



UNESP -UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE QUÍMICA - CAMPUS ARARAQUARA
FABIANA AVOLIO SAYÃO



Modificação de eletrodos de carbono vítreo e nanotubos de Ti/TiO₂ com
aspirinato de cobre (II) para detecção eletroquímica e redução
fotoeletrocatalítica de íons nitrito

FABIANA AVOLIO SAYÃO

Modificação de eletrodos de carbono vítreo e nanotubos de Ti/TiO₂ com
aspirinato de cobre (II) para detecção eletroquímica e redução
fotoeletrocatalítica de íons nitrito

Dissertação apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof^ª. Dra. Maria Valnice Boldrin Zanoni

Araraquara
2016

FABIANA AVÓLIO SAYÃO

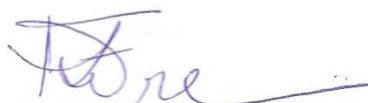
Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestra em Química.

Araraquara, 08 de janeiro de 2016.

BANCA EXAMINADORA



Prof.ª Dr.ª Maria Valnice Boldrin (Orientadora)
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Prof.ª Dr.ª Regina Celia Gálvão Frem
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Prof. Dr. Lúcio Cesar de Almeida
Centro de Ciências Exatas / UEL / Londrina - PR

Fabiana AvolioSayão

Nome Fabiana AvolioSayão

Filiação Newton Lara Sayão e EloiseAvolioSayão

Nascimento 23/05/1989

Endereço residencial Av. José Bonfácio, 704, ap. 71-B
Centro – Araraquara – SP (Brasil)
Tel: (016) 3357-6988
E-mail: fa_sayao@yahoo.com.br

Endereço Profissional Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho –
Instituto de Química de Araraquara, Departamento de Química Analítica
Av. Profº Francisco Degni, 55
Quitandinha – Araraquara – SP (Brasil)
Tel: (016) 3301- 9500 – ramal: 9140
E-mail: fa_sayao@yahoo.com.br

Formação Acadêmica/Titulação

2013 – Atual Mestrado em Química
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho,
UNESP, São Paulo, Brasil
Título: Modificação de eletrodos de carbono vítreo e nanotubos de Ti/TiO₂ com aspirinato de cobre (II) para detecção eletroquímica e redução fotoeletrocatalítica de íons nitrito.
Orientadora: Profª Dra. Maria Valnice Boldrin Zanoni
Bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

2008-2013 Graduação em Bacharelado em Química

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP,
São Paulo, Brasil

Titulo: Estudo da redução de perclorato e nitrito em eletrodos
nanotubulares de Ti/TiO₂

Orientadora: Prof^a Dra. Maria Valnice Boldrin Zanoni

Co-orientação: Luciana Nunes

Trabalhos resumidos publicado em anais de evento

1 - SAYÃO, F.A.; CARDOSO, J.C.; ZANONI, M.V.B.; Redução fotoeletrocatalítica de íon nitrito sob eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂ modificado com complexo Aspirinato de Cobre (II), 38^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), Águas de Lindóia – SP, Brasil – 2015

2 – SAYÃO, F.A.; NUNES, L; ZANONI, M.V.B.; Redução de nitrito em meio aquoso sobre eletrodo de Ti/TiO₂, 29º Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE), Campos de Jordão – SP , Brasil – 2013

Artigos completos publicados em periódicos

SAYÃO, F.A.;NUNES, L; ZANONI, M.V.B. Efficient photoelectrochemical reduction of nitrite to ammonium and nitrogen containing gaseous species using Ti/TiO₂ nanotube electrodes.**JournalBrazilianChemicalSociety**, v. 25, n. 7, p.1153-1160, 2014.

AGRADECIMENTOS

A professora Dra. Maria Valnice Boldrin Zanoni pela orientação, colaboração, sabedoria, carinho, amizade, paciência e por confiar em mim.

Aos professores Nelson, Hideko, Pilare Fabíola pela amizade e discussão nas reuniões e aulas.

A professora Regina Frem pelos complexos cedidos, disposição, atenção e pela discussão realizada ao longo trabalho

Ao Grupo de Eletroanalítica pela amizade, conversas, risadas, conselhos, ajuda e discussão.

Ao pessoal do banco do Crakinho e Xurupitas (Pelé, Husky, Jatão, Varão, Ju, Chucky, Batera, Roberth, Tatão, Thiago, Picolé, Gota, Maurílio...) pela troca de experiências, discussão pertinente (verdade!) ou não, risadas, puxão de orelhas, conselhos e amizade principalmente.

A república Tomba Lata (TL), Pam, Araguaia, Baby, Ninja, Ana Emília, Ana, Resposta, Shake e Milk, pela amizade, companheirismo, paciência, preocupação, risadas, festas, mais risadas, força.... Valeu mesmo, vocês me ajudaram indiretamente na realização desse trabalho!

Agradeço também aos meus pais Newton e Eloise, minhas irmãs Camilla e Gabriela pelo apoio que sempre me deram, paciência, carinho, conselhos, mesmo longe me deram muita força.

A CNPq pela bolsa concedida.

EPIGRAFE

A alegria que se tem em pensar e aprender
faz-nos pensar e aprender ainda mais.

Aristóteles

RESUMO

O presente trabalho ilustra duas vertentes para modificação de eletrodo com complexo aspirinato de cobre (II), $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$. A primeira baseou-se no desenvolvimento de um sensor eletroquímico para detecção de íons nitrito em soluções aquosas. Inicialmente foi estudado o comportamento eletroquímico por voltametria cíclica, sobre eletrodo de carbono vítreo em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Nesta condição do estudo, verificou-se que o complexo apresenta comportamento irreversível e controlado por difusão. Em seguida, imobilizou-se o $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$ por ciclagens sucessivas sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo, observando a capacidade do eletrodo modificado detectar os íons nitrito em solução aquosa cerca de 57% melhor que o eletrodo de carbono vítreo sem modificação. O eletrodo de carbono vítreo modificado aplicado para analisar uma amostra comercial de sal de cura (que contém 5 % (m/m) de NO_2^-), diluída em tampão B-R na concentração de $1,0 \text{ g L}^{-1}$. O método utilizado foi o adiç o de padr o, resultando em uma concentra o de $0,059 \text{ g L}^{-1}$ de  ons nitrito, obtendo erro de 18%. Indicando boa performance do ECV modificado com $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$ para sensor eletroqu mico de NO_2^- . A segunda vertente fundamenta-se na modific o de eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂ com $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$ para aplica o de fotoc todo na redu o de NO_2^- . A investiga o da redu o de  ons nitrito por fotoeletroc t lise revelou a melhor condi o em 15 mmol L^{-1} de NaCl, como eletr lito de suporte, sob potencial de $-0,6 \text{ V}$ em pH original da solu o sobre o eletrodo modificado com $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$. A redu o de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ de nitrito nestas condi es resultou na redu o total em apenas 6 minutos formando 47% de  ons am nio e 53% de nitrog nio dissolvidos como outras esp cies, sem a presen a de  ons nitrato. A modifica o das nanoestruturas tubulares de Ti/TiO₂ com $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$ apresentaram melhor desempenho na redu o dos  ons nitrito em rela o ao eletrodo sem modifica o, comprovado com a cin tica das rea o es de redu o de nitrito. Por fim, a fotoeletroc t lise, para o eletrodo de nanotubo de Ti/TiO₂ modificado com $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$, resultou-se uma t cnica alternativa excelente para remo o de nitrito em tratamento de  gua pot vel.

ABSTRACT

This paper illustrates two aspects to electrode modified with aspirinato complex of copper (II), $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$. The first was based on the development of an electrochemical sensor for the detection of nitrite ions in aqueous solutions. Initially we studied the electrochemical behavior by cyclic voltammetry on glassy carbon electrode in B-R buffer ($0,1\text{mol L}^{-1}$). In this condition the study, it was found that irreversible complex features and behavior controlled by diffusion. Then the $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$ By cycling successive on the surface of the glassy carbon electrode was immobilized by observing the electrode capacity modified detecting the nitrite ions in aqueous solution about 57% better than the electrode glassy carbon without modification. The modified glassy carbon electrode applied to analyze a commercial sample of curing salt (containing 5% (m/m) of NO_2^-), diluted in BR buffer at a concentration of 1.0 g L^{-1} . The method used was the added pattern, resulting in a concentration of 0.059 g L^{-1} of nitrite ions, obtaining 18% error. Indicating good performance of glassy carbon electrode modified $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$ for electrochemical sensor NO_2^- . The second part is based on the modification of nanotubes electrodes of Ti/TiO_2 with $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$ for application of photocathode in reducing NO_2^- . The investigation of reducing nitrite ions per photoelectrocatalysis showed the best condition in $15\text{ mmol L}^{-1}\text{NaCl}$ as supporting electrolyte under potential -0.6 V at the original pH of the solution on the electrode modified with $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$. The reduction 5.0 mg L^{-1} of nitrite under these conditions resulted in a complete reduction in only 6 minutes to form ammonium ions 47% and 53% of nitrogen and other dissolved species without the presence of nitrate ions. Modification of tubular nanostructures Ti/TiO_2 with $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$ performed better in reducing nitrite ions relative to the electrode without modification, measured by the kinetics of nitrite reduction reactions. Finally, photoelectrocatalysis to the nanotube electrode Ti/TiO_2 modified $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$, resulted to be an excellent alternative technique for the removal of nitrite in the treatment of drinking water.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Distribuição das águas na Terra.....	17
Figura 2:	Esquema das principais tecnologias de tratamento de água para consumo humano.....	16
Figura 3:	Mecanismo do processo de fotoativação de um semiconductor.....	26
Figura 4:	Esquema de sistema fotoeletrocatalítico sob irradiação de luz UV e polarizado com potencial mais positivo(A) e mais negativo(B) que o E_{fb} do semiconductor do tipo n.....	28
Figura 5:	Esquema de eletrodo semiconductor decorado com metal sob irradiação UV.....	30
Figura 6:	Esquema da distribuição do diagrama de energia de fotoeletrodo híbrido para um semiconductor do tipo Ta_2O_5 , modificados com complexo de rutênio, $[Ru-dcbpy]$	32
Figura 7:	Estrutura do complexo $[(Cu(II))_2(Asp)_4]$	33
Figura 8:	Esquema de célula empregada nos estudos eletroquímicos, sem (a) eletrodo de trabalho carbono vítreo, (b) eletrodo de referência $Ag/AgCl$, (c) eletrodo auxiliar fio de platina e (d) tudo de borbulhamento de gás nitrogênio.....	36
Figura 9:	Esquema de reator fotoeletroquímico de dois compartimentos, sendo: (A) compartimento do eletrodo de trabalho, no qual o alocados os eletrodos: de trabalho, eletrodo de Ti/TiO_2 (3) e eletrodo de referência eletrodo de $Ag/AgCl$ inserido em um capilar de Luggin (6); bulbo de quartzo(4) no qual é inserido a lampada de vapor de mercurio 80W (5); (B) compartimento do contra-eletrodo: eletrodo rede de platina(8); separados pela parede porosa (7).....	37
Figura 10:	Voltamograma cíclico no sentido da redução obtido para $(5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1})$ do complexo $[(Cu(II))_2(Asp)_4]$ em tampão B-R $(0,1 \text{ mol L}^{-1})$ pH 2, sobre eletrodo de carbono vítreo, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	41
Figura 11:	Voltamograma cíclico do complexo $[(Cu(II))_2(Asp)_4](5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1})$ em tampão B-R $(0,1 \text{ mol L}^{-1})$ pH 2 sobre eletrodo de carbono vítreo entre os potenciais de +0,5V e -0,5V, variando a velocidade de varredura (v) de 10 a 100 mV s^{-1}	43
Figura 12:	Relação das correntes de pico catódica, pico I (A) e pico II (B), com a raiz quadrada da velocidade de varredura aplicada no complexo.....	44
Figura 13:	Relação da corrente de pico anódica, pico III, com velocidade de varredura aplicada no complexo.....	45

Figura 14:	Efeito do pH nos voltamograma cíclicos obtidos para redução de $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ do complexo $[(\text{Cu(II)})_2(\text{Aps})_4]$ (em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) sobre o eletrodo de carbono vítreo, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	46
Figura 15:	Efeito do pH em relação a corrente de pico I (A) e pico II (B) do complexo $[(\text{Cu(II)})_2(\text{Aps})_4]$ ($5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), 0 sobre o eletrodo de carbono vítreo, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	47
Figura 16:	Voltamograma da ciclagem sucessiva (100 ciclos) sobre o ECV em 5×10^{-4} de $[(\text{Cu(II)})_2(\text{Asp})_4]$ em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) pH4, aplicando o potencial entre +0,5V e -0,5V, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$	48
Figura 17:	Comparação da voltametria cíclica do ECV modificado com $[(\text{Cu(II)})_2(\text{Aps})_4]$ (A) e ECV sem modificação (B) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) pH7, sobre o eletrodo de carbono vítreo entre os potenciais +0,5V e -0,5V, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	49
Figura 18:	Voltamograma cíclicosucessivos do ECV modificado com $[(\text{Cu(II)})_2(\text{Aps})_4]$ em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) pH 7, entre os potenciais +0,5V e -0,5V, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$: : (—) 1 Ciclo, (—) 10 Ciclos, (—) 20 Ciclos, (—) 30 Ciclos, (—) 40 Ciclos e (—) 50 Ciclos.....	50
Figura 19:	Voltamograma cíclico da solução de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de NO_2^- em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) pH 7 sobre o eletrodo de carbono vítreo, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	51
Figura 20:	Voltamogramas cíclicos obtidos por $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de NO_2^- em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) pH 7, sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com $[(\text{Cu(II)})_2(\text{Asp})_4]$ (A) e sem modificação (B), $v = 100 \text{ mV/s}$	52
Figura 21:	Voltametrias de pulso diferencial obtidas sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com o complexo $[(\text{Cu(II)})_2(\text{Asp})_4]$ tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) pH 7, $v = 50 \text{ mV/s}$; Curva (A) eletrólito de suporte e curva (B) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de NO_2^-	53
Figura 22:	(A) Voltametrias de pulso diferencial de soluções entre $1,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de NO_2^- em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) pH 6, sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com o complexo $[(\text{Cu(II)})_2(\text{Asp})_4]$ $E = 0$ a $+1,2 \text{ V}$, $v = 50 \text{ mV/s}$, amplitude de 20 mV ; (B) Curva analítica da concentração de nitrito em relação a corrente de pico.....	54
Figura 23:	Voltamogramas de pulso diferencial (I) referentes às análises de NO_2^- em uma amostra de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de sal de cura (a), as adições foram de $250 \mu\text{L}$ (b), $500 \mu\text{L}$ (c), $750 \mu\text{L}$ (d), $1000 \mu\text{L}$ (e) e $1250 \mu\text{L}$ (f) de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NO}_2^-$ em tampão BR, pH 7,0, sobre eletrodo de carbono vítreo modificado com $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$; (II) Curva de adição de padrão.....	55

Figura 24:	Voltamograma cíclico no sentido da redução obtido para 5×10^{-4} mol L ⁻¹ do complexo [(Cu) ₂ (Asp) ₄] em tampão B-R (0,1 mol L ⁻¹) pH 4,0, sobre eletrodo de nanotubo de Ti/TiO ₂ , $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	57
Figura 25:	Voltamogramas cíclicos com ciclagem sucessiva do eletrodo de nanotubo de Ti/TiO ₂ em 5×10^{-4} mol L ⁻¹ de [(Cu) ₂ (Asp) ₄] em tampão BR (0,1mol L ⁻¹) pH 4,0, aplicando potencial entre +0,5 V e -0,5 V, $v = 100\text{mV/s}$ (50 ciclos).....	58
Figura 26:	Comparação dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos modificado (A) e não modificado (B) com [(Cu) ₂ (Asp) ₄] em solução de 15 mmol L ⁻¹ NaCl sobre potencial entre +0,5 V e -0,5 V, $v = 50 \text{ mV/s}$	59
Figura 27:	Imagem de microscopia de varredura eletrônica (Microscopio Eletrônico de Varredura JEOL JSM-6300 microscópio) do eletrodo de Ti/TiO ₂ (A) sem modificação e (B) com modificação...	60
Figura 28:	Voltamograma de varredura linear obtida para os eletrodos de nanotubos de Ti/TiO ₂ sem modificação na ausência de irradiação UV (A) e na presença (C), e para os eletrodos de nanotubos de Ti/TiO ₂ modificação ausência de irradiação UV (B) e na presença (D), $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$	61
Figura 29:	Quadrado da fotocorrente obtida para eletrodo de nanotubos de TiO ₂ em NaCl 7 mmol. L ⁻¹ com irradiação UV em função de diferentes potenciais aplicados.....	62
Figura 30:	Cromatograma iônico obtidos para 50 mg L ⁻¹ de nitrito (I) e 50 mg L ⁻¹ de nitrato (III) em meio de 900 mg L ⁻¹ de cloreto (III).....	64
Figura 31:	Curvas analítica obtidas por cromatografia iônica para íons nitrito (A) e nitrato (B).....	64
Figura 32:	Espectro de absorção, na região do visível – IV próximo, do derivado de indofenol em 690 nm (I) e curva analítica (II) obtidas para concentrações de íons amônios.....	66
Figura 33:	Redução de 50 mg.L ⁻¹ de nitrito por fotoeletrocatalise em meio de 15 mmol L ⁻¹ de NaCl, sobre eletrodo de Ti/TiO ₂ -[(Cu) ₂ (Asp) ₄](E = -0,2 V vs Ag/AgCl + irradiação UV; Curva (A) porcentagem de redução de [NO ₂ ⁻] e curva (B) porcentagem de formação[NO ₃ ⁻].....	68
Figura 34:	Redução de 50 mg L ⁻¹ nitrito por (A) fotólise, (B) eletrólise, (C) fotocatalise e (D) fotoeletrocatalise em meio de 15 mmol L ⁻¹ de NaCl, pH 6,0, sobre eletrodo de Ti/TiO ₂ -[(Cu) ₂ (Asp) ₄](E = -0,2 V vs Ag/AgCl + irradiação UV).....	70

Figura 35:	Estudo da cinética de redução de 50mg. L ⁻¹ de nitrito pelas técnicas (A) fotólise, (B) eletrólise, (C) fotocatálise e (D) fotoeletrocatalise, sob potencial -0,2V em meio de 15mmol L ⁻¹ , sobre eletrodo de Ti/TiO ₂ -[(Cu) ₂ (Asp) ₄].....	71
Figura 36:	Estudo da redução de 50 mg L ⁻¹ de nitrito por fotoeletrocatalise, em meio de 15 mmol L ⁻¹ de NaCl, pH 6,0, sobre eletrodo de nanotubos Ti/TiO ₂ -[(Cu) ₂ (Asp) ₄] sob potencial de (A) -0,2 V, (B) -0,4 V, (C) -0,6 V e (D) -0,8 V vs Ag/AgCl, irradiação UV...	72
Figura 37:	Estudo da redução de 50 mg L ⁻¹ de nitrito por fotoeletrocatalise, em meio de 7 mmol L ⁻¹ (A); 15 mmol L ⁻¹ (B); 30 mmol L ⁻¹ (C) de NaCl, pH 6,0, sobre eletrodo de nanotubos Ti/TiO ₂ -[(Cu) ₂ (Aps) ₄] sob potencial de -0,6 V vs Ag/AgCl, irradiação UV.....	73
Figura 38:	Estudo da redução de 50 mg L ⁻¹ de nitrito por fotoeletrocatalise, em meio de 15 mmol L ⁻¹ de NaCl, sobre eletrodo de nanotubos Ti/TiO ₂ - [(Cu) ₂ (Aps) ₄] sob potencial de -0,6 V vs Ag/AgCl, irradiação UV, variando pH do meio em, aproximadamente, 4,0 (A), 6,0 (B) e 8,0 (C).....	74
Figura 39:	Comparação de (A) 50 mg L ⁻¹ , (B) 25 mg L ⁻¹ , (C) 10 mg L ⁻¹ e (D) 5 mg L ⁻¹ no estudo da redução de 50 mg L ⁻¹ de nitrito por fotoeletrocatalise, em meio de 15 mmol L ⁻¹ de NaCl, pH original, sobre eletrodo de nanotubos Ti/TiO ₂ -[(Cu) ₂ (Aps) ₄] sob potencial de -0,6 V vs Ag/AgCl, irradiação UV.....	75
Figura 40:	Redução de 5,0 mg L ⁻¹ de nitrito (A), formação nitrato (B), espécies de nitrogênio dissolvidas (C) e amônio (D), em 15 mmol L ⁻¹ de NaCl sob potencial de -0,6 V vs Ag/AgCl pH original e irradiação UV, o balanço de massa (E) foi acompanhado.....	76
Figura 41:	Comparação dos eletrodos de nanotubos de Ti/TiO ₂ com modificação (A) e sem modificação (B) em 5 mg L ⁻¹ de nitrito sob as melhores condições para fotoeletrocatalise, sob potencial de -0,6V, vs Ag/AgCl, irradiação UV em meio de 530 mg L ⁻¹ de NaCl e pH original.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Padrão de potabilidade para substâncias químicas inorgânicas que apresentam risco à saúde.....	20
Tabela 2:	Parâmetros analíticos para quantificação de nitrito e nitrato.....	65
Tabela 3:	Parâmetros cinéticos obtidos no estudo de comparação entre as concentrações.....	76
Tabela 4:	Parâmetros cinéticos obtidos da comparação dos eletrodos de nanotubos de Ti/TiO ₂ com e sem modificação	78

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

λ = comprimento de onda
Abs = Absorbância
A = Amper
Ads = adsorvido
Ag/AgCl = Eletrodo de prata/cloreto de prata
Bc = banda de condução
Bv = banda de valência
Bandgap = Banda proibida
COMANA = Conselho Nacional do Meio Ambiente
e- = elétron
E = Potencial
 E_{bg} = Energia do *bandgap*
 E_c = Energia de condução
 E_v = Energia de valência
h = horas
 h^+ = Lacuna
K = constante de velocidade
I = corrente
J = densidade de corrente
mV = milivolt
mA = miliamperes
 μA = microamperes
m/v = massa/volume
min = minutos
nm = nanômetros
OMS = Organização Mundial da Saúde
R = coeficiente de correlação linear
•OH = Radical hidroxila
s = segundos
t = tempo de análise
V = volts
vs. = versus
UV = ultravioleta
UV-Vis = ultravioleta - visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
1.1	TRATAMENTO DE ÁGUA	18
1.2	CONTROLE DE ÍONS NITRITO.....	21
1.2.1	<i>Métodos de tratamento para remoção de nitrito</i>	23
1.3	FOTOELECTROCATÁLISE APLICADA A ANÁLISE DE NITRATO E NITRITO.....	24
1.4	ELETRODOS DE NANOTUBOS DE Ti/TiO ₂ MODIFICADOS COM METAL DE TRANSIÇÃO.....	29
2	OBJETIVO	33
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	34
3.1	EQUIPAMENTOS.....	34
3.2	SOLUÇÕES	35
3.3	CÉLULAS ELETROQUÍMICAS E REATOR FOTOELETROQUÍMICO.....	36
3.4	SÍNTESE DO COMPLEXO ASPIRINATO DE COBRE (II)	37
3.5	DETECÇÃO DE ÍONS NITRITO	38
3.5.1	<i>Estudo eletroquímico do [(Cu)₂(Asp)₄]</i>	38
3.5.2	<i>Imobilização do [(Cu)₂(Asp)₄] sobre o eletrodo de carbono vítreo</i>	38
3.5.3	<i>Redução de nitrito sobre eletrodo de carbono vítreo modificado com [(Cu)₂(Asp)₄]</i>	38
3.5.1	<i>Detecção de nitrito em amostra comercial de sal de cura sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com [(Cu)₂(Asp)₄].....</i>	39
3.6	REDUÇÃO DE ÍONS NITRITO	39
3.6.1	<i>Preparação do eletrodo de nanotubo de Ti/TiO₂.....</i>	39
3.6.2	<i>Imobilização do [(Cu)₂(Asp)₄] sobre o eletrodo de nanotubo de Ti/TiO₂</i>	39
3.6.3	<i>Caracterização do eletrodo de Ti/TiO₂ modificado com [(Cu)₂(Asp)₄]</i>	40
3.6.4	<i>Fotoatividade</i>	40
3.6.5	<i>Redução de Nitrito.....</i>	40
3.6.6	<i>Detecção e monitoramento de nitrato e nitrito</i>	41
3.6.7	<i>Detecção e monitoramento de amônio.....</i>	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1	COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DO [(Cu) ₂ (Asp) ₄].....	41
4.2	EFEITO DA VELOCIDADE DE VARREDURA DE POTENCIAL	43
4.3	EFEITO DO PH SOBRE O COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DO COMPLEXO	45
4.4	MODIFICAÇÃO DO ELETRODO DE CARBONO VÍTREO COM O COMPLEXO DE [(Cu) ₂ (Asp) ₄].....	47

4.4.1	<i>Redução de nitrito sobre ECV modificado com [(Cu(II))₂(Asp)₄]</i>	50
4.4.2	<i>Curva analítica de nitrito sobre eletrodo modificado</i>	53
4.4.3	<i>Deteção de nitrito em amostra comercial de sal cura</i>	55
4.5	IMOBILIZAÇÃO DO [(Cu(II)) ₂ (Asp) ₄] SOBRE O ELETRODO DE NANOTUBOS DE Ti/TiO ₂	56
4.5.1	<i>Características do eletrodo.....</i>	58
4.5.2	<i>Fotoatividade dos eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂ modificado com [(Cu)₂(Asp)₄].....</i>	60
4.6	ANÁLISE DE NITRITO E NITRATO POR CROMATOGRAFIA IÔNICA.....	63
4.7	ANÁLISE DE AMÔNIO POR ESPECTROSCÓPIA UV	65
4.8	REDUÇÃO FOTOELECTROCATÁLICA DE NITRITO	67
4.8.1	<i>Remoção de nitrito</i>	67
4.8.2	<i>Comparação das técnicas de fotólise, eletrólise, fotocatalise e fotoeletrocatalise para redução de nitrito.....</i>	69
4.8.3	<i>Estudo da influencia da concentração do eletrólito de suporte</i>	73
4.8.4	<i>Estudo do pH</i>	73
4.8.5	<i>Efeito da concentração de nitrito</i>	74
1.1	MELHOR CONDIÇÃO PARA REDUÇÃO DO NITRITO	76
1.2	COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO DO ELETRODO DE NANOTUBOS DE Ti/TiO ₂ COM E SEM MODIFICAÇÃO.....	77
5	CONCLUSÃO	78
	REFERÊNCIAS	80

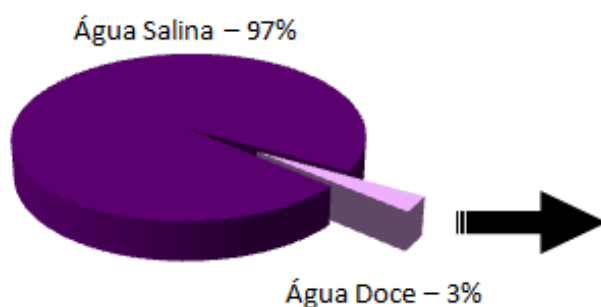
1 INTRODUÇÃO

A água é encontrada na Terra nos três estados físicos, sólido (gelo), líquido e gasoso (vapor) e constituiu-se o elemento vital para a sobrevivência de todos os organismos. (REBOUÇAS; BRAGA; TUNDISI, 1999).

