



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

**JÉSSICA PORTO SOUZA**

**ESTUDO COMPARATIVO DE FILMES DE CORANTES FENOTIAZÍNICOS NA  
SUPERFÍCIE DE ELETRODO DE CARBONO VÍTREO E ADSORVIDOS EM  
TITÂNIO FOSFATADO E SUAS APLICAÇÕES ELETROANALÍTICAS**

Ilha Solteira

2015



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

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**JÉSSICA PORTO SOUZA**

**ESTUDO COMPARATIVO DE FILMES DE CORANTES FENOTIAZÍNICOS NA  
SUPERFÍCIE DE ELETRODO DE CARBONO VÍTREO E ADSORVIDOS EM  
TITÂNIO FOSFATADO E SUAS APLICAÇÕES ELETROANALÍTICAS**

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

Orientador: Prof. Dr. Devaney Ribeiro do Carmo

Ilha Solteira

2015

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

S719e Souza, Jéssica Porto.  
Estudo comparativo de filmes de corantes fenotiazínicos na superfície de eletrodo de carbono vítreo e adsorvidos em titânio fosfatado e suas aplicações eletroanalíticas. / Jéssica Porto Souza. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2015  
117 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Ciência dos Materiais, 2015

Orientador: Prof. Dr. Devaney Ribeiro do Carmo  
Inclui bibliografia

1. Titânio . 2. Titânio fosfatado. 3. Corantes fenotiazínicos . 4. Azul de metileno. 5. Azul de orto toluidona. 6. Azure A.



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

### **CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

**TÍTULO:** Estudo comparativo de filmes de corantes fenotiazínicos na superfície de eletrodo de carbono vítreo e adsorvidos em titânio fosfatado e suas aplicações eletroanalíticas

**AUTORA:** JESSICA PORTO SOUZA

**ORIENTADOR:** Prof. Dr. DEVANEY RIBEIRO DO CARMO

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

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

Profa. Dra. MARIA ANGELA DE MORAES CORDEIRO  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

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

Data da realização: 19 de junho de 2015.

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho aos meus pais Claudinéia e Edmilson, que com todo amor, carinho, me educaram e me ensinaram os valores da vida.

A minha irmã Maria pelo ombro amigo e por todos os momentos em que esteve ao meu lado me ajudando.

Aos meus Avós e Avôs: Sirlei, Olinda, Natalino e Bartolomeu por todo carinho e incentivo.

As minhas tias: Claudilene, Claudia Romilda, Claudia Juscilaine, Ivone, Valéria, Beatriz, Edna, Claudia, Adriana, Eva e seus maridos por todas as risadas, momentos descontraídos que vivemos.

Aos Tios Marcos, Claudionor e Claudinei e suas esposas por todo o carinho.

Ao meu namorado Ricardo por estar presente em minha vida.

Dedico a toda a minha família de um modo geral, que são parte de mim, que tornam a minha vida mais feliz, sem vocês não saberia o significado da palavra felicidade.

**Amo Vocês!**

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Jeová Deus que me deste a vida, saúde e a oportunidade de estar realizando meu grande sonho. Por sempre estar ao meu lado, sendo meu amigo, ouvindo meu choro e me consolando nas derrotas, dificuldades e comemorando as minhas conquistas.

Ao meu pai, mãe a minha irmã e toda a minha família, pelo eterno orgulho de nossa caminhada, pelo apoio, compreensão, ajuda, e em especial, por todo amor. Vocês são a minha vida, o meu porto seguro, sei que posso sempre confiar, estão sempre do meu lado me apoiando, me incentivando e me dando forças. Não tenho palavras para agradecer, sem vocês a minha vida não faria sentido.

Ao meu namorado pelo companheirismo e compreensão. Por estar sempre me incentivando, entendendo e me ajudando sempre, por todo o carinho.

Aos meus amigos de laboratório: Loanda, Maiara, Mariana, Fernanda, Daniela, Tayla, e especialmente a minha grande Amiga Vanessa que soube me ouvir, ajudar, fazer companhia, incentivar e por seu ombro amigo sempre que precisei.

Aos meus amigos, pelos momentos de alegria que tive em meio as dificuldades e ao meu orientador Devaney Ribeiro do Carmo, por toda paciência e dedicação e pela orientação deste trabalho e por fim à CAPES que vem auxiliando em toda a minha pesquisa.

*“A vida é uma peça de teatro que não permite ensaios. Por isso, cante, chore, dance, ria e viva intensamente, antes que a cortina se feche e a peça termine sem aplausos.”*

**Charles Chaplin**

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Ilustração das estruturas dos polimorfos do TiO <sub>2</sub> .....	22
<b>Figura 2:</b> Representação da absorção de um fóton e excitação de um elétron em um átomo no processo fotoquímico. ....	23
<b>Figura 3:</b> Formula estrutural da Fenotiazina.....	25
<b>Figura 4:</b> Formula estrutural do corante azul de metileno. ....	26
<b>Figura 5:</b> Fórmula estrutural do corante azul de orto toluidina. ....	27
<b>Figura 6:</b> Fórmula estrutural do corante azure A.....	27
<b>Figura 7:</b> Esquema dos eletrodos de trabalho utilizados, (A) Eletrodo de pasta de grafite e (B) Eletrodo de carbono vítreo. ....	28
<b>Figura 8:</b> Eletrodo de carbono vítreo utilizado no trabalho. ....	31
<b>Figura 9:</b> Voltamograma cíclico reversível apresentando os principais parâmetros: Epa= potencial anódico, Epc= potencial catódico, Ipa= corrente anódica e Ipc= corrente catódica.....	32
<b>Figura 10:</b> Fórmula estrutural do sal sulfito de sódio.....	34
<b>Figura 11:</b> Fórmula estrutural do ácido ascórbico. ....	36
<b>Figura 12:</b> Sistema eletroquímico utilizado nas medições.....	39
<b>Figura 13:</b> Sistema eletroquímico utilizado nas medições e eletrodo de carbono vítreo imerso em solução contendo o corante fenotiazínico, neste caso o azul de metileno.....	41
<b>Figura 14:</b> Formação do filme na superfície do eletrodo de carbono vítreo, neste caso para o filme azul de metileno. ....	42
<b>Figura 15:</b> Espectro na região do infravermelho do TiP. ....	44
<b>Figura 16:</b> Espectro na região do infravermelho do corante azul de metileno. Em (A) com número de onda restringido de 1750 a 500 cm <sup>-1</sup> e (B) com número de onda de 4000 a 400 cm <sup>-1</sup> . ....	45
<b>Figura 17:</b> Espectro na região do infravermelho do corante azul de orto toluidina. Em (A) com número de onda restringido de 1750 a 500 cm <sup>-1</sup> e (B) com número de onda de 4000 a 400 cm <sup>-1</sup> . ....	46
<b>Figura 18:</b> Espectro na região do infravermelho do corante azure A. Em (A) com número de onda restringido de 1750 a 500 cm <sup>-1</sup> e (B) com número de onda de 4000 a 400 cm <sup>-1</sup> . ....	46

<b>Figura 19:</b> Espectro na região do infravermelho (A) TiPAM e (B) TiPAM com comprimento de onda restringido de 1527 a 1345 $\text{cm}^{-1}$ .	47
<b>Figura 20:</b> Espectro na região do infravermelho (A) TiPAO e (B) TiPAO com comprimento de onda restringido de 1527 a 1345 $\text{cm}^{-1}$ .	48
<b>Figura 21:</b> Espectro na região do infravermelho (A) TiPAA e (B) TiPAA com comprimento de onda restringido de 1527 a 1345 $\text{cm}^{-1}$ .	48
<b>Figura 22:</b> Microscopia eletrônica de varredura do TiP (A) com aumento de 10.000 vezes e (B) com aumento de 50.000 vezes.	50
<b>Figura 23:</b> Microscopia eletrônica de varredura dos corantes fenotiazínicos: (A) Azul de metileno com aumento de 1.000 vezes (B) Azul de orto toluidina com aumento de 1.000 vezes e (C) Azure A com aumento de 5.000 vezes.	51
<b>Figura 24:</b> Microscopia eletrônica de varredura dos compósitos: (A) TiPAM com aumento de 20.000 vezes (B) TiPAO com aumento de 5.000 vezes (C) TiPAA com aumento de 20.000 vezes.	52
<b>Figura 25:</b> Comportamento voltamétrico do TiPAM, (A) Pasta de grafite; (B) Pasta de grafite modificada com TiPAM (Tampão BR, pH=2,0, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ).	54
<b>Figura 26:</b> (A) Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com TiPAM em diferentes concentrações hidrogeniônicas (Tampão BR, $v= 50 \text{ mVs}^{-1}$ ) e (B) gráfico inserido: $E^{\circ}$ vs pH para o par redox I.	55
<b>Figura 27:</b> Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com TiPAM em diferentes velocidades de varredura: 50- 500 $\text{mVs}^{-1}$ , (Tampão BR, pH 2,0).	56
<b>Figura 28:</b> Dependência da intensidade de corrente do processo I (anódico e catódico) com a raiz quadrada da velocidade de varredura.	57
<b>Figura 29:</b> Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite na presença de $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfito, (C) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAM e (D) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAM na presença de $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfito, (Tampão BR, pH 2,0, $v= 50 \text{ mVs}^{-1}$ ).	58
<b>Figura 30:</b> Voltamogramas cíclicos das adições de diversas alíquotas do sulfito empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAM (Tampão BR pH 2,0, $v= 50 \text{ mVs}^{-1}$ ).	59

<b>Figura 31:</b> Curva analítica do pico anódico para determinação do sulfito empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAM para o pico I (Tampão BR, pH 2,0, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ).....	60
<b>Figura 32:</b> Curva analítica do pico anódico para determinação do sulfito empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAM para o pico II (BR, pH 2,0, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ).....	61
<b>Figura 33:</b> Reação de eletro-oxidação do MB.....	62
<b>Figura 34:</b> Estrutura Hipotética do PMB.....	62
<b>Figura 35:</b> Formação do filme na superfície do eletrodo utilizando potenciais maiores (-0,6 à 1,3), (A) Iniciando a formação do filme com 9 ciclos; (B) Após 63 ciclos e (C) Filme estabilizado com 126 ciclos, (Tampão BR, pH 2,0, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ).....	63
<b>Figura 36:</b> Comportamento voltamétrico do filme Azul de metileno, (A) Voltamograma cíclico do eletrodo de carbono vítreo modificado com FAM; (B) Eletrodo de carbono vítreo não modificado (branco), (Tampão BR, pH=3,0, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ).....	64
<b>Figura 37:</b> (A) Voltamograma cíclico do eletrodo do FAM em diferentes concentrações hidrogeniônicas (Tampão BR, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ) e (B) gráfico inserido: $E^{\circ}$ vs pH para o processo redox II.....	66
<b>Figura 38:</b> Voltamograma cíclico do FAM em diferentes velocidades de varredura: 50- 500 $\text{mVs}^{-1}$ , (Tampão BR, pH=3,0).....	68
<b>Figura 39:</b> Dependência da intensidade de corrente do processo redox II (anódico e catódico) com a raiz quadrada da velocidade de varredura.....	68
<b>Figura 40:</b> Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de carbono vítreo, (B) eletrodo de carbono vítreo não modificado na presença de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido ascórbico, (C) FAM, (D) FAM na presença de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido ascórbico (Tampão BR, pH 3,0, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ).....	70
<b>Figura 41:</b> Voltamogramas cíclicos das adições de diversas alíquotas do ácido ascórbico empregando o FAM (Tampão BR, pH=3,0, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ).....	71
<b>Figura 42:</b> Reação de oxidação eletroquímica do ácido ascórbico.....	71
<b>Figura 43:</b> Curva analítica do pico anódico para determinação do ácido ascórbico empregando FAM para o pico II (Tampão BR, pH 3,0, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ).....	72
<b>Figura 44:</b> Comportamento voltamétrico do TiPAO, (A) Pasta de grafite; (B) Pasta de grafite modificada com TiPAO (Tampão BR, pH=2,0, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ).....	73

<b>Figura 45:</b> (A) Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com TiPAO em diferentes concentrações hidrogênionica (Tampão BR, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ) e (B) gráfico inserido: $E^{\circ}$ vs pH para o par redox I.....	74
<b>Figura 46:</b> Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com TiPAO em diferentes velocidades de varredura: $50\text{-}500 \text{ mVs}^{-1}$ , (Tampão BR, pH 2,0).....	76
<b>Figura 47:</b> Dependência da intensidade de corrente do processo redox I (anódico e catódico) com a raiz quadrada da velocidade de varredura.....	76
<b>Figura 48:</b> Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite não modificado na presença de $9,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido ascórbico, (C) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAO (D) eletrodo modificado com TiPAO na presença de $9,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido ascórbico (Tampão BR, pH 2,0, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ). .....	78
<b>Figura 49:</b> Voltamogramas cíclicos das adições de diversas alíquotas do ácido ascórbico empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAO (Tampão BR, pH=2, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ). .....	79
<b>Figura 50:</b> Curva analítica do pico anódico para determinação do ácido ascórbico empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAO para o pico II (Tampão BR pH 2,0, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ). .....	80
<b>Figura 51:</b> Formação do filme na superfície do eletrodo utilizando potenciais maiores (-0,6 à 1,3), (A) Iniciando a formação do filme com 9 ciclos; (B) Após 54 ciclos e (C) Filme estabilizado com 108 ciclos, (Tampão BR, pH 2,0, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ). .....	82
<b>Figura 52:</b> Comportamento voltamétrico do filme com o corante Azul de orto toluidina, (A) Voltamograma cíclico do AO eletropolimerizado na superfície do eletrodo de carbono (FAO); (B) Eletrodo de carbono vítreo não modificado (branco), (Tampão BR, pH=3,0, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ). .....	83
<b>Figura 53:</b> (A) Voltamograma cíclico do eletrodo do FAO em diferentes concentrações hidrogeniônicas (Tampão BR, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ). e (B) gráfico inserido: $E^{\circ}$ vs pH para o par redox II. ....	84
<b>Figura 54:</b> Voltamograma cíclico do FAO em diferentes velocidades de varredura: $50\text{-}500 \text{ mVs}^{-1}$ , (Tampão BR, pH 3,0).....	86
<b>Figura 55:</b> Dependência da intensidade de corrente do pico II (anódico e catódico) com a raiz quadrada da velocidade de varredura. ....	87

<b>Figura 56:</b> Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de carbono vítreo não modificado, (B) eletrodo de carbono vítreo não modificado na presença de $7,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> de ácido ascórbico, (C) FAO, (D) FAO na presença de $7,0 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> de ácido ascórbico (Tampão BR, pH 3,0, $v = 50$ mVs <sup>-1</sup> ). .....	88
<b>Figura 57:</b> Voltamogramas cíclicos das adições de diversas alíquotas do ácido ascórbico empregando o FAO (Tampão BR, pH=3, $v = 50$ mVs <sup>-1</sup> ). .....	89
<b>Figura 58:</b> Curva analítica do pico anódico para determinação do ácido ascórbico empregando FAO para o pico II (Tampão BR pH 3,0, $v = 50$ mVs <sup>-1</sup> ). .....	90
<b>Figura 59:</b> Comportamento voltamétrico do TiPAA, (A) Pasta de grafite; (B) Pasta de grafite modificada com TiPAA (Tampão BR, pH=2,0, $v = 50$ mVs <sup>-1</sup> ). .....	91
<b>Figura 60:</b> (A) Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com TiPAA em diferentes concentrações hidrogênionica (Tampão BR, $v = 50$ mVs <sup>-1</sup> ) e (B) gráfico inserido: E <sup>o</sup> vs pH para o par redox I.....	92
<b>Figura 61:</b> Voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAA em diferentes velocidades de varredura: 50- 500 mVs <sup>-1</sup> , (Tampão BR, pH 2,0). .....	94
<b>Figura 62:</b> Dependência da intensidade de corrente do processo redox I (anódico e catódico) com a raiz quadrada da velocidade de varredura.....	94
<b>Figura 63:</b> Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite não modificado na presença de $7,0 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> de ácido ascórbico, (C) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAA (D) eletrodo modificado com TiPAA na presença de $7,0 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> de ácido ascórbico (Tampão BR, pH 2,0, $v = 50$ mVs <sup>-1</sup> ). .....	96
<b>Figura 64:</b> Voltamogramas cíclicos das adições de diversas alíquotas do ácido ascórbico empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAA (Tampão BR, pH=2,0, $v = 50$ mVs <sup>-1</sup> ). .....	97
<b>Figura 65:</b> Curva analítica do pico anódico para determinação do ácido ascórbico empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAA para o pico II (Tampão BR pH 2,0, $v = 50$ mVs <sup>-1</sup> ). .....	98
<b>Figura 66:</b> Formação do filme na superfície do eletrodo utilizando potenciais maiores (-0,6 à 1,3), (A) Iniciando a formação do filme com 9 ciclos; (B) Após 63 ciclos e (C) Filme estabilizado com 135 ciclos, (Tampão BR, pH 2,0, $v = 50$ mVs <sup>-1</sup> ). .....	100

<b>Figura 67:</b> Comportamento voltamétrico do filme AA, (A) Voltamograma cíclico do AA eletropolimerizado na superfície do eletrodo de carbono vítreo (FAA); (B) Eletrodo de carbono vítreo não modificado (branco), (Tampão BR, pH=3,0, $v= 50 \text{ mVs}^{-1}$ ).....	100
<b>Figura 68:</b> (A) Voltamograma cíclico do eletrodo do FAA em diferentes concentrações hidrogeniônicas (Tampão BR, $v=50 \text{ mVs}^{-1}$ ) e (B) gráfico inserido: $E^{\circ}$ vs pH. ....	102
<b>Figura 69:</b> Voltamograma cíclico do FAA em diferentes velocidades de varredura: 50- 500 $\text{mVs}^{-1}$ , (Tampão BR, pH 3,0).....	103
<b>Figura 70:</b> Dependência da intensidade de corrente do pico (anódico e catódico) com a raiz quadrada da velocidade de varredura. ....	105
<b>Figura 71:</b> Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de carbono vítreo, (B) eletrodo de carbono vítreo não modificado na presença de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido ascórbico, (C) FAA, (D) FAA na presença de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido ascórbico (Tampão BR, pH 3,0, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ). ....	106
<b>Figura 72:</b> Voltamogramas cíclicos das adições de diversas alíquotas do ácido ascórbico empregando o FAA (Tampão BR, pH=3,0 $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ).....	107
<b>Figura 73:</b> Curva analítica do pico anódico para determinação do ácido ascórbico empregando o FAA (Tampão BR pH 2,0, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ). ....	108

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1:</b> Principais métodos de modificação da superfície de um eletrodo. ....	29
<b>TABELA 2:</b> Parâmetros eletroquímicos do estudo de pH para TiPAM, para o processo I.....	55
<b>TABELA 3:</b> Parâmetros eletroquímicos da TiPAM em diferentes velocidades de varredura para o processo I. ....	57
<b>Tabela 4:</b> Parâmetros eletroquímicos do estudo de pH para o FAM, para o pico II..	67
<b>Tabela 5:</b> Parâmetros eletroquímicos do FAM em diferentes velocidades de varredura para o pico II. ....	69
<b>Tabela 6:</b> Parâmetros eletroquímicos do estudo de pH para TiPAO, para o processo I. ....	75
<b>Tabela 7:</b> Parâmetros eletroquímicos da TiPAO em diferentes velocidades de varredura para o pico I. ....	77
<b>Tabela 8:</b> Parâmetros eletroquímicos do estudo de pH para o FAO, para o pico II..	85
<b>Tabela 9:</b> Parâmetros eletroquímicos do FAO em diferentes velocidades de varredura para o pico I. ....	86
<b>Tabela 10:</b> Parâmetros eletroquímicos do estudo de pH para TiPAA, para o processo redox I.....	93
<b>Tabela 11:</b> Parâmetros eletroquímicos da TiPAA em diferentes velocidades de varredura para o pico I. ....	95
<b>Tabela 12:</b> Parâmetros eletroquímicos do estudo de pH para o FAA.....	102
<b>Tabela 13:</b> Parâmetros eletroquímicos do FAA em diferentes velocidades de varredura.....	104

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>AA</b>	Corante azure A
<b>AM</b>	Corante azul de metileno
<b>AO</b>	Corante azul de orto toluidina
<b>BR</b>	Solução tampão Britton- Robinson
<b>EDX</b>	Energia Dispersiva de Raios X
<b>E°</b>	Potencial médio
<b>E<sub>pa</sub></b>	Potencial do pico anódico
<b>E<sub>pc</sub></b>	Potencial do pico catódico
<b>EQM</b>	Eletrodo Quimicamente Modificado
<b>FAM</b>	Eletrodo de Carbono vítreo modificado com o filme azul de metileno
<b>FTIR</b>	Espectroscopia na Região do Infravermelho
<b>I</b>	Corrente
<b>I<sub>pa</sub></b>	Corrente do pico anódico
<b>I<sub>pc</sub></b>	Corrente do pico catódico
<b>LD</b>	Limite de detecção
<b>PAM</b>	Polímero azul de metileno
<b>PAA</b>	Polímero azure A
<b>PAO</b>	Polímero azul de orto toluidina
<b>TiP</b>	Titânio fosfatado
<b>TiPAM</b>	Titânio fosfatado modificado com Azul de metileno
<b>TiPAO</b>	Titânio fosfatado modificado com Azul de ortotoluidina
<b>TiPAA</b>	Titânio fosfatado modificado com Azure A
<b>VC</b>	Voltametria Cíclica
<b>v<sup>1/2</sup></b>	Raiz quadrada da velocidade de varredura
<b>ΔE<sub>p</sub></b>	Diferença entre os potenciais de picos anódico e catódico

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	21
1.1	DIÓXIDO DE TITÂNIO.....	21
1.1.1	<b>Polimorfismo</b> .....	21
1.1.2	<b>Anfoterismo</b> .....	22
1.1.3	<b>Fotoquímica</b> .....	23
1.2	TITÂNIO FOSFATADO.....	24
1.3	CORANTES FENOTIAZINICOS.....	24
1.3.1	<b>Corante Azul de metileno</b> .....	25
1.3.2	<b>Azul de orto toluidina</b> .....	26
1.3.3	<b>Azure A</b> .....	27
1.4	ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS (EQMS).....	27
1.4.1	<b>Eletrodo de Pasta de Grafite</b> .....	30
1.4.2	<b>Eletrodo de Carbono Vítreo</b> .....	30
1.5	VOLTAMETRIA CÍCLICA .....	31
1.5.1	<b>Eletrocatalise</b> .....	33
1.6	SUBSTÂNCIAS DE INTERESSE BIOLÓGICO .....	34
1.6.1	<b>Sulfito de sódio</b> .....	34
1.6.2	<b>Ácido ascórbico</b> .....	35
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS</b> .....	37
<b>3</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	38
3.1	REAGENTES E SOLUÇÕES .....	38
3.2	SÍNTESE DO TITÂNIO FOSFATADO (TIP) .....	38
3.3	MODIFICAÇÃO DO TITÂNIO FOSFATADO COM OS CORANTES FELOTIAZINICOS. ....	38
3.4	ESTUDOS DO COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DO TIPAM. ....	39

3.4.1	Preparo das Pastas de grafite e modificação do eletrodo de pasta de grafite.....	39
3.4.2	Preparação do eletrólito de suporte.....	40
3.4.3	Estudos sobre a influência da concentração hidrogênica e da velocidade de varredura .....	40
3.4.4	Modificação do eletrodo de carbono vítreo com os corantes fenotiazínicos. ....	40
3.6	TÉCNICAS UTILIZADAS .....	42
3.6.1	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	42
3.6.2	Estudo de Reflectância Difusa UV/Vis .....	42
3.6.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Energia dispersiva de raio X (EDX). ....	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	44
4.1	ESTUDOS DE ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO ...	44
4.1.1	Estudos de espectroscopia na região do infravermelho do TiP. ....	44
4.1.2	Estudos de espectroscopia na região do infravermelho dos Corantes fenotiazínicos. ....	45
4.1.3	Estudos de espectroscopia na região do infravermelho dos compósitos: TiPAM, TiPAO e TiPAA.....	47
4.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	49
4.3	ESTUDOS SOBRE O COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DO TiPAM ...	53
4.3.1	Estudo voltamétrico do TiPAM.....	53
4.3.2	Estudo com diferentes concentrações hidrogeniônicas para o TiPAM...54	
4.3.3	Influência das velocidades de varredura para o TiPAM.....	56
4.3.4	Oxidação eletrocatalítica do Sulfito. ....	58
4.4	ESTUDOS SOBRE O COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DO FILME DE AZUL DE METILENO NA SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE CARBONO VÍTREO. ....	61
4.4.1	Estudo voltamétrico do filme azul de metileno (FAM).....	61

4.4.2	Estudo com diferentes concentrações hidrogeniônicas para o eletrodo de carbono vítreo modificado com o filme azul de metileno.....	65
4.4.3	Influência das velocidades de varredura para o eletrodo de carbono vítreo modificado com o filme azul de metileno.....	67
4.4.4	Oxidação eletrocatalítica do Ácido ascórbico. ....	69
4.5	ESTUDO DO COMPORTAMENTO VOLTAMETRICO DO TiPAO.....	72
4.5.1	Estudo voltamétrico do TiPAO.....	72
4.6.2	Estudo com diferentes concentrações hidrogeniônicas para o TiPAO...	73
4.5.3	Influência das velocidades de varredura para o TiPAO. ....	75
4.5.4	Oxidação eletrocatalítica do ácido ascórbico. ....	77
4.6	ESTUDOS SOBRE O COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DO FILME DE AZUL DE ORTO TOLUIDINA NA SUPERFICIE DO ELETRODO DE CARBONO VÍTREO. ....	81
4.6.1	Estudo com diferentes concentrações hidrogeniônicas para o eletrodo de carbono vítreo modificado com o filme azul de orto toluidina. ....	83
4.6.2	Influência das velocidades de varredura para o eletrodo de carbono vítreo modificado com o filme azul de orto toluidina.....	85
4.6.3	Oxidação eletrocatalítica do ácido ascórbico. ....	88
4.7	ESTUDO DO COMPORTAMENTO VOLTAMETRICO DO TiPAA.....	91
4.7.1	Estudo voltamétrico do TiPAA.....	91
4.7.2	Estudo com diferentes concentrações hidrogeniônicas para o TiPAA. ...	91
4.7.3	Influência das velocidades de varredura para o TiPAA. ....	93
4.8.4	Oxidação eletrocatalítica do ácido ascórbico. ....	95
4.8.1	Estudo com diferentes concentrações hidrogeniônicas para o eletrodo de carbono vítreo modificado com o filme azure A. ....	101
4.8.2	Influência das velocidades de varredura para o eletrodo de carbono vítreo modificado com Azure A.....	103
4.8.3	Propriedades eletrocatalíticas do FAA. ....	105
5	CONCLUSÃO.....	109

<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>1101</b>
-------------------------	-------------

## RESUMO

O presente trabalho descreve a preparação, caracterização e aplicação eletroanalítica de um compósito formado por titânio fosfatado modificado com os corantes da classe das fenotiazinas, a saber: azul de metileno (TiPAM), azul de orto toluidina (TiPAO) e azure A (TiPAA). Os compósitos foram caracterizados por técnicas espectroscópicas tais como: espectroscopia vibracional (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e voltametria cíclica. Os espectros na região do Infravermelho dos compósitos apresentaram absorções características dos TiP nas regiões de 1012 a 1022  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento  $\text{U}_{(\text{P}=\text{O})}$  e 621 a 751  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas as ligações O-Ti-O, apresentaram também absorções características dos corantes fenotiazínicos nas regiões de 1478 a 1484  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas aos anéis aromáticos presentes na estrutura dos corantes e vibrações nas regiões de 1384 a 1396  $\text{cm}^{-1}$  equivalentes as ligações C-N. A microscopia eletrônica de varredura dos materiais revelou a presença de nanopartículas esféricas, com tamanhos que variaram de 230 a 752 nm. Efetuou-se estudos eletrocatalíticos de substâncias de interesse biológico, utilizando um eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAM, TiPAO e TiPAA, após um rigoroso estudo sobre o comportamento voltamétrico dos mesmos. Ambos exibiram dois pares redox bem definidos, processo I e II, atribuídos ao processo de eletropolimerização. O eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAM apresentou eletroatividade para o sulfito e os demais ao ácido ascórbico. Adicionalmente efetuou-se um estudo eletrocatalítico utilizando os filmes dos corantes utilizados na superfície do eletrodo de carbono vítreo. Os voltamogramas cíclicos apresentaram dois pares redox bem definidos, atribuídos a diferentes espécies geradas na eletropolimerização. Os eletrodos apresentaram atividade eletrocatalítica para o ácido ascórbico. E através da comparação dos diferentes eletrodos observou-se que os eletrodos de pasta de grafite modificados com TiPAM, TiPAO e TiPAA obtiveram os melhores resultados.

**Palavras-chave:** Titânio. Titânio fosfatado. Fenotiazinas. Azul de metileno. Azul de orto toluidina. Azure A.

## ABSTRACT

This paper describes the preparation, characterization and electroanalytical application of a composite consisting of titanium phosphate modified with dyes of phenothiazine class, as follows: methylene blue (TiPAM), ortho toluidine blue (TiPAO) and azure A (TiPAA). The composites were characterized by spectroscopic techniques such as vibrational spectroscopy, scanning electron microscopia (SEM) and cyclic voltammetry. The spectra in the infrared region of the composite showed characteristic absorptions of TiP the regions  $1012\text{-}1022\text{ cm}^{-1}$  assigned to  $\nu_{(P=O)}$  and  $621\text{-}751\text{ cm}^{-1}$  assigned links O-Ti-O, also showed absorptions characteristics of phenothiazines dyes in the regions from  $1478\text{ to }1484\text{ cm}^{-1}$  attributed to aromatic rings present in the structure colors and vibrations in regal  $1384\text{-}1396\text{ cm}^{-1}$  equivalent of the C-N bonds. The scanning electron microscopy of materials revealed the presence of spherical nanoparticles with sizes ranging from 230 to 752 nm. Made up electrocatalytic studies of biologically relevant substances, using a carbon paste electrode modified with TiPAM, TiPAO and TiPAA, after a rigorous study on the voltammetric behavior of the same. Both showed two well-defined redox couples, I and process II, assigned to electropolymerization process. The carbon paste electrode modified with TiPAM presented electroactivity for sulphite and other ascorbic acid. Additionally made up an electrocatalytic study using the dyes of the films used on the surface of the glassy carbon electrode. The cyclic voltammetry showed two well-defined redox pairs assigned to different species generated in electropolymerization. The electrodes showed electrocatalytic activity for ascorbic acid. And by comparing the different electrodes it was observed that the graphite paste-modified electrodes TiPAM, and TiPAO TiPAA was obtained best results.

**Keywords:** Titanium. Titanium phosphate. Phenothiazines. Methylene blue. Toluidine Ortho blue. Azure A.

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 DIÓXIDO DE TITÂNIO

O dióxido de titânio é um material extremamente promissor em ciência dos materiais, por ser encontrado em grandes quantidades na crosta terrestre e por ser um material muito sensível e fotoestável (STROPPIA et al., 2008).

Comumente conhecido como óxido de titânio (TiO) ou titânia, é um óxido metálico (RIBEIRO et al., 2010), semicondutor do tipo n (STROPPIA et al., 2008), estudado tanto dopado (AZORÍN- VEJA et al., 2007; SOUZA et al., 2006) quanto puro (AYON et al., 2006), apresenta diversas aplicações e dentre elas podemos destacar a sua utilização como pigmento branco (SANKAPAL et al., 2005). Estável quimicamente, não apresenta toxicidade e é de custo relativamente baixo. Além disso, apresenta comprimento de onda de absorção de  $\lambda = 365$  nm, que o torna atrativo para aplicações diversas como no melhoramento do brilho, opacidade e alvura na indústria de tintas (SALEIRO et al., 2010). Possui também capacidade de troca iônica, alta constante dielétrica, elevado índice de refração e ótima transmitância visual (GONÇALVES, 2010).

Os principais métodos utilizados na síntese de TiO<sub>2</sub> encontrados na literatura, são: sol- gel (HUSSAIN et al., 2010; YANG et al., 2006), método hidrotermico (LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995), método Pechini e reação de combustão (ALMEIDA et al., 2010).

Atualmente o óxido de titânio tem sido muito utilizado por possuir propriedades favoráveis à pesquisa, dentre as mais importantes são o polimorfismo, o anfoterismo e a fotoquímica (ALMEIDA et al., 2010).

