

LEONARDO LATARO PAIM

**Desenvolvimento de sensores baseados em eletrodos modificados
com pentacianonitrosilferratos para determinação de compostos
sulfurados em gás natural**

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

Orientador: Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto

Araraquara
2011

FICHA CATALOGRÁFICA

P143d	<p>Paim, Leonardo Lataro</p> <p>Desenvolvimento de sensores baseados em eletrodos modificados com pentacianonitrosilferratos para determinação de compostos sulfurados em gás natural / Leonardo Lataro Paim. – Araraquara : [s.n], 2011 202 f. : il.</p> <p>Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Nelson Ramos Stradiotto</p> <p>1. Eletroanalítica. 2. Combustíveis. 3. Gás natural. 4. XPS. I. Título.</p>
-------	---

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

DADOS CURRICULARES

1 DADOS PESSOAIS

Nome: Leonardo Lataro Paim
Nacionalidade: Brasileira
Nascimento: 10/06/1982 – Alpinópolis/MG – Brasil
Endereço Profissional: Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”
Instituto de Química de Araraquara.
Departamento de Química Analítica
Laboratório de Eletroanalítica – NDCOM
Rua Prof. Francisco Degni, 55
Bairro Quitandinha
Araraquara
14800–900, SP – Brasil
Telefone: (16) 3301-9519
Endereço eletrônico: paim_nsr@hotmail.com

2 FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

- 2007 – 2011** Doutorado em Química.
Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, UNESP,
Araraquara, Brasil.
Titulo: Desenvolvimento de sensores baseados em eletrodos modificados com pentacianonitrosilferratos para determinação de compostos sulfurados em gás natural.
Orientador: Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto
- 2005 – 2007** Mestrado em Ciências dos Materiais.
Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, UNESP,
Ilha Solteira, Brasil.
Titulo: Preparação, caracterização e aplicação de materiais nanoestruturados suportados em sílica gel.
Orientador: Prof. Dr. Devaney Ribeiro do Carmo

2001 - 2005 Graduação (Bacharelado em Química Tecnológica).
Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, UNESP,
Araraquara, Brasil.
Título: Síntese, Caracterização e Estudo Eletroquímico de Silsesquioxanos
híbridos eletroativos.
Orientador: Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto

3 PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Trabalhos aceitos e publicados.

1. PAIM, L. L.; HAMMER, P.; STRADIOTTO, N. R. “Electrochemical behavior of a glassy carbon electrode chemically modified with nickel pentacyanonitrosylferrate in presence of sulfur compounds”. *Electroanalysis*, v. 23, n. 6, p. 1488-1496, 2011.
2. SA, A.C.; PAIM, L. L.; BICALHO, U. O.; DO CARMO, D. R. “Determination of N-Acetylcysteine by Cyclic Voltammetry Using Modified Carbon Paste Electrode with Copper Nitroprusside Adsorbed on the 3-Aminopropylsilica.” *International Journal of Electrochemical Science*, v. 6, n. 9, p. 3754-3767, 2011.
3. FELIPPOTTI, T. T.; DO CARMO, D. R.; PAIM, L. L.; STRADIOTTO, N. R.; BICALHO, U. O.; PARADA, C. A.; GRILLO, R.; FRACETO, L. F.; COIMBRA, N. C. “Effect of a nanostructured dendrimer-naloxonazine complex on endogenous opioid peptides μ 1 receptor-mediated post-ictal antinociception”. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, Article in press, 2011.
4. DO CARMO, D. R.; PAIM, L. L.; SILVESTRINI, D. R.; SA, A. C.; BICALHO, U. O.; STRADIOTTO, N. R. “Voltammetric behavior of a modified electrode with azide copper octa(3-aminopropyl)octasilsesquioxane composite in the oxidation of ascorbic acid”. *International Journal of Electrochemical Science (Online)*, v. 6, n.4, p. 1175-1188, 2011.
5. DO CARMO, D. R.; GABRIEL JUNIOR, S.; BICALHO, U. O.; PICON, C. A.; PAIM, L. L. “Copper Hexacyanoferrate Formation on the Modified Silica Surface with DAB-Am-16 Dendrimer”. *Macromolecular Symposia*, v. 299-300, p. 206-214, 2011.
6. PAIM, L. L.; STRADIOTTO, N. R. “Electrooxidation of sulfide by cobalt pentacyanonitrosylferrate film on glassy carbon electrode by cyclic voltammetry”. *Electrochimica Acta*, v. 55, p. 4144-4147, 2010.
7. Do CARMO, D. R.; PAIM, L. L.; METZKER, G.; DIAS FILHO, N. L.; STRADIOTTO, N. R. “A novel nanostructured composite formed by interaction of copper octa(3-aminopropyl)octasilsesquioxane with azide ligands: Preparation, characterization and a voltammetric application”. *Materials Research Bulletin*, v. 45, p. 1263-1270, 2010.

8. Do CARMO, D ; PAIM, L. L.; DIAS FILHO, N. L.; STRADIOTTO, N. R. "Preparation, characterization and application of a nanostructured composite: Octakis(cyanopropyl-dimethylsiloxy)octasilsesquioxane". Applied Surf. Sci., v. 253, p. 3683-3689, 2007.

3.2 Trabalhos em revisão.

1. PAIM, L. L.; STRADIOTTO, N. R. "Electrochemical behavior of a glassy-carbon electrode chemically modified with cadmium pentacyanonitrosylferrate in the presence of tetrahydrothiophene". Journal of Electroanalytical Chemistry. (em revisão)

2. Do CARMO, D. R.; PAIM, L. L. "Investigation about the copper adsorption on the chloropropylsilica gel surface modified with a nanostructured dendrimer DAB-Am-16: An analytical application for determination of copper in different samples". Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. (em revisão)

LEONARDO LATARO PAIM

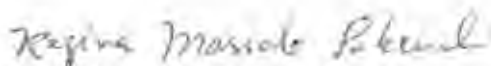
Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Araraquara, 16 de setembro de 2011.

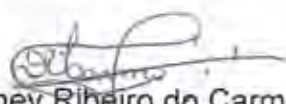
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



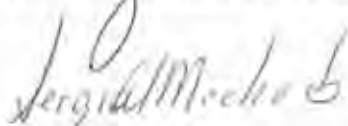
Profª Drª Regina Massako Takeuchi
Faculdade de Ciências Integradas do Pontal – FACIP, Ituiutaba - MG



Prof. Dr. Devaney Ribeiro do Carmo
Faculdade de Engenharia – UNESP, Ilha Solteira



Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia – UFSCar, São Carlos



Prof. Dr. Sérgio Antônio Spinola Machado
Instituto de Química – USP, São Carlos

Dedico este trabalho,

A minha esposa Ana Paula, minha eterna namorada, a mulher para quem me dedico e me orgulho de amar todos os dias.

A minha filha Maria Luíza, minha dádiva, amor puro e inocente, você vai sempre estar em meu coração.

Aos meus pais, Maria Antônia e Sebastião, pelo carinho, amizade e toda ajuda que tornou meu sonho possível e depois de uma trajetória árdua podemos compartilhar este importante momento juntos.

Ao meu avô José, o qual se dedicou a vida toda pela família, e, nos deixou lembranças exemplares de honestidade, trabalho, humildade e amor (Em memória).

À minha querida vovó Elisa a qual amei como uma verdadeira mãe e amiga e que me deixou muitas lições de amor e muita saudade... (Em memória)

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto pela liberdade, confiança, amizade e orientação. Agradeço Nelson pela oportunidade de crescimento profissional, pelo exemplo de ética, dedicação e amor à pesquisa.

Aos meus irmãos Dedé e Letícia, minha cunhada Fernanda, meus avós Paschoal e Maura e a toda minha família que sempre me incentivaram e sempre foram a grande razão por eu ter conseguido chegar até aqui... Amo todos vocês...

Ao Instituto de Química e a todos os funcionários que de alguma forma contribuíram com o desenvolvimento do trabalho.

Às Professoras Dra Maria Valnice, Hideko e Pilar pelo amparo à nossa pesquisa, confiança e pela continua amizade.

Ao Prof. Devaney, meu ex-coorientador de IC, ex-orientador de mestrado e sempre amigo que sempre contribuiu para o meu desenvolvimento como pesquisador.

À Prof. Urquiza pelos bons momentos, pelas longas conversas e pela nossa amizade.

Com todo carinho agradeço em especial à Paula Fenga, Michelle e Thiago que sempre estiveram comigo nessa nova estadia em Araraquara.

À todos companheiros do Laboratório de Eletroanalítica do NDCom que sempre tornaram o nosso ambiente de trabalho excelente e saudável, com alegria e muita união.

A todos os alunos do grupo de eletroanalítica que de alguma forma contribuíram para a pesquisa e conclusão deste trabalho.

Ao Raphael (Buião) meu amigo e irmão de coração que sempre está lá, mesmo eu sendo um amigo um pouco relapso...

A todos os amigos de Araraquara e de Batatais pelos bons momentos de alegria, com todo carinho.

À FAPESP pela bolsa de estudo concedida (Proc. 2007/07700-7).

EPÍGRAFE

"Se fiz descobertas valiosas, foi mais por ter paciência do que qualquer outro talento".
Isaac Newton

"Se o dinheiro for a sua esperança de independência, você jamais a terá. A única segurança verdadeira consiste numa reserva de sabedoria, de experiência e de competência."
Henry Ford

RESUMO

O gás natural é um combustível que consiste em uma mistura de hidrocarbonetos leves, e, em comparação a outros combustíveis derivados do petróleo (gasolina e diesel) libera uma menor quantidade de CO₂, contribuindo para a redução da emissão de gases causadores do efeito estufa. Os compostos sulfurados são componentes do gás natural e também adicionados como odorizantes sendo responsáveis pela liberação de SO₂ na atmosfera, o qual é prejudicial à saúde humana e um dos causadores da chuva ácida. Uma alternativa para o desenvolvimento de novas metodologias para a determinação de compostos sulfurados é o emprego de técnicas eletroanalíticas utilizando eletrodos quimicamente modificados (EQMs). Neste trabalho o eletrodo de carbono vítreo (CV) foi modificado com os filmes de pentacianonitrosilferratos (PCNF) de cobalto (CoPCNF/CV), níquel (NiPCNF/CV) e cádmio (CdPCNF/CV) e estudados na presença de 2-propanotiol (2PT), sulfeto e tetrahidrotiofeno (THT). Os EQMs foram caracterizados por técnicas voltamétricas (voltametria cíclica, de onda quadrada e pulso diferencial), espectroscopia de fotoemissão de raios-X (XPS) e microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG). De acordo com os estudos da influência da concentração dos compostos sulfurados nos filmes de PCNF constatou-se a impossibilidade da determinação simultânea de cada espécie, pois os picos de correntes anódicas determinadas pelas técnicas de VOQ e VPD apresentaram uma pequena separação do potencial de pico anódico. Constatou-se que os filmes de PCNF na presença dos compostos sulfurados apresentam um decaimento linear da corrente de pico anódico em função do aumento da concentração, devido a formação de um complexo nas superfícies dos EQMs. Portanto foi desenvolvido o método para a determinação de enxofre total das amostras, através das técnicas de VOQ e VPD utilizando o método da adição de padrão, o qual para a construção das curvas de corrente versus concentração foi utilizada a diferença de corrente entre os voltamogramas na ausência e na presença dos compostos sulfurados, obtendo coeficientes de correlação linear próximos de 0,999. A metodologia desenvolvida foi aplicada na determinação do enxofre total em amostras de gás natural veicular (GNV), sendo que o CoPCNF/CV e o CdPCNF/CV apresentaram resultados melhores que o NiPCNF/CV quando comparados com o método potenciométrico da ISO 6326-3 e pelos estudos de recuperação, onde o CoPCNF/CV e o CdPCNF/CV apresentaram recuperação próximas de 100%.

Palavras Chaves: *Compostos Sulfurados, Eletrodos Quimicamente Modificados, Gás Natural, Pentacianonitrosilferrato, XPS.*

Abstract

Natural gas is a fuel that consists of a mixture of hydrocarbons with low molecular weight which release a smaller amount of CO₂ compared to other petroleum-based fuels (gasoline and diesel), contributing to the reduction emission of gases that cause the greenhouse. The sulfur compounds are components of natural gas and also added as odorizers and being responsible for the release of SO₂ into the atmosphere, which is harmful to human health and one of the causes of acid rain. An alternative to the development of new methodologies for the determination of sulfur compounds is the use of electroanalytical techniques using chemically modified electrodes (CMEs). In this work, a glassy carbon electrode (GC) was modified with cobalt (CoPCNF/GC), nickel (NiPCNF/GC) and cadmium (CdPCNF/GC) pentacyanonitrosylferrate (PCNF) films and studied in the presence of 2-propanethiol (2PT), sulfide and tetrahydrothiophene (THT). The CMEs were characterized by voltammetric techniques (cyclic voltammetry, square wave voltammetry and differential pulse voltammetry), photoemission spectroscopy of X-ray (XPS) and scanning electron microscopy of high resolution (FEG-SEM). According to the studies about the influence of the concentration of sulfur compounds in the PCNF films found an impossibility of simultaneous determination of each species, because the anodic peak intensity current determined by SWV and DPV presented a slight separation of the anodic peak potential. It was found that PCNF films in the presence of sulfur compounds exhibited a linear decay of the anodic peak intensity current as a function of increasing of concentration, due to the formation of a complex on the surface of CMEs. Thus was developed a method for determining of the total sulfur in samples, through the techniques of SWV and DPV using the method of standard addition, where for building the curves of current versus concentration was used the current difference obtained between the voltammograms in the absence and in the presence of sulfur compounds, obtaining correlation coefficients close to 0.999. The method was applied in the determination of total sulfur in samples of vehicular natural gas (VNG), and the CoPCNF/GC and CdPCNF/GC showed better results than NiPCNF/GC compared with the potentiometric method of ISO 6326-3 and by recovery studies, where the CoPCNF/GC and CdPCNF/GC showed a recovery close to 100%.