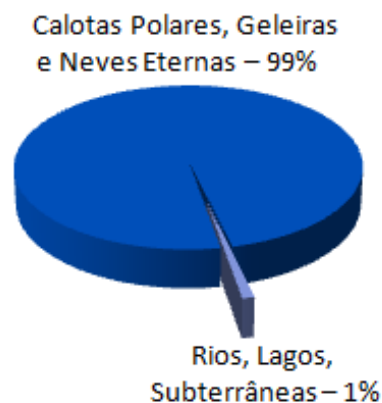
Segundo o COMANA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), a classificação das águas de acordo com sua salinidade indica que até 0,5‰ de salinidade é considerada água doce; entre 0,5‰ e 30‰ água salobra; e acima de 30‰ água salgada ou salina (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2005). A distribuição da água na Terra é de 97% de água salina e somente 3% de água doce (Figura 1). Desses 3%, cerca de 99% estão em forma de calotas polares, geleiras e neves eternas, as que cobrem as montanhas mais altas, e apenas 1% é água doce (Figura 1) disponível como fontes superficiais e subterrâneas na forma de rios, lagos, lençóis freáticos e mananciais (SHIKOLOMANOV, 1993).

Figura 1: Distribuição das águas na Terra.

Distribuição da água na Terra



Distribuição da água doce



Fonte: Autor

Apesar da baixa porcentagem de água doce no mundo, seu uso é essencial para abastecimento do consumo humano, no desenvolvimento das atividades industriais e indispensável para manter o ecossistema em harmonia e preservação das espécies. (BRAGA et.al., 2005; REBOUÇAS; BRAGA; TUNDISI, 1999). Desta forma, a qualidade de vida está diretamente relacionada com a qualidade da água que

abastece a região. Em países em desenvolvimento, a qualidade das águas é muito insatisfatória ocasionando vários riscos a saúde, sendo causa de morte e desenvolvimento de doenças graves (DI BERNADO; DANTAS, 2005).

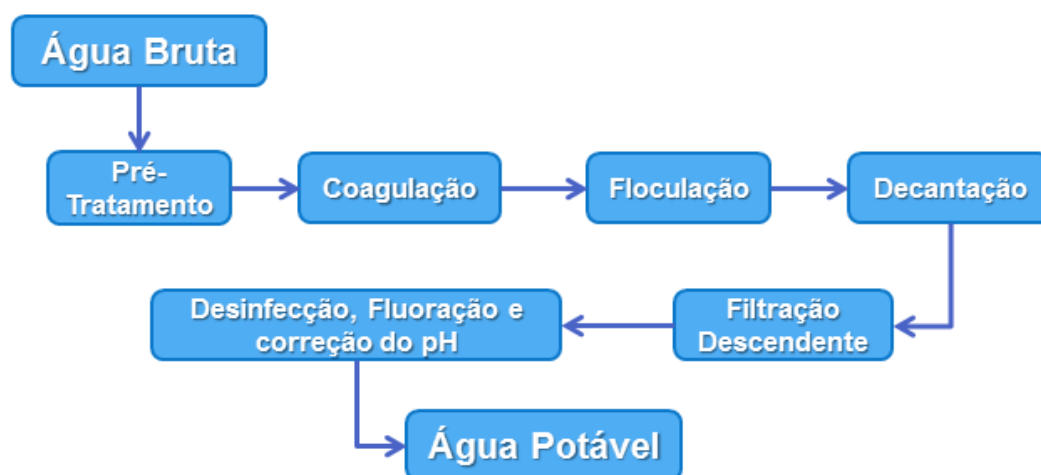
Neste contexto, a poluição de águas doces é considerada um dos problemas ecológicos mais sérios da atualidade (GRIZAet al., 2008). O aumento de poluição está se intensificando cada vez mais com o aumento da industrialização, da população de grandes centros urbanos e das atividades agrícolas, na qual utilizam grandes quantidades de pesticidas e fertilizantes na irrigação, contaminando o solo e, por consequência, as águas subterrâneas. (FREIREet al., 2000; REBOUÇAS; BRAGA; TUNDISI, 1999; SHIKOLOMANOV, 1993). Desta forma, torna-se necessário o tratamento da água destinada ao consumo humano.

1.1 Tratamento de Água

Para uma água ser considerada potável, esta deve atender algumas diretrizes de qualidade estabelecida pela Organização Mundial de Saúde, que são parâmetros físicos, químicos e biológicos (WORD HEALTH ORGANIZATION, 2011).

Embora, teoricamente, qualquer água poderia ser tratada e transformada em água potável, mas o custo destas operações pode se tornar altamente inviável. Nas estações de tratamento de água, o processo mais comum consiste em um sistema de filtração de grades para retenção de grandes resíduos, coagulação (com sais de ferro ou alumínio), e uso de decantadores. Depois destas etapas há a filtração descendente em cascalho, areia e antracito (carvão mineral). Posteriormente, é feita a cloração para desinfecção da água, fluoração para combate a cáries e a correção do pH. O esquema de um sistema básico de tratamento de água esta apresentado na Figura 2 (BERNADO; DANTAS, 2005):

Figura 2: Esquema das principais tecnologias de tratamento de água para consumo humano.



Fonte: Autor

O processo de tratamento de água é eficaz para atender aos parâmetros exigidos para obtenção de água adequada para o consumo humano. Os parâmetros químicos analisados são: pH; alcalinidade; acidez; dureza; ferro; manganês; nitrogênio; fósforo; fluoreto; cloreto; oxigênio dissolvido; demanda química de oxigênio (DQO); demanda bioquímica de oxigênio (DBO); e compostos orgânicos. Os parâmetros biológicos verificados são: coliformes totais; algas tóxicas; comunidade fitoplanctônica; biotoxicidade; e microrganismo patogênico. E os parâmetros físicos avaliados são: cor; turbidez; sabor e odor; temperatura; sólidos dissolvidos; e condutividades elétricas (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2006; WORD HEALTH ORGANIZATION, 2011).

No entanto, apesar do uso de diversas etapas no tratamento da água, os procedimentos utilizados atualmente são insatisfatórios para remoção de uma série de ânions inorgânicos que podem ser danosos ao ambiente e à saúde humana. Isto ocorre devido à falta de parâmetros para o controle e monitoramento desses íons. Através da resolução CONAMA 357 (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2005) e da portaria do Ministério da Saúde nº 518/2004, a legislação brasileira prevê limite máximo para substâncias inorgânicas que podem apresentar algum risco à saúde humana e são apresentados na Tabela 1 (BRASIL, 2006).

Tabela1: Padrão de potabilidade para substâncias químicas inorgânicas que apresentam risco à saúde.

Parâmetro	Volume Máximo Permitido (mgL ⁻¹)
Antimônio	0,005
Arsênio	0,01
Bário	0,70
Cádmio	0,005
Cianeto	0,07
Chumbo	0,01
Cobre	2,00
Cromo	0,05
Fluoreto	1,50
Mercúrio	0,001
Nitrato (como N)	10,0
Nitrito (como N)	1,00
Selênio	0,01

Fonte:Portaria do Ministério da Saúde nº518/2004

Entre as substâncias químicas inorgânicas que são prejudiciais à saúde humana, está o ânion nitrito (NO_2^-), que é limitado em 1,00 mg L⁻¹. No entanto os tratamentos de purificação da água na grande maioria são ineficientes para sua completa remoção.

Vários métodos são usados para determinação de íons nitrito em água, solo e alimentos. Os mais comuns são espectroscopia (SHARIATI-RAD; IRANDOUST; MOHAMMADI, 2015); cromatografia (KODAMATANiet al., 2015); eletroquímica (PARSAEI; ASADI; KHODADOUST, 2015; SANTOS, 2006); e eletroforese capilar (BETTA et al., 2014). Alguns desses métodos têm a desvantagem de ser pouco seletivos, a instrumentação sofisticada, o tempo de análise longa e alto custo. Deste modo, o método do eletroquímico leva vantagem devido sua simplicidade, rapidez, seletividade, sensibilidade e baixo custo (PARSAEI; ASADI; KHODADOUST, 2015). Na eletroquímica, a melhor maneira para determinar os íons nitrito é pela sua

oxidação, visto que não há interferência dos íons nitrato e nem de oxigênio molecular, além de formar apenas um produto final, o íon nitrato. (CARO; BEDIQUI; ZEGAL, 2002)

Parsaei, Asadi e Khodadoust, em 2015, desenvolveram um sensor eletroquímico para determinação de nitrito em amostra de água, utilizando eletrodo de pasta de carbono modificado com complexo de cobalto (II), utilizado como base, e nanoesferas de magnetitas. Nas condições ótimas do sensor obtiveram uma resposta linear entre as concentrações de 0,2 a 30,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de NO_2^- e limite de detecção de $1,5 \times 10^{-2} \mu\text{mol L}^{-1}$ de NO_2^- . A técnica eletroquímica utilizada foi a voltametria de onda quadrada, em pH 4,5; frequência de onda quadrada de 60 Hz e amplitude de 100 mV.

Santos e seus colaboradores (SANTOS et al., 2006) criaram um sensor amperométrico, utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com duas camadas, a primeira de um complexo de ferro (III) (FeT4MPyP) e a segunda por um complexo de cobalto (II) (CoTSPc), para determinação de nitrito em amostras de água. O sensor amperométrico responde linearmente entre 0,2 a 8,6 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de NO_2^- com limite de detecção de 0,04 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão fosfato pH 7 sobre potencial de 0,85V vs SCE. A reprodutibilidade do sensor foi verificada em 1,4% em 10 medidas realizadas em solução de 0,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

1.2 Controle de Íons nitrito

Os nitritos (NO_2^-) são muito solúveis em água e estão presentes na forma de sais ou ésteres do ácido nitroso (HNO_2), um ácido fraco ($K_a=3,37$), em água. A exposição humana ao nitrito ocorre principalmente pela ingestão de alimentos e águas contaminadas (OHSHIMA; MIYOSHI, 2010).

Segundo a literatura (RAMOS; CAVALEIRO; CAVALEIRO, 2006; ELLIS et. al.,1998), a ocorrência de nitritos em águas naturais ocorre em nível de traços e raramente ultrapassa a concentração de 0,1 mg L^{-1} e estão sempre acompanhados da presença de íons nitrato, pois o nitrito é o produto principal da redução do nitrato.



Outra fonte de nitrito são as águas subterrâneas, e sua ocorrência usualmente é proveniente da agricultura, pois os dejetos de animais e resíduos de fertilizantes são

fontes de nitrato que, posteriormente, podem ser reduzidos a nitrito por processos enzimáticos, pela ação de bactérias (RAMOS; CAVALEIRO; CAVALEIRO, 2006).

O nitrito também é encontrado em águas de processos industriais (PARSAEI; ASADI; KHODADOUST, 2015), devido ao seu uso como inibidor de corrosão, e em processos onde o íon nitrato é empregado como oxidante. Deste modo a ocorrência de íons nitrito em águas de descarte industriais pode ser responsável por um aumento significativo da concentração do nitrito.

Nos alimentos o nitrito é encontrado como aditivo em conservantes de carne e muito utilizado em embutidos, em geral sendo responsável pelo sabor característico de carne curada, pela preservação da coloração avermelhada e, principalmente pela ação antimicrobiana (PEGG; SHAHIDI, 2000). O conservante de carne mais usual é o sal cura, composto por uma mistura de sal cloreto, nitrito e nitrato. A quantidade de nitrito pode variar entre 4 a 7% e a do nitrato 2 a 4%. Utiliza-se o nitrato na composição do sal para prolongar a quantidade de nitrito durante a cura, pois o nitrato com o tempo de cura se reduz formando nitrito e prolongando ainda mais a conservação da carne (PEGG; SHAHIDI, 2000). Embora seja considerado seguro o consumo de conservantes, ainda existe receio com relação à segurança do alto consumo de nitrito. Através da portaria 1004/1998, a ANVISA propôs que o valor máximo permitido de nitrito em produtos curados igual a 150 mg Kg⁻¹.

No entanto, a grande preocupação com o controle dos íons nitrito ocorre por este ser precursor da doença meta-hemoglobinemia e por favorecer a formação de nitrosaminas carcinogênicas (RAMOS; CAVALEIRO; CAVALEIRO, 2006; OGA, 1996).

A meta-hemoglobinemia é uma doença, popularmente conhecida como síndrome do bebê azul, originada da conversão excessiva da hemoglobina em metahemoglobina (MetHb). A metahemoglobina é formada quando o ferro do grupo hemo da hemoglobina é oxidado do estado ferroso (Fe²⁺) para o estado férrico (Fe³⁺). Desta forma, dependendo da sua concentração no sangue, a metahemoglobina é incapaz de transportar o oxigênio, podendo levar o indivíduo a morte por asfixia (BRUNIN-FANN; KANEENE, 1993; LEMOS, 2008; RAMOS; CAVALEIRO; CAVALEIRO, 2006).

Em baixos níveis de exposição de nitrito, a formação de MetHb é reversível, uma vez que a enzima NADH-metahemoglobina-redutase pode convertê-la em oxiemoglobina e nitrato (LEMOS, 2008; RAMOS; CAVALEIRO; CAVALEIRO, 2006). Quando o nível de exposição é elevado, este sistema é saturado, resultando em um aumento da concentração de MetHb no sangue. Concentrações em níveis de 50% podem ser fatais. Estas concentrações no sangue são atingidas em um adulto quando cerca de 15 a 30g de sal de nitrato ou nitrito é ingerido.

Outra preocupação com o uso de nitrito é a formação de nitrosaminas. Estas podem ocorrer devido anitrosação de algumas aminas secundárias com agente nitrosante, como o nitrito. Em meio ácido essa reação pode acontecer no estômago humano e as nitrosaminas podem induzir mutações, favorecendo a formação de células cancerígenas. A formação da nitrosamina é representada pelas equações a seguir (RATH; CANAES, 2009).



1.2.1 Métodos de tratamento para remoção de nitrito

Devido a alta solubilidade do nitrito sua remoção via tratamentos convencionais não é satisfatória, necessitando de tratamentos com tecnologia mais avançada. Há dois tipos de métodos de tratamento para remoção das formas de nitrito e nitrato, os desmineralizadores e os desnitrificadores. Os desmineralizadores são aqueles métodos que retiram todos os cátions e ânions da solução sem seletividade, tais como osmose reversa, troca iônica, e eletrodialise, e os desnitrificantes reduzem a forma de nitrato e nitrito até formar nitrogênio, podendo ser citados os métodos de desnitrificação biológica (KAPOOR; VIRARAGHAVAN, 1997).

Na osmose reversa, a remoção dos íons baseia-se na passagem forçada da água por membranas semipermeáveis; para que a remoção ocorra via pressão exercida na água precisa ser maior que a pressão osmótica (KAPOOR; VIRARAGHAVAN, 1997).

O nitrito também pode ser removido por troca iônica, processo no qual a água passa através de um leito de resina aniônica que tem a função de permutar os íons nitrato ou nitrito por ânions de base (bicarbonato, cloreto)(KAPOOR; VIRARAGHAVAN, 1997). Esse método apresenta baixa seletividade, pois o processo se trata de uma reação de equilíbrio químico. A capacidade de remoção está diretamente ligada aos sítios ativos da resina, quanto mais concentrado a resina maior sua remoção (DORFIER et al., 1991).

O método de eletrodialise remove nitrato e nitrito em águas por meio de diferença de potencial. O seu princípio fundamenta-se em arranjos de membranas alternadas (catiônica e aniônica) entre dois eletrodos. Com a aplicação da diferença de potencial entre os eletrodos, os íons nitrato e nitrito passam nas membranas catiônicas e ficam retidos na aniônica, sendo removidos da solução. Entretanto, essa técnica não tem muito seletividade e a quantidade de remoção de íons é parecida com a osmose inversa, além de ser um método extremamente caro (KAPOOR; VIRARAGHAVAN, 1997).

A desnitrificação biológica é o processo de remoção de nitrito e nitrato mais utilizado em tratamento de água. O processo consiste na ação de microrganismos para reduzir o nitrato em nitrito, primeiramente, e depois reduzindo até chegar em nitrogênio, como demonstrado na equação 5. As desvantagens desse método são o tempo da ação dos microrganismos lenta, podendo durar até semanas, e necessidade de outro processo de filtração para retirada dos microrganismos (ASLAN; CAKICI, 2007).



A seguir apresentamos a técnica de fotoeletrocatalise como alternativa para melhorar a remoção de nitrito em águas e efluentes industriais.

1.3 Fotoeletrocatalise aplicada a análise de nitrato e nitrito

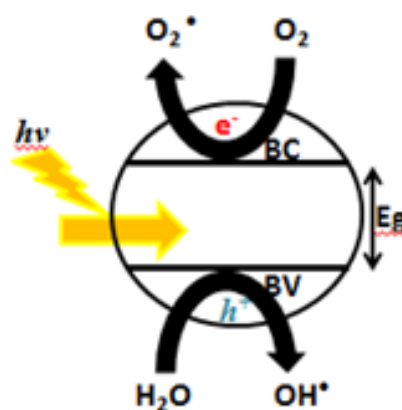
Em função da alta demanda por novas tecnologias para tratamento de águas a técnica de fotocatalise e fotoeletrocatalise tem sido investigada para redução de íons inorgânicos e oxidação de compostos orgânicos (BESSEGATO et al., 2015)

A fotoeletrocatalise é uma técnica capaz de aumentar a eficiência do processo fotocatalítico, pelo uso da aplicação de gradiente de potencial externo. A técnica fotocatalítica por sua vez é fundamentada na característica de que os materiais semicondutores possuem de apresentar os seus elétrons distribuídos em bandas de energia, a Banda de Valência (BV) contem o nível preenchido de maior energia (do inglês "*highestoccupied molecular orbital*", HOMO) e a Banda de Condução (BC) contém o menor nível vazio de energia (do inglês "*lowestunoccupied molecularorbital*", LUMO) (BLESÁ, 2001).

As reações fotocatalíticas redox sobre uma superfície semicondutora processam-se quando o semicondutor é submetido a irradiação UV que tenha uma energia maior que a energia "*band gap*" (E_g) do semicondutor. Quando isso ocorre, os elétrons (e^-) na BV são fotoexcitados para a BC, formando lacunas (h^+) na BV. Os elétrons fotoexcitados na BC favorecem a redução de espécies presente próximo a superfície do semicondutor, enquanto as lacunas na BV facilitam a oxidação de espécies presente. Entretanto, o processo de fotoativação tem um tempo de vida muito rápido, competindo com a regeneração das cargas no semicondutor, o elétron fotoexcitado na BC volta para a BV no espaço da lacuna, esse processo é denominado de recombinação (LEE et. al., 2011) o qual é o grande limitador da técnica. Tal processo é ilustrado na Figura 3.

Figura 3: Mecanismo do processo de fotoativação de um semicondutor.

REDUÇÃO



Fonte: Autor

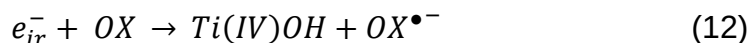
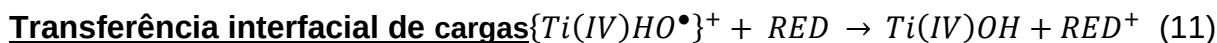
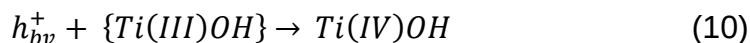
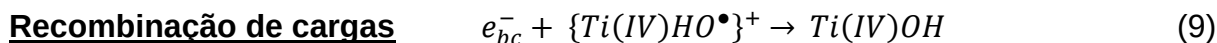
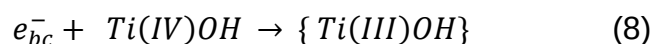
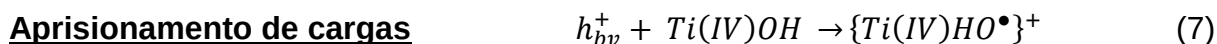
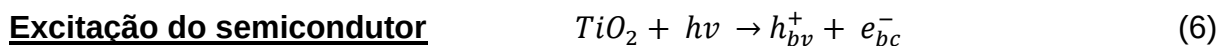
A fotoeletrocatalise por sua vez, pode aumentar a eficiência do processo de fotocatalise, pois a aplicação de um potencial fixo sob irradiação UV promove a minimização da recombinação de cargas do semicondutor, consequentemente, prolongando o tempo de permanência dos elétrons na BC e das lacunas geradas. A técnica consiste no uso de catalisadores, geralmente materiais semicondutores, sendo o TiO_2 o mais empregado (LINSEBIGLE; LU; YATES, 1995). Neste caso, o semicondutor quando irradiado por luz ultravioleta com energia maior que o seu *band gap* ($h\nu \geq E_{bg}$) promove a formação do par elétron/lacunas (e^-/h^+) pela promoção de um elétron da BV para a BC. O caráter oxidante do buraco (h^+) na banda de valência gera radicais $\bullet\text{OH}$ pela oxidação de moléculas de H_2O adsorvidas na superfície do semicondutor e também é capaz de oxidar diretamente moléculas orgânicas, levando à completa mineralização das mesmas.

O TiO_2 é um semicondutor do tipo n, que depositado sobre uma liga metálica apresenta uma série de características, tais como estabilidade fotoquímica; insolubilidade em água; apresenta fotoatividade de radiação com $\lambda < 380 \text{ nm}$; potencial redox da banda de valência adequado para catalisar diversas reações; resistência à corrosão em ampla faixa de pH; e baixo custo (CANDAL; ZELTNER; ANDERSON, 1999; CANDAL; ZELTNER; ANDERSON, 1998).

A sintetização do TiO_2 apresenta três formas alotrópicas: anatase, rutilo e brookite, sendo a última a formação menos comum. A forma de rutilo apresenta baixa capacidade de absorver o O_2 na sua superfície, sendo uma possível justificativa para essa forma ser inativa para fotodegradação de compostos orgânicos. (NOGUEIRA;

JARDIM, 1998). Portanto, a forma anatase é apontada com a mais oportuna para processos fotoeletrocatalíticos.