#### 1.1.1 Polimorfismo

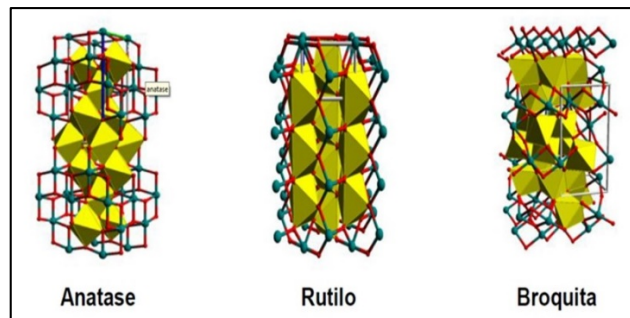
O polimorfismo é a propriedade no qual o material sólido tem em existir em mais de uma forma ou estrutura cristalina (CALLISTER, 2008). Óxido de titânio possui três polimorfos: anatase, rutilo e broquita. Estas formas podem ser minerais naturais ou podem ser preparadas sinteticamente, atualmente as fases anatase e rutilo são produzidas comercialmente. A anatase e a broquita são fases

metaestáveis que se transformam exotermicamente e irreversivelmente para o rutilo (fase estável) (HAARSTRICK et al. 1996; LINSEBIGLER et al. 1996; SAVEIRO et al. 2010). Como ilustra a Figura 1.

O cátion  $Ti^{4+}$  pode ser encontrado hexacoordenado em todas as suas fases cristalinas por ânions de oxigênio, diferem-se apenas pelas suas ligações octaédricas (NUÑES, 2009).

As diferentes fases cristalinas do  $TiO_2$  dependem do arranjo e da distância interatômica entre os átomos de titânio e oxigênio (NUÑES, 2009). A estrutura broquita é mais complexa possui densidade  $4,14 \text{ g cm}^{-3}$  e índice de refração 2,58 (ALMEIDA et al., 2003; DIEBOLD, 2002). A fase cristalina anatase (tetragonal) possui densidade  $3,84 \text{ g cm}^{-3}$  e índice de refração entre 2,53 - 2,55 (NUÑES, 2009). A fase rutilo (tetragonal) apresenta densidade  $4,26 \text{ g.cm}^{-3}$  e índice de refração 2,68 (NUÑES, 2009).

**Figura 1-** Ilustração das estruturas dos polimorfos do  $TiO_2$ .



Fonte: Batista (2010)

### 1.1.2 Anfoterismo

Anfoterismo é a propriedade em que uma substância poder agir como ácido ou como base. Sabe-se que óxidos de não- metais têm características ácidas e que óxidos de metais ativos em solução formam hidróxidos (bases). É razoável que óxidos dos elementos entre os extremos da tabela periódica mostrem ambas as características. Além do óxido de titânio elementos como zinco, estanho e alumínio são exemplos típicos (CARMO, 2002).

O óxido de titânio em solução aquosa tende a se polarizar e adquirir carga elétrica, no entanto a natureza desta carga é influenciada pelo pH (CARMO, 2002).

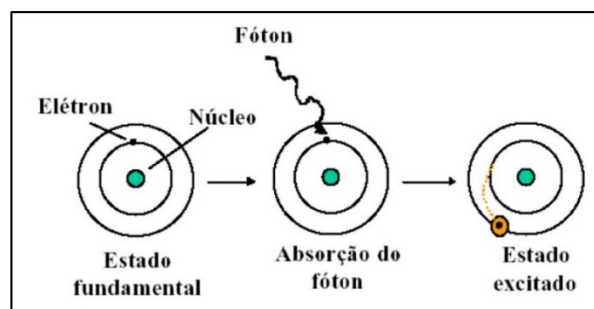
Óxidos metálicos quando estão hidratados e com hidroxilas em sua superfície, ao serem colocados em meio ácido apresentam cargas positivas e em meio básico apresentam cargas negativas (KORMANN, 1991).

### 1.1.3 Fotoquímica

A fotoquímica estuda as interações de átomos ou pequenas moléculas com a luz ou radiação eletromagnética (PIPI, 2010).

Inicialmente, os elétrons em átomos ou moléculas estão energeticamente em um nível “normal” de energia denominada de estado básico ou estado fundamental (“ground state”). A absorção de um fóton por uma molécula de clorofila, por exemplo, excita um elétron, levando-o de um estado de baixa energia (não excitado) para um estado excitado (PIPI, 2010), como ilustra a Figura 2:

**Figura 2** - Representação da absorção de um fóton e excitação de um elétron em um átomo no processo fotoquímico.



Fonte: PIPI (2010)

O dióxido de titânio é um dos fotocatalisadores mais utilizados na degradação de poluentes orgânicos. A capacidade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  é influenciada pela sua estrutura, defeitos e impurezas, morfologia da superfície e interface. O processo fotocatalítico é baseado na irradiação do fotocatalisador (PIPI, 2010). A fase que apresenta maior fotoatividade na degradação de compostos orgânicos e inorgânicos é a anatásio, as demais fases cristalinas não contribuem significativamente para o processo (MAMBRINI, 2008). E esta capacidade de degradação é o que torna o óxido de titânio um material ambientalmente interessante.

## 1.2 TITÂNIO FOSFATADO

É de grande interesse para este trabalho a sua propriedade de adsorver compostos orgânicos e corantes orgânicos, como por exemplo as fenotiazinas. Tais propriedades podem ser potencializadas por meio do modificador de titânio a partir de seus alcóxidos para formar novos compósitos tais como titânio fosfatado.

Nos últimos anos, a síntese de titânio fosfatado atraiu considerável atenção devido às inúmeras vantagens que este material tem apresentado, como por exemplo sua utilização como catalisadores, membranas seletivas e branqueadores na produção de celulose e papel (CLEARFIELD, 1998).

A incorporação de fósforo ao  $TiO_2$  aumenta a área superficial, a estabilidade térmica e a atividade fotocatalítica deste composto (XIAOXING et al. 2008).

O titânio fosfatado é um material inorgânico amplamente anfótero possui boa biocompatibilidade e estabilidade química, tais fatores são altamente importantes pois as reações ocorrem na superfície do material (XIAOXING et al. 2008).

Materiais de titânio fosfatado podem ser obtidos a partir de Ti (IV) e soluções de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ).

Os materiais com uma elevada área superficial são importantes no campo da eletrocatalise e eletroquímica, especialmente na preparação de eletrodos quimicamente modificados (PIPI, 2010).

## 1.3 CORANTES FENOTIAZINICOS

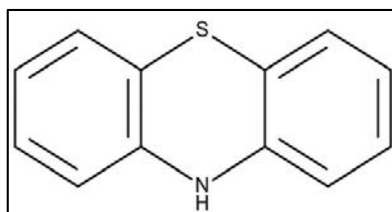
Eletrodos quimicamente modificados com fosfato de titânio associados a corantes fenotiazínicos vem despertando grande interesse na área da eletroquímica, por serem altamente seletivos (PIPI, 2010).

Atualmente há uma atenção significativa voltada ao estudo das propriedades das fenotiazinas. A maioria foram realizados devido as suas aplicações médicas, mas também são estudadas em conexão com outras utilidades importantes, como células galvânicas, conversores de energia solar, fotossensibilizantes, sensores, dentre outras (NESMERAK, 2013).

As fenotiazinas exibem um amplo espectro de atividades farmacológicas, sendo utilizada como antidepressivos, neurolépticos e antialérgicos (NESMERAK, 2013).

As fenotiazinas têm como fórmula molecular  $S(C_6H_4)_2NH$ , possuem uma estrutura química formada por três anéis, onde dois anéis benzênicos estão unidos por um átomo de nitrogênio e um de enxofre, como ilustra a Figura 3. É solúvel em meio aquoso, ácido acético, benzeno e éter. Este composto é proveniente da classe das tiazinas ( $C_4H_5NS$ ) de compostos heterocíclicos (DANIEL, 2004).

**Figura 3:** Formula estrutural da Fenotiazina.



Fonte: Daniel (2004)

A fluorescência pode ser observada quando um derivado de fenotiazina é exposto a radiação ultravioleta. Esta propriedade tem sido estudada muitas vezes especialmente no que diz respeito à estrutura química, estado de oxidação, o pH e temperatura, sendo também utilizada em análise química (FOWLER, 1990; GAYE-SEYE, 2006).

Derivados fenotiazínicos após sofrerem reação de substituição, além das propriedades medicinais, apresentam também propriedades químicas interessantes, principalmente para fins analíticos, como a capacidade de ser oxidado por muitos agentes oxidantes, ou por exposição à radiação UV, com a formação de produtos intensamente coloridos (KARPINSKA, 1996), o que torna este corante imensamente interessante na utilização deste trabalho.

### 1.3.1 Corante Azul de metileno

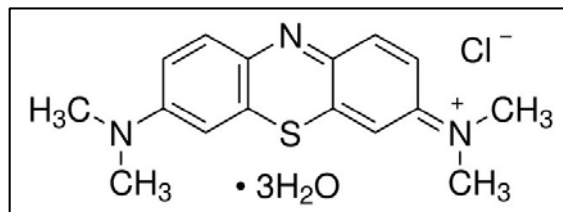
O azul de metileno (AM) é um corante fenotiazínico orgânico que ganhou notoriedade como corante citológico e também como indicador de oxido- redução, sendo também muito utilizado como um corante bacteriológico, indicador e como

antídoto específico indicado a pacientes com sintomas de hipóxia. (SCOTTI et al. 2006).

As suas propriedades fotoquímicas conferem a ele grande prestígio e por isso tem sido desenvolvido muitos estudos tendo em vista sua aplicação na inativação de bactérias e vírus, utilizando-se células fotogalvânicas e na preparação de eletrodos quimicamente modificados (SCOTTI et al. 2006).

Entre outras propriedades o azul de metileno é um composto aromático heterocíclico, como ilustra a Figura 4, sólido verde escuro, solúvel em água, produzindo solução azul, inodoro, com fórmula molecular:  $C_{16}H_{18}ClN_3S$  e massa molar 319.85 g/mol.

**Figura 4** - Fórmula estrutural do corante azul de metileno.



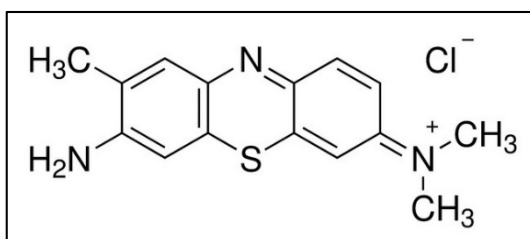
Fonte: Elaboração do próprio autor.

### 1.3.2 Azul de orto toluidina

O corante fenotiazínico azul de orto toluidina (AO) é um corante aromático heterocíclico solúvel em água ou em álcool, que absorve intensamente na região espectroscópica do ultravioleta- visível (MARCOLAN, 2008). Atualmente é muito utilizado como agente fotossensibilizante efetivo na inativação de organismos patogênicos como bactérias e vírus (WAINWRIGHT, 1997).

Este corante possui estrutura química como ilustra a Figura 5, quimicamente semelhante ao corante azul de metileno, pertencendo a classe das tiazinas, sendo que ambos os corantes possuem características fotofísicas semelhantes (MARCOLAN, 2008).

**Figura 5** - Fórmula estrutural do corante azul de orto toluidina.

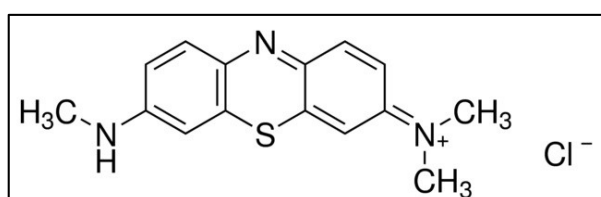


Fonte: Elaboração do próprio autor.

### 1.3.3 Azure A

O corante fenotiazínico Azure A (AA) é um composto aromático heterocíclico como ilustra a Figura 6, sólido, solúvel em água e álcool etílico, produzindo solução azul escura, inodoro, com formula molecular  $C_{15}H_{16}ClN_3S$ , possui propriedades semelhantes aos corantes apresentado anteriormente. Possuindo diversas aplicações na área da medicina.

**Figura 6** - Fórmula estrutural do corante azure A.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

## 1.4 ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS (EQMS)

Devido à crescente necessidade de identificação e quantificação de analitos de forma rápida, específica e em quantidades de amostras muito pequenas, foram desenvolvidos eletrodos quimicamente modificados.

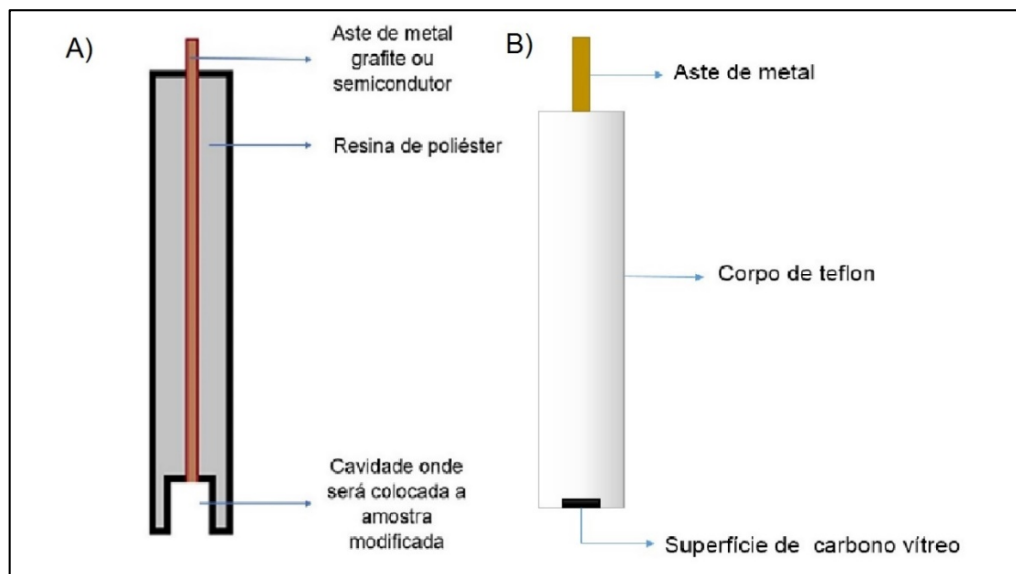
O termo eletrodo quimicamente modificado (EQM) foi introduzido em 1975 por Moses para designar eletrodos com espécies quimicamente ativa, deliberadamente imobilizadas em sua superfície, com o objetivo de pré-estabelecer e controlar a natureza físico- química da interface eletrodo/solução. A modificação da superfície do eletrodo possibilita controlar sua reatividade e seletividade, possibilitando o desenvolvimento de eletrodos para vários propósitos e aplicações (MOSES et al., 1975).

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

A preparação de EQMs é importante pois o substrato deverá apresentar características eletroquímicas apropriadas e ser adequado para o método de imobilização selecionado. Os mais utilizados são pasta de grafite, carbono vítreo, platina, filmes de mercúrio e ouro, sendo que os eletrodos preparados com pasta de grafite e carbono vítreo são bastante utilizados em eletroanálises por apresentarem baixo custo, facilidade de renovação de superfície, versatilidade, entre outros fatores (PEREIRA et al., 2002).

Os eletrodos quimicamente modificados possuem inúmeras vantagens onde a mais importante é a sua capacidade em mediar a oxidação de algumas espécies que exibem elevado potencial em elétrodos convencionais (CARMO et al., 2002). A Figura 7 ilustra o esquema dos eletrodos de trabalho utilizados nas análises eletroquímicas.

**Figura 7** - Esquema dos eletrodos de trabalho utilizados, (A) Eletrodo de pasta de grafite e (B) Eletrodo de carbono vítreo.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Com a modificação é possível controlar a natureza físico-química da interface eletrodo- solução (SOUZA, 1997) alterar a reatividade e seletividade do sensor base favorecendo o desenvolvimento de eletrodos para vários fins e aplicações (PEREIRA et al., 2002).

A Tabela 1 lista os métodos mais importantes de modificação da superfície de um eletrodo (PEREIRA et al., 2002).

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

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

Fonte: PEREIRA et al. ( 2002)

Devemos lembrar que apenas íons inertes do eletrólito estão presentes na solução. Atualmente existem várias rotas para imobilização de substâncias eletroquímicas na superfície dos eletrodos, porém serão abordados apenas a de pasta de grafite e a formação de filmes poliméricos, por ser o foco deste trabalho.

#### **1.4.1 Eletrodo de Pasta de Grafite**

O primeiro eletrodo de pasta de grafite foi desenvolvido por Adams em 1958 (MARTINEZ, 2011), mas foi apenas em 1964, que Kuwana e French desenvolveram um eletrodo de pasta de grafite modificado (EPGM), com a finalidade de investigar o comportamento eletroquímico de alguns compostos orgânicos, utilizando o próprio composto como aglutinante no preparo da pasta (BERGAMINI et al., 2006; MARTINEZ, 2011).

A pasta de grafite é formada por um aglutinante imiscível, normalmente um óleo mineral chamado Nujol e grafite em pó. A amostra modificadora é misturada ao grafite em pó e ao óleo mineral em determinadas proporções (%), a partir daí a pasta é colocada na cavidade superficial do eletrodo de trabalho para análise voltamétrica.

Uma das principais vantagens da pasta de grafite para a construção de sensores é que esses eletrodos possibilitam a modificação interna do material eletrodico. Isto significa que é possível a co- imobilização de enzimas, mediadores e estabilizadores resultando numa configuração de eletrodo sem a necessidade de adição de reagentes durante a determinação (PEREIRA et al., 2002; ADAMS, 1958). Esse tipo de eletrodo é muito utilizado por possuir boa versatilidade, baixo ruído, pequena corrente, baixo custo, facilidade de renovação de superfície e modificação, sendo muito utilizado em análises eletroquímicas (BERGAMINI et al., 2006; MARTINEZ, 2011).

#### **1.4.2 Eletrodo de Carbono Vítreo**

O eletrodo de carbono vítreo é um material extremamente avançado de carbono puro, combinando propriedades vítreas e cerâmicas. Ao contrário do eletrodo de pasta de grafite o eletrodo de carbono vítreo tem uma microestrutura relacionada com fulereno, o que leva a uma grande variedade de propriedades importantes como: alta resistência à temperatura, alta pureza, extrema resistência à corrosão, impermeabilidade a gases e líquidos, alta dureza e resistência, baixa densidade, qualidade de superfície alta, nenhuma geração de partículas, baixa expansão térmica, extrema resistência ao choque térmico, boa condutividade

elétrica, biocompatibilidade, ampla gama de potencial anódico, inércia química, baixo custo, tempo de resposta rápido e facilidade de fabricação com diferentes configurações de tamanho e aptidão para diversas aplicações, sendo muito utilizado em análises eletroquímicas (BOTORGEN N. et al., 2011).

**Figura 8** - Eletrodo de carbono vítreo utilizado no trabalho.



Elaboração do próprio autor.

## 1.5 VOLTAMETRIA CÍCLICA

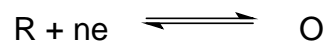
Atualmente existem inúmeras técnicas voltamétricas utilizadas na obtenção de informações de processos eletroquímicos, porém este trabalho, dará ênfase a voltametria cíclica, por ser a técnica utilizada na obtenção das informações eletroquímicas que serão apresentadas em tópicos seguintes.

A voltametria cíclica é a técnica mais comumente usada para adquirir informações qualitativas e quantitativas sobre os processos eletroquímicos (GABRIEL JUNIOR, 2010). As informações obtidas através da curva da corrente ( $I$ ) vs potencial ( $E$ ) aplicado é denominado voltamograma. Onde os parâmetros mais importantes de um voltamograma cíclico são os potenciais de pico catódico e anódico ( $E_{pc}$  e  $E_{pa}$ ), as correntes de pico catódico e anódico ( $I_{pc}$  e  $I_{pa}$ ) e o potencial médio ( $E^{\theta}$ ) (RIBEIRO, 2009). Em um sistema eletroquímico, a análise da dependência do potencial e da corrente de pico com a variação da velocidade de varredura é à base de testes de diagnósticos, que permitem obter informações importantes, como a reversibilidade e irreversibilidade do processo de transferência eletrônica, presença ou não de reações químicas acopladas de adsorção e de

fenômenos catalíticos, além de se poder caracterizar o fenômeno que controla a corrente de pico, ou seja, a difusão, migração ou convecção (ANDRADE et al., 2004).

Os parâmetros eletroquímicos serão medidos diretamente das curvas corrente (I) vs potencial (E). Na Figura 9 estão representados os principais parâmetros eletroquímicos obtidos para um processo reversível. A corrente de pico anódico ( $I_{pa}$ ) e corrente de pico catódico ( $I_{pc}$ ) serão obtidos medindo-se a distância tomada verticalmente do máximo da corrente ao prolongamento da linha base. O potencial médio ( $E^{\theta'}$ ) será obtido como a média aritmética dos potenciais dos picos anódicos ( $E_{pa}$ ) e catódicos ( $E_{pc}$ ) ou seja,  $E^{\theta'} = (E_{pa} + E_{pc})/2$ . A diferença entre os potenciais de pico corresponde ao parâmetro  $\Delta E_p$  (CUMBA, 2012).

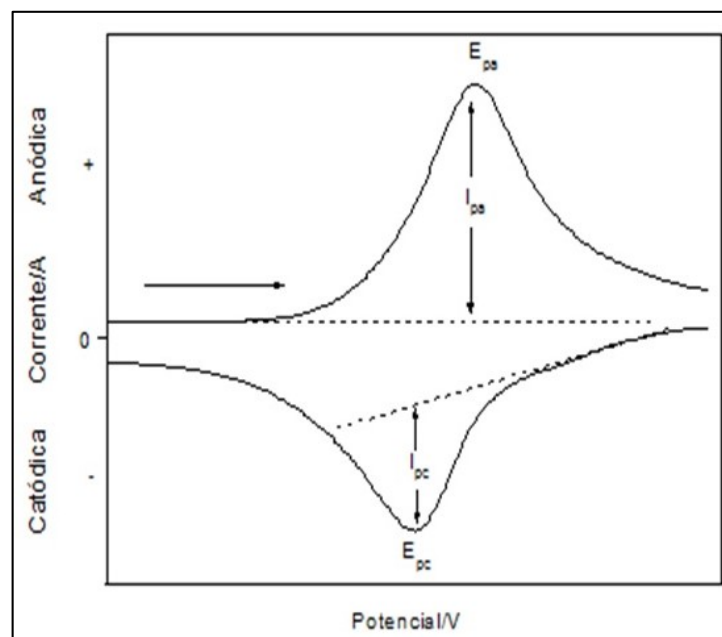
Para o processo de eletrodo em solução nós temos que:



onde O e R são, respectivamente, as espécies oxidada e reduzida na superfície do eletrodo (BARD et al. 1980).

**Figura 9** - Voltamograma cíclico reversível apresentando os principais parâmetros:

$E_{pa}$ = potencial anódico,  $E_{pc}$ = potencial catódico,  $I_{pa}$ = corrente anódica e  $I_{pc}$ = corrente catódica.



Fonte: BARD et al. (1980)

### 1.5.1 Eletrocatalise

A eletrocatalise consiste em reduzir a energia de ativação proveniente da transferência de elétrons, aumentando a velocidade de reação e ampliando o sinal analítico (BARD, 1980; CARMO, 1989; MARCOLINO, 2007). O processo redox de um substrato pode apresentar uma cinética de transferência de elétrons lenta, porém quando essa mesma reação é catalisada pela modificação da superfície do eletrodo, ocorre uma troca de elétrons mais rápida entre o eletrodo e o analito (PEREIRA, 2002; CARMO, 1989).

No processo eletrocatalítico o eletrodo participa efetivamente das reações, promovendo sítios para a adsorção e transferência eletrônica. A atividade do eletrodo irá depender da sua natureza, estrutura eletrônica e morfologia e fatores externos como: pH, eletrólito de suporte, concentração dos reagentes, também possuem papel importante nos mecanismos das reações eletroquímicas (BROCKRIS, 1969).

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

A curva analítica fornece informações importantes, como o limite de detecção, que é definido como a menor quantidade de analito que pode ser detectado em uma amostra (BARD, 1980) e a sensibilidade amperométrica. O limite de detecção pode ser calculado de acordo com a Equação 1 descrita abaixo:

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

Onde SD é o desvio padrão de 10 medidas do branco de, no mínimo, três curvas padrões construídas contendo concentrações próximas e do suposto limite de quantificação e S (sensibilidade) é a inclinação da curva analítica (GOSSER, 1993).

## 1.6 SUBSTÂNCIAS DE INTERESSE BIOLÓGICO

### 1.6.1 Sulfito de sódio

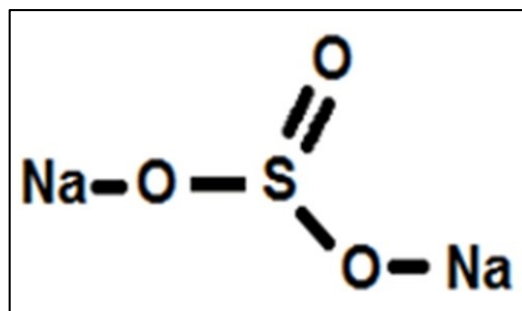
O sulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) possui aparência granulada de cor branca. Um composto solúvel em água, que se oxida facilmente e é largamente utilizado como agente redutor. Substância conhecida por apresentar propriedades sequestrantes de oxigênio (SILVA; COELHO; CAMMAROTA, 2010).

Atualmente vem sendo muito utilizado como conservante em alimentos e bebidas. Possui a capacidade de prevenir a deterioração de bebidas e alimentos através de crescimento microbiano agindo como antioxidante evitando a ocorrência de reações que levam à degradação oxidativa e ao escurecimento de alimentos. Apesar da ampla utilização em alimentos e bebidas, estudos recentes mostraram que altos níveis podem ser prejudiciais para a saúde humana, causando diversos efeitos, principalmente em pacientes hipertensos (RAOOF et al., 2007).

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

Devido a pesquisas feitas anteriormente, observou-se a necessidade de se testar esta substância utilizando os novos eletrodos modificados neste trabalho, visando a obtenção de resultados ainda melhores. A Figura 10 apresenta a fórmula estrutural do sal sulfito de sódio.

**Figura 10** - Fórmula estrutural do sal sulfito de sódio.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

### 1.6.2 Ácido ascórbico

O ácido ascórbico (AA) é um composto hidrossolúvel que corresponde a uma forma oxidada da glicose, com estrutura molecular  $C_6H_8O_6$  e massa molar de 176,13 g/mol, é uma alfacetolactona de seis átomos de carbono, formando um anel lactona com cinco membros e um grupo enadiol bifuncional com um grupo carbonilo adjacente como ilustra a Figura 11. Não pode ser sintetizada por seres humanos e primatas (VANNUCCHI et al., 2012).

Possui capacidade redutora e faz parte de várias reações bioquímicas, o que caracteriza sua função biológica. Essa vitamina também pode reduzir espécies reativas de oxigênio. Sua principal função é como cofator de numerosas reações que requerem cobre e ferro reduzidos como antioxidantes hidrossolúveis que atuam em ambientes intra e extracelulares. É conhecida a capacidade do ácido ascórbico de doar elétrons a enzimas humanas. Participa da hidroxilação do colágeno, da biossíntese da carnitina e da biossíntese de hormônios e aminoácidos sendo assim uma das substâncias químicas necessárias para o funcionamento adequado do organismo (VANNUCCHI et al., 2012).

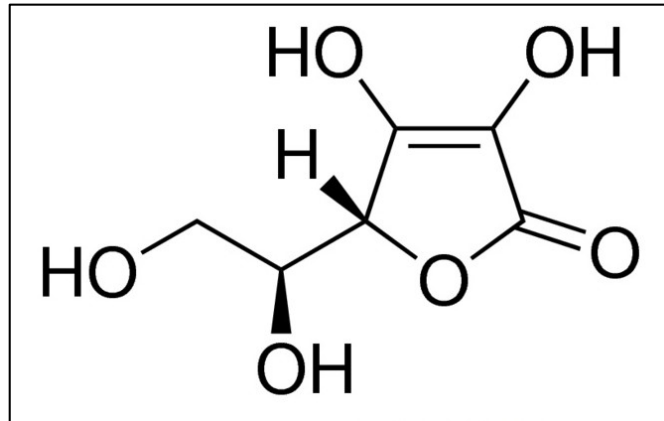
Os métodos clássicos para a determinação deste ácido baseiam-se no seu forte poder redutor. Para sucos de frutas, a técnica mais utilizada é a da titulação de Tillmans que se baseia na redução do 2,6 diclorofenol-indofenol por uma solução de ácido ascórbico, mas este método sofre a interferência de íons ferrosos, estanho, cobre cuproso e sulfito que são redutores, interferindo na análise (GARDENER et al., 2000).

Encontram-se na literatura vários procedimentos analíticos para a determinação deste ácido, sendo a espectrofotometria de absorção molecular muito utilizada na determinação devido a facilidade de redução do  $[Fe^{3+}(SCN^-)_n]^{+3-n}$  pelo ácido ascórbico e posterior complexação do  $Fe^{2+}$  com substâncias que absorvem na região de comprimento de onda do ultra- violeta ao visível (ARYA et al. 1998; SULTAN et al., 1998; FERREIRA et al., 1997),

Devido os diversos efeitos benéficos presentes no ácido ascórbico aliado ao seu emprego como aditivo em alimentos, levou-nós a desenvolver procedimentos analíticos para a sua determinação. Avaliar a presença desta substância constitui

em um importante fator para o controle da qualidade de alimentos, bebidas e fármacos.

**Figura 11** - Fórmula estrutural do ácido ascórbico.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

## 2 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

O presente trabalho tem por objetivo a preparação e caracterização do titânio fosfatado com corantes fenotiazínicos (azul de metileno, azul de orto toluidina e azure A) visando seu aproveitamento na detecção eletroanalítica do sulfito e ácido ascórbico, empregando a técnica de voltametria cíclica e o eletrodo de pasta de grafite como eletrodo de trabalho.

Os materiais formados serão caracterizados pelas seguintes técnicas: espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), energia dispersiva de raios X (EDX), voltametria cíclica (VC). Pretende-se fazer o estudo comparativo sobre o comportamento voltamétrico e eletrocatalítico destes materiais com os filmes dos corantes fenotiazínicos obtidos na superfície do eletrodo de carbono vítreo empregando o método das ciclagens contínuas.

Os corantes Fenotiazínicos foram escolhidos por apresentarem estabilidade eletroquímica e processos redox bem conhecido, além de poderem interagir com o titânio fosfatado mediante uma interação eletroquímica.

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

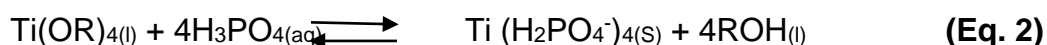
#### 3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Os reagentes empregados nas sínteses foram de grau de pureza analítica (Sigma-Aldrich, Across, Merck, VETEC, Rhône-Poulenc). As soluções foram preparadas utilizando-se água deionizada purificada em sistema MILLI-Q. Os principais reagentes utilizados foram o isopropóxido de titânio e os corantes azul de metileno, azul de orto toluidina e azure A.

#### 3.2 SÍNTESE DO TITÂNIO FOSFATADO (TiP)

O Titânio fosfatado foi preparado conforme descrito a seguir: Em um béquer adicionou-se 35 mL de ácido fosfórico P.A. (85%), 20mL de isopropóxido de titânio (IV) e 10mL de água deionizada respectivamente. A mistura foi deixada em repouso ao abrigo da luz por 24 horas (CUMBA, 2012).

Em seguida, a fase sólida formada foi separada por um funil de placa sinterizada (filtração a vácuo) e seca a temperatura de 70 °C. O material obtido foi armazenado em um frasco de vidro fosco e descrito como TiP. A Equação 2 ilustra a reação química proposta.



Onde R é grupo isopropila.

#### 3.3 MODIFICAÇÃO DO TITÂNIO FOSFATADO COM OS CORANTES FELOTIAZINICOS.

Adicionou-se 1,0 g de TiP em um béquer contendo 25 ml de água deionizada, em seguida adicionou-se 25 mg de corante. A mistura foi mantida sob agitação durante 2h à temperatura ambiente. Em seguida a fase sólida é separada através de filtração a vácuo em funil de placa sinterizada.

O composto foi lavado exaustivamente com água deionizada e depois com etanol. O material obtido foi seco a 70 °C e estocado ao abrigo da luz. Por questão

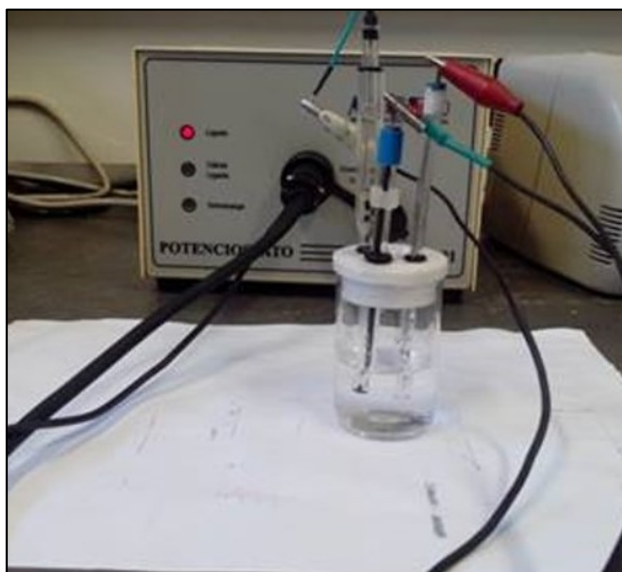
de brevidade os materiais modificados serão descritos por TiPAO, TiPAM, TiPAA respectivamente para os corantes Azul de orto toluidina, azul de metileno e azure A.