Palavras Chaves: *Sulfur compounds, Chemically modified electrodes, Natural gas, Pentacyanonitrosylferrate, XPS.*

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Mapa dos gasodutos de transporte de GN. 33
- Figura 2** – Estrutura do ânion PCNF. 41
- Figura 3** – A – Esquema do processo de excitação no XPS; B – Representação esquemática dos níveis de energia dos elétrons do átomo de F e a fotoionização do elétron na camada 1s do F. 47
- Figura 4** – Esquema de um voltamograma cíclico reversível apresentando os principais parâmetros. I_{pa} = corrente de pico anódico e I_{pc} = corrente de pico catódico. 49
- Figura 5** – Forma de aplicação de potencial na voltametria de onda quadrada. 51
- Figura 6** – Voltamogramas esquemáticos de onda quadrada onde 1) representa um processo redox de um sistema reversível e 2) de um sistema irreversível. 52
- Figura 7** – Voltametria de pulso diferencial: (a) Esquema da aplicação dos pulsos; (b) Perfil do voltamograma corrente/potencial. 53
- Figura 8** – Sistema para amostragem de GNV. A – cilindro para GNV de alta pressão (7 m³); B – Válvula em “T” de engate rápido para abastecimento e fornecimento de GNV para o sistema; C – Redutor de pressão KGM de três estágios; D – Válvula da entrada de amostra de GNV à baixa pressão; E – Válvula de controle para nitrogênio; F – Válvulas de controle para isolamento; G – Frascos lavadores de gás (500 mL); H – Medidor de volume de GN. 62
- Figura 9** – Voltamogramas cíclicos em 0,02 mol L⁻¹ NaOH de Co eletrodepositado em eletrodo de carbono vítreo em diferentes concentrações do íon metálico: A – 1,0 x 10⁻² mol L⁻¹; B – 3,0 x 10⁻² mol L⁻¹; C - 5,0 x 10⁻² mol L⁻¹. 65

- Figura 10** – Voltamogramas cíclico da formação do filme de CoPCNF/CV após 20 66
varreduras em solução 50 mmol L⁻¹ de Na₂[Fe(CN)₅NO] em 0,25 mol L⁻¹ de
KNO₃ ($\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$) em diferentes tempos de eletrodeposição do íon
cobalto: A – 10 s; B – 30 s; C – 100 s.
- Figura 11** – Voltamogramas cíclicos de Co/CV em solução de 0,50 mol L⁻¹ de H₃BO₃ e 67
0,50 mol L⁻¹ de KNO₃ e $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, após eletrodeposição por voltametria
linear, com uma varredura no intervalo de -0,6 V a -1,15 V. A) $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$
e pH 3,5; B) $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ e pH 2,5; C) $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ e pH 3,5.
- Figura 12** – Voltamogramas cíclicos da formação do filme de CoPCNF em CV entre 1 e 69
65 varreduras em solução 50 mmol L⁻¹ de PCNF em 0,25 mol L⁻¹ de KNO₃
($\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$).
- Figura 13** – Voltamogramas cíclico da formação do filme de CoPCNF/CV em solução 50 70
mmol L⁻¹ de PCNF em 0,25 mol L⁻¹ de KNO₃ ($\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$).
- Figura 14** – Voltamogramas cíclicos de CoPCNF em carbono vítreo em solução de 0,50 71
mol L⁻¹ de KNO₃ e $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$: A – eletrodo de CV sem o filme; B – duas
varredura e C – uma varredura durante o processo de eletrodeposição por
voltametria linear no intervalo de potencial de -0,6 a -1,15 V.
- Figura 15** – Voltamogramas cíclicos do filme de CoPCNF em solução de KNO₃ 0,5 mol 72
L⁻¹ ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). Filme formado a partir da eletrodeposição de cobalto
por: A – Eletrólise a potencial controlado (-1,15 V), 100 s e $[\text{Co}] = 5,0 \times 10^{-2}$
mol L⁻¹; B – Voltametria de varredura linear, intervalo de -0,6 a -1,15 V ($\nu =$
 10 mV s^{-1}), em solução de 0,50 mol L⁻¹ de H₃BO₃, 0,50 mol L⁻¹ de KNO₃,
0,356 mol L⁻¹ de Co⁺² e pH 3,50.
- Figura 16** – Estudo de potencial de eletrodeposição de $5,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de níquel em 73
eletrodo de carbono vítreo em solução tampão de acetato (pH 5,0), com
tempo de acúmulo de 60 s e $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Inserção: Relação da A_{Ipa} em
função do potencial aplicado na eletrodeposição de níquel em eletrodo de CV.

- Figura 17** – Estudo do tempo deposição de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de níquel em eletrodo de carbono vítreo em solução tampão de acetato (pH 5,0), com potencial de acúmulo de $-1,2 \text{ V}$ e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Inserção: Relação da A_{Ipa} versus tempo de acúmulo, para a formação do Ni/CV. 74
- Figura 18** – Voltamogramas do NiPCNF/CV em solução em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} . Tempos de acúmulo de Ni: A – 30 s; B – 60 s; C – 90 s. 75
- Figura 19** – Influência dos diferentes tempos de repouso do Ni/CV na solução de derivatização e formação do filme de NiPCNF/CV. Voltamogramas em solução em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} . Inserção: Relação de I_{pa} versus tempo de repouso do Ni/CV na solução de derivatização. 77
- Figura 20** – Voltamograma cíclico do eletrodo de CV em solução contendo $3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de CdCl_2 e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$). 79
- Figura 21** – Voltamogramas cíclicos do processo de deposição do Cd em uma solução contendo $3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de CdCl_2 e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$). 80
- Figura 22** – Voltamogramas cíclicos do CdPCNF/CV após 4 h em solução de $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de PCNF e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$). 81
- Figura 23** – Voltamogramas cíclicos do CdPCNF/CV em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 formados a partir de diferentes quantidades de varreduras sucessivas durante a deposição de Cd ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$). 82
- Figura 24** – Voltamogramas cíclicos do CdPCNF/CV em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 formados a partir de diferentes tempos de repouso durante a derivatização do Cd/CV ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$). 83

- Figura 25** – Voltamogramas cíclicos da formação do CdPCNF com 150 varreduras sucessivas em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$) com: A – $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de CdCl_2 e $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de PCNF; B – $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de CdCl_2 e $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de PCNF e C – $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de CdCl_2 e $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de PCNF. D – Voltamogramas cíclicos dos CdPCNF/CV em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$) formados a partir de A(a), B(b) e C(c). **84**
- Figura 26** – A – Voltamogramas cíclicos do filme de CoPCNF/CV em solução de $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 a diferentes velocidades de varredura. B – Corrente de pico em função da velocidade de varredura. **86**
- Figura 27** – A – Voltamogramas cíclicos do filme de NiPCNF/CV em solução de $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 a diferentes velocidades de varredura. B – Corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura. **88**
- Figura 28** – A – Voltamogramas cíclicos do filme de CdPCNF/CV em solução de $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 a diferentes velocidades de varredura. B – Corrente de pico em função da velocidade de varredura. **90**
- Figura 29** – Variação da corrente de pico anódico do CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV em função do número de varreduras sucessivas em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). **92**
- Figura 30** – Voltamogramas cíclicos do NiPCNF/CV recém preparado (**– 1º dia**) e após 24h (**– 2º dia**) em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). **93**
- Figura 31** – Voltamogramas cíclicos do CdPCNF/CV recém preparado, após 1 e 7 dias em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). **94**
- Figura 32** – Voltamogramas cíclicos de CoPCNF/CV em solução tampão fosfato pH 7,0 (A) e solução de $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 (B) ($\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$). **95**
- Figura 33** – A – Voltamogramas cíclicos do filme CoPCNF em eletrodo de carbono vítreo em solução de tampão fosfato em diferentes valores de pH. B – Variação de potencial do par redox do filme CoPCNF/CV em função do pH. **96**

- Figura 34** – Influência do pH na corrente de pico anódico do filme de: A – NiPCNF/CV e B – CdPCNF/CV. 97
- Figura 35** – Influência do pH na ΔE_p do filme de: A – NiPCNF/CV e B – CdPCNF/CV. 97
- Figura 36** – Voltamogramas com varreduras sucessivas (7) do filme de CdPCNF/CV em solução de tampão BR pH 10,0 com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). 98
- Figura 37** – Voltamogramas cíclicos com varreduras sucessivas do filme de NiPCNF/CV em solução de tampão BR pH 9,0 com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). 99
- Figura 38** – Influência da concentração de KNO_3 na ΔE_p dos filmes de CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV ($\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$). 100
- Figura 39** – E^0 em função da concentração de K^+ ($\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$) para os filmes: A – CoPCNF/CV; B – NiPCNF/CV e C – CdPCNF/CV. 101
- Figura 40** – XPS de alta resolução para o NaPCNF nas regiões de Fe $2p_{3/2}$ (A), N 1s (B), C 1s (C) e Na 1s (D). 103
- Figura 41** – XPS de alta resolução na região de Fe $2p_{3/2}$ para o CoPCNF (A) e CoPCNF/CV (B). 104
- Figura 42** – XPS de alta resolução na região de Fe $2p_{3/2}$ para o NiPCNF (A) e NiPCNF/CV (B). 105
- Figura 43** – XPS de alta resolução na região de Fe $2p_{3/2}$ para o CdPCNF (A) e CdPCNF/CV (B). 105
- Figura 44** – XPS de alta resolução na região de N 1s para o CoPCNF (A) e CoPCNF/CV (B). 107
- Figura 45** – XPS de alta resolução na região de N 1s para o NiPCNF (A) e NiPCNF/CV (B). 107

- Figura 46** – XPS de alta resolução na região de N 1s para o CdPCNF (A) e 108 CdPCNF/CV (B).
- Figura 47** – XPS de alta resolução na região de C 1s para o CoPCNF (A) e 109 CoPCNF/CV (B).
- Figura 48** – XPS de alta resolução na região de C 1s para o NiPCNF (A) e 110 NiPCNF/CV (B).
- Figura 49** – XPS de alta resolução na região de C 1s para o CdPCNF (A) e 110 CdPCNF/CV (B).
- Figura 50** – XPS de alta resolução na região de K 2p para o CoPCNF/CV (A), 111 NiPCNF/CV (B) e CdPCNF/CV (C).
- Figura 51** – XPS de alta resolução na região de Co 2p_{3/2} para o CoPCNF (A) e 112 CoPCNF/CV (B).
- Figura 52** – XPS de alta resolução na região de Ni 2p_{3/2} para o NiPCNF (A) e 113 NiPCNF/CV (B).
- Figura 53** – XPS de alta resolução na região de Cd 3d_{3/2} para o CdPCNF (A) e 114 CdPCNF/CV (B).
- Figura 54** – Imagens de MEV com ampliação de 3000 vezes para: A – CV; 117 B – CoPCNF/CV; C – NiPCNF/CV e D – CdPCNF/CV.
- Figura 55** – Imagens de MEV para o CoPCNF/CV com ampliações de: A – 5000; 118 B – 10000; C – 30000 e D – 100000 vezes
- Figura 56** – Imagens de MEV para: A – CV com ampliação de 100000 vezes; 119 NiPCNF/CV com tempo de deposição do níquel de 60 s com ampliações de: B – 10000; C – 30000 e D – 100000 vezes.
- Figura 57** – Imagens de MEV para NiPCNF/CV com tempo de deposição do níquel de 90 119

- s com ampliações de: A – 500; B – 10000; C – 50000 e D – 100000 vezes.
- Figura 58** – Imagens de MEV para: A – CV com ampliação de 100000 vezes; **120**
CdPCNF/CV com tempo de deposição do níquel de 60 s com ampliações de:
B – 10000; C – 30000 e D – 100000 vezes.
- Figura 59** – Voltamogramas cíclicos na ausência (I) e na presença (II) de $1,1 \times 10^{-4}$ **123**
 mol L^{-1} de 2PT (A e B) e $1,06 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de THT em solução tampão BR
(pH 6,0) e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$) para: A – CoPCNF/CV;
B – NiPCNF/CV e C – CdPCNF/CV.
- Figura 60** – A – Voltamogramas cíclicos do filme de CdPCNF/CV na presença de $1,06 \times$ **124**
 $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de THT em tampão BR (pH 6,0) e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 a
diferentes velocidades de varredura. B – Relação de I_p em função da
velocidade de varredura.
- Figura 61** – Variação da I_{pa} do CoPCNF/CV e NiPCNF/CV na presença de $1,10 \times 10^{-4}$ **125**
 mol L^{-1} de 2PT e do CdPCNF/CV na presença de $1,06 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de THT no
intervalo de potencial de 0 a 1,0 V em tampão BR (pH 6,0) e $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de
 KNO_3 ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$).
- Figura 62** – VOQ do CoPCNF/CV em solução tampão BR (pH 6) com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de **127**
 KNO_3 ($\Delta E_s = 2\text{mV}$ e $E_{sw} = 50 \text{ mV}$). A – CoPCNF/CV em diferentes f .
B – Influência da f em relação a corrente de pico anódico do CoPCNF/CV.
C – Relação de E_{pa} com a variação de f . D – Variação da razão de corrente
reversa por corrente direta em função da f .
- Figura 63** – VOQ do NiPCNF/CV em solução tampão BR (pH 6) com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de **128**
 KNO_3 ($\Delta E_s = 2\text{mV}$ e $E_{sw} = 50 \text{ mV}$). A – NiPCNF/CV em diferentes f . B –
Influência da f em relação a corrente de pico anódico do NiPCNF/CV. C –
Relação de E_{pa} com a variação de f . D – Variação da razão de corrente
reversa por corrente direta em função da f .
- Figura 64** – VOQ do CdPCNF/CV em solução tampão BR (pH 6) com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de **129**
 KNO_3 e $1,06 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de THT ($\Delta E_s = 2\text{mV}$ e $E_{sw} = 50 \text{ mV}$).
A – CdPCNF/CV em diferentes f . B – Influência da f em relação a corrente de
pico anódico do CdPCNF/CV. C – Relação de E_{pa} com a variação de f .