Segundo a literatura (MARTIN et al., 1994), o mecanismo de processo redox mediados por TiO₂ em meio aquoso é complexo e é demonstrado nas reações abaixo:



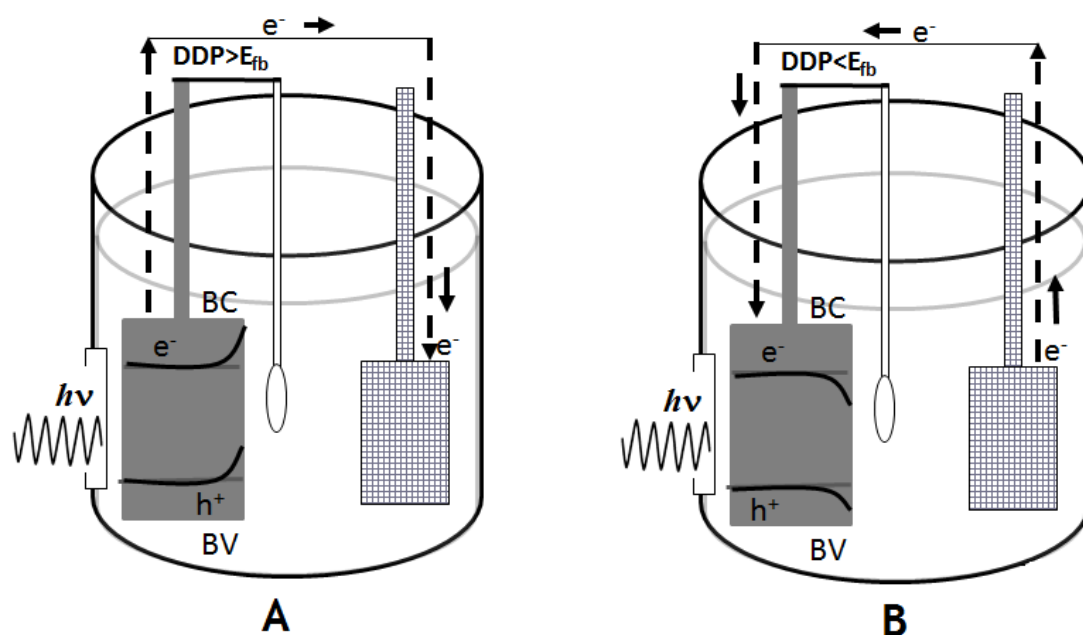
Onde, h_{bve}^+ e e_{bc}^- referem-se à lacuna e ao elétron fotogerados; RED é um substrato redutor e OX um oxidante.

Na fotoeletrocatalíse, as espécies de interesse podem ser reduzidas ou oxidadas, por reações específicas diretas (e^-/h^+) ou produtos gerados da oxidação da água ($^\bullet OH$) ou da redução de oxigênio ($O_2^\bullet$), respectivamente. A aplicação de um potencial externo minimiza a desvantagem do método que é a recombinação entre os elétrons e lacunas (MACEDO et al., 2006).

Segundo Paschoal (PASCHOAL et al., 2009), após irradiação do semicondutor do tipo n, como TiO₂, a separação de carga gerada pela irradiação UV é mais eficiente quando o potencial aplicado for maior do que o potencial de “flat band” (E_{fb}). Neste caso ocorrerá um entortamento de bandas na junção com o eletrólito e maior concentração de buracos estará disponível na superfície, o semicondutor atua como um fotoânodo, demonstrado na Figura 4 A. Como consequência haverá a oxidação da água e a reação favorável no semicondutor será a oxidação das espécies presentes. Entretanto, em algumas situações onde o potencial é ligeiramente menor

que o E_{fb} , a reação de redução no semicondutor será favorecida, pois ocorrerá um entortamento das bandas onde o elétron é acumulado na interface eletrodo, formando um fotocátodo demonstrado na Figura 4 B.

Figura 4: Esquema de sistema fotoeletrocatalítico sob irradiação de luz UV e polarizado com potencial mais positivo (A) e mais negativo (B) que o E_{fb} do semicondutor do tipo n.



Fonte: PASCHOAL et al., 2009.

Embora os processos de oxidação fotoeletrocatalítica sejam mais explorados na literatura, o emprego da técnica para estudar reações de redução também tem ganhado importância (PASCHOAL et al., 2009; PASCHOAL et al., 2013; SAYÃO; NUNES; ZANONI, 2013).

De acordo com a literatura (Paschoal et al. em 2009) a redução fotoeletrocatalítica de bromato pode ser obtida com sucesso usando eletrodos semicondutores de Ti/TiO₂. O estudo mostrou que 70% de bromato pode ser reduzido a brometo após 75 min de tratamento. O estudo foi realizado monitorando a redução de 0,25 mg L⁻¹ de bromato em 7 mmol L⁻¹ de NaCl, e o fotoeletrodo submetido a potencial aplicado de -0,2 V vs ECS e sob irradiação UV.

Em 2013, Paschoal e colaboradores investigaram a remoção fotoeletrocatalítica de nitrato sobre eletrodos de Cu/Cu₂O. Os experimentos foram realizados em uma célula de dois compartimentos, nos quais foi estudada a redução de solução com aproximadamente 5,0mg L⁻¹ de nitrato em 7,0mmol L⁻¹ de NaCl. A influência do potencial aplicado ao fotoeletrodo Cu/Cu₂O sobre a redução de nitrato foi estudada entre -0,4 V e + 0,2 V, e observou-se que, sob o potencial de +0,2 V por 60 minutos, foi possível remover 93% da quantidade inicial de nitrato, gerando 42% de nitrito e 52% de gases de nitrogênio.

Em 2013, Sayão e colaboradores investigaram a redução de nitrito utilizando a técnica de fotoeletrocatalise, empregando o eletrodo de nanotubo de Ti/TiO₂ como fotocátodo, eletrodo de Ag/AgCl como referência e eletrodo de rede de platina como contra eletrodo. O sistema foi irradiado com luz UV de 80W. Observou-se a total remoção de nitrito e nenhuma conversão para nitrato nas seguintes condições: 5,0 mgL⁻¹ nitrito em 7,0mmol L⁻¹ de NaCl após 6 min de tratamento sob potencial de - 0,20V e ausência de oxigênio dissolvido.

Deste modo, a aplicação da técnica fotoeletrocatalítica em processos de redução poder ser mais eficiente, empregando alternativas para aumentar o tempo de exposição dos elétrons na superfície do fotocátodo, melhorando o desempenho da redução das espécies presente em solução. Como alternativa, utilização de eletrodos semicondutores do tipo p, modificações do eletrodo com dopantes ou complexos redox. No presente trabalho pretende-se investigar a modificação do eletrodo de Ti/TiO₂ com complexos de cobre (II).

1.4 Eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂ modificados com metal de transição

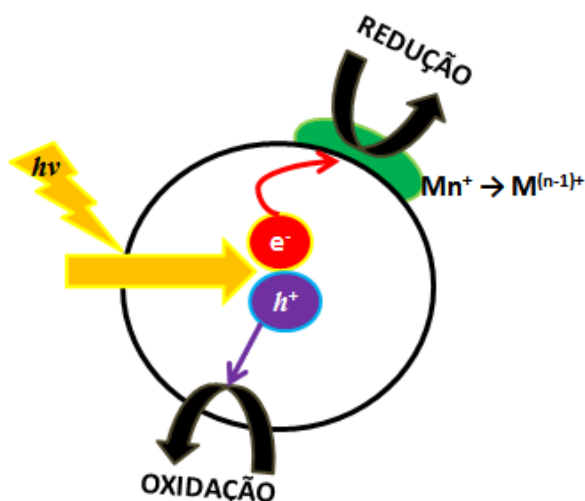
A utilização de eletrodos de Ti/TiO₂ vem crescendo conforme o avanço dos nanomateriais. As estruturas altamente organizadas tem ganhado foco graças ao aumento da área superficial, que por sua vez aumenta a eficiência de passagem de elétrons. Entre tantas estruturas, como a nanofios, nanoporos, nanobastões, os nanotubos tem ganhado mais importância em virtude de ter excelente estabilidade,

grande área de superfície e excelente via de percolação de elétrons para transferência de carga (BESSEGATO et al., 2015).

Uma estratégia para aumentar a fotoativação dos eletrodos semicondutores é mediadores como modificadores na superfície do eletrodo. Desse modo, o processo de recombinação pode ser minimizada e, conseqüentemente, a eficiência do processo será maior (MURAKAMI et al., 2008; ARAI et al., 2010; SATO et al., 2010; QIN et al., 2011).

Uma das alternativas exploradas é a decoração do eletrodo com nanopartículas metálicas (MURAKAMI et al., 2008; BESSEGATO et al., 2015). O esquema na Figura 5 mostra um exemplo do mecanismo envolvendo metal e as cargas fotogeradas nos eletrodos semicondutores modificados com metal e submetidos à irradiação apropriada. O elétron da BV é promovido para a BC, quando fotoirradiado e o metal depositado na superfície do eletrodo é usado como armadilha de elétrons. Conseqüentemente, este é reduzido e o tempo de vida das cargas na superfície do eletrodo são aumentadas, dificultando o processo de recombinação.

Figura 5: Esquema de eletrodo semicondutor decorado com metal sob irradiação UV.



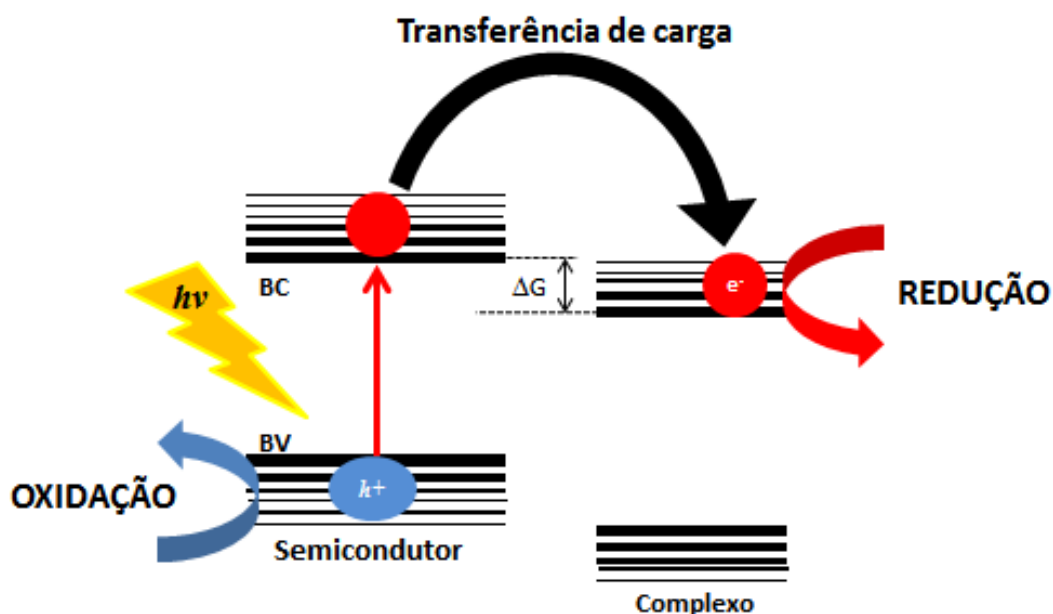
Fonte: MURAKAMI et al., 2008

A utilização dos complexos com ligantes cromóforos para sensibilizar células solares tem ganhado muito importância (O'REGAN; GRATZEL, 1991), sendo os

complexos de rutênio o mais empregado devido sua capacidade de absorver em quase toda a região da luz visível (FALARAS et al., 2000). A eficiência de injeção eletrônica entre o complexo e a banda de condução do semicondutor depende dos grupos funcionais que ligam no complexo (KOWALSKA et al., 2015). Deste modo, a modificação de semicondutores com complexos metálicos capazes de serem usados como armadilhas de elétrons tem ganhado atenção, pois podem aumentar sobremaneira a eficiência da fotoeletrocatalítica (SATO et al., 2010)

Em 2010, Sato e seus colaboradores exploraram semicondutores do tipo-p, N-Ta₂O₅, modificados com complexo de rutênio, [Ru-dcbpy], para redução de CO₂ sob irradiação luz visível. A redução de CO₂ em solução de acetonitrila / trietanolamina foi responsável pela formação de 75% de ácido fórmico (HCOOH), e rendimento quântico de 1,9% quando irradiado em comprimento de onda de 405 nm. De acordo com Sato, para que a transferência de carga seja realmente efetiva entre o semicondutor e o complexo é necessário que o potencial mais baixo da banda de condução do semicondutor seja mais negativo que o potencial de redução do complexo. A Figura 6 mostra o diagrama de energia do eletrodo híbrido (SATO et al, 2010).

Figura 6: Esquema da distribuição do diagrama de energia de fotoeletrodo híbrido para um semicondutor do tipo Ta₂O₅, modificados com complexo de rutênio, [Ru-dcbpy].

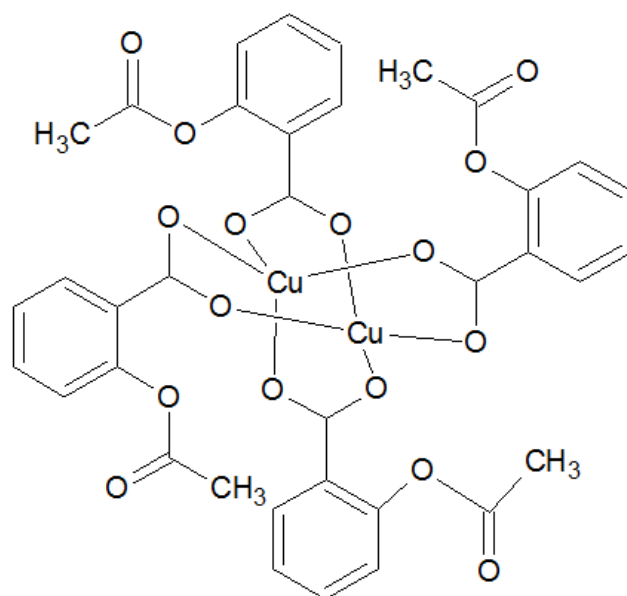


Fonte: SATO et al, 2010

Arai et al., em 2010, conseguiram reduzir CO_2 em meio aquoso à HCOO^- utilizando um eletrodo de nanofio de InP como fotocátodo (tipo-p) modificado com complexo de rutênio. O potencial para redução de CO_2 em HCOO^- foi menor que requerido em eletrodo não modificado quando aplicado na redução da água em células solares. Contudo, o uso dos complexos de Ru(III) apresenta a desvantagem, do metal central do complexo ter alto custo (MISHRA; FISCHER; BAUERLE, 2009).

Em função dos poucos relatos sobre eletrodos de TiO_2 modificados com complexos metálicos aplicados em redução fotoeletrocatalítica, a proposta do presente trabalho foi estudar a modificação de eletrodos de nanotubos de TiO_2 com complexos de cobre (II), pois as sínteses desses complexos são mais simples e tem baixo custo, sendo escolhido o aspirinato de cobre(II), $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$, para modificação do eletrodo de nanotubo de Ti/TiO_2 , cuja estrutura química está apresentada na Figura 7 (MONOJLOVIC-MUIR, 1967; WILLIAMS; DONALD; FOYE, 1976). O $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$ foi largamente estudado em virtude de suas atividades anti-inflamatória, anticâncer, antimutagênico, anti-ulcera e antimicrobiana (WILLIAMS; DONALD; FOYE, 1976; SORENSON; HANGARTER, 1977; FUJIMORI et al., 2005), tornando precursor de diversos outros complexos de cobre(II) (FUJIMORI et al., 2005).

Figura 7: Estrutura do complexo $[(\text{Cu(II)})_2(\text{Asp})_4]$



2 OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho dividiu-se em duas etapas; a primeira consistiu no desenvolvimento de um sensor eletroquímico com eletrodo de carbono vítreo modificado com $[(Cu)_2(Asp)_4]$ para detecção de íons nitrito; a segunda etapa consistiu na utilização do complexo para modificação do eletrodo de nanotubos de

Ti/TiO₂, para aplicação como fotocátodo na redução de íons nitrito, verificando sua eficiência quando comparado com o eletrodo não modificado. Visando atingir os objetivos, adotaram-se as seguintes estratégias:

- Investigar o comportamento do [(Cu)₂(Asp)₄] sobre eletrodo de carbono vítreo e estudar o efeito da velocidade de varredura e do pH.
- Verificar a melhor técnica para a imobilização do complexo sobre o eletrodo de carbono vítreo e a interação entre o eletrodo modificado com os íons nitrito.
- Aplicar o eletrodo modificado em uma amostra comercial de sal cura (5% de nitrito).
- Adotar a melhor técnica de imobilização para sintetizar o eletrodo de nanotubos de Ti/TiO₂, modificá-lo com o complexo [(Cu(II))₂(Asp)₄], e caracterizá-lo por varredura cíclica e Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV).
- Investigar a redução fotoeletrocatalítica dos íons nitrito, visando aperfeiçoar as condições para a maior eficiência da técnica aplicada.
- Comparar a redução dos íons nitrito por fotoeletrocatalise sobre os eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂ sem e com modificação com [(Cu(II))₂(Aps)₄].

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Equipamentos

Todas as medidas eletroquímicas, curvas de fotoatividades, medidas de fotoeletrocatalise, fotocatalise e eletrólise foram executadas em um

Potenciostado/Galvanostado da AUTOLAB, modelo PGSTAT 302 e controlados pelo software NOVA 1.10.

As medidas de pH foram realizadas em um pHmetro TECNOPON, modelo mPa 210, com eletrodo de vidro combinado, após previa calibração com padrão adequado.

As análises cromatográficas de íons foram realizadas em um Cromatógrafo iônico Dionex ICS-100. Coluna ionPac® AS 23 com pré-coluna ionPac® AG23, foram utilizadas como eluente: 4,5 mmol L⁻¹ Na₂CO₃ / 0,8 mmol L⁻¹ NaHCO₃; fluxo: 0,25 mLmin⁻¹; volume de injeção: 75 µL. Curvas de calibração para nitrito e nitrato em meio de cloro foram realizadas no intervalo de 0,25 a 100 mg L⁻¹. Amostras das fotoeletrocatalises, fotocátalise, fotólise e eletrólise foram injetadas diretamente sem qualquer pré-tratamento da amostra.

As medidas espectrofotométricas foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis com arranjo linear de diodo da BEL UV-M51 interfaciado em um programa UV-Professional 2. Todas as medidas foram realizadas utilizando-se cubetas de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico.

Os experimentos de refletância foram feitos no espectrofotômetro Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis, utilizando a faixa de comprimento de onda entre 200 a 800 nm.

3.2 Soluções

Tampão Britton-Robinson (BR) foi utilizado como eletrólito de suporte para os estudos eletroquímicos do complexo. Essa solução tampão foi preparada com mistura de três ácidos: ácido acético, ácido orto-fosfórico e ácido bórico, todos com concentração de 0,1 mol L⁻¹, adicionando NaOH 1,0 mol L⁻¹ para correção de pH até o valor desejado.

O eletrólito de suporte utilizado nas medidas de eletrólise, fotólise, fotocátalise e fotoeletrocátalise foi o NaCl (Sigma).

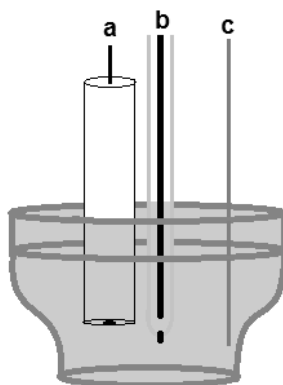
As medidas de fotoeletrocátalise foram conduzidas em solução de nitrito de sódio 5, 10, 25 e 50 mg L⁻¹, preparadas pela dissolução de solução estoque de nitrito de sódio de concentração de 500 mg L⁻¹, feita através da dissolução de nitrito de sódio

(Sigma) em água deionizada (millipore Milli-Q® - resistividade maior que $18 \mu\Omega \text{ cm}$ à 25°C).

3.3 Células eletroquímicas e reator fotoeletroquímico

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos (Figura 8) onde um eletrodo de Ag/AgCl foi usado como eletrodo de referência, um fio de platina foi usado como auxiliar e um eletrodo de carbono vítreo ($d = 2 \text{ mm}^2$) foi usado como eletrodo de trabalho. O eletrólito tampão B-R (pH 2-10) foi transferido para a célula e submetida à remoção do oxigênio por borbulhamento por 10 minutos em fluxo de nitrogênio.

Figura 8: Esquema de célula empregada nos estudos eletroquímicos, (a) eletrodo de trabalho carbono vítreo, (b) eletrodo de referência Ag/AgCl, (c) eletrodo auxiliar fio de platina.

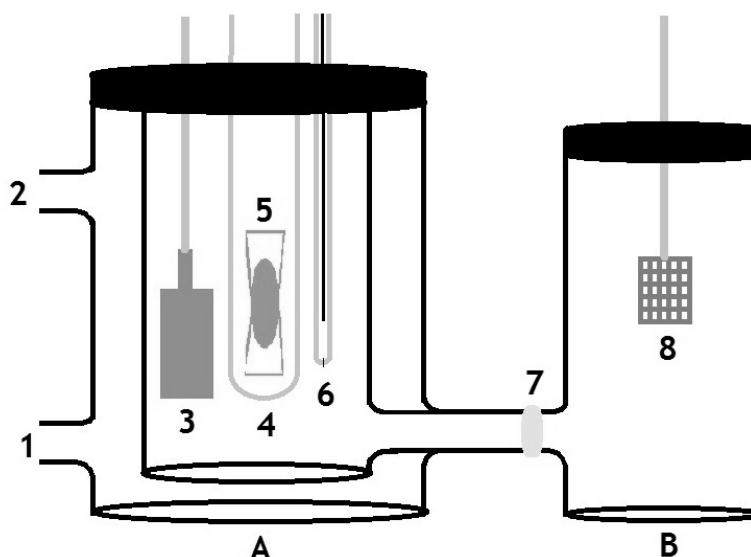


Fonte: Autor

Os experimentos da redução fotoeletrocatalítica, fotocatalítica, eletrocatalítica e fotólise de nitrito e estudos de fotoatividade do eletrodo foram realizados em um reator de vidro com dois compartimentos, com capacidade de 250 mL cada, separado por uma parede porosa, representado na Figura 9. Um sistema composto por três eletrodos: eletrodo de nanotubo de Ti/TiO_2 como eletrodo de trabalho (área = $25,0 \text{ cm}^2$), eletrodo de Ag/AgCl ($\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrodo de referência imerso em um capilar de Luggin e um eletrodo de rede de platina como eletrodo auxiliar. O compartimento do eletrodo de trabalho contém um bulbo de quartzo, no qual é introduzida uma lâmpada de vapor de mercúrio de 80W, servindo como fonte de

irradiação ultravioleta nos experimentos de fotoeletrocatalise. Refrigerou-se a solução do compartimento do eletrodo de trabalho com um banho termostatzado pela circulação externa de água (Nova Técnica, Brazil). Como contra eletrodo utilizou-se uma rede de platina.

Figura 9: Esquema de reator fotoeletroquímico de dois compartimentos, sendo: (A) compartimento do eletrodo de trabalho, no qual foram alocados os eletrodos: de trabalho, eletrodo de Ti/TiO_2 (3) e eletrodo de referência Ag/AgCl inserido em um capilar de Luggin (6); bulbo de quartzo(4) no qual é inserido a lampada de vapor de mercurio 80W (5); (B) compartimento do contra-eletrodo: eletrodo rede de platina(8); separados pela parede porosa (7).



Fonte: Autor

3.4 Síntese do complexo aspirinato de cobre (II)

O complexo de aspirinato de cobre (II) foi sintetizado e caracterizado pelo grupo de pesquisa da Prof^a Dra. Regina Célia Galvão Frem, do departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química – UNESP Araraquara.

Para a preparação do complexo aspirinato de cobre adotou-se o seguinte procedimento: em um bquer de 250mL de forma alta, foi adicionado cerca de 4,5 g de ácido acetilsalicílico e 50 mL de água destilada. A solução foi agitada, sob temperatura de 60 °C e agitação magnética. Posteriormente, adicionou-se lentamente

1,5 g de carbonato de cobre sólido. Ao final da adição do sal de cobre o sistema foi deixado em repouso durante 15 minutos. Fez-se, então, uma filtração à vácuo do sólido obtido. Em seguida lavou-se os cristais com água destilada gelada e secou-se em temperatura ambiente (WILLIAMS, D.A; DONALD, T.W.; FOYE, W., 1976).

3.5 Detecção de íons nitrito

3.5.1 Estudo eletroquímico do $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$

Foi estudado o comportamento voltamétrico do $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$, o efeito da velocidade de varredura de potencial, variando de 10 a 100 mV s^{-1} , e o efeito do pH sobre o comportamento do $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$, verificando do pH 2,0 a 10,0, utilizando uma solução $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$ em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

3.5.2 Imobilização do $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$ sobre o eletrodo de carbono vítreo

O eletrodo de carbono vítreo limpo foi introduzido em uma célula eletroquímica contendo uma solução de $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ do complexo em tampão B-R pH 4,2, onde foi removido oxigênio pelo borbulhamento de gás nitrogênio, durante 10 minutos. O eletrodo foi submetido à ciclagem no intervalo de potencial entre +0,5V a -0,5V sob uma velocidade de varredura 100 mV s^{-1} (100 ciclos).

Outra estratégia que foi abordada para a imobilização do complexo de Cu(II) na superfície do ECV foi realizada utilizando-se o método de adsorção. Foi adicionado 100 μL de uma solução $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ do complexo em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) pH 4 na superfície do eletrodo e deixado secar por 24 horas em uma estufa a 40°C .

Voltamogramas foram realizados para o eletrodo sem e com modificação pelo $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$ em solução tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) pH 7 registrando voltamograma cíclico, para comprovar se a imobilização foi realizada.

3.5.3 Redução de nitrito sobre eletrodo de carbono vítreo modificado com $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$

A redução dos íons nitrito, sobre o eletrodo modificado, foi verificada pela voltametria cíclica, comparando com o eletrodo de carbono vítreo sem a modificação, e em seguida realizou-se uma curva analítica por voltametria de pulso diferencial. A solução utilizada na voltametria cíclica foi tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) contendo $1,0 \times 10^{-4}$

3 mol L^{-1} de íons nitrito e a curva analítica foi realizada em tampão B-R ($0,1\text{ mol L}^{-1}$) com a variação de concentrações de $1,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$ de nitrito.