### 3.4 ESTUDOS DO COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO.

As medidas voltamétricas foram realizadas utilizando um sistema eletroquímico com um Potenciostato, Mod./MQPG01 da Microquímica como ilustrado na Figura 12.

Empregou-se nas análises eletroquímicas uma célula de três eletrodos (eletrodo de referência Ag/AgCl(sat), eletrodo auxiliar de platina e o eletrodo de pasta de grafite modificado como eletrodo de trabalho).

**Figura 12** - Sistema eletroquímico utilizado nas medições.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

#### **3.4.1 Preparo das Pastas de grafite e modificação do eletrodo de pasta de grafite.**

Para a pasta de grafite modificada utilizou-se 40% dos compósitos obtidos e 60% de grafite. A mistura do grafite com o material foi macerada em um almofariz, colocada em um vidro de relógio e em seguida adicionou-se duas gotas de óleo mineral Nujol, formando uma pasta homogênea, que foi imediatamente inserida na cavidade inferior presente no eletrodo de pasta de grafite.

### **3.4.2 Preparação do eletrólito de suporte.**

Como eletrólito de suporte foi utilizada a solução tampão Britton- Robinson (BR), preparada conforme descrito a abaixo.

Em um balão volumétrico de 0,5 L foi adicionou-se aproximadamente 0,1 L de água deionizada, em seguida 11,44 ml de ácido acético, 11,63 ml de ácido ortofosfórico e 12,36 g de ácido bórico respectivamente completamdo- se o volume até 0,5 L com água deionizada. Essa solução foi agitada vigorosamente e ficou em repouso por 24 horas. Os pHs desejados foram ajustados com HCl e NaOH (REZENDE, 2001).

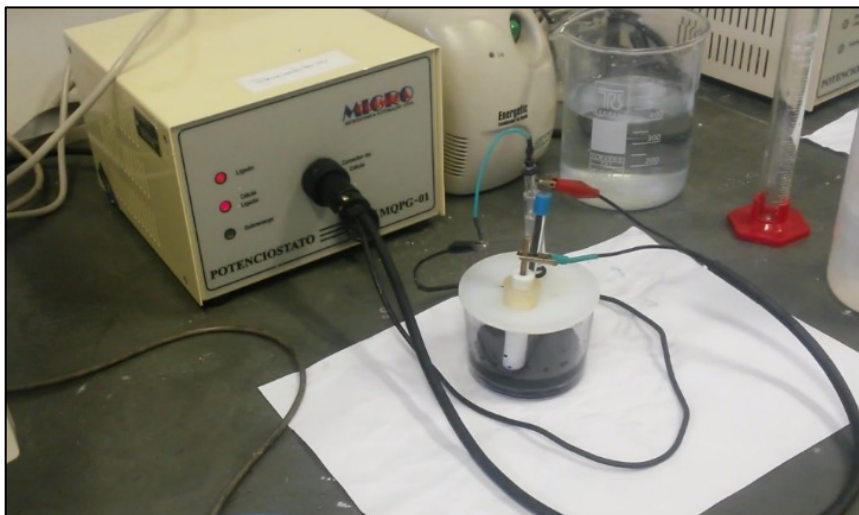
### **3.4.3 Estudos sobre a influência da concentração hidrogênica e da velocidade de varredura**

O estudo do efeito da concentração hidrogênica no comportamento voltamétrico dos compósitos utilizados foi feito em diferentes concentrações de pH (2,0 a 8,0), empregando como eletrólito de suporte a solução Britton- Robinson ( $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ). O pH foi ajustado com NaOH  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$  empregando- se um pHmetro acoplado a um eletrodo combinado de vidro, previamente calibrado com tampões pH 4,0 e 6,0. Para otimização do sistema, estudos sobre os efeitos da variação da velocidade de varredura ( $50 - 500 \text{ mVs}^{-1}$ ) foram realizados, a fim de determinar a melhor velocidade a ser utilizada.

### **3.4.4 Modificação do eletrodo de carbono vítreo com os corantes fenotiazínicos.**

Para a formação do filme polimérico o eletrodo de carbono vítreo foi polido com alumina. Em seguida imerso em solução de  $5 \times 10^{-1} \text{ Mol L}^{-1}$  de cada corante utilizando um sistema eletroquímico conforme ilustrado na Figura 13.

**Figura 13** - Sistema eletroquímico utilizado nas medições e eletrodo de carbono vítreo imerso em solução contendo o corante fenotiazínico, neste caso o azul de metileno.



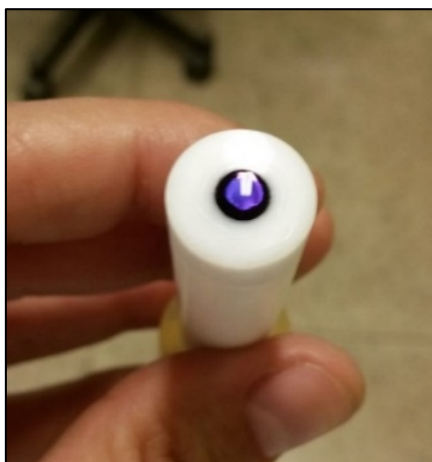
Fonte: Elaboração do próprio autor.

No método de ciclagens contínuas aplica-se uma variação de potencial em um sistema eletroquímico, com uma velocidade de varredura já conhecida, ou previamente estudada, com um número de ciclos de acordo com a necessidade de formação do filme. No estudo realizado utilizou-se uma variação de potencial de -0,6 V a 1,3 V com velocidade de varredura de  $50 \text{ mVs}^{-1}$  e foram necessários 130 ciclos aproximadamente para cada material.

Após a formação do filme como ilustra a Figura 14, o eletrodo de carbono vítreo foi lavado com água deionizada e armazenado em um béquer de 50 ml contendo aproximadamente 25 ml de solução tampão BR (pH 2).

Após o uso do eletrodo modificado o mesmo foi submetido a limpeza com alumina ( $0,3 \mu\text{m}$ ) e enxaguado exaustivamente com água deionizada e colocado em ultrassom na presença de álcool etílico durante 30 minutos.

**Figura 14** - Formação do filme na superfície do eletrodo de carbono vítreo, neste caso para o filme azul de metileno.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

### 3.6 TÉCNICAS UTILIZADAS

#### 3.6.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Utilizou-se para esta técnica um espectrofotômetro Nicolet 5DXB FT-IR (Nicolet Instruments, Madison, WI). Aproximadamente 150 mg de KBr (cristalino, grau espectroscópico, da International Crystal Laboratories) que foram macerados em um almofariz com pistilo de ágata utilizando uma amostra suficiente para compor 2,0% (m/m) da mistura. Um mínimo de 64 “varreduras” foi empregado para cada amostra numa resolução de  $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ , em uma faixa de 4000 a  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 3.6.2 Estudo de Reflectância Difusa UV/Vis

A Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis por Reflectância difusa) foi realizada em um espectrofotômetro com guias de ondas de fibra óptica, Guided Wave modelo 260, acoplado a um microcomputador PC- AT 386, o qual apresenta como fonte de radiação uma lâmpada de tungstênio- halogênio e detectores de silício (200 a 1000nm) e de germânio (800 a 2500 nm).

### **3.6.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Energia dispersiva de raio X (EDX).**

Ambas as técnicas foram realizados com o mesmo aparelho onde dentro da coluna de alto vácuo, a MEV e o EDX foram realizados em um Microscópio eletrônico Jeol JTSM –T 330. E somente as amostras para a microscopia eletrônica de varredura foram metalizadas em um metalizador BAL-TEC SCD 050, por 120 s, com uma espessura de aproximadamente 20 a 30 nm.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

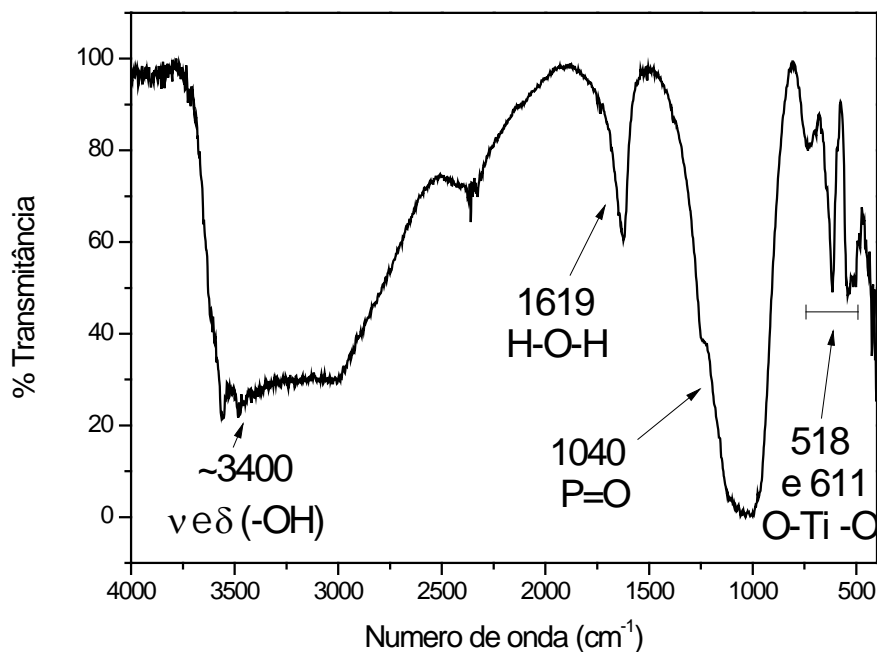
### 4.1 ESTUDOS DE ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

#### 4.1.1 Estudos de espectroscopia na região do infravermelho do TiP.

A Figura 15 ilustra o espectro na região do infravermelho do produto da síntese do isopropóxido de titânio com ácido fosfórico (TiP). Através deste espectro foi possível observar uma banda larga na região de 3012 a 3553  $\text{cm}^{-1}$ , característica da vibração de estiramento simétrico do grupo  $\text{U}_s \text{OH}$ , uma banda estreita em 1619  $\text{cm}^{-1}$  correspondente a deformação angular dos grupos OH da água. Uma outra banda estreita na região de 1040  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída a presença de estiramento  $\text{U}_{(\text{P}=\text{O})}$ . As bandas apresentadas na região de 400 a 600  $\text{cm}^{-1}$  com valores em 518  $\text{cm}^{-1}$  e 611  $\text{cm}^{-1}$  correspondem a ligações  $\text{O-Ti-O}$  (THAKKAR et al., 2009).

Os resultados dos espectros vibracionais estão em concordância com aquelas descritas na literatura (THAKKAR et al. 2009).

**Figura 15** - Espectro na região do infravermelho do TiP.

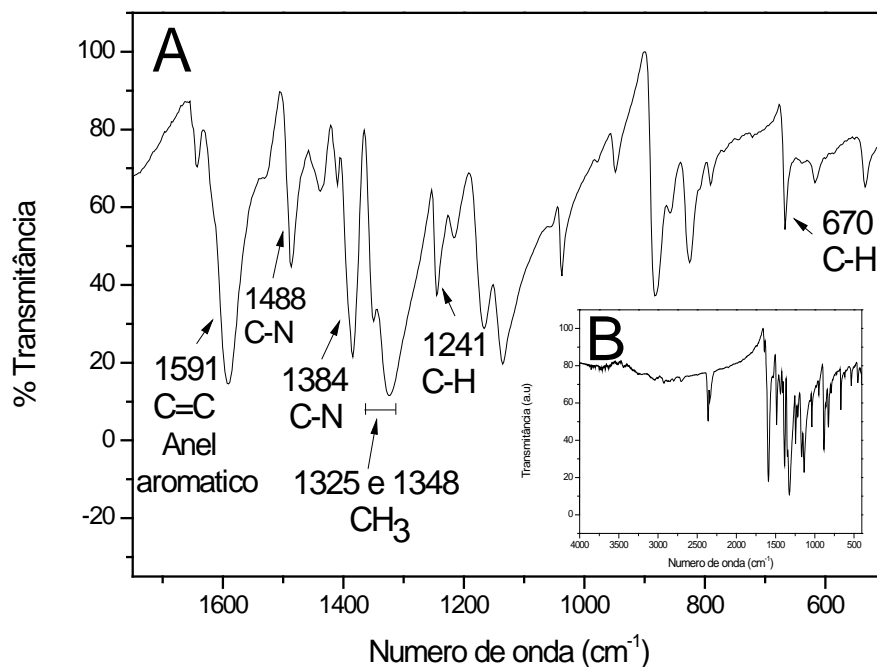


Fonte: Elaboração do próprio autor.

#### 4.1.2 Estudos de espectroscopia na região do infravermelho dos Corantes fenotiazínicos.

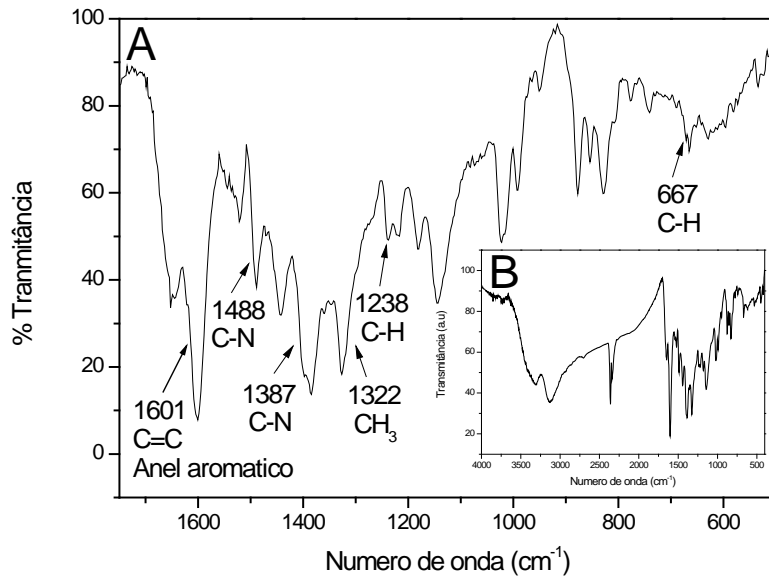
As Figuras 16 (A) e (B), 17 (A) e (B) e 18 (A) e (B) ilustram os espectros na região do infravermelho dos corantes: azul de metileno, azul de orto toluidina e azure A respectivamente, onde em (A) de ambos representa um zoom do intervalo de 1750 a 500  $\text{cm}^{-1}$  para melhor observação das bandas características dos corantes. Os espectros apresentam vários picos na região de 664 a 1241  $\text{cm}^{-1}$ , que foram atribuídas as vibrações das ligações C-H. Picos em 1384 a 1488  $\text{cm}^{-1}$  correspondem as vibrações C-N. As vibrações do grupo  $\text{CH}_3$  foram encontradas nas regiões de 1322 a 1348  $\text{cm}^{-1}$ . Os picos relacionados as vibrações do anel aromático estão localizados entre 1591 a 1661  $\text{cm}^{-1}$  estando bem pronunciados. Ambas as vibrações encontradas estão em concordância com aquelas descritas na literatura sobre os corantes fenotiazínicos (XIONG L., et al., 2010).

**Figura 16** - Espectro na região do infravermelho do corante azul de metileno. Em (A) com número de onda restringido de 1750 a 500  $\text{cm}^{-1}$  e (B) com número de onda de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .



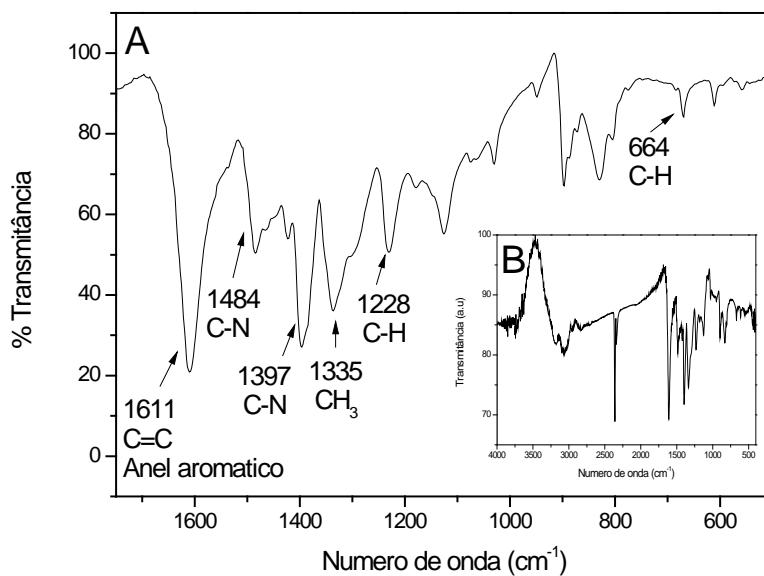
Fonte: Elaboração do próprio autor.

**Figura 17** - Espectro na região do infravermelho do corante azul de orto toluidina. Em (A) com número de onda restringido de 1750 a 500  $\text{cm}^{-1}$  e (B) com número de onda de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Elaboração do próprio autor.

**Figura 18** - Espectro na região do infravermelho do corante azure A. Em (A) com número de onda restringido de 1750 a 500  $\text{cm}^{-1}$  e (B) com número de onda de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

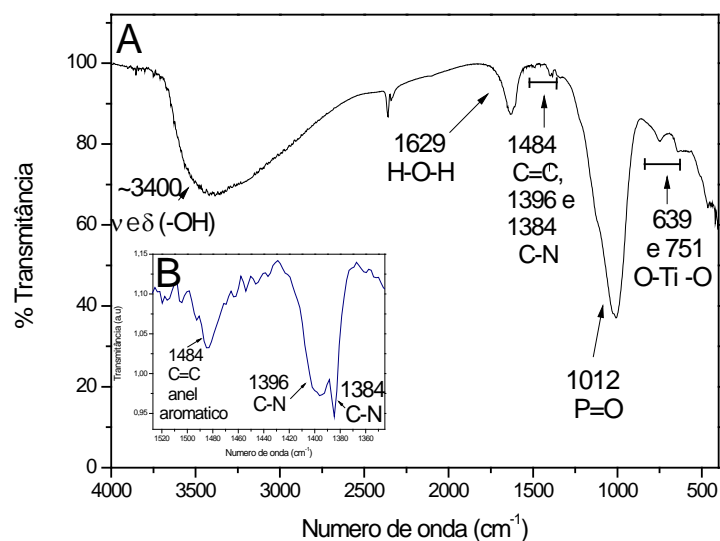


Fonte: Elaboração do próprio autor.

#### 4.1.3 Estudos de espectroscopia na região do infravermelho dos compósitos: TiPAM, TiPAO e TiPAA.

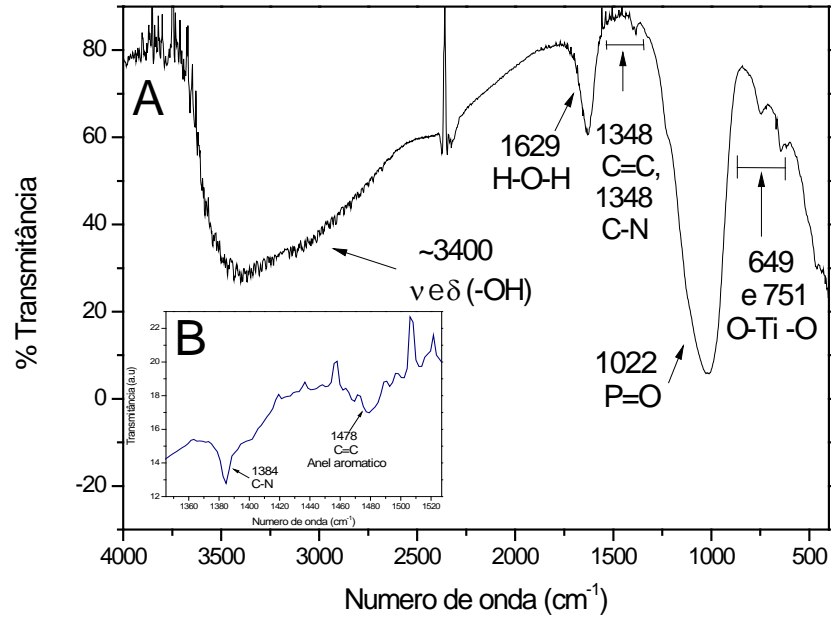
Os estudos de espectroscopia na região do infravermelho do TiPAM, TiPAO e TiPAA ilustrados na Figura 19, 20 e 21 respectivamente, comparada com os precursores (TiP e com os corantes fenotiazínicos) utilizados, Figuras 16,17 e 18 respectivamente, foi possível observar absorções características do TiP, na região de 3000 a 3400  $\text{cm}^{-1}$ , característica da vibração do estiramento simétrico do grupo  $\text{U}_s \text{OH}$ , uma banda média e estreita em 1629  $\text{cm}^{-1}$  correspondente a deformação angular dos grupos OH da água e outra banda larga na região de 1012 a 1022  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento  $\text{U}_{(P=O)}$ . As bandas que ocorrem na região de 621 a 751  $\text{cm}^{-1}$  correspondem a ligações O-Ti-O (THAKKAR; CHUDASAMA, 2009). Foi possível observar através destes estudos o aparecimento de novos picos, na região de 1478 a 1484  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídos aos anéis aromáticos presentes na estrutura do corante azul de metileno (SMITH, 1999) e vibrações nas regiões de 1384 a 1396  $\text{cm}^{-1}$  equivalentes as ligações C-N (Figura 17 (B)). Isso torna evidente que o corante azul de metileno se ligou quimicamente ao TiP provavelmente por interações eletrostáticas (PIPI, 2010).

**Figura 19:** Espectro na região do infravermelho (A) TiPAM e (B) TiPAM com comprimento de onda restringido de 1527 a 1345  $\text{cm}^{-1}$ .



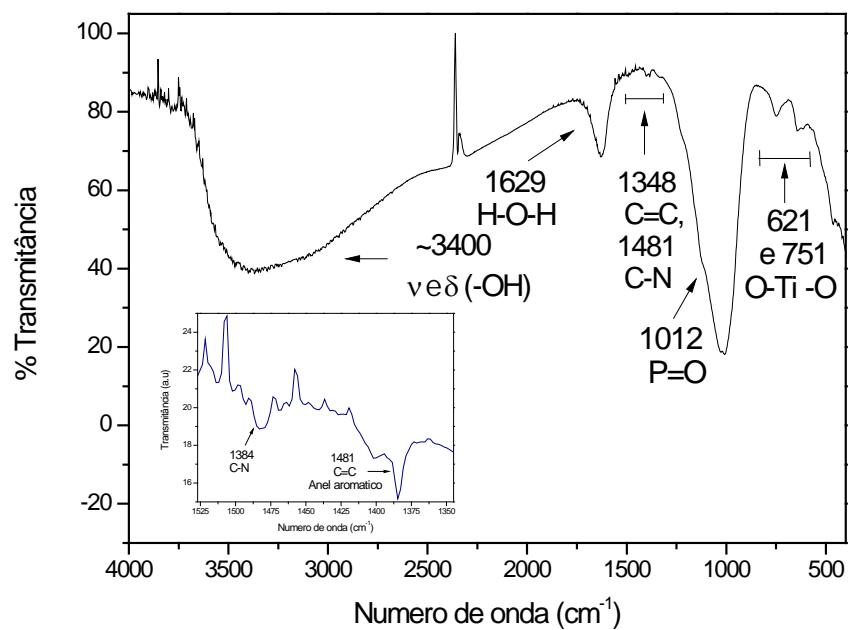
Fonte: Elaboração do próprio autor.

**Figura 20** - Espectro na região do infravermelho (A) TiPAO e (B) TiPAO com comprimento de onda restringido de 1527 a 1345  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Elaboração do próprio autor.

**Figura 21** - Espectro na região do infravermelho (A) TiPAA e (B) TiPAA com comprimento de onda restringido de 1527 a 1345  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Elaboração do próprio autor.

## 4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

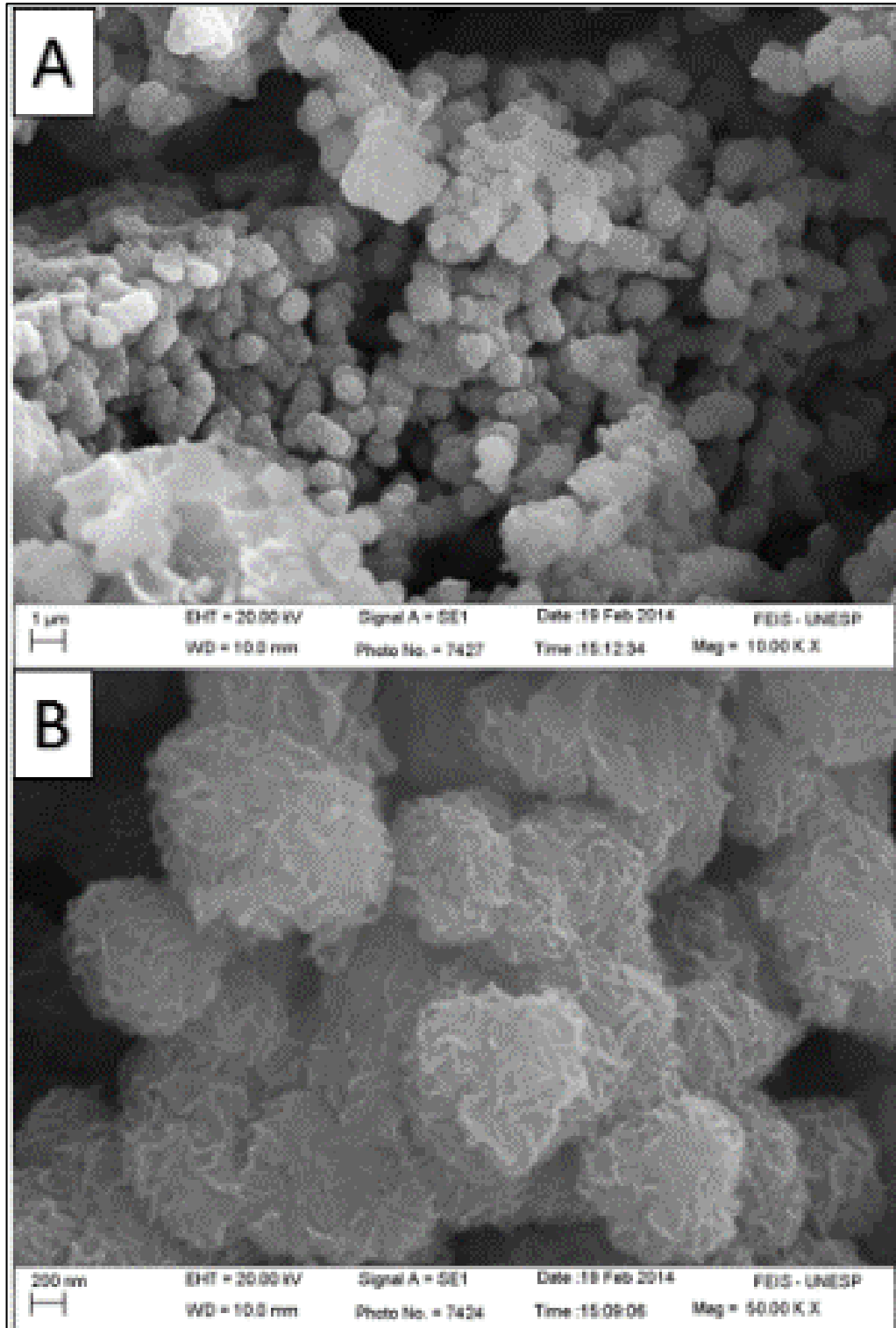
Por microscopia eletrônica de varredura (MEV) identificou-se nanopartículas esféricas perfeitamente dispersas, com tamanho médio aproximado de 250 nm para o TiP, Figura 22, foi possível observar em (B) estrias bem organizadas na superfície do material.

A Figura 23 ilustra a microscopia eletrônica dos corantes fenotiazínicos: azul de metileno, azul de orto toluidina e azure A respectivamente. Em (A) é possível observar partículas cúbicas dispersas, com tamanho médio de 160 nm. Em (B) as partículas possuem formas irregulares e se encontram dispersas de forma irregular no espaço, com tamanho médio de 185 nm. A microscopia eletrônica de varredura apresentada em (C) da Figura 23, possui forma irregular, e aglomerados, com tamanho médio de 176 nm.

A Figura 24 ilustra as microscopias dos compósitos obtidos: TiPAM, TiPAO e TiPAA respectivamente. Na Figura 24 (A) revelou aglomerados de nanopartículas esféricas e superfície irregular, com tamanho de partícula aproximado de 230 nm. Em (B) observou-se aglomerados de forma irregular com 530 nm dispersos por todo o espaço e em (C) é possível observar aglomerados de partículas irregulares com tamanho médio de 752 nm.

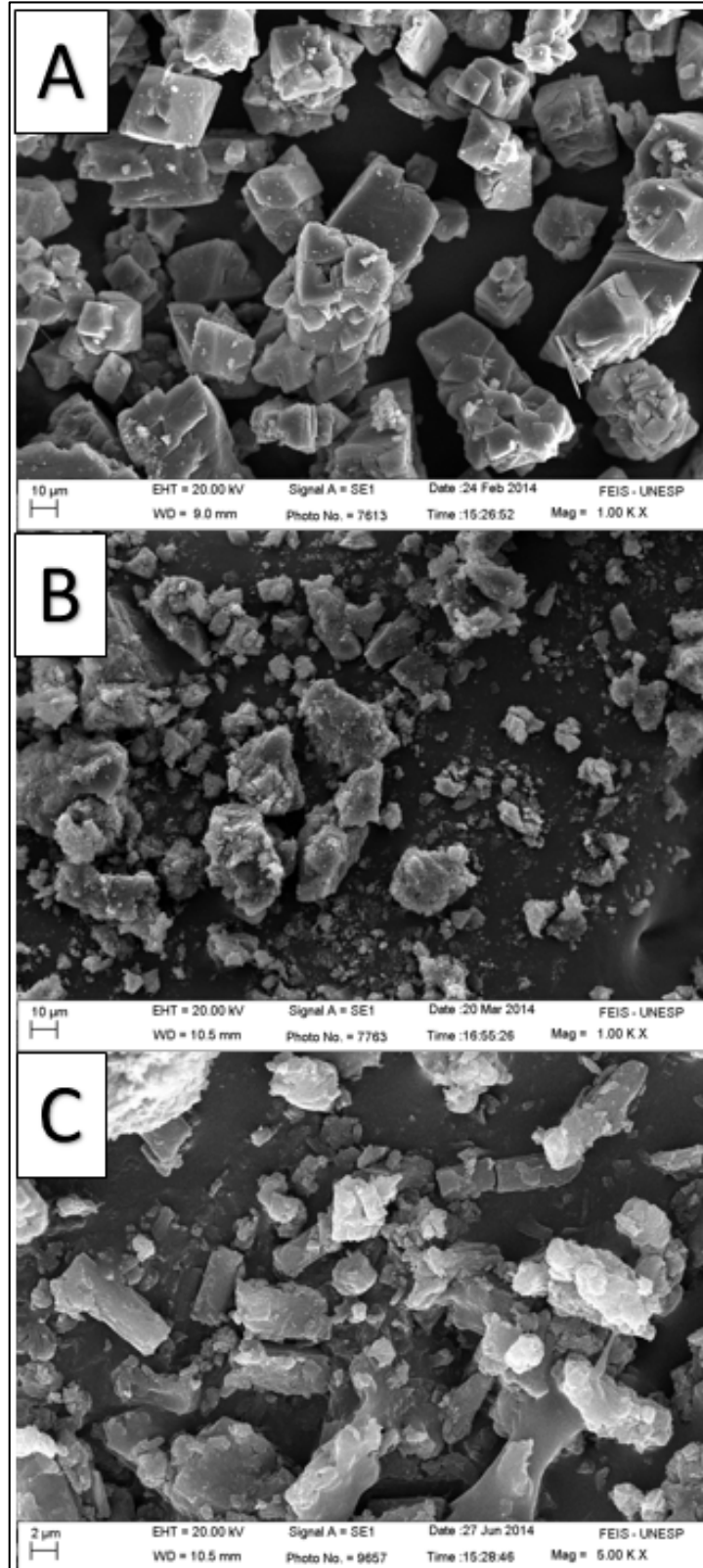
A partir desta técnica foi possível concluir que o produto da síntese da modificação do TiP com os corantes fenotiazínicos resultou em nanopartículas, aglomeradas de forma irregular por todo o espaço, como ilustra a Figura 24 (A, B e C) possuindo uma elevada área superficial. Isto tem sua importância devido ao fato de suas propriedades físicas (magnéticas, eletrônicas, ópticas, térmicas, mecânicas e catalíticas) serem também dependentes da sua área superficial. Outra grande vantagem destes materiais, é o grande número relativo de átomos superficiais, que possibilita a interação do nanomaterial com o meio que o cerca, pois são os átomos presentes na sua superfície que estarão envolvidos, características importantes no desenvolvimento de novos sensores eletroquímicos (FERNANDES, 2013).