- D – Variação da razão de corrente reversa por corrente direta em função da f .
- Figura 65** – A – VOQ do CoPCNF/CV em diferentes valores de amplitude de pulso em solução de tampão BR com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e pH 6,0 ($\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ e $f = 60 \text{ Hz}$). B – Relação de I_{pa} e $W_{1/2}$ em função da E_{sw} . **130**
- Figura 66** – A – VOQ do NiPCNF/CV em diferentes valores de amplitude de pulso em solução de tampão BR com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e pH 6,0 ($\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ e $f = 60 \text{ Hz}$). B – Relação de I_{pa} e $W_{1/2}$ em função da E_{sw} . **131**
- Figura 67** – A – VOQ do CdPCNF/CV em diferentes valores de amplitude de pulso em solução de tampão BR com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e pH 6,0 ($\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ e $f = 60 \text{ Hz}$) na presença de $1,06 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de THT. B – Relação de I_{pa} e $W_{1/2}$ em função da E_{sw} . **131**
- Figura 68** – Voltamogramas de VPD do CoPCNF/CV em diferentes valores de ν em tampão BR (pH 6,0) e $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 na presença de $1,06 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de THT ($E_{sw} = 25 \text{ mV}$). **133**
- Figura 69** – Voltamogramas de PD do NiPCNF/CV em diferentes valores de ν em tampão BR (pH 6,0) e $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 na presença de $1,06 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de THT ($E_{sw} = 25 \text{ mV}$). **133**
- Figura 70** – Voltamogramas de VPD do CdPCNF/CV em diferentes valores de ν em tampão BR (pH 6,0) e $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 na presença de $1,06 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de THT ($E_{sw} = 25 \text{ mV}$). **134**
- Figura 71** – A – Voltamogramas de VPD do CoPCNF/CV em diferentes valores de E_{sw} em tampão BR (pH 6,0) e $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 na presença de $1,06 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de THT ($\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$); B – Relação de I_{pa} e $W_{1/2}$ em função da E_{sw} . **135**
- Figura 72** – A – Voltamogramas de VPD do NiPCNF/CV em diferentes valores de E_{sw} em tampão BR (pH 6,0) e $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 na presença de $1,06 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de THT ($\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$); B – Relação de I_{pa} e $W_{1/2}$ em função da E_{sw} . **136**
- Figura 73** – A – Voltamogramas de VPD do CdPCNF/CV em diferentes valores de E_{sw} em tampão BR (pH 6,0) e $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 na presença de $1,06 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de THT ($\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$); B – Relação de I_{pa} e $W_{1/2}$ em função da E_{sw} . **136**

- mol L⁻¹ de THT ($v = 5 \text{ mV s}^{-1}$); B – Relação de I_{pa} e $W_{1/2}$ em função da E_{sw} .
- Figura 74** – VOQ do CoPCNF/CV (A), NiPCNF/CV (B) e CdPCNF/CV (C) em diferentes concentrações de 2PT em solução de tampão BR com 0,5 mol L⁻¹ de KNO₃ e pH 6,0. **138**
- Figura 75** – VPD do CoPCNF/CV (A), NiPCNF/CV (B) e CdPCNF/CV (C) em diferentes concentrações de 2PT em solução de tampão BR com 0,5 mol L⁻¹ de KNO₃ e pH 6,0. **138**
- Figura 76** – Relações das correntes de pico com a concentração de 2PT obtidas por VOQ em solução tampão BR com 0,5 mol L⁻¹ de KNO₃ (pH 6,0) para o CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV. **139**
- Figura 77** – Relações das correntes de pico com a concentração de 2PT obtidas por VPD em solução tampão BR com 0,5 mol L⁻¹ de KNO₃ (pH 6,0) para o CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV. **140**
- Figura 78** – VOQ do CoPCNF/CV (A), NiPCNF/CV (B) e CdPCNF/CV (C) em diferentes concentrações de sulfeto em solução de tampão BR com 0,5 mol L⁻¹ de KNO₃ e pH 6,0. **141**
- Figura 79** – VPD do CoPCNF/CV (A), NiPCNF/CV (B) e CdPCNF/CV (C) em diferentes concentrações de sulfeto em solução de tampão BR com 0,5 mol L⁻¹ de KNO₃ e pH 6,0. **141**
- Figura 80** – Relações das correntes de pico com a concentração de sulfeto obtidas por VOQ em solução tampão BR com 0,5 mol L⁻¹ de KNO₃ (pH 6,0) para o CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV. **142**
- Figura 81** – Relações das correntes de pico com a concentração de sulfeto obtidas por VPD em solução tampão BR com 0,5 mol L⁻¹ de KNO₃ (pH 6,0) para o CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV. **143**
- Figura 82** – VOQ do CoPCNF/CV (A), NiPCNF/CV (B) e CdPCNF/CV (C) em diferentes concentrações de THT em solução de tampão BR com 0,5 mol L⁻¹ de KNO₃ e pH 6,0. **144**

- Figura 83** – VPD do CoPCNF/CV (A), NiPCNF/CV (B) e CdPCNF/CV (C) em diferentes concentrações de THT em solução de tampão BR com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e pH 6,0. **145**
- Figura 84** – Relações das correntes de pico com a concentração de THT obtidas por VOQ em solução tampão BR com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 (pH 6,0) para o CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV. **146**
- Figura 85** – Relações das correntes de pico com a concentração de THT obtidas por VPD em solução tampão BR com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 (pH 6,0) para o CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV. **146**
- Figura 86** – Determinação de S_T por VOQ pelo método da adição padrão utilizando o CoPCNF/CV. A – Voltamogramas do CoPCNF/CV na ausência (a), na presença de $100 \mu\text{L}$ de amostra (b) e adições sucessivas de SE70 (c-i); B - Relação de ΔI_p em função da $[S]_{\text{adicionado}}$. **151**
- Figura 87** – Determinação de S_T por VOQ pelo método da adição padrão utilizando o NiPCNF/CV. A – Voltamogramas do NiPCNF/CV na ausência (a), na presença de $100 \mu\text{L}$ de amostra (b) e adições sucessivas de SE70 (c-g); B – Relação de ΔI_p em função da $[S]_{\text{adicionado}}$. **152**
- Figura 88** – Determinação de S_T por VOQ pelo método da adição padrão utilizando o CdPCNF/CV. A – Voltamogramas do CdPCNF/CV na ausência (a), na presença de $100 \mu\text{L}$ de amostra (b) e adições sucessivas de SE70 (c-i); B – Relação de ΔI_p em função da $[S]_{\text{adicionado}}$. **153**
- Figura 89** – Relação de ΔI_p em função da $[S]_{\text{adicionado}}$ determinados por VOQ para: A – CoPCNF/CV, B – NiPCNF/CV e C – CdPCNF/CV. **154**
- Figura 90** – Determinação de S_T por VPD pelo método da adição padrão utilizando o CoPCNF/CV. A – Voltamogramas do CoPCNF/CV na ausência (a), na presença de $100 \mu\text{L}$ de amostra (b) e adições sucessivas de SE70 (c-f); B – Relação de ΔI_p em função da $[S]_{\text{adicionado}}$. **156**

- Figura 91** – Determinação de S_T por VPD pelo método da adição padrão utilizando o NiPCNF/CV. A – Voltamogramas do NiPCNF/CV na ausência (a), na presença de 100 μL de amostra (b) e adições sucessivas de SE70 (c-f); B – Relação de ΔI_p em função da $[S]_{\text{adicionado}}$. **157**
- Figura 92** – Determinação de S_T por VPD pelo método da adição padrão utilizando o CdPCNF/CV. A – Voltamogramas do CdPCNF/CV na ausência (a), na presença de 100 μL de amostra (b) e adições sucessivas de SE70 (c-i); B – Relação de ΔI_p em função da $[S]_{\text{adicionado}}$. **158**
- Figura 93** – Relação de ΔI_p em função da $[S]_{\text{adicionado}}$ determinados por VOQ para: A – CoPCNF/CV, B – NiPCNF/CV e C – CdPCNF/CV. **159**
- Figura 94** – Curvas de potencial em função do volume de AgNO_3 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) obtidas após as titulações potenciométricas, de acordo com a ISO 6326-3, para: A – SE70; B – SE10; C – Amostra 1; D – Amostra 2; E – Amostra 3. **163**
- Figura 95** – Voltamogramas cíclicos do CdPCNF/CV em solução tampão BR pH 4,0 com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$: antes da aplicação em THT (A) e após determinação de THT e aplicação do método de recuperação (B). **171**
- Figura 96** – Relação de I_{pa} em função das recuperações do CdPCNF/CV após aplicação em THT. **171**
- Figura 97** – A - Estudo de potencial de eletrodeposição de $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de zinco em eletrodo de carbono vítreo em solução de ácido bórico $0,4 \text{ mol L}^{-1}$, com tempo de acúmulo $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. B – Relação da A_{pa} em função do potencial de deposição. **194**
- Figura 98** – A - Estudo de potencial de eletrodeposição de $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de zinco em eletrodo de carbono vítreo em solução de ácido bórico $0,4 \text{ mol L}^{-1}$, com tempo de acúmulo de 60 s $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. B – Relação da A_{pa} em função do potencial de deposição. **195**

- Figura 99** – Estudo do tempo deposição de $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de zinco em eletrodo de carbono vítreo em solução de ácido bórico $0,4 \text{ mol L}^{-1}$, com potencial de acúmulo de $-1,100 \text{ V}$ e $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Inserido: Relação da A_{pa} em função do tempo de acúmulo. **196**
- Figura 100** – A – Eletrodo de CV sem modificação. B – Zn/CV após 25 varreduras sucessivas ($\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$). **197**
- Figura 101** – Voltamogramas em solução de $0,50 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ após diferentes números de varreduras sucessivas do Zn/CV na solução de derivatização ($\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$). **197**
- Figura 102** – Voltamogramas do eletrodo de CV com $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de PCNF em $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 em diferentes intervalos de potencial, após 25 varreduras sucessivas. ($\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$). **198**
- Figura 103** – Formação do ZnPCNF/CV por VC em diferentes concentrações de ZnCl_2 e PCNF. Formação (-): 100 varreduras sucessivas. Pós-formação (-): 25 varreduras sucessivas. ($\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$). **199**
- Figura 104** – Formação do ZnPCNF/CV por VC em diferentes intervalos de potencial Formação: 50 varreduras sucessivas com $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$ em solução contendo $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ ZnCl}_2$, $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de PCNF e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 . Pós-formação: 25 varreduras sucessivas com $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$ em solução contendo $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 . **200**
- Figura 105** – Formação por varreduras sucessivas (1 a 5) do ZnPCNF em solução contendo $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de PCNF e $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 com $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$, após deposição de Zn em solução contendo $2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de ZnCl_2 e $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 em diferentes I_c : A – $I_c = 0,35 \text{ mA}$ e B – $I_c = 1,00 \text{ mA}$. **201**
- Figura 106** – Voltamogramas de varreduras sucessivas do Zn/CV em $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 ($\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$). **202**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Composição típica de GN.	35
Tabela 2	–	Especificações do GN comercializado em diferentes regiões brasileiras.	36
Tabela 3	–	Parâmetros utilizados para a amostragem das amostras de GNV.	64
Tabela 4	–	Parâmetros eletroquímicos para o cobalto eletrodepositado em carbono vítreo em solução $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH.	66
Tabela 5	–	Parâmetros eletroquímicos o cobalto eletrodepositado em carbono vítreo em solução $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de H_3BO_3 , $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e $0,356 \text{ mol L}^{-1}$ de CoCl_2 .	68
Tabela 6	–	Parâmetros eletroquímicos para os filmes de CdPCNF/CV formados a partir de diferentes varreduras sucessivas, durante deposição de Cd.	82
Tabela 7	–	Parâmetros eletroquímicos para os filmes de CdPCNF/CV formados a partir de diferentes concentrações de reagentes em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 .	85
Tabela 8	–	Parâmetros eletroquímicos para a influência na velocidade de varredura no filme CoPCNF em solução de $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 .	87
Tabela 9	–	Parâmetros eletroquímicos para a influência na velocidade de varredura no filme NiPCNF em solução de $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 .	89
Tabela 10	–	Parâmetros eletroquímicos para a influência na velocidade de varredura no filme CdPCNF em solução de $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 .	90

