr E EZrCuH

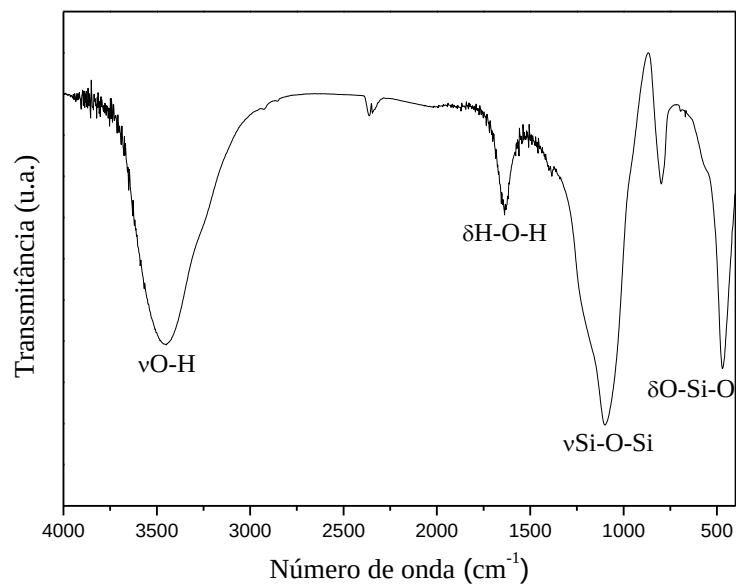
4.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A Figura 35 ilustra o espectro na região do infravermelho para o espongilito. Através do espectro apresentado observou-se uma banda larga na região de 3670 a 3030 cm^{-1} atribuída aos estiramentos $\text{O-H}_{(\text{VO-H})}$ dos grupos silanóis e também remanescentes de água adsorvida^(123,156,157). Além disso, o espectro apresenta também uma absorção em torno de 1636 cm^{-1} atribuídas à deformação angular da molécula de água $\text{H-O-H}_{(\delta\text{H-O-H})}$ ^(122,123). A banda de absorção observada em aproximadamente 1100 cm^{-1} , é característica dessa classe de compostos e refere-se ao estiramento $\text{Si-O-Si}_{(\text{vSi-O-Si})}$ ^(122,123,157,158). Outra banda foi verificada em torno de 470 cm^{-1} refere-se à deformação $\text{O-Si-O}_{(\delta\text{O-Si-O})}$ ⁽¹⁵⁷⁾.

Após a inorganofuncionalização do espongilito com Zr (IV), o EZr foi submetido à modificação química com hexacianoferrato (III) de potássio e o material resultante foi posto a reagir com íons cúpricos formando o EZrCuH, conforme descrito no item 3.1.5.

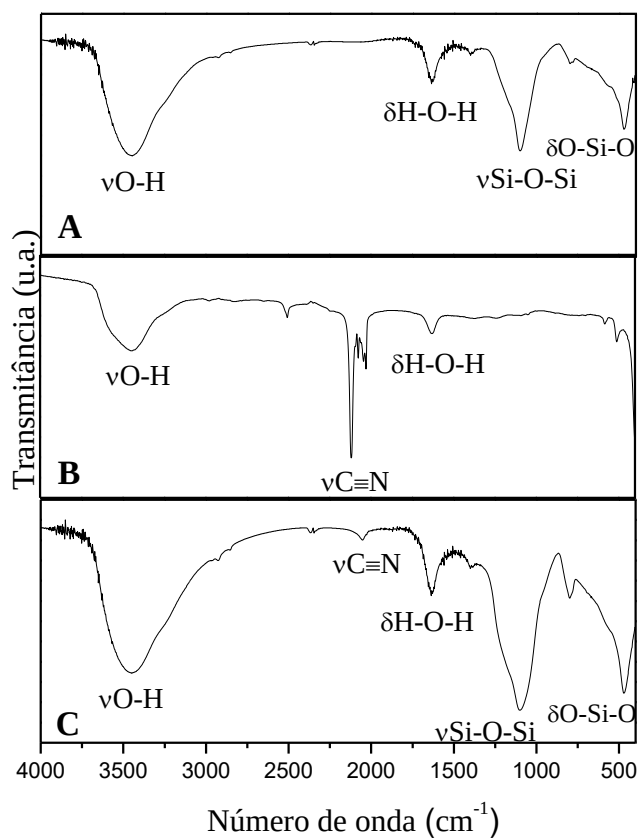
Os espectros do EZr, do HCF e do EZrCuH estão ilustrados na Figura 36.

Figura 35- Espectro vibracional na região do infravermelho para o Espongilito.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 36- Espectros vibracionais na região do infravermelho para o: (A) EZr, (B) HCF e (C) EZrCuH.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

O espectro do EZr ilustrado na Figura 36 (A) apresenta todas as bandas de absorção apresentadas pelo espectro do espongilito, anteriormente citado.

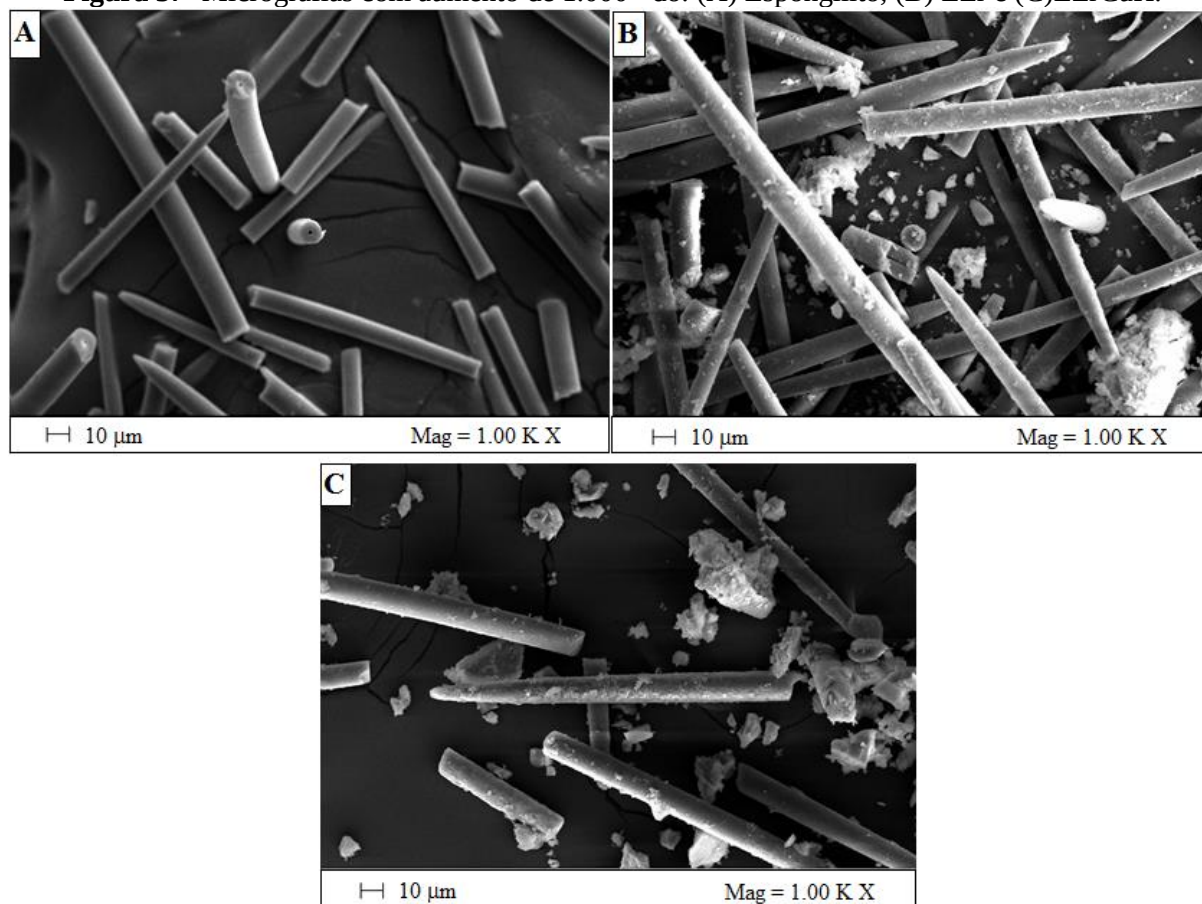
O espectro do hexacianoferrato (III) de potássio (HCF) (Fig. 42 (B)) apresenta vibrações importantes em ~ 2115 e 2035 cm^{-1} , que são referentes às vibrações da ligação $\text{C}\equiv\text{N}_{(\text{vC}\equiv\text{N})}^{(122,123)}$, além de uma banda larga na região entre 3680 e 3150 cm^{-1} atribuída à deformação axial dos grupos $\text{O-H}_{(\text{vO-H})}$ e uma banda média e estreita em 1620 cm^{-1} atribuída à ligação $\text{H-O-H}_{(\delta\text{H-O-H})}$ da água^(123,156,157).

Para o espectro ilustrado pela Figura 36 (C), observou-se uma banda larga entre 3710 e 2700 cm^{-1} correspondente a deformação axial dos grupos $\text{O-H}_{(\text{vO-H})}$ dos grupos silanóis e também remanescentes de água adsorvida, além de uma banda em 1631 cm^{-1} atribuída à deformação angular de $\text{H-O-H}_{(\delta\text{H-O-H})}^{(123,156,157)}$. Assim como seus precursores, o espectro apresentou absorções em aproximadamente 1100 e 470 cm^{-1} , referentes ao estiramento $\text{Si-O-Si}_{(\text{vSi-O-Si})}^{(122,123,157,158)}$ e à deformação $\text{O-Si-O}_{(\delta\text{O-Si-O})}^{(157)}$, respectivamente. Adicionalmente, o espectro apresentou uma absorção em $\sim 2050\text{ cm}^{-1}$ referente à vibração da ligação $\text{C}\equiv\text{N}_{(\text{vC}\equiv\text{N})}$, tendo um deslocamento de 65 cm^{-1} para região de menor frequência em relação ao HCF.

4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 37 ilustra as micrografias obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura do Espongilito, do EZr e do EZrCuH, com um aumento de $1.000\times$.

Figura 37- Micrografias com aumento de 1.000× do: (A) Espongilito, (B) EZr e (C)EZrCuH.

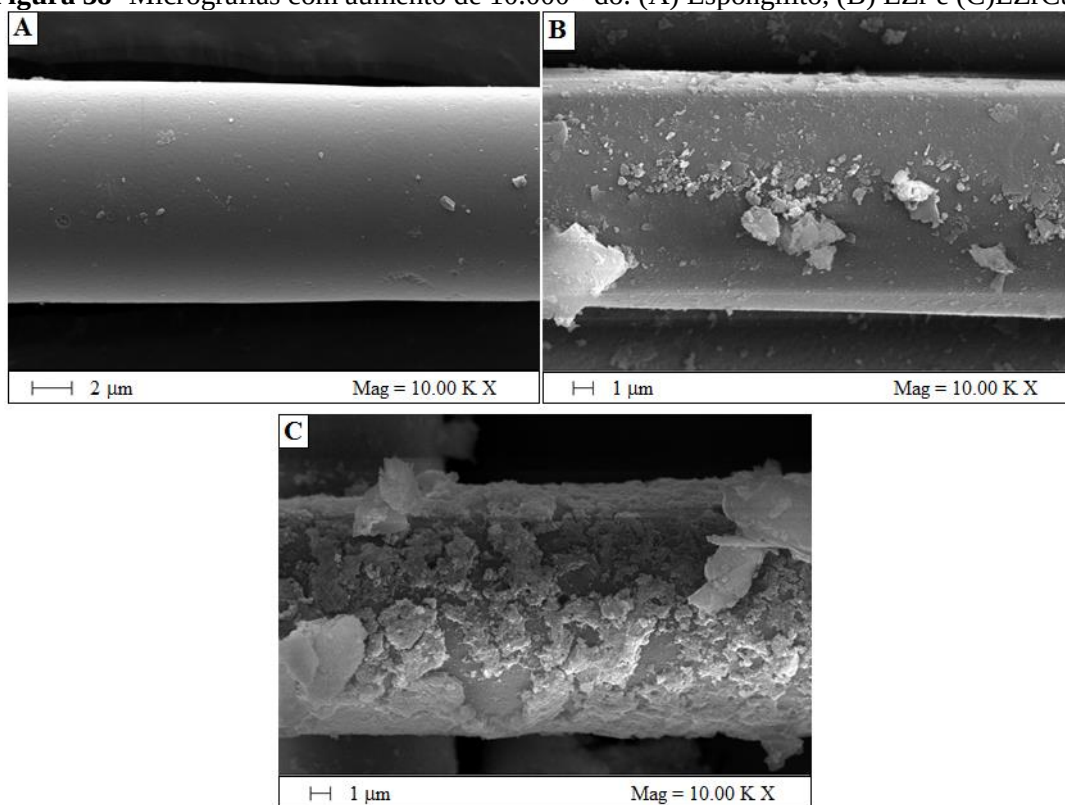


Fonte: Elaboração do próprio autor.

Através da micrografia apresentada pelo espongilito, verificou-se a presença das espículas na forma de pequenos cilindros (ou tubos) porosos. Após a modificação química do espongilito com n-propóxido de Zr (IV), o produto formado (EZr), apresentou incrustações na superfície dessas espículas deixando-as com aparência áspera. Essas incrustações aumentaram após a reação do EZr com HCF e íons Cu^{2+} . No entanto, não foram observadas alterações significativas em relação ao tamanho das espículas.

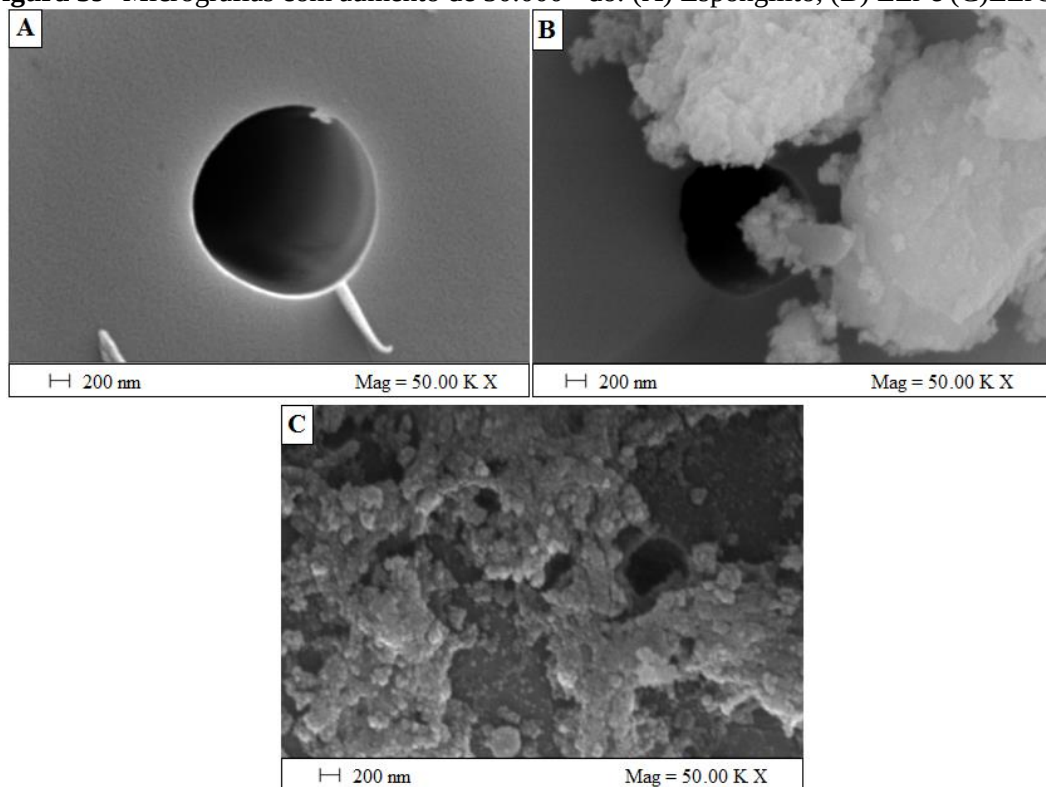
Tais modificações podem ser mais bem observadas nas micrografias com aumento de 10.000× e 50.000×, nas Figuras 38 e 39, respectivamente. A partir desses resultados também se verificou que algumas cavidades (poros) foram preenchidas durante as várias etapas de modificação das espículas, conforme destaca a Figura 39 (C).

Figura 38- Micrografias com aumento de 10.000× do: (A) Espongilito, (B) EZr e (C)EZrCuH.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 39- Micrografias com aumento de 50.000× do: (A) Espongilito, (B) EZr e (C)EZrCuH.



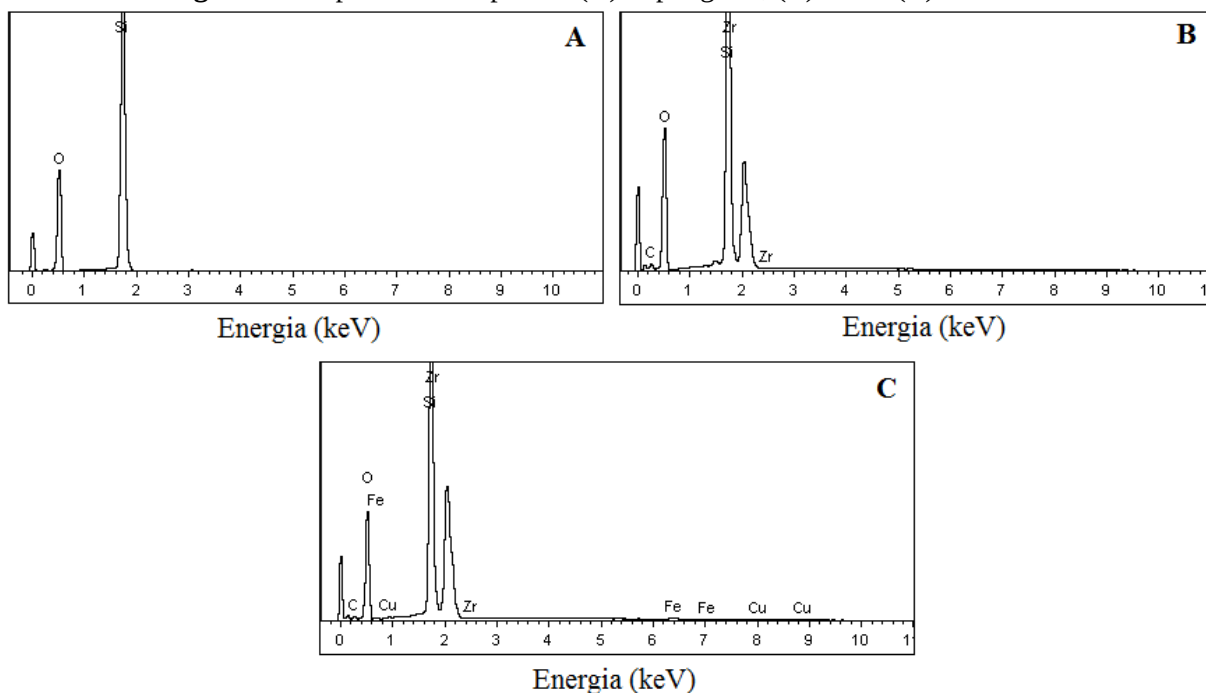
Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.3.3 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)

Os espectros obtidos a partir das análises de EDS para o espongilito, EZr e EZrCuH, estão ilustrados na Figura 40. O espectro do espongilito confirma a presença dos elementos Si e O e a ausência do elemento C. Por outro lado, no espectro do EZr estão presentes os elementos Si e O, assim como seu precursor, além dos elementos C e Zr, provenientes do n-propóxido de zircônio (IV).

Para o espectro do EZrCuH, observou-se a presença dos elementos constituintes encontrados no espectro do EZr (Si, O, C e Zr), além dos elementos Fe e Cu.

Figura 40- Espectros EDS para o: (A) Espongilito, (B) EZr e (C)EZrCuH.



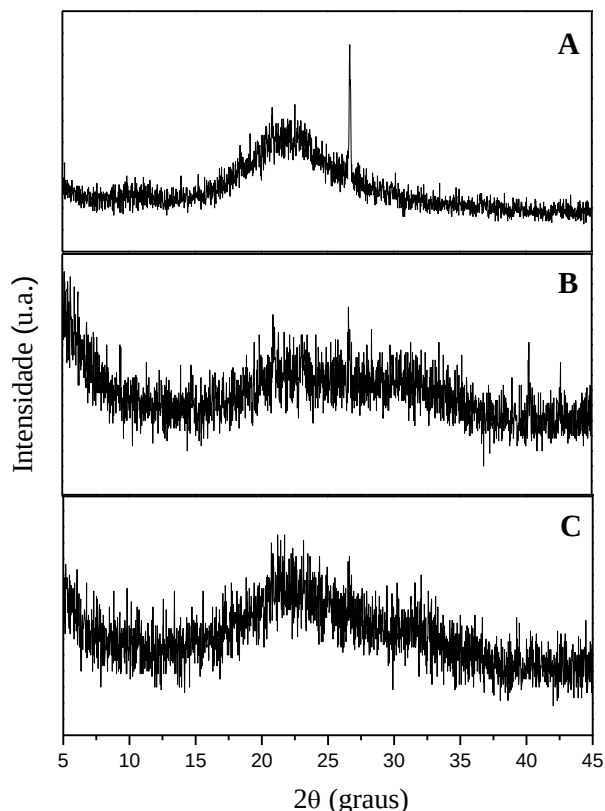
Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.3.4 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas ilustrados na Figura 41 correspondem ao espongilito, EZr e EZrCuH. De acordo com os difratogramas obtidos, verificou-se na Figura 41 (A), a presença de um pico agudo em torno de 26°, devido à presença de quartzo como impureza, e um pico em 22°, característico de sílica amorfa. Para o EZr e EZrCuH continuou prevalecendo o largo pico de fraca intensidade entre 15° e 35°.

Estes resultados indicam que os produtos formados mantiveram a estrutura amorfa observada no precursor.

Figura 41- Difrátogramas de raios-X do: (A) Espongilito, (B) EZr e (C)EZrCuH.

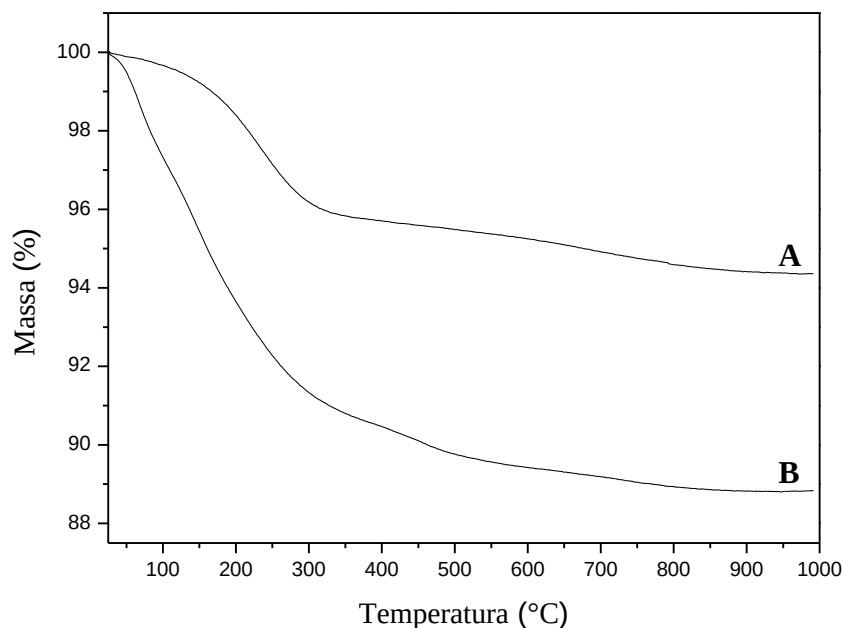


Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.3.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A curva termogravimétrica para o espongilito em atmosfera de nitrogênio está apresentada na Figura 42 (A). O termograma apresentou 2 estágios de perda de massa. O primeiro de 25 a 315°C com uma perda de massa de 4% e o segundo de 315 a 790°C com uma perda de massa em torno de 1,4%. Essas perdas de massa foram atribuídas à moléculas de água adsorvidas. Nas temperaturas acima de 790°C obteve-se 94,6% de resíduo. Também foram observados 2 estágios no termograma do EZr, ilustrado na Figura 42 (B). O primeiro, ocorre mais rapidamente que no precursor, no intervalo de 25 a 290°C (8,5%) e o segundo ocorre no intervalo de 290 a 515°C (2%), sendo essas perdas de massa atribuídas à moléculas de água e à parte orgânica da amostra. Observou-se em temperaturas acima de 515°C a formação de 89,5% de resíduo.