**Figura 22** - Microscopia eletrônica de varredura do TiP (A) com aumento de 10.000 vezes e (B) com aumento de 50.000 vezes.



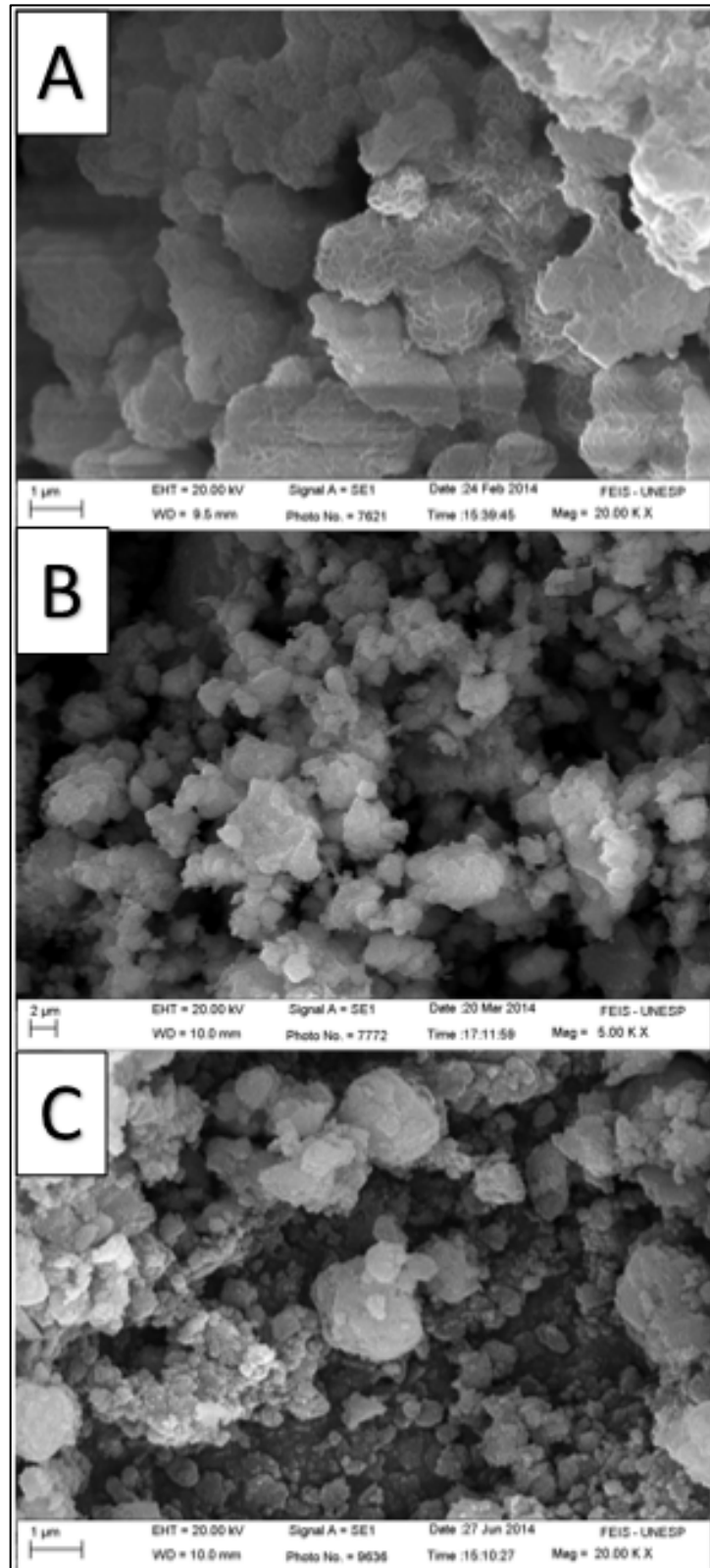
Fonte: Elaboração do próprio autor.

**Figura 23** - Microscopia eletrônica de varredura dos corantes fenotiazínicos: (A) Azul de metileno com aumento de 1.000 vezes (B) Azul de orto toluidina com aumento de 1.000 vezes e (C) Azure A com aumento de 5.000 vezes.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

**Figura 24** - Microscopia eletrônica de varredura dos compósitos: (A) TiPAM com aumento de 20.000 vezes (B) TiPAO com aumento de 5.000 vezes (C) TiPAA com aumento de 20.000 vezes.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

### 4.3 ESTUDOS SOBRE O COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DO TiPAM

#### 4.3.1 Estudo voltamétrico do TiPAM

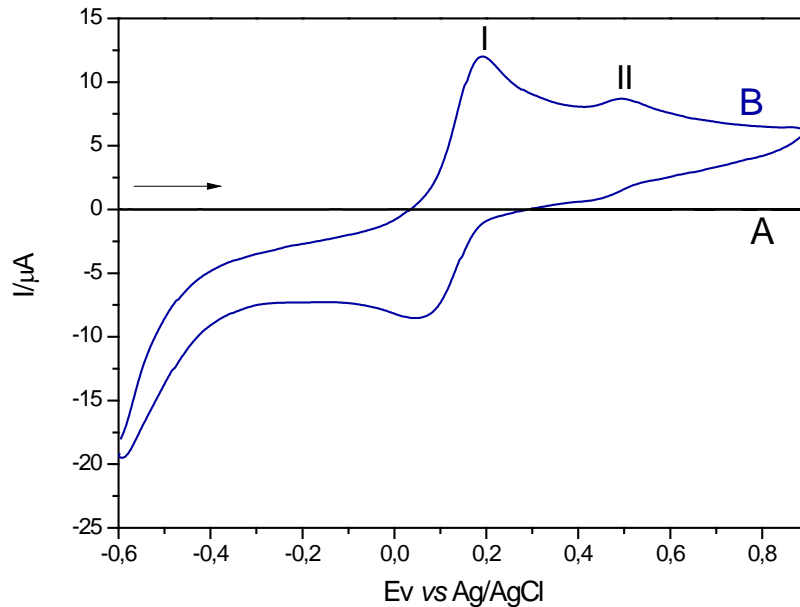
O material TiPAM foi estudado empregando a técnica de voltametria cíclica. A Figura 25 ilustra o voltamograma cíclico obtido através do eletrodo de trabalho contendo TiPAM e grafite na proporção de 40% (m/m), exibindo dois pares redox bem definidos, processos I e II, com potenciais médios de  $E_{(I)}^{\circ'}=0,109V$  e  $E_{(II)}^{\circ'}=0,463V$ , atribuído ao processo de eletropolimerização.

O processo de eletropolimerização envolve a oxidação de um monômero dissolvido em um eletrólito adequado por aplicação de um potencial de oxidação do monômero para formar espécies cátion-radical. A partir de reações de acoplamento são formados os oligômeros. Devido à natureza oxidativa da eletropolimerização, o polímero depositado está na forma oxidada e as cargas positivas ao longo do esqueleto estrutural do polímero são compensadas pelos ânions do eletrólito de suporte (MARINHO, 2010).

Karyakin et al. (1993) também descreveu a presença de dois pares redox, em seus estudos sobre eletropolimerização do azul de metileno em carbono vítreo. Eles descreveram que um tipo de conjugação do monômero pode estar presente no polímero formado pelo corante azul de metileno. Eles também atribuíram o par redox mais negativo, que corresponde ao par redox I, neste estudo, ao monômero eletroativo.

O  $E^{\circ'}$  encontrado para o eletrodo modificado com TiPAM está em concordância com aquele encontrado na literatura (PIPI, 2010).

**Figura 25** - Comportamento voltamétrico do TiPAM, (A) Pasta de grafite; (B) Pasta de grafite modificada com TiPAM (Tampão BR, pH=2,0,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

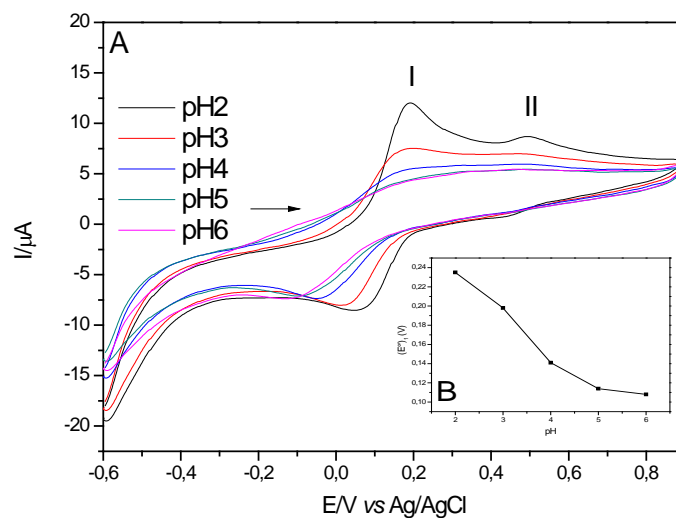
#### 4.3.2 Estudo com diferentes concentrações hidrogeniônicas para o TiPAM.

A Figura 26 (A) ilustra o voltamograma cíclico do TiPAM em presença de diferentes concentrações hidrogênionica, onde os valores de pH variaram de 2,0 a 6,0. Observou-se através deste voltamograma que com o aumento do pH, o par redox referente ao pico I se deslocam levemente para potenciais mais negativos e os picos vão se tornando menos pronunciados. Para  $\text{pH} > 4,0$ , os processos redox dos dois pares são afetados, bloqueando a resposta eletroquímica, pois a eletropolimerização de compostos do grupo das azinas ocorre geralmente por oxidação do monômero em meio ácido (KARYAKIN et al., 1993).

No gráfico inserido (B) onde se tem o potencial médio da pasta de grafite modificada com TiPAM em função do pH para o pico I, é possível observar que com o aumento da concentração hidrogênionica ocorre um aumento do potencial médio de 0,032V por década de concentração de  $\text{H}^+$ , na faixa de pH 2,0 a 5,0, onde os voltamogramas estão bem definidos.

Neste caso pode-se afirmar que a concentração hidrogênionica afeta diretamente no processo eletroquímico.

**Figura 26** - (A) Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com TiPAM em diferentes concentrações hidrogeniônicas (Tampão BR,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ) e (B) gráfico inserido:  $E^{\circ'}$  vs pH para o par redox I.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Tabela 2 lista os principais parâmetros eletroquímicos nos estudos sobre a influência da concentração hidrogênionica, determinou-se que o melhor pH a ser utilizado é o pH 2, pois além de possuir a melhor resposta voltamétrica possui os melhores parâmetros, como por exemplo a razão  $I_{pa}/I_{pc}$  aproximadamente 1.

**TABELA 2** - Parâmetros eletroquímicos do estudo de pH para TiPAM, para o processo I.

pH	$[I_{pa}/I_{pc}]$	$(E^{\circ'})_1$ (V)	$\Delta E_p$ (V) $[E_{pa}-E_{pc}]$
2	1,07	0,235	0,226
3	0,90	0,198	0,220
4	0,58	0,141	0,188
5	0,39	0,114	0,187
6	0,33	0,108	0,144

Fonte: Elaboração do próprio autor.

### 4.3.3 Influência das velocidades de varredura para o TiPAM.

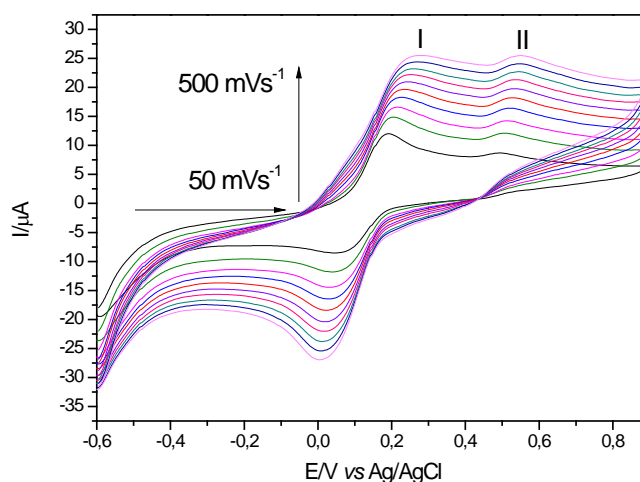
A Figura 27 ilustra o voltamograma cíclico da pasta do eletrodo de grafite modificado com TiPAM (40%) em diferentes velocidades de varredura (50 a 500 mV/s). O comportamento eletroquímico do eletrodo de pasta de grafite contendo TiPAM foi estudado por voltametria cíclica na escala de potencial de -0,6 a 0,9 V empregando como eletrólito suporte a solução tampão Britton- Robson (pH 2).

Conforme ilustra a Figura supracitada, com o aumento da velocidade de varredura, ocorre um aumento da intensidade de corrente anódica e catódica do pico I e II e através desses estudos verificou-se que os valores  $\Delta E$  aumentou cerca de 100 mV para um aumento de 10 vezes a velocidade.

A Figura 28 ilustra através do gráfico a dependência linear observada entre a intensidade de corrente do pico anódico/catódico e a raiz quadrada da velocidade de varredura para o TiPAM, caracterizando um processo difusional (BARD, 1980).

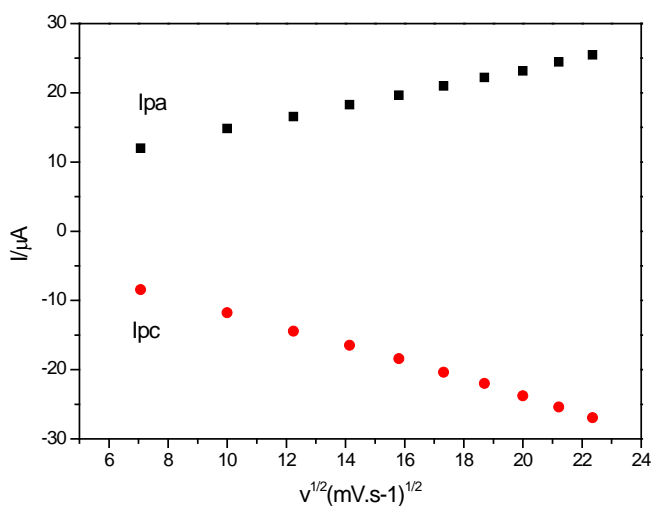
De acordo com o comportamento voltamétrico do TiPAM, pode-se considerar que o processo redox I é quase-reversível, uma característica comum que pode ser observada nos sistemas quasi-reversíveis é a separação crescente entre  $E_{pa}$  e  $E_{pc}$  à medida que ocorre o aumento da velocidade de varredura, ou seja, o valor de  $\Delta E_p$  varia com o aumento da velocidade (BALDWIN, 1984; SOUZA, 2011).

**Figura 27** - Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com TiPAM em diferentes velocidades de varredura: 50- 500 mVs<sup>-1</sup>, (Tampão BR, pH 2,0).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

**Figura 28** - Dependência da intensidade de corrente do processo I (anódico e catódico) com a raiz quadrada da velocidade de varredura.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Tabela 3 lista os principais parâmetros eletroquímicos do TiPAM em diferentes velocidades de varredura.

**TABELA 3** - Parâmetros eletroquímicos da TiPAM em diferentes velocidades de varredura para o processo I.

<b>Velocidade (<math>mVs^{-1}</math>)</b>	<b><math>[I_{pa}/I_{pc}]</math></b>	<b><math>(E^{o'})_1 (V)</math></b>	<b><math>\Delta E_p (V)</math> <math>[E_{pa}-E_{pc}]</math></b>
<b>50</b>	1,07	0,109	0,144
<b>100</b>	1,16	0,122	0,155
<b>150</b>	1,08	0,126	0,178
<b>200</b>	0,92	0,127	0,202
<b>250</b>	1,00	0,128	0,206
<b>300</b>	0,81	0,132	0,214
<b>350</b>	0,76	0,136	0,216
<b>400</b>	0,83	0,146	0,228
<b>450</b>	0,77	0,155	0,245
<b>500</b>	0,73	0,160	0,247

Fonte: Elaboração do próprio autor.

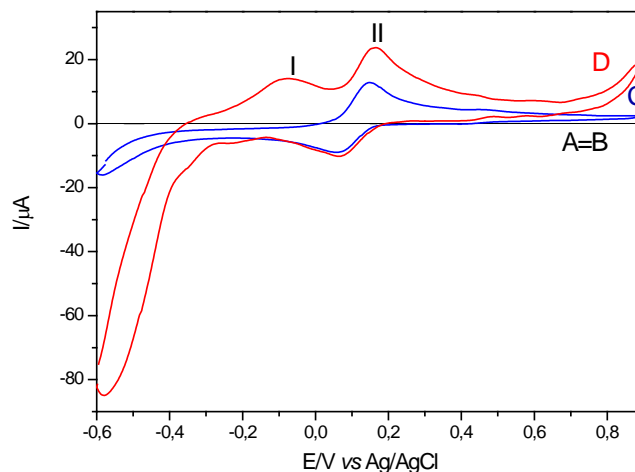
Através da análise da tabela anterior e do voltamograma cíclico da Figura 27, concluímos que a melhor velocidade a ser utilizada nos testes posteriores foi de 50  $\text{mVs}^{-1}$ .

Baseando-se nos estudos supracitados concluiu-se que o sistema otimizado para os estudos posteriores de determinação electrocatalítica foi: Tampão BR, pH 2 e  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ .

#### 4.3.4 Eletrooxidação catalítica do Sulfito.

A eletrooxidação catalítica do sulfito foi investigada empregando como eletrólito suporte a solução tampão BR, pH 2,0 a uma velocidade de varredura de 50  $\text{mVs}^{-1}$ . Os voltamogramas cíclicos obtidos foram ilustrados na Figura 29, onde é possível observar o eletrodo de pasta de grafite não modificado, na ausência de sulfito (curva A) e na presença de  $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de sulfito (curva B) e os voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAM na ausência (curva C) e na presença de  $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (curva D). Foi possível observar através dos voltamogramas cíclicos uma electrocatálise para o pico II.

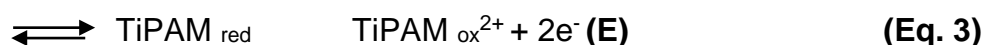
**Figura 29** - Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite na presença de  $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de sulfito, (C) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAM e (D) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAM na presença de  $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de sulfito, (Tampão BR, pH 2,0,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ).



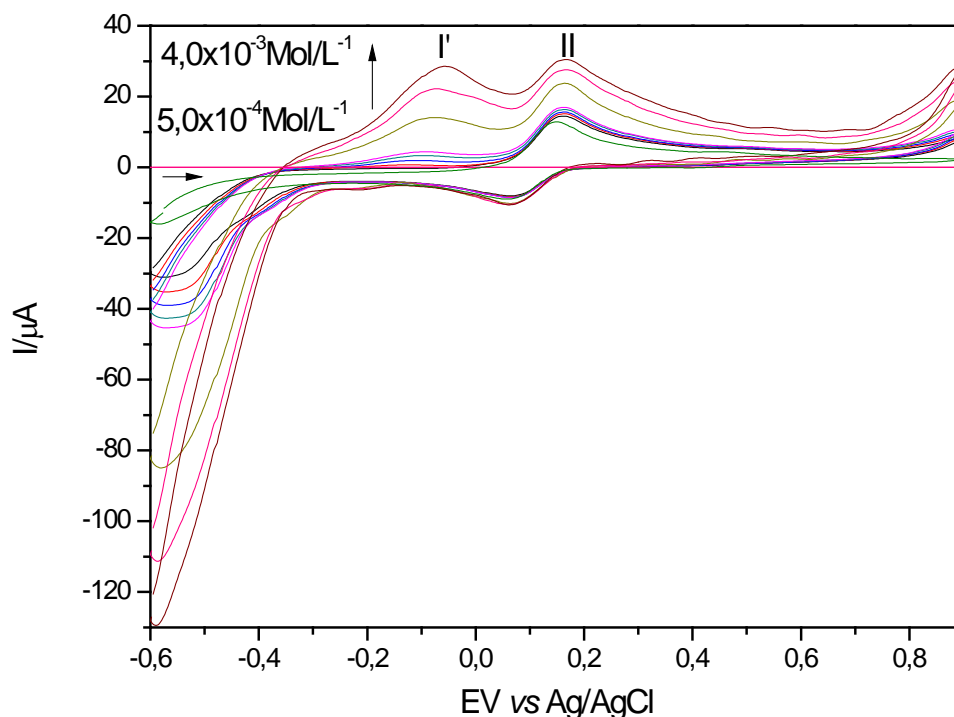
Fonte: Elaboração do próprio autor.

A partir das adições de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de sulfito ocorreu um aumento na intensidade da corrente anódica do pico I e II (curva d) e este aumento é proporcional ao aumento da concentração do analito em questão, conforme ilustra a Figura 30, para adições de diferentes alíquotas do analito. Interessantemente com adições das alíquotas de sulfito um novo processo redox foi observado, provavelmente devido a uma maior interação do ânion ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) com o cátion gerado.

O processo eletrooxidação catalítica sugerido está descrito seguindo duas etapas: uma etapa eletroquímica (E) e outra química (Q) representadas pelas Equações 3 e 4 respectivamente:



**Figura 30** - Voltamogramas cíclicos das adições de diversas alíquotas do sulfito empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAM (Tampão BR pH 2,0,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ).

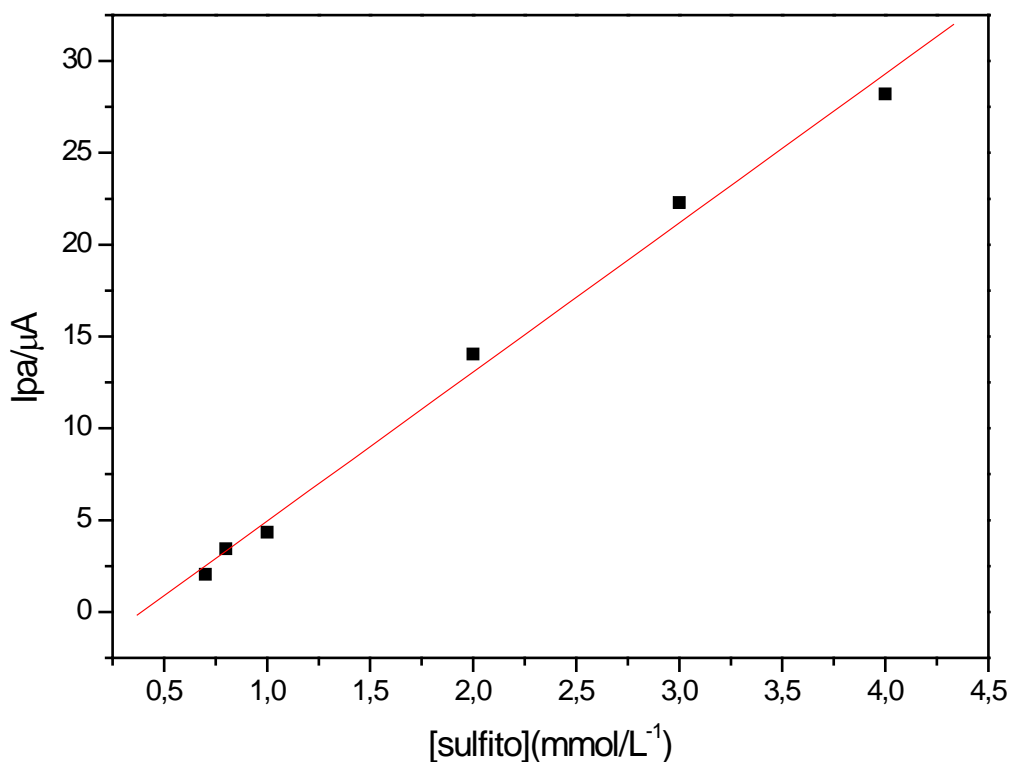


Fonte: Elaboração do próprio autor.

Observou-se que a medida em que se adiciona íons de  $\text{SO}_3^{2-}$  conforme observado na Figura 30, o par redox (II) desaparece, dando lugar a outro processo irreversível em 0,052V.

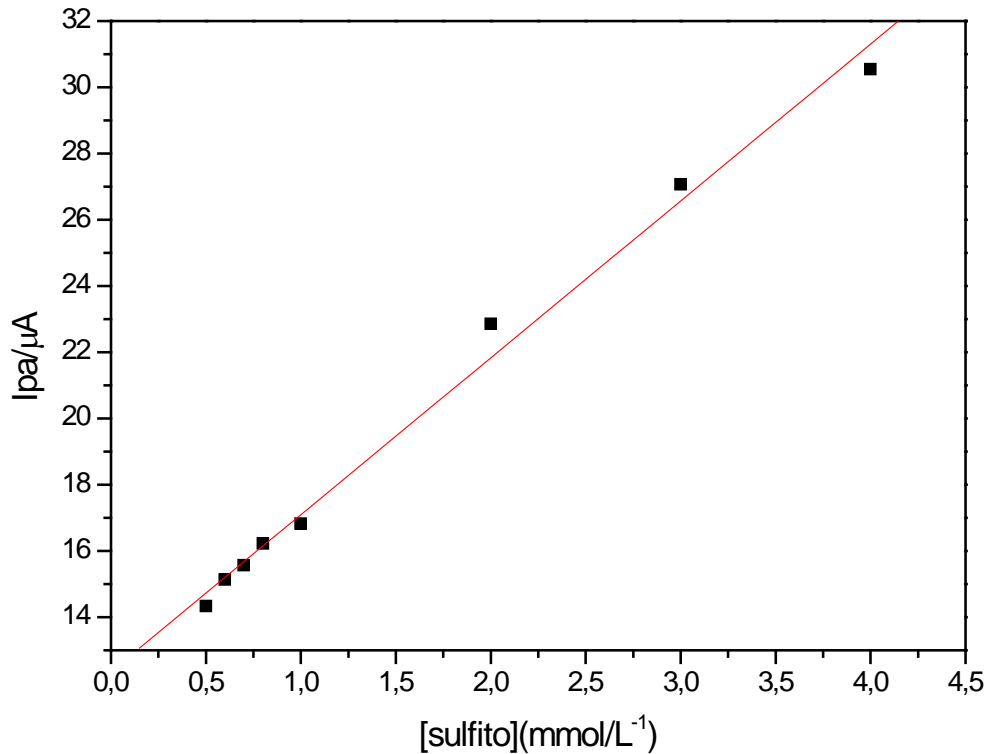
A Figura 31 e 32 ilustra a curva analítica da corrente anódica dos processos I e II respectivamente em função da concentração de Sulfito para o eletrodo de pasta de grafite modificado com o TiPAM apresentando uma resposta linear de  $5,0 \times 10^{-4}$  a  $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  com equação correspondente  $Y(\mu\text{A})=3,16+8118,41 [\text{sulfito}]$  para o pico I e  $Y(\mu\text{A})=12,35+4737,43 [\text{sulfito}]$  para o pico II, um coeficiente de correlação de  $R^2= 0,997$  para o pico I e  $R^2=0,996$  para o pico II, limite de detecção de  $3,67 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  para o pico I e  $3,77 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  para o pico II com desvio padrão  $\pm 2\%$  para o processo redox II e  $\pm 3\%$  para o processo I, sensibilidade amperométrica de 8,18  $\text{mA/mol L}^{-1}$  para o pico I e 4,74  $\text{mA/mol L}^{-1}$  para o pico II.

**Figura 31** - Curva analítica do pico anódico para determinação do sulfito empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAM para o pico I (Tampão BR, pH 2,0,  $v= 50 \text{ mVs}^{-1}$ ).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

**Figura 32** - Curva analítica do pico anódico para determinação do sulfito empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAM para o pico II (BR, pH 2,0,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

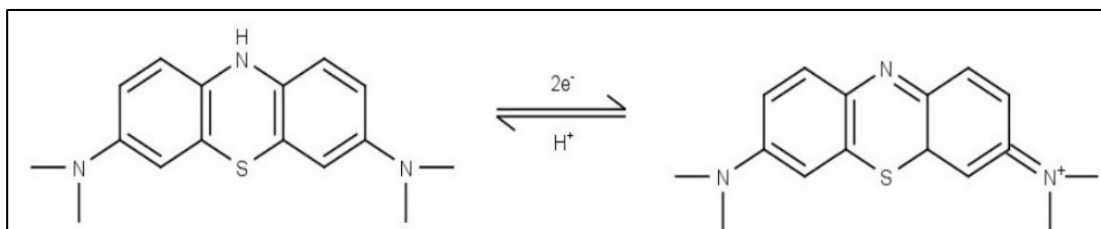
#### 4.4 ESTUDOS SOBRE O COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DO FILME DE AZUL DE METILENO NA SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE CARBONO VÍTREO.

##### 4.4.1 Estudo voltamétrico do filme azul de metileno (FAM)

No processo de eletropolimerização para a formação da superfície do eletrodo de carbono vítreo, observou-se em aproximadamente 1,1 V um pico irreversível (pico II), conforme descrito na literatura a reação de polimerização se inicia com a adsorção do monômero do AM na superfície do eletrodo de carbono vítreo, com a formação de espécies radicais catiônicas com potenciais altamente positivos em torno de 1,0 V. Portanto, na eletropolimerização do AM deve-se considerar o valor de potencial necessário para ocorrer a formação de espécies eletroativas. A reação

de eletro-oxidação do monômero ocorre com a transferência de dois elétrons e um próton conforme representado na Figura 33 (BARSAN et al. 2008).

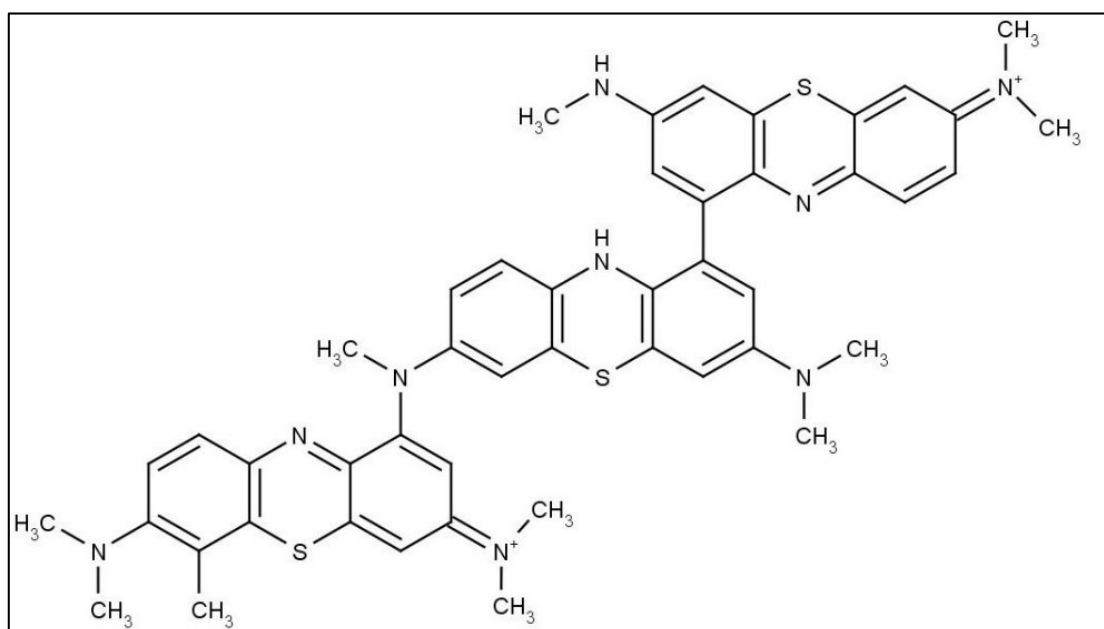
**Figura 33 -** Reação de eletro-oxidação do MB.



Fonte: Karyakin et al. (1993)

De acordo com Karyakin e colaboradores o mecanismo proposto para a formação do polímero azul de metileno (PAM) por eletropolimerização ocorre a partir da ligação entre as unidades monoméricas do MB tanto por ligação anel-anel quanto por pontes de grupo amino após ocorrer dimetilação. A partir desse estudo propuseram uma estrutura hipotética de PAM que está ilustrada da Figura 34.