3.5.1 Detecção de nitrito em amostra comercial de sal de cura sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$

A amostra utilizada de sal de cura foi da marca Exato, contendo 91,5% de NaCl (não iodado), 5,0% de nitrito e 3,5% de nitrato. Pesou-se 25 mg de sal de cura, em seguida dissolveu-se em 25 mL de tampão B-R ($0,1\text{ mol L}^{-1}$), obtendo uma solução de $1,0\text{ g L}^{-1}$ de sal de cura. Dessa solução retirou-se três alíquotas de 5 mL e realizou-se curvas de adição de padrão de 250 μL de $0,1\text{ mol L}^{-1}$ de nitrito em tampão B-R ($0,1\text{ mol L}^{-1}$).

3.6 Redução de íons nitrito

3.6.1 Preparação do eletrodo de nanotubo de Ti/TiO₂

Os eletrodos de nanotubo de Ti/TiO₂ foram preparados por anodização eletroquímica da placa de titânio com área de 25 cm² (5x5 cm) e 1 cm² (1 x 1 cm). Esta foi cortada e polida manualmente com lixas de diferentes granulações, e lavada com detergente e banhos de ultrassom com álcool isopropílico, acetona e água milli-Q. Todos os banhos tiveram duração de 15 minutos. Após desse procedimento o eletrodo foi seco com ar comprimido.

A anodização da placa de titânio limpas foram realizada em célula eletroquímica de compartimento único, composta por dois eletrodos, onde um eletrodo de platina foi utilizado como catodo. Em uma fonte de tensão estabilizada (TECTROL), foi utilizado aplicando sob potencial de 30,5V ($v = 2\text{ V min}^{-1}$) durante 50 horas, em eletrólito de suporte de NH₄F $0,15\text{ mol L}^{-1}$ e glicerol 10% (Synth). Após a anodização o eletrodo foi lavado com água milli-Q e seco com N₂. Finalmente este foi calcinado sob temperatura de 450°C durante 30 minutos (SAYÃO, 2013).

3.6.2 Imobilização do $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$ sobre o eletrodo de nanotubo de Ti/TiO₂

A imobilização do complexo de Cu(II) na superfície do eletrodo de nanotubo de Ti/TiO₂ foi realizada utilizando-se o método de ciclagem por voltametria cíclica

sucessiva. O eletrodo limpo foi introduzido em uma célula eletroquímica contendo uma solução de $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ do complexo em tampão B-R pH 4,2, onde foi removido oxigênio pelo borbulhamento de gás nitrogênio, durante 10 minutos. O eletrodo foi submetido à ciclagem por voltametria cíclica sucessiva, no intervalo de potencial entre +0,5V a -0,5V, empregando velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} (100 ciclos).

3.6.3 Caracterização do eletrodo de Ti/TiO₂ modificado com [(Cu)₂(Asp)₄]

O eletrodo de Ti/TiO₂ modificado foi caracterizado pelas técnicas de voltametria cíclica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e refletância, e comparados com eletrodo sem modificações..

Os voltamogramas realizados para o eletrodo sem e com modificação pelo [(Cu)₂(Asp)₄] em solução tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) pH 7 registrando voltamograma cíclico, para comprovar se a imobilização foi realizada.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) com fonte de emissão de campo (FEG-SEM) e a refletância foram realizadas com eletrodos de nanotubo de Ti/TiO₂ com e sem modificação (área = 1 cm^2).

3.6.4 Fotoatividade

As medidas de fotoatividade foram realizadas transferindo-se os eletrodos de nanotubo de Ti/TiO₂, modificado e não modificado, para o reator fotoeletrocatalítico de dois compartimentos. Registraram-se as curvas de fotocorrente vs potencial intervalo de potencial de +1V a -1V ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$), na presença e na ausência de irradiação UV, utilizando-se solução de $15 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaCl}$ como eletrólito de suporte.

3.6.5 Redução de Nitrito

A solução utilizada no meio reacional foi preparada a partir da solução estoque de nitrito de sódio diluída para concentração de 5, 10, 25 e 50 mg L^{-1} em solução de cloreto de sódio.

Com o intuito de otimizar as condições experimentais foram feitos estudos da influência do potencial aplicado, concentração do eletrólito e efeito do pH. No estudo do potencial, os potenciais analisados foram de: -0,8V; -0,6V; -0,4V; -0,2V, a influência

da concentração do eletrólito foi verificada em 7,0 mmol L⁻¹; 15,0 mmol L⁻¹; e 30,0 mmol L⁻¹ e o do pH variou em 4, 6 e 8.

3.6.6 Detecção e monitoramento de nitrato e nitrito

Retiraram-se amostras nos tempos de 3, 6, 10, 15, 30 e 60 minutos durante redução e por cromatografia iônica para análise de nitrato e nitrito.

3.6.7 Detecção e monitoramento de amônio

A geração de amônio foi monitorada utilizando os kits colorimétricos para detecção de amônio da Merck (Kit Ammonium-Test 1.14752.0001 Spectroquant®). O teste fundamenta-se em uma série de 2 reações, sendo que inicialmente o meio contendo a amostra é basificado para formação de amônia, seguido da adição de um agente clorante para formação de uma cloroamina e a conseguinte adição de timol reage com a cloroamina formando um derivado azul de indofenol, o qual pode ser detectado por absorção em 690 nm.

Estes testes foram realizados em tubos de ensaio conforme as instruções do fabricante, seguido de monitoramento da intensidade de absorção em 690 nm com auxílio de um espectrofotômetro (BEL UV-Vís) em cubeta de quartzo (caminho óptico = 1 cm).

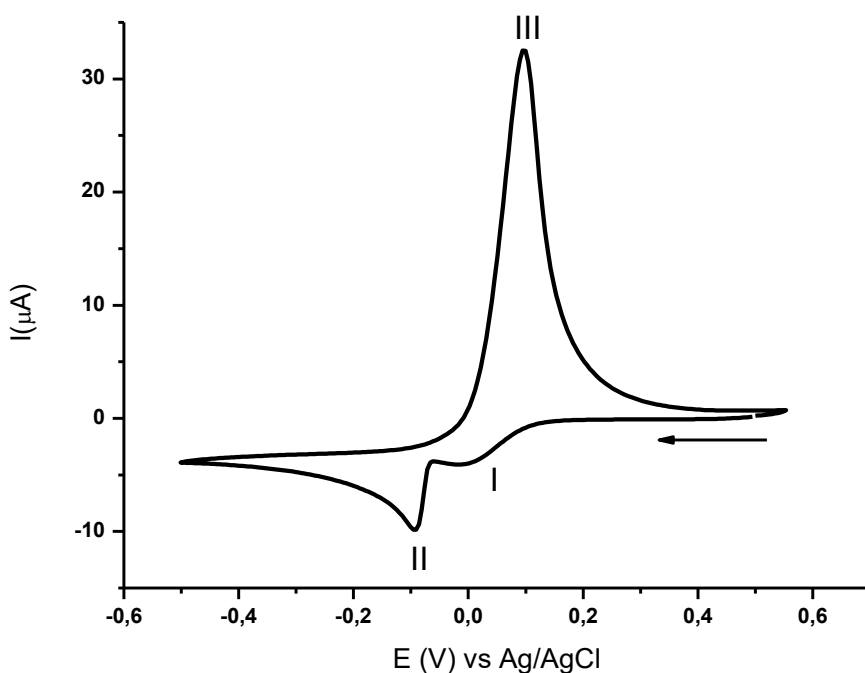
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente estudaram-se propriedades eletroquímicas do complexo aspirinato de cobre (II) sobre o eletrodo de carbono vítreo com a finalidade de conhecer seu comportamento voltamétrico com íons nitrito.

4.1 Comportamento voltamétrico do [(Cu)₂(Asp)₄]

O comportamento voltamétrico do complexo $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$ foi investigado em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), pH original, aproximadamente pH 2,0. Primeiramente, realizou-se uma varredura de modo a obter o voltamograma cíclico entre 0,5V e -0,5V, na velocidade de varredura 50 mVs^{-1} . A Figura 10 mostra o voltamograma cíclico obtido para redução de $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ do complexo $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$ em tampão B-R pH 2, aproximadamente.

Figura 10: Voltamograma cíclico no sentido da redução obtido para ($5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) do complexo $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$ em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) pH 2, aproximadamente, sobre eletrodo de carbono vítreo, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.



O complexo apresenta dois picos na varredura catódica e um na varredura anódica. Os picos I e II correspondem a redução Cu(II) a Cu(I) do complexo, em -0,01 V, e sucessiva redução de Cu(I) a Cu(0) , em -0,09 V. O pico III apresenta maior intensidade, pois corresponde a oxidação de Cu(0) a Cu(II) no complexo, em potencial de 0,09V, como demonstrado nas equações a seguir:



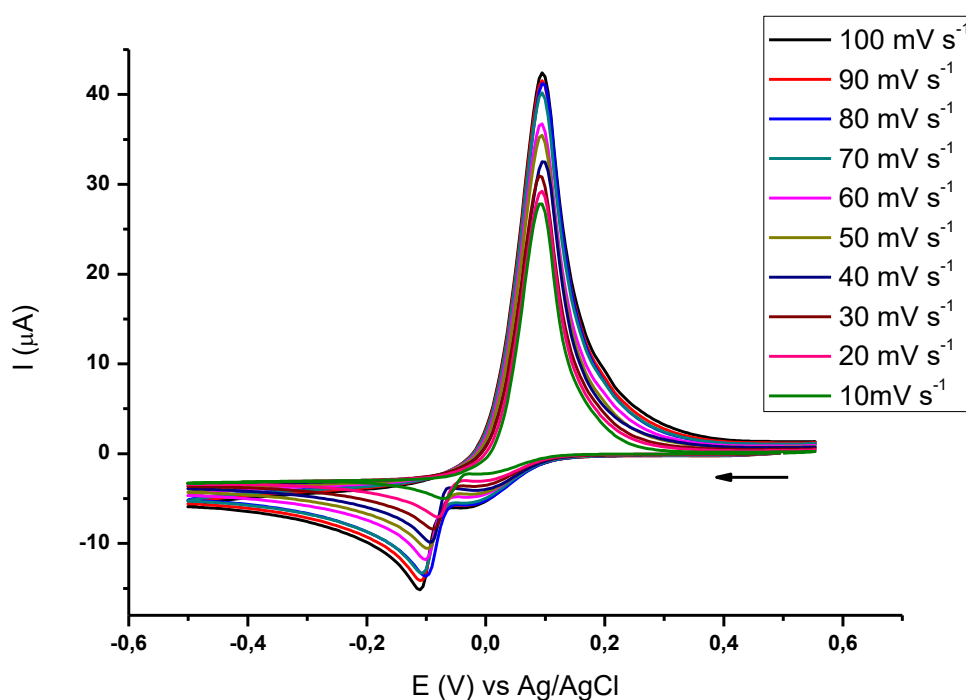


(15)

4.2 Efeito da velocidade de varredura de potencial

O efeito da velocidade de varredura de potencial foi investigado entre 10 a 100 mV s^{-1} monitorando-se a redução do complexo de $[(\text{Cu(II)})_2(\text{Asp})_4]$ em B-R pH 2 e os voltamogramas mostrados na Figura 11.

Figura 11: Voltamograma cíclico do complexo $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$ ($5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) pH 2 sobre eletrodo de carbono vítreo entre os potenciais de +0,5V e -0,5V, variando a velocidade de varredura (v) de 10 a 100 mV s^{-1} .



Analisando a Figura 11, observa-se que tanto para os picos de redução (I e II) quanto para o pico de oxidação (III) há um aumento na intensidade de corrente em função do aumento da velocidade de varredura. Relacionando as intensidades de corrente com a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) observa relações lineares para ambos os picos I e II, demonstradas nas Figuras 12 e 13.

Figura 12: Relação das correntes de pico catódica, pico I (A) e pico II (B), com a raiz quadrada da velocidade de varredura aplicada no complexo.

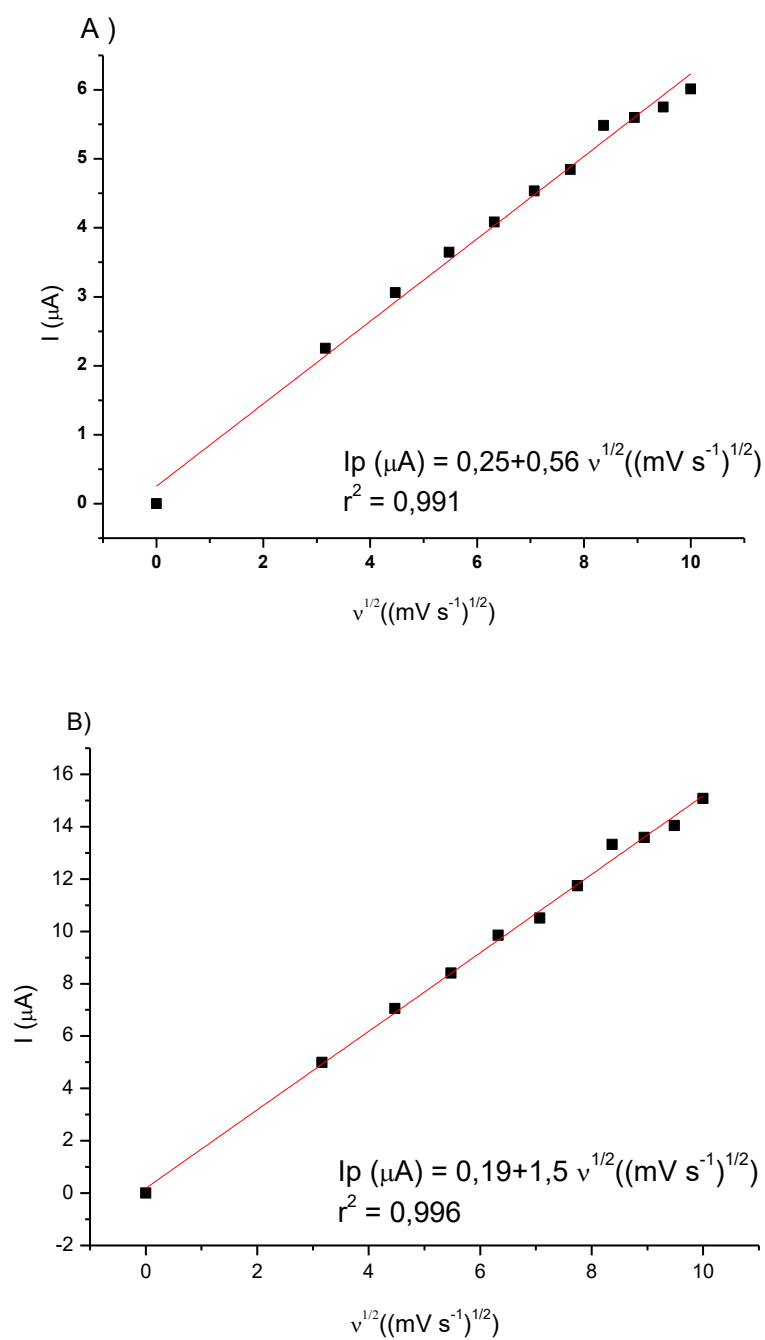
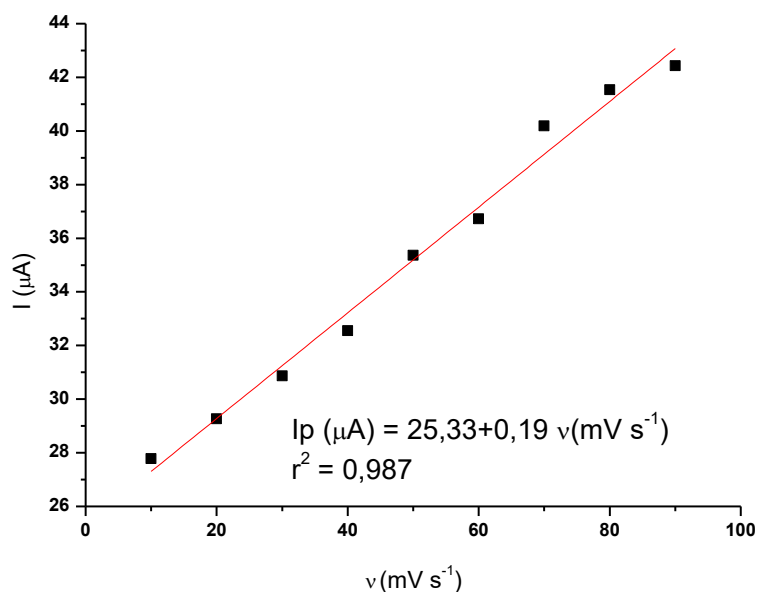


Figura 13: Relação da corrente de pico anódica, pico III, com velocidade de varredura aplicada no complexo.



A linearidade entre a corrente de pico I e II e a $v^{1/2}$ sugere um comportamento típico de processo controlado pela difusão das espécies (BARD; FAULKNER, 2001; BRETT; BRETT, 1996). No entanto, a relação entre $I_p v^{1/2}$ para o pico III não é uma reta, e a corrente é linear em relação a v sugerindo que o processo é controlado por adsorção (BARD; FAULKNER, 2001; BRETT; BRETT, 1996). Estes resultados indicam que o processo de reoxidação do complexo ocorre no estado adsorvido e, portanto apresenta valores de corrente maiores que o pico I e II do complexo que são controlados por difusão.

Portanto, quando ocorre a redução o Cu(II), presente no complexo, chega na superfície do eletrodo através de difusão, acontece a transferência de elétrons, reduzido o Cu(II) a Cu(I). O Cu(I) que está próximo a superfície transporta-se também por difusão até a superfície, reduzindo-se a Cu(0) e fixando-se na superfície do eletrodo. A intensidade do pico III, na oxidação, é muito mais intenso por causa de Cu(0) imobilizado na superfície sofre oxidação, e redissolvido na solução de uma vez, processo típico de adsorção.

4.3 Efeito do pH sobre o comportamento voltamétrico do complexo

Investigou-se a influência do pH na redução do complexo variando o pH de 2 a 10. Em pH 6 há a formação de um precipitado azul claro, com aspecto gelatinoso, atribuído a formação de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, mostrando que o complexo não é estável em valores mais altos de pH.

Figura 14: Efeito do pH nos voltamograma cíclicos obtidos para redução de $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ do complexo $[(\text{Cu})_2(\text{Aps})_4]$ em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) sobre o eletrodo de carbono vítreo, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

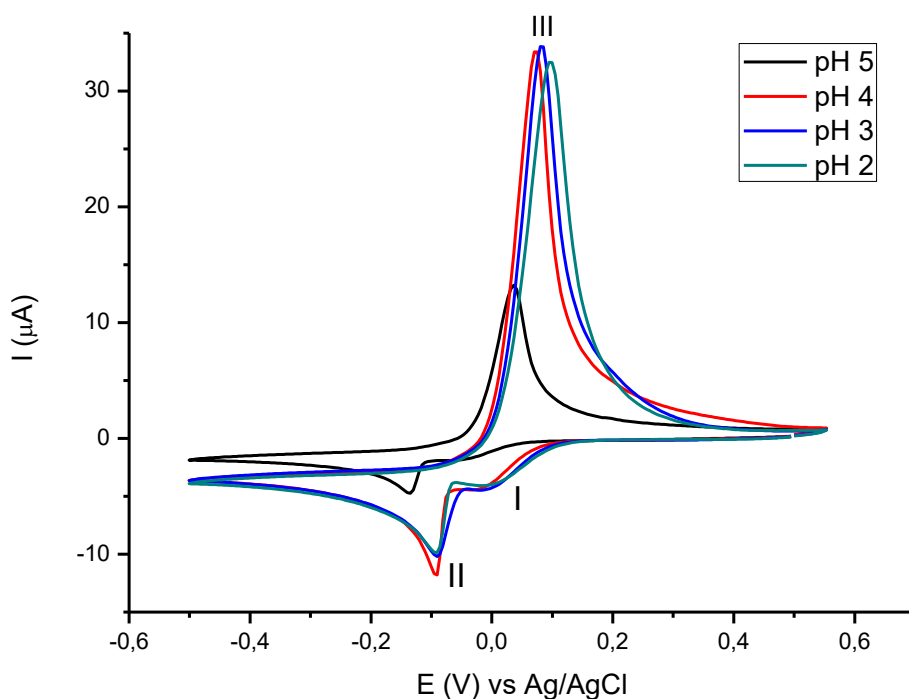
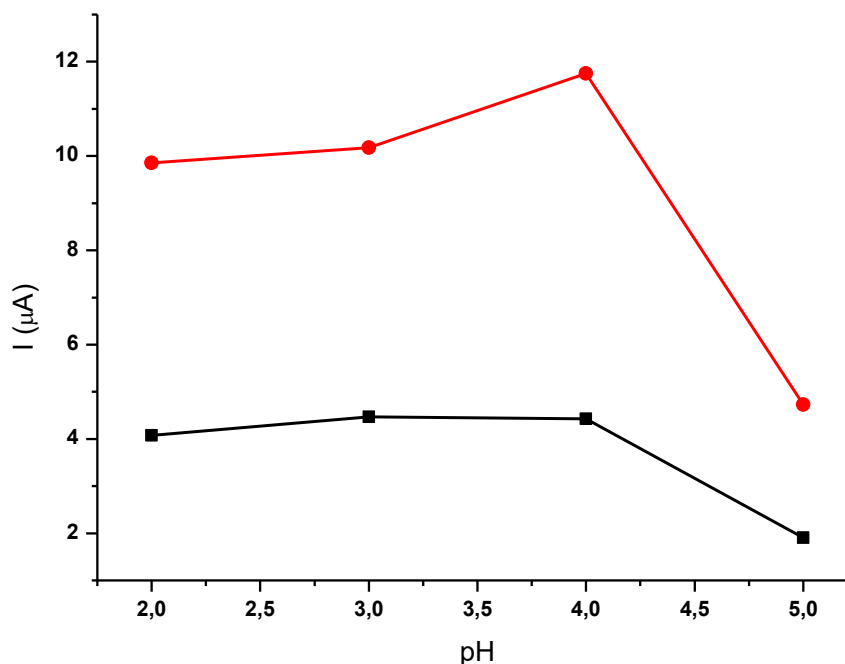


Figura 15: Efeito do pH em relação a corrente de pico I (A) e pico II (B) do complexo $[(\text{Cu})_2(\text{Aps})_4]$ ($5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), 0 sobre o eletrodo de carbono vítreo, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

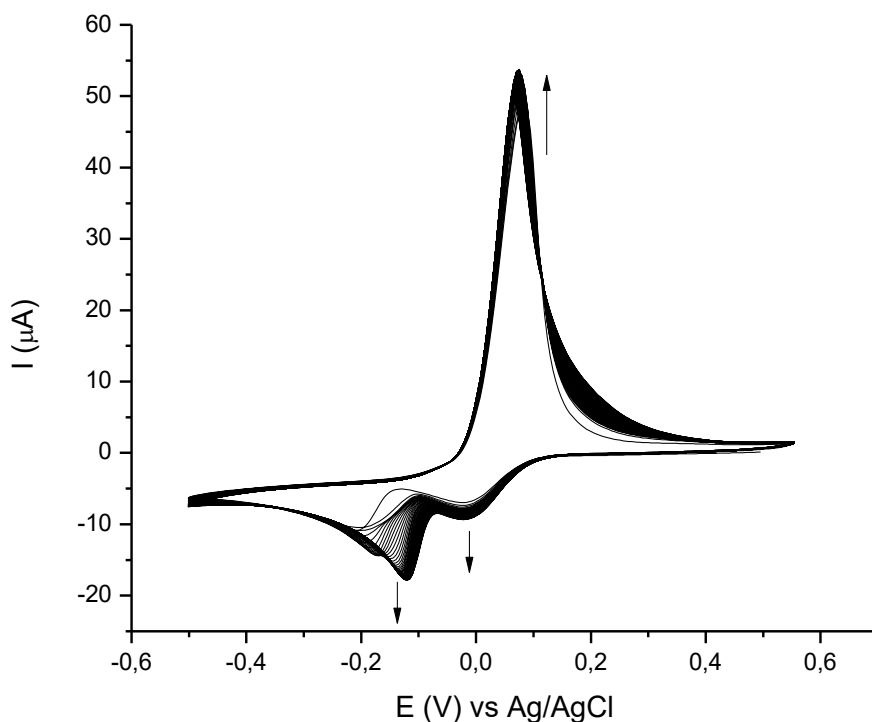


Ambas as correntes de redução do cobre (II) no complexo permanecem constante até o próximo apH 4,0, e decresce drasticamente entorno de pH 5,0. Do mesmo modo, o potencial de pico se manteve constante até o pH 4,0, concluindo que o complexo é estável em meio ácido, e mostrou deslocamento negativo no potencial apenas em volta de pH 5,0, significando que há perda de complexo devido a hidrólise do complexo. Deste modo, escolheu-se a seguir pH 4,0 em função do ligeiro aumento de corrente observado para o pico II para medidas posteriores.