Figura 42- Termogramas do: (A) Espongilito e (B) EZr.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.3.6 Estudos sobre o comportamento voltamétrico da pasta de grafite modificada com EZrCuH

Assim como o ZrPAGH, o EZrCuH também é um complexo de valência mista análogo ao Azul da Prússia e foi testado seu desempenho como mediador de elétrons. A caracterização do EZrCuH utilizando a técnica de voltametria cíclica, foi realizada inicialmente em um intervalo de potencial entre -0,10 e 0,90 V, conforme ilustrado pela Figura 43.

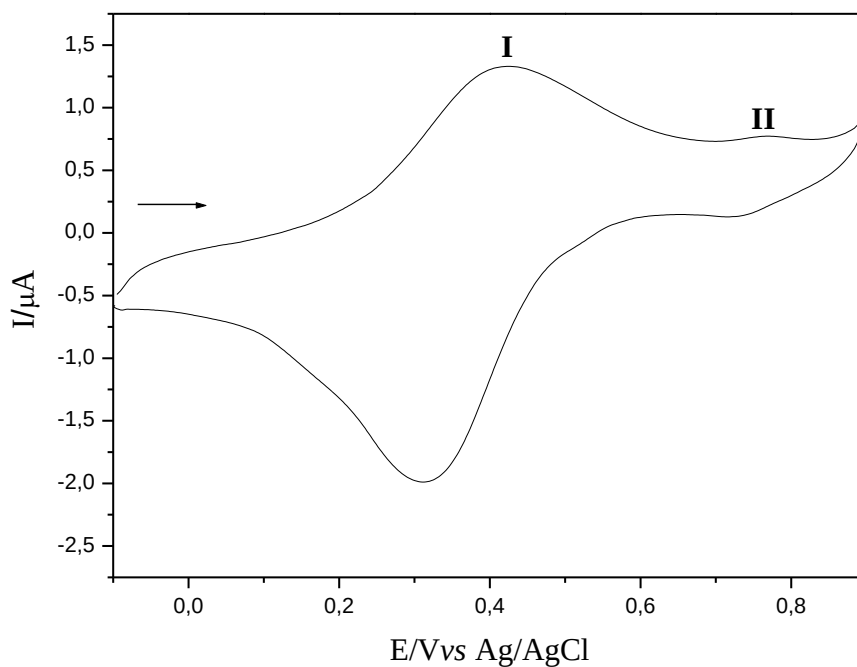
O voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com EZrCuH exibiu dois pares redox com potenciais médio (E^0) de 0,36 e 0,74 V atribuídos aos pares redox $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ e $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6/\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$, respectivamente, sendo o primeiro mais bem definido.

Uma importante observação é que a presença do par redox I dificulta a obtenção dos parâmetros eletroquímicos referentes ao par redox II. Estudos efetuados restringindo-se o intervalo de potencial, indicaram que o par redox II é independente do par redox I.

Além disso, verificou-se que o par redox II é o sítio ativo onde ocorre a eletro-oxidação catalítica de diversos analitos de interesse testados. Por este motivo, os estudos apresentados aqui foram realizados em um intervalo de potencial restrito ao par redox II, entre 0,50 e 0,90 V. A Figura 44 ilustra o voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificada

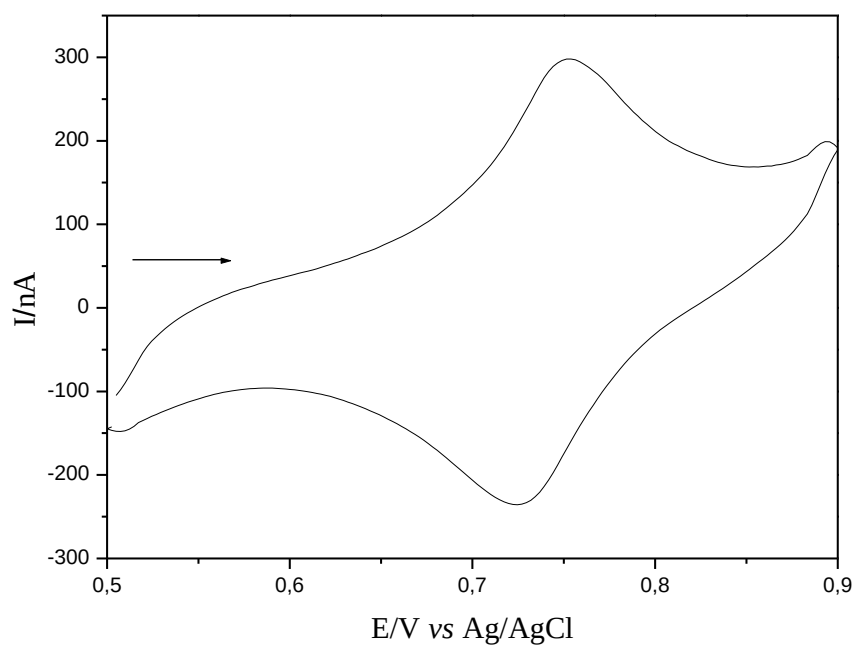
com EZrCuH na janela de potencial supramencionada, e o par redox com potencial médio $E^{\theta'} = 0,74 \text{ V}$, foi atribuído ao processo $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-CN-Fe}^{\text{II}} / \text{Cu}^{\text{II}}\text{-CN-Fe}^{\text{III}}$.

Figura 43- Voltamograma cíclico do EZrCuH em um intervalo de potencial entre -0,10 e 0,90 V (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 40% m/m).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 44- Voltamograma cíclico do EZrCuH em um intervalo de potencial entre 0,50 e 0,90 V (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 40% m/m).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

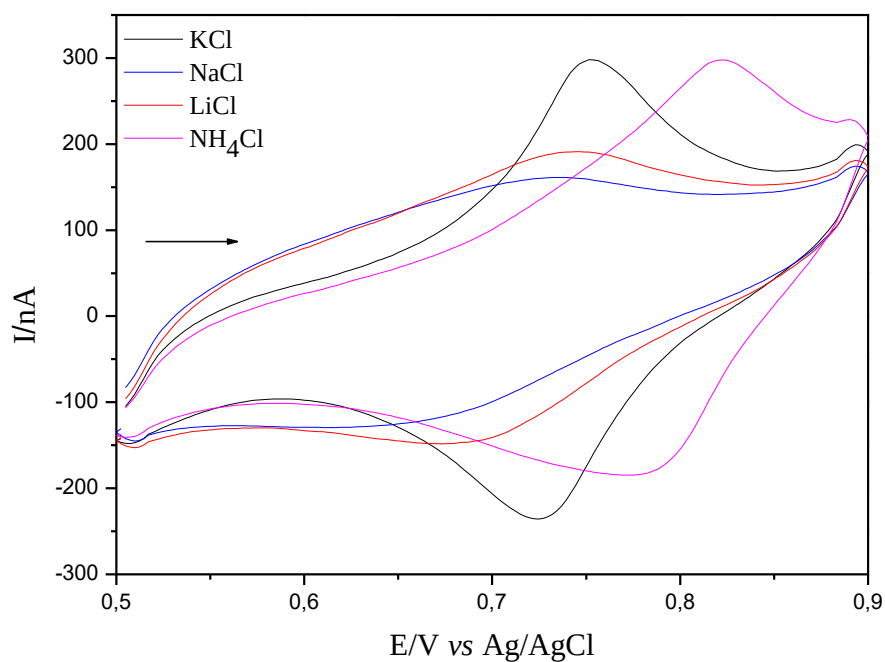
4.3.6.1 Estudo sobre o efeito dos cátions e ânions

Com o objetivo de se estudar a influência dos cátions e dos ânions provenientes dos eletrólitos de suporte no comportamento voltamétrico do EZrCuH, diferentes sais de metais alcalinos foram testados tais como KCl, NaCl, LiCl, NH₄Cl, KNO₃, NaNO₃ e NH₄NO₃ (1,0 mol L⁻¹ e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

Os voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com EZrCuH em diferentes eletrólitos contendo os ânions cloreto (Cl⁻) e nitrato (NO₃⁻), estão ilustrados nas Figuras 45 e 46, respectivamente.

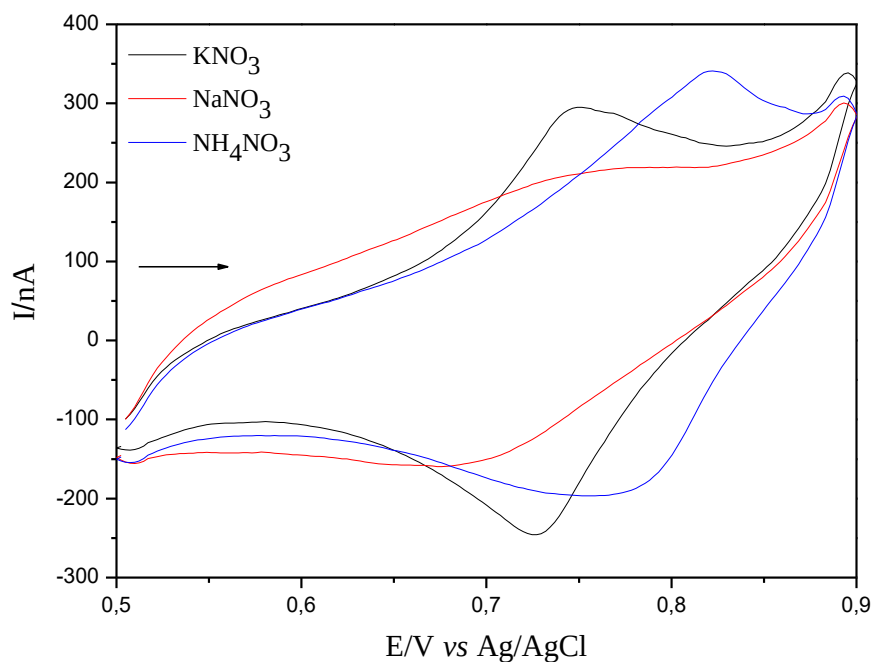
Verificou-se através desse estudo que a natureza dos cátions afetou os $E^{\theta'}$ e as intensidades de corrente. Adicionalmente, observou-se também que a melhor performance voltamétrica foi exibida para os voltamogramas obtidos em eletrólitos contendo o cátion K⁺, seguida daqueles obtidos em eletrólitos contendo o cátion NH₄⁺, sendo as piores aquelas obtidas em eletrólitos contendo os cátions Na⁺ e Li⁺. Essa diferença no comportamento voltamétrico mediante a mudança do cátion do eletrólito de suporte pode ser explicada pelo fato de que cátions com raios de hidratação maiores, como o Na⁺ e o Li⁺, encontram maior dificuldade para se difundirem no retículo cristalino característico do complexo de valência mista, dificultando assim o seu processo redox, resultando em uma performance voltamétrica ruim. Em relação ao NH₄⁺, embora possua um raio de hidratação similar ao K⁺, possui uma menor mobilidade iônica em relação ao mesmo⁽¹⁵³⁾.

Figura 45- Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com EZrCuH em diferentes eletrólitos contendo o ânion cloreto (Cl^-) ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 40% m/m).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 46- Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com EZrCuH em diferentes eletrólitos contendo o ânion nitrato (NO_3^-) ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 40% m/m).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A tabela 5 lista os principais parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com EZrCuH em diferentes eletrólitos.

Tabela 5- Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com EZrCuH em diferentes eletrólitos ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 40% m/m).

Eletrólito	I _{pa} (nA)	I _{pc} (nA)	I _{pa} /I _{pc}	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E ^{0'} (V)	ΔE _p (V)	Diâmetro do cátion hidratado (nm)*
KCl	138	-115	1,20	0,75	0,72	0,74	0,03	0,24
NaCl	17	-17	1,00	0,74	0,70	0,72	0,04	0,36
LiCl	7	-10	0,70	0,73	0,68	0,71	0,05	0,47
NH ₄ Cl	132	-94	1,40	0,82	0,78	0,80	0,04	0,24
KNO ₃	153	-107	1,43	0,75	0,73	0,74	0,02	0,24
NaNO ₃	10	-7	1,43	0,73	0,70	0,71	0,03	0,36
NH ₄ NO ₃	134	-94	1,42	0,82	0,78	0,80	0,04	0,24

*(31,154)

Fonte: Elaboração do próprio autor.

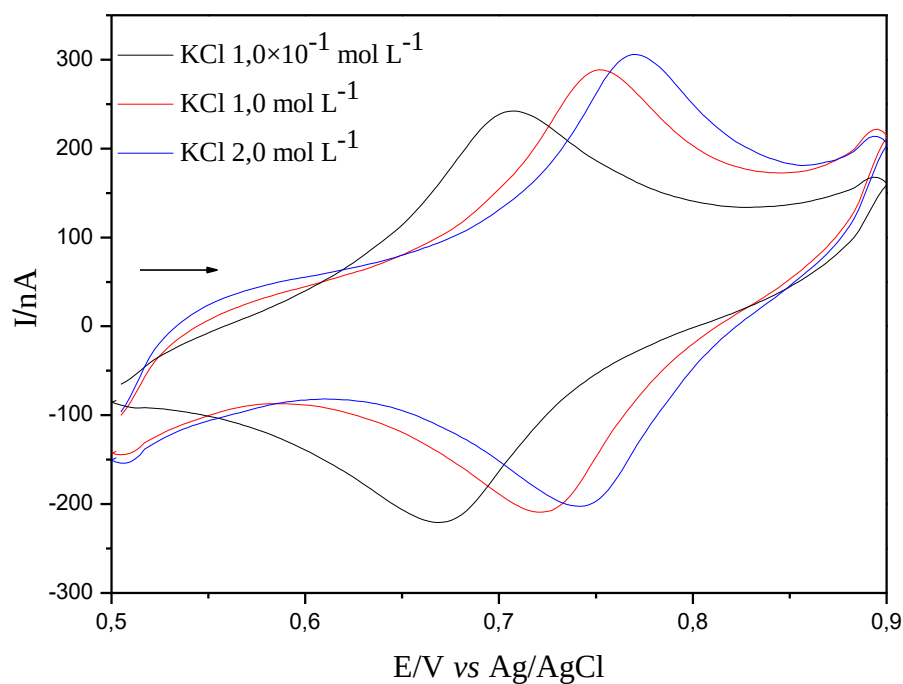
4.3.6.2 Influência das concentrações do eletrólito de suporte

A Figura 47 ilustra os voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes concentrações de KCl ($1,0 \times 10^{-1}$ a $2,0 \text{ mol L}^{-1}$).

Observou-se que ocorre um aumento na intensidade da corrente anódica conforme aumenta a concentração do eletrólito de suporte. Além disso, verificou-se um deslocamento do E^{0'} para valores mais positivos (0,66 a 0,76V) com o aumento da concentração, o que indica a participação do íon K⁺ no processo redox.

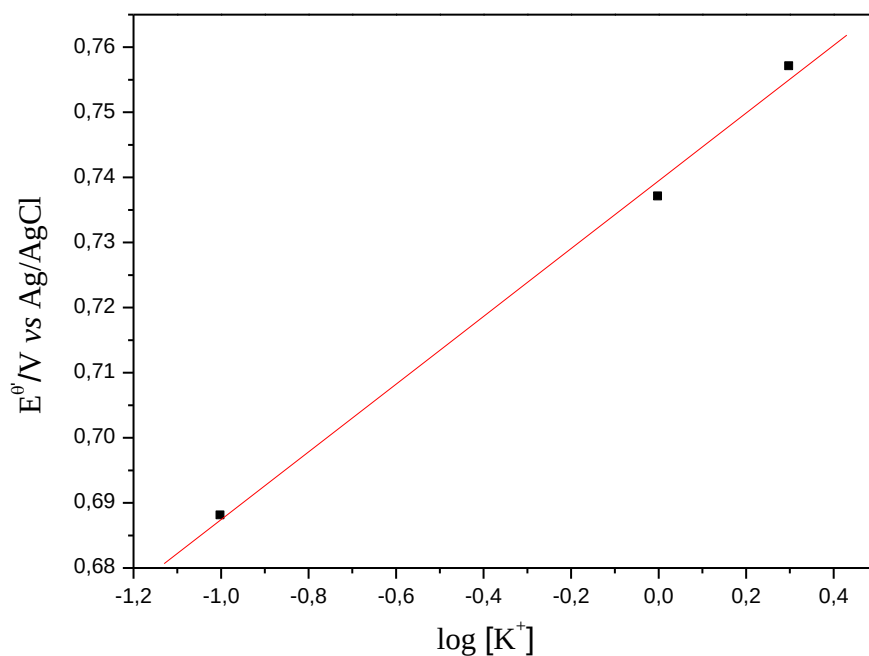
A Figura 48 ilustra o gráfico do potencial médio vs o log da concentração do eletrólito de suporte (K⁺), onde estabeleceu-se uma relação linear, verificando que o processo redox é bastante dependente da concentração de K⁺. A inclinação da reta foi de 52 mV por década de concentração de íons K⁺, indicando um processo quase nernstiano⁽¹⁵⁵⁾, envolvendo um elétron.

Figura 47- Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com EZrCuH em diferentes concentrações de KCl ($\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 40% m/m).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 48- Potencial médio ($E^{\theta'}$) da pasta de grafite modificada com EZrCuH em função do log da concentração de KCl ($\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 40% m/m).

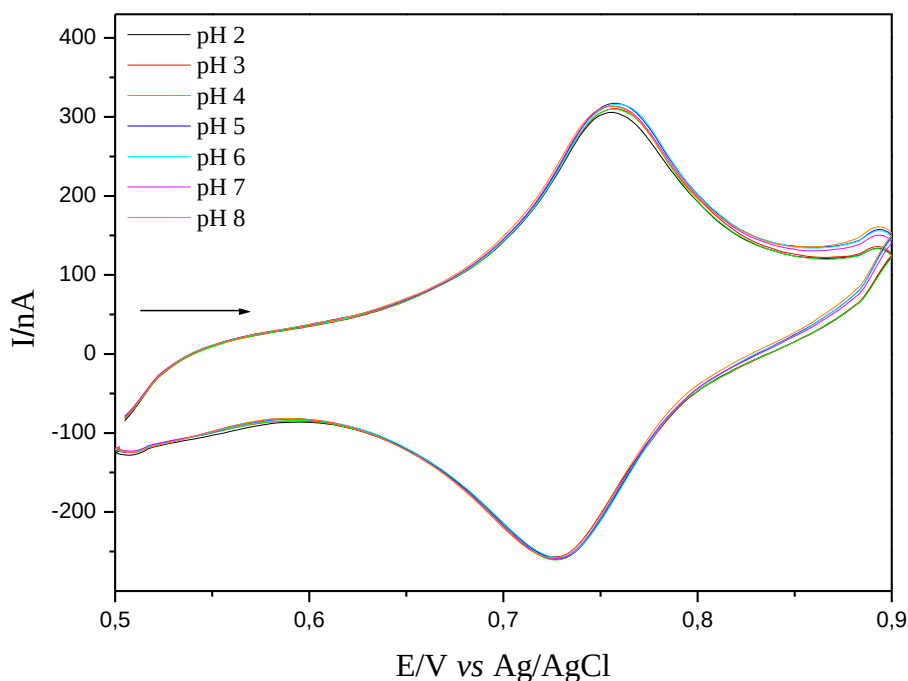


Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.3.6.3 Estudo sobre o efeito das diferentes concentrações hidrogeniônicas

Os voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes concentrações hidrogeniônicas (pH 2,0 a 8,0) para o EZrCuH estão ilustrados na Figura 49. A partir desses voltamogramas observou-se que o comportamento voltamétrico não foi dependente do pH, pois não houve qualquer alteração significativa, mantendo-se a relação I_{pa}/I_{pc} com valores entre 1,25 e 1,33 e o potencial médio ($E^{\theta'}$) constante em 0,74 V. Assim, o valor de pH escolhido para os estudos subsequentes foi 7,0 por estar próximo ao desejado para estudos em meio biológico.

Figura 49- Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com EZrCuH em diferentes valores de pH (2,0 a 8,0); (KCl 1,0 mol L⁻¹; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 40% m/m).



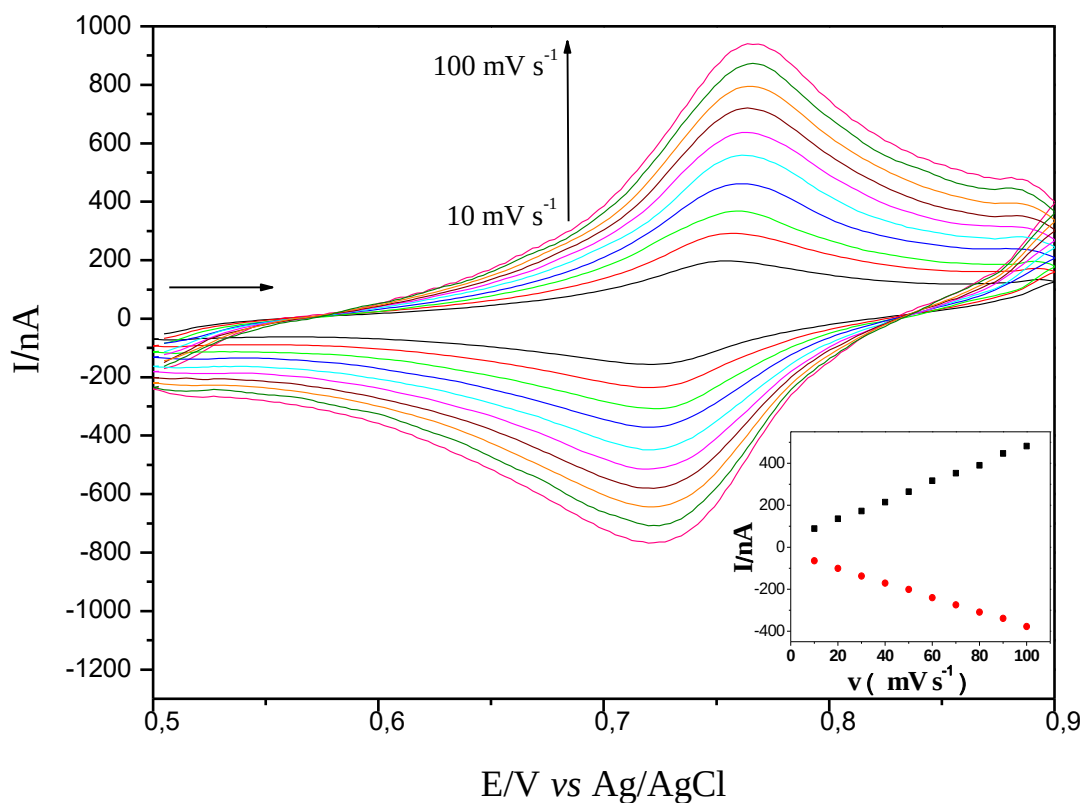
Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.3.6.4 Influência das velocidades de varredura

O estudo do comportamento voltamétrico do EZrCuH em diferentes velocidades de varredura (10 a 100 mV s^{-1}) e os voltamogramas obtidos estão ilustrados na Figura 50. Observou-se que com o aumento da velocidade há um aumento na intensidade de corrente e o $E^{\theta'}$ manteve-se em torno de 0,74 V. A dependência linear entre a intensidade de corrente do

pico anódico/catódico e a velocidade de varredura está ilustrada no gráfico inserido na Figura 50, caracterizando um processo adsorptivo⁽¹²⁹⁾.

Figura 50- Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com EZrCuH em diferentes velocidades de varredura (KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; 40% m/m) . Gráfico inserido: dependência da intensidade de corrente dos picos anódico e catódico com a velocidade de varredura.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Tabela 6 apresenta os principais parâmetros eletroquímicos do EZrCuH em diferentes velocidades de varredura.

Tabela 6- Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com EZrCuH em diferentes velocidades de varredura (KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; 40% m/m).