**Figura 34 -** Estrutura Hipotética do PMB.



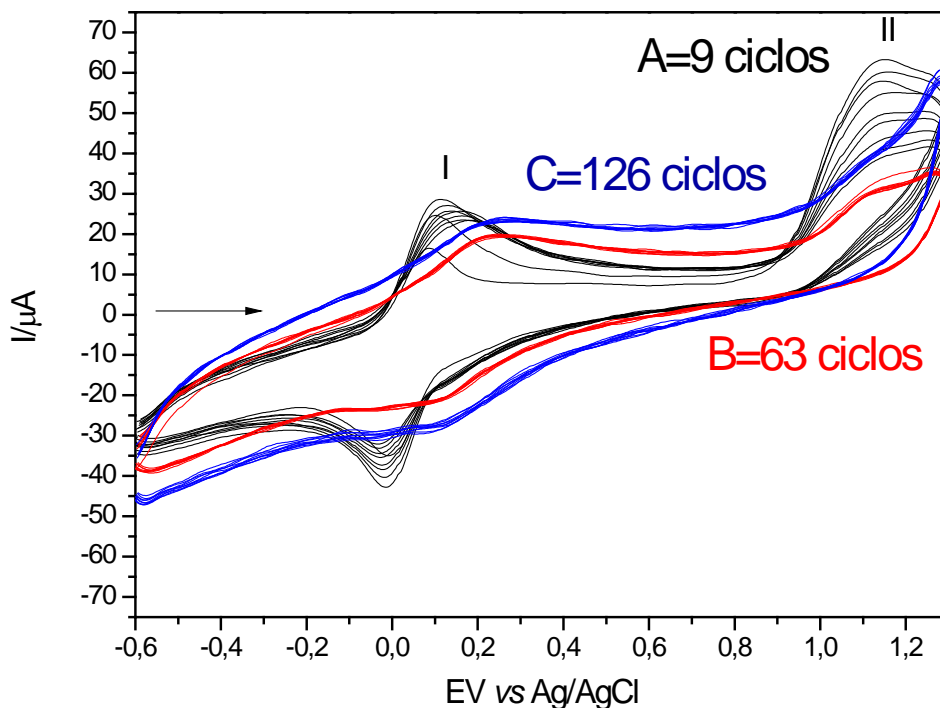
Fonte: Karyakin et al. (1993)

Com as ciclagens contínuas observou-se o processo de eletropolimerização acompanhado com um deslocamento do potencial do primeiro processo redox.

Assim sendo, com o aumento das espécies eletroativas na superfície do eletrodo ocorre o deslocamento do processo redox principal I para potenciais mais positivos e o decréscimo da corrente do processo redox II atribuído a diminuição das espécies oxidadas do AM, conforme ilustrado na Figura 35.

Desta forma a formação progressiva do filme polimérico composta pelo AM portanto pode ser monitorada através das sucessivas varreduras de potencial, ou ciclagens contínuas. Porém após o mesmo estar completamente estabilizado (C) após 126 ciclos, o eletrodo de trabalho foi lavado com água destilada e a janela de potencial empregada para as futuras análises foi de -0,6 a 0,9 V.

**Figura 35** - Formação do filme na superfície do eletrodo utilizando potenciais maiores (-0,6 à 1,3), (A) Iniciando a formação do filme com 9 ciclos; (B) Após 63 ciclos e (C) Filme estabilizado com 126 ciclos, (Tampão BR, pH 2,0,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ).



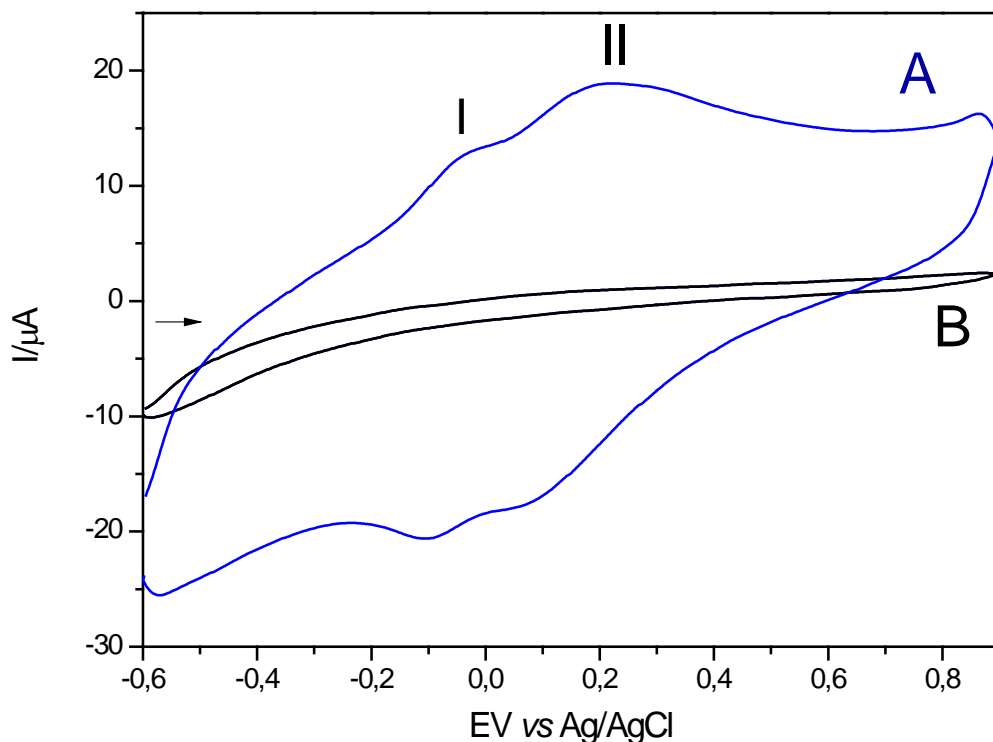
Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Figura 36 ilustra o voltamograma cíclico obtido através da modificação do eletrodo de carbono vítreo com o filme formado pelo corante azul de metileno, observou-se dois pares redox bem definidos, denominados I e II respectivamente,

que podem ser identificados como sendo o primeiro (par redox I) referente ao da oxidação do monômero do AM e o outro referente a formação do polímero (par redox II). Esta diferença no comportamento eletroquímico do monômero em relação ao polímero ocorre em função da substituição do anel aromático, que envolve um sistema com forte atração de elétrons e provoca um deslocamento do potencial redox do polímero para valores positivos (MARINHO, 2010).

Possuem valores de potenciais médio de  $E_{(I)}^{\circ} = -0,069 \text{ V}$  e  $E_{(II)}^{\circ} = 0,169 \text{ V}$  respectivamente para cada um deles, atribuído ao processo de eletropolimerização.

**Figura 36** - Comportamento voltamétrico do filme Azul de metileno, (A) Voltamograma cíclico do eletrodo de carbono vítreo modificado com FAM; (B) Eletrodo de carbono vítreo não modificado (branco), (Tampão BR, pH=3,0,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

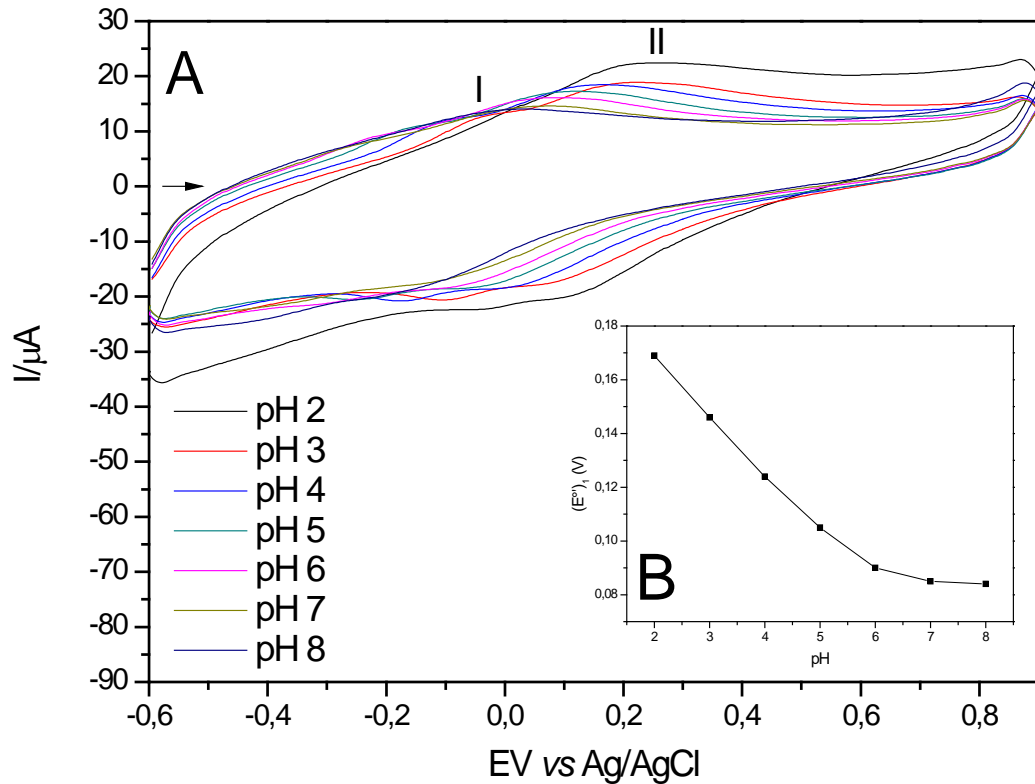
#### **4.4.2 Estudo com diferentes concentrações hidrogeniônicas para o eletrodo de carbono vítreo modificado com o filme azul de metileno.**

A Figura 37 (A) ilustra o voltamograma cíclico do filme em presença de diferentes concentrações hidrogeniônicas, onde os valores de pH variaram de 2,0 a 6,0. Foi possível observar através dos voltamogramas que com o aumento do pH os pares redox I e II se deslocam para potenciais ainda mais negativos e a partir do pH 4,0 o processo redox I praticamente desapareceu prevalecendo apenas o II. Ambos os pares vão se tornam menos pronunciados, com uma diminuição drástica da intensidade de corrente. Os voltamogramas referentes ao pH 7,0 e 8,0 a polimerização do monômero é gradualmente dificultada, por ser pHs mais básicos e a resposta eletroquímica é simplesmente bloqueada.

No gráfico inserido (B) onde se tem o potencial médio do eletrodo de carbono vítreo modificado com FAM em função do pH para o pico II é possível observar que com o aumento da concentração hidrogênica ocorre o aumento do potencial médio de 0,020V por década de concentração de H<sup>+</sup>.

Neste caso pode-se afirmar que a concentração hidrogênica afeta diretamente no processo eletroquímico.

**Figura 37** - (A) Voltamograma cíclico do eletrodo do FAM em diferentes concentrações hidrogeniônicas (Tampão BR,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ) e (B) gráfico inserido:  $E^{\circ'}$  vs pH para o processo redox II.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Tabela 4 lista os principais parâmetros eletroquímicos obtidos nos estudos de pH, e através desta tabela e de acordo com a performance dos voltamogramas anteriores determinou-se que o melhor pH a ser utilizado é o pH 3,0.

**Tabela 4** - Parâmetros eletroquímicos do estudo de pH para o FAM, para o pico II.

pH	$[Ipa/Ipc]$	$(E^{\circ})_1$ (V)	$\Delta E_p$ (V) $[E_{pa}-E_{pc}]$
2	1,12	0,169	0,140
3	1,06	0,146	0,172
4	1.02	0,124	0,183
5	0,93	0,105	0,067
6	0,85	0,090	0,050
7	0,95	0,085	0,049
8	0,70	0,084	0,042

Fonte: Elaboração do próprio autor.

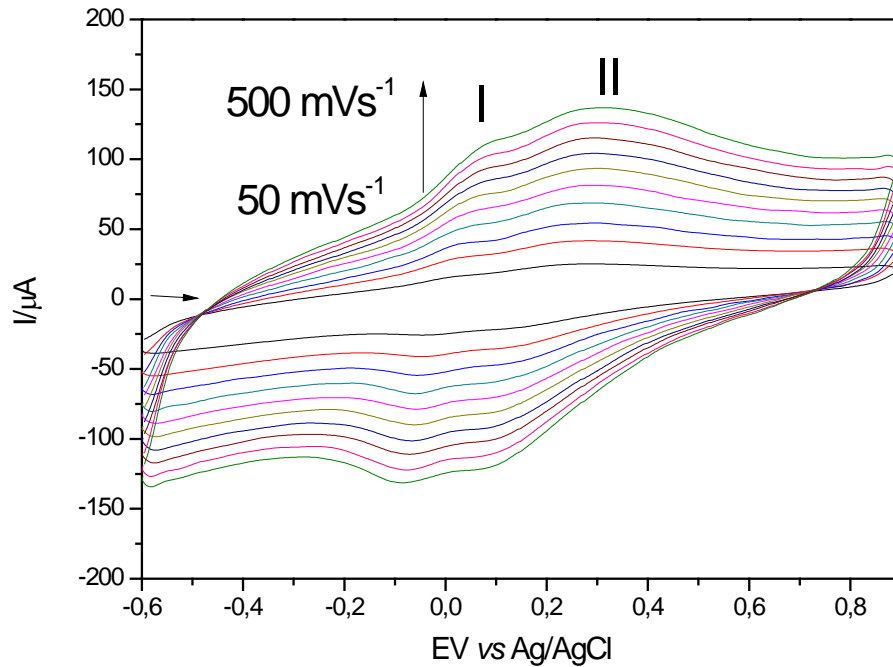
#### 4.4.3 Influência das velocidades de varredura para o eletrodo de carbono vítreo modificado com o filme azul de metileno.

A Figura 38 apresenta o voltamograma cíclico do eletrodo de carbono vítreo modificado com o filme do corante azul de metileno em diferentes velocidades de varredura (50 a 500 mVs<sup>-1</sup>). O comportamento eletroquímico foi estudado por voltametria cíclica na escala de potencial de -0,6 a 0,9 V empregando como eletrólito suporte o tampão Britton- Robson (pH 3).

Conforme ilustra a Figura 38 com o aumento da velocidade de varredura, ocorre um aumento da intensidade de corrente anódica e catódica dos processos I e II e através desses estudos verificou-se que os valores de  $E^{\circ}$  deslocam-se suavemente para regiões de potenciais mais positivos com o aumento da velocidade de varredura.

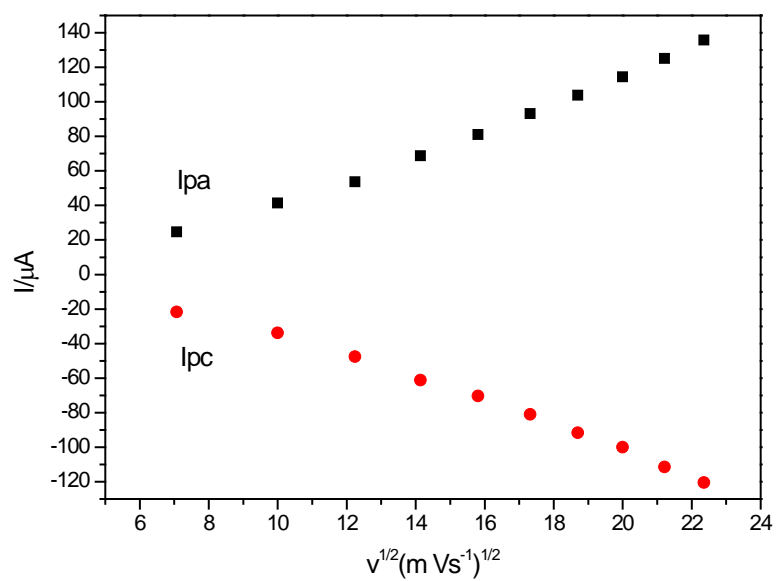
O gráfico representado na Figura 39 ilustra a dependência linear entre a intensidade de corrente do pico anódico/catódico e a raiz quadrada da velocidade de varredura para o FAM, caracterizando um processo difusional (BARD, 1980), típico de um processo quase-reversível.

**Figura 38** - Voltamograma cíclico do FAM em diferentes velocidades de varredura: 50- 500  $\text{mVs}^{-1}$ , (Tampão BR,  $\text{pH}=3,0$ ).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

**Figura 39** - Dependência da intensidade de corrente do processo redox II (anódico e catódico) com a raiz quadrada da velocidade de varredura.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Tabela 5 lista os principais parâmetros eletroquímicos do FAM em diferentes velocidades de varredura.

**Tabela 5** - Parâmetros eletroquímicos do FAM em diferentes velocidades de varredura para o pico II.

<i>Velocidade (mVs<sup>-1</sup>)</i>	<i>[Ipa/Ipc]</i>	<i>(E<sup>o</sup>)<sub>1</sub> (V)</i>	<i>ΔEp (V)</i> <i>[Epa-Epc]</i>
<b>50</b>	1,27	0,223	0,111
<b>100</b>	1,25	0,214	0,129
<b>150</b>	1,26	0,213	0,138
<b>200</b>	1,23	0,214	0,146
<b>250</b>	1,24	0,214	0,155
<b>300</b>	1,20	0,206	0,179
<b>350</b>	1,16	0,204	0,192
<b>400</b>	1,14	0,202	0,204
<b>450</b>	1,11	0,199	0,217
<b>500</b>	1,13	0,198	0,230

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Através da análise da tabela anterior e dos voltamogramas cíclicos da Figura 38, concluímos que a melhor velocidade a ser utilizada em testes posteriores é a velocidade 50 mVs<sup>-1</sup>.

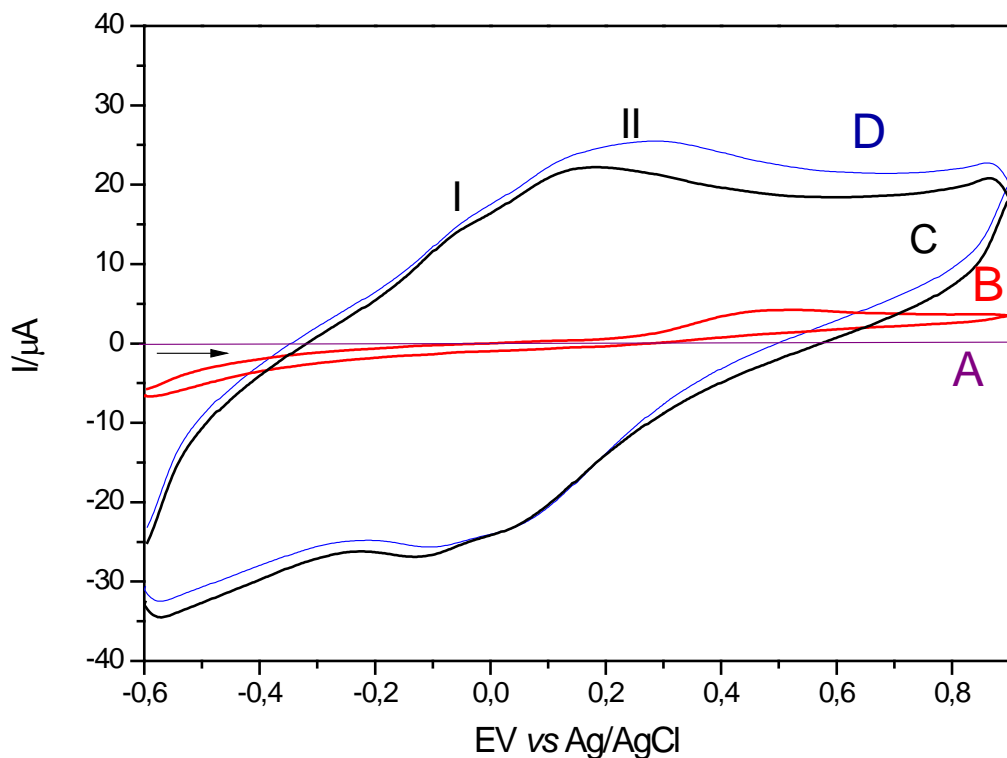
Baseando- se nos estudos supracitados concluiu- se que o sistema otimizado para os estudos posteriores foram: Tampão BR, pH3,0 e v= 50 mVs<sup>-1</sup>.

#### 4.4.4 Eletrooxidação catalítica do Ácido ascórbico.

A oxidação eletrocatalítica do ácido ascórbico foi investigada empregando como eletrólito suporte tampão BR, pH 3,0 a uma velocidade de varredura de 50 mVs<sup>-1</sup>. Os voltamogramas cíclicos obtidos foram ilustrados na Figura 40, onde é possível observar o eletrodo de carbono vítreo não modificado, na ausência de ácido ascórbico (curva A) e na presença de 1,0×10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> de ácido ascórbico (curva B) e

os voltamogramas cíclicos do FAM na ausência (curva C) e na presença de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (curva D).

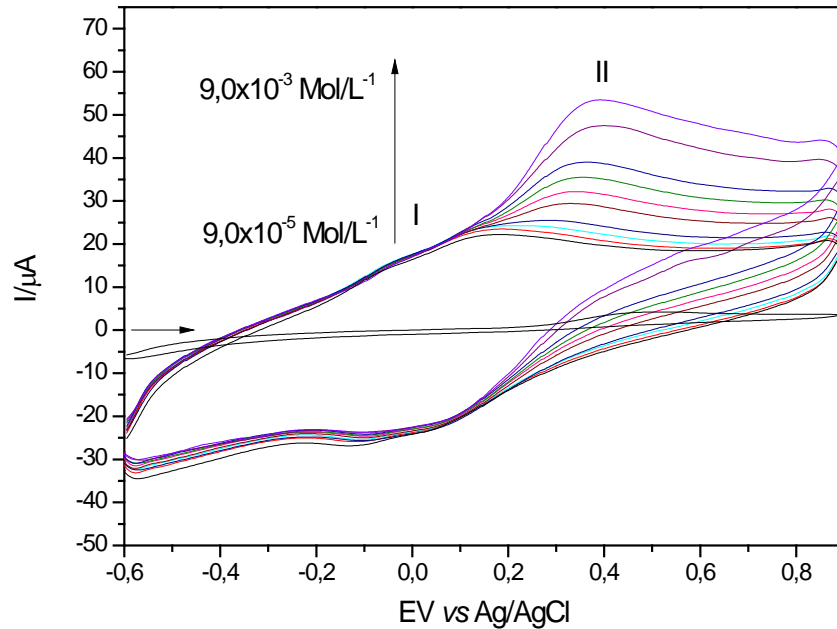
**Figura 40** - Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de carbono vítreo, (B) eletrodo de carbono vítreo não modificado na presença de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de ácido ascórbico, (C) FAM, (D) FAM na presença de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de ácido ascórbico (Tampão BR, pH 3,0,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Observou-se que a partir das adições de  $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de ácido ascórbico ocorreu um aumento na intensidade da corrente anódica e este aumento é proporcional ao aumento da concentração do analito em questão, conforme ilustra a Figura 41.

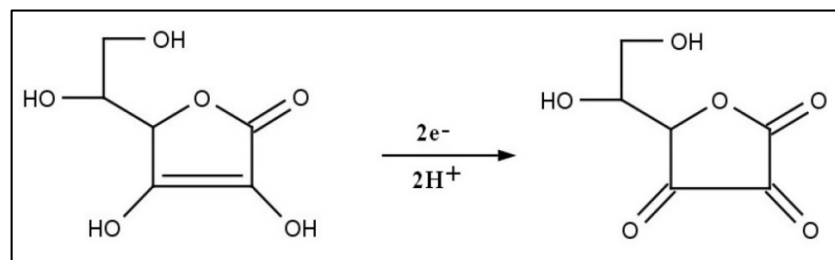
**Figura 41** - Voltamogramas cíclicos das adições de diversas alíquotas do ácido ascórbico empregando o FAM (Tampão BR, pH=3,0,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Este aumento da intensidade da corrente anódica ocorre devido a um processo eletroquímico no qual o ácido ascórbico é oxidado irreversivelmente a ácido dehidroascórbico, como ilustra a Figura 45.

**Figura 42** - Reação de oxidação eletroquímica do ácido ascórbico.

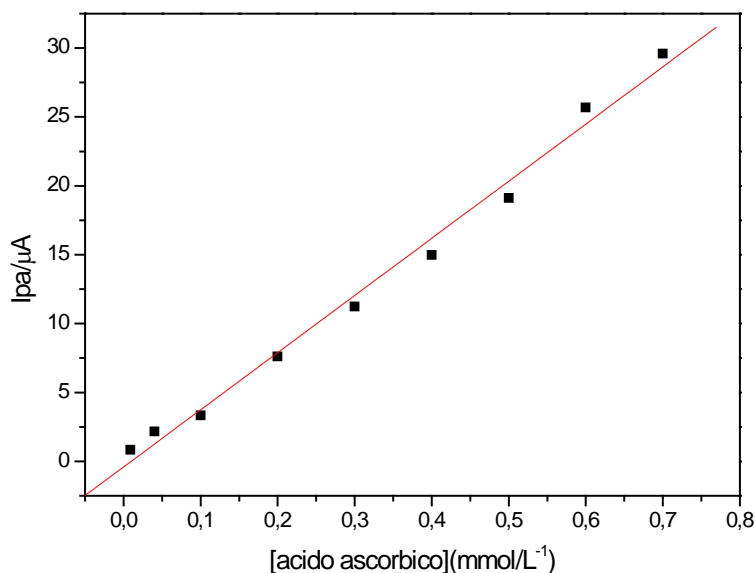


Fonte: Elaboração próprio autor.

O corante azul de metileno possui uma relativa eletroatividade, o que torna um potencial candidato para ser empregado como mediador de transferência de elétrons, a utilização deste corante é capaz de formar filmes cataliticamente ativos na superfície de eletrodos de carbono vítreo.

A Figura 43 ilustra a curva analítica da corrente anódica do processo redox II em função da concentração de ácido ascórbico para o FAM apresentando uma resposta linear de  $9,0 \times 10^{-3}$  a  $9,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> com equação correspondente  $Y(\mu\text{A}) = 0,40436 + 4148,45 \times [\text{ácido ascórbico}]$ , um coeficiente de correlação de  $R^2 = 0,996$ , limite de detecção de  $7,63 \times 10^{-4}$  mol/L<sup>-1</sup> com desvio padrão de  $\pm 2\%$  e sensibilidade amperométrica de  $4,14 \text{ mA/mol L}^{-1}$  para o pico II.

**Figura 43** - Curva analítica do pico anódico para determinação do ácido ascórbico empregando FAM para o pico II (Tampão BR, pH 3,0,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

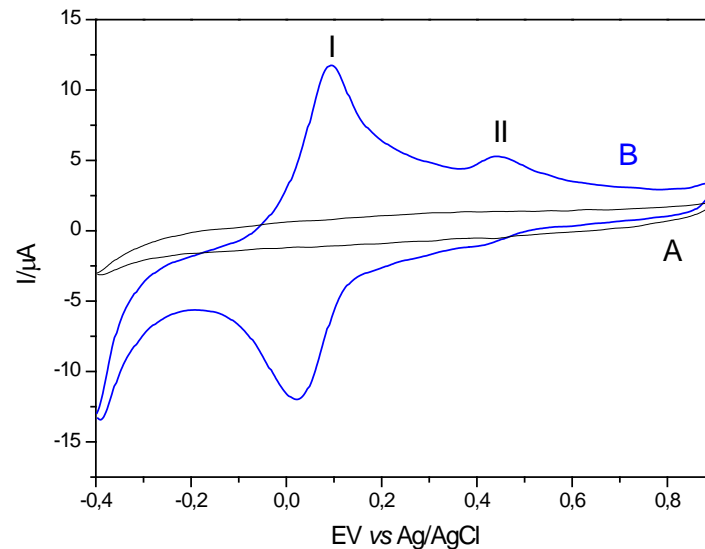
## 4.5 ESTUDO DO COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DO TiPAO

### 4.5.1 Estudo voltamétrico do TiPAO

Efetua-se um minucioso estudo sobre o comportamento voltamétrico do compósito (TiPAO) empregando eletrodo de pasta de grafite. O voltamograma cíclico conforme ilustrado na Figura 44, exibiu dois processos redox com potencial médio  $E_{(I)}^{\circ} = 0,056 \text{ V}$  e  $E_{(II)}^{\circ} = 0,429$  para os processos redox I e II, atribuídos ao processo de eletropolimerização.

O  $E^{\circ}$  encontrado para o eletrodo modificado com TiPAO está em concordância com aquele encontrado na literatura (PIPI, 2010).

**Figura 44** - Comportamento voltamétrico do TiPAO, (A) Pasta de grafite; (B) Pasta de grafite modificada com TiPAO (Tampão BR, pH=2,0,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

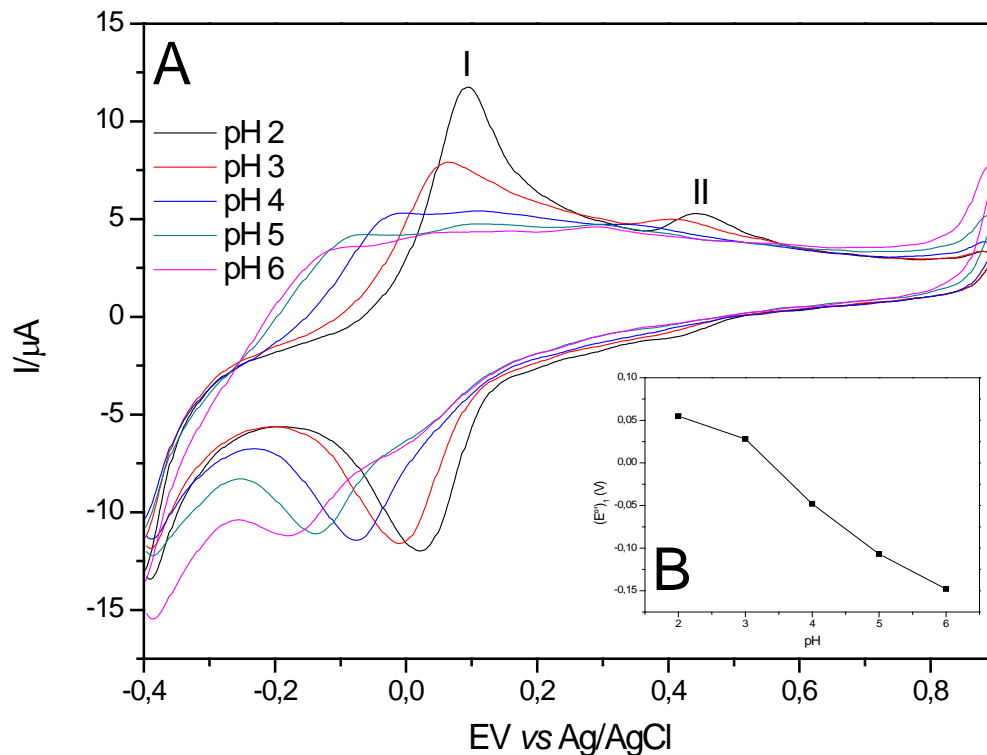
#### 4.6.2 Estudo com diferentes concentrações hidrogeniônicas para o TiPAO.

A Figura 45 (A) ilustra o voltamograma cíclico do TiPAO em presença de diferentes concentrações hidrogênica, onde os valores de pH variaram de 2,0 a 6,0. Observou-se através deste voltamograma que com o aumento do pH, o par redox referente ao processo I se deslocam levemente para potenciais mais negativos e os picos vão se tornando menos pronunciados. Para  $\text{pH} > 4,0$ , os processos redox dos dois pares são afetados, bloqueando a resposta eletroquímica, pois a eletropolimerização de compostos do grupo das azinas ocorre geralmente por oxidação anódica do monômero em meio ácido (KARYAKIN et al., 1993).

No gráfico inserido (B) onde se tem o potencial médio da pasta de grafite modificada com TiPAO em função do pH para o processo I, foi possível observar que com o aumento da concentração hidrogênica ocorre um aumento do potencial médio de 0,041V por década de concentração de  $\text{H}^+$ .

Neste caso pode-se afirmar que a concentração hidrogênica afeta diretamente no processo eletroquímico.

**Figura 45** - (A) Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com TiPAO em diferentes concentrações hidrogênica (Tampão BR,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ) e (B) gráfico inserido:  $E^{\circ}$  vs pH para o par redox I.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Tabela 6 lista os principais parâmetros eletroquímicos nos estudos sobre a influência da concentração hidrogênica, determinou-se que o melhor pH a ser utilizado é o pH 2,0 pois além de possuir a melhor resposta voltamétrica possui os melhores parâmetros, como por exemplo a razão  $I_{pa}/I_{pc}$  mais próximo de 1.

**Tabela 6** - Parâmetros eletroquímicos do estudo de pH para TiPAO, para o processo I.

pH	$[I_{pa}/I_{pc}]$	$(E^{\circ})_1$ (V)	$\Delta E_p$ (V) $[E_{pa}-E_{pc}]$
2	1,05	0,056	0,073
3	0,82	0,028	0,073
4	0,39	-0,048	0,058
5	0,38	-0,107	0,060
6	0,66	-0,148	0,068

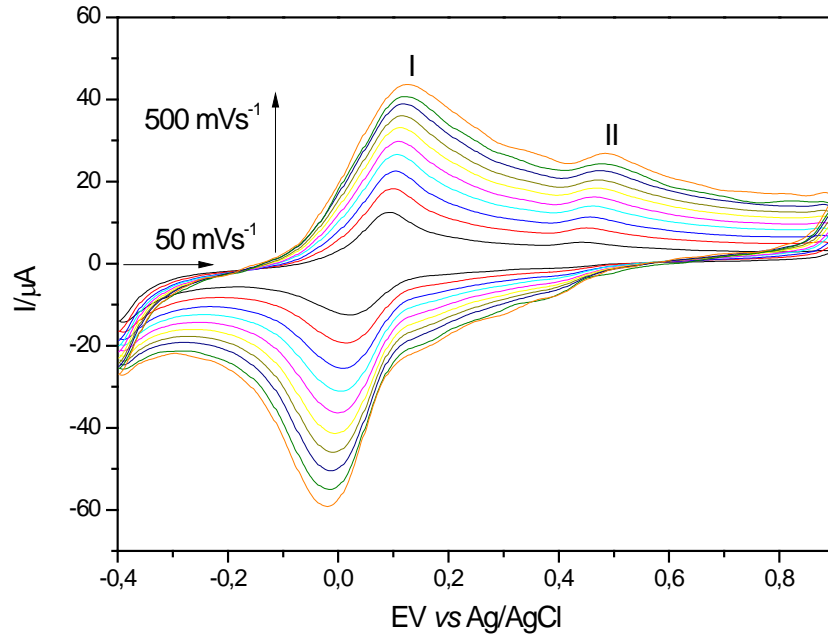
Fonte: Elaboração do próprio autor.