Tabela 11	– Energias de ligação em eV das componentes encontradas nos espectros de alta resolução de XPS para as amostras sólidas e os filmes de PCNF: A – NaPCNF; B – CoPCNF; C – CoPCNF/CV; D – NiPCNF; E – NiPCNF/CV; F – CdPCNF e G – CdPCNF/CV.	115
Tabela 12	– Parâmetros observados para os filmes de PCNF por VOQ e VPD na presença de diferentes concentrações de 2PT.	140
Tabela 13	– Parâmetros observados para os filmes de PCNF por VOQ e VPD na presença de diferentes concentrações de sulfeto.	144
Tabela 14	– Parâmetros observados para os filmes de PCNF por VOQ e VPD na presença de diferentes concentrações de THT.	147
Tabela 15	– Valores de S_a ($\mu\text{A L mol}^{-1}$) encontrados para os filmes de PCNF por VOQ e VPD na presença de diferentes concentrações de 2PT, sulfeto e THT.	148
Tabela 16	– Valores do potencial de pico anódico (mV) encontrados para os filmes de PCNF por VOQ e VPD na presença de diferentes concentrações de 2PT, sulfeto e THT.	149
Tabela 17	– Parâmetros da relação linear de ΔI_p em função da $[S]_{\text{adicionado}}$ e valores de S_x e S_T das amostras sintéticas e de GNV determinados por VOQ utilizando os filmes de PCNF.	155
Tabela 18	– Parâmetros da relação linear de ΔI_p em função da $[S]_{\text{adicionado}}$ e valores de S_x e S_T das amostras sintéticas e de GNV determinados por VPD utilizando os filmes de PCNF.	160
Tabela 19	– Volumes de AgNO_3 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) obtidos após as titulações potenciométricas para as soluções sintéticas estoques e para as amostras de GNV, de acordo com a ISO 6326-3.	164

- Tabela 20** – Concentrações de compostos sulfurados para as soluções sintéticas 165
estoque e para as amostras de GNV, obtidos pelo método da
ISO 6326-3.
- Tabela 21** – Desvio relativo dos valores de S_T determinados por VOQ e VPD 166
utilizando os filmes de PCNF em relação ao método da
potenciométrico (ISO 6326-3).
- Tabela 22** – Análise do teste t para os valores de S_T determinados por VOQ e VPD 167
utilizando os filmes de PCNF.
- Tabela 23** – Resultados de recuperação obtidos para a quantificação do S_T das 168
amostras sintéticas pelos métodos proposto e ISO 6326-3, utilizando as
técnicas voltamétricas e de titulação potenciométrica (TP).

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2PT	2-propanotiol
ΔE_p	Diferença entre potencial anódico e catódico
ΔE_s	Incremento de aplicação do pulso de potencial
ΔI_p	Diferença da corrente de pico dos filmes de PCNF na ausência e na presença dos compostos sulfurados
A_{Ipa}	Área da corrente de pico anódica
ANP	Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
B	Inclinação da reta, relacionada com a sensibilidade amperométrica
CdPCNF	Pentacianonitrosilferrato de cádmio
CoPCNF	Pentacianonitrosilferrato de cobalto
CV	Carbono vítreo
DMS	Dimetilsulfeto
DP	Desvio padrão
EDR	Eletrodo de disco rotatório
EM	Etil mercaptana
$E^{0'}$	Potencial formal e/ou médio
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
E_{sw}	Amplitude de pulso de potencial
EQM	Eletrodo quimicamente modificado
f	Frequência
GN	Gás natural
GNV	Gás natural veicular
HCF	Hexacianoferrato
I_{pa}	Corrente de pico anódico
I_{pc}	Corrente de pico catódico
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
LOD	Limite de detecção
MPCNF	Pentacianonitrosilferrato de metal (Ex.: NiPCNF – pentacianonitrosilferrato de níquel)

NiPCNF	Pentacianonitrosilferrato de níquel
PCNF	Pentacianonitrosilferrato
SE10	Amostra sintética de compostos sulfurados na concentração de 10 mg m ⁻³
SE70	Amostra sintética de compostos sulfurados na concentração de 70 mg m ⁻³
[S] _{adicionado}	Concentração de compostos sulfurados adicionados em mg L ⁻¹
S _x	Concentração total de compostos sulfurados em mg L ⁻¹
S _T	Concentração total de compostos sulfurados em mg m ⁻³
TBM	Terc-butil mercaptana
THT	Tetrahidrotiofeno
VC	Voltametria cíclica
V _{abs}	Volume de KOH 35% utilizado no processo de absorção dos compostos sulfurados presentes no GNV
V _n	Volume de GNV utilizado na amostragem
VOQ	Voltametria de onda quadra
VPD	Voltametria de pulso diferencial
XPS	Espectroscopia de fotoemissão de raios-X
W _{1/2}	Largura da onda na meia altura do pico de corrente

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	31
1.1	Gás natural	31
1.1.1	<i>História do gás natural</i>	31
1.1.2	<i>Vantagens na utilização do gás natural</i>	34
1.1.3	<i>Propriedades físicas e químicas do gás natural</i>	35
1.1.4	<i>Especificações do gás natural comercializado no Brasil</i>	36
1.2	Determinação de compostos sulfurados	37
1.3	Eletrodos quimicamente modificados	39
1.4	Eletrodos quimicamente modificados com pentacianonitrosilferratos	40
1.4.1	<i>Pentacianonitrosilferrato de cobalto</i>	43
1.4.2	<i>Pentacianonitrosilferrato de níquel</i>	44
1.4.3	<i>Pentacianonitrosilferrato de cádmio</i>	45
1.5	Caracterização de eletrodos quimicamente modificados	46
1.6	Voltametria cíclica	49
1.7	Voltametria de onda quadrada	50
1.8	Voltametria de pulso diferencial	52
2	OBJETIVOS	55
3	PARTE EXPERIMENTAL	57
3.1	Medidas eletroquímicas	57
3.1.1	<i>Formação do filme de pentacianonitrosilferrato de cobalto</i>	58
3.1.2	<i>Formação do filme de pentacianonitrosilferrato de níquel</i>	58
3.1.3	<i>Formação do filme de pentacianonitrosilferrato de cádmio</i>	59
3.1.4	<i>Influência da velocidade de varredura</i>	59
3.1.5	<i>Estabilidade dos filmes de PCNF</i>	59
3.1.6	<i>Influência do pH</i>	60
3.1.7	<i>Influência da concentração do eletrólito suporte</i>	60
3.2	Síntese dos complexos de PCNF de cobalto, níquel e cádmio	60
3.3	Caracterização por espectroscopia de fotoemissão de raios-X	60
3.4	Caracterização por microscopia eletrônica de varredura	61
3.5	Determinação dos compostos sulfurados	61

3.5.1	<i>Efeito da concentração dos compostos sulfurados na presença dos filmes de PCNF</i>	61
3.5.2	<i>Amostras de gás natural veicular</i>	62
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1	Formação dos filmes de pentacianonitrosilferrato	65
4.1.1	<i>CoPCNF/CV</i>	65
4.1.2	<i>NiPCNF/CV</i>	73
4.1.3	<i>CdPCNF/CV</i>	77
4.2	Influência da Velocidade de Varredura	86
4.3	Estudo de estabilidade	92
4.4	Influência do pH	95
4.5	Influência da concentração de eletrólito	100
4.6	Caracterização por XPS	102
4.7	Caracterização por MEV	116
4.8	Comportamento dos filmes de PCNF na presença dos compostos sulfurados	122
4.9	Otimização dos parâmetros de VOQ e VPD	126
4.9.1	<i>Voltametria de onda quadrada</i>	126
4.9.2	<i>Voltametria de pulso diferencial</i>	132
4.10	Influência da concentração dos compostos sulfurados	137
4.11	Determinação de compostos sulfurados em gás natural veicular (GNV)	150
4.12	Validação do método	162
4.13	Recuperação dos eletrodos modificados com PCNF	170
5	CONCLUSÃO	173
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	177
	REFERÊNCIAS	179
	APÊNDICE A – Pentacianonitrosilferrato de zinco	193

1 INTRODUÇÃO

1.1 Gás natural

O gás natural (GN) é constituído de uma mistura de hidrocarbonetos, principalmente metano, etano, propano e hidrocarbonetos mais pesados em quantidades menores (ANP, 2008). O GN é um combustível de origem fóssil, formado pela mistura de hidrocarbonetos leves que permanecem no estado gasoso nas condições ambientes de temperatura e pressão, entre os quais se destaca o metano 85%, sendo encontrado na natureza normalmente em reservatórios profundos no subsolo na forma de gás associado e gás não associado ao petróleo (FERREIRA, 2006).

O GN é obtido pela degradação da matéria orgânica pela ação de bactérias anaeróbias, pela degradação da matéria orgânica e do carvão por temperatura e pressão muito alta por um tempo muito longo, ou pela alteração térmica dos hidrocarbonetos líquidos (FERREIRA, 2006; VIEIRA et al. 2005). A formação do GN é contínua, porém as quantidades formadas atualmente são desprezíveis, ou seja, o GN é classificado como fonte não renovável (ABREU, MARTINEZ, 1999). Em baixas temperaturas, depósitos de até 4 km de profundidade, mais óleo é produzido em relação ao gás natural. Em altas temperaturas, no entanto, mais gás natural é produzido, em relação ao petróleo. É por isso que o gás natural é geralmente associado ao petróleo em depósitos mais superficiais e não associado em depósitos mais profundos (NATURALGAS.ORG, 2011).

O GN formado através da transformação de matéria orgânica por microrganismos é referido como o metano biogênico. Esses microrganismos são comumente encontrados em áreas próximas à superfície da terra que são nulas de oxigênio. Estes microrganismos também vivem nos intestinos da maioria dos animais, incluindo seres humanos. Formação de metano desta forma geralmente ocorre próximo à superfície da terra e o metano produzido é geralmente perdido para a atmosfera. Em determinadas circunstâncias, no entanto, este pode ser o metano aprisionado no subsolo, como o gás natural recuperável, um exemplo de metano biogênico é o gás de aterro (NATURALGAS.ORG, 2011).

1.1.1 História do gás natural

A descoberta do GN é datada desde tempos antigos no Oriente Médio. Milhares de anos atrás foram notificados que relâmpagos causavam a ignição de fontes naturais de gás

natural criando nascentes de fogo. Na Pérsia, Grécia ou Índia, as pessoas construíram templos em torno deste “fogo eterno” para suas práticas religiosas. No entanto, o valor energético do GN não foi reconhecido até aproximadamente 900 a.C. na China e foi em 211 a.C. durante o tempo da dinastia de Shu Han, que o país começou a extrair a matéria-prima com o objetivo de secar pedras de sal (FERREIRA, 2006).

Na Europa, o GN era desconhecido até ser descoberto na Grã-Bretanha em 1659, embora tenha sido comercializado por volta de 1790 (MOKHATAB, POE, SPEIGHT, 2006). Em 1821 em Fredonia, Estados Unidos, os moradores observaram bolhas de gás subindo à superfície de um riacho e onde o primeiro gasoduto para fins comerciais entrou em operação fornecendo energia aos consumidores para iluminação e preparação de alimentos (FERREIRA, 2006). William Hart, considerado como o pai do GN da América, cavou o primeiro poço de GN na América do Norte (SPEIGHT, 1993).

Historicamente, o GN foi descoberto como consequência da exploração do petróleo bruto, sendo considerado como um subproduto indesejável, onde os trabalhadores eram forçados a parar a perfuração para permitir que o GN saísse livremente no ar. Particularmente após a escassez do petróleo bruto nos anos setenta, o GN tornou-se uma importante fonte de energia (MOKHATAB, POE, SPEIGHT, 2006).

Em quase todo século XIX, o GN foi usado quase exclusivamente como uma fonte de luz e seu uso permaneceu localizado devido à falta de estruturas de transporte, o que tornava difícil a distribuição em grandes quantidades de GN a distâncias longas (MOKHATAB, POE, SPEIGHT, 2006). Houve uma mudança importante em 1890 com a invenção do gasoduto à prova de vazamentos, mas o transporte de grandes quantidades de GN não se tornou prática até a década de 1920, pois as técnicas de construção eram modestas e os gasodutos tinham no máximo 160 km de extensão, impedindo o transporte a longas distâncias.

O uso do GN cresceu rapidamente após a Segunda Guerra Mundial devido ao desenvolvimento de redes de gasodutos e sistemas de armazenamento. O avanço de construções pós-guerra durou até o ano de 1960 e foi responsável pela expansão exponencial das redes de distribuição do GN, proporcionado pelos avanços em metalurgia, técnicas de soldagem e construção de tubos. Desde então, o gás natural passou a ser utilizado em grande escala por vários países, devido às inúmeras vantagens econômicas e ambientais (FERREIRA, 2006).