Velocidade de varredura (mV s ⁻¹)	I _{pa} (nA)	I _{pc} (nA)	I _{pa} /I _{pc}	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E ^{0'} (V)	ΔE _p (V)
10	88	-64	1,38	0,75	0,72	0,73	0,03
20	135	-100	1,35	0,76	0,72	0,74	0,04
30	172	-137	1,26	0,76	0,72	0,74	0,04
40	215	-170	1,26	0,76	0,72	0,74	0,04
50	264	-200	1,32	0,76	0,72	0,74	0,04
60	316	-240	1,32	0,76	0,72	0,74	0,04
70	352	-274	1,28	0,76	0,72	0,74	0,04
80	390	-308	1,27	0,76	0,72	0,74	0,04
90	446	-338	1,32	0,77	0,72	0,74	0,05
100	482	-377	1,28	0,77	0,72	0,74	0,05

Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.4 APLICAÇÃO DOS COMPÓSITOS HÍBRIDOS NA ELETRO-OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE ANALITOS DE INTERESSE

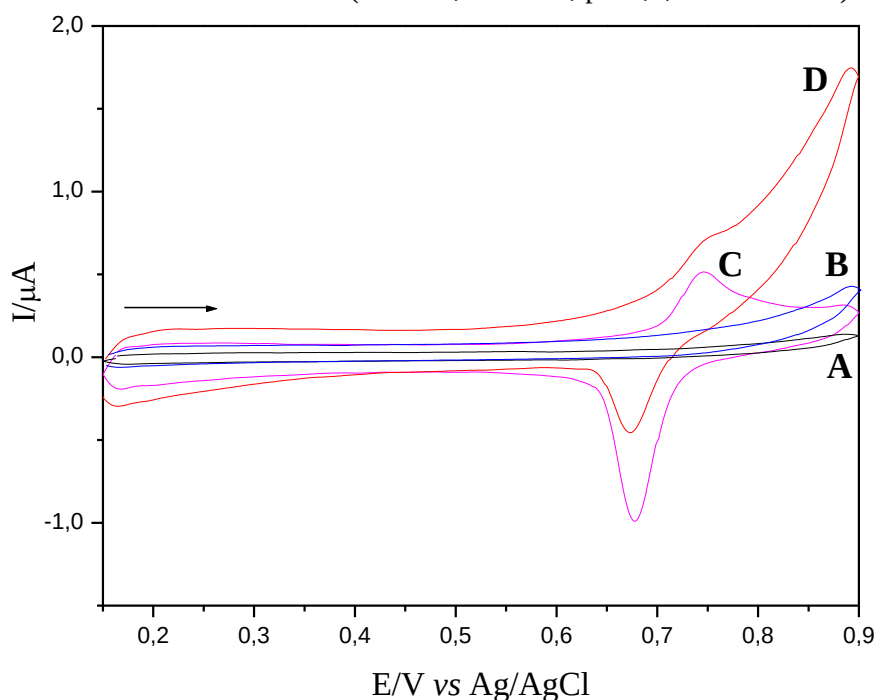
4.4.1 Sistema ZrPAgH

4.4.1.1 Uso do ZrPAgH na eletro-oxidação catalítica de N-acetilcisteína por VC

A eletro-oxidação catalítica de N-acetilcisteína no eletrodo de pasta de grafite modificada com ZrPAgH está ilustrada na Figura 51.

Observou-se que o eletrodo de pasta de grafite na ausência (A) e na presença (B) de N-acetilcisteína ($9,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) não apresentou qualquer processo redox na escala de potencial entre 0,15 e 0,90 V. O eletrodo de pasta de grafite modificada com ZrPAgH (C) exibiu um par redox com $E^{0'} = 0,70$ V na ausência de N-acetilcisteína e na presença de N-acetilcisteína (D) observou-se um aumento na intensidade da corrente de pico anódico seguida de uma diminuição na intensidade da corrente de pico catódico.

Figura 51- Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite em $9,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de N-acetilcisteína, (C) eletrodo de pasta de grafite modificada com ZrPAGH na ausência de N-acetilcisteína e (D) pasta de grafite modificada com ZrPAGH em $9,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de N-acetilcisteína (KNO₃ 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s⁻¹).



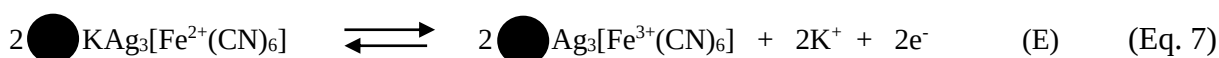
Fonte: Elaboração do próprio autor.

A oxidação eletroquímica de N-acetilcisteína, por analogia a L-cisteína, pode ser descrita conforme a equação⁽¹⁵⁹⁾:



Durante o processo, a intensidade da corrente anódica aumenta devido à eletro-oxidação catalítica da N-acetilcisteína pelo mediador de elétrons (hexacianoferrato de prata). O Fe^{III} produzido durante a varredura anódica, quimicamente oxida a N-acetilcisteína enquanto que o Fe^{III} é reduzido a Fe^{II}, que deverá ser novamente oxidado eletroquimicamente a Fe^{III} na superfície do eletrodo.

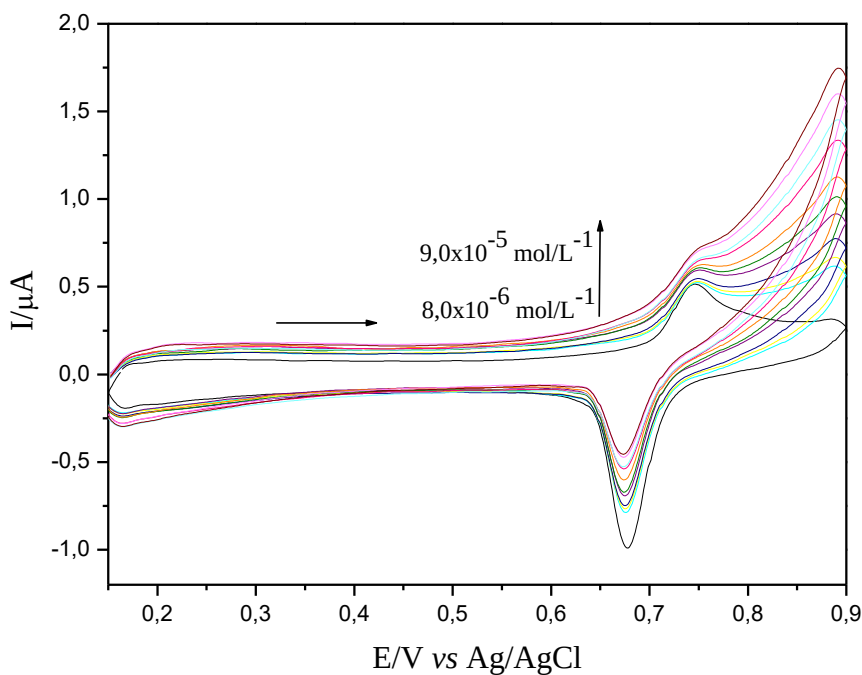
O processo está representado pelas Equações 7 e 8, seguindo uma etapa eletroquímica (E) e uma etapa química (Q).



onde $\bullet$ = ZrP, X = N-acetilcisteína e Y = N-acetilcistina.

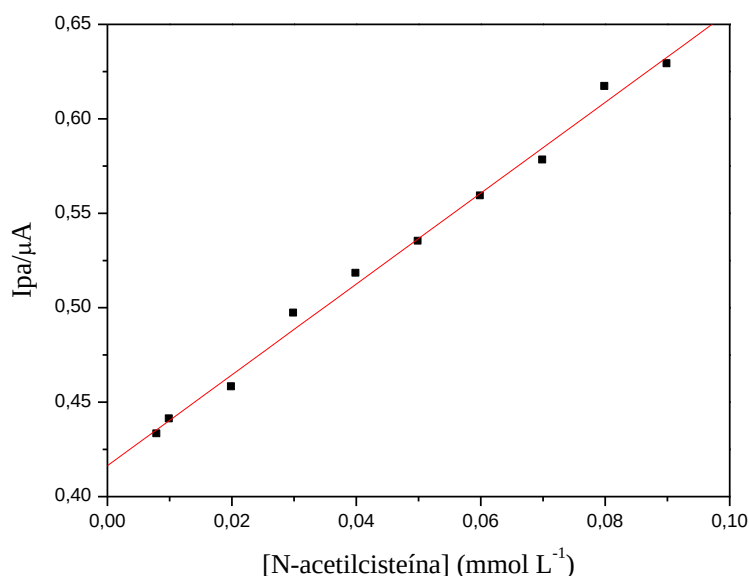
A Figura 52 ilustra o comportamento voltamétrico do eletrodo de pasta de grafite com ZrPAgH em diferentes concentrações de N-acetilcisteína. A curva analítica obtida da intensidade de corrente anódica em função da concentração de N-acetilcisteína para o ZrPAgH está ilustrada na Figura 53. O eletrodo modificado apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com uma equação linear correspondente $Y(\mu\text{A}) = 0,42 + 2,40 \times 10^3 [\text{N-acetilcisteína}]$ e um coeficiente de correlação $R = 0,997$. O limite de detecção foi de $7,42 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ com desvio padrão relativo de $\pm 5\%$ ($n = 3$) e sensibilidade amperométrica de $2,40 \text{ mA/ mol L}^{-1}$.

Figura 52- Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com ZrPAgH na presença de diferentes concentrações de N-acetilcisteína ($8,0 \times 10^{-6}$ a $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$); (KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 53- Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de N-acetilcisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com ZrPAgH (KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

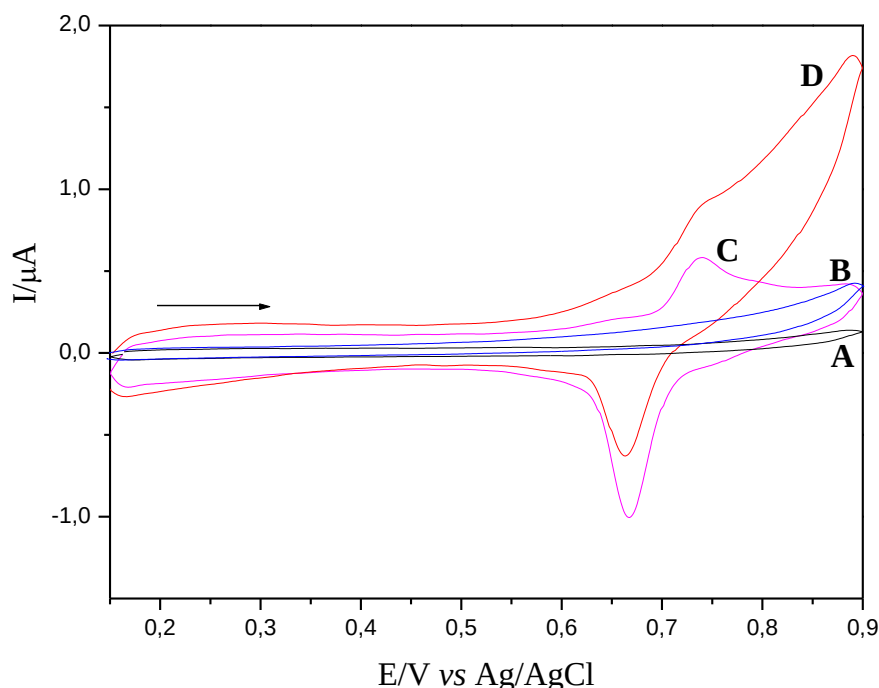


Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.4.1.2 Uso do ZrPAgH na eletro-oxidação catalítica de L-cisteína por VC

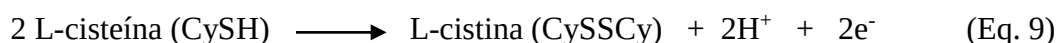
A Figura 54 ilustra a eletro-oxidação catalítica de L-cisteína no eletrodo de pasta de grafite modificada com ZrPAgH. As curvas A e B representam o eletrodo de pasta de grafite na ausência e na presença de L-cisteína ($8,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), respectivamente, e verificou-se que ambos os voltamogramas não apresentaram nenhuma eletroatividade na escala de potencial empregada (0,15 e 0,90 V). O eletrodo de pasta de grafite modificado com ZrPAgH (C) exibiu um par redox com $E^{0'} = 0,70 \text{ V}$ na ausência de L-cisteína e apresentou um aumento na intensidade da corrente de pico anódico seguida de uma diminuição na intensidade da corrente de pico catódico na presença de L-cisteína (D).

Figura 54- Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite em $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de L-cisteína, (C) eletrodo de pasta de grafite modificada com ZrPAgH na ausência de L-cisteína e (D) pasta de grafite modificada com ZrPAgH em $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de L-cisteína (KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

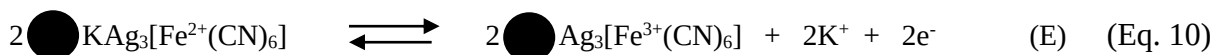


Fonte: Elaboração do próprio autor.

A equação da oxidação eletroquímica da L-cisteína, descrita na literatura⁽¹⁵⁹⁾ pode ser representada da seguinte forma:



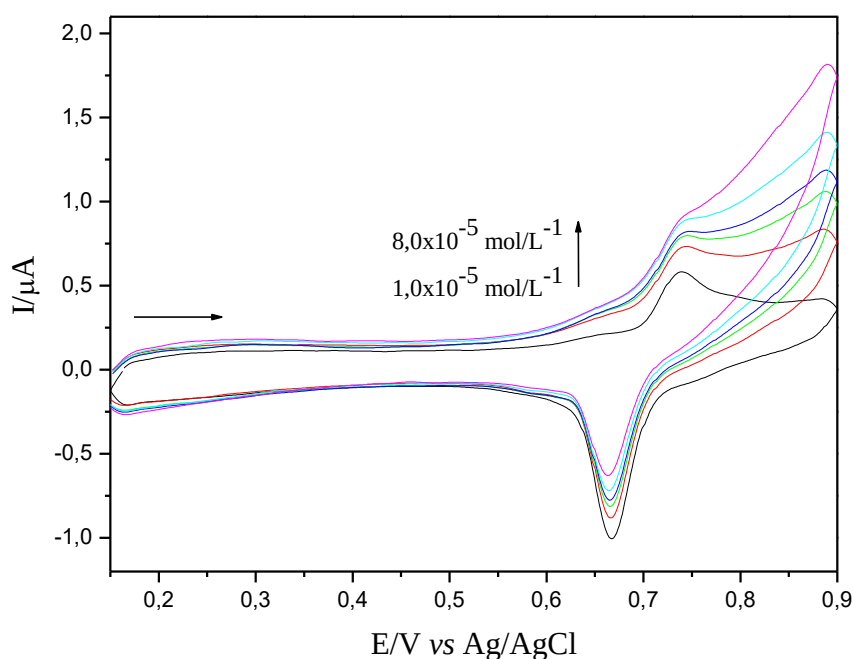
Assim como descrito para a N-acetilcisteína, a eletro-oxidação catalítica da L-cisteína pelo mediador de elétrons hexacianoferrato de prata causa um aumento na intensidade da corrente anódica. A L-cisteína é oxidada quimicamente a L-cistina pelo Fe^{III} produzido durante a varredura anódica, enquanto o mesmo se reduz a Fe^{II} . Novamente, em um processo eletroquímico, o Fe^{II} é oxidado a Fe^{III} . As etapas estão representadas pelas Equações 10 e 11.



onde $\bullet$ = ZrP, X = L-cisteína e Y = L-cistina.

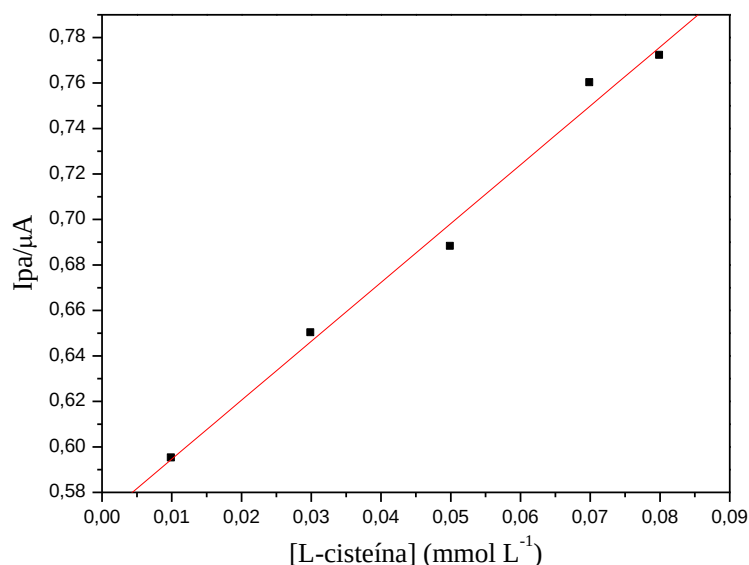
A Figura 55 ilustra o comportamento voltamétrico do ZrPAgH em várias concentrações de L-cisteína. A curva analítica obtida da intensidade de corrente anódica em função da concentração de L-cisteína para o ZrPAgH está ilustrada na Figura 56. O eletrodo modificado apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ a $8,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ tendo uma equação correspondente $Y(\mu A) = 0,57 + 2,59 \times 10^3 [L\text{-cisteína}]$ e um coeficiente de correlação $R = 0,995$. O limite de detecção foi de $1,02 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ com desvio padrão relativo de $\pm 3\%$ ($n = 3$) e sensibilidade amperométrica de 2,59 mA/ mol L⁻¹.

Figura 55- Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com ZrPAgH na presença de diferentes concentrações de L-cisteína ($1,0 \times 10^{-5}$ a $8,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹); (KNO₃ 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s⁻¹).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 56- Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de L-cisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com ZrPAgH (KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

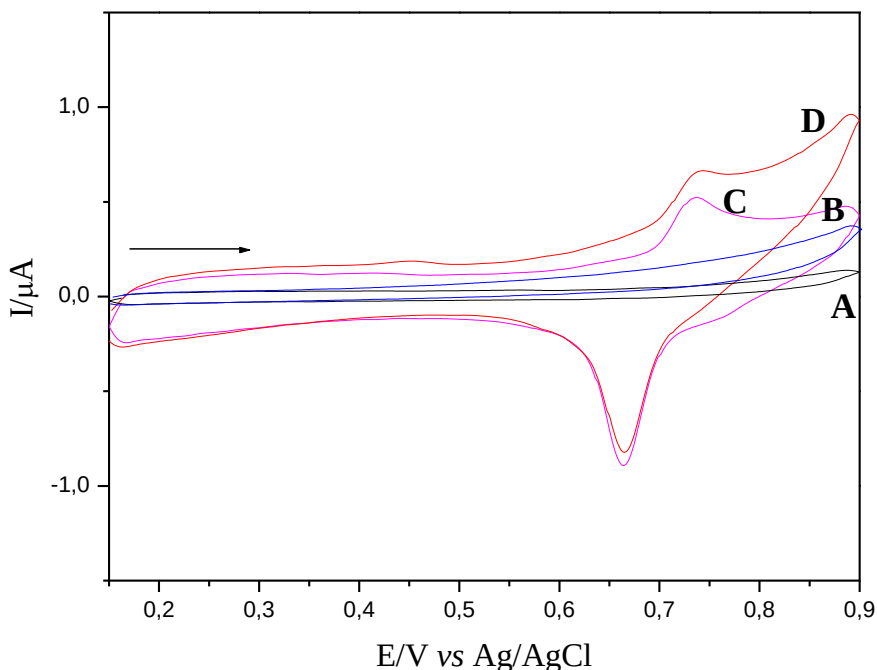


Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.4.1.3 Uso do ZrPAgH na eletro-oxidação catalítica de hidrazina por VC

A eletro-oxidação catalítica de hidrazina no eletrodo de pasta de grafite modificada com ZrPAgH está ilustrada na Figura 57. As curvas A e B representam o eletrodo de pasta de grafite na ausência e na presença de hidrazina ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), respectivamente, e observou-se que ambos os voltamogramas não apresentaram nenhum par redox na faixa de potencial entre 0,15 e 0,90 V. O eletrodo de pasta de grafite modificado com ZrPAgH (C) exibiu um par redox com $E^{\theta'} = 0,70 \text{ V}$ na ausência de hidrazina e apresentou um aumento na intensidade da corrente de pico anódico seguida de uma diminuição na intensidade da corrente de pico catódico na presença de hidrazina (D).

Figura 57- Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite em $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de hidrazina, (C) eletrodo de pasta de grafite modificada com ZrPAgH na ausência de hidrazina e (D) pasta de grafite modificada com ZrPAgH em $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de hidrazina (KNO_3 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $v = 20$ mV s⁻¹).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A intensidade da corrente anódica aumenta devido à eletrooxidação catalítica da hidrazina pelo mediador de elétrons. As adições de alíquotas de hidrazina foram conduzidas em solução de eletrólito de suporte pH 7,0, portanto nestas condições há uma predominância das espécies N_2H_5^+ pois o pKa da hidrazina é 7,9. O íon hidrazínio ao oxidar libera prótons reduzindo o centro metálico de Fe^{III} para Fe^{II} ⁽¹⁶⁰⁾. O Fe^{III} produzido durante a varredura anódica, oxida quimicamente o íon hidrazínio enquanto que o Fe^{III} é reduzido a Fe^{II} , que será novamente oxidado eletroquimicamente a Fe^{III} .

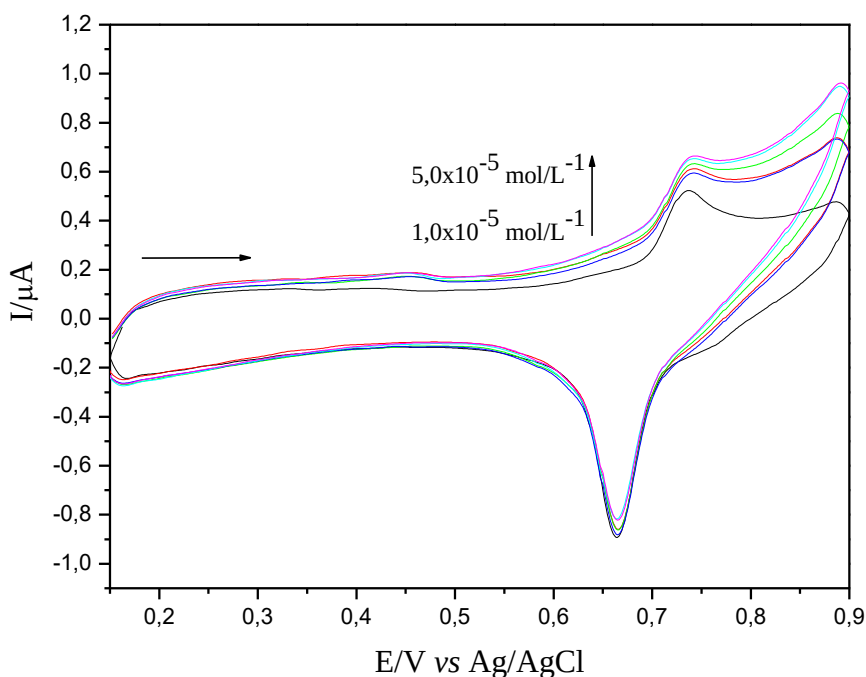
O processo está representado pelas Equações 12, 13 e 14, seguindo um mecanismo composto por três etapas, sendo uma etapa eletroquímica seguido de duas etapas químicas (EQQ).



onde $\bullet$ = ZrP, N_2H_5^+ e N_2 correspondem ao íon hidrazínio e ao seu produto de oxidação, respectivamente⁽¹⁶⁰⁾.

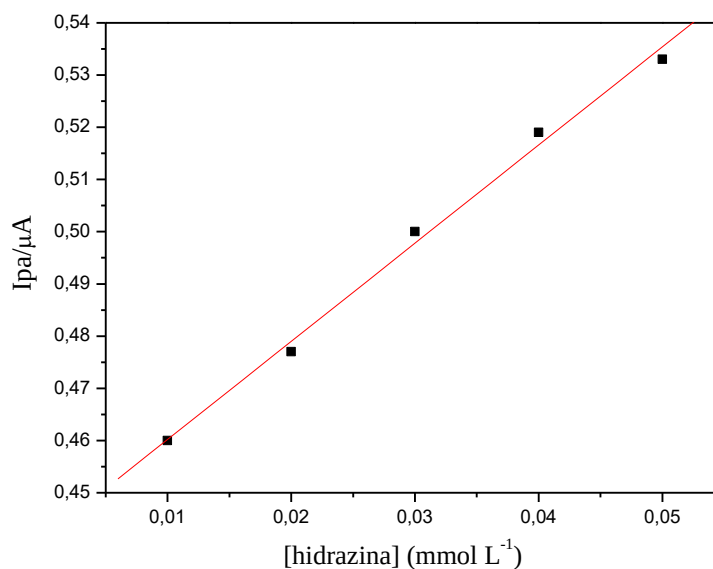
O comportamento voltamétrico do ZrPAgH em diferentes concentrações de hidrazina está ilustrado na Figura 58. A curva analítica obtida da intensidade de corrente anódica em função da concentração de hidrazina para o ZrPAgH está representada na Figura 59. O eletrodo modificado apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ a $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ tendo uma equação correspondente $Y(\mu\text{A}) = 0,44 + 1,88 \times 10^3 [\text{hidrazina}]$ e um coeficiente de correlação $R = 0,997$. O limite de detecção foi de $4,16 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ com desvio padrão relativo de $\pm 2\%$ ($n = 3$) e sensibilidade amperométrica de 1,88 mA/ mol L⁻¹.