#### 4.5.3 Influência das velocidades de varredura para o TiPAO.

A Figura 46 ilustra o estudo do comportamento voltamétrico do TiPAO em diferentes velocidades de varredura (50 a 500  $\text{mVs}^{-1}$ ). O comportamento eletroquímico titânio fosfatado modificado com o corante azul de orto toluidina foi estudado por voltametria cíclica na escala de potencial de -0,4 a 0,9 V empregando como eletrólito suporte a solução tampão Britton- Robson (pH 2,0).

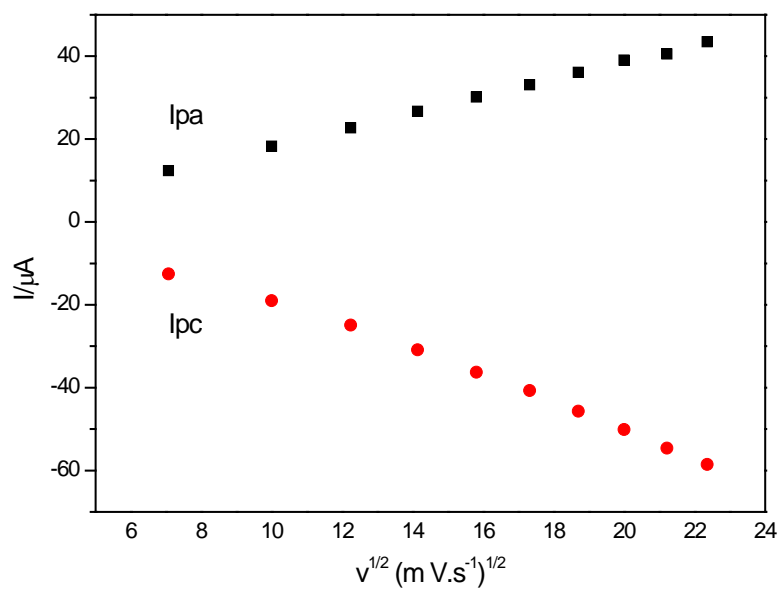
Observou-se que com o aumento da velocidade há um aumento na intensidade de corrente anódica e catódica do processo I e II conforme demonstra a Figura 46. Observou-se também uma dependência linear entre a intensidade de corrente do pico anódico/catódico e a velocidade de varredura ilustrado pela Figura 47, o que caracteriza um processo difusional (BARD, 1980) e a performance voltamétrica como um sistema quase-reversível.

**Figura 46** - Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com TiPAO em diferentes velocidades de varredura: 50- 500  $\text{mVs}^{-1}$ , (Tampão BR, pH 2,0).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

**Figura 47** - Dependência da intensidade de corrente do processo redox I (anódico e catódico) com a raiz quadrada da velocidade de varredura.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Tabela 7 lista os principais parâmetros eletroquímicos do TiPAO em diferentes velocidades de varredura.

**Tabela 7** - Parâmetros eletroquímicos da TiPAO em diferentes velocidades de varredura para o pico I.

<i>Velocidade (mVs<sup>-1</sup>)</i>	<i>[Ipa/Ipc]</i>	<i>(E°)<sub>1</sub> (V)</i>	<i>ΔE<sub>p</sub> (V) [E<sub>pa</sub>-E<sub>pc</sub>]</i>
<b>50</b>	0,93	0,056	0,073
<b>100</b>	0,94	0,056	0,085
<b>150</b>	0,87	0,055	0,095
<b>200</b>	0,83	0,054	0,104
<b>250</b>	0,80	0,056	0,109
<b>300</b>	0,79	0,059	0,110
<b>350</b>	0,76	0,061	0,111
<b>400</b>	0,74	0,065	0,112
<b>450</b>	0,72	0,067	0,114
<b>500</b>	0,72	0,068	0,115

Fonte: Elaboração do próprio autor.

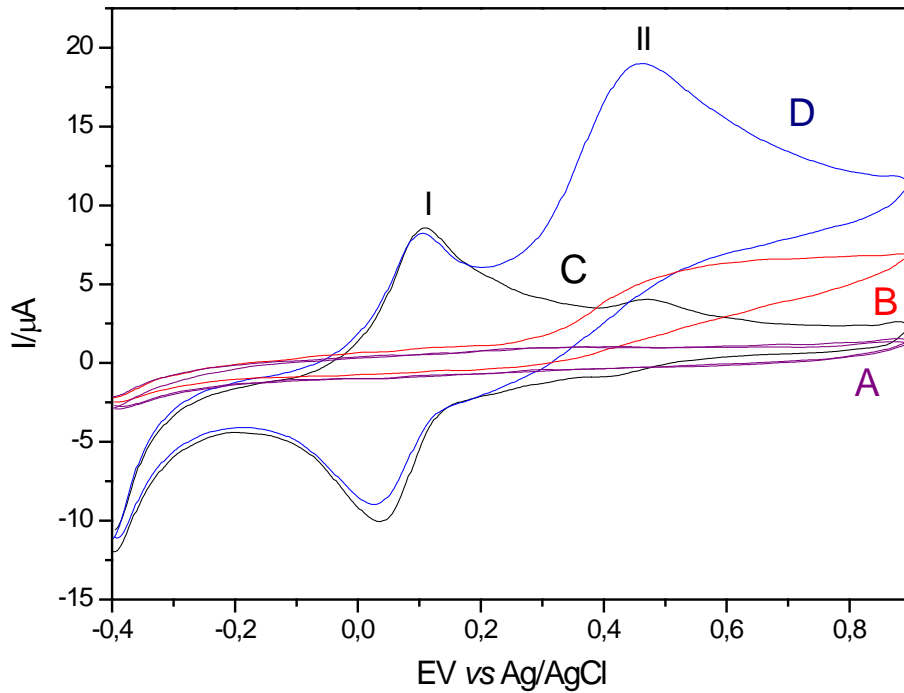
Através da análise da tabela anterior e do voltamograma cíclico da Figura 46, concluímos que a melhor velocidade a ser utilizada nos testes posteriores foi de 50 mVs<sup>-1</sup>.

Baseando-se nos estudos supracitados concluiu-se que o sistema otimizado para os estudos posteriores de determinação eletrocatalítica foi: Tampão BR, pH 2,0 e  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ .

#### 4.5.4 Eletrooxidação catalítica do ácido ascórbico.

A oxidação eletrocatalítica do ácido ascórbico foi investigada empregando como eletrólito suporte tampão BR, pH 2,0 a uma velocidade de varredura de 50 mVs<sup>-1</sup>. Os voltamogramas cíclicos obtidos estão ilustrados na Figura 48, onde foi possível observar o eletrodo de pasta de grafite não modificado, na ausência de ácido ascórbico (curva A) e na presença de  $9,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de ácido ascórbico (curva B) e os voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com TiPAO na ausência (curva C) e na presença de  $9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  (curva D). Observou-se através dos voltamogramas cíclicos uma eletrocatalise para o processo II.

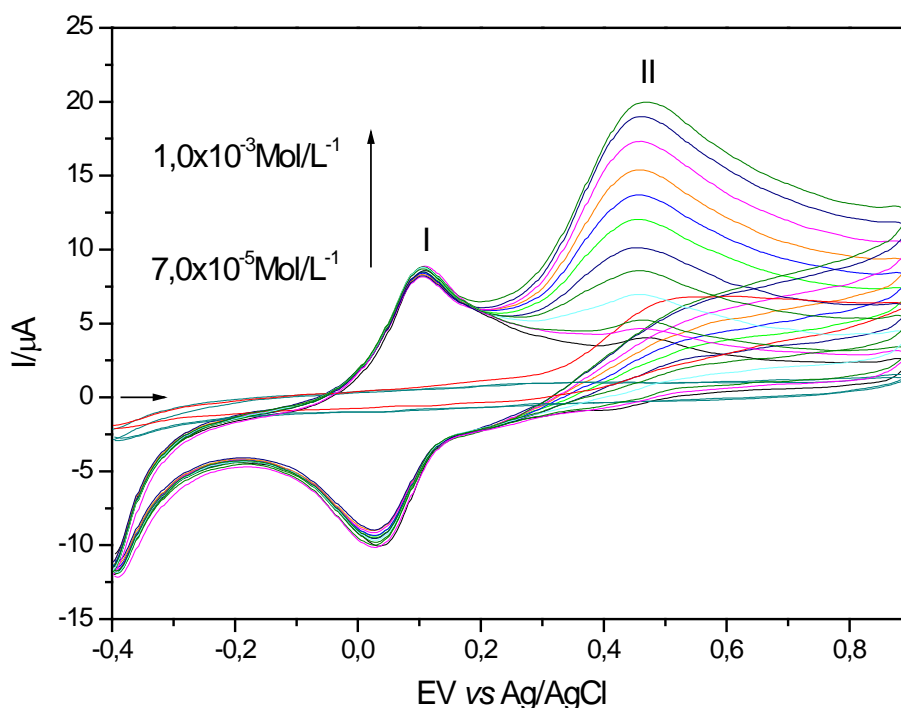
**Figura 48** - Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite não modificado na presença de  $9,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de ácido ascórbico, (C) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAO (D) eletrodo modificado com TiPAO na presença de  $9,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de ácido ascórbico (Tampão BR, pH 2,0,  $v = 50$  mVs<sup>-1</sup>).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

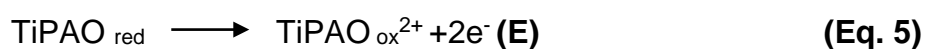
O processo de eletrooxidação ocorreu após a adição de  $7,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> de ácido ascórbico, verificou-se um aumento na intensidade da corrente anódica do pico II (curva D) e este aumento é proporcional ao aumento da concentração do analito em questão, conforme ilustra a Figura 49, para adições de diferentes alíquotas do analito.

**Figura 49** - Voltamogramas cíclicos das adições de diversas alíquotas do ácido ascórbico empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAO (Tampão BR, pH=2,  $v= 50 \text{ mVs}^{-1}$ ).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

O processo eletrooxidação sugerido está descrito seguindo uma etapa eletroquímica (E) e outra química (Q) representados pelas Equações 5 e 6.

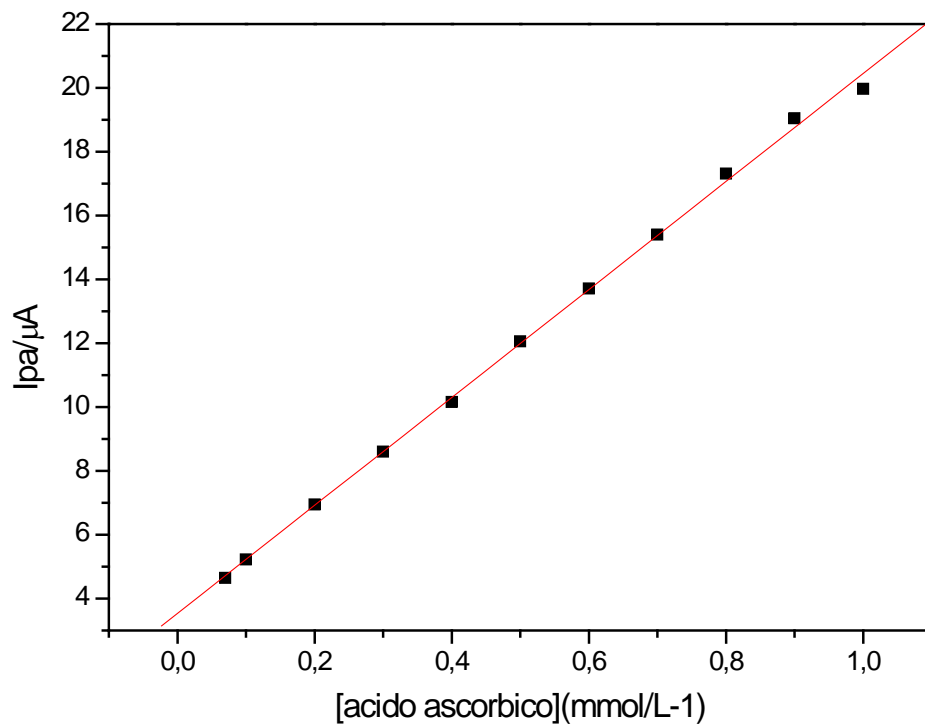


Onde  $\text{AA}^{-}$  e  $\text{DAA}^{-}$  correspondem as formas dissociadas do ácido ascórbico dehidroascórbico respectivamente.

A Figura 50 ilustra a curva analítica da intensidade de corrente anódica do pico II em função da concentração de ácido ascórbico para o eletrodo modificado com TiPAO apresentando uma resposta linear de  $7,0 \times 10^{-5}$  a  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  com equação correspondente  $Y(\mu\text{A}) = 3,53 + 16911,38 \times [\text{ácido ascórbico}]$ , coeficiente de

correlação de  $R^2= 0,999$ , limite de detecção de  $3,74 \times 10^{-5} \text{ mol/L}^{-1}$  com desvio padrão de  $\pm 2\%$  e sensibilidade amperométrica de  $1,69 \text{ mA/mol L}^{-1}$  para o processo redox II.

**Figura 50** - Curva analítica do pico anódico para determinação do ácido ascórbico empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAO para o pico II (Tampão BR pH 2,0,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

#### 4.6 ESTUDOS SOBRE O COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DO FILME DE AZUL DE ORTO TOLUIDINA NA SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE CARBONO VÍTREO.

Na Figura 51 é possível observar o processo redox do corante azul de orto toluidina (AO) na superfície do eletrodo de carbono vítreo.

No processo de eletropolimerização para a formação do filme na superfície do eletrodo de carbono vítreo, observou-se um par redox perfeitamente definido, que se desloca com as ciclagens contínuas em aproximadamente 1,2 V atribuído a formação de espécies radicais catiônicas, que ocorre em potenciais altamente positivos em torno de 1,0 a 1,3 V (BARSAN et al., 2008).

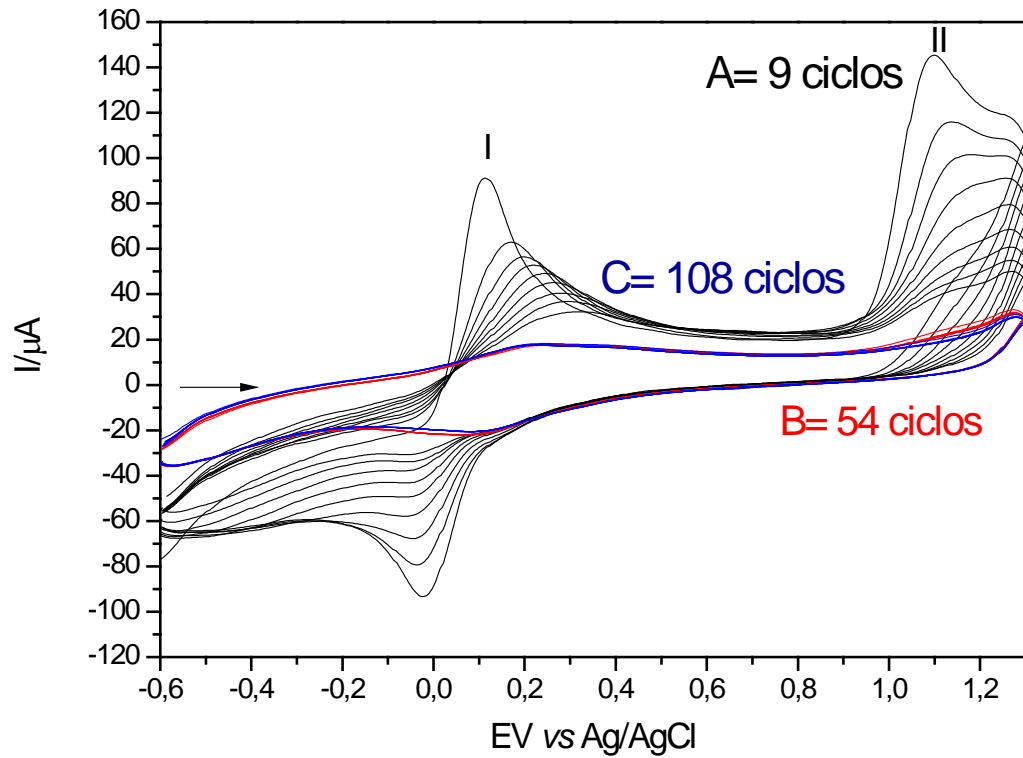
Desta forma as ciclagens contínuas pode-se monitorar o processo de eletropolimerização que foi acompanhado com um deslocamento do potencial do pico I para potenciais mais positivos e o decréscimo da corrente do pico II atribuída a diminuição das espécies oxidadas do AO, indicando a formação e a estabilização do filme na superfície do eletrodo.

O processo de formação do filme a partir do corante azul de orto toluidina acontece de forma muito parecida com a formação do filme a partir do corante azul de metileno, por eles possuírem estrutura semelhante e fazerem parte da mesma classe de corantes, as fenotiazinas.

Na eletropolimerização do AO deve-se considerar o valor de potencial necessário para ocorrer a formação de espécies eletroativas e a formação progressiva do filme polimérico composta pelo AO pode ser monitorada através das sucessivas varreduras de potencial, ou ciclagens contínuas.

Após o mesmo estar completamente estabilizado (C) após 108 ciclos, o eletrodo foi lavado com água destilada e a janela de potencial empregada para as futuras análises foi de -0,4 a 0,9 V.

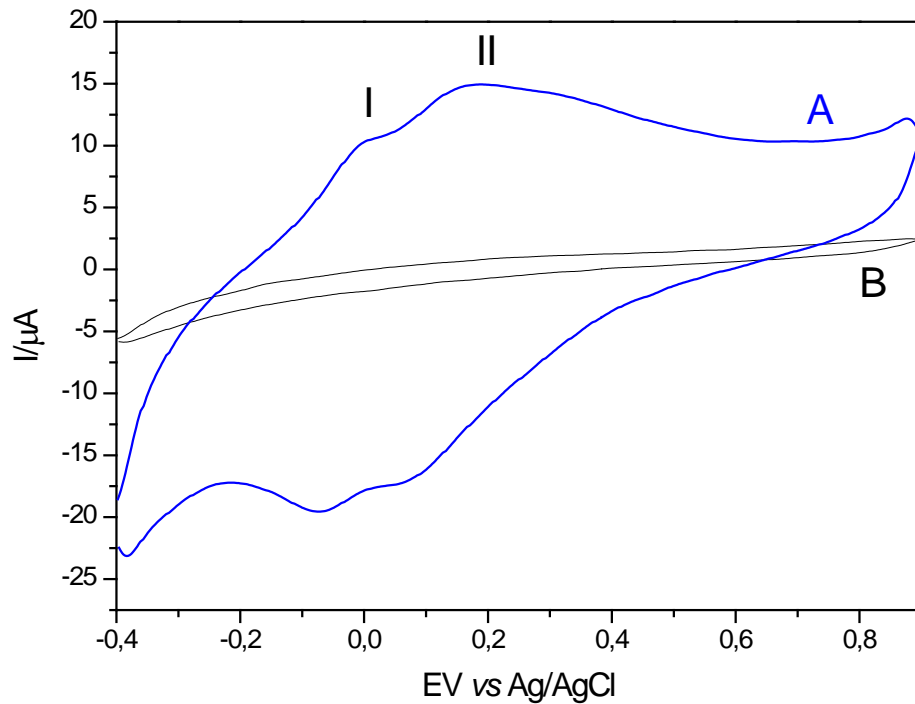
**Figura 51** - Formação do filme na superfície do eletrodo utilizando potenciais maiores (-0,6 à 1,3), (A) Iniciando a formação do filme com 9 ciclos; (B) Após 54 ciclos e (C) Filme estabilizado com 108 ciclos, (Tampão BR, pH 2,0,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Figura 52 ilustra o voltamograma cíclico obtido através da modificação do eletrodo de carbono vítreo com o filme formado pelo AO, observou-se dois pares redox bem definidos, possuem valores de potenciais médio de  $E_{(I)}^{\circ'} = -0,038 \text{ V}$  e  $E_{(II)}^{\circ'} = 0,115 \text{ V}$  respectivamente para cada um deles, atribuído ao processo de eletropolimerização.

**Figura 52** - Comportamento voltamétrico do filme com o corante Azul de orto toluidina, (A) Voltamograma cíclico do AO eletropolimerizado na superfície do eletrodo de carbono (FAO); (B) Eletrodo de carbono vítreo não modificado (branco), (Tampão BR, pH=3,0,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

#### 4.6.1 Estudo com diferentes concentrações hidrogeniônicas para o eletrodo de carbono vítreo modificado com o filme azul de orto toluidina.

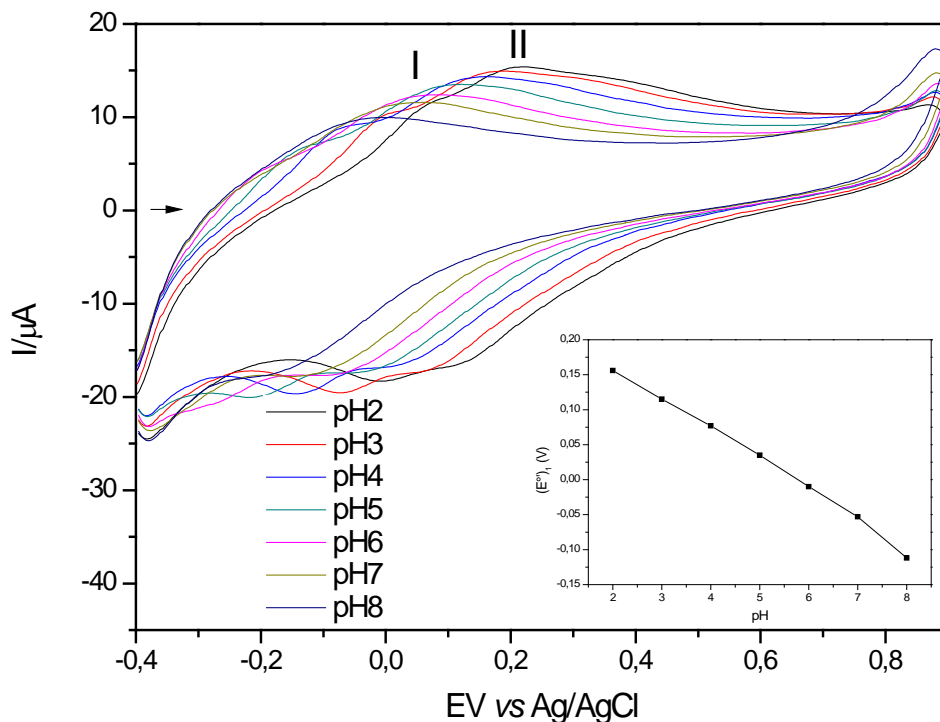
Com o objetivo de se testar os efeitos das concentrações hidrogeniônicas no comportamento eletroquímico do filme, a resposta voltamétrica do filme FAO foi obtida em soluções de diferentes pHs (2,0 a 8,0), conforme ilustra a Figura 53. Observou-se que com o aumento do pH os pares redox I e II se deslocam para potenciais mais negativos e a partir do pH 4,0 o processo redox I desapareceu prevalecendo apenas o processo II. Ocorre uma diminuição drástica da intensidade de corrente de ambos os pares redox. Os voltamogramas cíclicos referentes aos pH 7,0 e 8,0 a polimerização do monômero é gradualmente dificultada, por ser pHs mais

básicos e a resposta eletroquímica é simplesmente bloqueada (CARMO et al., 2004).

No gráfico inserido (B) onde se tem o potencial médio do eletrodo de carbono vítreo modificado em função do pH para o processo II é possível observar que com o aumento da concentração hidrogênionica ocorre a diminuição do potencial médio de 0,043V por década de concentração de  $H^+$ .

Neste caso pode-se afirmar que a concentração hidrogênionica afeta diretamente no processo eletroquímico.

**Figura 53** - (A) Voltamograma cíclico do eletrodo do FAO em diferentes concentrações hidrogeniônicas (Tampão BR,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ). e (B) gráfico inserido:  $E^{o'}$  vs pH para o par redox II.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Tabela 8 lista os principais parâmetros eletroquímicos encontrados nos estudos de pH, e através desta tabela com o auxílio do voltamograma anterior determinou-se que o melhor pH a ser utilizado é o pH 3,0, por possui os melhores parâmetros, como por exemplo a razão  $I_{pa}/I_{pc}$  mais próximo de 1.

**Tabela 8** - Parâmetros eletroquímicos do estudo de pH para o FAO, para o pico II.

pH	$[I_{pa}/I_{pc}]$	$(E^{\circ})_1$ (V)	$\Delta E_p$ (V) $[E_{pa}-E_{pc}]$
2	0,92	0,156	0,117
3	0,99	0,115	0,130
4	0,85	0,077	0,156
5	0,78	0,035	0,161
6	0,70	-0,010	0,167
7	0,65	-0,053	0,184
8	0,56	-0,112	0,183

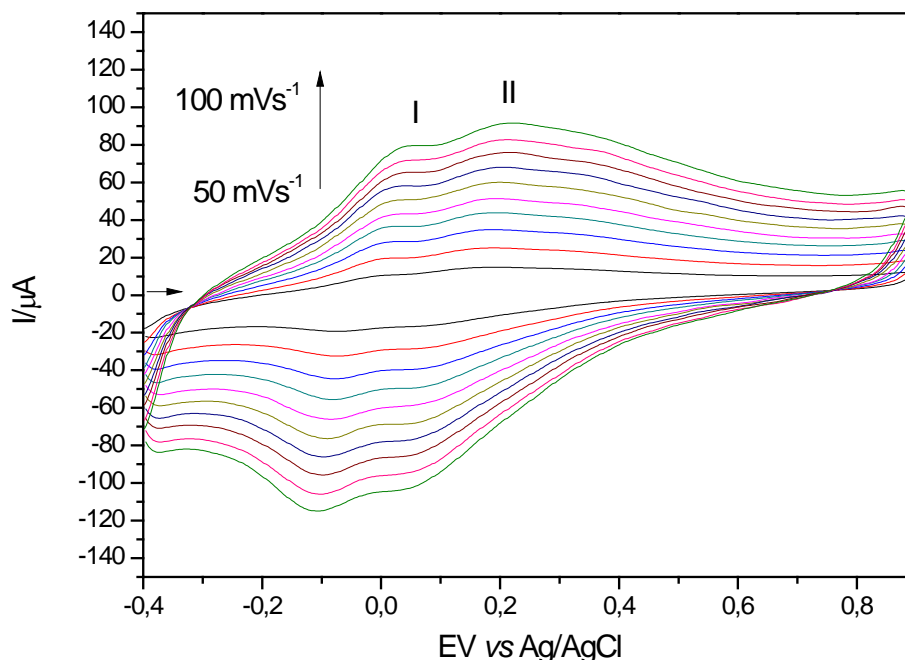
Fonte: Elaboração do próprio autor.

#### 4.6.2 Influência das velocidades de varredura para o eletrodo de carbono vítreo modificado com o filme azul de orto toluidina.

A Figura 54 ilustra o voltamograma cíclico do eletrodo de carbono vítreo modificado com o corante azul de orto toluidina (FAO) em diferentes velocidades de varredura (50 a 500  $\text{mVs}^{-1}$ ). O comportamento eletroquímico foi estudado por voltametria cíclica na escala de potencial de -0,4 a 0,9 V empregando como eletrólito suporte a solução tampão Britton- Robson (pH 3,0).

Conforme ilustra a Figura 54 com o aumento da velocidade de varredura, ocorre um aumento da intensidade de corrente anódica e catódica do pico I e II.

**Figura 54** - Voltamograma cíclico do FAO em diferentes velocidades de varredura: 50- 500  $\text{mVs}^{-1}$ , (Tampão BR, pH 3,0).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Tabela 9 lista os principais parâmetros eletroquímicos do FAO em diferentes velocidades de varredura.

**Tabela 9** - Parâmetros eletroquímicos do FAO em diferentes velocidades de varredura para o pico I.

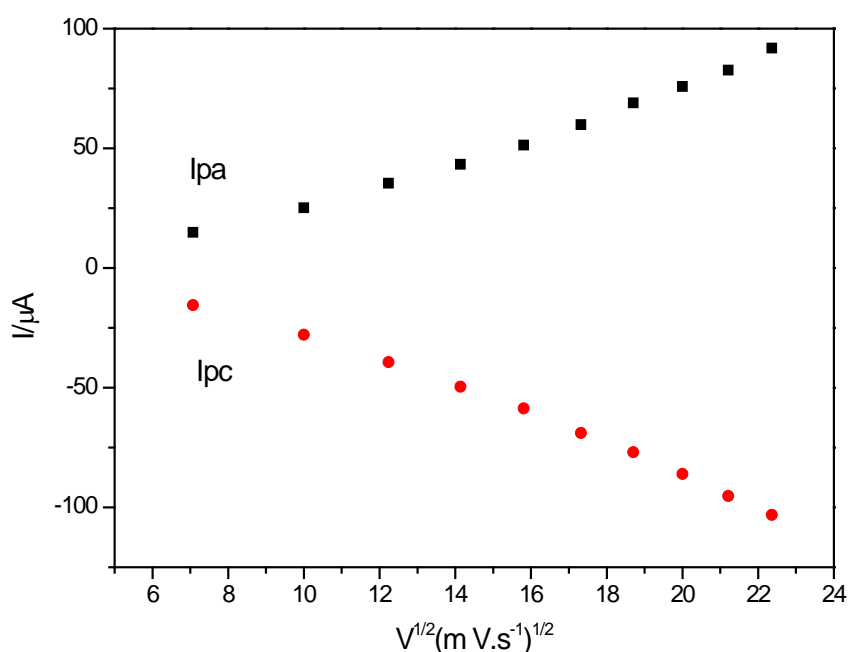
<b>Velocidade (<math>\text{mVs}^{-1}</math>)</b>	<b><math>[I_{pa}/I_{pc}]</math></b>	<b><math>(E^o)_1</math> (V)</b>	<b><math>\Delta E_p</math> (V) [<math>E_{pa}-E_{pc}</math>]</b>
<b>50</b>	0,93	0,146	0,080
<b>100</b>	1,03	0,144	0,092
<b>150</b>	0,92	0,143	0,104
<b>200</b>	0,91	0,142	0,116
<b>250</b>	0,90	0,139	0,127
<b>300</b>	0,89	0,136	0,143
<b>350</b>	0,88	0,135	0,157
<b>400</b>	0,89	0,134	0,169
<b>450</b>	0,87	0,133	0,181
<b>500</b>	0,89	0,132	0,192

Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Figura 55 ilustra um gráfico evidenciando a dependência linear da intensidade de corrente do pico anódico/catódico e a raiz quadrada da velocidade de varredura para o FAO, foi possível observar que com o aumento da velocidade de varredura houve uma linearidade entre a intensidade de corrente do pico principal II e a raiz quadrada da velocidade de varredura, característico de um processo difusional (BARD, 1980). Caracterizando essa performance voltamétrica como um sistema quase-reversível (SOUZA, 2011).

Através da análise da tabela anterior e do voltamograma cíclico da Figura 54, concluímos que a melhor velocidade a ser utilizada nos testes posteriores foi de 50  $\text{mVs}^{-1}$ .

**Figura 55** - Dependência da intensidade de corrente do pico II (anódico e catódico) com a raiz quadrada da velocidade de varredura.



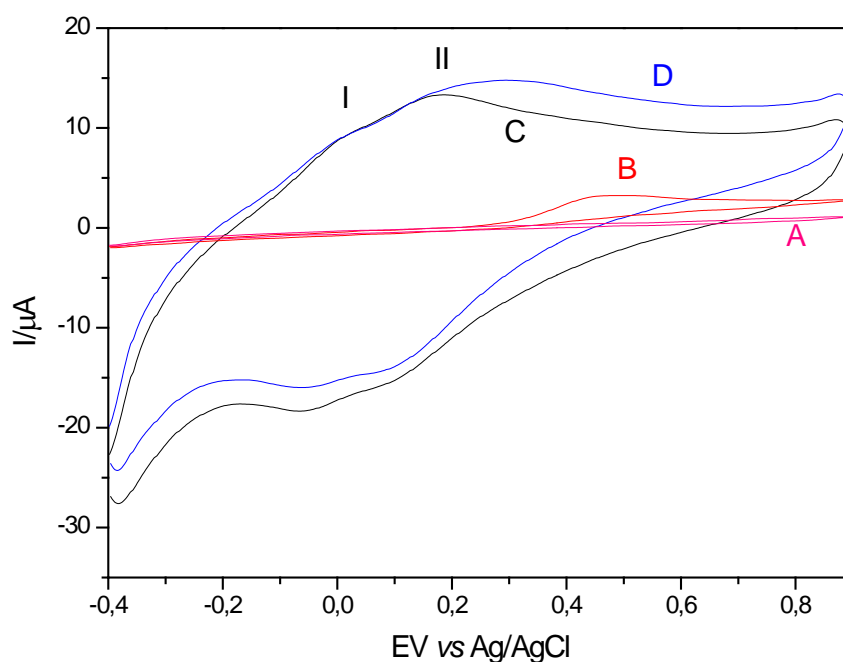
Fonte: Elaboração do próprio autor.