4.4 Modificação do eletrodo de carbono vítreo com o complexo de $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$

Nesta etapa imobilizou-se na superfície do eletrodo de carbono vítreo o complexo $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$, utilizando os métodos de ciclagem eletroquímica e adsorção espontânea pela adição de solução do complexo diretamente sobre a superfície do eletrodo, secagem e imerso em solução. A técnica de adsorção mostrou-se ineficiente devido á baixa aderência do complexo sobre a superfície do eletrodo. A Figura 16 apresenta o comportamento voltamétrico observado durante a imobilização do complexo na superfície do eletrodo de carbono vítreo pela técnica de ciclagens sucessivas de potencial entre +0,5V e -0,5V.

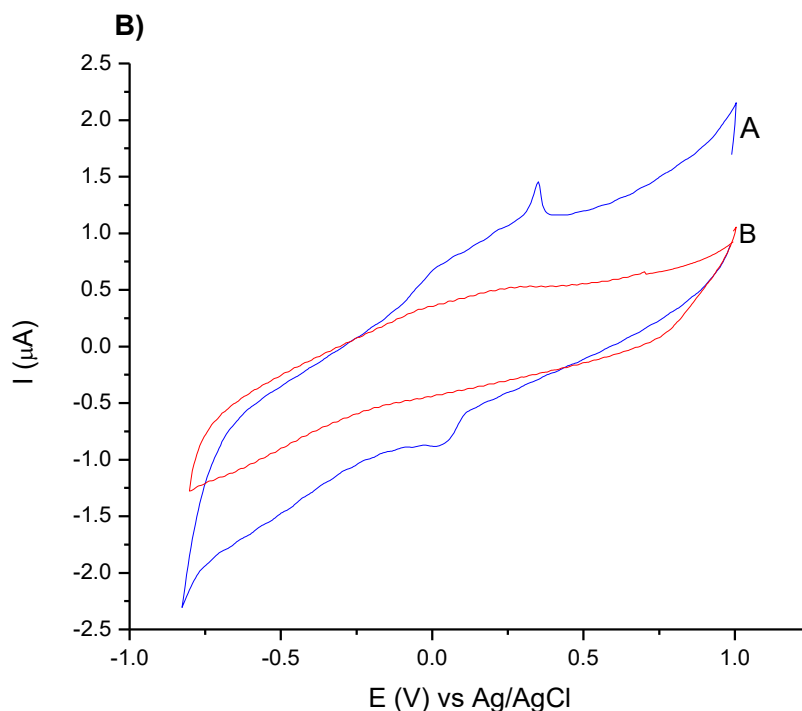
Figura 16: Voltamograma da ciclagem sucessiva (100 ciclos) sobre o ECV em 5×10^{-4} de $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$ em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) pH4, aplicando o potencial entre +0,5V e -0,5V, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.



Os voltamogramas da ciclagem sucessiva mostram que a corrente de ambos os picos de redução aumentam em função das varreduras, bem como pico na varredura reversa. Este comportamento é indicativo de que o complexo está sendo absorvido durante as varreduras na superfície do eletrodo de carbono vítreo, e se torna constante após aproximadamente 10 varreduras provavelmente devido a saturação da superfície (BARD, A. J.; FAULKNER, L. R., 2001)

A seguir, para comprovar a aderência do complexo ao ECV, o eletrodo após 50 ciclagens de potencial foi transferido para uma solução de tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) pH 7. Este pH foi escolhido para que o complexo não se dissolva em meio aquoso, o voltamograma obtido é mostrado na Figura 17 e comparado com eletrodo de carbono vítreo sem modificação submetido ao mesmo processo.

Figura 17: Comparação da voltametria cíclica do ECV modificado com $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$ (A) e ECV sem modificação (B) em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) pH7, sobre o eletrodo de carbono vítreo entre os potenciais +0,5V e -0,5V, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

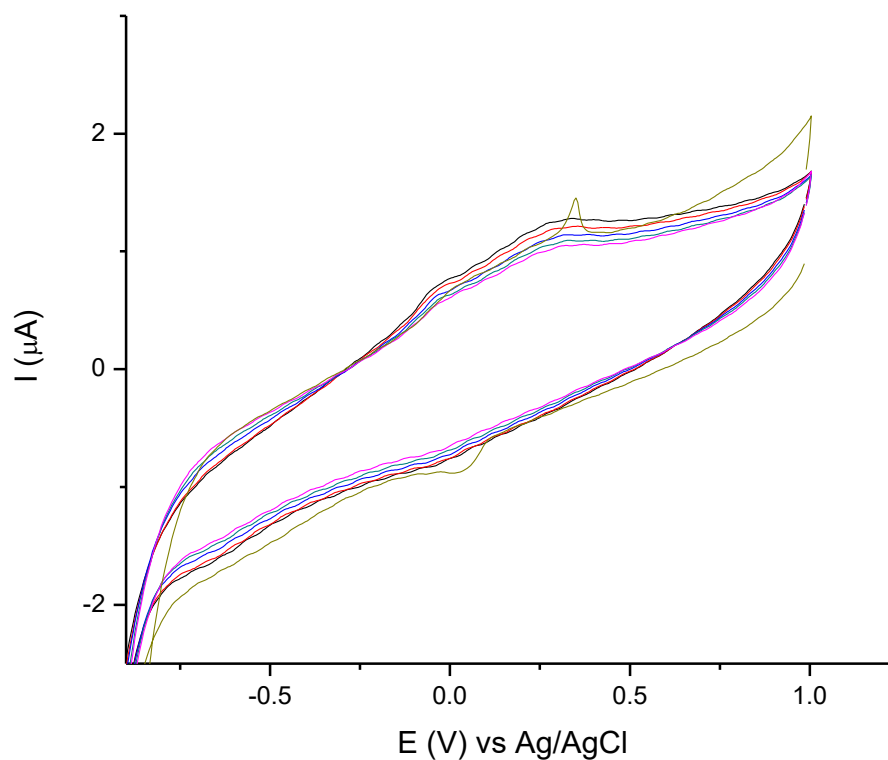


O voltamograma apresenta dois picos em potenciais ao redor de +0,1V e +0,60V, respectivamente e dois pico reverso em potencial -0,1V e outro em +0,15. Vindicando que o eletrodo foi carregado com o complexo de $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$.

Voltamogramas cíclicos obtidos durante verreduras sucessivas de potencial na região de +1,0 a -1,0 V, com a finalidade de verificar a estabilidade do filme formado sobre o eletrodo, é apresentado na Figura 18. Observa-se um pequeno decréscimo na corrente do pico catódico de 8,4% nos 10 primeiros ciclos, e de 16,4% nos 50 ciclos sem interrupção, indicando a estabilidade do filme imobilizado na superfície do eletrodo.

Figura 18: Voltamogramas cíclicos sucessivos do ECV modificado com $[(\text{Cu})_2(\text{Aps})_4]$ em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) pH 7, entre os potenciais +0,5V e -0,5V, $\nu =$

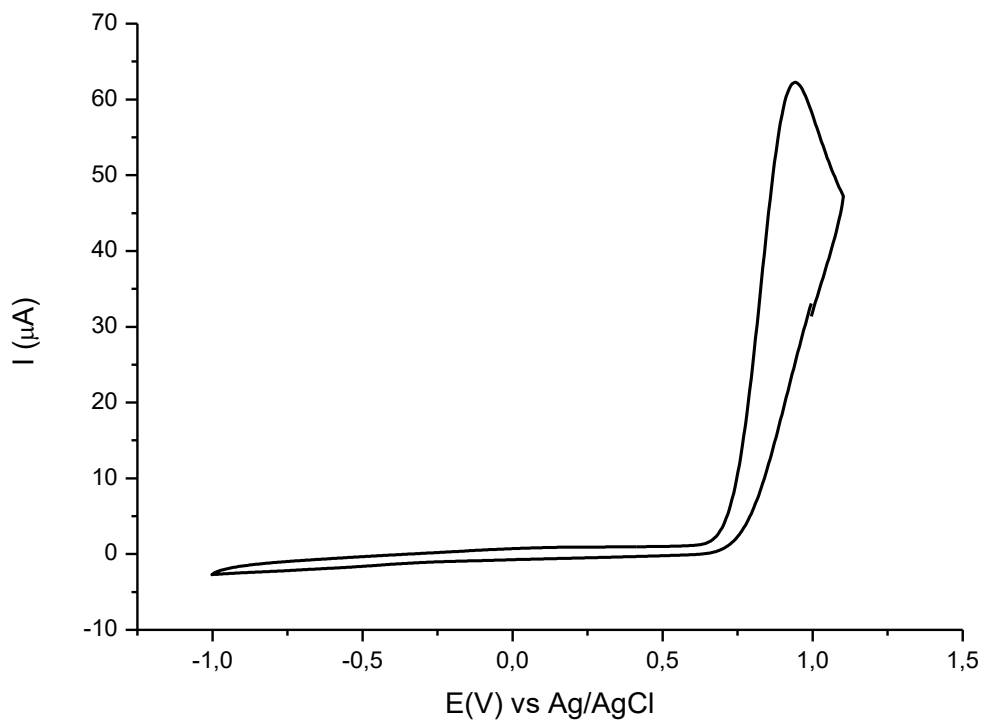
50 mV s⁻¹: (—) 1 Ciclo, (—) 10 Ciclos, (—) 20 Ciclos, (—) 30 Ciclos, (—) 40 Ciclos e (—) 50 Ciclos.



4.4.1 Redução de nitrito sobre ECV modificado com [(Cu(II))₂(Asp)₄]

Inicialmente foi investigado o comportamento do íon nitrito sobre o eletrodo de carbono vítreo. A Figura 19 mostra o voltamograma cíclico de 1×10^{-3} mol L⁻¹ de nitrito em tampão B-R (0,1 mol L⁻¹) por volta de pH 7,0.

Figura 19: Voltamograma cíclico da solução de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de NO_2^- em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) pH 7 sobre o eletrodo de carbono vítreo, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

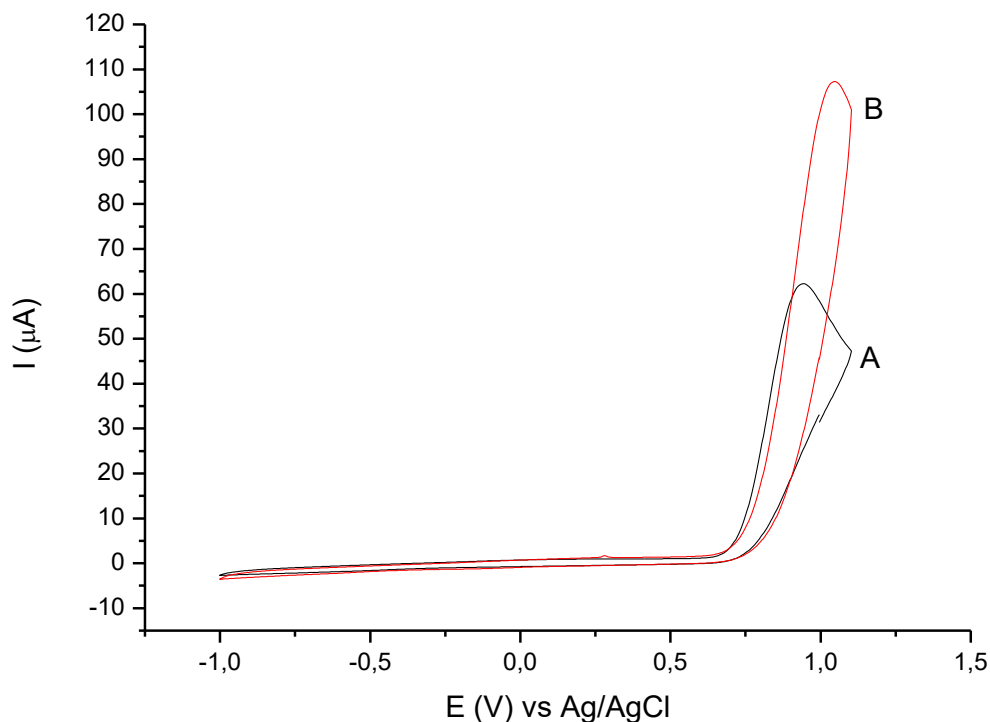


O voltamograma cíclico para a oxidação do nitrito apresenta apenas um pico, durante a varredura anódica presente no potencial de 0,94 V, atribuído à oxidação do nitrito a óxido nítrico (equação 16) (BRETT; BRETT, 1996)



Foi verificada a interação do eletrodo modificado com $[\text{Cu}]_2(\text{Asp})_4$ com os íons nitrito, comparando-o com ECV. Voltamogramas cíclicos realizados em $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de NO_2^- em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) pH 7, estão apresentados na figura 20.

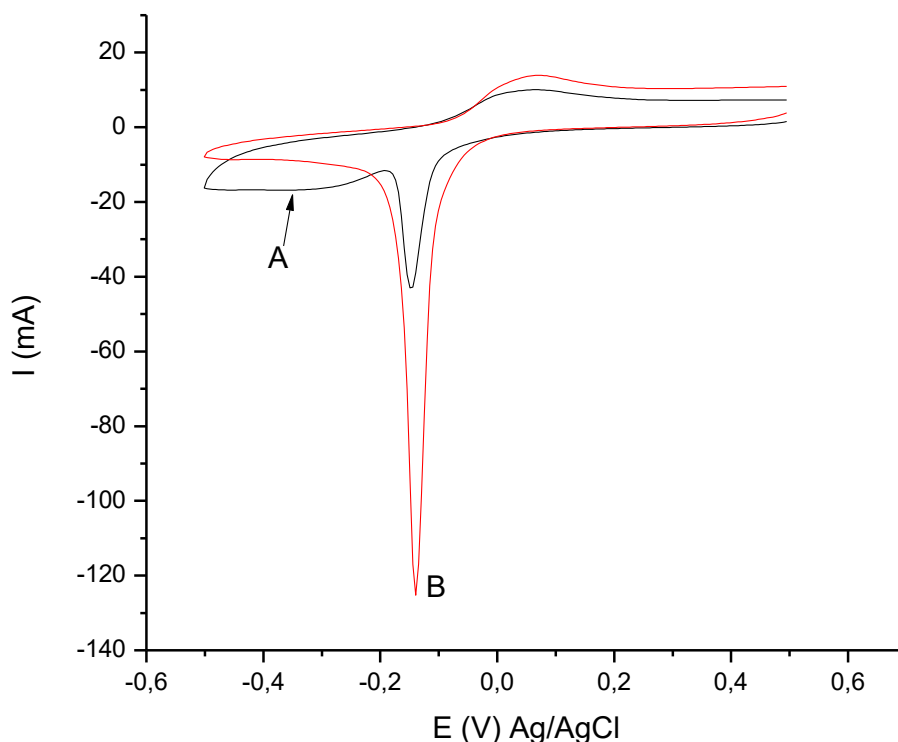
Figura 20: Voltamogramas cíclicos obtidos por $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de NO_2^- em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) pH 7, sobre o eletrodo de carbono vítreo sem modificação (A) e modificado com $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$ (B), $v = 100 \text{ mV/s}$.



O eletrodo de carbono vítreo modificado com $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$ apresenta uma melhora de 57% na intensidade de pico, em +0,94V, da oxidação de NO_2^- a NO, então conclui-se que o eletrodo modificado é melhor na interação dos íons nitrito e assim para sua detecção.

Para comprovar a que o eletrodo modificado consegue catalisar melhor o nitrito investigou-se o efeito do nitrito sobre a redução do complexo de $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$. A Figura 21 mostra os voltamogramas cíclicos registrados com o eletrodo modificado com $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$ antes e após adição de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de NO_2^- em meio de tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), entorno de pH 7,0.

Figura 21: Voltametrias cíclicas obtidas sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com o complexo $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$ tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) (A) e contendo $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de NO_2^- (B), pH 7, $\nu = 50 \text{ mV/s}$.



A adição de nitrito promove um aumento ao redor de 200% no pico ao redor de $-0,12 \text{ V}$ correspondente à redução de Cu(II) a Cu(I) no complexo. O aumento de pico catódico sugere que o complexo pode estar promovendo uma eletrocatalise de redução de nitrito, o que aumentaria a redução do nitrito.

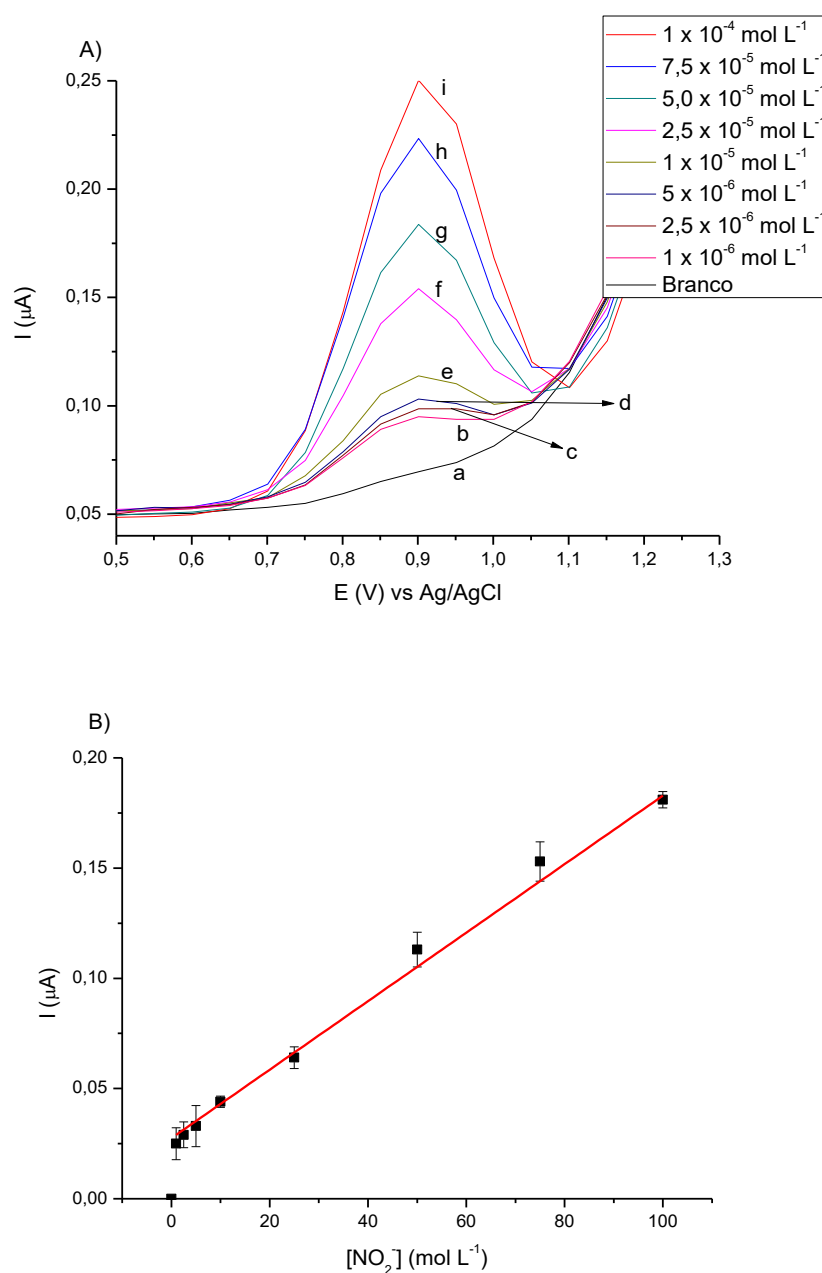
Observa-se que a corrente de redução do complexo aumenta com o aumento da concentração do nitrito sucessivamente, permitindo a detecção de nitrito até muito inferiores aqueles estipulado pela literatura para avaliação de nitrito em águas.

4.4.2 Curva analítica de nitrito sobre eletrodo modificado

Foi construída uma curva analítica utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial, com o intuito de melhorar o limite de detecção, para o íon nitrito usando o eletrodo de carbono vítreo modificado pelo $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$. A curva foi realizada entre concentração de nitrito de $1,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) por

volta de pH 7,0, no intervalo de potencial entre 0 a +1,2 V sob uma velocidade de varredura de $v=50 \text{ mV s}^{-1}$, amplitude de 20 mV, e os resultados mostraram na Figura 22.

Figura 22: (A) Voltametrias de pulso diferencial de soluções entre $1,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de NO_2^- em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) pH 7,0, sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com o complexo $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$ $E= 0$ a +1,2 V, $v = 50 \text{ mV/s}$, amplitude de 20 mV; (B) Curva analítica da concentração de nitrito em relação a corrente de pico.

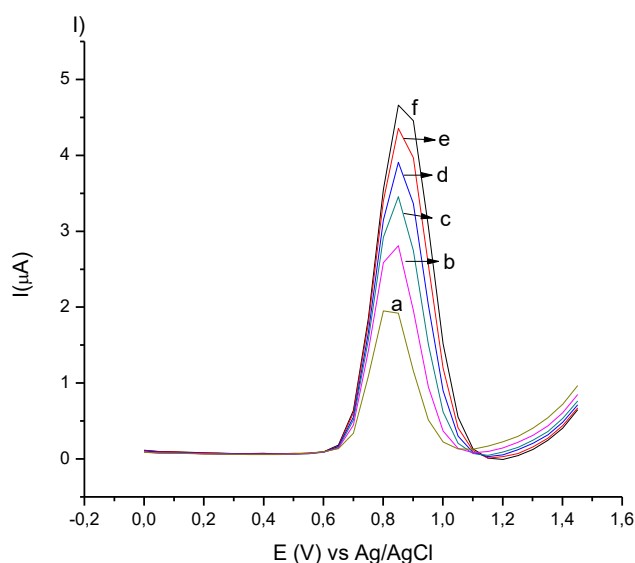


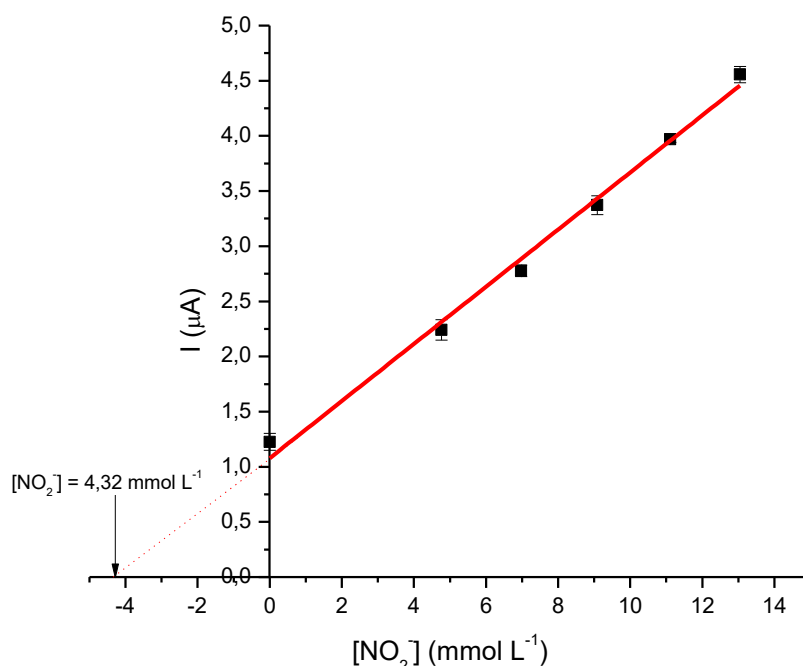
Observa-se que a corrente de pico da oxidação de nitrito aumenta linearmente com da concentração do nitrito, conforme a equação $I_p = 2,74 \times 10^{-2} + 1,55 \times 10^{-3}[\text{NO}_2^-]$ ($r^2=0,997$). Utilizando a metodologia de validação de procedimentos analíticos, foram obtidos os valores de limite de detecção ($0,3 \mu\text{mol L}^{-1}$) e de quantificação ($1 \mu\text{mol L}^{-1}$). Portanto, o eletrodo de carbono vítreo modificado com $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$ pode ser utilizado para sensor de nitrito, detectando concentrações de nitrito muito abaixo da concentração permitida em legislação.

4.4.3 Detecção de nitrito em amostra comercial de sal cura

Para verificar a eficiência do eletrodo de carbono vítreo modificado com $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$ na detecção de íons nitrito, o eletrodo modificado foi utilizado para analisar uma amostra comercial de sal de cura, contendo cerca de 5% de nitrito de sódio. Para a análise de detecção de íons nitrito em sal de cura utilizou-se o método de adição de padrão. Na Figura 23 apresenta voltamogramas de pulso diferencial e a curva das adições de padrão em uma amostra de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de sal de cura em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) pH 7,0.

Figura 23: Voltamogramas de pulso diferencial (I) referentes às análises de NO_2^- em uma amostra de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de sal de cura (a), as adições foram de $250 \mu\text{L}$ (b), $500 \mu\text{L}$ (c), $750 \mu\text{L}$ (d), $1000 \mu\text{L}$ (e) e $1250 \mu\text{L}$ (f) de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{NO}_2^-$ em tampão BR, pH 7,0, sobre eletrodo de carbono vítreo modificado com $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$; (II) Curva de adição de padrão





Análise do nitrito em sal de cura pela adição de padrão obedece a equação: $I (\mu A) = 1,10 + 2,55 \times 10^{-2} [NO_2^-]$ ($r^2 = 0,991$). Resultando em uma concentração de $0,059 (\pm 0,02) \text{ g L}^{-1}$ de íons nitrito presente na amostra de sal de cura, obtendo um erro de 18 % em relação a concentração fornecida na embalagem. Esse erro pode estar relacionado na composição da amostra, que com o tempo os íons presentes se oxidam, então os produtores de sal de cura adicionam nitrato nesses aditivos aumentar o tempo de validade. Desta maneira, o eletrodo de carbono vítreo modificado com complexo $[(Cu)_2(Asp)_4]$ revelou ser eficiente para a determinação de nitrito em soluções aquosas.