Figura 58- Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com ZrPAgH na presença de diferentes concentrações de hidrazina ($1,0 \times 10^{-5}$ a $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹); (KNO_3 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 59- Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de hidrazina empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com ZrPAgH (KNO_3 1,0 mol L^{-1} ; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

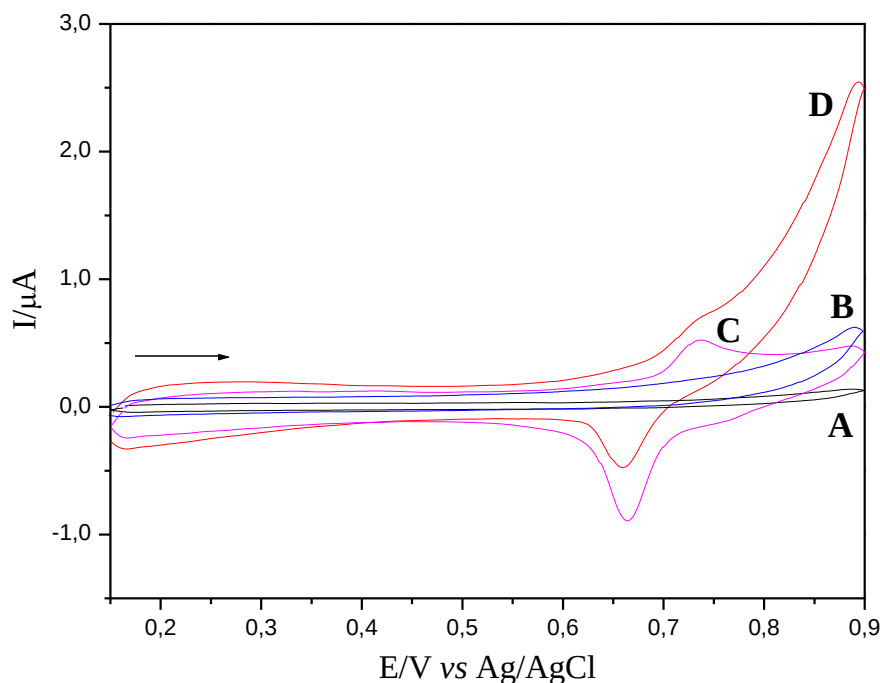


Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.4.1.4 Uso do ZrPAgH na eletro-oxidação catalítica de L-glutationa por VC

A Figura 60 ilustra a eletro-oxidação catalítica de L-glutationa no eletrodo de pasta de grafite modificada com ZrPAgH. O eletrodo de pasta de grafite na ausência (A) e na presença (B) de L-glutationa ($4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) não apresentou nenhuma eletroatividade na faixa de potencial entre 0,15 e 0,9V. O eletrodo de pasta de grafite modificado com ZrPAgH (C) exibiu um par redox com $E^{\theta'} = 0,70 \text{ V}$ na ausência de L-glutationa e apresentou um aumento na intensidade da corrente de pico anódico seguida de uma grande diminuição na intensidade da corrente de pico catódico na presença de L-glutationa (D).

Figura 60- Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite em $4,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de L-glutaciona, (C) eletrodo de pasta de grafite modificada com ZrPAgH na ausência de L-glutaciona e (D) pasta de grafite modificada com ZrPAgH em $4,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de L-glutaciona (KNO₃ 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s⁻¹).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Assim como para os analitos citados anteriormente, a eletro-oxidação catalítica da L-glutaciona pelo mediador de elétrons hexacianoferrato de prata promove um aumento da intensidade de corrente anódica. O processo de eletro-oxidação ocorre com o Fe^{III} produzido durante a varredura anódica, oxidando quimicamente a L-glutaciona enquanto o mesmo é reduzido a Fe^{II}. Em uma etapa eletroquímica do processo, o Fe^{II} será oxidado novamente a Fe^{III}. Estas etapas estão representadas pelas Equações 15 e 16.

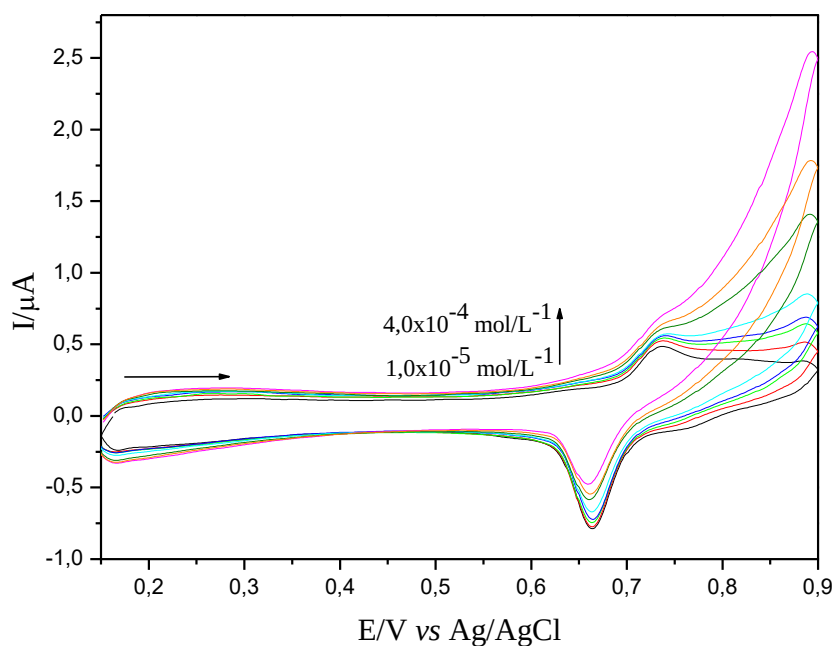


onde ● = ZrP, GSH e GSSG correspondem à L-glutaciona e ao seu produto de oxidação, respectivamente⁽¹⁶¹⁾.

O comportamento voltamétrico do ZrPAgH em várias concentrações de L-glutaciona está ilustrado na Figura 61. A Figura 62 apresenta a curva analítica obtida da intensidade de corrente anódica em função da concentração de L-glutaciona para o ZrPAgH. O eletrodo

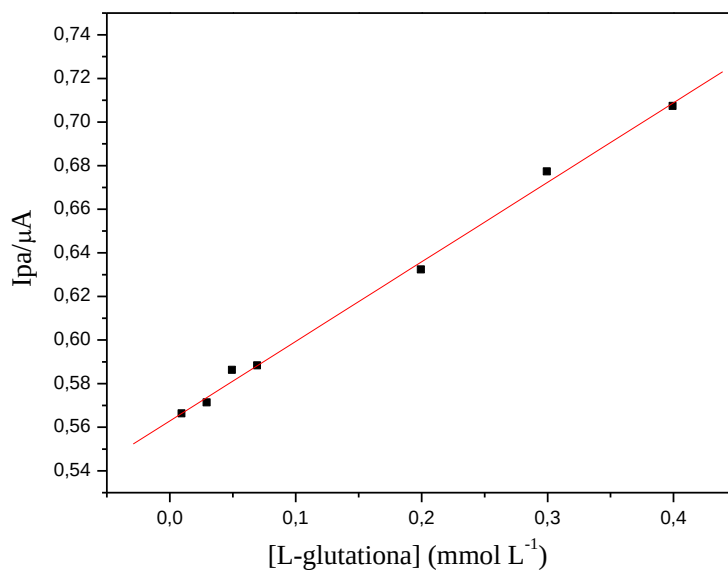
modificado apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ tendo uma equação correspondente $Y(\mu\text{A}) = 0,56 + 0,36 \times 10^3 [\text{L-glutamina}]$ e um coeficiente de correlação $R = 0,998$. O limite de detecção foi de $3,12 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com desvio padrão relativo de $\pm 5\%$ ($n = 3$) e sensibilidade amperométrica de $0,36 \text{ mA/ mol L}^{-1}$.

Figura 61- Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com ZrPAgH na presença de diferentes concentrações de L-glutamina ($1,0 \times 10^{-5}$ a $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$); (KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 62- Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de L-glutathione empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com ZrPAgH (KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



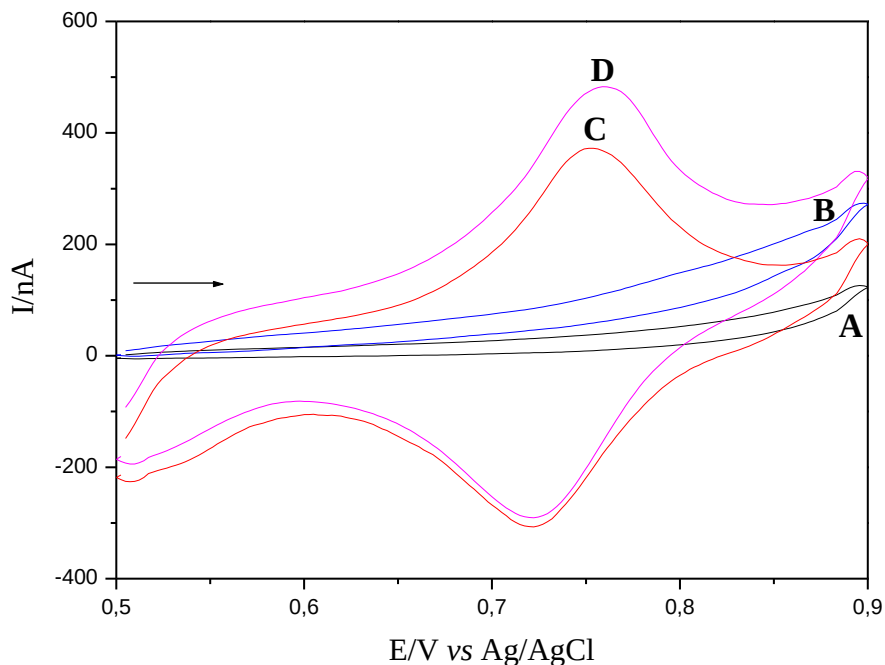
Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.4.2 Sistema EZrCuH

4.4.2.1 Uso do EZrCuH na eletro-oxidação catalítica de N-acetilcisteína por VC

A eletro-oxidação catalítica de N-acetilcisteína no eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH está ilustrada na Figura 63. Observou-se que o eletrodo de pasta de grafite na ausência (A) e na presença (B) de N-acetilcisteína ($1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) não apresentou qualquer processo redox na escala de potencial entre 0,50 e 0,90 V. O eletrodo de pasta de grafite modificado com EZrCuH (C) exibiu um par redox com $E^0 = 0,74 \text{ V}$ na ausência de N-acetilcisteína e na presença de N-acetilcisteína (D) observou-se um aumento na intensidade da corrente de pico anódico.

Figura 63- Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite em $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de N-acetilcisteína, (C) eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH na ausência de N-acetilcisteína e (D) pasta de grafite modificada com EZrCuH em $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de N-acetilcisteína (KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $v = 20$ mV s⁻¹).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Conforme descrito no item 4.4.1.1, a eletro-oxidação catalítica de N-acetilcisteína, por analogia a L-cisteína, pode ser representada pela Equação 6 ⁽¹⁵⁹⁾.

Assim como ocorre no eletrodo de pasta de grafite modificada com o ZrPAGH, a eletro-oxidação catalítica da N-acetilcisteína promove um aumento da intensidade da corrente anódica. Para o sistema EZrCuH, o processo de eletro-oxidação catalítica ocorre pelo mediador de elétrons hexacianoferrato de cobre, no entanto, o processo é análogo ao que ocorre para o sistema ZrPAGH, onde o Fe^{III} produzido durante a varredura anódica, oxida quimicamente a N-acetilcisteína enquanto que o Fe^{III} é reduzido a Fe^{II}, que será novamente oxidado eletroquimicamente a Fe^{III}.

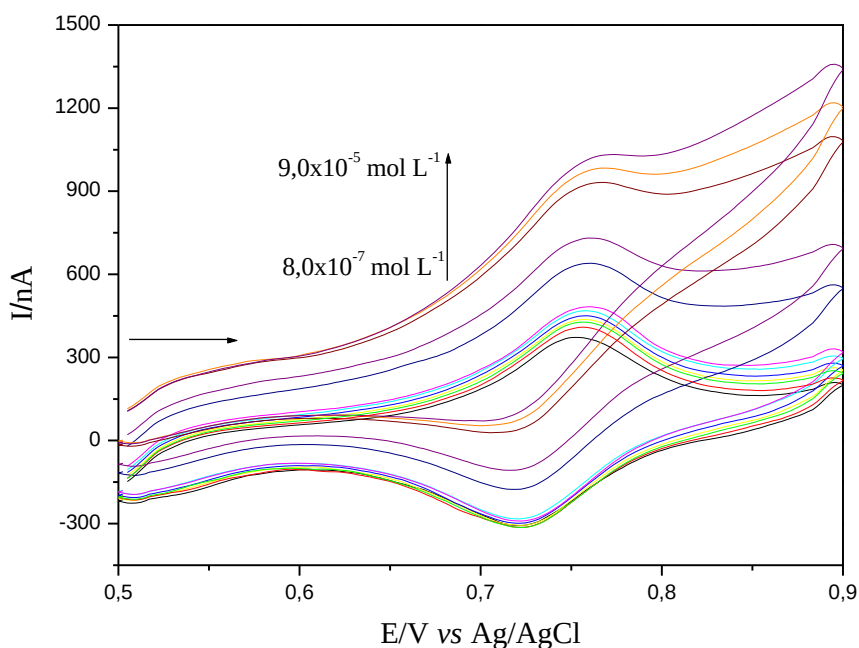
O processo está representado pelas Equações 17 e 18, seguindo uma etapa eletroquímica (E) e outra etapa química (Q).



onde $\blacksquare$ = EZr, X = N-acetilcisteína e Y = N-acetilcistina.

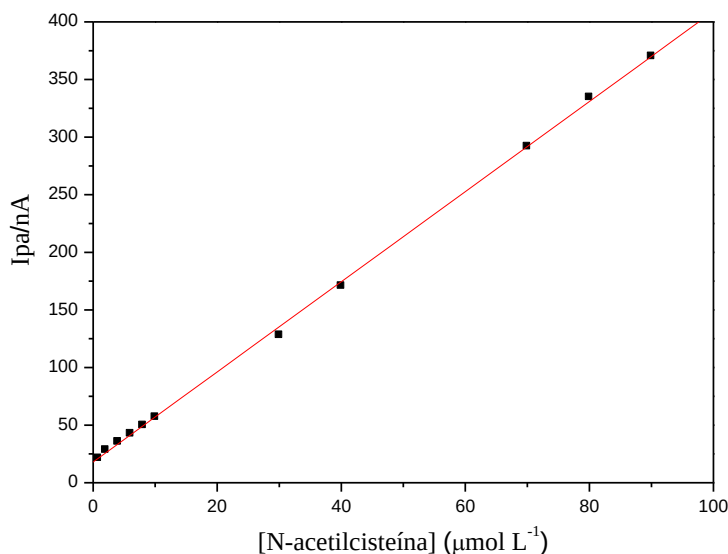
A Figura 64 ilustra o comportamento voltamétrico do EZrCuH em várias concentrações molares de N-acetilcisteína. A curva analítica obtida da intensidade de corrente anódica em função da concentração de N-acetilcisteína para o EZrCuH está ilustrada na Figura 65. O eletrodo modificado apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $8,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ a $9,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ tendo uma equação correspondente $Y(\mu A) = 1,80 \times 10^{-2} + 3,91 \times 10^3 [N\text{-acetilcisteína}]$ e um coeficiente de correlação $R = 0,999$. O limite de detecção foi de $2,44 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ com desvio padrão relativo de $\pm 5\%$ ($n = 3$) e sensibilidade amperométrica de 3,91 mA/mol L⁻¹.

Figura 64- Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH na presença de diferentes concentrações de N-acetilcisteína ($8,0 \times 10^{-7}$ a $9,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹); (KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20$ mV s⁻¹).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 65- Curva analítica das intensidades de correntes de pico anódico em função da concentração de N-acetilcisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH (KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

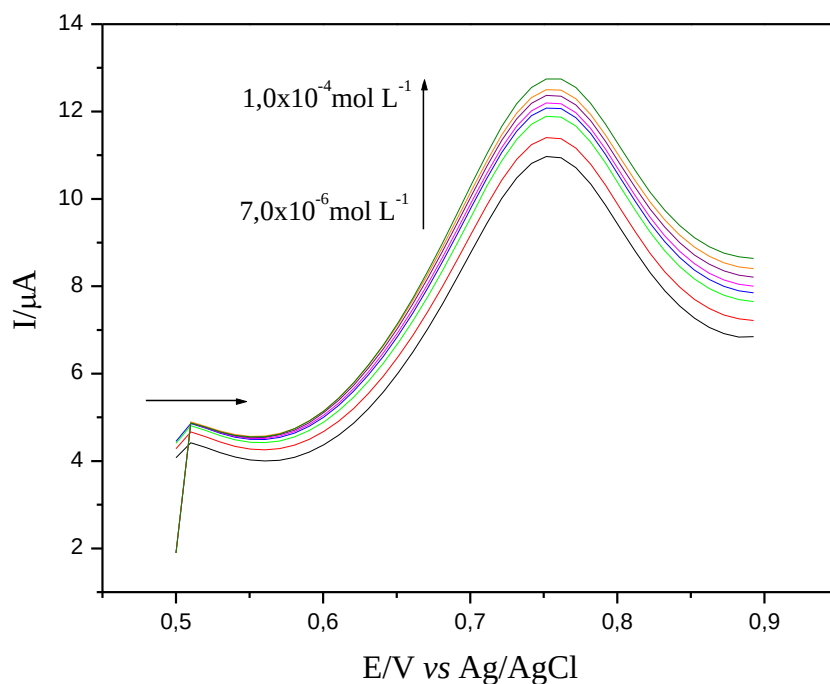


Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.4.2.2 Uso do EZrCuH na eletro-oxidação catalítica de N-acetilcisteína por VOQ

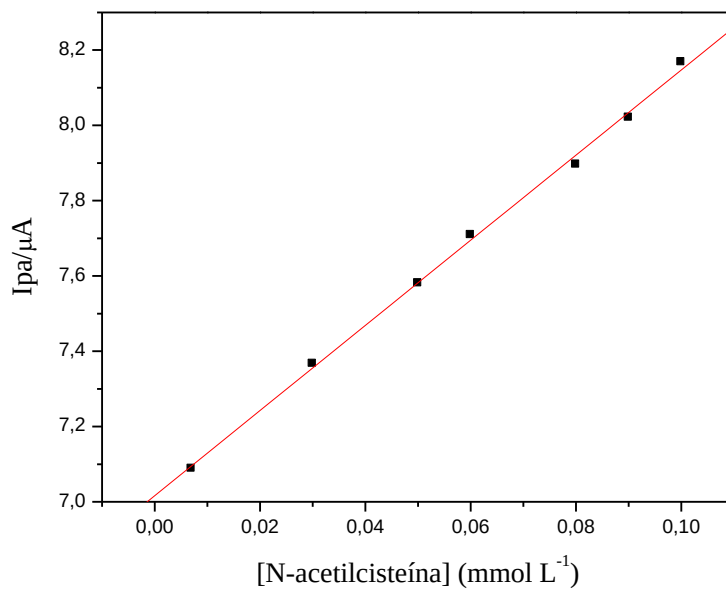
A Figura 66 ilustra o comportamento da voltametria de onda quadrada do eletrodo de pasta de grafite modificado com EZrCuH após adições de diferentes alíquotas de N-acetilcisteína. A curva analítica da corrente anódica em função da concentração de N-acetilcisteína está ilustrada na Figura 67. O eletrodo de pasta de grafite modificada apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $7,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ tendo uma equação correspondente $Y(\mu\text{A}) = 7,02 + 11,31 \times 10^3 [\text{N-acetilcisteína}]$ e um coeficiente de correlação $R = 0,999$. O limite de detecção foi de $4,77 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ com desvio padrão relativo de $\pm 3\%$ ($n = 3$) e sensibilidade amperométrica de $11,31 \text{ mA/ mol L}^{-1}$.

Figura 66- Voltamogramas de onda quadrada obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH na presença de diferentes concentrações de N-acetilcisteína ($7,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹); (KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $f=10$ Hz).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 67- Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de N-acetilcisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH (KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $f=10$ Hz).

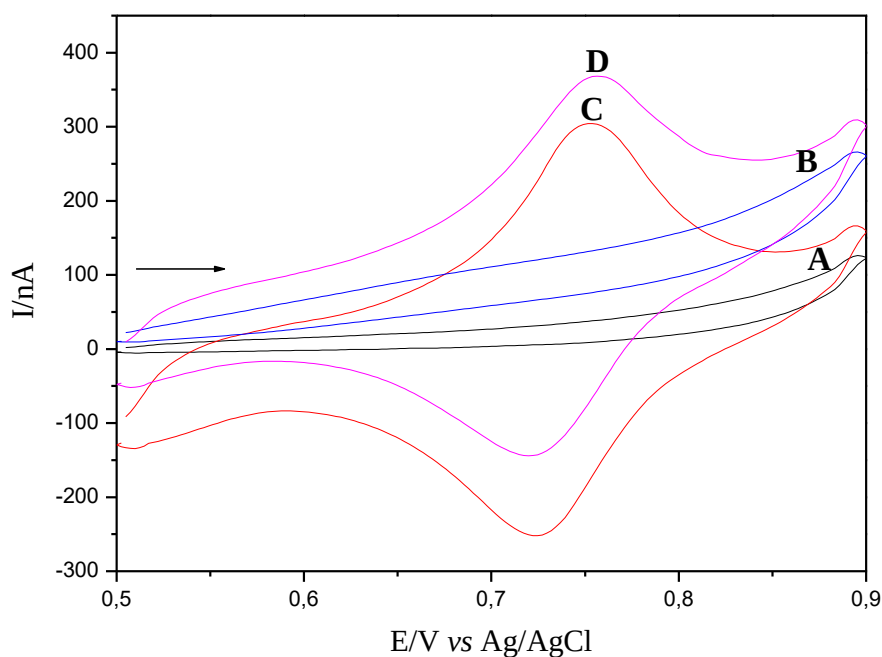


Fonte: Elaboração do próprio autor

4.4.2.3 Uso do EZrCuH na eletro-oxidação catalítica de L-cisteína por VC

A Figura 68 ilustra a eletrooxidação catalítica de L-cisteína no eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH. As curvas A e B representam o eletrodo de pasta de grafite na ausência e na presença de L-cisteína ($1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), respectivamente, e observou-se que ambos os voltamogramas não apresentaram nenhuma eletroatividade na escala de potencial empregada (0,50 e 0,90 V). O eletrodo de pasta de grafite modificado com EZrCuH (C) exibiu um par redox com $E^0 = 0,74 \text{ V}$ na ausência de L-cisteína e apresentou um aumento na intensidade da corrente de pico anódico na presença de L-cisteína (D).

Figura 68- Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite em $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de L-cisteína, (C) eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH na ausência de L-cisteína e (D) pasta de grafite modificada com EZrCuH em $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de L-cisteína (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

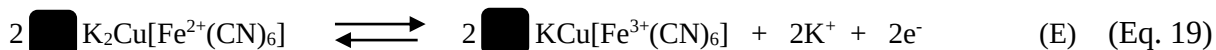


Fonte: Elaboração do próprio autor.

A oxidação eletroquímica da L-cisteína, está representada pela Equação 9 (item 4.4.1.2).