Baseando-se nos estudos supracitados concluiu-se que o sistema otimizado para os estudos posteriores de determinação eletrocatalítica foi: Tampão BR, pH 3,0 e  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ .

### 4.6.3 Eletrooxidação catalítica do ácido ascórbico.

A oxidação eletrocatalítica do ácido ascórbico foi investigada empregando como eletrólito suporte BR, pH 3,0 a uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mVs}^{-1}$ . Os voltamogramas cíclicos obtidos estão ilustrados na Figura 56, onde foi possível observar o eletrodo de carbono vítreo não modificado, na ausência de ácido ascórbico (curva A) e na presença de  $7,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de ácido ascórbico (curva B) e os voltamogramas cíclicos do FAO na ausência (curva C) e na presença de  $7,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de ácido ascórbico (curva D).

**Figura 56** - Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de carbono vítreo não modificado, (B) eletrodo de carbono vítreo não modificado na presença de  $7,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de ácido ascórbico, (C) FAO, (D) FAO na presença de  $7,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de ácido ascórbico (Tampão BR, pH 3,0,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ).

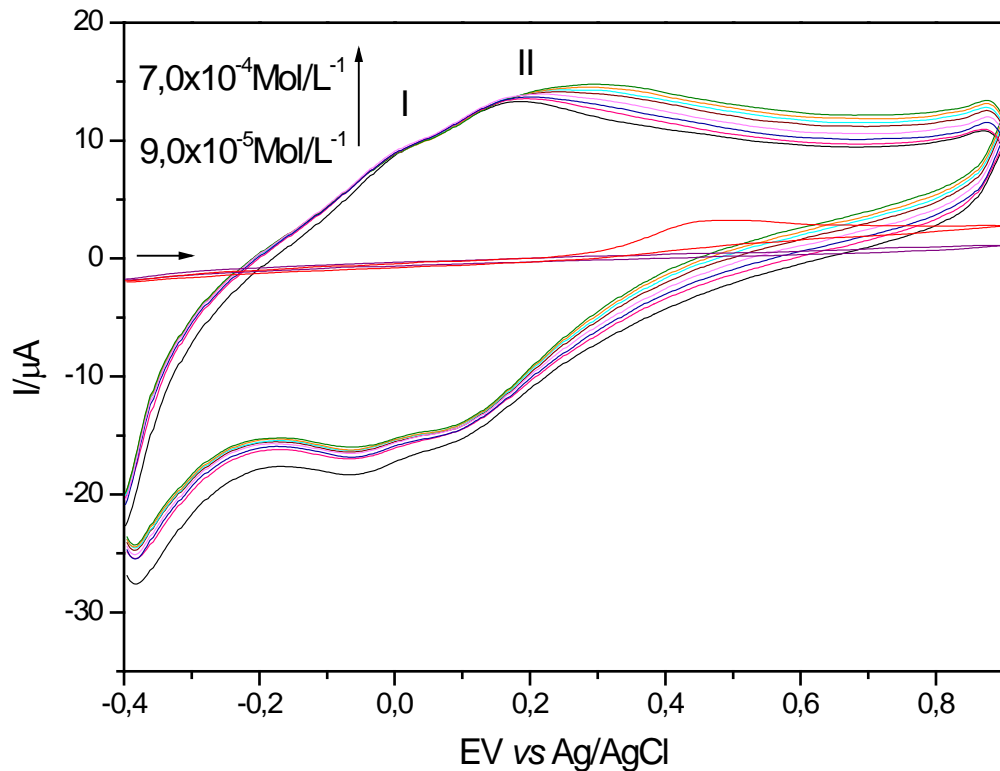


Fonte: Elaboração do próprio autor.

Neste sistema a eletrooxidação ocorre após a adição de  $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de ácido ascórbico acompanhado com um aumento na intensidade da corrente anódica do pico II (curva D) e este aumento é proporcional ao aumento da concentração do

analito em questão, conforme ilustra a Figura 57, para adições de diferentes alíquotas do analito.

**Figura 57** - Voltamogramas cíclicos das adições de diversas alíquotas do ácido ascórbico empregando o FAO (Tampão BR, pH=3,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

O processo electrocatalítico sugerido está descrito segundo uma etapa electroquímica e uma química, representadas pelas Equações 7 e 8.

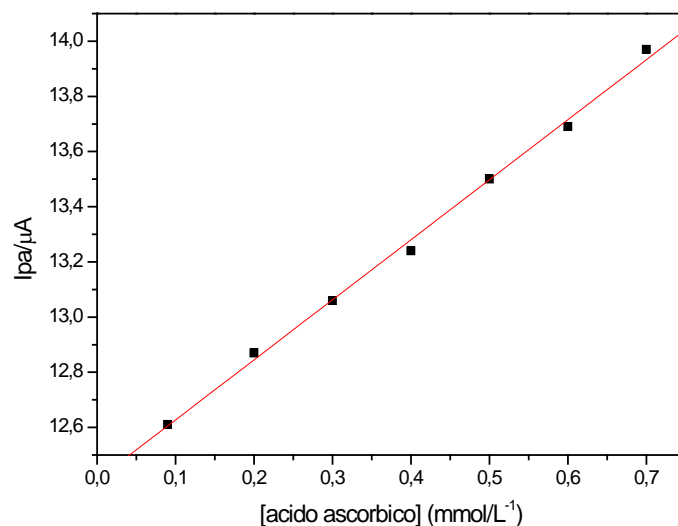


Onde  $\text{AA}^-$  e  $\text{DAA}^-$  correspondem as formas dissociadas do ácido ascórbico dehidroascórbico respectivamente. Desta maneira sugere-se que o eletrodo de

carbono vítreo modificado com FAO possui relativa eletroatividade, podendo ser empregado como mediador eletroquímico.

A Figura 58 ilustra a curva analítica da corrente anódica do pico II em função da concentração de ácido ascórbico para o eletrodo modificado com o corante azul de orto toluidina apresentando uma resposta linear de  $9,0 \times 10^{-5}$  a  $7,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> com equação correspondente  $Y(\mu A) = 12,40 + 2176,52 \times [\text{ácido ascórbico}]$ , um coeficiente de correlação de  $R^2 = 0,998$ , limite de detecção de  $4,03 \times 10^{-5}$  mol/L<sup>-1</sup> com desvio padrão de  $\pm 2\%$  e sensibilidade amperométrica de 2,17 mA/mol L<sup>-1</sup> para o pico II.

**Figura 58** - Curva analítica do pico anódico para determinação do ácido ascórbico empregando FAO para o pico II (Tampão BR pH 3,0,  $v = 50$  mVs<sup>-1</sup>).



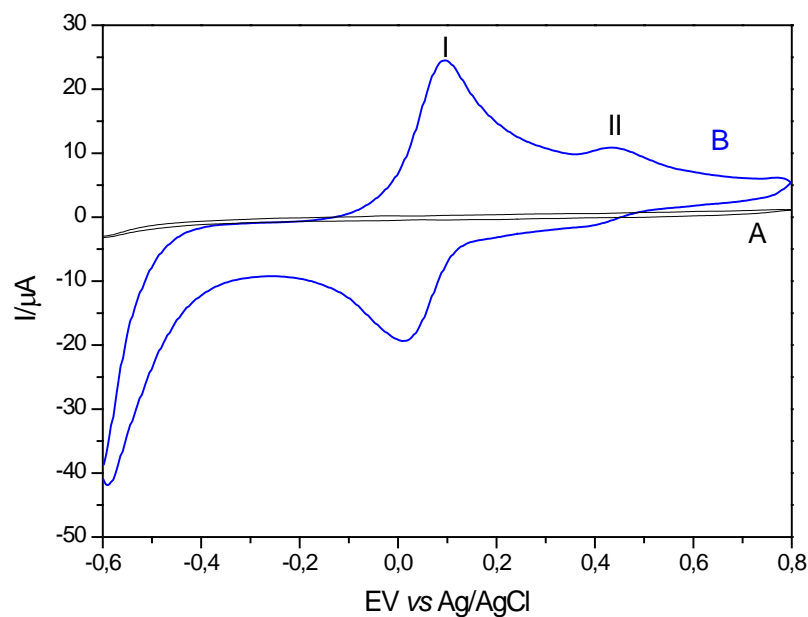
Fonte: Elaboração do próprio autor.

## 4.7 ESTUDO DO COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DO TiPAA

### 4.7.1 Estudo voltamétrico do TiPAA

O material TiPAA foi estudado empregando a técnica de voltametria cíclica. A Figura 59 ilustra o voltamograma cíclico obtido através do eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAO (40%), observou-se dois pares redox bem definidos, pico I e II, com potenciais médios de  $E_{(I)}^{\circ'}=0,053\text{ V}$ ,  $E_{(II)}^{\circ'}= 0,413\text{ V}$  respectivamente, atribuído ao processo de eletropolimerização.

**Figura 59** - Comportamento voltamétrico do TiPAA, (A) Pasta de grafite; (B) Pasta de grafite modificada com TiPAA (Tampão BR, pH=2,0,  $v = 50\text{ mVs}^{-1}$ ).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

### 4.7.2 Estudo com diferentes concentrações hidrogeniônicas para o TiPAA.

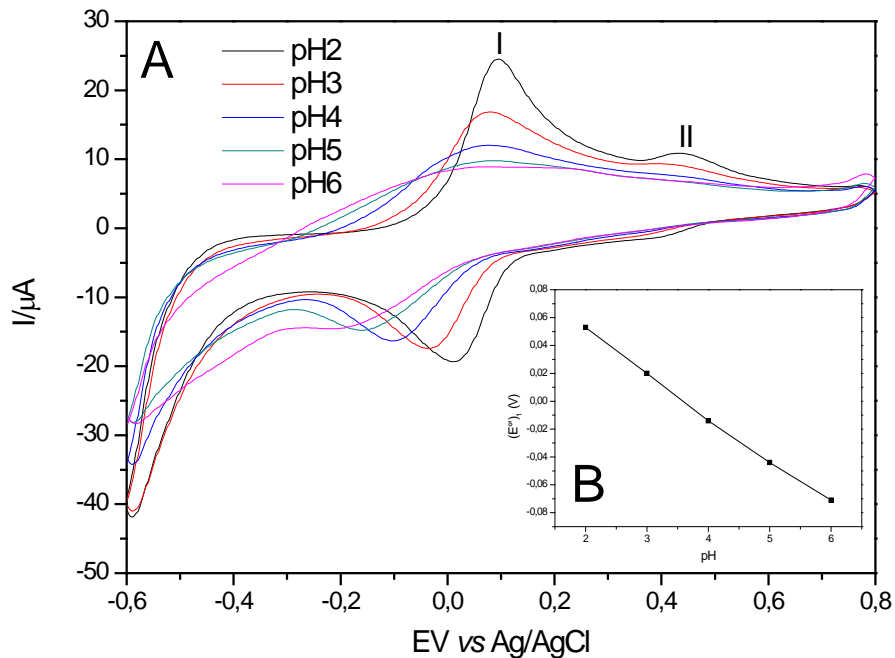
A Figura 60 (A) ilustra o voltamograma cíclico do TiPAA em presença de diferentes concentrações hidrogeniônicas, onde os valores de pH variaram de 2,0 a 6,0. Observou-se através deste voltamograma que com o aumento do pH, o par redox referente ao pico I se deslocam levemente para potenciais mais negativos e

os picos vão se tornando menos pronunciados. Para  $\text{pH} > 4,0$  os processos redox dos dois pares são afetados, bloqueando a resposta eletroquímica, pois a eletropolimerização de compostos do grupo das azinas ocorre geralmente por oxidação anódica do monômero em meio ácido (KARYAKIN et al., 1993).

No gráfico inserido (B) onde se tem o potencial médio da pasta de grafite modificada com TiPAA em função do pH para o par redox I, foi possível observar que com o aumento da concentração hidrogênica ocorre um aumento do potencial médio de 0,031V por década de concentração de  $\text{H}^+$ , provavelmente envolvendo dois elétrons.

Neste caso pode-se afirmar que a exemplos dos sistemas anteriores o potencial hidrogênico afeta diretamente no processo eletroquímico.

**Figura 60** - (A) Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com TiPAA em diferentes concentrações hidrogênica (Tampão BR,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ) e (B) gráfico inserido:  $E^{\circ}$  vs pH para o par redox I.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Tabela 10 lista os principais parâmetros eletroquímicos nos estudos sobre a influência da concentração hidrogênica, determinou-se que o melhor pH a ser

utilizado é o pH 2,0 pois além de possuir a melhor resposta voltamétrica possui os melhores parâmetros, como por exemplo a razão  $I_{pa}/I_{pc}$  mais próximo de 1.

**Tabela 10** - Parâmetros eletroquímicos do estudo de pH para TiPAA, para o processo redox I.

pH	$[I_{pa}/I_{pc}]$	$(E^{o'})_1$ (V)	$\Delta E_p$ (V) $[E_{pa}-E_{pc}]$
2	1,22	0,053	0,085
3	1,32	0,020	0,113
4	0,80	-0,014	0,176
5	0,53	-0,044	0,233
6	0,35	-0,071	0,271

Fonte: Elaboração do próprio autor.

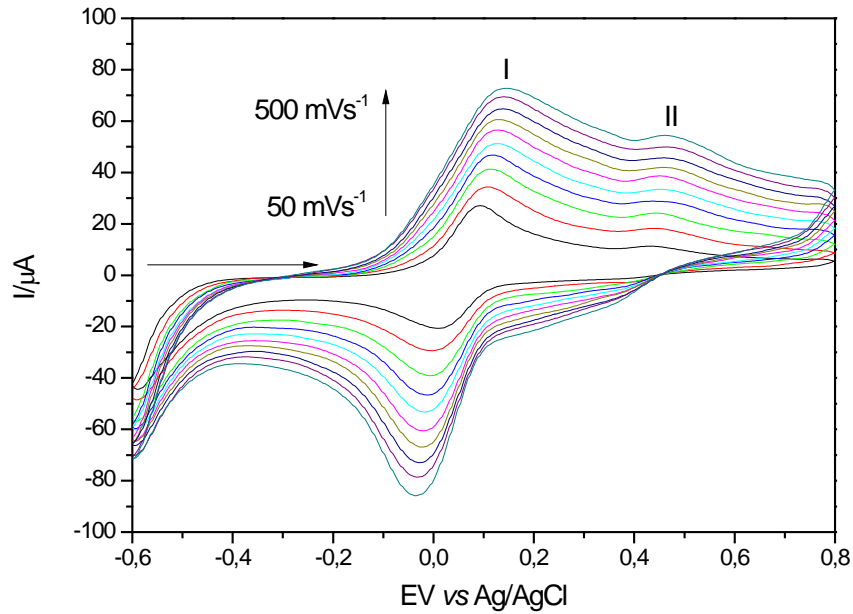
#### 4.7.3 Influência das velocidades de varredura para o TiPAA.

A Figura 61 ilustra o voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAA em diferentes velocidades de varredura (50 a 500  $\text{mVs}^{-1}$ ). O comportamento eletroquímico foi estudado por voltametria cíclica na escala de potencial de -0,6 a 0,8 V empregando como eletrólito suporte a solução tampão Britton- Robson (pH 3,0).

Conforme ilustra a Figura 61 com o aumento da velocidade de varredura, ocorre um aumento da intensidade de corrente anódica e catódica do pico I e II.

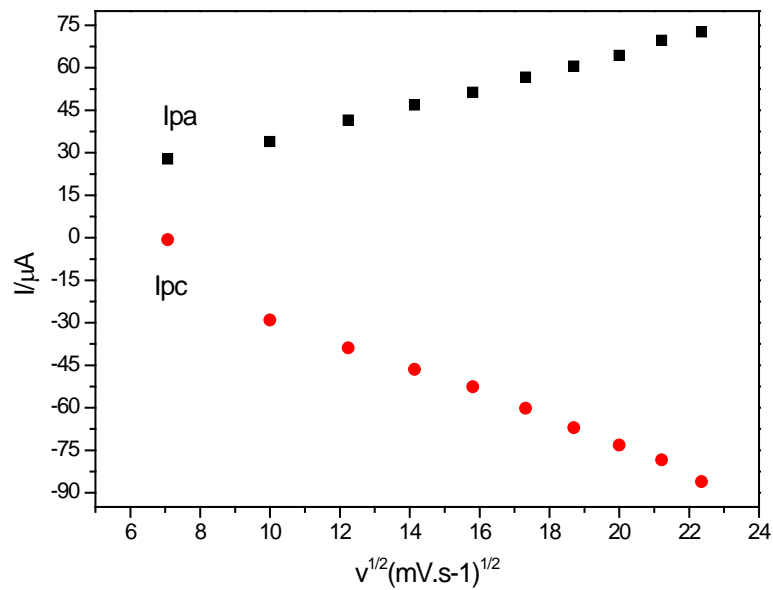
Observou-se também uma dependência linear entre a intensidade de corrente do pico anódico/catódico e a velocidade de varredura ilustrado pela Figura 62, o que caracteriza um processo difusional (BARD, 1980) e a performance voltamétrica como um sistema quase-reversível.

**Figura 61** - Voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAA em diferentes velocidades de varredura: 50- 500  $\text{mVs}^{-1}$ , (Tampão BR, pH 2,0).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

**Figura 62** - Dependência da intensidade de corrente do processo redox I (anódico e catódico) com a raiz quadrada da velocidade de varredura.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Tabela 11 lista os principais parâmetros eletroquímicos do TiPAA em diferentes velocidades de varredura.

**Tabela 11** - Parâmetros eletroquímicos da TiPAA em diferentes velocidades de varredura para o pico I.

<i>Velocidade (mVs<sup>-1</sup>)</i>	<i>[I<sub>pa</sub>/I<sub>pc</sub>]</i>	<i>(E<sup>o</sup>)<sub>1</sub> (V)</i>	<i>ΔE<sub>p</sub> (V) [E<sub>pa</sub>-E<sub>pc</sub>]</i>
<b>50</b>	1,22	0,052	0,081
<b>100</b>	1,42	0,056	0,105
<b>150</b>	1,08	0,060	0,108
<b>200</b>	1,13	0,065	0,105
<b>250</b>	0,79	0,072	0,113
<b>300</b>	0,78	0,076	0,107
<b>350</b>	0,85	0,080	0,110
<b>400</b>	0,91	0,085	0,110
<b>450</b>	0,77	0,092	0,105
<b>500</b>	0,60	0,097	0,105

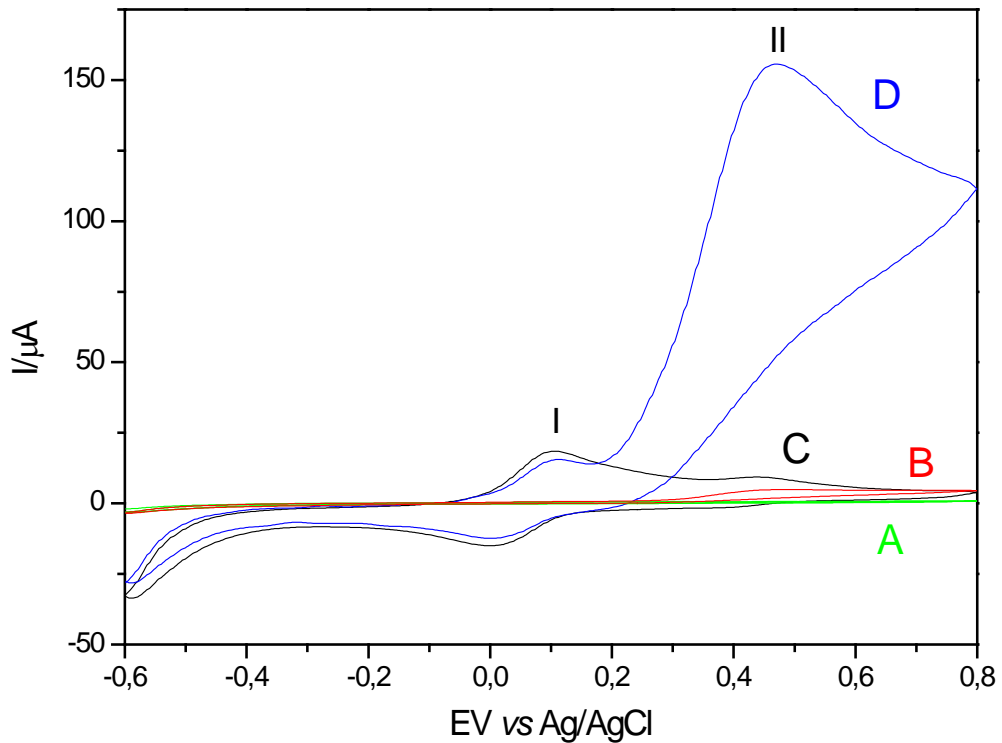
Fonte: Elaboração do próprio autor.

Baseando-se nos estudos supracitados concluiu-se que o sistema otimizado para os estudos posteriores de determinação eletrocatalítica foi: Tampão BR, pH 2,0 e  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ .

#### 4.8.4 Eletrooxidação catalítica do ácido ascórbico.

A oxidação eletrocatalítica do ácido ascórbico foi investigada empregando como eletrólito suporte BR, pH 2,0 a uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mVs}^{-1}$ . A Figura 63, ilustra o eletrodo de pasta de grafite não modificado, na ausência de ácido ascórbico (curva A) e na presença de  $7,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de ácido ascórbico (curva B) e os voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com TiPAA na ausência (curva C) e na presença de  $7,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (curva D). Foi possível observar através dos voltamogramas cíclicos uma sensibilidade a ácido ascórbico para o pico II.

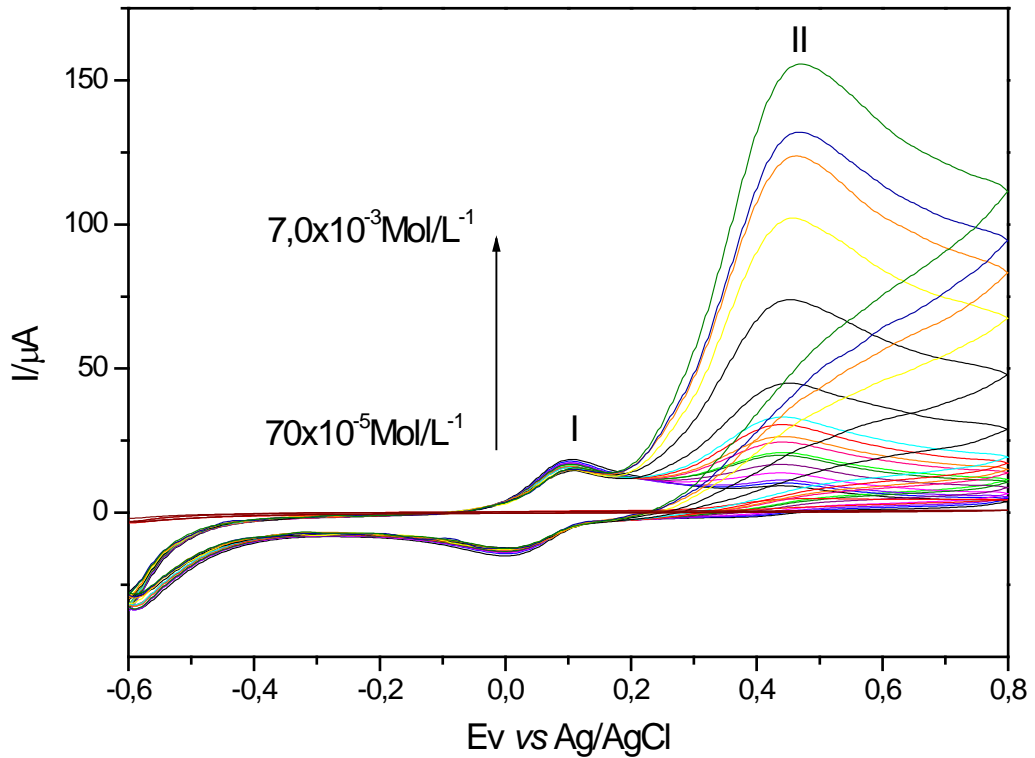
**Figura 63** - Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de pasta de grafite, (B) eletrodo de pasta de grafite não modificado na presença de  $7,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de ácido ascórbico, (C) eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAA (D) eletrodo modificado com TiPAA na presença de  $7,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de ácido ascórbico (Tampão BR, pH 2,0,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

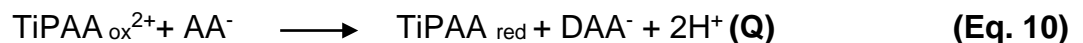
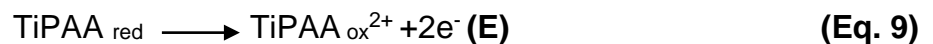
A eletrooxidação catalítica do ácido ascórbico ocorreu após a adição de  $7,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  acompanhado de um aumento na intensidade da corrente anódica do pico II (curva d) e este aumento é proporcional ao aumento da concentração do analito em questão, conforme ilustra a Figura 64, para adições de diferentes alíquotas do analito.

**Figura 64** - Voltamogramas cíclicos das adições de diversas alíquotas do ácido ascórbico empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAA (Tampão BR, pH=2,0,  $v=50\text{ mVs}^{-1}$ ).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

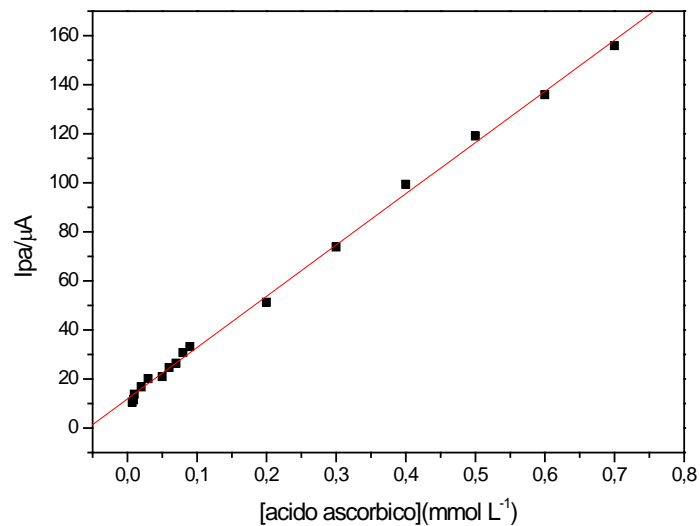
O processo electrocatalítico sugerido está descrito seguindo uma etapa electroquímica e uma etapa química, representadas pelas Equações 9 e 10.



Onde  $\text{AA}^-$  e  $\text{DAA}^-$  correspondem as formas dissociadas do ácido ascórbico dehidroascórbico respectivamente. O corante azure A possui alta eletroatividade, sendo empregado como mediador na transferência de elétrons.

A Figura 63 ilustra a curva analítica da corrente anódica do pico II em função da concentração de ácido ascórbico para o eletrodo modificado com TiPAA apresentando uma resposta linear de  $7,0 \times 10^{-5}$  a  $7,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> com equação correspondente  $Y(\mu\text{A}) = 11,89 + 20908,45 \times [\text{ácido ascórbico}]$ , um coeficiente de correlação de  $R^2 = 0,999$ , limite de detecção de  $3,13 \times 10^{-4}$  mol/L<sup>-1</sup> com desvio padrão de  $\pm 2\%$ , sensibilidade amperométrica de  $2,10 \text{ mA/mol L}^{-1}$  para o pico II.

**Figura 65** - Curva analítica do pico anódico para determinação do ácido ascórbico empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAA para o pico II (Tampão BR pH 2,0,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

#### 4.9 ESTUDOS SOBRE O COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DO FILME DE AZURE A NA SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE CARBONO VÍTREO.

No processo de eletropolimerização para a formação da superfície do eletrodo de carbono vítreo, observou-se em aproximadamente 1,1 V um pico irreversível (pico II), indicando conforme citado na literatura como o início do processo de polimerização, iniciando-se com a adsorção do monômero do AA na superfície do eletrodo de carbono vítreo, com a formação de espécies radicais catiônicas, que ocorre em potenciais altamente positivos em torno de 0,8 a 1,3 V, como ilustra a Figura 66 (BARSAN et al., 2008).

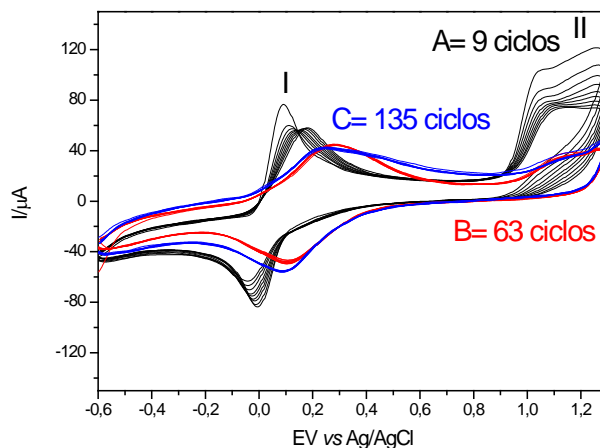
Com as ciclagens contínuas observou-se o processo de eletropolimerização acompanhado com um deslocamento do potencial do pico I para potenciais mais positivos e o decréscimo da corrente do pico II atribuída a diminuição das espécies oxidadas do AA, indicando a formação e a estabilização do filme na superfície do eletrodo.

A exemplos de outros sistemas na eletropolimerização do AA deve-se considerar o valor de potencial necessário para ocorrer a formação de espécies eletroativas e a formação progressiva do filme polimérico composta pelo AA que pode ser monitorada através das sucessivas varreduras de potencial, ou ciclagens contínuas.

O processo de formação do filme a partir do corante azure A acontece de forma muito parecida com a formação do filme a partir do corante azul de metileno e azul de orto toluidina, por eles possuírem estrutura semelhante pois são da mesma classe de corantes, as fenotiazinas.

Após o mesmo estar completamente estabilizado (c) após 135 ciclos, o eletrodo foi lavado com água destilada e a janela de potencial empregada para as futuras análises foi de -0,6 a 0,8 V.

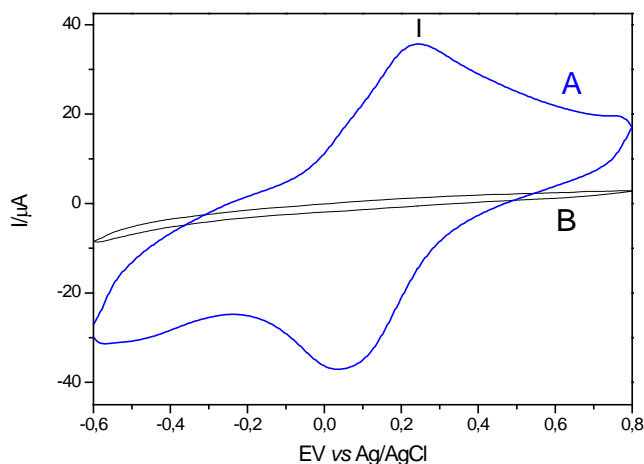
**Figura 66** - Formação do filme na superfície do eletrodo utilizando potenciais maiores (-0,6 à 1,3), (A) Iniciando a formação do filme com 9 ciclos; (B) Após 63 ciclos e (C) Filme estabilizado com 135 ciclos, (Tampão BR, pH 2,0,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Figura 67 ilustra o voltamograma cíclico obtido após a eletropolimerização do eletrodo de carbono vítreo com AA. Observou-se um par redox bem definido, com potencial médio de  $E^{\circ} = 0,091 \text{ V}$ , atribuído ao processo de eletropolimerização.