O Brasil entrou efetivamente no mercado do GN na década de 1980 com a exploração da Bacia de Campos, no estado do Rio de Janeiro, fazendo com que a participação do GN na matriz energética brasileira aumentasse em torno de 2,7% (FERREIRA, 2006). As reservas

brasileiras de GN são bastante restritas e cresceram significativamente entre 1995 e 1997, e a partir de 2002. No Brasil um limitante para a produção do GN é o processo de extração, devido a cerca de 80% das reservas totais de GN serem associadas a jazidas de petróleo, o que mantém a sua produção subordinada às condições de extração desse produto (BRASIL, 2007). Porém este fator limitante da expansão da produção de GN no Brasil está sendo superado com o crescimento da produção de gás não associado.

O GN vem ocupando um espaço cada vez mais relevante na matriz energética brasileira. O transporte do GN é realizado por meio de uma rede de gasodutos, que está em expansão (Figura 1). Para complementar a produção nacional, viabilizou-se a importação da Bolívia e da Argentina. Os gasodutos Bolívia-Brasil e Uruguaiana-Porto Alegre abastecem diversos municípios brasileiros, atravessando os estados do Mato Grosso do Sul, São Paulo, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, além de também beneficiar indiretamente Rio de Janeiro e Minas Gerais.



Figura 1 – Mapa dos gasodutos de transporte de GN. (ASSOCIAÇÃO..., 2011).

Em 2005, a oferta interna total de gás natural no Brasil foi de 73,1 Mm³/dia, sendo 48,5 Mm³/dia oriundos de produção nacional e 24,7 Mm³/dia de importações da Bolívia e da Argentina (BRASIL, 2007). As perspectivas de maior oferta futura de gás natural no Brasil localizam-se no Espírito Santo, na Bacia de Campos e, principalmente, na Bacia de Santos. Com relação às reservas da Bacia de Santos em especial, embora os estudos ainda não estejam concluídos, as condições de reservatório, a profundidade dos poços e os desafios tecnológicos permitem prever um cenário de custos de desenvolvimento relativamente altos (BRASIL, 2007).

1.1.2 Vantagens na utilização do gás natural

As perspectivas atuais de utilização do GN são extremamente positivas, já que a demanda por combustíveis não poluentes para a indústria, comércio e transportes, bem como, para geração termelétrica aumenta expressivamente (SANTOS, 2002).

Dentre as vantagens na utilização do GN podem-se destacar as vantagens econômicas como baixos custos de frete e estocagem, não necessita de pré-requisitos para queima e apresenta elevado rendimento energético. Em relação às vantagens operacionais e tecnológicas, o GN apresenta queima completa, possibilita uma maior vida útil dos equipamentos, elevado rendimento térmico, possui composição química constante, provoca menor corrosão dos equipamentos (CORREA, 2002).

Dentre as vantagens ambientais vale ressaltar que o GN não emite fuligem, dispensa o uso de equipamentos para o controle de poluição, elimina o tratamento dos efluentes resultantes da queima de outros combustíveis, rápida dispersão de vazamentos, emprego em veículos automotivos diminuindo a poluição urbana e reduz o corte de árvores e o desmatamento de florestas (CORREA, 2002).

O principal atrativo do gás natural como combustível de veículos automotores é devido a fatores importante como um combustível de baixo custo e relativamente mais limpo em comparação às alternativas de combustíveis líquidos (DI PASCOLI; FEMIA; LUZZATI, 2001). O uso do gás natural como combustível reduz a poluição do ar, pois a matriz do combustível é constituída principalmente por metano (CH₄) e em comparação aos outros combustíveis há uma grande redução na emissão de CO₂, o que contribui para o combate da intensificação do efeito estufa (YEH, 2007; BLANCO; PENA, 2006).

1.1.3 Propriedades físicas e químicas do gás natural

A composição do GN pode variar muito em diferentes jazidas de extração, dependendo de fatores relativos ao reservatório, processo de produção, condicionamento e processamento. O GN é constituído principalmente por metano com teor superior a 85% de sua composição, outros constituintes são hidrocarbonetos como etano, propano e butano (CORREA, ARBILLA, 2005). Uma grande parte de GN também contém nitrogênio, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio. A Tabela 1 mostra uma composição típica de GN antes do processo de refino.

Tabela 1 – Composição típica de GN (MOKHATAB, POE, SPEIGHT, 2006).

Composto	Fórmula	Volume (%)
Metano	CH ₄	>85
Etano	C ₂ H ₆	3-8
Propano	C ₃ H ₈	1-2
Butano	C ₄ H ₁₀	<1
Pentano	C ₅ H ₁₂	<1
Dióxido de carbono	CO ₂	1-2
Sulfeto de hidrogênio	H ₂ S	<1
Nitrogênio	N ₂	1-5
Hélio	He	<0,5

O GN apresenta-se no estado gasoso, sob pressão atmosférica e temperatura ambiente. A densidade relativa do GN é em torno de 0,7-0,8, ou seja, mais leve que o ar, e dissipa-se facilmente na atmosfera em caso de vazamento. O GN é incolor e quando queima apresenta uma chama quase imperceptível. O GN é inodoro e por questões de segurança, é comercializado odorizado com compostos à base de enxofre orgânico, que são odorantes químicos com fórmula geral R-SH (MOKHATAB, POE, SPEIGHT, 2006).

Os compostos sulfurados, principalmente H₂S e mercaptanas, são adicionados em pequenas quantidades ao GN com a finalidade odorizante para evitar vários tipos de problemas devido a vazamentos, como explosões e incêndios (MILLER; BRUNO, 2002; MYUNG et al. 1997). Geralmente no GN são adicionados cerca de 12 a 17 mg/m³ de produto odorizante (FERREIRA, 2006).

Os odorantes típicos aplicados na distribuição do GN são o tetrahidrotiofeno (THT), mercaptanas como a terc-butil mercaptana (TBM) e a etil mercaptana (EM), e sulfetos orgânicos como o dimetilsulfeto (DMS), ou uma mistura dos mesmos. O THT e as mercaptanas são usados como odorantes do GN na maioria dos países Europeus e nos Estados Unidos (KATIKANENI et al. 2002).

1.1.4 Especificações do gás natural comercializado no Brasil

No Brasil as especificações do GN obedece à Resolução nº 16 de 17 de junho de 2008 da Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2008) que define a especificação do GN, nacional ou importado, a ser comercializado em todo o território nacional sendo que o gás distribuído normalmente enquadra-se no grupo M (médio), cujas especificações são mostradas na Tabela 2.

O teor máximo de gás sulfídrico (H_2S) no GN é de 10 mg m^{-3} , sendo que o teor máximo de enxofre orgânico (enxofre total) e de H_2S juntos não pode ultrapassar 70 mg m^{-3} , sendo estes valores relativamente baixos quando comparados aos outros combustíveis comerciais (ROCHA, 2002).

Tabela 2 – Especificações do GN comercializado em diferentes regiões brasileiras (Agência Nacional Do Petróleo..., 2008).

Característica	Unidade	Limite		
		Norte	Nordeste	Centro-oeste, sudeste e sul
Poder calorífico específico	kWh m^{-3}	9,47 a 10,67		9,72 a 11,94
Metano, mín.	% mol	68,0		85,0
Etano, máx.	% mol	12,0		12,0
Propano, máx.	% mol	3,0		6,0
Oxigênio, máx.	% mol	0,8		0,5
CO_2 , máx.	% mol	3,0		3,0
Enxofre total, máx.	mg m^{-3}	70		70
H_2S , máx.	mg m^{-3}	10	13	10

Os compostos sulfurados são os contaminantes majoritários dos combustíveis fósseis, inclusive no GN, sendo que os principais exemplos incluem o sulfeto de hidrogênio (H_2S), mercaptanas (RSH) e outros sulfetos orgânicos como dimetilsulfeto (MOKHATAB, POE, SPEIGHT, 2006). Entretanto é obrigatória a adição de compostos odorantes baseados em mercaptanas ao GN para manter a segurança no seu transporte e evitar acidentes na linha de distribuição.

Os odorantes são constituídos por compostos orgânicos à base de enxofre, como mercaptanas, sulfetos e heterocíclicos sulfurados, em concentrações suficientes para lhe dar um cheiro marcante, mas sem atribuir características corrosivas. Entre as suas características pode se destacar o odor forte e específico, a fácil manipulação e homogeneização ao gás, altamente volátil nas condições normais de temperatura e pressão.

A presença de compostos sulfurados no GN, em demasiadas quantidades, pode causar problemas operacionais como corrosão em diferentes tipos de materiais metálicos presentes em equipamentos de geração de energia e em veículos automotores. Além de aumentar as emissões de poluentes do tipo SO_x (FERREIRA, 2006). Os compostos sulfurados após a combustão liberam à atmosfera SO_2 , que é prejudicial à saúde humana provocando problemas respiratórios, e quando oxidado a SO_3 é também responsável pela chuva ácida (BLANCO; PENA, 2006; COHEN, 2005).

1.2 Determinação de compostos sulfurados

De acordo com a Resolução ANP nº 16 de 2008, a quantidade de enxofre total permitida no GN é de 70 mg m^{-3} e a quantidade de H_2S é de $10,0 \text{ mg m}^{-3}$ (Agência Nacional Do Petróleo..., 2008). Um método padrão utilizado para a quantificação desses compostos é aquele prescrito pela norma da ASTM D 5504, na qual a determinação de compostos de enxofre em GN e combustíveis gasosos é realizada pelas técnicas de Cromatografia Gasosa e Quimiluminescência. Outro método padrão utilizado é definido pela norma ISO 6326-3 (1989) que determina as concentrações de compostos sulfurados no GN por potenciometria.

A determinação de compostos de enxofre tem despertado grande interesse na comunidade analítica como consequência dos efeitos desses compostos no meio ambiente, sendo importante o desenvolvimento de diferentes métodos utilizando técnicas menos dispendiosas em relação a cromatografia gasosa que tem sido a principal ferramenta para a análise desses compostos (MILLER; BRUNO, 2002; LAWRENCE; DAVIS; COMPTON, 2000; MYUNG et al. 1997; HUBER; OBBENS, 1985; MACÁK et al. 1984).

Lawrence, Davis e Compton (2000) estudaram as estratégias e métodos utilizados para determinação de compostos sulfurados, especialmente de sulfeto de hidrogênio (H_2S), a fim de detalhar a necessidade por medidas de sulfetos e descrever a base de muitas das aproximações atuais utilizadas em métodos para determinação desses compostos sulfurados. A revisão descreve várias técnicas utilizadas para a determinação de sulfetos, entre estas podemos encontrar técnicas espectroscópicas, eletroquímicas, cromatográficas, bem como a combinação entre estas.

Dentre as técnicas eletroquímicas destaca-se aquela desenvolvida por Do Nascimento, Bohrer e Tramontina (1997), os quais utilizaram a polarografia de pulso diferencial acoplada com um sistema de difusão gasosa de fluxo para a determinação de sulfeto contaminante em soluções de aminoácidos parenterais. As medidas eletroanalíticas foram realizadas com eletrodo de mercúrio sendo obtido um limite de detecção de $59 \mu\text{g L}^{-1}$, fator este que permitiu a determinação de sulfeto na presença de grandes quantidades de aminoácidos.

Batina, Ciglenecki e Cosovic (1992) desenvolveram um método para a determinação de enxofre e sulfeto usando eletrodo de mercúrio no qual obtiveram um intervalo analítico de $1,0 \times 10^{-8}$ a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Os autores sugeriram baseados nos resultados obtidos, que o método pode ser usado na determinação destes compostos em soluções aquosas e também para estudos de interação desses com outros materiais presentes em água natural e residual.

Schiavon e Zotti (1995) desenvolveram um sensor eletroanalítico altamente sensível e com resposta rápida para a determinação de H_2S em atmosfera gasosa. O sensor consiste em uma membrana trocadora de íon suportada em um eletrodo poroso de prata. Este dispositivo apresenta baixos limites de detecção (45 ppb v/v, 0,07 ppb v/v e 0,01 ppt) quando utilizado com as técnicas amperométricas, redissolução catódica e medidas de injeção em fluxo, respectivamente.

Giovanelli et al (2003) desenvolveram eletrodos de carbono vítreo e impressos modificados com óxido de níquel para a determinação de sulfeto em meio ácido, com estabilidade de 24 h. A determinação do sulfeto foi realizada por voltametria de redissolução anódica e apresentou um intervalo linear entre 20 e 90 μM , sendo que determinações de sulfeto na ordem de 5 μM foram possibilitadas com a pré-acumulação de sulfeto de níquel na superfície dos eletrodos modificados por varreduras sucessivas.

Yang et al. (2009) desenvolveram um sensor a base de “*nanoclusters*” de Au para determinação de sulfeto de hidrogênio em gasolina. O sensor foi preparado por eletrodeposição de Au na superfície do eletrodo de CV, obtendo nanopartículas com diâmetro

médio de 20 nm e comprimento de 80 nm. A oxidação eletrocatalítica do H₂S na gasolina foi estudada com o eletrodo modificado obtendo um intervalo linear de 1-80 ppm e limite de detecção de 0,45 ppm.