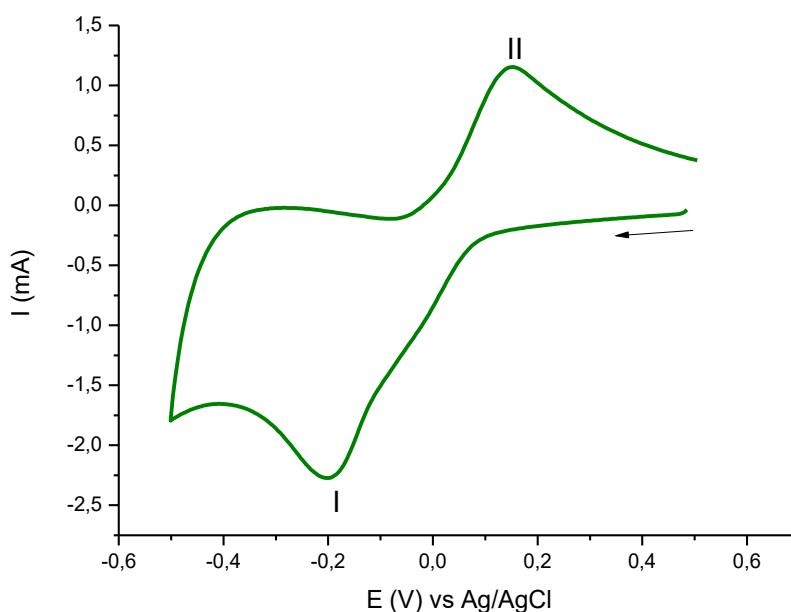
A seguir investigou-se a possibilidade de modificar os eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂.

4.5 Imobilização do $[(Cu(II))_2(Asp)_4]$ sobre o eletrodo de nanotubos de Ti/TiO₂

Após os estudos eletroquímicos do complexo e sua imobilização sobre o eletrodo de carbono vítreo, investigou-se a seguir a provável imobilização do complexo $[(Cu)_2(Asp)_4]$ sobre o eletrodo de nanotubos de Ti/TiO₂. Previamente verificou o comportamento de $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ $[(Cu)_2(Asp)_4]$ em tampão B-R,

aproximadamente, pH 7,0 sobre o eletrodo de nanotubo de Ti/TiO₂, como mostrada na Figura 24.

Figura 24: Voltamograma cíclico no sentido da redução obtido para 5×10^{-4} mol L⁻¹ do complexo [(Cu)₂(Asp)₄] em tampão B-R (0,1 mol L⁻¹) pH 4,0, sobre eletrodo de nanotubo de Ti/TiO₂, $\nu = 50$ mV s⁻¹.

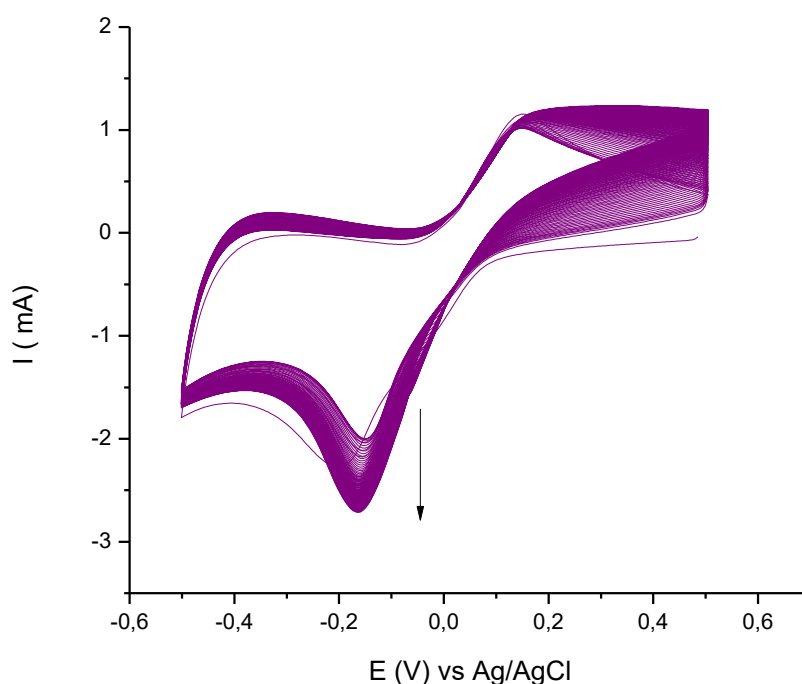


No voltamograma do complexo sobre o eletrodo de nanotubos de Ti/TiO₂ observa-se a presença de apenas dois picos, um na varredura catódica (pico I) e outro na anódica, (pico II). O pico I corresponde à redução do Cu(II) a Cu(I) em - 0,20V e o pico II atribui-se a oxidação de Cu(I) a Cu(II). Comparando com o comportamento voltamétrico do complexo com eletrodo de carbono (Figura 10) com eletrodo de nanotubo de Ti/TiO₂, nota-se que não há presença do pico da redução de Cu(I) a Cu(0). Isso se dá em virtude do eletrodo de nanotubos de Ti/TiO₂ ser um semicondutor e o carbono vítreo um condutor, portanto a passagem de elétrons é mais facilitada no carbono vítreo permitindo que reduza o Cu(II) a Cu(0) em duas etapas, já descritas nas equações 11 e 12.

Para realizar a modificação do eletrodo, foi escolhida a técnica de ciclagem sucessiva, como comentado previamente. A Figura 25 mostra os voltamogramas

sucessivos obtidos para $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ do complexo em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) pH 4,0 durante 100 ciclos no intervalo de +0,5V a -0,5V.

Figura 25: Voltamogramas cíclicos com ciclagem sucessiva do eletrodo de nanotubo de Ti/TiO₂ em $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de [(Cu)₂(Asp)₄] em tampão BR ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) pH 4,0, aplicando potencial entre +0,5V e -0,5V, $\nu = 100 \text{ mV/s}$ (50 ciclos).

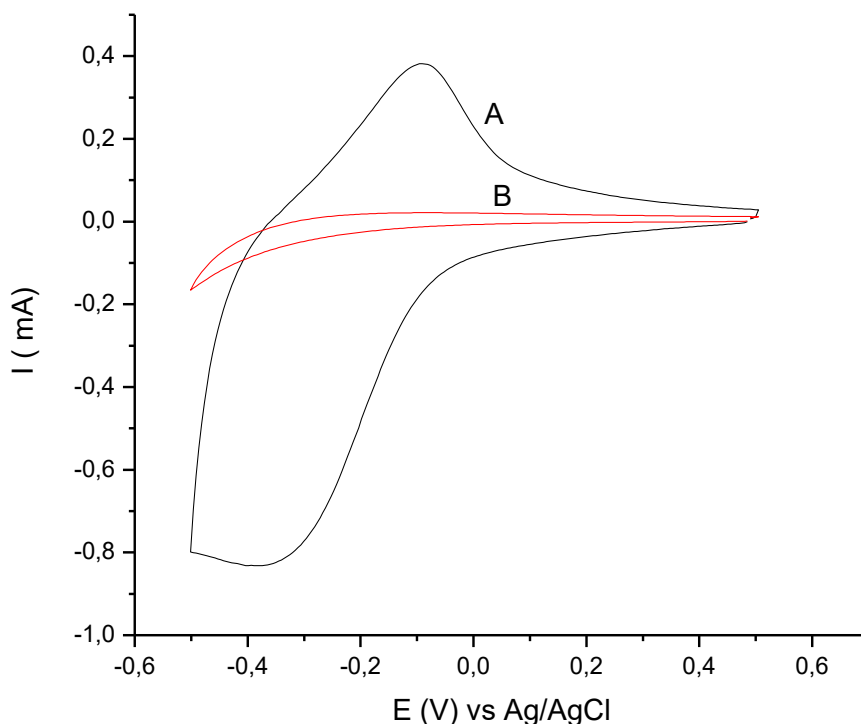


Os voltamogramas cíclicos sucessivos apresentam o respectivo aumento no pico de redução em torno de -0,20 V atribuído à redução de Cu(II) à Cu(I) no complexo, sugerindo que o complexo é depositado sobre a superfície do Ti/TiO₂. A seguir o eletrodo de Ti/TiO₂ recoberto com o complexo foi lavado e imerso em nova solução de $15 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaCl}$.

4.5.1 Características do eletrodo

A Figura 26 compara os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo em solução de $15 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaCl}$ antes e após a modificação com o complexo.

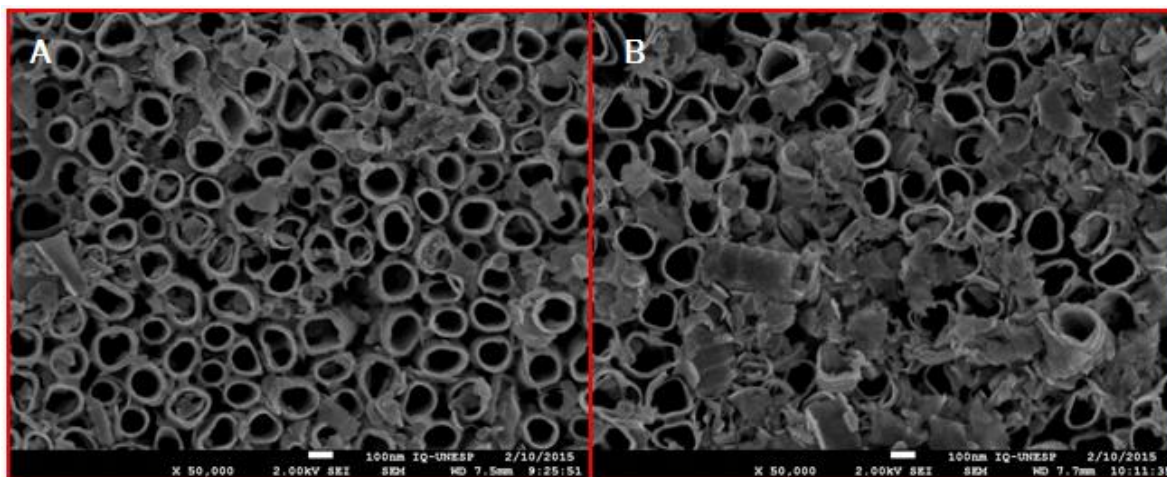
Figura 26: Comparação dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos modificado (A) e não modificado (B) com [(Cu)₂(Asp)₄] em solução de $15 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaCl}$ sobre potencial entre +0,5V e -0,5V, $\nu = 50 \text{ mV/s}$.



Os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de Ti/TiO₂ sem depósito do complexo não apresenta nenhum pico no intervalo de potencial de +0,5V a -0,5 V (curva A). Entretanto, quando recoberto pelo complexo é possível observar um par de picos em potencial ao redor de -0,4 V e reoxidação em potencial ao redor de -0,1 V, semelhante à redução prévia do complexo mostrada na Figura 25, comprovando que o complexo de [(Cu)₂(Asp)₄] é reduzido sobre o eletrodo de nanotubos de Ti/TiO₂. Em um único pico, provavelmente atribuído à redução de Cu(II) a Cu(I) no complexo.

A Figura 27 compara as imagens de microscopia eletrônica de varredura fonte de emissão de campo FEG-SEM para o eletrodo de nanotubos de Ti/TiO₂ antes e após modificação.

Figura 27: Imagem de microscopia de varredura eletrônica (Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM-6300 microscópio) do eletrodo de Ti/TiO₂ (A) sem modificação e (B) com modificação.

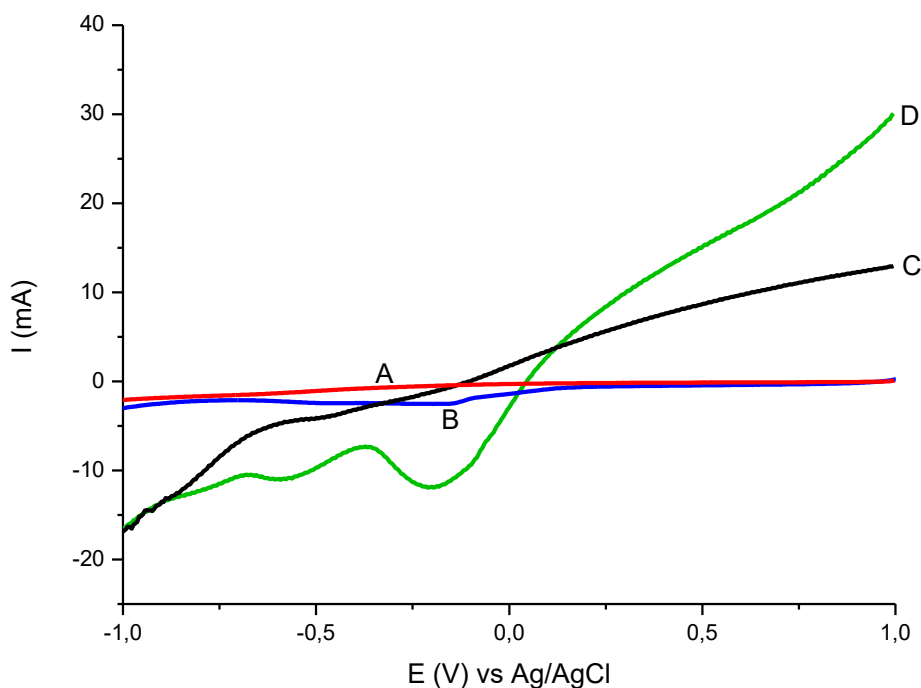


A Figura 27 mostra nanotubos de TiO_2 com diâmetro médio de 100 nm e espessura média das paredes de 10 nm formados após tratamento de anodização da chapa de Ti sobre aplicação de potencial de 30,5V durante 50 horas em uma solução de NH_4F 0,15 mol L^{-1} em glicerol 10%. Após ciclagem eletroquímica o eletrodo mostra depósitos do complexo em toda a superfície do eletrodo, tanto entre os tubos quanto no interior dos tubos, comprovando a decoração do eletrodo de Ti/TiO_2 com o complexo.

4.5.2 Fotoatividade dos eletrodos de nanotubos de Ti/TiO_2 modificado com $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$.

A Figura 28 apresenta a comparação das curvas de voltametria linear registradas no intervalo de potencial de +1,0 V a -1,0 V para o eletrodo de nanotubos de Ti/TiO_2 antes (A) e após (B) modificação com $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$, sob velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} .

Figura 28: Voltamograma de varredura linear obtida para os eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂ sem modificação na ausência de irradiação UV (A) e na presença (C), e para os eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂ modificação ausência de irradiação UV (B) e na presença (D), $\nu=20 \text{ mV s}^{-1}$.



As curvas obtidas para o Ti/TiO₂ no escuro (curvas A e B) não apresentaram nenhuma corrente significativa, mostrando que o eletrodo não apresenta reposta eletroquímica sem fotoativação. No entanto, sob irradiação UV (curvas C e D), há um aumento significativo da corrente acima de potencial -0.5V para o eletrodo de Ti/TiO₂ mostrando que pares de e^-/h^+ são formados sob irradiação UV e estes são separados apropriadamente em potencial acima deste potencial.

Para o eletrodo modificado com complexo de cobre observa-se um pico ao redor de -0,10V (Curva B) mostrando que o cobre no complexo é reduzido mesmo na ausência de luz. Entretanto sob irradiação UV o eletrodo de Ti/TiO₂ modificado pelo complexo mostra uma corrente aproximadamente 56% maior em relação ao eletrodo de nanotubo Ti/TiO₂. Do mesmo modo, é possível observar picos na região de -0,6V atribuídos à redução do complexo depositado sobre o eletrodo. O potencial de banda

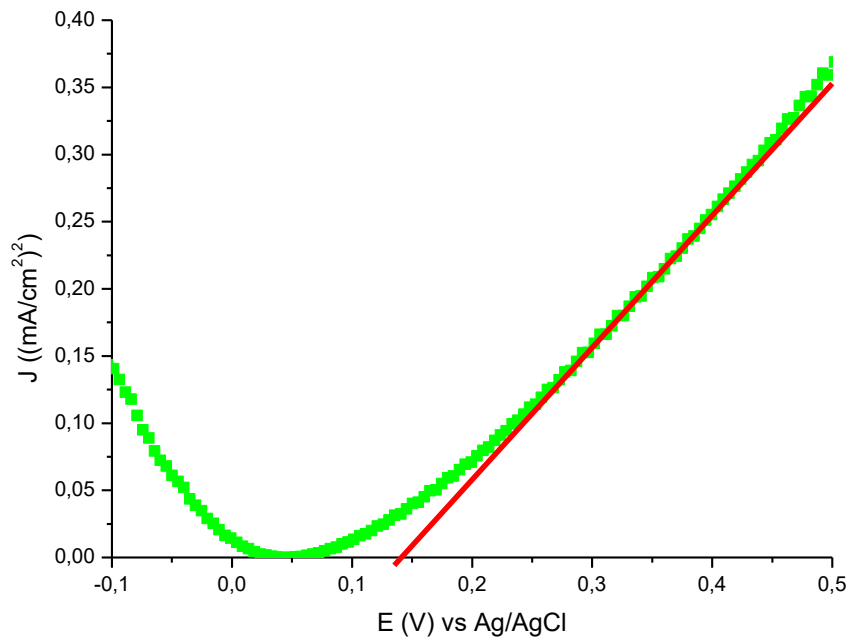
plana “flat band” (E_{fb}) é normalmente correlacionado ao potencial de início da fotocorrente (E_{on}), no semicondutor. (BUTLER,1977):

$$I_f^2 = \left(\frac{2q\epsilon\epsilon_0 I_0^2 \alpha^2}{N_d} \right) (E - E_{fb})$$

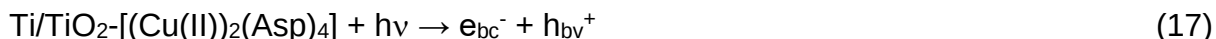
onde em que I_f é a densidade de fotocorrente, q é a carga transferida por íon, ϵ é a permissividade, ϵ_0 é a permissividade no vácuo, I_0 é a diferença de densidade de corrente, α é o coeficiente de absorção óptico, N_d é o numero de doadores de carga, E é o potencial e E_{fb} é o potencial de “flat band”.

Potencial de banda plana do eletrodo de nanotubos de Ti/TiO₂ antes e após modificação foi calculado segundo a equação de Butler e os valores mostram que a modificação do eletrodo muda de +0,14 V vs Ag/AgCl para -0,30V no eletrodo sem modificação. A Figura 29 mostra o quadrado da fotocorrente em função dos potenciais aplicados.

Figura 29: Quadrado da fotocorrente obtida para eletrodo de nanotubos de TiO₂ em NaCl 7 mmol. L⁻¹ com irradiação UV em função de diferentes potenciais aplicados.



Os resultados obtidos indicam o aumento na fotocorrente catódica e o deslocamento do potencial de banda plana pode estar contribuindo para a separação dos pares de e^-/h^+ gerados pela irradiação UV na superfície do semiconductor. Para isto, a participação do Cu(II) no complexo pode estar auxiliando como armadilha de elétrons disponíveis na superfície do eletrodo de Ti/TiO₂ de acordo com a seguinte equação.



Por outro lado, em um reator fotoeletrocatalítico com eletrodo de Pt como contra eletrodo poderia ocorrer a oxidação da água e evolução de oxigênio.



4.6 Análise de nitrito e nitrato por cromatografia iônica

Para monitoramento da detecção e quantificação de nitrito e nitrato (como produto) foram determinadas construindo-se curvas analíticas para os respectivos analitos em concentrações no intervalo de 0,25 a 100 mg L⁻¹ utilizando a cromatografia iônica, cujas condições experimentais foram definidas na parte experimental. O monitoramento do nitrato é importante pois o presente trabalho tem por objetivo reduzir o nitrito a compostos de nitrogênio, mas sem a ocorrência de nitrato que pode significar que o método estaria oxidando nitrito a nitrato.

A Figura 30 mostra um cromatograma iônico típico obtido para 50 mg L⁻¹ de nitrito e 50 mg L⁻¹ de nitrato em meio de 900 mg L⁻¹ de cloreto. Após otimização de parâmetros cromatográficos observa-se boa resolução na separação dos ânions nitrito e nitrato em tempos de retenção de 7,5 e 10,3 minutos, respectivamente. Cloreto presente como eletrólito de suporte pode ser detectado em tempo de retenção de 6,6 minutos, apresentado na Figura 30. As respectivas curvas analíticas obtidos para ambos os ânions foram construídas no intervalo de 0,25 a 100mg L⁻¹ são mostradas na Figura 31.

Figura 30: Cromatograma iônico obtidos para 50 mg L⁻¹ de nitrito (I) e 50 mg L⁻¹ de nitrato (III) em meio de 900 mg L⁻¹ de cloreto (III);

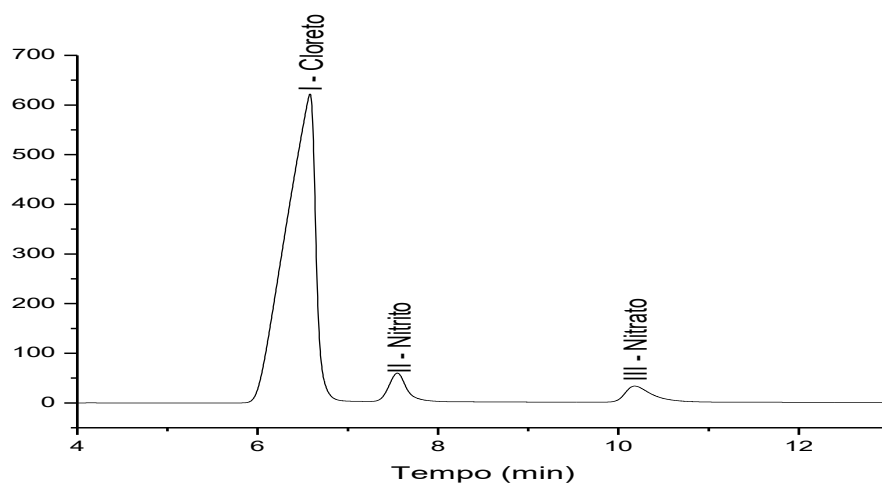
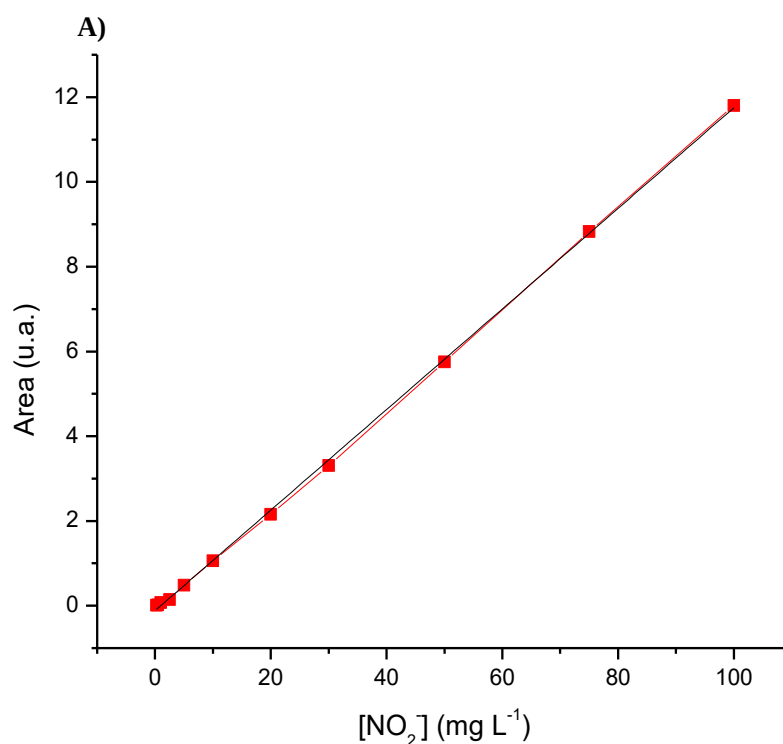
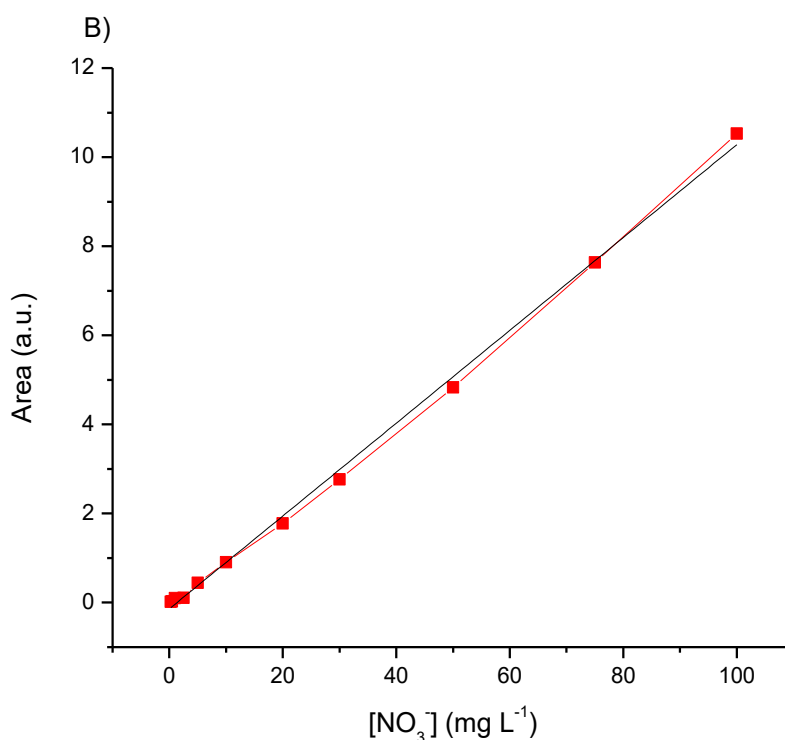


Figura 30: Curvas analítica obtidas por cromatografia iônica para íons nitrito (A) e nitrato (B).