Para o sistema EZrCuH, o processo de eletro-oxidação catalítica da L-cisteína ocorre pelo mediador de elétrons hexacianoferrato de cobre e causa um aumento da intensidade da corrente anódica. Esse processo ocorre pela redução do Fe^{III} a Fe^{II} , enquanto o mesmo oxida

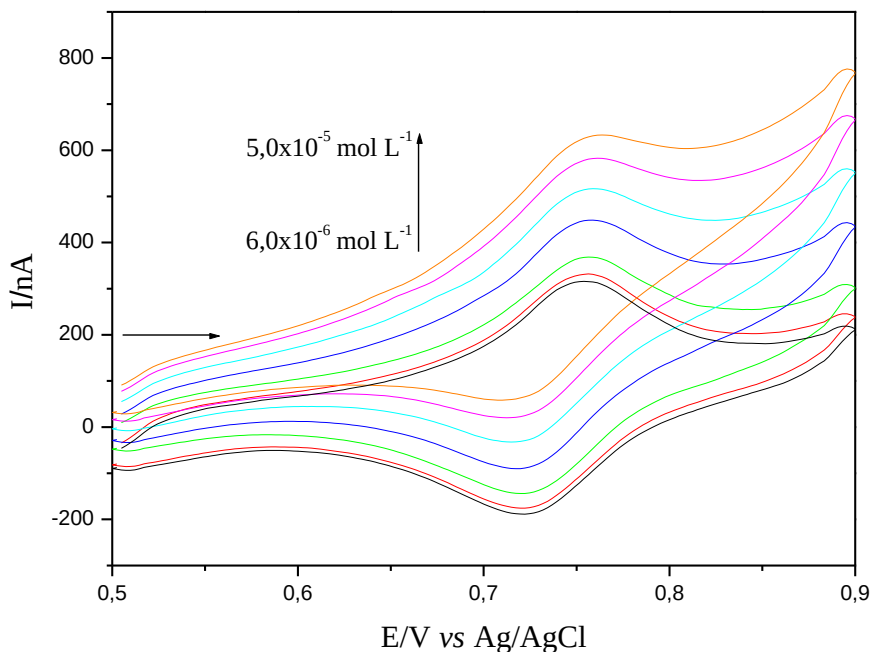
quimicamente a L-cisteína. Na etapa eletroquímica o Fe^{II} será oxidado a Fe^{III} . Tal processo ocorre em duas etapas representadas pelas Equações 19 e 20.



onde EZr = EZr, X = L-cisteína e Y = L-cistina.

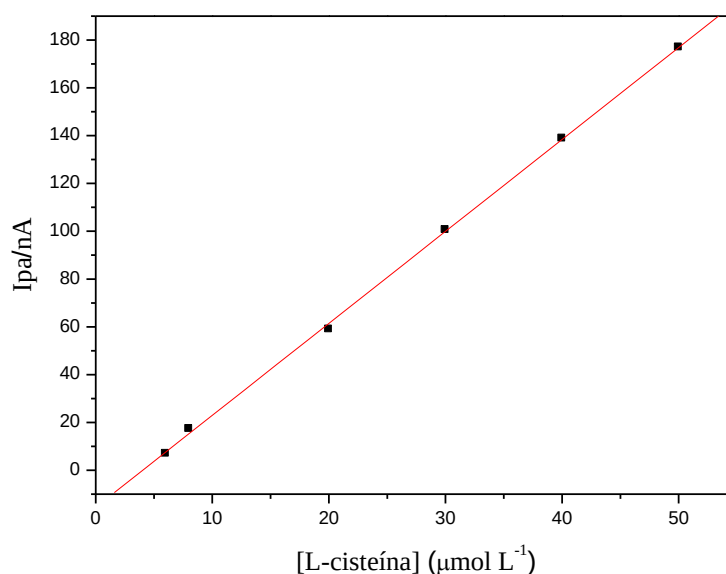
A Figura 69 ilustra o comportamento voltamétrico do EZCuH em várias concentrações molares de L-cisteína. A curva analítica obtida da intensidade de corrente anódica em função da concentração de L-cisteína para o EZrCuH está ilustrada na Figura 70. O eletrodo modificado apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $6,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ tendo uma equação correspondente $Y(\mu\text{A}) = -1,55 \times 10^{-2} + 3,85 \times 10^3 [\text{L-cisteína}]$ e um coeficiente de correlação $R = 0,999$. O limite de detecção foi de $1,31 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ com desvio padrão relativo de $\pm 3\%$ ($n = 3$) e sensibilidade amperométrica de $3,85 \text{ mA/mol L}^{-1}$.

Figura 69- Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH na presença de diferentes concentrações de L-cisteína ($6,0 \times 10^{-6}$ a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$); (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 70- Curva analítica das intensidades de correntes de pico anódico em função da concentração de L-cisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH (KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

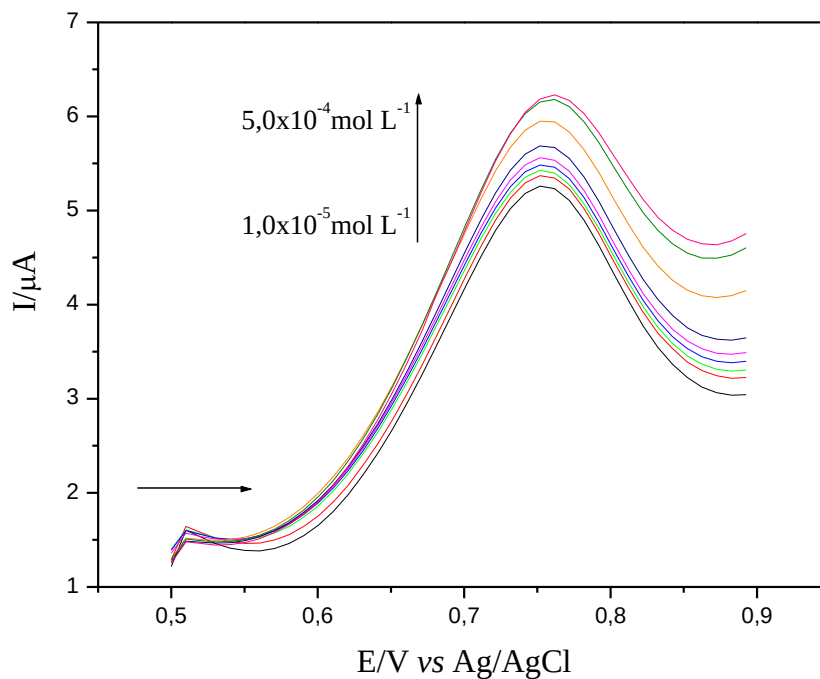


Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.4.2.4 Uso do EZrCuH na eletro-oxidação catalítica de L-cisteína por VOQ

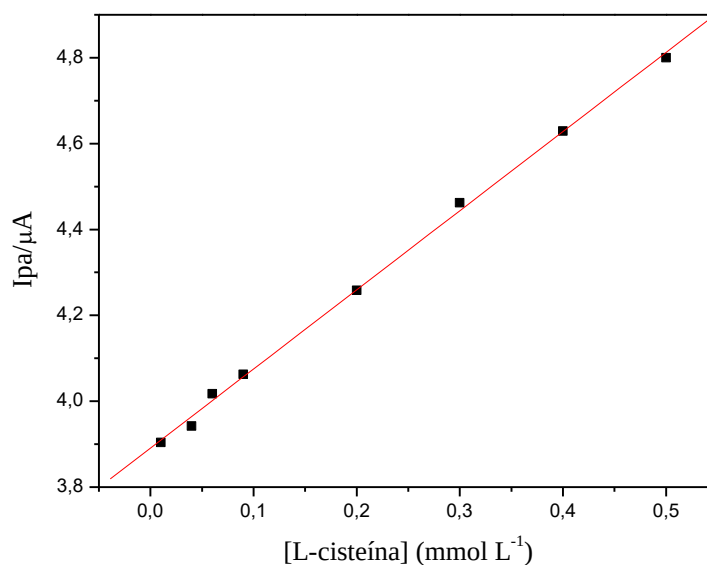
A Figura 71 ilustra o comportamento da voltametria de onda quadrada do eletrodo de pasta de grafite modificado com EZrCuH após adições de diferentes alíquotas de L-cisteína. A curva analítica da corrente anódica em função da concentração de L-cisteína está ilustrada na Figura 72. O eletrodo de pasta de grafite modificada apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ tendo uma equação correspondente $Y(\mu\text{A}) = 3,89 + 1,84 \times 10^3 [\text{L-cisteína}]$ e um coeficiente de correlação $R = 0,999$. O limite de detecção foi de $2,40 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com desvio padrão relativo de $\pm 2\%$ ($n = 3$) e sensibilidade amperométrica de $1,84 \text{ mA/ mol L}^{-1}$.

Figura 71- Voltamogramas de onda quadrada obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH na presença de diferentes concentrações de L-cisteína ($1,0 \times 10^{-5}$ a $5,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹); (KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $f=10$ Hz).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 72- Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de L-cisteína empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH (KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $f=10$ Hz).

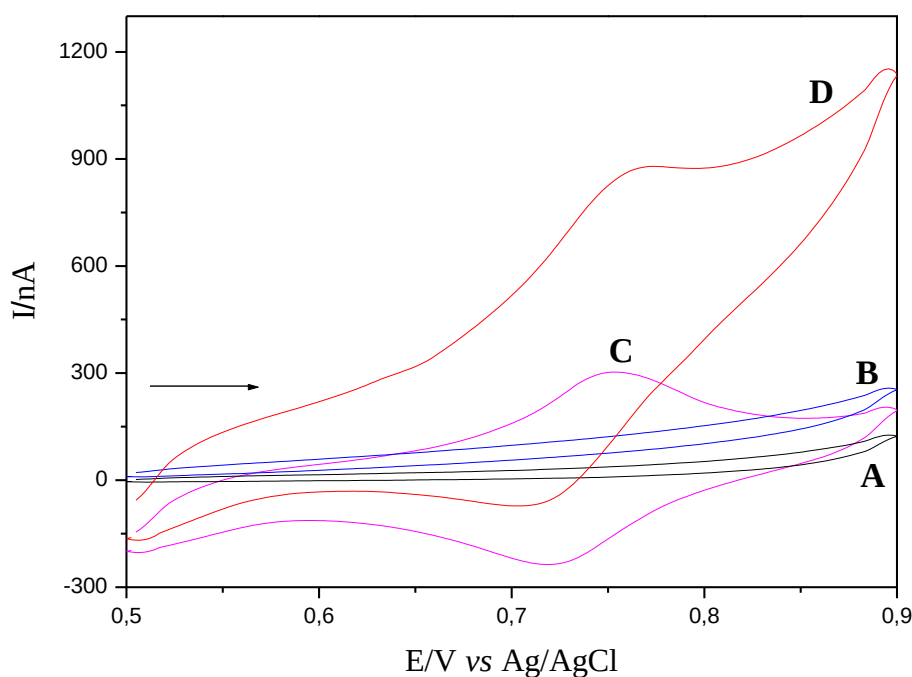


Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.4.2.5 Uso do EZrCuH na eletro-oxidação catalítica de hidrazina por VC

A eletrooxidação catalítica de hidrazina no eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH está ilustrada na Figura 73. As curvas A e B representam o eletrodo de pasta de grafite na ausência e na presença de hidrazina ($4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), respectivamente, e verificou-se que ambos os voltamogramas não apresentaram nenhum par redox na faixa de potencial entre 0,50 e 0,90 V. O eletrodo de pasta de grafite modificado com EZrCuH (C) exibiu um par redox com $E^{\theta'} = 0,74 \text{ V}$ na ausência de hidrazina e apresentou um aumento na intensidade da corrente de pico anódico na presença de hidrazina (D).

Figura 73- Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite em $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de hidrazina, (C) eletrodo de pasta de grafite modificado com EZrCuH na ausência de hidrazina e (D) pasta de grafite modificada com EZrCuH em $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de hidrazina (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

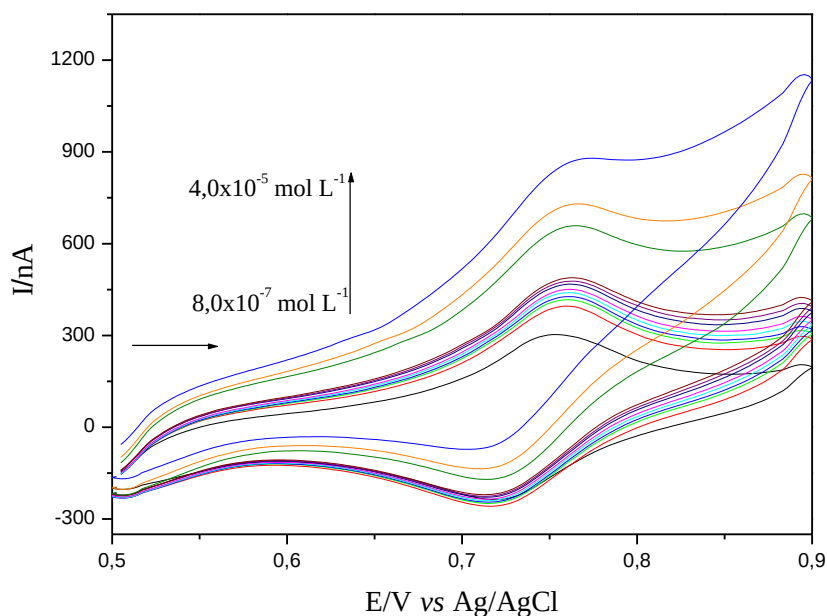
O processo de eletro-oxidação catalítica da hidrazina ocorre analogamente como descrito no item 4.4.1.3. Tal processo está representado pelas Equações 21, 22 e 23, seguindo um mecanismo de três etapas, sendo uma etapa eletroquímica seguida de duas etapas químicas (EQQ).



onde $\blacksquare$ = EZr, N_2H_5^+ e N_2 correspondem ao íon hidrazínio e ao seu produto de oxidação, respectivamente⁽¹⁶⁰⁾.

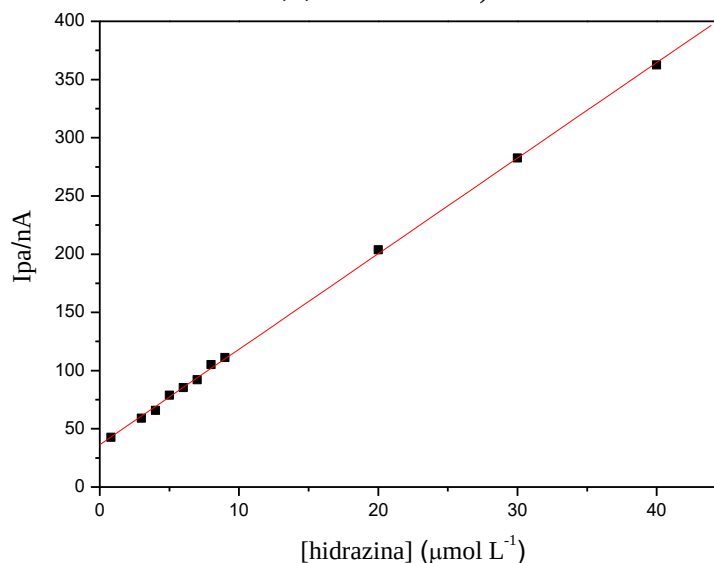
O comportamento voltamétrico do EZrCuH em várias concentrações molares de hidrazina está ilustrado na Figura 74. A curva analítica obtida da intensidade de corrente anódica em função da concentração de hidrazina para o EZrCuH está representada na Figura 75. O eletrodo modificado apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $8,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ a $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ tendo uma equação correspondente $Y(\mu\text{A}) = 3,63 \times 10^{-2} + 8,21 \times 10^3 [\text{hidrazina}]$ e um coeficiente de correlação $R = 0,999$. O limite de detecção foi de $8,33 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ com desvio padrão relativo de $\pm 2\%$ ($n = 3$) e sensibilidade amperométrica de $8,21 \text{ mA/ mol L}^{-1}$.

Figura 74- Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH na presença de diferentes concentrações de hidrazina ($8,0 \times 10^{-7}$ a $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$); (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 75- Curva analítica das intensidades de correntes de pico anódico em função da concentração de hidrazina empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH (KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

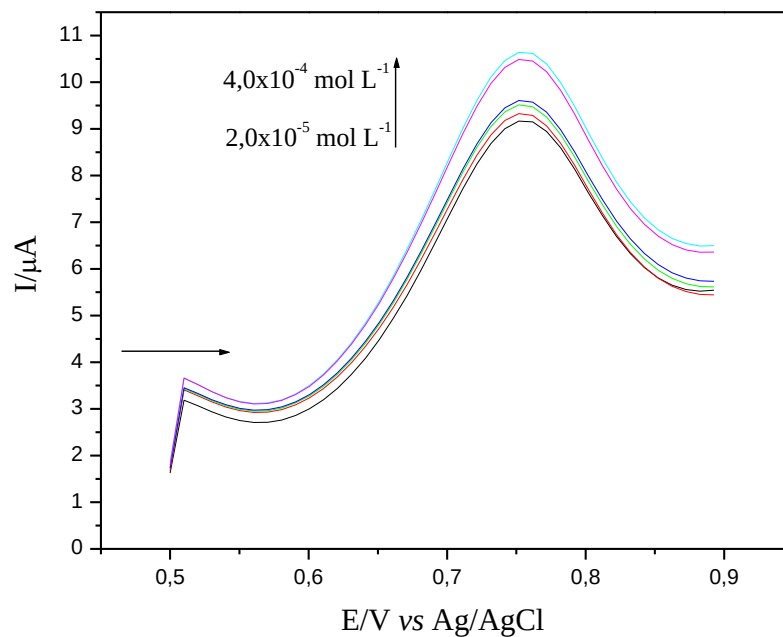


Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.4.2.6 Uso do EZrCuH na eletro-oxidação catalítica de hidrazina por VOQ

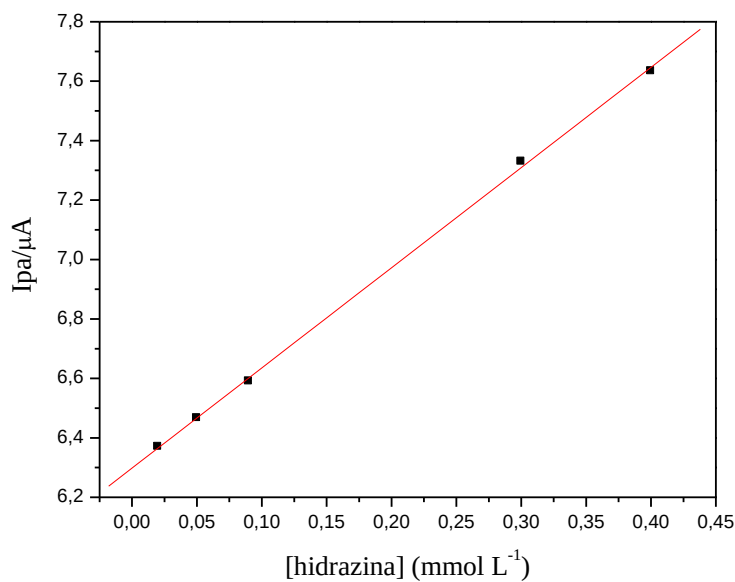
A Figura 76 ilustra o comportamento da voltametria de onda quadrada do eletrodo de pasta de grafite modificado com EZrCuH após adições de diferentes alíquotas de hidrazina. A curva analítica da corrente anódica em função da concentração de hidrazina está ilustrada na Figura 77. O eletrodo de pasta de grafite modificada apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ tendo uma equação correspondente $Y(\mu A) = 6,30 + 3,37 \times 10^3 [\text{hidrazina}]$ e um coeficiente de correlação $R = 0,999$. O limite de detecção foi de $1,39 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com desvio padrão relativo de $\pm 3\%$ ($n = 3$) e sensibilidade amperométrica de $3,37 \text{ mA/ mol L}^{-1}$.

Figura 76- Voltamogramas de onda quadrada obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH na presença de diferentes concentrações de hidrazina ($2,0 \times 10^{-5}$ a $4,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹); (KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $f=10$ Hz).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 77- Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de hidrazina empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH (KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $f=10$ Hz).

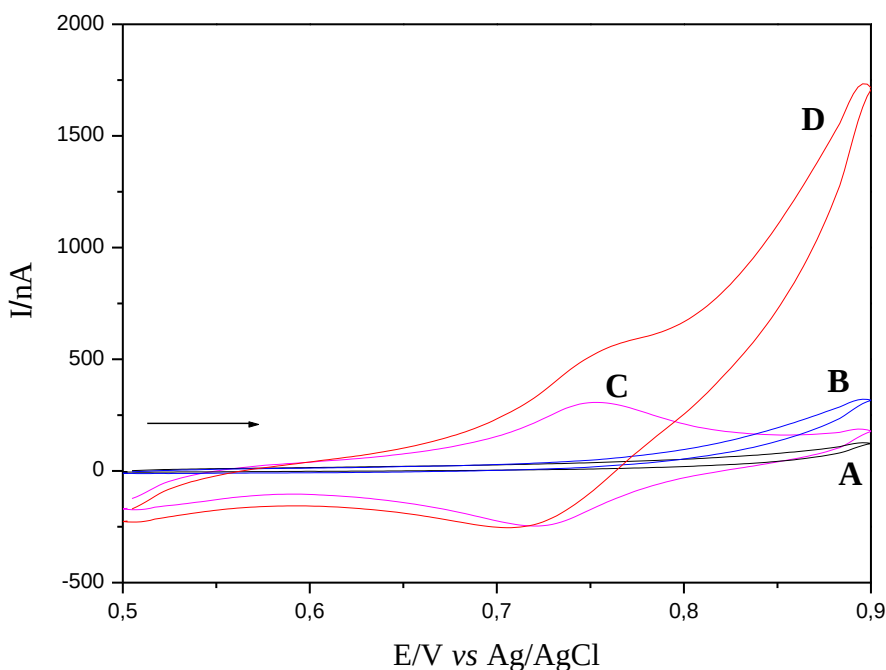


Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.4.2.7 Uso do EZrCuH na eletro-oxidação catalítica de nitrito por VC

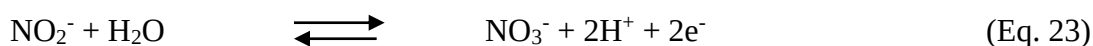
A Figura 78 ilustra a eletro-oxidação catalítica de nitrito no eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH. O eletrodo de pasta de grafite na ausência (A) e na presença (B) de nitrito ($9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) não apresentou nenhuma eletroatividade na faixa de potencial entre 0,50 e 0,90 V. O eletrodo de pasta de grafite modificado com EZrCuH (C) exibiu um par redox com $E^{\theta'} = 0,74 \text{ V}$ na ausência de nitrito e apresentou um aumento na intensidade da corrente de pico anódico na presença de nitrito (D).

Figura 78- Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite em $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de nitrito, (C) eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH na ausência de nitrito e (D) pasta de grafite modificada com EZrCuH em $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de nitrito (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

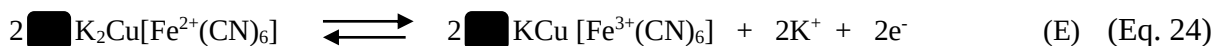
A equação da oxidação eletroquímica do nitrito⁽⁴⁶⁾ pode ser representada da seguinte forma:



A intensidade da corrente anódica aumenta devido à eletro-oxidação catalítica do nitrito pelo mediador de elétrons hexacianoferrato de cobre. O Fe^{III} produzido durante a varredura

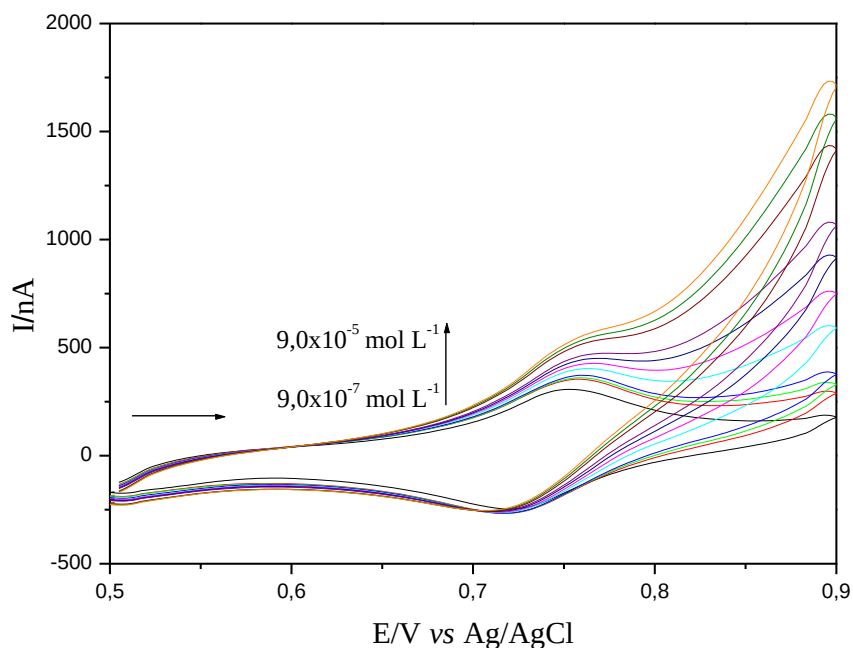
anódica, oxida quimicamente o nitrito enquanto que o Fe^{III} é reduzido a Fe^{II} , que será novamente oxidado eletroquimicamente a Fe^{III} .