Jeroschewski, Steuckart e Kühn (1996) desenvolveram um microsensor amperométrico para a determinação de H₂S em meio aquoso. O ferricianeto é usado como mediador da oxidação e redução do sensor, quando o H₂S entra em contato com este reduz o ferricianeto (K₃[Fe(CN)₆]) a ferrocianeto (K₄[Fe(CN)₆]). O sensor pode ser usado para a determinação de traços de H₂S, pois apresenta um baixo limite de detecção ($\sim 2 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹).

1.3 Eletrodos quimicamente modificados

Os eletrodos quimicamente modificados (EQM) são formados pela modificação da superfície (MOSES; WIER; MURRAY, 1975) de um eletrodo com um material condutor ou semicondutor alterando as propriedades eletroquímicas, óticas e outras propriedades da superfície do substrato (EDWARDS; BERGREN; PORTER, 2007), sendo que a modificação da superfície do substrato pode estabelecer uma boa estratégia para se obter uma ampla aplicabilidade da metodologia eletroanalítica (POURNAGHI-AZAR; NAHALPARVARI, 2005).

Alguns substratos são mais convenientes para a modificação superficial, como os substratos de metais condutores (Au, Ag e Pt) e eletrodos de carbono. Uma das etapas mais importantes na modificação dos eletrodos é o pré-tratamento da superfície do substrato, pois o comportamento eletroquímico é extremamente dependente de pequenas variações das propriedades do substrato, tais como, cristalinidade, rugosidade e os grupos funcionais químicos superficiais (EDWARDS; BERGREN; PORTER, 2007).

As imobilizações de espécies químicas ativas para a construção de EQMs e suas aplicações têm gerado grande interesse, principalmente em relação à melhoria da seletividade e sensibilidade das técnicas eletroquímicas com os EQMs em comparação aos eletrodos não modificados (SALIMI; ABDI; KHAYATIYAN, 2004, Pournaghi-Azar; Sabzi, 2003, Pournaghi-Azar; Dastangoo, 2003, Cataldi; Guascito; Salvi, 1996), devido ao deliberado controle da reatividade na interface eletrodo/eletrólito (Bo; Lin, 1999) e necessidade de reduzir os altos valores de potenciais de oxidação de espécies como o sulfeto (Lawrence et al., 2002).

Dentre os diversos tipos de materiais utilizados na modificação de eletrodos, os filmes inorgânicos são bons candidatos devido a sua natureza química. Diferentes tipos de materiais

inorgânicos podem ser depositados na superfície de eletrodos, tais como óxidos metálicos (GIOVANELLI et al. 2003, KULESZA; FAULKNER, 1988), argilas (GHOSH; BARD, 1983, MOUSTY, 2004) e zeólitas (MURRAY; NOWAK; ROLINSON, 1984). Assim estes filmes são de interesse, pois geralmente apresentam estrutura bem definida, são termo e quimicamente estáveis, normalmente baratos e facilmente construídos (POURNAGHI-AZAR; DASTANGOO, 2003).

Salimi et al. (2008) desenvolveram um sensor de nanopartículas de óxido de cobalto para detecção de traços de As^{3+} em solução aquosa. A modificação do eletrodo de CV foi realizada por voltametria cíclica (VC) no intervalo de potencial de -1,1 V a 1,1 V em solução tampão (pH 7) contendo CoCl_2 . O eletrodo modificado apresentou tempo de resposta $< 2\text{s}$ para medidas em corrente estacionária e estabilidade de 30 dias sem perda de desempenho eletroquímico. A detecção amperométrica do arsênio foi realizada em 0,75 V em tampão fosfato (pH 7) com limite de detecção de 11 nmol L^{-1} .

Dentre os materiais inorgânicos, os filmes de cianoferratos com metais de transição como o hexacianoferrato (HCF) e o pentacianonitrosilferrato (PCNF) podem ser depositados na superfície de eletrodos apresentando propriedades interessantes (CHEN; LU; LIN, 2005, GARCIA et al. 2005, Pournaghi-Azar; RAZMI, 2001).

Kumar e Pillai (2009) estudaram a oxidação da glutatona reduzida por elétrons-gerados pelo verde berlim em eletrodo de CV modificado com azul da Prússia, ou hexacianoferrato (HCF) de ferro. Os estudos foram realizados utilizando VC e eletrodo de disco rotatório (EDR) onde observou que a oxidação da glutatona reduzida ocorreu no mesmo potencial do processo de oxidação do FeHCF .

A utilização dos filmes de cianoferratos em EQMs (HERMES et al. 2001, LIN; SHIH, 1999) tem sido feita tanto em ciência básica quanto em ciência aplicada, e incluem principalmente as áreas de análises, sensores e catálise (JAYASRI; NARAYANAN, 2006, GARCIA et al. 2005).

1.4 Eletrodos quimicamente modificados com pentacianonitrosilferratos

O ânion PCNF (Figura 2) representado pela estrutura $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$, também conhecido como nitroprussiato, membro da classe dos complexos metálicos de policianetos, apresenta caráter eletrofílico e característica redutora que é atribuída ao ligante NO^+ (CARAPUÇA et al. 2000). O PCNF tem sido alvo de interesse na preparação de EQMs nos

últimos anos, pois apresenta transferências de elétrons reversíveis e tem sido habilmente imobilizado na superfície de eletrodos (RAZMI; HEIDARI, 2005).

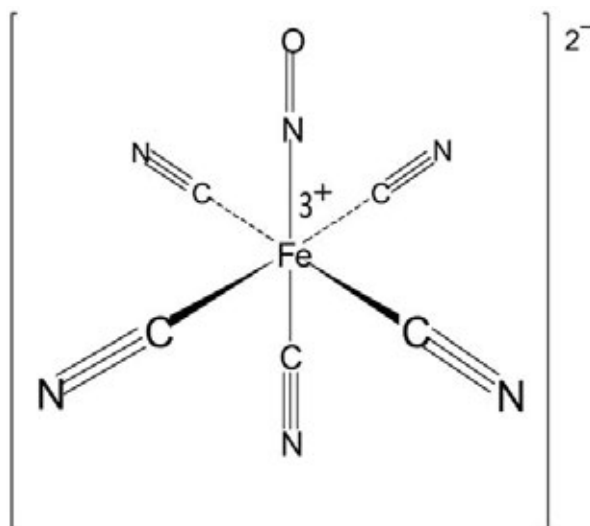


Figura 2 – Estrutura do ânion PCNF.

Essas propriedades tornam os PCNF muito importantes para aplicações eletroquímicas em uma grande variedade de áreas como electrocatálise (POURNAGHI-AZAR; SABZI, 2004, XUN; CAI; LU, 2004, CAI; XUE; XE, 2000, ZHOU; JU; CHEN, 1996), dispositivos electrocrômicos (KULESZA et al. 1995, FELDMAN; MURRAY, 1987), baterias (BACSKAI et al. 1995), dispositivos fotoreativos (UPADHYAY; GOMATHI; RAO, 1991), eletrodos íon-seletivos (MORTIMER et al. 1999, MCCORMAC; CASSIDY; CAMERON, 1996, DÜSSEL et al. 1996, KRISHNAN; XIDIS; NEFF, 1990), biosensores (MATTOS et al. 2000, MISHIMA et al. 2000) entre outras.

Mbabazi, Yiga e Ssekaalo (2011) usaram o PCNF na determinação de sulfeto em amostras ambientais, através da reação de estabilização de cianeto pelo complexo PCNF/sulfeto em solução aquosa. O método apresentou um intervalo linear de concentração de 0,3 a 5 $\mu\text{g mL}^{-1}$ com limite de detecção de 0,2 $\mu\text{g mL}^{-1}$. De acordo com os resultados a técnica desenvolvida é favorável ao método iodimétrico para a determinação de sulfeto em amostras de água.

Razmi e Habibi (2009a) desenvolveram um eletrodo composto de carbono cerâmico modificado com SnPCNF, onde a primeira etapa de construção envolveu o processo sol-gel para a modificação do grafite com o Sn, onde a segunda etapa da formação do SnPCNF ocorreu por VC com varreduras sucessivas no intervalo de potencial de 0,3 a 1,3 V por um

período de 1 h. O SnPCNF apresentou caráter electrocatalítico para a oxidação da L-cisteína, onde o limite de detecção foi de $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ por cronamperometria.

Os estudos dos EQMs com PCNF de metais (MPCNF) têm sido realizados utilizando diversos substratos:

- alumínio (RAZMI; SADR; HABIBI-A, 2005, POURNAGHI-AZAR; DASTONGO, 2003, RAZMI; POURNAGHI-AZAR, 2002, POURNAGHI-AZAR; RAZMI, 2000a, 2000b);
- compósitos com grafite (DO CARMO; SILVA; STRADIOTTO, 2005, 2004, 2003, 2002, SALIMI; ABDI; KHAYATIYAN, 2004);
- CV (POURNAGHI-AZAR; NAHALPARVARI, 2005, RAZMI; HEIDARI, 2005, SABZI; POURNAGHI-AZAR, 2005, SABZI, 2005);
- mercúrio (CARAPUÇA; SIMÃO; FOGG, 1998);
- platina (IVANOV; KAPLUN, 1998).

De acordo com a literatura, muitos trabalhos descrevem EQMs com MPCNF e aplicados para a oxidação electrocatalítica de diversos compostos como:

- ácido ascórbico com FePCNF (DO CARMO; SILVA; STRADIOTTO, 2004, LIU et al. 2009), CdPCNF (RAZMI; HARASI, 2008a), CoPCNF (SABZI; POURNAGHI-AZAR, 2005) e NiPCNF (POURNAGHI-AZAR; RAZMI, 2000b);
- acetoaminofeno com CdPCNF (RAZMI; HARASI, 2008b);
- compostos sulfidril com CuPCNF e FePCNF (DO CARMO; SILVA; STRADIOTTO, 2005, 2003), SnPCNF (RAZMI; HABIBI, 2009a);
- dopamina com CoPCNF (BARI; SABZI, 2008) e NiPCNF (RAZMI; AGAZADEH; HABIBI-A, 2003);
- hidrazina com CoPCNF (POURNAGHI-AZAR; SABZI, 2003), ZnPCNF (POURNAGHI-AZAR; NAHALPARVARI, 2005) e NiPCNF (RAZMI; POURNAGHI-AZAR, 2002);
- iodo com NiPCNF (RAZMI; SADR; HABIBI-A, 2005);
- nitrito com PdPCNF (POURNAGHI-AZAR; DASTANGOO, 2004);
- peróxido de hidrogênio com FePCNF (RAZMI; MOHAMMAD-REZAEI, 2010), SnPCNF (RAZMI; HABIBI, 2009b) e PbPCNF (RAZMI; HEIDARI, 2009);

- sulfito com NiPCNF (SALIMI; ABDI; KHAYATIYAN, 2004, POURNAGHI-AZAR; HYDARPOUR; DASTANGO, 2003), CoPCNF (POURNAGHI-AZAR; SABZI, 2004);
- tiosulfato com CoPCNF (SABZI, 2005), NiPCNF (POURNAGHI-AZAR; RAZMI-NERBIN, 2001).

Os filmes dos EQM com PCNF são preparados comumente por um método de duas etapas envolvendo a complexação dos metais com o PCNF (RAZMI; HEIDARI, 2005, SABZI, 2005). Na primeira etapa o metal é depositado na superfície do eletrodo por eletrodeposição ou pelo processo de deposição sem aplicação de potencial, na segunda etapa o metal depositado na superfície do eletrodo é derivatizado com uma solução de PCNF em meio ácido por varreduras sucessivas utilizando voltametria cíclica (SABZI; POURNAGHI-AZAR, 2005) ou simplesmente pelo contato do eletrodo modificado, previamente, com a solução do PCNF por um determinado tempo (RAZMI; SADR; HABIBI, 2005).

1.4.1 Pentacianonitrosilferrato de cobalto

O filme de CoPCNF tem sido desenvolvido usando como substrato o eletrodo de carbono vítreo, onde o processo de formação do filme ocorre em duas etapas, sendo a primeira a eletrodeposição do Co no CV através da aplicação de um potencial suficiente para a redução dos íons Co^{2+} na superfície do CV. O eletrodo modificado com Co é colocado em uma solução contendo o PCNF e por VC ocorre a derivatização da superfície e formação do CoPCNF (POURNAGHI-AZAR; SABZI, 2003).

Pournaghi-Azar e Sabzi (2003) mostraram através da VC que o filme de CoPCNF apresenta um par redox em 0,52 V, em relação a natureza do eletrólito o potencial e a corrente de pico não apresentam variações na presença de diferentes ânions, porém ocorrem variações na presença de cátions alcalinos. O CoPCNF é estável no eletrólito suporte em valores de pH entre 2 e 8 e apresentou excelente atividade eletrocatalítica na oxidação de hidrazina, a qual foi estudada por VC e cronoamperometria.