A Tabela 2 apresenta os valores de limite de detecção, quantificação e a equação da reta obtida para os íons nitrito e nitrato. De acordo com os órgãos de fiscalização os limites máximos permitidos em água de beber para nitrito é de 1 mg L⁻¹ (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2006) limite de detecção para nitrato em água de beber é de 0,5 mg L⁻¹. Deste modo, o método de detecção encontra-se abaixo do limite mínimo permitido em água de beber e poderia ser usado para monitoramento da remoção de nitrito.

Tabela 2: Parâmetros analíticos para quantificação de nitrito e nitrato

Analito	Coeficiente de determinação (R ²)	Limite de detecção	Limite de quantificação	Equação
Nitrito	0,999	0,30 mg L ⁻¹	0,50 mg L ⁻¹	A = 0,0319+0,0007[NO ₂ ⁻]
Nitrato	0,998	0,30 mg L ⁻¹	0,50 mg L ⁻¹	A = 0,0650+0,00154[NO ₃ ⁻]

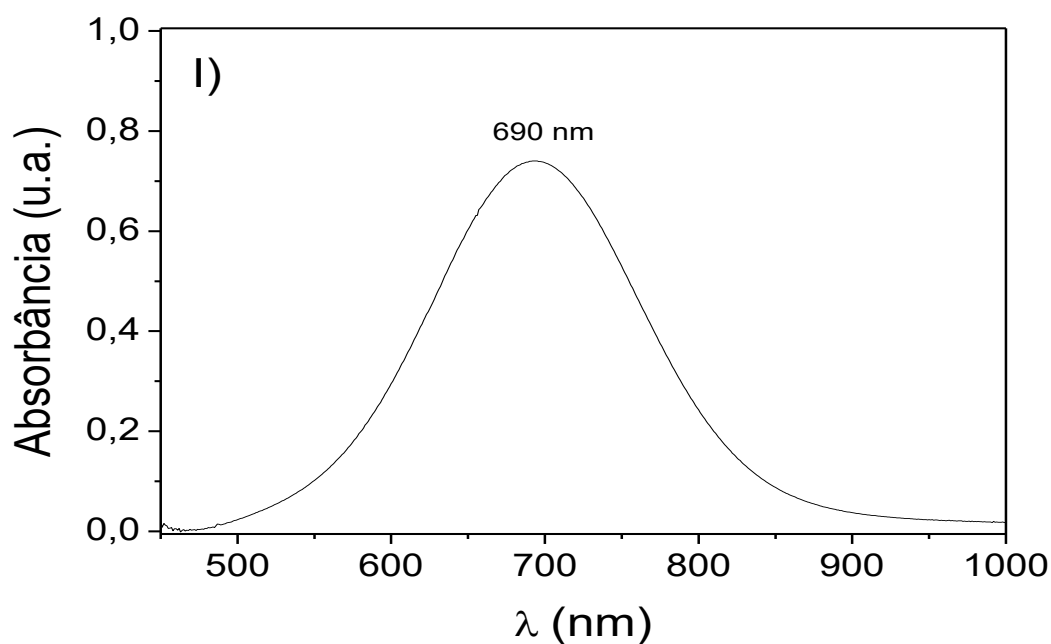
4.7 Análise de amônio por espectroscopia UV

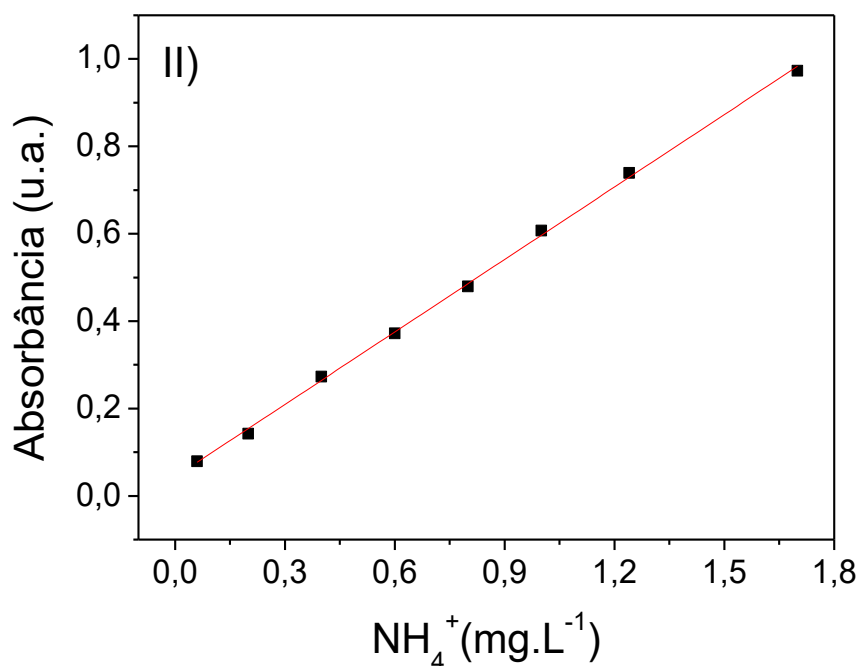
Assim como para as formas de nitrogênio em nitrito e nitrato, na detecção e quantificação de amônio foi utilizada a unidade de mg L⁻¹, seguindo a nomenclatura

adotada pelos órgãos de fiscalização para determinação dos limites máximos permitidos em água de beber.

Os espectros na região do visível – IV próximo e as curvas analíticas obtidas para concentrações de amônio entre 0,002 a 2,0 mg L⁻¹ obtidos pela leitura do complexo azul obtido em 690 nm, são mostrados na Figura 32. A respectiva equação obtida para a curva analítica é de: $A = 0,043 + 0,55 [\text{NH}_4^+]$, $r^2=0,999$. De acordo com metodologia de validação de procedimentos analíticos, obteve-se os valores de limite de detecção e quantificação e os valores obtidos foram 0,2 mg L⁻¹ e 0,6 mg L⁻¹, respectivamente.

Figura 32: Espectro de absorção, na região do visível – IV próximo, do derivado de indofenol em 690 nm (I) e curva analítica (II) obtidas para concentrações de íons amônios.





A Organização Mundial da Saúde (WORD HEATH ORGANIZATION, 2011) recomenda que o limite máximo de amônio em águas seja de 35 mg L^{-1} . Sendo assim, o método de detecção para íons amônio está dentro do limite permitido em águas para o consumo humano e poderia ser empregado para o monitoramento de amônio.

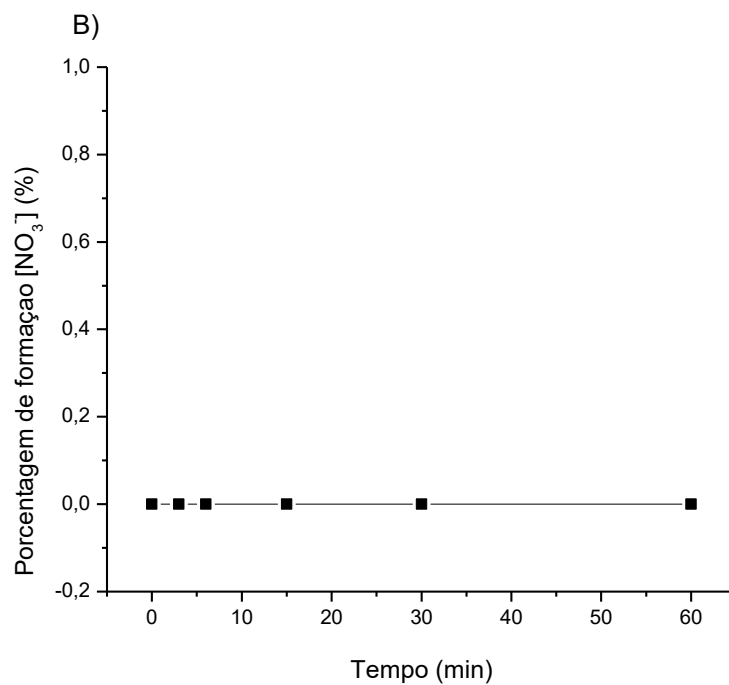
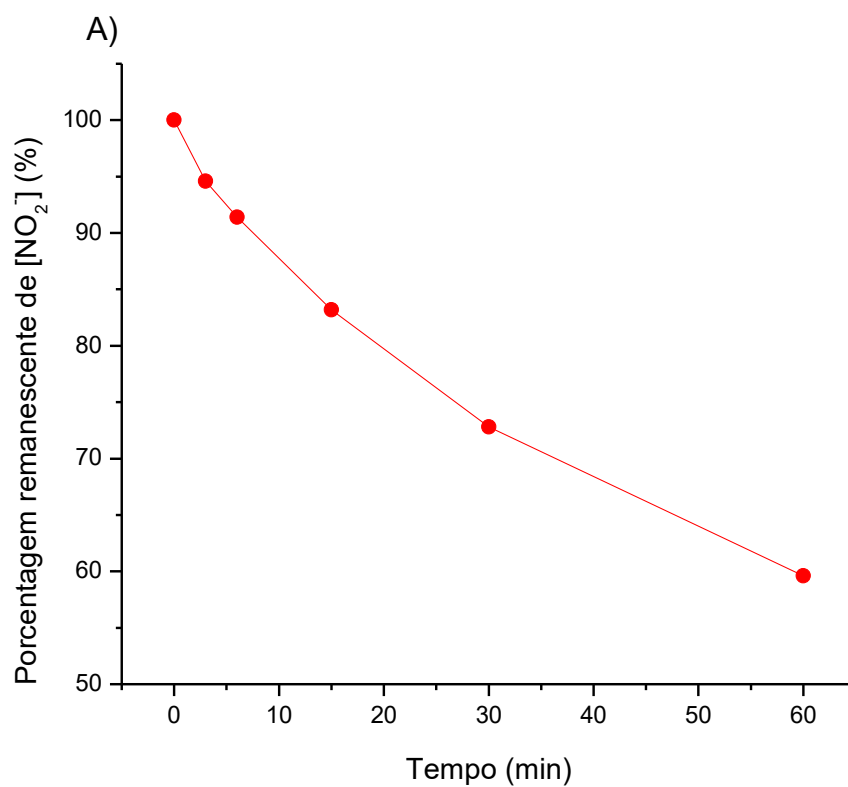
Deste modo investigou-se a redução fotoeletrocatalítica de nitrito sobre eletrodos de nanotubos de Ti/TiO_2 modificados com $[(\text{Cu})_2(\text{Aps})_4]$, monitorando-se a remoção de nitrito e concomitante formação de nitrato e amônio.

4.8 Redução Fotoeletrocatalítica de nitrito

4.8.1 Remoção de nitrito

A Figura 33 apresenta a redução de nitrito (A) e geração de nitrato (B) conduzida sobre eletrodo de Ti/TiO_2 modificado com $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$ durante 60min em 1 mmol L^{-1} de NaCl , pH 6,0 sob potencial de $-0,2 \text{ V}$ vs Ag/AgCl , sem oxigênio e irradiação UV.

Figura 33: Redução de 50 mg.L^{-1} de nitrito por fotoeletrocatalise em meio de 15 mmol L^{-1} de NaCl , sobre eletrodo de Ti/TiO_2 - $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$ ($E = -0,2 \text{ V}$ vs Ag/AgCl + irradiação UV; Curva (A) porcentagem de redução de $[\text{NO}_2^-]$ e curva (B) porcentagem de formação $[\text{NO}_3^-]$.



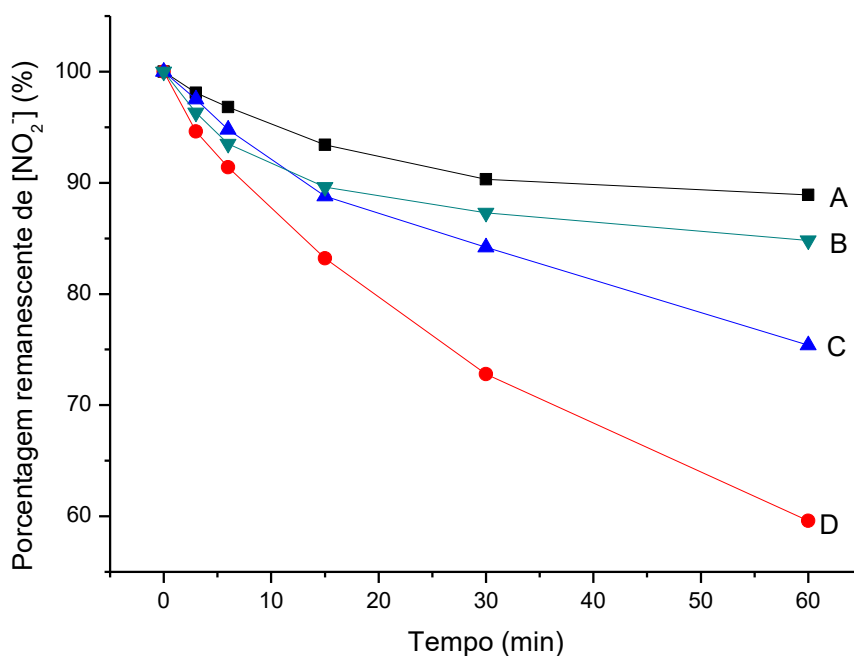
Após 60 min de tratamento observa-se que há 40% da remoção dos íons nitrito presentes na solução inicial e, durante o processo fotoeletrocatalítico não foi detectada a formação de nitrato. Portanto, podemos propor que houve a redução do

nitrito a alguma forma de nitrogênio, como amônio ou óxido nítrico, e não a sua reoxidação a nitrato.

4.8.2 Comparação das técnicas de fotólise, eletrólise, fotocatalise e fotoeletrocatalise para redução de nitrito

A Figura 34 compara a remoção de nitrito durante 60 minutos de tratamento de 50 mg L⁻¹ nitrito em 15 mmol L⁻¹ de NaCl, pH 6,0, sobre eletrodo de Ti/TiO₂-[(Cu)₂(Asp)₄] submetido a: (A) fotólise, (B) eletrólise (aplicação de potencial de -0,2V sem irradiação luz), (C) fotocatalise (apenas irradiação de luz sem potencial na presença do semicondutor) e (D) fotoeletrocatalise (E=-0,2V vs Ag/AgCl com irradiação UV por lâmpada de vapor de mercúrio de 80W).

Figura 34: Redução de 50 mg L⁻¹ nitrito por (A) fotólise, (B) eletrólise, (C) fotocatalise e (D) fotoeletrocatalise em meio de 15 mmol L⁻¹ de NaCl, pH 6,0, sobre eletrodo de Ti/TiO₂-[(Cu)₂(Asp)₄] (E=-0,2V vs Ag/AgCl + irradiação UV).



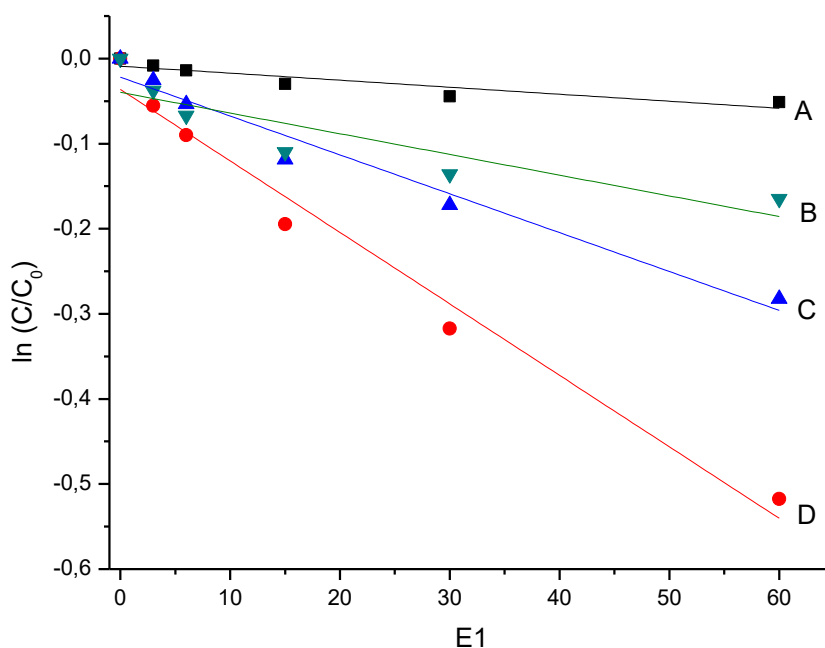
Utilizando-se as técnicas de fotólise e eletrólise, com potencial controlado em - 0,2 V, observou-se a redução de aproximadamente 10% da quantidade dos íons nitrito em solução. A fotocátalise conseguiu reduzir 25% do total do nitrito. Isto pode ser atribuído ao efeito da luz sobre o nitrito de acordo com a equação abaixo:



Por outro lado a redução de nitrito alcançou 40% usando a técnica fotoeletrocatalítica, mostrando que a técnica é superior a soma dos três processos.

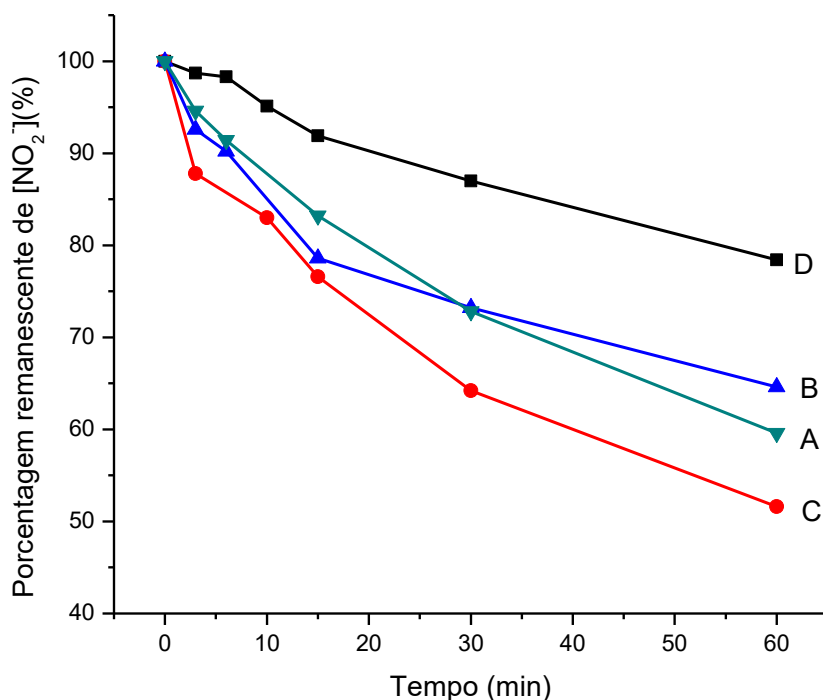
A cinética de redução de nitrito utilizando-se as técnicas fotólise, fotocatalítica, eletrocatalítica e fotoeletrocatalítica foram calculadas segundo curvas de $\ln(C/C_0)$ versus o tempo (s), apresentadas na Figura 35. Uma relação linear foi observada indicando uma remoção segundo cinética de primeira ordem. Os respectivos valores das constantes de velocidade (k) da redução foram: $3,16 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $4,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $7,6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e $14,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para fotólise, eletrólise, fotocatalítico e fotoeletrocatalise, confirmando que sob fotoeletrocatalise a redução de nitrito é quase duas vezes maior que na fotocátalise, indicando que o potencial realmente acelera o processo. Dentro deste contexto, investigou-se a seguir a remoção de nitrito sob diferentes potenciais aplicados na técnica de fotoeletrocatalise.

Figura 35: Estudo da cinética de redução de 50 mg L^{-1} de nitrito pelas técnicas (A) fotólise, (B) eletrólise, (C) fotocatalise e (D) fotoeletrocatalise, sob potencial -0,2V em meio de 15 mmol L^{-1} , sobre eletrodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{--}[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$.



A influência do potencial aplicado foi estudado na redução de 50 mg L^{-1} de nitrito, aplicando os potenciais de -0,2V; -0,4V; -0,6V; e -0,8V sobre o eletrodo de nanotubos $\text{Ti/TiO}_2\text{--}[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$ em 15 mmol L^{-1} de NaCl, pH 6. Os resultados são mostrados na Figura 36.

Figura 36: Estudo da redução de 50 mg L⁻¹ de nitrito por fotoeletrocatalise, em meio de 15mmol L⁻¹ de NaCl, pH 6,0, sobre eletrodo de nanotubos Ti/TiO₂-[(Cu)₂(Asp)₄] sob potencial de (A) -0,2V, (B) -0,4V, (C) -0,6V e (D) -0,8V vs Ag/AgCl, irradiação UV.

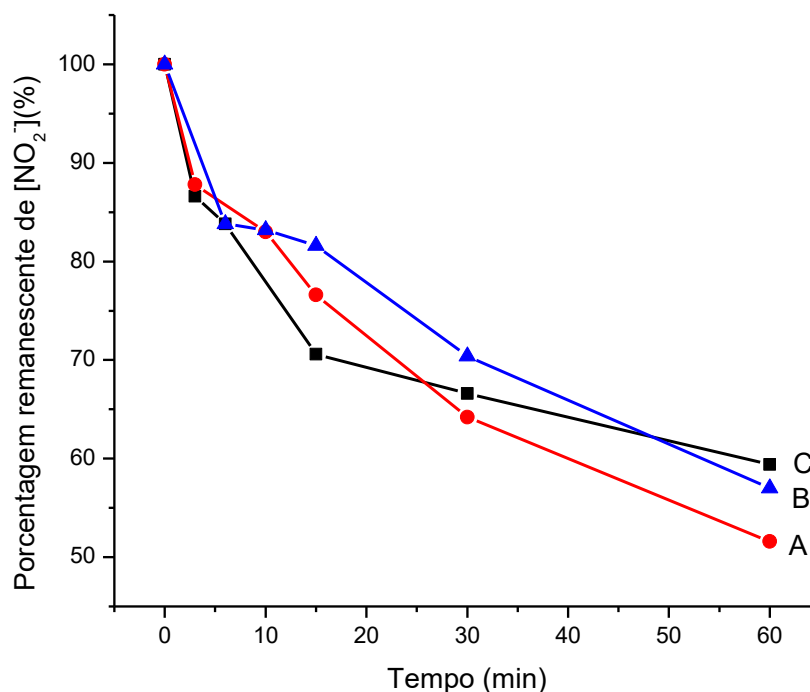


Sob potencial de -0,6V, observa-se 52% da redução de nitrito estes valores são menores em menores valores de potencial e restringe-se a 20% sob potencial de -0,2V demonstrando que a separação de cargas é maior sob potencial mais negativo e maior quantidade de elétrons estão disponíveis na superfície do eletrodo Entretanto, estes valores são limitados a potencial em torno de -0,8V, onde a redução de nitrito é diminuída para 20%. Estes resultados indicam que a remoção de nitrito é desfavorecida este potencial devido a competição com a redução da água que é preponderante em potencias mais negativos. Por conseguinte, escolheu-se aplicar o potencial de -0,6V para os estudos posteriores.

4.8.3 Estudo da influencia da concentração do eletrólito de suporte

O efeito da concentração do eletrólito de suporte foi investigado nas concentrações 7mmol L⁻¹; 15 mol L⁻¹; e 30 mmol L⁻¹ de NaCl, como mostra a Figura 37.

Figura 37: Estudo da redução de 50 mg L⁻¹ de nitrito por fotoeletrocatalise, em meio de 7mmol L⁻¹ (A); 15mmol L⁻¹ (B); 30 mmol L⁻¹ (C) de NaCl, pH 6,0, sobre eletrodo de nanotubos Ti/TiO₂-[(Cu)₂ (Aps)₄] sob potencial de -0,6V vs Ag/AgCl, irradiação UV.