O processo eletrocatalítico está representado pelas Equações 24 e 25.



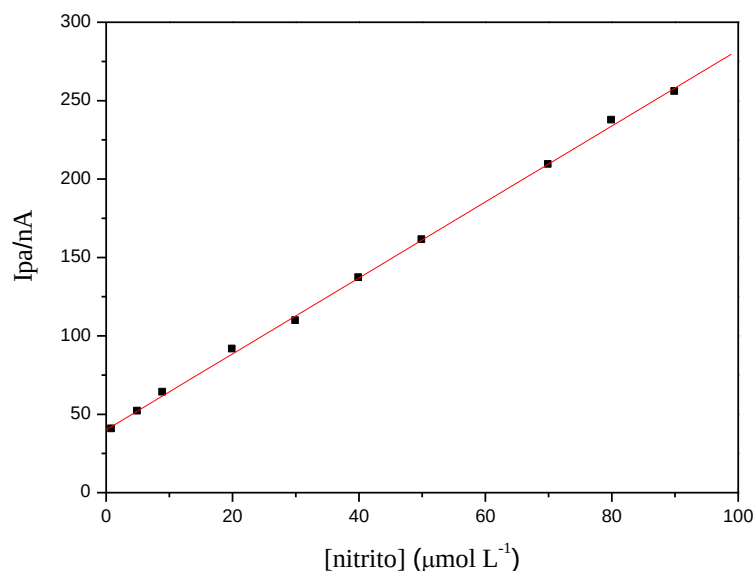
O comportamento voltamétrico do EZrCuH em várias concentrações molares de nitrito está ilustrado na Figura 79. A Figura 80 apresenta a curva analítica obtida da intensidade de corrente anódica em função da concentração de nitrito para o EZrCuH. O eletrodo modificado apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $9,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ a $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ tendo uma equação correspondente $Y(\mu\text{A}) = 4,01 \times 10^{-2} + 2,42 \times 10^3 [\text{nitrito}]$ e um coeficiente de correlação $R = 0,999$. O limite de detecção foi de $2,90 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ com desvio padrão relativo de $\pm 5\%$ ($n = 3$) e sensibilidade amperométrica de $2,42 \text{ mA/ mol L}^{-1}$.

Figura 79- Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH na presença de diferentes concentrações de nitrito ($9,0 \times 10^{-7}$ a $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$); (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 80- Curva analítica das intensidades de correntes de pico anódico em função da concentração de nitrito empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH (KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

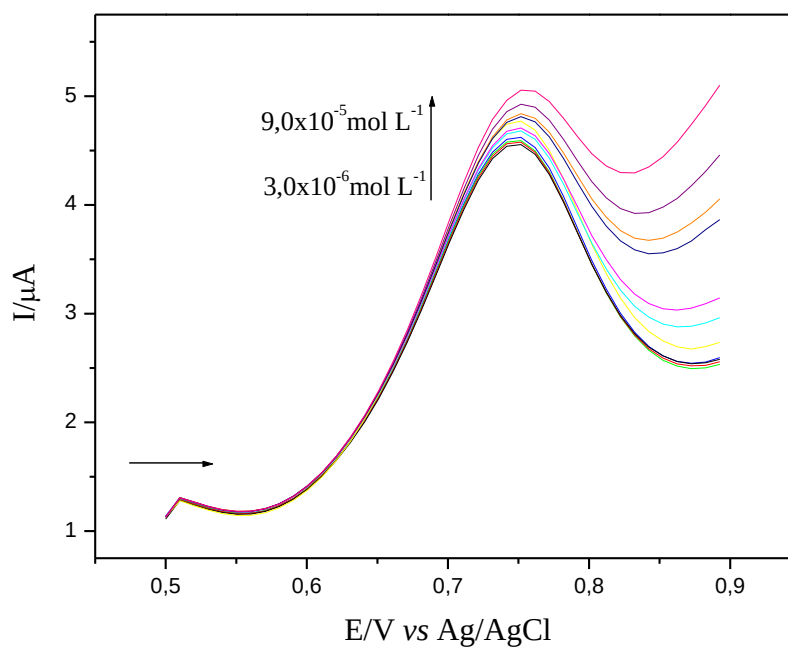


Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.4.2.8 Uso do EZrCuH na eletro-oxidação catalítica de nitrito por VOQ

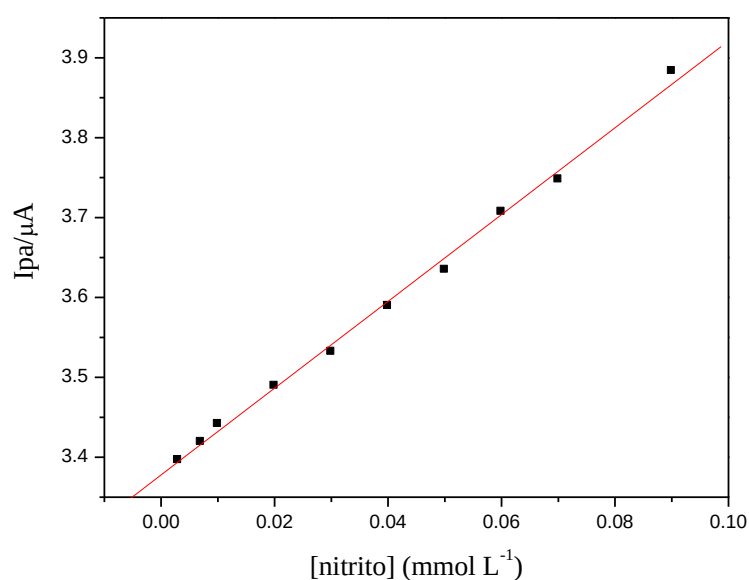
A Figura 81 ilustra o comportamento da voltametria de onda quadrada do eletrodo de pasta de grafite modificado com EZrCuH após adições de diferentes alíquotas de nitrito. A curva analítica da corrente anódica em função da concentração de nitrito está ilustrada na Figura 82. O eletrodo de pasta de grafite modificada apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ tendo uma equação correspondente $Y(\mu\text{A}) = 3,38 + 5,43 \times 10^3 [\text{nitrito}]$ e um coeficiente de correlação $R = 0,998$. O limite de detecção foi de $5,65 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ com desvio padrão relativo de $\pm 3\%$ ($n = 3$) e sensibilidade amperométrica de $5,43 \text{ mA/ mol L}^{-1}$.

Figura 81- Voltamogramas de onda quadrada obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH na presença de diferentes concentrações de nitrito ($3,0 \times 10^{-6}$ a $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$); (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0; $f=10 \text{ Hz}$).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 82- Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de nitrito empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0; $f=10 \text{ Hz}$).

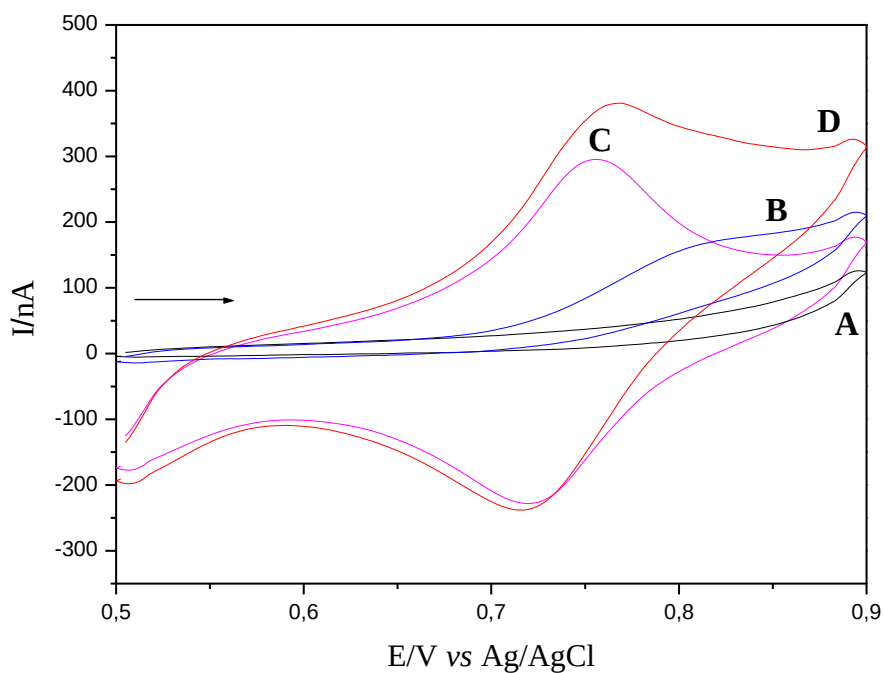


Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.4.2.9 Uso do EZrCuH na eletro-oxidação catalítica de piridoxina por VC

A Figura 83 ilustra a eletro-oxidação catalítica de piridoxina no eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH, onde observou-se que o eletrodo de pasta de grafite (A) não apresentou nenhum par redox na escala de potencial entre 0,50 e 0,90 V na ausência de piridoxina, no entanto, apresentou um pico de oxidação em torno de 0,80 V, na presença de piridoxina (B). O eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH, na ausência de piridoxina (C), exibiu um par redox com $E^{\theta'} = 0,74$ V e na presença de piridoxina (D) observou-se um aumento na intensidade da corrente de pico anódico.

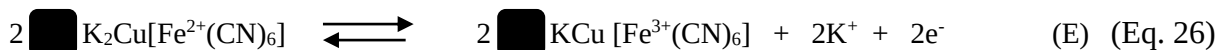
Figura 83- Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite em $9,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de piridoxina, (C) eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH na ausência de piridoxina e (D) pasta de grafite modificada com EZrCuH em $9,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de piridoxina (KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $v = 20$ mV s⁻¹).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

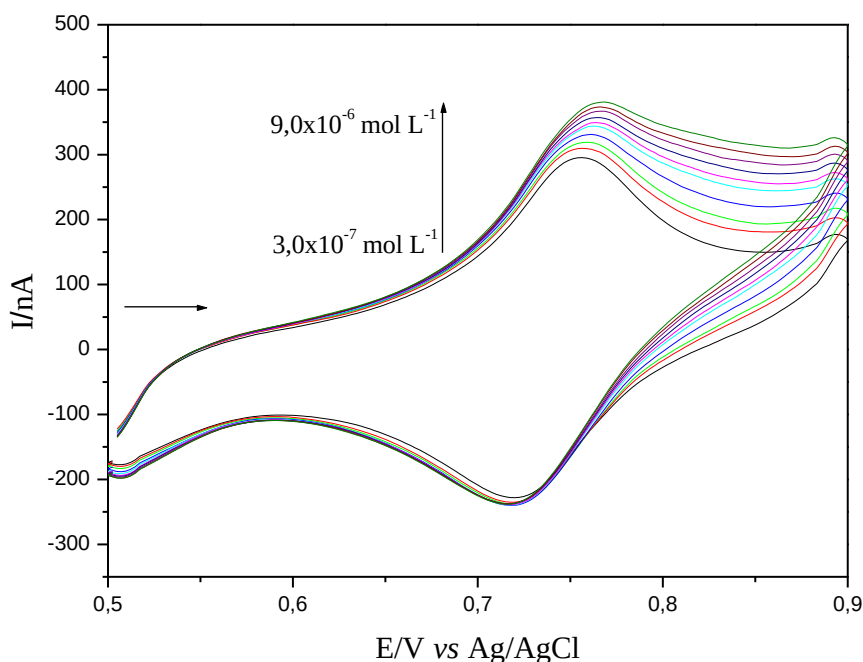
O processo de eletro-oxidação catalítica da piridoxina no sistema EZrCuH ocorre pelo mediador de elétrons hexacianoferrato de cobre, promovendo um aumento da intensidade da corrente anódica. Enquanto o Fe^{III} produzido durante a varredura anódica, oxida quimicamente a piridoxina, ele é reduzido a Fe^{II}. Na etapa eletroquímica, o Fe^{II} é novamente

oxidado eletroquimicamente a Fe^{III} . O processo está representado pelas Equações 26 e 27, seguindo uma etapa eletroquímica (E) e uma etapa química (Q).



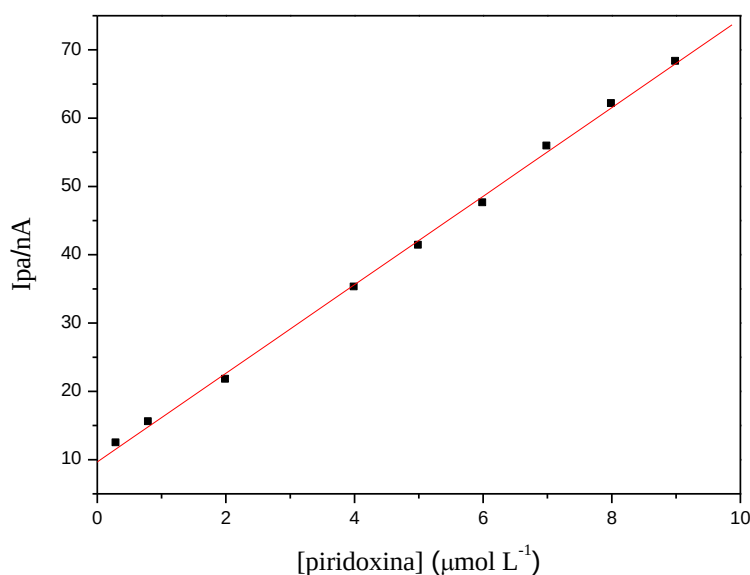
A Figura 84 ilustra o comportamento voltamétrico do EZrCuH após adições de diferentes concentrações molares de piridoxina. A curva analítica da corrente anódica em função da concentração de piridoxina para o EZrCuH está ilustrada na Figura 85, em que o eletrodo de pasta de grafite modificada apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $3,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ a $9,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ tendo uma equação correspondente $Y(\mu\text{A}) = 0,97 \times 10^{-2} + 6,48 \times 10^3 [\text{piridoxina}]$ e um coeficiente de correlação $R = 0,999$. O limite de detecção foi de $3,77 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ com desvio padrão relativo de $\pm 3\%$ ($n = 3$) e sensibilidade amperométrica de $6,48 \text{ mA/ mol L}^{-1}$.

Figura 84- Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH na presença de diferentes concentrações de piridoxina ($3,0 \times 10^{-7}$ a $9,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$); (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 85- Curva analítica das intensidades de correntes de pico anódico em função da concentração de piridoxina empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH (KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

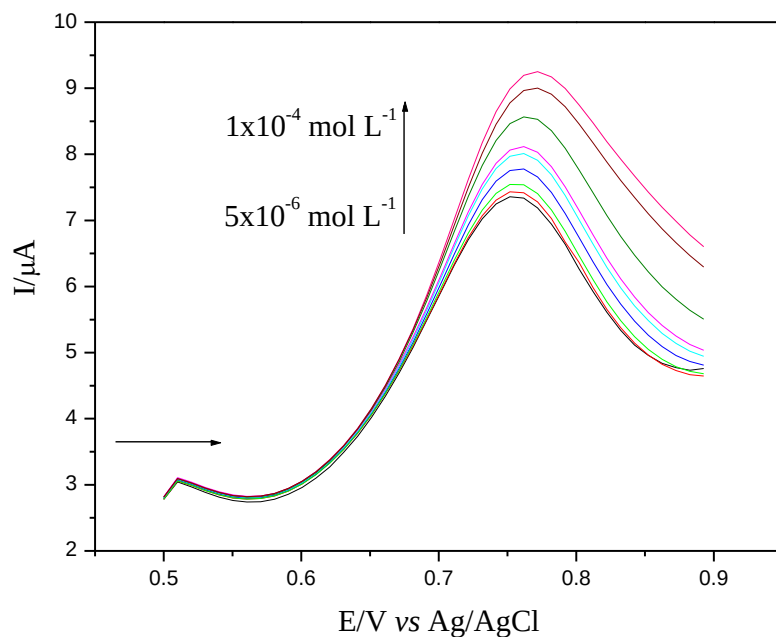


Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.4.2.10 Uso do EZrCuH na eletro-oxidação catalítica de piridoxina por VOQ

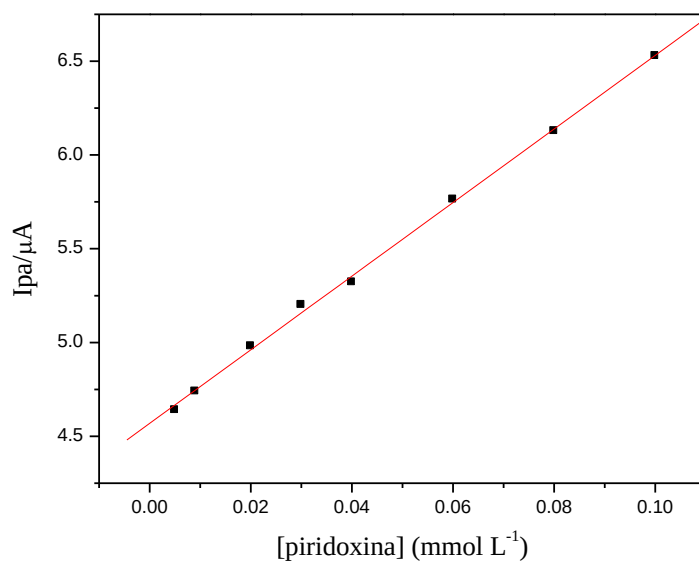
A Figura 86 ilustra o comportamento da voltametria de onda quadrada do eletrodo de pasta de grafite modificado com EZrCuH após adições de diferentes alíquotas de piridoxina. A curva analítica da corrente anódica em função da concentração de piridoxina está ilustrada na Figura 87. O eletrodo de pasta de grafite modificada apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ tendo uma equação correspondente $Y(\mu\text{A}) = 4,57 + 19,62 \times 10^3 [\text{piridoxina}]$ e um coeficiente de correlação $R = 0,999$. O limite de detecção foi de $4,17 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ com desvio padrão relativo de $\pm 2\%$ ($n = 3$) e sensibilidade amperométrica de $19,62 \text{ mA/ mol L}^{-1}$.

Figura 86- Voltamogramas de onda quadrada obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH na presença de diferentes concentrações de piridoxina ($5,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹); (KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $f=10$ Hz).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 87- Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de piridoxina empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH (KCl 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0; $f=10$ Hz).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.4.3 Parâmetros analíticos obtidos para a eletro-oxidação catalítica dos diferentes analitos de interesse

A Tabela 7 lista os principais parâmetros obtidos a partir das curvas analíticas resultantes da aplicação dos eletrodos de pasta de grafite modificada com ZrPAGH e EZrCuH para a detecção de diferentes analitos, utilizando a técnica de Voltametria cíclica e Voltametria de onda quadrada.

Os resultados obtidos apresentados na Tabela 7 foram satisfatórios relativamente aos outros eletrodos utilizados para a detecção destes analitos descritos na literatura, conforme mostra a Tabela 8.

Tabela 7- Parâmetros analíticos dos eletrodos de pasta de grafite modificada com ZrP, ZrPAGH e EZrCuH na determinação de diferentes analitos.

Analito	Eletrodo	Técnica	Intervalo de concentração (mol L ⁻¹)	Limite de detecção (mol L ⁻¹)	Sensibilidade amperométrica (mA/mol L ⁻¹)
N-acetilcisteína	ZrPAGH	VC	$8,0 \times 10^{-6}$ - $9,0 \times 10^{-5}$	$7,42 \times 10^{-6}$	2,40
	EZrCuH	VC	$8,0 \times 10^{-7}$ - $9,0 \times 10^{-5}$	$2,44 \times 10^{-6}$	3,91
		VOQ	$7,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-4}$	$4,77 \times 10^{-6}$	11,31
L-cisteína	ZrPAGH	VC	$1,0 \times 10^{-5}$ - $8,0 \times 10^{-5}$	$1,02 \times 10^{-5}$	2,59
	EZrCuH	VC	$6,0 \times 10^{-6}$ - $5,0 \times 10^{-5}$	$1,31 \times 10^{-6}$	3,85
		VOQ	$1,0 \times 10^{-5}$ a $5,0 \times 10^{-4}$	$2,40 \times 10^{-5}$	1,84
Hidrazina	ZrPAGH	VC	$1,0 \times 10^{-5}$ a $5,0 \times 10^{-4}$	$4,16 \times 10^{-6}$	1,88
	EZrCuH	VC	$8,0 \times 10^{-7}$ a $4,0 \times 10^{-5}$	$8,33 \times 10^{-7}$	8,21
		VOQ	$2,0 \times 10^{-5}$ a $4,0 \times 10^{-4}$	$1,39 \times 10^{-5}$	3,37
L-glutationa	ZrPAGH	VC	$1,0 \times 10^{-5}$ a $4,0 \times 10^{-4}$	$3,12 \times 10^{-5}$	0,36
Nitrito	EZrCuH	VC	$9,0 \times 10^{-7}$ a $9,0 \times 10^{-5}$	$2,90 \times 10^{-6}$	2,42
		VOQ	$3,0 \times 10^{-6}$ a $9,0 \times 10^{-5}$	$5,65 \times 10^{-6}$	5,43
Piridoxina	EZrCuH	VC	$3,0 \times 10^{-7}$ a $9,0 \times 10^{-6}$	$3,77 \times 10^{-7}$	6,48
		VOQ	$5,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-4}$	$4,17 \times 10^{-6}$	19,62

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Tabela 8- Parâmetros analíticos para determinação de analitos de interesse para vários eletrodos e diferentes técnicas eletroquímicas.

Analito	Técnica Eletroquímica	Tipo de Eletrodo	Intervalo de concentração (mol L⁻¹)	Limite de detecção (mol L⁻¹)	Referência
N-acetilcisteína	VC	Pasta de grafite	$1,0 \times 10^{-5}$ - $7,0 \times 10^{-4}$	$6,96 \times 10^{-5}$	88
N-acetilcisteína	VOQ	Pasta de grafite	$1,0 \times 10^{-7}$ - $6,0 \times 10^{-5}$	$7,00 \times 10^{-8}$	163
N-acetilcisteína	VOQ	Pasta de nanotubos de carbono	$5,0 \times 10^{-8}$ - $4,0 \times 10^{-4}$	$2,60 \times 10^{-8}$	56
L-cisteína	VC	Pasta de grafite	$3,0 \times 10^{-5}$ - $2,2 \times 10^{-3}$	$2,60 \times 10^{-5}$	164
L-cisteína	VC	Pasta de grafite	$9,0 \times 10^{-5}$ - $5,0 \times 10^{-3}$	$1,76 \times 10^{-4}$	84
L-cisteína	VOQ	Pasta de grafite	$9,0 \times 10^{-8}$ - $3,4 \times 10^{-4}$	$5,00 \times 10^{-8}$	165
Hidrazina	VC	Pasta de grafite	$5,0 \times 10^{-5}$ - $2,5 \times 10^{-2}$	$4,30 \times 10^{-5}$	166
Hidrazina	VC	Carbono vítreo	$4,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-3}$	$2,60 \times 10^{-5}$	167
Hidrazina	VOQ	Pasta de nanotubos de carbono	$5,0 \times 10^{-7}$ - $1,75 \times 10^{-4}$	$3,00 \times 10^{-7}$	168
L-glutationa	VC	Pasta de grafite	$1,25 \times 10^{-4}$ - $9,8 \times 10^{-4}$	$7,35 \times 10^{-5}$	169
L-glutationa	VC	Pasta de grafite	$5,0 \times 10^{-5}$ - $9,0 \times 10^{-4}$	$5,33 \times 10^{-5}$	161
L-glutationa	VOQ	Mercúrio	$2,63 \times 10^{-6}$ - $8,0 \times 10^{-4}$	$7,90 \times 10^{-7}$	170
Nitrito	VC	Pasta de grafite	$1,0 \times 10^{-5}$ - $5,0 \times 10^{-3}$	$3,57 \times 10^{-4}$	46
Nitrito	VOQ	Nanotubos de carbono	$5,0 \times 10^{-4}$ - $5,0 \times 10^{-3}$	$9,50 \times 10^{-4}$	171
Piridoxina	VC	Pasta de grafite	$1,2 \times 10^{-6}$ - $6,9 \times 10^{-4}$	$4,10 \times 10^{-7}$	99
Piridoxina	VC	Carbono vítreo	$1,33 \times 10^{-6}$ - $1,32 \times 10^{-5}$	$3,46 \times 10^{-7}$	172
Piridoxina	VOQ	Ouro	$3,0 \times 10^{-7}$ - $2,7 \times 10^{-6}$	$8,70 \times 10^{-8}$	173

Fonte: Elaboração do próprio autor.