Pournaghi-Azar e Sabzi (2004) também estudaram a oxidação eletrocatalítica do sulfito com o CoPCNF/CV. A cinética da reação catalítica do CoPCNF na presença do sulfito foi investigada por VC, voltametria com EDR e cronoamperometria, na qual a constante de velocidade e o coeficiente de difusão foram de $2,9 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ e $4,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. A relação da concentração do sulfito em função da corrente foi determinada pela aplicação de um potencial fixo em condições hidrodinâmicas e apresentou um intervalo

linear de concentração entre $5,0 \times 10^{-6}$ e $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, com limite de detecção de $5,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹. O CoPCNF/CV também mostra boa atividade eletrocatalítica para o ácido ascórbico (SABZI; POURNAGHI-AZAR, 2005).

Sabzi (2005) eletrodepositou um filme fino de CoPCNF em um eletrodo de carbono vítreo por voltametria cíclica. O eletrodo modificado exibiu boa atividade eletrocatalítica frente à oxidação de tiosulfato, sendo esta estudada por voltametria cíclica (VC), voltametria com EDR e cronoamperometria, em uma solução de eletrólito suporte de 0,25 mol L⁻¹ de KNO₃. Através de um gráfico de Tafel, obtido dos voltamogramas, indicou o processo de transferência de carga de um elétron como etapa determinante na velocidade da reação de oxidação do tiosulfato. A cinética da reação catalítica foi investigada e o valor médio da constante de velocidade (k) para a reação catalítica foi de $(5,61 \pm 0,14) \times 10^2$ (mol L⁻¹)⁻¹s⁻¹ e o coeficiente de difusão (D) foi de $(6,59 \pm 0,70) \times 10^{-6}$ cm²s⁻¹.

Bari e Sabzi (2008) prepararam o eletrodo de CV modificado com CoPCNF (CoPCNF/CV) pelo método eletroquímico. O filme de CoPCNF apresentou um potencial formal (E^0) de 0,52 V versus eletrodo de referência de calomelano (ERC) em 0,25 mol L⁻¹ de KNO₃ com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ com estabilidade na faixa de pH de 2 a 8. O CoPCNF/CV foi usado para a determinação amperométrica de dopamina em um potencial de 0,70 V. O CoPCNF/CV apresentou boa atividade catalítica para a dopamina e o intervalo de linearidade de concentração foi de 10 μmol L⁻¹ a 110 μmol L⁻¹ (R = 0.993), tempo de resposta de 10 s e limite de detecção do eletrodo como sensor amperométrico foi de 8 μmol L⁻¹.

1.4.2 Pentacianonitrosilferrato de níquel

O filme de NiPCNF tem sido desenvolvido usando como substrato o eletrodo de alumínio, onde a construção ocorre em duas etapas envolvendo reações químicas, sem aplicação de potencial, sendo que o processo de formação e estabilização do filme, geralmente, dura em torno de 24 h.

Pournaghi-Azar e Razmi-Nerbin (2000a) desenvolveram um filme de NiPCNF na superfície de um eletrodo de alumínio pelo processo de deposição do níquel sem aplicação de potencial, onde o eletrodo de alumínio foi inserido em uma solução (pH 1) contendo NiCl₂ por um período de 10 a 15 min. O eletrodo de alumínio recoberto com níquel metálico foi derivatizado através de sua imersão em uma solução contendo NaPCNF em pH 2–3 por um período de 3 a 4 h. Após este procedimento o eletrodo modificado (NiPCNF/Al) foi estocado em contato com o ar por 24 h, sendo este tempo necessário para a estabilização morfológica

da estrutura do filme. O NiPCNF/Al apresentou atividade eletrocatalítica para a oxidação de ácido ascórbico (POURNAGHI-AZAR; RAZMI-NERBIN, 2000b) em um intervalo linear de concentração de 2 a 50 mmol L⁻¹ utilizando a técnica de VC.

Na literatura são apresentados outros trabalhos que descrevem a aplicação do NiPCNF/Al na presença de hidrazina (RAZMI; POURNAGHI-AZAR, 2002), dopamina (RAZMI; AGAZADEH; HABIBI, 2003) e iodeto (RAZMI; SADR; HABIBI-A, 2005). A relação corrente de pico por concentração dos analitos foi avaliada por VC, sendo que para o iodeto o intervalo foi de 2 a 100 mmol L⁻¹, para a hidrazina e a dopamina foram de 0 a 35 mmol L⁻¹ e 0 a 33 mmol L⁻¹, respectivamente, sendo observado para ambos dois segmentos lineares. Observou que o filme de NiPCNF/Al apresentou resposta eletrocatalítica para diferentes compostos, porém conforme descrito tanto para ácido ascórbico, como hidrazina, dopamina e iodeto a região de estudo é na ordem de 10⁻³ mol L⁻¹, ou seja, concentrações elevadas no ponto de vista analítico.

Uma alternativa ao substrato de alumínio foi apresentada por SALIMI, ABDI e KHAYATIYAN (2004), na qual o NiPCNF foi preparado em um eletrodo compósito de carbono cerâmico. A preparação do eletrodo modificado com NiPCNF envolveu duas etapas pelo processo sol-gel, o qual foi necessário um tempo de total de preparo de 48 h. Sendo que a primeira etapa constitui na construção do eletrodo compósito modificado com Ni em pó, após a cura do eletrodo a segunda etapa é semelhante ao trabalho de Pournaghi-Azar and Razmi-Nerbin (2000a), onde o eletrodo com o Ni foi imerso em uma solução contendo NaPCNF por um período de 5 a 30 min. Apesar do tempo de preparo ser maior, este tipo de eletrodo tem a vantagem na regeneração, que simplesmente é realizada pelo polimento da superfície e imersão na solução com NaPCNF. O eletrodo compósito de carbono modificado com o NiPCNF apresentou atividade eletrocatalítica para o sulfito com limite de detecção de 0,5 μmol L⁻¹ por determinação amperométrica.

1.4.3 Pentacianonitrosilferrato de cádmio

O filme de CdPCNF em eletrodo de carbono vítreo foi desenvolvido por Razmi e Heidari (2005) pelo processo de formação em duas etapas, sendo a primeira etapa a eletrodeposição do Cd no CV através de 25 varreduras sucessivas em um intervalo de potencial de -0,65V a -0,90 V e a segunda realizada sem aplicação de potencial, sendo que o eletrodo recoberto com Cd foi imerso em uma solução contendo NaPCNF em pH 2–3 por um

período de 3 a 5 h, após a formação do CdPCNF/CV o filme é estabilizado com 20 varreduras sucessivas no intervalo de 0 a 1 V no eletrólito suporte.

De acordo com o trabalho de Razmi e Heidari (2005) o filme de CdPCNF apresentou apenas um par redox com $E^{0'}$ de 0,56 V atribuído ao par $Fe^{(II)}/Fe^{(III)}$ do PCNF, sendo o filme estável em solução com pH entre 1 e 10, sendo o $E^{0'}$ dependente da natureza dos cátions do eletrólito suporte, onde a estabilidade do filme em contato com o ar (2 meses) foi maior do que o CdPCNF estocado em solução de eletrólito (2 semanas).

Razmi e Harasi (2008a, 2008b) prepararam o filme de CdPCNF através de outro método com apenas uma etapa utilizando VC. A modificação do CV foi realizada em uma solução contendo 5 mmol L⁻¹ de CdCl₂, 5 mmol L⁻¹ de NaPCNF e 0,1 mol L⁻¹ de KNO₃ (eletrólito suporte) com pH ajustado entre 2 e 3 com ácido sulfúrico. O processo de modificação ocorre entre 30 e 50 varreduras sucessivas no intervalo de potencial de -0,2 a 1,0 V com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹, sendo a espessura do filme controlada pelo número de ciclos.

O filme de CdPCNF/CV foi utilizado frente ao ácido ascórbico (RAZMI; HARASI, 2008a) e mostrou boa atividade catalítica. O CdPCNF/CV preparado por VC mostrou-se mais estável, para o filme exposto em ar durante 24 h do que para o filme recém preparado. Com o estudo frente ao ácido ascórbico foi obtida uma relação linear de concentração de 5 a 50 µmol L⁻¹, sendo o limite de detecção de 2,52 µmol L⁻¹ por amperometria hidrodinâmica. O filme foi aplicado na determinação de ácido ascórbico em amostras de suco de laranja e fármacos, na qual o filme apresentou boa repetitibilidade e reprodutibilidade.

O filme de CdPCNF foi aplicado também na determinação do acetaminofeno em amostras farmacêuticas e de soro de sangue humano (RAZMI; HARASI, 2008b). Foi obtida uma relação linear de concentração de 1,64 a 52,90 µmol L⁻¹, sendo o limite de detecção de 2,04 µmol L⁻¹ por amperometria. Como as amostras analisadas foram complexas, uma alternativa para o problema da interferência foi a deposição do Nafion[®] na superfície do eletrodo modificado com o CdPCNF.

1.5 Caracterização de eletrodos quimicamente modificados

Várias técnicas têm sido utilizadas na caracterização de EQMs. Dentre estas cabe salientar a utilização da técnica de XPS, que é uma importante técnica para estudar estruturas eletrônicas e processos fotoelétricos de moléculas (OKU et al. 2006). Esta técnica tem sido amplamente utilizada para o estudo de superfícies, pois tem uma pequena penetração

superficial devido à baixa energia dos raios – X (TITANTAH; LAMOEN, 2007, TITANTAH; LAMOEN, 2005).

A técnica é sensível para todos os elementos químicos com exceção do H e do He com limite de detecção de 0,1% e uma monocamada (CHUSUEI; GOODMAN, 2004). A técnica de XPS se baseia no princípio do efeito fotoelétrico de Einstein, que ocorre através da excitação do átomo por um fóton de raios-X ($h\nu$) e que após a emissão de um fotoelétron das camadas eletrônicas mais próximas ao núcleo sofre relaxação e volta ao seu estado inicial de energia (CARLEY, 2008, CHUSUEI; GOODMAN, 2004).

O processo de fotoionização está representado na Figura 3. Neste caso particular um fóton de energia ($h\nu$) fotoexcita um elétron 1s de energia de ligação E_B relativa ao nível de Fermi; para que o elétron seja removido do sólido é necessário um termo adicional, denominada de função trabalho (Φ). De acordo com a conservação de energia

$$E_B = h\nu - E_K - \Phi \quad (\text{Eq. 1})$$

onde, E_K é a energia cinética. O espectro de XPS é gravado como uma função da E_B ou diretamente como E_K da medida dos elétrons fotoexcitados. Por exemplo, em um experimento típico de XPS uma amostra sólida é irradiada com uma fonte de raios – X acromática ou monocromática, em alto vácuo, os elétrons emitidos pela fotoexcitação passam por um analisador de energia, onde são revelados e contados em uma faixa de energia selecionada (TONTI; ZANONI, 2009). O espectro pode ser obtido pela construção de um gráfico dos números de elétrons contados em função da E_B ou E_K .

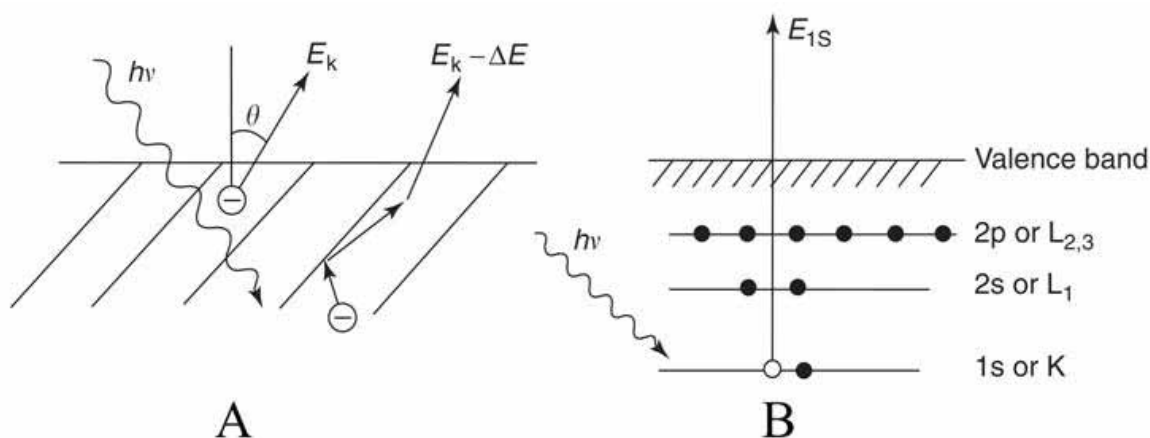


Figura 3 – A – Esquema do processo de excitação no XPS; B – Representação esquemática dos níveis de energia dos elétrons do átomo de F e a fotoionização do elétron na camada 1s do F (TOUGAARD, 2005).

XPS fornece informações quantitativas em torno da especificidade dos elementos e suas energias de ligação em relação à intensidade fotoelétrica dos picos e a concentração do elemento. Fornece também informações qualitativas obtidas da posição de energia do pico fotoelétrico com a respectiva posição de energia de um mesmo nível em um composto de referência (deslocamento químico) (VENEZIA, 2003).

Vários autores têm estudado as técnicas de XPS e voltamétricas (voltametria cíclica, onda quadrada e pulso diferencial) em conjunto (OLIVEIRA et al. 2005, RHEE et al. 2003, CASELLA; GUASCITO; SANNAZZARO, 1999, RHEAUME; MÜLLER; SCHULZE, 1998). Estes estudos têm fornecido informações sobre a caracterização dos processos de oxidação e redução na superfície de eletrodos modificados, bem como, da própria catalise heterogênea (VENEZIA, 2003). Através da técnica de XPS pôde-se definir de forma mais efetiva os processos de oxidação e redução na superfície de EQM (HERMES et al. 2001, LIU; CHEN; CHEN, 2001).