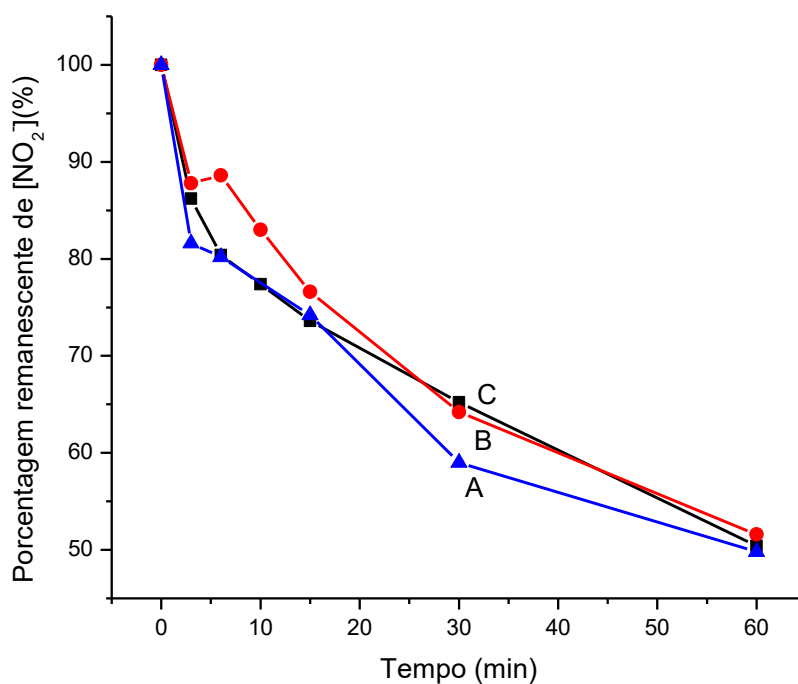
O eletrólito de suporte tem a função de aumentar de a condutividade elétrica, portanto quanto maior a concentração do eletrólito de suporte maior será a condutividade elétrica. Observa-se que a maior redução alcançada de 52% do nitrito total em concentração foi com concentração de 15mmol L⁻¹, mas a diferença da redução de nitrito entre as outras concentrações foi no máximo de apenas 15%.

A concentração de 15mmol L⁻¹ foi escolhida para fotoeletrocatalise nas medidas posteriores.

4.8.4 Estudo do pH

A influência do pH da solução de NaCl 530 mg L⁻¹ foi investigado em, aproximadamente, pH 4,0; 6,0 e 8,0 e mostrada na Figura 38. Para desenvolver esse estudo os pH escolhidos foram mais próximos de pH 7,0 ou ácidos, pois em pH muito básico pode favorecer a formação de radicais hidroxilas ([•]OH), assim beneficiar a oxidação de nitrito a nitrato.

Figura 38: Estudo da redução de 50 mg L⁻¹ de nitrito por fotoeletrocatalise, em meio de 15 mmol L⁻¹ de NaCl, sobre eletrodo de nanotubos Ti/TiO₂- [(Cu)₂(Aps)₄] sob potencial de -0,6V vs Ag/AgCl, irradiação UV, variando pH do meio em, aproximadamente, 4,0 (A), 6,0 (B) e 8,0 (C).

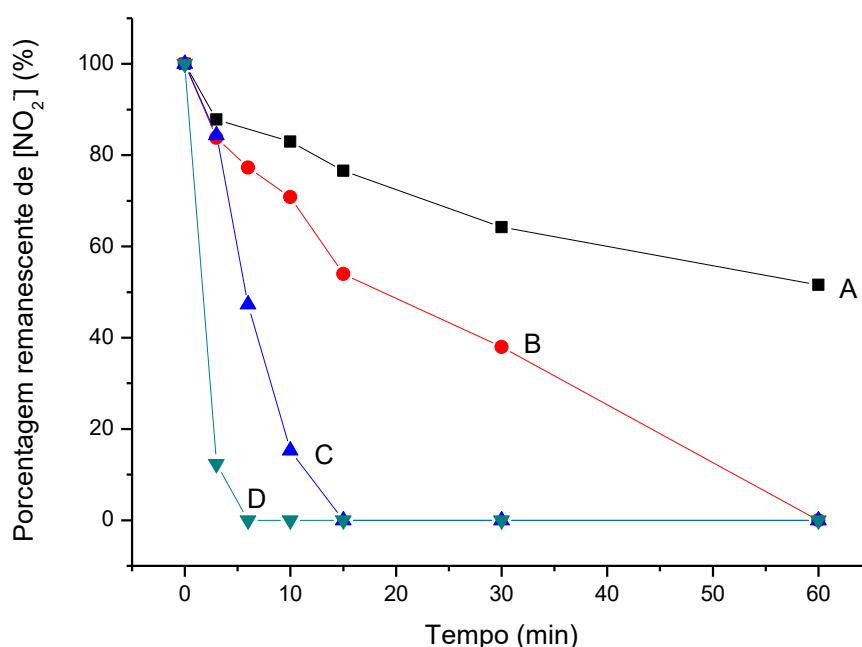


A variação do pH é negligenciável para a redução dos íons nitrito, então optou-se em não corrigir o pH, trabalhando com pH original (entre pH 7,0 e 8,0) nas soluções para medidas posteriores.

4.8.5 Efeito da concentração de nitrito

As análises anteriores foram feitas com concentração de nitrito 50 mg L⁻¹, cinquenta vezes maior que o permitido pelos órgãos de fiscalização. Deste modo analisou-se a redução em diversas concentrações de nitrito 5 mg L⁻¹, 10 mg L⁻¹, 25 mg L⁻¹ e 50 mg L⁻¹, e esta é apresentada na Figura 39.

Figura 39: Comparação de (A) 50 mg L⁻¹, (B) 25 mg L⁻¹, (C) 10 mg L⁻¹ e (D) 5 mg L⁻¹ no estudo da redução de 50 mg L⁻¹ de nitrito por fotoeletrocatalise, em meio de 15mmol L⁻¹ de NaCl, pH original, sobre eletrodo de nanotubos Ti/TiO₂-[(Cu)₂(Aps)₄] sob potencial de -0,6V vs Ag/AgCl, irradiação UV .



Analisando a Figura 39, em concentrações mais baixas podemos observar que houve a redução total do nitrito, atingindo 100% de redução em apenas 6 minutos de fotoeletrocatalise com uma concentração de 5,0mg L⁻¹ de nitrito, portanto quanto menor a concentração maior será a constante de velocidade (k); a Tabela 3 apresenta a comparação das constantes de velocidades em diferentes concentrações.

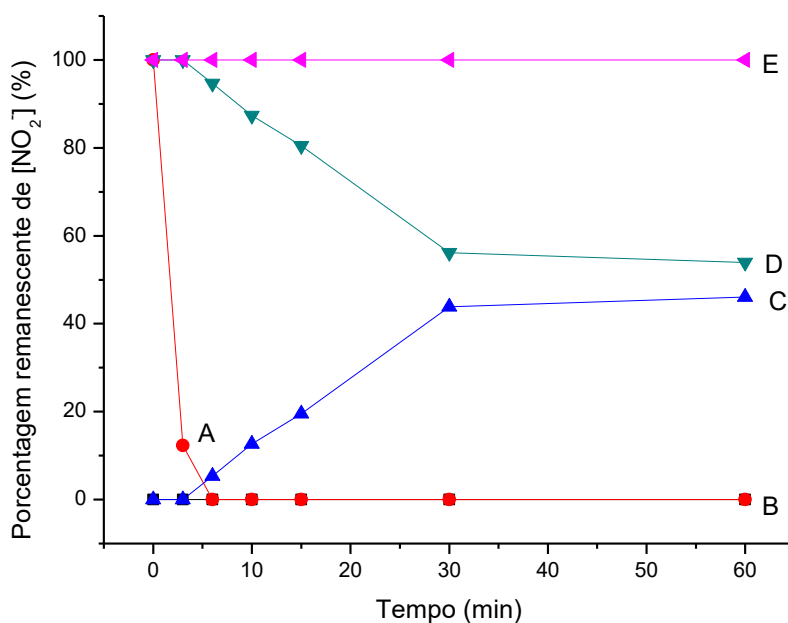
Tabela 3: Parâmetros cinéticos obtidos no estudo de comparação entre as concentrações

[NO ₂ ⁻] (mg L ⁻¹)	Constante da Velocidade (s ⁻¹)	Equação
50,0	1,7x10 ⁻⁴	V= - 4,0x10 ⁻⁵ [NO ₂ ⁻]
25,0	5,3x10 ⁻⁴	V= - 7,6x10 ⁻⁵ [NO ₂ ⁻]
10,0	3,2x10 ⁻³	V= - 14,0x10 ⁻⁵ [NO ₂ ⁻]
5,0	1,1x10 ⁻²	V= - 14,0x10 ⁻⁵ [NO ₂ ⁻]

1.1 Melhor condição para redução do nitrito

Com as melhores condições da redução de nitrito, realizou-se teste de amônio para verificar em que espécie de nitrogênio o nitrito esta sendo reduzido. Então, o experimento foi conduzido com solução de 5,0mg L⁻¹ de NO₂⁻ em 15mmol L⁻¹ de NaCl, sob aplicação de potencial de -0,6V em pH original. A figura 40 apresenta os resultados.

Figura 40: Redução de 5,0mg L⁻¹ de nitrito (A), formação nitrato (B), espécies de nitrogênio dissolvidas (C) e amônio (D), em 15mmol L⁻¹ de NaCl sob potencial de -0,6V vs Ag/AgCl pH original e irradiação UV, o balanço de massa (E) foi acompanhado.



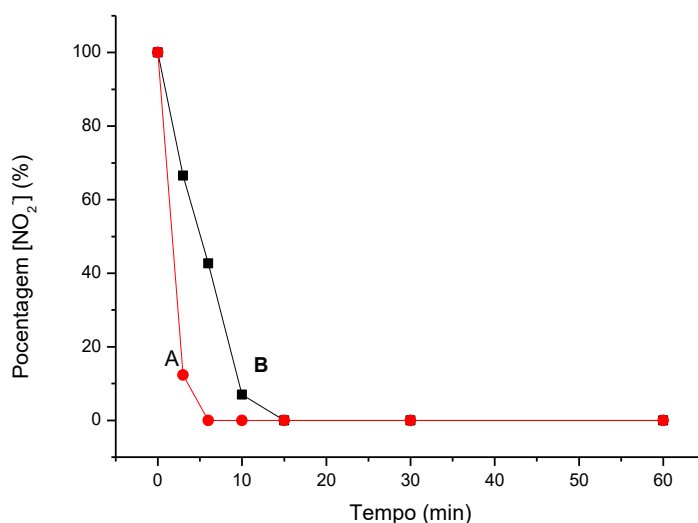
Após os 30 minutos de experimento verificou-se que quase 46% do total de íons nitrito reduzidos foram transformados em íons amônio. O amônio é uma forma

de nitrogênio inorgânico menos tóxica do que o nitrito, seu limite máximo recomendado pela Organização Mundial da Saúde é de 35 mgL^{-1} , trinta e cinco vezes maior do que o sugerido para o nitrito. A quantidade de amônio formado ao término do experimento corresponde a $2,3 \text{ mgL}^{-1}$.

1.2 Comparação do desempenho do eletrodo de nanotubos de Ti/TiO₂ com e sem modificação

Utilizando as melhores condições otimizadas previamente para a redução fotoeletrocatalítica de nitrito, comparou-se na Figura 41 o desempenho do eletrodo de nanotubos Ti/TiO₂ com e sem modificação.

Figura 41: Comparação dos eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂ com modificação (A) e sem modificação (B) em 5 mg L^{-1} de nitrito sob as melhores condições para fotoeletrocatalise, sob potencial de $-0,6\text{V}$, vs Ag/AgCl, irradiação UV em meio de 530 mgL^{-1} de NaCl e pH original



Na figura 41 podemos verificar que o eletrodo modificado tem uma melhor eficiência para redução de nitrito. A redução de 100% de nitrito foi obtida após 6 minutos de tratamento fotoeletrocatalítico.

A cinética de redução de nitrito em ambos os eletrodos foi averiguada e os resultados mostrados na Tabela 4. Os gráficos de $\ln(C/C_0)$ versus tempo são lineares, sugerindo que o processo é controlado por cinética de primeira ordem. Os valores das

constantes de velocidade (k) apresentados na Tabela 3 indicam os valores de 0,011 s⁻¹ e 0,0043 s⁻¹ para os eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂ modificado e não modificado, respectivamente, indicando que o eletrodo de melhor eficiência foi o eletrodo modificado.

Tabela 4: Parâmetros cinéticos obtidos da comparação dos eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂ com e sem modificação

Eletrodo de Ti/TiO₂	Constante da Velocidade (s⁻¹)	Equação
Não Modificado	0,0043	V=-0,0043 [NO ₂ ⁻]
Modificado	0,011	V=-0,011 [NO ₂ ⁻]

5 CONCLUSÃO

O estudo voltamétrico do comportamento do complexo aspirinato de cobre (II), sobre o eletrodo de carbono vítreo em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), revelou comportamento de processo irreversível controlado por difusão na superfície do eletrodo. Em pH 4,0 o complexo $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$ tem a melhor resposta e com $\text{pH} > 6,0$ há a formação de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Na imobilização do complexo sobre eletrodo de carbono vítreo, a técnica que apresentou ser mais eficiente foi a de ciclagens eletroquímica sucessivas em tampão B-R ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) pH 4,0, formando filmes estáveis desde primeiro ciclo.

A interação do eletrodo modificado com $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$ com nitrito foi muito melhor do que o eletrodo sem modificação, sendo 57% maior a corrente de pico em +0,95V, que corresponde a oxidação de NO_2^- a NO. A relação entre a concentração de nitrito e a corrente do pico da oxidação tem o comportamento linear, obedecendo a equação $I_p = 2,74 \times 10^{-2} + 1,55 \times 10^{-3} [\text{NO}_2^-]$ ($r^2=0,997$), com limite de detecção de $0,30 \mu\text{mol L}^{-1}$ e quantificação de $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$.

O eletrodo modificado foi utilizado para analisar uma amostra comercial de 1 g L^{-1} desal de cura, que contem aproximadamente 5% de nitrito. Através do método de adição de padrão, obtive uma reta $I_p (\mu\text{A}) = 1,10 + 2,55 \times 10^{-2} [\text{NO}_2^-]$ ($r^2 = 0,991$), resultando em uma concentração de $0,059 (\pm 0,02) \text{ g L}^{-1}$, (5,9%), de íons nitrito presente na amostra de sal de cura, obtendo um erro de 18 %.

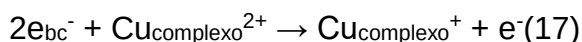
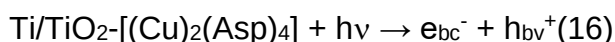
O complexo $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$ também foi utilizado para modificação dos eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂, utilizando a técnica de ciclagens eletroquímica sucessivas. Através das técnicas de caracterização: voltametria cíclica e da microscopia de varredura linear (MEV), pode se observar que realmente houve a modificação do eletrodo de nanotubos de Ti/TiO₂.

O estudo de fotoatividade mostrou que o eletrodo modificado com $[(\text{Cu})_2(\text{Asp})_4]$ tem capacidade trapear melhor as cargas geradas pela irradiação UV, ou seja minimizando o efeito da recombinação, em solução de 15 mmol L^{-1} de NaCl, do que eletrodo sem modificação. Obtendo um potencial de “flat band” de +0,14V.

A investigação da redução de íons nitrito por fotoeletrocatalise revelou a melhor condição em 15 mmol L^{-1} de NaCl, como eletrólito de suporte, sob potencial de -0,6V

em pH original da solução. A redução de 5,0mg L⁻¹ de nitrito nestas condições resultou na redução total em apenas 6 minutos formando 47% de íons amônio e 53% de nitrogênio dissolvidos como outras espécies, sem a presença de íons nitrato. Em função destes resultados propõe-se as seguintes reações para a redução fotoeletrocatalítica do nitrito sobre o eletrodo modificado pelo complexo:

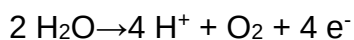
Fotoativação do semicondutor:



Reações no fotocátodo:



Reações no ânodo:



A modificação das nanoestruturas tubulares de Ti/TiO₂ com [(Cu)₂(Asp)₄] apresentaram melhor desempenho na redução dos íons nitrito em relação ao eletrodo sem modificação, comprovado com a cinética das reações de redução de nitrito.

Portanto, os resultados obtidos evidenciam que o eletrodo modificado com [(Cu)₂(Asp)₄] poderia ser utilizado como sensor para detecção de nitrito em águas, e o processo fotoeletrocatalítico com eletrodo de nanotubos de Ti/TiO₂ com [(Cu)₂(Asp)₄] poderia ser uma técnica alternativa excelente para remoção de nitrito em tratamento de água potável.

REFERÊNCIAS

ASLAN, S.; ÇAKICI, H. Biological denitrification of drinking water in a slow sand filter. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, p. 253-258, 2007.

ARAI, T. et al. Photoelectrochemical reduction of CO₂ in water under visible-light irradiation by a p-type InP photocathode modified with an electropolymerized ruthenium complex. **Chemical Communications**, v.46, p. 6944-6946, 2010.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2nd ed. New York: John Wiley Sons, c2001. 833 p.

BESSEGATO, G. G. et al. Achievements and trends in photoelectrocatalysis: from environmental to energy applications electrocatalysis. **Electrocatalysis**, v. 6, p. 415-441, 2015

BETTA, F. D. et al. Development and validation of a sub-minute capillary zone electrophoresis method for determination of nitrate and nitrite in baby foods. **Talanta**, v. 122, p. 23-29, 2014.

BLESA, M. A. **Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea**. Buenos Aires: CIEMAT, c2001. 316 p.

BRAGA, B. et al. **Introdução a engenharia ambiental**. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 318 p.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano**. Brasília, DF, 2006. 213 p. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/vigilancia_controle_qualidade_agua.pdf>. Acesso em: 28 nov. 2015.

BRETT, A.M.O.; BRETT, C.M.A. Técnicas de voltametria cíclica e varrimento linear. In: _____. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Coimbra: Almedina, 1996. p. 191-217.

BRUNIN-FANN, C. S.; KANEENE, J. B. The effects of nitrate, nitrite and N-nitroso compounds on human health: a review. **Veterinary and Human Toxicology**, v. 35, n. 6, p. 521-538, 1993.

CANDAL, R. J.; ZELTNER, W. A.; ANDERSON, M. A. TiO₂-Mediated photoelectrocatalytic purification of water. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 3, p. 270-276, 1998.

CANDAL, R. J.; ZELTNER, W. A.; ANDERSON, M. A. Titanium-supported titanium photoelectrodes made by sol-gel processes. **Journal of Environmental Engineering**, v. 125, p. 906-912, 1999.

CARO, C.A.; BEDIQUI, F.; ZAGAL, J. H. Electrocatalytic oxidation of nitrite on a vitreous carbon electrode modified with cobalt phthalocyanine. **Electrochimica Acta**, v. 57, p. 1489-1494, 2002.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº. 357, de 17 de março de 2005**. Brasília, DF, 2005. 27 p. Disponível

em:<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 28 nov. 2015.

DI BERNADO, L.; DANTAS, A. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2.ed. São Carlos: RiMa, 2005. 792 p.

ELLIS, G. et al. Nitrite and nitrate analysis: a clinical biochemistry perspective. **Clinical Biochemistry**, v. 31, n. 4, p. 195-220, 1998.

FALARAS, P. et al. Characterization by resonance raman spectroscopy of sol-gel TiO_2 films sensitized by the $\text{Ru}(\text{pPh}_3)_2(\text{dcbipy})\text{Cl}_2$ complex for solar cells application. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v. 64, p.167-184, 2000.

FREIRE, R. et al. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, p. 504-517, 2000.

FUJIMORI, T. et al. Orally active antioxidative copper(II) aspirinate: synthesis, structure characterization, superoxide scavenging activity, and in vitro and in vivo antioxidative evaluations. **Journal of Biological Inorganic Chemistry**, v. 10, p. 831-841, 2005.

GRIZA, F. T. et al. Avaliação da contaminação por organofosforados em águas superficiais no município de Rondinha - Rio Grande do Sul. **Química Nova**, v. 31, p. 1631-1635, 2008.

KAPOOR, A.; VIRARAGHAVAN, T. Nitrite removal from drinking water - review. **Journal of Environmental Engineering**, v. 123, p. 371-380, 1997.

KODAMATANI, H. et al. Selective determination method for measurement of nitrite and nitrate in water samples using high-performance liquid chromatography with post-column photochemical reaction and chemiluminescence detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 3163-3167, 2009.

KOWALSKA, E. et al. Hybrid photocatalysts composed of titania modified with plasmonic nanoparticles and ruthenium complexes for decomposition of organic compounds. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 178, p. 133-143, 2015.

LEE, C. et al. Perchlorate reduction during electrochemically induced pitting corrosion of zero-valent titanium (ZVT). **Journal of Hazardous Materials**, v. 197, p. 183-189, 2011.

LEMOES, S.C. **Desenvolvimento de metodologia alternativa limpa para análise de nitrito**. 2008. 92 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

LINSEBIGLE, A.L.; LU, G.; YATES, J.T. Jr. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms and selected results. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 735-758, 1995.

MACEDO, L. C. et al. Degradation of leather dye on TiO_2 : a study of applied experimental parameters on photoelectrocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 185, p. 86-93, 2006.

MARTIN, S. T. et al. Time-resolved microwave conductivity. Part. 1 - TiO_2 photoreactivity and size quantization. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 90, p. 3315-3322, 1994.

MISHRA, A.; FISCHER, M. K. R.; BAUERLE, P. Metal free organic dyes for dyes sensitized solar cells: from structure, property relationships to design rules. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, p. 2474-2499, 2009.

MONOJLOVIC-MUIR, L. Copper (II) aspirinate. **Chemical Communications**, n. 20, p. 1057-1058, 1967.

MURAKAMI, N. et al Switching redox site of photocatalytic reaction on titanium(IV) oxide particles modified with transition-metal ion controlled by irradiation wavelength. **Applied Catalysis A: General**, v. 348, p. 148-152, 2008.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental, **Química Nova**, v.21, p. 69-72, 1998.

OGA, S. **Fundamentos de toxicologia**. São Paulo: Atheneu, 1996.434p.

OHSHIMA, H.; MIYOSHI, N. Ingested nitrate and nitrite: beneficial to human health? **Genes and Environment**, v. 32, p. 43-52, 2010.

O'REGAN, B.; GRATZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. **Nature**, v. 353, p. 737-740, 1991.

PARSAEI, M.; ASADI, Z.; KHODADOUST, S. A sensitive electrochemical sensor for rapid and selective determination of nitrite ion in water samples using modified carbon paste electrode with a newly synthesized cobalt(II)-Schiff base complex and magnetite nanospheres. **Sensors & Actuators B: Chemical**, v. 220, p. 1131-1138, 2015.

PASCHOAL, F. M. M. et al. Photoelectrocatalytic removal of bromate using Ti/ TiO_2 coated as a photocathode. **Environmental Science & Technology**, v. 43, p. 7496-7502, 2009.

PASCHOAL, F. M. M. et al. Nitrate removal on a Cu/ Cu_2O photocathode under UV irradiation and bias potential. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 16, n. 1, p. 63-70, 2013.

PEGG, R.B.; SHAHIDI, F. **Nitrite curing of meat: the N-nitrosamine problem and nitrite alternatives**. Trumbull: Food & Nutrition Press, c2000.268p.

QIN, S. et al. Photocatalytic reduction of CO_2 in methanol to methyl formate over CuO- TiO_2 composite catalysts. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 356, n. 1, p. 257-261, 2011.

RAMOS, L. A.; CAVALHEIRO, C. C. S.; CAVALHEIRO, E. T. G. Determinação de nitrito em águas utilizando extrato de flores. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 1114-1120, 2006.

RATH, S.; CANNES, L. S. Contaminação de produtos de higiene e cosméticos por n-nitrosaminas. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2159-2168, 2009.

REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B.; TUNDIS, J. G. **Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação**. São Paulo: Escrituras, 1999. 717 p.

SANTOS, W.J.R. et al. Amperometric sensor for nitrite using a glassy carbon electrode modified with alternating layers of iron(III) tetra-(*N*-methyl-4-pyridyl)-porphyrin and cobalt(II) tetrasulfonatedphthalocyanine. **Talanta**, v. 70, p. 588-594, 2006.

SATO, S. et al. Visible-light-induced selective CO₂reduction utilizing a ruthenium complex electrocatalyst linked to a p-type nitrogen-doped Ta₂O₅ semiconductor. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, p. 5101-5105, 2010.

SAYÃO, F. A.; NUNES, L; ZANONI, M. V. B. Efficient photoelectrochemical reduction of nitrite to ammonium and nitrogen containing gaseous species using Ti/TiO₂ nanotube electrodes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 7, p. 1153-1160, 2014.

SHARIATI-RAD, S.; IRANDOUST, M.; MOHAMMADI, S. Spectrophotometric determination of nitrite in soil and water using cefixime and central composite design. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 149, p. 190-195, 2015.

SHIKLOMANOV, I. **Water incrisis: a guide to the world's fresh water resources**. New York: Oxford University Press, 1993. Chap. 2, p. 13-24.

SORESON, J. R. J.; HANGARTER, W. Treatment of rheumatoid and degenerative diseases with copper complexes. **Inflammation**, v. 2, p. 217-238, 1977.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Inorganic contaminant accumulation in potable water distribution systems**. Washington, DC, 2006. 93 p.

WILLIAMS, D.A.; DONALD, T.W.; FOYE, W. Synthesis and biological evaluation oftetrakis(acetylsalicylato)-p-dicopper(II). **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 65, p. 126-128, 1976.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking-water quality**. Malta: Gutenberg, 2011. 564 p.