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nos estudos de caracterização através das técnicas de XPS, FTIR, RMN, MEV, EDS, DRX, TGA e Análise de porosidade e área superficial, permitiram concluir que a síntese do ZrP foi realizada com sucesso.

Obteve-se êxito também na modificação química do ZrP para a formação do compósito híbrido a base de íons metálicos Ag^+ e hexacianoferrato (III) de potássio (ZrPAgH), conforme verificado nos estudos de FTIR e voltametria cíclica.

A caracterização voltamétrica do ZrPAgH, utilizando a técnica de voltametria cíclica, foi efetuada em um intervalo de potencial entre 0,15 e 0,90 V e o voltamograma exibiu um único par redox com $E^{\theta} = 0,70 \text{ V}$, atribuído ao processo $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ em presença de prata (40% m/m; KNO_3 1,0 mol L^{-1} ; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

O eletrodo de pasta de grafite modificada com ZrPAgH exibiu bons resultados na determinação eletrocatalítica de N-acetilcisteína, L-cisteína, L-glutamina e hidrazina empregando a técnica de voltametria cíclica..

A inorganofuncionalização do espongilito com n-propóxido de Zr (IV) também foi realizada com sucesso, conforme verificado através das técnicas de caracterização MEV, EDS, DRX e TGA.

O compósito híbrido obtido a partir da reação do espongilito inorganofuncionalizado com hexacianoferrato (III) de potássio e íons cúpricos, conforme verificado nos estudos de FTIR, MEV, EDS e voltametria cíclica, foi obtido com êxito.

O comportamento voltamétrico do EZrCuH foi obtido utilizando-se a técnica de voltametria cíclica em um intervalo de potencial entre 0,50 e 0,90 V, e o par redox observado com potencial médio $E^{\theta} = 0,74 \text{ V}$, foi atribuído ao processo $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-CN-Fe}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{II}}\text{-CN-Fe}^{\text{III}}$ (40% m/m; KCl 1,0 mol L^{-1} ; pH 7,0; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

O eletrodo de pasta de grafite modificada com EZrCuH permitiu a eletro-oxidação catalítica de N-acetilcisteína, L-cisteína, hidrazina, nitrito e piridoxina, empregando as técnicas de voltametria cíclica e voltametria de onda quadrada.

Desta forma, por permitirem a determinação eletrocatalítica de diversos analitos com bons limites de detecção e sensibilidade amperométrica, os compósitos ZrPAgH e EZrCuH, podem ser considerados candidatos potenciais para a construção de sensores eletroquímicos na determinação de substâncias de interesse ambiental e biológico.

REFERÊNCIAS

- 1 ROZA, G. **Understanding the elements of periodic table: Zirconium**. 1. ed. New York: The Rosen Publishing Group, 2009.
- 2 VOGEL, A. I. **Vogel's textbook of macro and semimicro qualitative inorganic analysis**. Revised by: SVEHLA, G. 5. ed. New York: Longman, 1979.
- 3 VENKATESAN, K. A.; VASUDEVA RAO, P. R.; ŠTAMBERG, K. Modelling of the sorption of Sr (II) on hydrous zirconium oxide. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Dordrecht, v. 250, n. 3, p. 477-484, 2001.
- 4 BORTUN, A.; BORTUN, M.; PARDINI, J.; KHAINAKOV, S. A.; GARCÍA, J. R. Effect of competitive ions on the arsenic removal by mesoporous hydrous zirconium oxide from drinking water. **Materials Research Bulletin**, Oxford, v. 45, n. 11, p. 1628-1634, 2010.
- 5 BRUNELLE, J. P. Preparation of catalysts by metallic complex adsorption on mineral oxides. **Pure and Applied Chemistry**, Berlin, v. 50, n. 9-10, p. 1211-1229, 1978.
- 6 CLEARFIELD, A.; STYNES, J. A. The preparation of crystalline zirconium phosphate and some observations on its ion exchange behaviour. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, Amsterdam, v. 26, n. 1, p. 117-129, 1964.
- 7 COSTANTINO, U.; MARMOTTINI, F.; CURINI, M.; ROSATI, O. Metal exchanged layered zirconium hydrogen phosphate as base catalyst of the Michael reaction. **Catalysis Letters**, New York, v. 22, n. 4, p. 333-336, 1993.
- 8 TIWARI, A. K. Electrochemical characterization and assessment of performance of zirconium phosphate and zinc modified zirconium phosphate membranes in aqueous sodium chloride solutions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, South Korea, v. 20, n. 1, p. 166-178, 2014.
- 9 HEVESY, G.; KIMURA, K. The solubilities of the phosphates of zirconium and hafnium. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 47, n. 10, p. 2540-2544, 1925.
- 10 BLUMENTHAL, W. B. Toward a System of Zirconium Chemistry. **Industrial & Engineering Chemistry**, Washington, v. 46, n. 3, p. 528-539, 1954.
- 11 AMPHLETT, C. B.; MCDONALD, L. A.; REDMAN, M. J. Synthetic inorganic ion-exchange materials—I zirconium phosphate. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, Amsterdam, v. 6, n. 3, p. 220-235, 1958.
- 12 CLEARFIELD, A.; DUAX, W. L.; MEDINA, A. S.; SMITH, G. D.; THOMAS, J. R. O the mechanism of ion exchange in crystalline zirconium phosphates. I. Sodium ion

exchange of α -zirconium phosphate. **The Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 73, n. 10, p. 3424-3430, 1969.

- 13 ZAMIN, M.; SHAHEEN, T.; DYER, A. Use of amorphous zirconium phosphate for the treatment of radioactive waste. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Dordrecht, v. 182, n. 2, p. 323-333, 1994.
- 14 DYER, A.; SHAHEEN, T.; ZAMIN, M. Ion exchange of strontium and caesium into amorphous zirconium phosphates. **Journal of Materials Chemistry**, Washington, v. 7, n. 9, p. 1895-1899, 1997.
- 15 SAXENA, V.; DIAZ, A.; CLEARFIELD, A.; BATTEASB, J. D.; HUSSAIN, M. D. Zirconium phosphate nanoplatelets: a biocompatible nanomaterial for drug delivery to cancer, **Nanoscale**, Cambridge, v. 5, n. 6, p. 2328-2336, 2013.
- 16 STENINA, I. A.; IL'IN, A. B.; KIRIK, S. D.; ZHILYAEVA, N. A.; G. YU. YURKOVD, YAROSLAVTSEV, A. B. Catalytic properties of composite materials based on mesoporous silica and zirconium hydrogen phosphate. **Inorganic Materials**, New York, v. 50, n. 6, p. 586-591, 2014.
- 17 ZHOU, Y.; HUANG, R.; DING, F.; BRITTAI, A. D.; LIU, J.; ZHANG, M.; XIAO, M.; MENG, Y.; SUN, L. Sulfonic acid-Functionalized α -zirconium phosphate single-layer nanosheets as a strong solid acid for heterogeneous catalysis applications. **ACS Applied Materials & Interfaces**, Washington, v. 6, n. 10, p. 7417-7425, 2014.
- 18 WU, H.; LIU, C.; CHEN, J.; YANGA, Y.; CHEN, Y. Preparation and characterization of chitosan/ α -zirconium phosphate nanocomposite films. **Polymer International**, Hoboken, v. 59, n. 7, p. 923-930, 2010.
- 19 MOSBY, B. M.; DÍAZ, A.; BAKHMUTOV, V.; CLEARFIELD, A. Surface Functionalization of Zirconium Phosphate Nanoplatelets for the Design of Polymer Fillers. **ACS Applied Materials & Interfaces**, Washington, v. 6, n. 1, p. 585-592, 2014.
- 20 SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, Berlin, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
- 21 DU, X.; WU, E. Porosity of microporous zeolites A, X and ZSM-5 studied by small angle X-ray scattering and nitrogen adsorption. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Oxford, v. 68, n. 9, p. 1692-1699, 2007.
- 22 QIAN, L.; YAN, Z. F. Micropore modification of zeolites with transition-metal oxides. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 180, n. 3, p. 311-316, 2001.
- 23 CRUZ, F. T.; CARDOSO, D. Catálise básica usando sílica mesoporosa estabilizada por acrilatos encapsulados. **Química Nova**, São Paulo, v. 37, n.5, p. 761-765, 2014.

- 24 YOKOI, T.; KUBOTA, Y.; TATSUMI, T. Amino-functionalized mesoporous silica as base catalyst and adsorbent. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 421-422, p. 14-37, 2012.
- 25 CADEMARTIRI, R.; Brook, M. A.; Pelton, R.; Brennan, J. D. Macroporous silica using a “sticky” Stöber process. **Journal of Materials Chemistry**, Washington, v. 19, n. 11, p. 1583-1592, 2009.
- 26 ALMEIDA, A. C. S.; VARAJÃO, A. F. D. C.; GOMES, N. S.; VARAJÃO, C. A. C.; VOLKMER-RIBEIRO, C. Characterization and origin of spongillite-hosting sediment from João Pinheiro, Minas Gerais, Brazil. **Journal of South American Earth Sciences**, Oxford, v. 29, n. 2, p. 439-453, 2010.
- 27 VOLKMER-RIBEIRO, C.; MOTTA, J. F. M. Esponjas formadoras de espongilites em lagoas no Triângulo Mineiro e adjacências, com indicação de preservação de habitat. **Biociências**, Porto Alegre, v. 3, n. 2, p. 145-169, 1995.
- 28 SILVA, J. L. L. **O espongilite de Três Lagoas, MS**. 2004. 121 f. Tese (Doutorado em Geologia) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2004.
- 29 PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. S.; KUBOTA, L. T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 6, p. 1012-1021, 2002.
- 30 SOUZA, M. F. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. **Química Nova**, São Paulo, v. 20, n. 2, p. 191-195, 1997.
- 31 ABBASPOUR, A.; GHAFARINEJAD, A. Electrocatalytic oxidation on L-cysteine with a stable copper-cobalt hexacyanoferrate electrochemically modified carbon paste electrode. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 53, n. 22, p. 6643-6650, 2008.
- 32 SAFAVI, A.; KAZEMI, S. H.; KAZEMI, H. Electrochemically deposited hybrid nickel cobalt hexacyanoferrate nanostructures for electrochemical supercapacitors. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 56, n. 25, p. 9191-9196, 2011.
- 33 GABRIEL JUNIOR, S. **Preparação, caracterização e aplicações eletroanalíticas de silsesquioxanos e dendrímeros modificados suportados na superfície da sílica gel**. 2010. 117 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2010.
- 34 GHOLIVAND, M. B.; AZADBAKHT, A. A novel hydrazine electrochemical sensor based on a zirconium hexacyanoferrate film-bimetallic Au–Pt inorganic–organic hybrid nanocomposite onto glassy carbon-modified electrode. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 56, n. 27, p. 10044-10054, 2011.

- 35 KARYAKIN, A. A.; KARYAKINA, E. E. Electroanalytical applications of Prussian Blue and its analogs. **Russian Chemical Bulletin - International Edition**, New York, v. 50, n. 10, p. 1811-1817, 2001.
- 36 NEFF, V. D. Electrochemical oxidation and reduction of thin films of Prussian Blue. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 125, n. 6, p. 886-887, 1978.
- 37 KARYAKIN, A. A. Prussian Blue and its analogues: electrochemistry and analytical applications. **Electroanalysis**, Weinheim, v. 13, n. 10, p. 813-819, 2001.
- 38 YANG, Y.; YAN, Y.; CHEN, X.; ZHAI, W.; XU, Y.; LIU, Y. Investigation of a polyaniline-coated copper hexacyanoferrate modified glassy carbon electrode as a sulfite sensor. **Electrocatalysis**, New York, v. 5, n. 4, p. 344-353, 2014.
- 39 SITNIKOVA, N. A.; KOMKOVA, M. A.; KHOMYAKOVA, I. V.; KARYAKINA, E. E.; KARYAKIN, A. A. Transition metal hexacyanoferrates in electrocatalysis of H₂O₂ reduction: An exclusive property of prussian blue. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 86, n. 9, p. 4131-4134, 2014.
- 40 SOARES, L. A.; YINGZI, W.; DA SILVEIRA, T. F. S.; SILVESTRINI, D. R.; BICALHO, U. O.; DIAS FILHO, N. L.; DO CARMO, D. R. A cubic silsesquioxane modified with Purpald®: preparation, characterization and a voltammetric application for determination of sulfite. **International Journal of Electrochemical Science**, Belgrade, v. 8, n. 6, p. 7565-7580, 2013.
- 41 PAHAL, S.; DEEPA, M.; BHANDARI, S.; SOOD, K. N.; SRIVASTAVA, A. K. Electrochromism and redox switching of cobalt hexacyanoferrate-polyaniline hybrid films in a hydrophobic ionic liquid. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Amsterdam, v. 94, n. 6, p. 1064-1075, 2010.
- 42 LEHTO, J.; PAAJANEN, A.; HARJULA, R. Selectivity of potassium cobalt hexacyanoferrate (II) for alkali and alkaline earth metal ions. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Letters**, Dordrecht, v. 164, n. 1, p. 39-46, 1992.
- 43 ABBASPOUR, A.; KHAJEHZADEH, A.; GHAFARINEJAD, A. Electrocatalytic oxidation and determination of hydrazine on nickel hexacyanoferrate nanoparticles-modified carbon ceramic electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 631, n. 1-2, p. 52-57, 2009.
- 44 SOPHIA, S. J.; DEVI, S.; PANDIAN, K. Electrocatalytic oxidation of hydrazine based on NiHCF@TiO₂ core-shell nanoparticles modified GCE. **International Journal of Electrochemical Science**, Belgrade, v. 7, n. 8, p. 6580-6598, 2012.
- 45 TEIXEIRA, M. F. S.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H.; FATIBELLO-FILHO, O.; MORAES, F. C.; NUNES, R. S. Determination of analgesics (dipyrone and acetaminophen) in pharmaceutical preparations by cyclic voltammetry at a copper(II) hexacyanoferrate(III) modified carbon paste electrode. **Current Analytical Chemistry**, Sharjah, v. 5, n. 4, p. 303-310, 2009.

- 46 SOARES, L. A.; DA SILVEIRA, T. F. S.; SILVESTRINI, D. R.; BICALHO, U. O.; DIAS FILHO, N. L.; DO CARMO, D. R. A new hybrid polyhedral cubic silsesquioxane chemically modified with 4-amino-5-(4-pyridyl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol (APTT) and copper hexacyanoferrate(III) for voltammetric determination of nitrite. **International Journal of Electrochemical Science**, Belgrade, v. 8, n. 4, p. 4654–4669, 2013.
- 47 SHEN, R.; LI, X.; LIUM, G.; JI, Y.; WANG, G.; FANG, B. Synthesis and characterization of chromium hexacyanoferrate/multiwalled carbon nanotube composite and Its biosensing for L-cysteine. **Electroanalysis**, Weinheim, v. 22, n. 20, p. 2383–2388, 2010.
- 48 MOSES, P. R.; WIER, L.; MURRAY, R. W. Chemically modified tin oxide electrode. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 47, n. 12, p. 1882, 1975.
- 49 STRADIOTTO, N. R.; YAMANAKA, H.; ZANONI, M. V. B. Electrochemical sensors: A powerful tool in analytical chemistry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 14, n. 2, p. 159-173, 2003.
- 50 SCHOLZ, F. **Electroanalytical Methods: guide to experiments and applications**. New York: Springer, 2002.
- 51 WANG, L. H.; HUANG, W. S. Electrochemical oxidation of cysteine at a film gold modified carbon fiber microelectrode its application in a flow—through voltammetric sensor. **Sensors**, Basel, v. 12, n. 3, p. 3562-3577, 2012.
- 52 AHMAD, M.; PAN, C.; ZHU, J. Electrochemical determination of L-cysteine by an elbow shaped, Sb-doped ZnO nanowire-modified electrode. **Journal of Materials Chemistry**, Washington, v. 20, p. 7169-7174, 2010.
- 53 SONG-JIANG, M.; SHENG-LIAN, L.; HAI-HUI, Z.; YA-FEI, K.; XIAO-HUI, N. Electrocatalytic oxidation behavior of L-cysteine at Pt microparticles modified nanofibrous polyaniline film electrode. **Journal of Central South University of Technology**, Washington, v. 15, n. 2, p. 170-175, 2008.
- 54 XIAO, C.; CHEN, J.; LIU, B.; CHU, X.; WU, L.; YAO, S. Sensitive and selective electrochemical sensing of L-cysteine based on a caterpillar-like manganese dioxide–carbon nanocompositew. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 13, n. 4, p. 1568-1574, 2011.
- 55 DE PAULA, P. M. **Síntese de derivados da L-cistina e L-cisteína para aplicação em estudos de inibição do proteassomo 20S**. 2011. 181 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- 56 FOROUGHI, M. M.; BEITOLLAHI, H.; AJIK, A.; AKBARI, A.; HOSSEINZADEH, R. Electrochemical determination of N-acetylcysteine and folic acid in pharmaceutical and biological samples using a modified carbon nanotube paste electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, Belgrade, v. 9, n. 12, p. 8407–8421, 2014.

- 57 DA SILVA, I. S.; ARAÚJO, M. F. A.; FERREIRA, H. A.; VARELA JR., J. J. G.; TANAKA, S. M. C. N.; TANAKA, A. A.; ANGNES, L. Quantification of N-acetylcysteine in pharmaceuticals using cobalto phthalocyanine modified graphite electrodes. **Talanta**, Amsterdam, v. 83, n. 5, p. 1701–1706, 2011.
- 58 SADOWSKA, A. M.; VERBRAECKEN, J.; DARQUENNES, K.; DE BACKER, W.A. Role of N-acetylcysteine in the management of COPD. **Therapeutics and Clinical Risk Management**, Albany, v. 2, n. 1, p. 3–18, 2006.
- 59 DOS SANTOS, V. B.; GUERREIRO, T. B.; SUAREZ, W. T.; FARIA, R. C.; FATIBELLO-FILHO, O. Evaluation of turbidimetric and nephelometric techniques for analytical determination of N-acetylcysteine and thiamine in pharmaceutical formulations employing a lab-made portable microcontrolled turbidimeter and nephelometer, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 22, n. 10, p. 1968-1978, 2011.
- 60 KARIMI-MALEH, H.; KEYVANFARD, M.; ALIZAD, K.; FOULADGAR, M.; BEITOLLAHI, H.; MOKHTARI, A.; GHOLAMI-ORIMI, F. Voltammetric determination of N-Actylcysteine using modified multiwall carbon nanotubes paste electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, Belgrade, v. 6, n. 12, p. 6141–6150, 2011.
- 61 FISHBANE, S. N-acetylcysteine in the prevention of contrast-induced nephropathy. **Clinical Journal of the American Society of Nephrology**, Washington, v. 3, n. 1, p. 281–287, 2008.
- 62 KARIMI-MALEH, H.; KEYVANFARD, M.; ALIZAD, K.; KHOSRAVI, V.; ASNAASHARIISFAHANI, M. Electrocatalytic determination of glutathione using multiwall carbon nanotubes paste electrode as a sensor and isoprenaline as a mediator. **International Journal of Electrochemical Science**, Belgrade, v. 7, n. 8, p. 6816–6830, 2012.
- 63 SAFAVI, A.; MALEKI, N.; FARJAMI, E.; MAHYARI, F. G. Simultaneous electrochemical determination of glutathione and glutathione disulfide at a nanoscale copper hydroxide composite carbono ionic liquid electrode. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 81, n. 18, p. 7538–7543, 2009.
- 64 LEE, P. T.; WARD, K. R.; TSCHULIK, K.; CHAPMAN, G.; COMPTON, R. G. Electrochemical detection of glutathione using a poly(caffeic acid) nanocarbon composite modified. **Electroanalysis**, Weinheim v.26, n. 2, p. 366–373, 2014.
- 65 HARFIELD, J. C.; BATCHELOR-MCAULEY, C.; COMPTON, R. G. Electrochemical determination of glutathione: a review. **Analyst**, Cambridge, v. 137, n. 10, p. 2285-2296, 2012.

- 66 BUDNIKOV, G. K.; ZIYATDINOVA, G. K.; VALITOVA, Y. R. Electrochemical determination of glutathione. **Journal of Analytical Chemistry**, New York, v. 59, n. 6, p. 573–576, 2004.
- 67 TANG, H.; CHEN, J.; NIE, L.; YAO, S.; KUANG, Y. Electrochemical oxidation of glutathione at well-aligned carbon nanotube array electrode. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 51, n. 15, p. 3046–3051, 2006.
- 68 LIU, X.; LV, H.; SUN, Q.; ZHONG, Y.; ZHAO, J.; FU, J.; LIN, M.; WANG, J. Differential pulse voltammetric determination of L-cysteine after cyclic voltammetry in presence of catechol with glassy carbon electrode. **Analytical Letters**, Philadelphia, v. 45, n. 15, p. 2246–2256, 2012.
- 69 DI PIETRA, A. M.; GOTTI, R.; BONAZZI, D.; ANDRISANO, V.; CAVRINI, V. HPLC determination of glutathione and L-cysteine in pharmaceuticals after derivatization with ethacrynic acid. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, Amsterdam, v.12, n. 1, p. 91–98, 1994.
- 70 WU, W.; GOLDSTEIN, G.; ADAMS, C.; MATTHEWS, R. H.; ERCAL, N. Separation and quantification of N-acetyl-L-cysteine and N-acetyl-cysteine-amide by HPLC with fluorescence detection, **Biomedical Chromatography**, Hoboken, v. 20, n. 5, p. 415–422, 2006.
- 71 WANG, X.; CHI, D.; SONG, D.; SU, G.; LI, L.; SHAO, L. Quantification of glutathione in plasma samples by HPLC using 4-fluoro-7-nitrobenzofurazan as a fluorescent labeling reagent. **Journal of Chromatographic Science**, Cary, v. 50, n. 2, p. 119–122, 2012.
- 72 GARCIA, M. S.; SANCHEZ-PEDRENO, C.; ALBERO, I. Inhibition of the palladiumcatalysed reaction between cobalt (III)-ethylenediaminetetraacetate and hypophosphite. Kinetic determination of cysteine, N-acetylcysteine and cystine. **Analyst**, Cambridge, v. 115, n. 7, p. 989–992, 1990.
- 73 KUKOC-MODUN, L.; RADIĆ, N. Spectrophotometric determination of N-acetyl-L-cysteine and N-(2-mercaptopropionyl)-glycine in pharmaceutical preparations. **International Journal of Analytical Chemistry**, New York, v. 2011, p. 1–6, 2011.
- 74 ZHENG, X.; DUAN, C.; SHEN, J.; DUAN, X. Determination of reduced glutathione by spectrophotometry coupled with anti-interference compensation. **Analytical Methods**, Cambridge, v. 7, n. 12, p. 5006–5011, 2015.
- 75 TAO, Y.; ZHANG, X.; WANG, J.; WANG, X.; YANG, N. Simultaneous determination of cysteine, ascorbic acid and uric acid by capillary electrophoresis with electrochemiluminescence. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 674, p. 65–70, 2012.
- 76 SHIHABI, Z. K.; HINSDALE, M. E.; CHENG, C. P. Analysis of glutathione by capillary electrophoresis based on sample stacking. **Electrophoresis**, Hoboken, v. 22, n. 11, p. 2351–2353, 2001.