**Figura 67** - Comportamento voltamétrico do filme AA, (A) Voltamograma cíclico do AA eletropolimerizado na superfície do eletrodo de carbono vítreo (FAA); (B) Eletrodo de carbono vítreo não modificado (branco), (Tampão BR, pH=3,0,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

#### **4.8.1 Estudo com diferentes concentrações hidrogeniônicas para o eletrodo de carbono vítreo modificado com o filme azure A.**

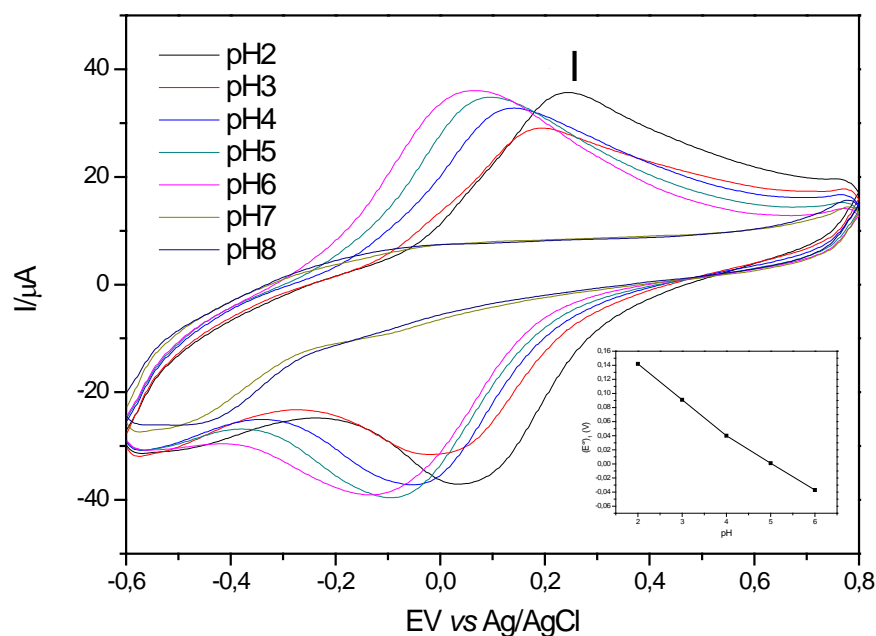
A Figura 68 (A) ilustra o voltamograma cíclico do filme em presença de diferentes concentrações hidrogeniônicas, onde os valores de pH variaram de 2,0 a 8,0. Foi possível observar através dos voltamogramas que com o aumento do pH par redox desloca-se para potenciais mais negativos e a partir do pH 4 o processo redox desaparece.

Os voltamogramas obtidos em pH 7,0 e 8,0 demonstra que com o aumento do pH ocorre a inibição do processo redox, bloqueando a resposta voltamétrica.

No gráfico inserido (B) onde se tem o potencial médio do eletrodo de carbono vítreo modificado em função do pH é possível observar que com o aumento da concentração hidrogênica ocorre a diminuição do potencial médio de 0,044V por década de concentração de H<sup>+</sup>.

Neste caso pode-se afirmar que a concentração hidrogênica afeta diretamente no processo eletroquímico.

**Figura 68** - (A) Voltamograma cíclico do eletrodo do FAA em diferentes concentrações hidrogeniônicas (Tampão BR,  $v=50 \text{ mVs}^{-1}$ ) e (B) gráfico inserido:  $E^{\circ'}$  vs pH.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Tabela 12 ilustra os principais parâmetros eletroquímicos estudados nos estudos de pH, e através desta tabela com o auxílio do voltamograma anterior determinou-se que o melhor pH a ser utilizado é o pH 3,0, por possui os melhores parâmetros, como por exemplo a razão  $I_{pa}/I_{pc}$  mais próximo de 1.

**Tabela 12** - Parâmetros eletroquímicos do estudo de pH para o FAA.

pH	$[I_{pa}/I_{pc}]$	$(E^{\circ'})_1$ (V)	$\Delta E_p$ (V) $[E_{pa}-E_{pc}]$
2	0,96	0,142	0,204
3	0,99	0,091	0,206
4	0,88	0,040	0,189
5	0,89	0,001	0,191
6	0,87	-0,037	0,196

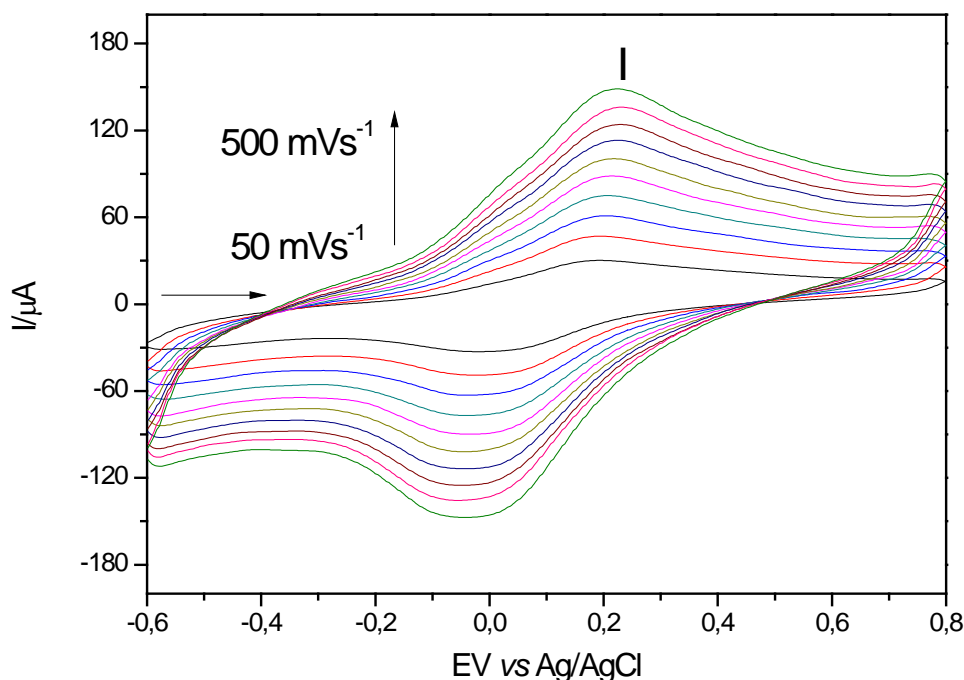
Fonte: Elaboração do próprio autor.

#### 4.8.2 Influência das velocidades de varredura para o eletrodo de carbono vítreo modificado com Azure A.

A Figura 69 ilustra o voltamograma cíclico do eletrodo de carbono vítreo modificado com o corante azure A em diferentes velocidades de varredura (50 a 500  $\text{mVs}^{-1}$ ). O comportamento eletroquímico foi estudado por voltametria cíclica na escala de potencial de -0,6 a 0,8 V empregando como eletrólito suporte a solução tampão Britton- Robson (pH 3,0).

Conforme ilustra a Figura supracitada com o aumento da velocidade de varredura, ocorre um aumento da intensidade de corrente anódica e catódica e através desses estudos verificou-se que os valores  $\Delta E$  aumentaram cerca de 100 mV para um aumento de 24 vezes a velocidade.

**Figura 69** - Voltamograma cíclico do FAA em diferentes velocidades de varredura: 50- 500  $\text{mVs}^{-1}$ , (Tampão BR, pH 3,0).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Tabela 13 lista os principais parâmetros eletroquímicos do FAA em diferentes velocidades de varredura.

**Tabela 13** - Parâmetros eletroquímicos do FAA em diferentes velocidades de varredura.

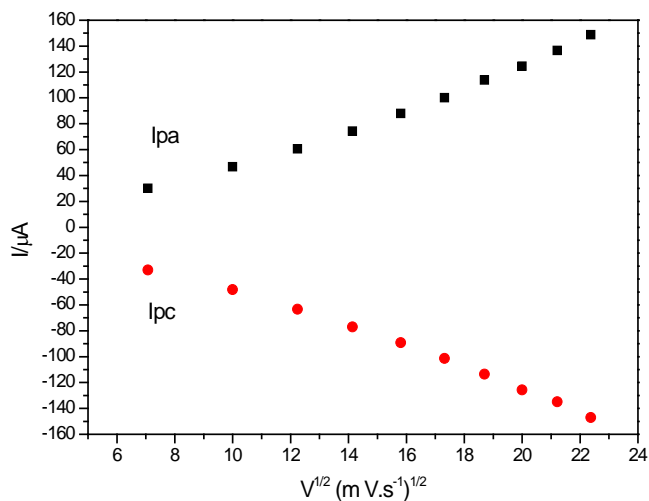
<b>Velocidade (<math>mVs^{-1}</math>)</b>	<b><math>[I_{pa}/I_{pc}]</math></b>	<b><math>(E^{\prime\prime})_1</math> (V)</b>	<b><math>\Delta E_p</math> (V) <math>[E_{pa}-E_{pc}]</math></b>
<b>50</b>	1,01	0,109	0,158
<b>100</b>	0,94	0,115	0,165
<b>150</b>	0,97	0,119	0,167
<b>200</b>	0,89	0,122	0,169
<b>250</b>	0,96	0,127	0,172
<b>300</b>	0,98	0,130	0,175
<b>350</b>	0,97	0,134	0,176
<b>400</b>	0,95	0,138	0,177
<b>450</b>	0,98	0,142	0,181
<b>500</b>	0,96	0,145	0,182

Fonte: Elaboração do próprio autor.

A Figura 70 ilustra o gráfico a dependência linear entre a intensidade de corrente do pico anódico/catódico e a raiz quadrada da velocidade de varredura para o FAA, foi possível observar com o aumento da velocidade uma linearidade entre a intensidade de corrente do pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura, característico de um processo difusional (BARD, 1980). Caracterizando essa performance voltamétrica como um sistema quase-reversível (SOUZA, 2011).

Através da análise da tabela anterior e do voltamograma cíclico da Figura 72, concluímos que a melhor velocidade a ser utilizada nos testes posteriores foi de 50  $mVs^{-1}$ .

**Figura 70** - Dependência da intensidade de corrente do pico (anódico e catódico) com a raiz quadrada da velocidade de varredura.



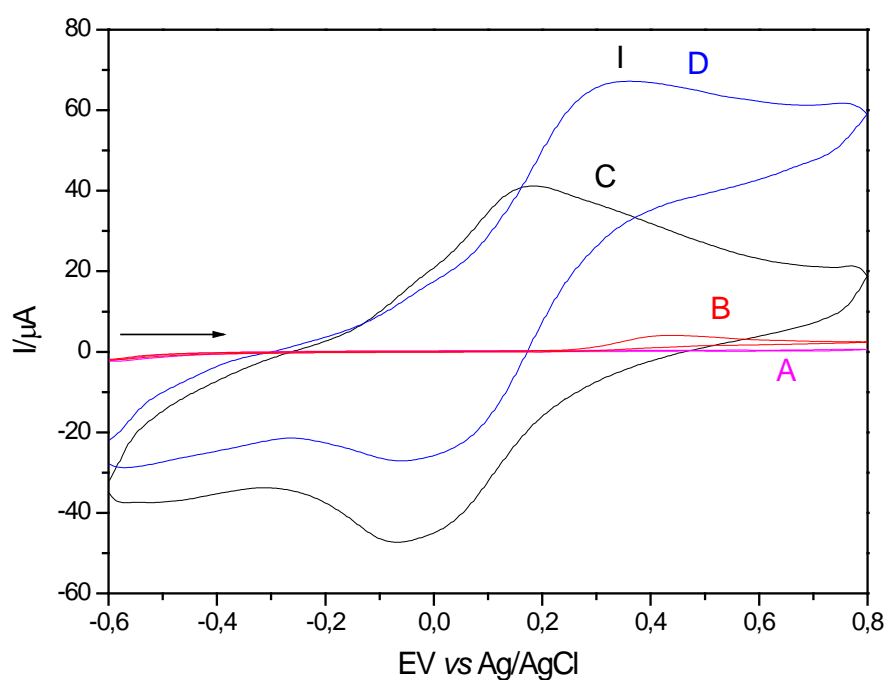
Fonte: Elaboração do próprio autor.

Baseando-se nos estudos supracitados concluiu-se que o sistema otimizado para os estudos posteriores de determinação eletrocatalítica foi: Tampão BR, pH3,0 e  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ .

#### 4.8.3 Eletrooxidação catalítica do ácido ascórbico.

A Figura 71 ilustra os voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo com o FAA. Os testes de eletrocatalise foram realizados numa escala de potencial de -0.6 a 0,8V. A figura acima ilustra o voltamograma cíclico do eletrodo de carbono vítreo não modificado, na ausência de ácido ascórbico (curva A) e na presença de  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de ácido ascórbico (curva B) e os voltamogramas cíclicos do FAA na ausência (curva C) e na presença de  $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  (curva D).

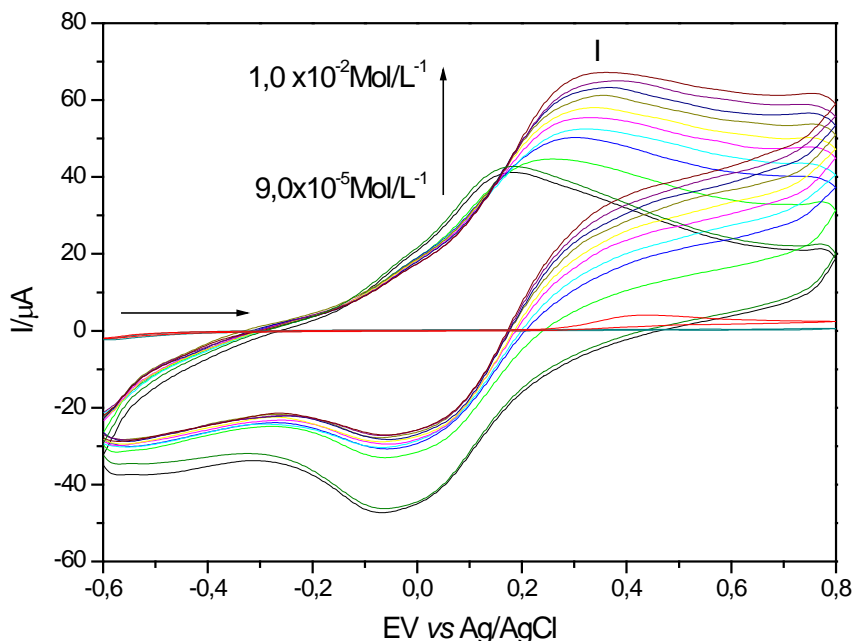
**Figura 71** - Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de carbono vítreo, (B) eletrodo de carbono vítreo não modificado na presença de  $1,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> de ácido ascórbico, (C) FAA, (D) FAA na presença de  $1,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> de ácido ascórbico (Tampão BR, pH 3,0,  $v = 50$  mVs<sup>-1</sup>).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Neste eletrodo observou-se que a partir da adição de  $9,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> de ácido ascórbico ocorreu um aumento na intensidade da corrente anódica do pico I (curva D) e este aumento foi proporcional ao aumento da concentração do analito em questão, conforme ilustra a Figura 72, para adições de diferentes alíquotas do analito.

**Figura 72** - Voltamogramas cíclicos das adições de diversas alíquotas do ácido ascórbico empregando o FAA (Tampão BR, pH=3,0 v = 50 mVs<sup>-1</sup>).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

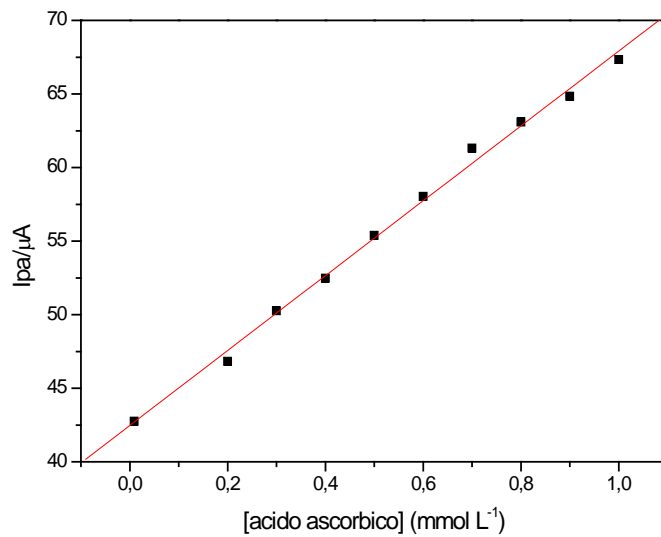
O processo electrocatalítico sugerido está descrito seguindo uma etapa electroquímica (E) e outra química (Q) representadas pelas Equações 11 e 12.



Onde AA<sup>-</sup> e DAA<sup>-</sup> correspondem as formas dissociadas do ácido ascórbico deridroascórbico respectivamente.

A Figura 73 ilustra a curva analítica da corrente anódica em função da concentração de ácido ascórbico para o eletrodo de carbono vítreo FAA, no qual apresentou uma resposta linear de 9,0x10<sup>-5</sup> a 1,0x10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> com equação correspondente  $Y(\mu\text{A}) = 42,47 + 2543,43 \times [\text{ácido ascórbico}]$ , um coeficiente de correlação de  $R^2 = 0,998$ , limite de detecção de 6,55x10<sup>-4</sup> mol/L<sup>-1</sup> com desvio padrão de ± 3% e sensibilidade amperométrica de 2,54 mA/mol L<sup>-1</sup> para o processo redox I.

**Figura 73** - Curva analítica do pico anódico para determinação do ácido ascórbico empregando o FAA (Tampão BR pH 2,0,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

## 5 CONCLUSÃO

No presente trabalho foi possível concluir que o óxido de titânio quimicamente modificado com ácido fosfórico (TiP), seguido por uma modificação com os corantes fenotiazínicos formou um complexo extremamente eletroativo. Técnicas espectroscópicas como, FTIR, MEV foram utilizadas para caracterizar esse material.

Através dos espectros vibracionais pode-se constatar com sucesso a ocorrência da modificação através da presença de novas vibrações características dos corantes fenotiazínicos nas regiões de 1478 a 1484  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas aos anéis aromáticos presentes na estrutura dos corantes e vibrações nas regiões de 1384 a 1396  $\text{cm}^{-1}$  equivalentes as ligações C-N, que caracterizam a presença dos corantes na superfície do TiP.

Com este material, foi possível confeccionar eletrodos de pasta de grafite e carbono vítreo modificados, estes foram testados na eletrooxidação de sulfito e ácido ascórbico.

Concluiu-se que o eletrodo de pasta de grafite modificado com TiPAM foi eletroquimicamente sensível a sulfito e os eletrodos modificados com TiPAO e TiPAA sensíveis para o ácido ascórbico.

Para o eletrodo de carbono vítreo modificado com o corante azul de metileno, azul de orto toluidina e azere A destacou-se a eletro oxidação do ácido ascórbico.

A tabela 14 reúne os principais parâmetros eletrocatalíticos para a detecção de ácido ascórbico empregando os diferentes eletrodos estudados.

**Tabela 14** - Principais parâmetros eletrocatalíticos para a detecção do ácido ascórbico.

Eletrodo de trabalho	Faixa linear (mol/L <sup>-1</sup> )	Coefficiente de correlação (R <sup>2</sup> )	Limite de detecção (mol/L <sup>-1</sup> )	Desvio padrão	Sensibilidade amperométrica (mA/mol L <sup>-1</sup> )	Equação de calibração
TiPAO	7,0×10 <sup>-5</sup> 1,0×10 <sup>-3</sup>	a 0,999	3,74×10 <sup>-5</sup>	± 2%	1,69	Y(μA)= 3,53 + 16911,38 x [ácido ascórbico]
TiPAA	7,0×10 <sup>-5</sup> 7,0×10 <sup>-3</sup>	a 0,999	3,13×10 <sup>-4</sup>	± 2%	2,10	Y(μA)= 11,89 + 20908,45 x [ácido ascórbico]
FAM	9,0×10 <sup>-5</sup> 9,0×10 <sup>-3</sup>	a 0,996	7,63×10 <sup>-4</sup>	± 2%	4,14	Y(μA)= 0,40436 + 4148,45 x [ácido ascórbico]
FAO	9,0×10 <sup>-5</sup> 7,0×10 <sup>-4</sup>	a 0,998	4,03×10 <sup>-5</sup>	± 2%	2,17	Y(μA)= 12,40+2176,52 x [ácido ascórbico]
FAA	9,0×10 <sup>-5</sup> 1,0×10 <sup>-2</sup>	a 0,998	6,55×10 <sup>-4</sup>	± 3%	2,54	Y(μA)= 42,47+ 2543,43 x [ácido ascórbico]

Fonte: Elaboração do próprio autor.

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

E através de uma comparação do processo de eletropolimerização que ocorre em ambos os eletrodos acerca da influência ou não da superfície nos processos eletrocatalíticos, foi possível constatar que a superfície eletródica interfere diretamente nos resultados obtidos. Obtendo melhores resultados com os eletrodos de pasta de grafite modificados com TiPAM, TiPAO e TiPAA, por apresentarem limites de detecção e sensibilidades amperométrica maiores se comparados com os eletrodos de carbono vítreo modificados, para as substâncias testadas (sulfito e ácido ascórbico), sendo assim, estes eletrodos se tornam potenciais candidatos na quantificação de algumas substâncias biologicamente interessantes.

## REFERÊNCIAS

- ADAMS, R. N. Carbon paste electrodes. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 30, n. 9, p. 1576-1576, 1958.
- ALMEIDA, E. P. et al. Nanopowders of TiO<sub>2</sub> obtained by combustion reaction: effect of fuels. **NSTI-Nanotech**, Anaheim, v. 1, n. 1, p. 566-569, 2010.
- ALMEIDA, P. et al. Microstructure characterization of titanium dioxide nanodispersions and thin films for dye-sensitized solar cell devices. **Applied Physics A: materials science & processing**, Berlin, v. 79, n. 1, p. 1819-1828, 2003.
- ANDRADE, L. S. et al. Estudo de efeito dos sais precursores sobre as propriedades eletrocatalíticas de eletrodos de Ti-SnO<sub>2</sub>/Sb preparados por decomposição térmica. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 6, p. 866-872, 2004.
- ARYA, S. P.; MAHAJAN, M.; JAIN, P. A. Colorimetric method for ascorbic acid assay of pharmaceuticals. **Chemia Analityczna**, v. 43, n. 2, p. 231-239, 1998.
- AYON, A. A. et al. Drug Loading of nanoporous TiO<sub>2</sub> Film. **Biomedical Materials**, Bristol, v. 1, n. 4, p. L11- L15, 2006.
- AZORÍN-VEGA, J. C. et al. Thermoluminescence properties of TiO<sub>2</sub> nanopowder. **Radiation Measurements**, New York, v. 42, n.4-5, p. 613- 616, 2007.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods**. New York: Wiley, 1980. 196 p.
- BARD, A. L.; FAULKNER, L.R. **Electrochemical methods: fundamentals and Applications**. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, 1980.
- BALDWIN, R. P.; RAVICHANDRAN, K.; JOHNSON, R. K. J. A cyclic voltammetry experiment for the instrumental analysis laboratory. **Chem. Educ.**, v. 61, n. 9, p. 820-823, 1984.
- BARSAN, M. M.; PINTO, E. M.; BRETT, C. M. A.; Electrosynthesis and electrochemical characterization of phenazine polymers for application in biosensors. **Electrochimica Acta**, v. 53, n.11, p. 3973- 3982, 2008.
- BATISTA, P. S. **Propriedades morfológicas e estruturais e rendimento quântico de geração de radicais hidroxila em amostras sintetizadas de dióxidos de titânio**. 2010. 122 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.
- BAUER, J. R. O. **Propriedades mecânicas do titânio comercialmente puro e da liga Ti- 6Al- 4V fundidos em diferentes ambientes**. 2007. 61 f. Universidade de São Paulo. Tese (Doutorado em Odontologia) – Faculdade de Odontologia, Universidade de São Paulo, São Paulo 2007.

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

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. [S. ]: Oxford University, 1996.

BOCKRIS, J. O'M., CONWAYB, E., *Modern aspect of electrochemistry*. 1959, London: Butterworths, 1959.

BOJORGEN, N.; ALHADEFF, E. Graphite-composites alternatives for electrochemical biosenso. chemical and petroleum engineering department. **Jornal Materials Sciencety**, Rijeka, N. 6, p. 597-621, 2011.

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

CARMO, D. R. et al. Adsorption and electropolymerization of toluidine blue on the nanostructured octakis(hydridodimethylsiloxo)- octasilsesquioxane surface. **Materials Research Bulletin**, Kidlington, v. 43, p. 3286–3296, 2008.

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

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

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

CENENS, J.; SCHOONHEYDT, R. A. Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite B. and barasym in aqueous suspension. **Clays and clay minerals**, Aurora, v. 36, n. 3, p. 214-224, 1998.

CHEN, H. et al. Attapulгите with poly(methylene blue) composite filme Electrocatalytic determination of ascorbic acid. **Solid State Sciences**, Amsterdam, v. 14, n. 3, p. 362-366, 2012.

CLEARFIELD, A. Spherically granulated titanium phosphate as exchanger for toxic heavy metals. **Waste management**, Kidlington, v. 18, n. 3, p. 203-210, 1998.

COSTA, A. C. F. M. et al. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. **Cerâmica**, São Paulo, v. 52, n. 324, p. 255-259, 2006.

CUMBA, L. R. **Preparação e aplicação eletroanalítica de complexos metálicos formados a partir de titânio (IV) e ácido fosfórico seguindo uma nova rota de síntese.** 2012. 110 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2012.

DANIEL, D. **Desenvolvimento de célula espectroeletroquímica em fluxo e sua aplicação analítica ao estudo e a determinação de derivados fenotiazínicos.** 2004. 160 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

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

DO CARMO, D. R.; GUINESI, L. S.; DIAS FILHO, N. L.; STRADIOTTO, N. R. Thermolysis of octa (hydridodimethylsiloxyl) octasilsesquioxane in pyridine media and subsequent toluidine blue O adsorption. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 235, n. 4, p. 449-459, 2004.

FERNANDES, D. S. **Síntese e caracterização de nanopartículas metálicas.** Porto Alegre: UFRGS, 2006.

FERREIRA S. L. C.; BANDEIRA M. L. S. F.; LEMOS V. A.; SANTOS H. C.; COSTA A. C. S.; JESUS D. S. Sensitive spectrophotometric determination of ascorbic acid in fruit juices and pharmaceutical formulations using 2-5-bromo-2- pyridylazo-5-diethylaminophenol. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, Heidelberg, v. 357, n. 8, p. 1174-1178, 1997.

FOWLER, G. J. S., REES RC, DEVONSHIRE R. The photokilling of bladder carcinoma cells in vitro by phenothiazine dyes. **Photochemistry and Photobiology**, Hoboken, v. 52, n. 3, p 489-494, 1990.

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

GAYE- SEYE, M. D., AARON, J. J., PÁRKÁNYI, C., NOBORU, M. Luminescence and photophysical properties of benzo[a]phenothiazines: therapeutic, physico-chemical, and analytical applications. **Current Drug Targets**, Bussum, v. 7, n. 9, p. 1083- 1093, 2006.

GARDENER, P. T.; WHITE, T. A. C.; McPHAIL, D. B.; DUTHIE, G. G. The relative contributions of vitamin C, carotenoids and phenolics to the antioxidant potencial of fruit juices. **Food Chemistry**, Amsterdam, v. 68, p.471-474, 2000.

GONÇALVES, A. **Obtenção e caracterização de revestimentos compostos de multicamadas de TiO<sub>2</sub>/TiN.** 2010. 65 f. Dissertação (Mestrado em Ciência) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

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

HAARSTRICK, A.; KUT, O. M.; HEINZLE, E. TiO<sub>2</sub>-assisted degradation of environmentally relevant organic compounds in wastewater using a novel fluidized bed photoreactor. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 30, n. 3, p. 817-824, 1996.

HUSSAIN, M. et al. Synthesis, characterization, and photocatalytic application of novel TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 157, n. 1, p. 45-51, 2010.

KARPINSKA, J.; STARCZEWSKA, B.; TARASIEWICZ, T. H. Analytical properties of 2- and 10-Disubstituted phenothiazine derivatives. **Analytical Sciences**, Tokio, v. 12, n. 2, p. 161-170, 1996.

KARIAKIN, A. A.; STRAKHOVA, A. K.; KARIAKINA, E. E.; VARFOLOMEYER, D.; YATMIRSKY. The electrochemical polymerization of methylene-blue and bioelectrochemical activity of the resulting film. **Synthetic Metals**, Amsterdam, v. 60, n. 3, p. 289-292, 1993.

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

KUBOTA, L. T.; GUSHIKEM, Y.; PEREZ, J.; TANAKA, A. A. Electrochemical properties of iron phthalocyanine immobilized on titanium (IV) oxide coated on silica gel surface. **Langmuir**, Washington, v. 11, n. 3, p. 1009-1013, 1995.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J.T. Photocatalysis in TiO<sub>2</sub> surfaces principles, mechanisms, and selected results. **Chemical Reviews**, Washington, v. 95, n. 3, p. 735-758, 1995.

MAMBRINI, G. P. **Síntese de nanocristais coloidais de TiO<sub>2</sub> via método solvotermal**. 2008. 108 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

MA W. X. Determination of ascorbic acid in medicine by sulfosalicylic acid spectrophotometry. **Spectroscopy and Spectral Analysis**, Woodland Hills, v. 19, n. 3, p. 507, 1999.

MARCOLAN, M.; MOREIRA L. M.; GRACETTO, A.; HIOKA N.; MARTINS, P. A.; MACHADO, A. E. H.; RODRIGUES, M. R.; CODOGNOTO, L.; OLIVEIRA, H. P. M. O. Propriedades espectroscópicas do azul de toluidina. Universidade do vale do Paraíba/ FCS. In: ENCONTRO LATINO AMERICANO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA - INIC, 12., 2008, São José dos Campos. **Anais...** São José dos Campos: UNIVAP, 2008. p. 1-4.

MARCOLINO JUNIOR, L. H. **Eletrodos voltamétricos e amperométricos para a determinação de espécies de interesse farmacêutico**. 2007. 107 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade de Campinas, Campinas, 2007.

MARINHO, M. I. C. **Desenvolvimento de eletrodo modificado com o polímero azul de metileno para a determinação electrocatalítica de glifosato**. 2010. 83 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

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

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

NESMERAK K., CERVENY V., HRANICEK J., RYCHLOVSKY P. A pectrofluorimetric determination of phenothiazine derivatives after their photooxidation or chemical or electrochemical oxidation in a flow injection arrangement. **Elsevier**, Amsterdam, v. 106, p. 226-232, 2013.

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

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

PIPI, A. R. F. **Propriedades analíticas de materiais a base de sílica e óxido de titânio modificados**. 2010. 110 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2010.

RAMASAMY, V.; ANANDALAKSHMI, K. The determination of kaolinite clay content in limestones of western Tamil Nadu by methylene blue adsorption using UV–vis spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Amsterdam, v. 70, n. 1, p. 25–29, 2008.

REZENDE, M. C. **Determinação de ácido fólico em medicamentos por voltametria de pulso**. 2001. 65 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Pontifca Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2001.

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

RIBEIRO, P.C. et al. Caracterização estrutural e morfológica de nanocristais de TiO<sub>2</sub> pelo método pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, V. 5, n. 3, p. 58- 64, 2010.

SALEH, T. A.; GUPTA, K. V. Photo-catalyzed degradation of hazardous dye methyl orange by use of a composite catalyst consisting of multi-walled carbon nanotubes and titanium dioxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, Maryland Heights, v. 371, p. 101- 106, 2012.

SALEIRO, G. T.; CARDOSO, S. L.; TOLEDO, R.; HOLANDA, J. N. F. Avaliação das fazes cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, São Paulo, v. 56, n. 338, p. 162-167, 2010.

SMITH, B. C. **Infrared spectral interpretation: a systematic approach**. Boca Raton: CRC, 1999.

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

SCOTTI R.; LIMA E. C.; BENVENUTTI E. V.; PIATNICKI C. M. S.; DIAS S. L. P.; GUSHIKEM Y.; KUBOTA T. L. Azul de metileno imobilizado na celulose/TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>: propriedades eletroquímicas e planejamento fatorial. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 29, n. 2, p. 208-212, 2006

SILVA, D. C.; SILVA, G. F. 2006. Métodos Eletroanalíticos: voltametria cíclica. 2006. 58 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

SOUZA, V. C. et al. (Ta, Cr)-doped {T}<sub>i</sub>O<sub>2</sub> electroceramic systems. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, New York, v. 17, n. 1, p. 79-84, 2006.

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

SOUZA, P. H. M. Estudos eletroquímicos de complexos de Cu(II) de antibióticos da classe das fluorquinolonas. 2011. 102 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

STROPPIA, D. G. et al. Obtenção de filmes finos de TiO<sub>2</sub> nanoestruturado pelo método dos precursores poliméricos. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 7, p. 1706-1709, 2008.

SULTAN, S. M.; DESAI, N. I. Mechanistic study and kinetic determination of vitamin C employing the sequential injection technique. **Talanta**, Local, v. 45, n. 6, p. 1061-1071, 1998.

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

VANNUCCHI, H.; ROCHA, M. M. Funções plenamente reconhecidas de nutrientes, Ácido ascórbico (vitamina C). **ILSI**, São Paulo, v. 21, v. 21, p.4-5, 2012.

WAINWRIGHT M. Non- porphyrin photosensitizies in biomedicine. **Chem. Soc. Rev.** v. 25, p. 351- 359,1997.

XIAOXING, F.; YU, T.; WANG, Y.; ZHENG, J.; GAO, L.; LI Z.; YE J.; ZOU Z. Role of phosphorus in synthesis of phosphated mesoporous TiO<sub>2</sub> photocatalytic materials by EISA method. **Elsevier**, Amsterdam, v. 254, p. 5191- 5198, 2008.

XIONG, L. et al. Adsorption behavior of methylene blue onto titanate nanotubes. **Chemical Engineering**, London, v. 156, n. 2, p. 313-320, 2010.

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

YOSHITAKE, H.; YOKOI, T.; TATSUMI, T. Adsorption of chromate and arsenate by amino-functionalized MCM-41 and SBA-1. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 14, n. 11, p. 4603-4610, 2002.