- 77 DU, J. X.; LI, Y. H.; LU, J. R. Investigation on the chemiluminescence reaction of luminol–H₂O₂–S₂–/R–SH system. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 448, n. 1-2, p. 79-83, 2001.
- 78 OGWU, V.; COHEN, G. A simple colorimetric method for the simultaneous determination of N-acetylcysteine and cysteine. **Free Radical Biology and Medicine**, New York, v. 25, n. 3, p. 362-364, 1998.
- 79 TSUBOUCHI, M.; TAO, E. Simple Determination of Glutathione by Two-phase Titration. **Analyst**, Cambridge, v. 107, n. 1278, p. 1088-1090, 1982.
- 80 TIETZE, F. Enzymic method for quantitative determination of nanogram amounts of total and oxidized glutathione: applications to mammalian blood and other tissues. **Analytical Biochemistry**, San Diego, v. 27, n. 3, p. 502-522, 1969.
- 81 SHAHROKHIANA, S.; KAMALZADEH, Z.; BEZAATPOUR, A.; BOGHAEI, D. M. Differential pulse voltammetric determination of N-acetylcysteine by the electrocatalytic oxidation at the surface of carbon nanotube-paste electrode modified with cobalt salophen complexes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Warsaw, v. 133, n. 2, p. 599-696, 2008.
- 82 DE SÁ, A. C.; PAIM, L. L.; BICALHO, U. O.; DO CARMO, D. R. Determination of N-acetylcysteine by cyclic voltammetry using modified carbon paste electrode with copper nitroprusside adsorbed on the 3-aminopropylsilica. **International Journal of Electrochemical Science**, Belgrade, v. 6, n. 9, p. 3754-3767, 2011.
- 83 CUMBA, L. R.; BICALHO, U. O.; DO CARMO, D. R. Preparation and voltammetric studies of titanium (IV) phosphate modified with silver hexacyanoferrate to a voltammetric determination of L-cysteine. **International Journal of Electrochemical Science**, Belgrade, v. 7, n. 5, p. 4465–4478, 2012.
- 84 DO CARMO, D. R.; SILVESTRINI, D. R.; DA SILVEIRA, T. F. S.; CUMBA, L. R., DIAS FILHO, N. L.; SOARES, L. A. Silsesquioxane organofunctionalized with 4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole: Preparation and subsequent reaction with silver and potassium hexacyanoferrate(III) for detection of L-cysteine. **Materials Science and Engineering C**, Amsterdam, v. 57, p. 24-30, 2015.
- 85 FEI, S.; CHEN, J.; YAO, S.; DENG, G.; HE, D.; KUANG, Y. Electrochemical behavior of L-cysteine and its detection at carbon nanotube electrode modified with platinum. **Analytical Biochemistry**, San Diego, v. 339, n. 1, p. 29-35, 2005.
- 86 DENG, C.; CHEN, J.; CHEN, X.; WANG, M.; NIE, Z.; YAO, S. Electrochemical detection of L-cysteine using a boron-doped carbon nanotube-modified electrode. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 54, n. 12, p. 3298-3302, 2009.
- 87 BEITOLLAHI, H.; TAHER, M. A.; MIRRAHIMI, F.; HOSSEINZADEH, R. Electrochemical sensor for selective determination of N-acetylcysteine in the presence of

folic acid using a modified carbon nanotube paste electrode. **Materials Science and Engineering C**, Amsterdam, v. 33, n. 3, p. 1078-1084, 2013.

- 88 PIPI, A. R. F.; DO CARMO, D. R. Voltammetric studies of titanium (IV) phosphate modified with copper hexacyanoferrate and electroanalytical determination of N-acetylcysteine. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 41, n. 7, p. 787-793, 2011.
- 89 LI, Y.; YANG, S. Y.; CHEN, S. M. Biosensing approach for glutathione detection using glutathione reductase (GR) with multi-walled carbon nanotubes on gold electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, Belgrade, v. 6, n. 9, p. 3982-3996, 2011.
- 90 ARDAKANI, M. M.; KARIMI, M. A.; ZARE, M. M.; MIRDEHGHAN, S. M. Investigation of electrochemical behavior of hydrazine with alizarin as a mediator on glassy carbon electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, Belgrade, v. 3, n. 3, p. 246-258, 2008.
- 91 LI, J.; XIE, H.; CHEN, L. A sensitive hydrazine electrochemical sensor based on electrodeposition of gold nanoparticles on choline film modified glassy carbon electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Warsaw, v. 153, n. 1, p. 239-245, 2011.
- 92 OZOEMENA, K. I. Anodic oxidation and amperometric sensing of hydrazine at a glassy carbon electrode modified with cobalt (II) phthalocyanine–cobalt (II) tetraphenylporphyrin (CoPc-(CoTPP)₄) supramolecular complex. **Sensors**, Basel, v. 6, n. 8, p. 874-891, 2006.
- 93 SUN, H.; DONG, L. YU, H.; HUO, M. Direct electrochemical oxidation and detection of hydrazine on a boron doped diamond (BDD) electrode. **Russian Journal of Electrochemistry**, New York, v. 49, n. 9, p. 883-887, 2013.
- 94 QI, X. Y.; KEYHANI, N. O.; LEE, Y. C. Spectrophotometric determination of hydrazine, hydrazides, and their mixtures with trinitrobenzenesulfonic acid. **Analytical Biochemistry**, San Diego, v. 175, n. 1, p. 139-144, 1988.
- 95 OH, J. A.; PARK, J. H.; SHIN, H. S. Sensitive determination of hydrazine in water by gas chromatography–mass spectrometry after derivatization with ortho-phthalaldehyde. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 769, p. 79-83, 2013.
- 96 IKEDA, S.; SATAKE, H. Rapid Method for the Micro-Determination of Hydrazine by Amperometric Titration With Potassium Iodate. **Analytical Letters**, Philadelphia, v. 11, n. 5, p. 403-413, 1978.
- 97 AMEEN, A.; AKHTAR, M. S.; SHIN, H. S. Hydrazine chemical sensing by modified electrode based on *in situ* electrochemically synthesized polyaniline/graphene composite thin film. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Warsaw, v. 173, p. 177-183, 2012.

- 98 DESAI, P. B.; KOTKAR, R. M.; SRIVASTAVA, A. K. Electrochemical behaviour of pyridoxine hydrochloride (vitamin B6) at carbon paste electrode modified with crown ethers. **Journal of Solid State Electrochemistry**, New York, v. 12, n. 9, p. 1067–1075, 2008.
- 99 TEIXEIRA, M. F. S.; SEGNINI, A.; MORAES, F. C.; MARCOLINO-JÚNIOR, L. H.; FATIBELLO-FILHO, O.; CAVALHEIRO, E. T. G. Determination of vitamin B6 (pyridoxine) in pharmaceutical preparations by cyclic voltammetry at a copper(II) hexacyanoferrate(III) modified carbon paste electrode. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 14, n. 2, p. 316-321, 2003.
- 100 QU, W.; WU, K.; HU, S. Voltammetric determination of pyridoxine (vitam B6) by use a chemically modified glassy carbon electrode. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, Amsterdam, v. 36, n. 3, p.631-635, 2004.
- 101 TEIXEIRA, M. F. S.; MARINO, G.; DOCKAL, E. R.; CAVALHEIRO, E. T. G. Voltammetric determination of pyridine (vitam B6) at a carbon paste electrode modified with vanadyl (IV)–Salen complex. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 508, n. 1, p. 79-85, 2004.
- 102 WU, Y., SONG, F. Voltammetric investigation of vitamin B6 at a glassy carbon electrode and its application in determination. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, Weinheim, v. 29, n. 1, p. 38-42, 2008.
- 103 MARTÍ-ANDRÉS, P.; ESCUDER-GILABERT, L.; MARTÍN-BIOSCA, Y.; SAGRADO, S.; MEDINA-HERNÁNDEZ, M. J. Simultaneous determination of pyridoxine and riboflavin in energy drinks by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. **Journal of Chemical Education**, Washington, v. 92, n. 5, p. 903-906, 2015.
- 104 PRESOTO, A. E. F.; RIOS, M. D. G.; DE ALMEIDA-MURADIAN, L. B. Simultaneous high performance liquid chromatographic analysis of vitamins B1 , B2 and B6 in Royal jelly. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 15, n. 1, p. 136-139, 2004.
- 105 JIN, W.; ZHANG, J. Monitoring pyridoxine by capillary zone electrophoresis with electrochemical detection. **Electroanalysis**, Weinheim, v. 12, n. 6, p. 465-467, 2000.
- 106 PORTELA, J. G.; COSTA, A. C. S.; TEIXEIRA, L. S. G. Determination of vitamin B₆ in pharmaceutical formulations by flow injection-solid phase spectrophotometry. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, Amsterdam, v. 34, n. 3, p. 543-549, 2004.
- 107 HONIKEL, K. O. The use and control of nitrate and nitrite for the processing of meat products. **Meat Science**, Oxford, v. 78, n. 1-2, p. 68-76, 2008.
- 108 CAMMACK, R.; JOANNOU, C. L.; CUI, X. Y.; MARTINEZ, C. T.; MARAJ, S. R.; HUGHES, M. N. Nitrite and nitrosyl compounds in food preservation. **Biochimica et Biophysica Acta**, Amsterdam, v. 1411, n. 2-3, p. 475-488, 1999.

- 109 YILONG, Z.; DEAN, Z.; DAOLIANG, L. Electrochemical and other methods for detection and determination of dissolved nitrite: A review. **International Journal of Electrochemical Science**, Belgrade, v. 10, n. 2, p. 1144-1168, 2015.
- 110 BUTLER, A. R.; FEELISCH, M. Therapeutic uses of inorganic nitrite and nitrate. From the past to the future. **Circulation**, Philadelphia, v. 117, n. 16, p. 2151-2159, 2008.
- 111 REIS, P. B.; RAMOS, R. M.; DE SOUZA, L. F.; CANÇADO, S. V. Validation of spectrophotometric method to detect and quantify nitrite in ham pate. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, São Paulo, v. 45, n. 1, p. 49-55, 2009.
- 112 AKYUZ, M.; ATA, S. Determination of low level nitrite and nitrate in biological, food and environmental samples by gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography with fluorescence detection. **Talanta**, Amsterdam, v. 79, n. 3, p. 900-904, 2009.
- 113 IANOUL, A.; COLEMAN, T.; ASHER, S. A. UV resonance raman spectroscopic detection of nitrate and nitrite in wastewater treatment processes. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 74, n. 6, p. 1458-1461, 2002.
- 114 DAVIS, J.; MOORCROFT, M. J.; WILKINS, S. J.; COMPTON, R. G.; CARDOSI, M. F. Electrochemical detection of nitrate and nitrite at a copper modified electrode. **Analyst**, Cambridge, v. 125, n. 4, p. 737-742, 2000.
- 115 FUNGARO, D. A.; BORRELY, S. I. Síntese e caracterização de zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante catiônico. **Cerâmica**, São Paulo, v. 58, n. 345, p.77-83, 2012.
- 116 GUILARDUCI, V. V. S.; DE MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 6, p. 1226-1232, 2006.
- 117 MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, Oxford, v. 42, n. 1, p. 83-94, 2004.
- 118 SHARMA, Y. C.; UMA; UPADHYAY, S. N. Removal of a cationic dye from wastewaters by adsorption on activated carbon developed from coconut coir. **Energy & Fuels**, Washington, v. 23, n. 6, p. 2983-2988, 2009.
- 119 PANTANO, C. G. in: SIMMONS, C. J.; EL-BAYOUMI, O. H. (Eds.). **Experimental techniques in glass science**. American Ceramic Society: Westerville, 1993.
- 120 OSWALD, S. **X-ray photoelectron spectroscopy in analysis of surfaces**. Encyclopedia of Analytical Chemistry. 2013.
- 121 EWING, G. W. **Métodos instrumentais de análise química**. São Paulo: Edgard Blucher, 1972.

- 122 PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning, 2012.
- 123 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. New York: John Wiley & Sons, 2005.
- 124 LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para Interpretação de Espectros de Substâncias Orgânicas na Região do Infravermelho. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.
- 125 CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- 126 INCZEDY, J.; LENGYEL, T.; URE, A.M. **IUPAC-Compendium of Analytical Nomenclature: definitive rules 1997**. Oxford: Blackwell Science, 1998.
- 127 SONWANE, C. G.; BHATIA, S. K. Characterization of Pore Size Distributions of Mesoporous Materials from Adsorption Isotherms **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 104, n. 39, p. 9099-9110, 2000.
- 128 ALEIXO, L. M. **Voltametria: conceitos e técnicas**. Campinas: IQ – Universidade Estadual de Campinas. Disponível em: <<http://chemkeys.com/br/2003/03/25/voltametria-conceitos-e-tecnicas/>>. Acesso em: 30 set. 2015.
- 129 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and Applications**. New York: Wiley, 1980.
- 130 WANG, J. **Analytical electrochemistry**. New York: John Wiley and Sons, 2006.
- 131 GOSSER, D. K. **Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms**. New York: Wiley-VCH, 1993.
- 132 PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V.G.K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltametria: uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013.
- 133 SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. 8.ed. São Paulo: Cengage Learning, 2005.
- 134 PEIXOTO, C. R. M. **Síntese, caracterização e aplicações analíticas do óxido de zircônio (IV) altamente disperso sobre a superfície da sílica gel**. 1992. 77 f. Tese (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1992.
- 135 ARFELLI, M.; MATTOGNO, G.; FERRAGINA, C.; MASSUCCI, M. A. XPS characterization of γ -zirconium phosphate and of some of its intercalation compounds. A comparison with the α -zirconium phosphate analogues. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, Dordrecht, v. 11, n. 1, p. 15-27, 1991.

- 136 MATTOGNO, G.; FERRAGINA, C.; MASSUCCI, M. A.; PATRONO, P.; LA GINESTRA, A. X-ray photoelectron spectroscopic evidence of interlayer complex formation between Co(II) and N-heterocycles in α -Zr(HPO₄)₂·H₂O. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, Amsterdam, v. 46, n. 2, p. 285-295, 1988.
- 137 COLÓN, J. L.; THAKUR, D. S.; YANG, C. Y.; CLEARFIELD, A.; MARTIN, C. R. X-ray photoelectron spectroscopy and catalytic activity of α -zirconium phosphate and zirconium phosphate sulfophenylphosphonate. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 124, n., p. 148-159, 1990.
- 138 AKHIANI, H.; HUNT, A.; CUI, X.; MOEWES, A.; SZPUNAR, J. The electronic structure of zirconium in hydrided and oxidized states. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 622, p. 463-470, 2015.
- 139 XPS interpretation of zirconium. Disponível em: <<http://xpssimplified.com/elements/zirconium.php>>. Acesso em: 02 jun. 2015.
- 140 GONZALÉZ, C. O.; GARCÍA, E. A. An X-ray photoelectron spectroscopy study of the surface oxidation of zirconium. **Surface Science**, Amsterdam, v. 193, n. 3, p. 305-320, 1988.
- 141 GONÇALVES, E. S.; REZENDE, M. C.; REZENDE, M. C.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. Efeito do tratamento térmico na microestrutura, turbostraticidade e superfície de carbono vítreo reticulado analisado por XPS, espalhamento Raman e voltametria cíclica. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 158-164, 2009.
- 142 XPS interpretation of oxygen. Disponível em: <<http://xpssimplified.com/elements/oxygen.php>>. Acesso em: 02 jun. 2015.
- 143 XPS interpretation of carbon. Disponível em: <<http://xpssimplified.com/elements/carbon.php>>. Acesso em: 02 jun. 2015.
- 144 XPS interpretation of phosphorus. Disponível em: <<http://xpssimplified.com/elements/phosphorus.php>>. Acesso em: 02 jun. 2015.
- 145 PAL, M.; KAPOOR, R. N. Reactions of zirconium (IV) isopropoxide with aliphatic and aromatic hydroxy esters. Part I, five-, six, seven- and eight-coordinated zirconium (IV) complexes. **Inorganica Chimica Acta**, Lausanne, v. 40, p. 99-103, 1980.
- 146 THAKKAR, R.; CHUDASAMA, U. Synthesis, characterization and proton transport properties of a mixed material—zirconium titanium phosphate, a tetravalent bimetallic acid salt. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 54, n. 10, p. 2720-2726, 2009.
- 147 SEISENBAEVA, G. A.; GOHIL, S.; KESSLER, V. G. Influence of heteroligands on the composition, structure and properties of homo- and heterometallic zirconium alkoxides. Decisive role of thermodynamic factors in their self-assembly. **Journal of Materials Chemistry**, Washington, v. 14, n. 21, p. 3177-3190, 2004.

- 148 HUDSON, M. J.; WORKMAN, A. D.; ADAMS, R. J. W. High resolution solid state ^{31}P and ^{15}N magic angle spinning nuclear magnetic resonance studies of amorphous and microcrystalline, layered metal (IV) hydrogenphosphates. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 46, n. 1-2, p. 159-165, 1991.
- 149 HUDSON, M. J.; WORKMAN, A. D. High-resolution solid-state ^{31}P and ^{119}Sn magic-angle spinning nuclear magnetic resonance studies of amorphous and microcrystalline layered metal (IV) hydrogenphosphates. **Journal of Materials Chemistry**, Washington, v. 1, n. 3, p. 375-379, 1991.
- 150 DONNADIO, A.; PICA, M.; CAPITANI, D.; BIANCHI, V.; CASCIOLA, M. Layered zirconium alkylphosphates: Suitable materials for novel PFSA composite membranes with improved proton conductivity and mechanical stability. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 462, p. 42-49, 2014.
- 151 DE AZEVEDO, W. M.; MATTOS, I. L.; NAVARRO, M.; DA SILVA JR., E. F. Preparation and characterization of conducting polymer/silver hexacyanoferrate nanocomposite. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 255, n. 3, p. 770-774, 2008.
- 152 FENGA, P. G.; STRADIOTTO, N. R.; PIVIDORI, M. I. Silver nanocomposite electrode modified with hexacyanoferrate. Preparation, characterization and electrochemical behaviour towards substituted anilines. **Electroanalysis**, Weinheim, v. 23, n. 5, p. 1100-1106, 2011.
- 153 JAYASRI, D.; NARAYANAN, S. S. Electrocatalytic oxidation and amperometric determination of BHA at graphite-wax composite electrode with silver hexacyanoferrate as electrocatalyst. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Warsaw, v. 119, n. 1, p. 135-142, 2006.
- 154 ENGEL, D; GRABNER, E. W. Copper hexacyanoferrate-modified glassy carbono: a novel type of potassium-selective electrode. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, Frankfurt, v. 89, n. 9, p. 982-986, 1985.
- 155 CARMO, D. R.; SILVA, R. M.; STRADIOTTO, N. R. Estudo eletroquímico de $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ em eletrodo de pasta de grafite. **Eclética Química**, Araraquara, v. 27, p. 197-210, 2002.
- 156 YIN, P.; TIAN, Y.; WANG, Z.; QU, R.; LIU, X.; XU, Q.; TANG, Q. Synthesis of functionalized silica gel with poly(diethylenetriamine bis(methylene phosphonic acid)) and its adsorption properties of transition metal ions. **Materials Chemistry and Physics**, New York, v. 129, n. 1-2, p.168-175, 2011.
- 157 PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; PADILHA, P. M. Aplicação e Modificação Química da Sílica Gel Obtida de Areia. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 544-547, 2005.
- 158 ILER, R. K. **The chemistry of sílica**. New York: John Willey and Sons, 1979.

- 159 ZHOU, M.; DING, J.; GUO, L.; SHANG, Q. Electrochemical Behavior of L-Cysteine and Its Detection at Ordered Mesoporous Carbon-Modified Glassy Carbon Electrode. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 79, n. 14, p. 5328-5335, 2007.
- 160 RAZMI-NERBIN, H.; POURNAGHI-AZAR, M. H. Nickel pentacyanonitrosylferrate film modified aluminum electrode for electrocatalytic oxidation of hydrazine. **Journal of Solid State Electrochemistry**, New York, v. 6, n. 2, p. 126-133, 2002.
- 161 SILVESTRINI, D. R.; BICALHO, U. O.; DO CARMO, D. R. A Novel Hybrid Composite Formed by Reaction of 4,5-Diphenyl-2-Imidazolethiol with Hexacyanoferrate (III) and Subsequent Reaction with Copper (II): Preparation, Characterization and a Voltammetric Application for Determination of L-Glutathione. **International Journal of Electrochemical Science**, Belgrade, v. 9, n. 8, p. 4114-4128, 2014.
- 162 DO CARMO, D. R.; PAIM, L. L.; STRADIOTTO, N. R. Ferrocene adsorbed into the porous octakis(hydridodimethylsiloxy) silsesquioxane after thermolysis in tetrahydrofuran media: An applied surface for ascorbic acid determination. **Materials Research Bulletin**, Oxford, v. 47, n. 4, p. 1028-1033, 2010.
- 163 ARABALI, V.; KARIMI-MALEH, H.; BEITOLLAHI, H.; MORADI, R.; EBRAHIMI, M.; AHMAR, H. A nanostructure-based electrochemical sensor for square wave voltammetric determination of N-acetylcysteine in pharmaceutical and biological samples. **Ionics**, Amsterdam, v. 21, n. 4, p. 1153-1161, 2015.
- 164 RAOOF, J. B.; OJANI, R.; BEITOLLAHI, H. L-cysteine voltammetry at a carbon paste electrode bulk-modified with ferrocenedicarboxylic acid. **Electroanalysis**, Weinheim, v. 19, n. 17, p. 1822-1830, 2007.
- 165 KHALILZADEH, M. A.; KARIMI-MALEH, H.; GUPTA, V. K. A Nanostructure based electrochemical sensor for square wave voltammetric determination of l-cysteine in the presence of high concentration of folic acid. **Electroanalysis**, Weinheim, v. 27, n. 7, p. 1766-1773, 2015.
- 166 OJANI, R.; RAHEMI, V.; RAOOF, J. B. A new voltammetric sensor for hydrazine based on Michael addition reaction using 1-amino-2-naphthol-4-sulfonic acid. **Journal of the Chinese Chemical Society**, Weinheim, v. 62, n. 1, p. 90-96, 2015.
- 167 RAOOF, J. B.; OJANI, R.; MOHAMMADPOUR, Z. Electrocatalytic oxidation and voltammetric determination of hydrazine by 1,1'-ferrocenedicarboxylic acid at glassy carbon electrode. **International Journal Electrochemical Science**, Belgrade, v. 5, n. 2, p. 177-188, 2010.
- 168 ENSAFI, A. A.; LOTFI, M.; KARIMI-MALEH, H. New modified-multiwall carbon nanotubes paste electrode for electrocatalytic oxidation and determination of hydrazine using square wave voltammetry. **Chinese Journal of Catalysis**, Beijing, v. 33, n. 3, p. 487-493, 2012.

- 169 CONCEIÇÃO, C. D. C.; FARIA, R., C.; FATIBELLO-FILHO, O.; TANAKA, A. A., Electrocatalytic oxidation and voltammetric determination of hydrazine in industrial boiler feed water using a cobalt phthalocyanine-modified electrode. **Analytical Letters**, Philadelphia, v. 41, n. 6, p. 1010-1021, 2008.
- 170 KARACAN, M. S.; TUNÇ, T.; ORUÇ, H.; MAMAŞ, S.; KARACAN, N. A new method for screening glutathione reductase inhibitors using square wave voltammetry. **Analytical Methods**, Cambridge, v. 7, n. 12, p. 5142-5148, 2015.
- 171 TURDEAN, G. L.; SZABO, G. Nitrite detection in meat products samples by square-wave voltammetry at a new single walled carbon nanotubes – myoglobin modified electrode. **Food Chemistry**, Oxford, v. 179, n. 15, p. 325-330, 2015.
- 172 COTTICA, S. M.; NOZAKI, J.; NAKATANI, H. S.; OLIVEIRA, C. C.; DE SOUZA, N. E.; VISENTAINER, J. V. Voltammetric determination of pyridoxine (Vitamin B₆) in drugs using a glassy carbon electrode modified with chromium(III) hexacyanoferrate(II). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 20, n. 3, p. 496-501, 2009.
- 173 KASSEM, M. A.; HAZAZI, O. A.; OHSAKA, T., AWAD, M. I. Electroanalysis of pyridoxine at copper nanoparticles modified polycrystalline gold electrode. **Electroanalysis**, Weinheim, v. 28, n. 3, p. 539-545, 2016.