Cataldi, Guascito e Salvi (1996) estudaram o comportamento de filmes de HCF de níquel depositados em eletrodos de carbono vítreo em soluções alcalinas usando a técnica de XPS para caracterizar as mudanças ocorridas nos filmes durante o processo de oxidação e redução.

Tavares et al. (1998) estudaram a formação de óxidos contendo cobre e níquel com as técnicas de XPS e voltametria cíclica observando os efeitos da variação da composição da superfície com a atividade eletroanalítica dos óxidos.

Bo e Lin (1999) estudaram o comportamento de filmes de cianometalatos de cobalto depositados por processos eletroquímicos na superfície de eletrodos de platina. As medidas de XPS identificaram as variações que ocorrem nos átomos de cobalto, corroborando com aquelas observadas pela voltametria cíclica na oxidação de Co^{2+} a Co^{3+} .

Liu, Chen e Chen (2001) imobilizaram o hexacianoferrato de zircônio (ZrHCF), na superfície de um eletrodo de ouro por varreduras sucessivas em um intervalo de potencial, sendo a caracterização realizada por espectroscopia no infravermelho, XPS e voltametria. O comportamento eletroquímico do eletrodo modificado com ZrHCF foi estudado por VC no qual observaram que a corrente de pico foi proporcional à velocidade de varredura até 200 mV s^{-1} . O XPS mostrou a existência do zircônio, ferro, nitrogênio e carbon no ZrHCF, sendo que o zircônio encontrado no EQM apresentou o mesmo estado de oxidação do zircônio presente no complexo sintetizado por reação química.

1.6 Voltametria cíclica

Na voltametria de varredura linear o potencial é aumentado de forma linear em um intervalo de potencial. A voltametria cíclica (VC) é uma extensão da voltametria de varredura linear, que após observado a corrente máxima do pico de oxidação/redução ocorre a inversão da corrente, sendo possível observar o processo de redução/oxidação (SAWYER, 2004). A VC fornece informações sobre as propriedades e características do processo eletroquímico, e também proporciona a possibilidade de observação de quaisquer processos secundários, como pré e pós-reações de transferência de elétrons, bem como comportamento cinético da reação (KISSINGER; HEINEMAN, 1983).

Os parâmetros eletroquímicos podem ser medidos diretamente das curvas corrente (I) vs potencial (E). Na Figura 3 estão representados os principais parâmetros eletroquímicos obtidos para um processo reversível.

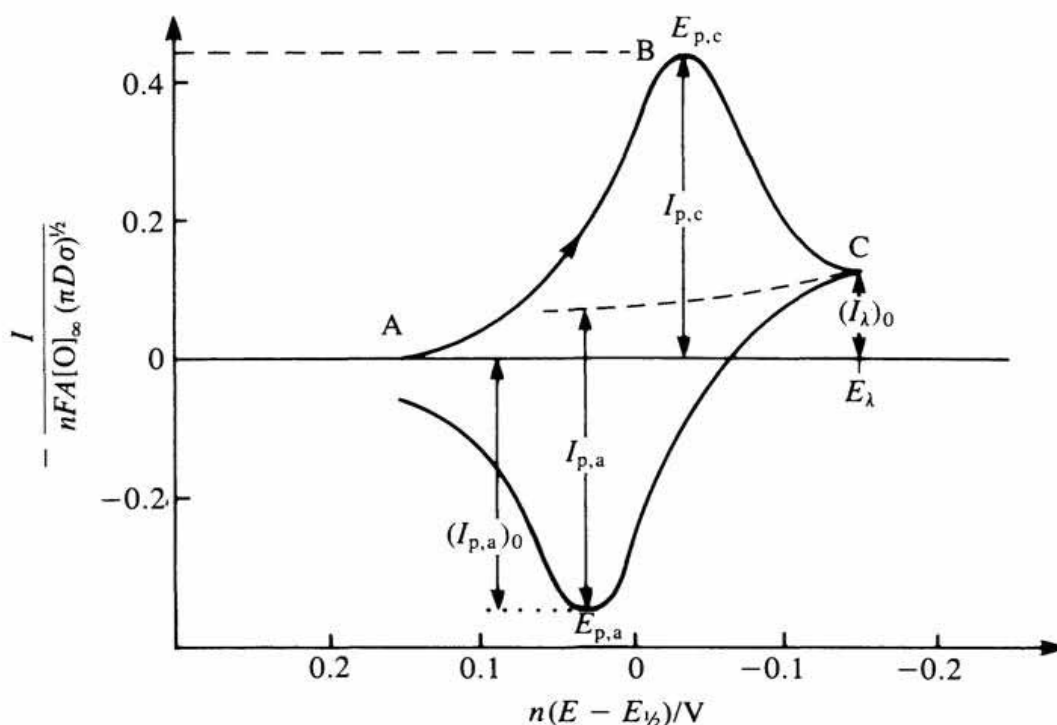


Figura 4 – Esquema de um voltamograma cíclico reversível apresentando os principais parâmetros. I_{pa} = corrente de pico anódico e I_{pc} = corrente de pico catódico (BRETT; BRETT, 1993).

Os valores de I_{pa} e I_{pc} foram determinados medindo-se a distância tomada verticalmente do máximo da corrente ao prolongamento da linha base. O potencial médio (E^0) foi obtido como a média aritmética dos potenciais dos picos anódicos (E_{pa}) e catódicos

(E_{pc}), ou seja, $E^0 = (E_{pa} + E_{pc})/2$. A diferença entre os potenciais de pico corresponde ao parâmetro ΔE_p .

A relação I_{pa}/I_{pc} para os voltamogramas cíclicos foram calculados pelo método de Nicholson e Shain (NICHOLSON; SHAIN, 1964), o qual permite calcular a relação I_{pa}/I_{pc} mediante a Equação 2,

$$\left| \frac{I_{pc}}{I_{pa}} \right| = \frac{(I_{pc})_0}{I_{pa}} + \frac{0,485 \cdot (I_{\lambda})_0}{I_{pa}} + 0,086 \quad (\text{Eq. 2})$$

onde: I_{pc} → corrente de pico catódico; I_{pa} → corrente de pico anódico; $(I_{pc})_0$ → corrente de pico medida desde o eixo de corrente; $(I_{\lambda})_0$ → corrente no potencial de inversão.

1.7 Voltametria de onda quadrada

A voltametria de onda quadrada (VOQ) foi desenvolvida por Barker em 1952 (BRETT; BRETT, 1993), porém foi pouco usada devido a limitações com o controle eletrônico. Com o avanço das instrumentações, tornou-se uma das técnicas analíticas mais importantes, sendo a VOQ uma das técnicas voltamétricas de pulso mais rápidas e sensíveis.

Os limites de detecção podem ser comparados aos das técnicas cromatográficas e espectroscópicas, sendo que a análise de componentes de corrente direta e reversa possibilita a avaliação cinética e mecanística do processo eletródico em estudo semelhantes àqueles obtidos por voltametria cíclica, porém com maior sensibilidade, devido à minimização das correntes capacitivas (OSTERYOUNG; OSTERYOUNG, 1985 apud SOUZA; MACHADO; AVACA, 2004).

A Figura 5 descreve como o potencial é aplicado na VOQ. A forma da curva de corrente-potencial é proveniente da aplicação de potenciais de altura E_s (incremento de aplicação do pulso de potencial), que variam de acordo com uma escada de potencial com largura ΔE_p ou E_{sw} (amplitude do pulso de potencial) e duração τ (período).

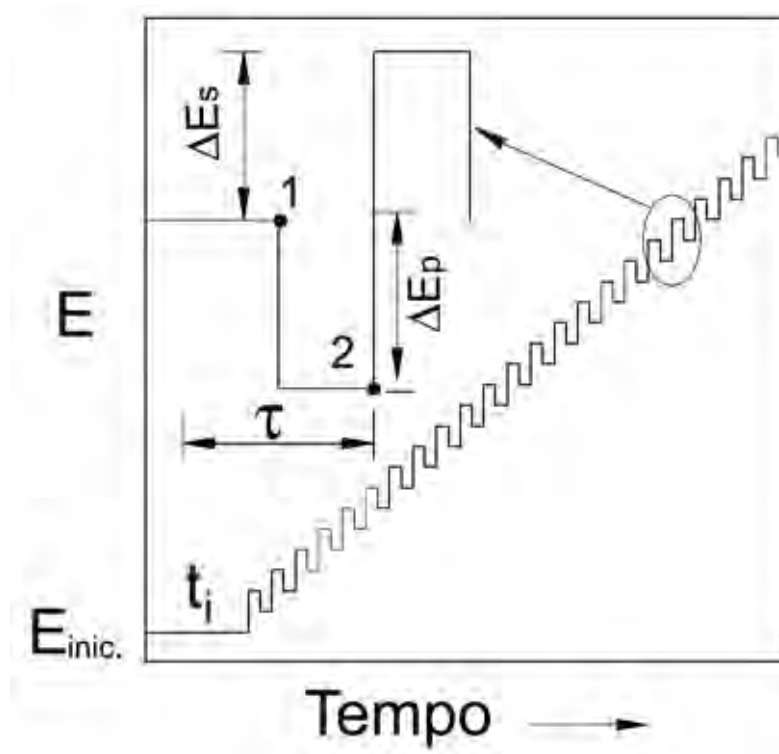


Figura 5 – Forma de aplicação de potencial na voltametria de onda quadrada (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003).

Na curva de potencial-tempo ilustrada pela Figura 5, a largura do pulso ($\tau/2$) é chamada t e a frequência de aplicação dos pulsos é denominada por f e é dada por $(1/t)$. As correntes elétricas são medidas ao final dos pulsos diretos e reversos e o sinal é obtido como uma intensidade da corrente resultante (ΔI) de forma diferencial, e apresenta excelente sensibilidade e alta rejeição a correntes capacitivas. Esta medida precede um tempo inicial (t_i) onde o eletrodo de trabalho é polarizado a um potencial onde a reação redox não ocorre.

A Figura 6 ilustra os voltamogramas teóricos associados a: (1) um sistema reversível e (2) um sistema irreversível, com a separação observada das correntes direta, inversa e resultante. As curvas de corrente-potencial apresentam perfil bem definido e são, geralmente, simétricas, isto porque as correntes são medidas somente no final de cada semi-período.

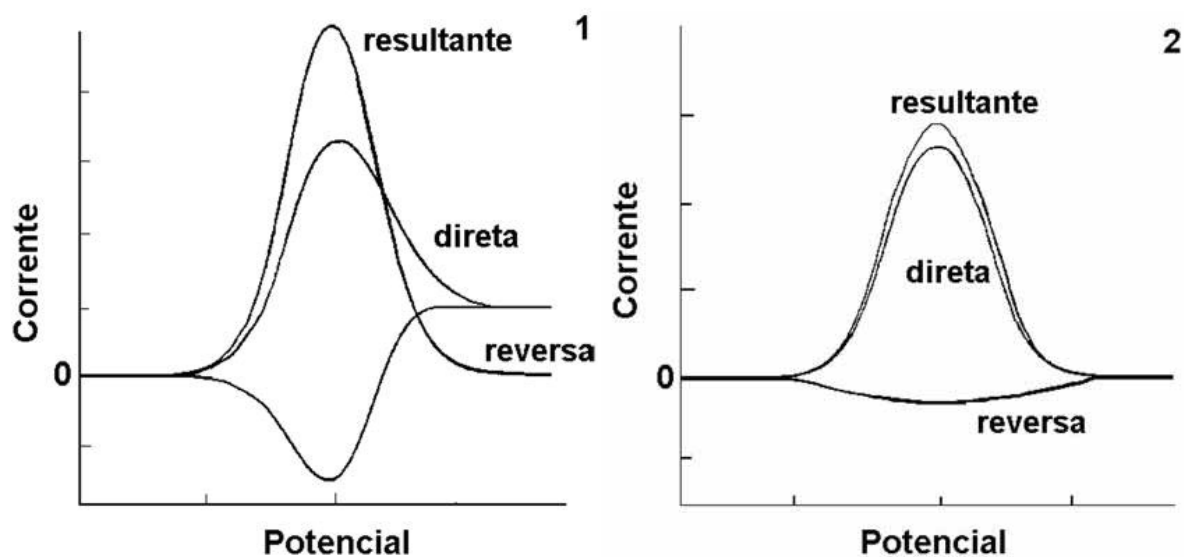


Figura 6 – Voltamogramas esquemáticos de onda quadrada onde 1) representa um processo redox de um sistema reversível e 2) de um sistema irreversível (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003).

1.8 Voltametria de pulso diferencial

A técnica de voltametria de pulso diferencial (VPD) é similar à de voltametria de pulso normal (VPN). Na VPN um potencial base (E_b) é escolhido e aplicado ao eletrodo, sendo que neste potencial normalmente não ocorre reações faradaicas. A partir deste valor de potencial pulsos curtos de amplitudes cada vez maiores são aplicados, e o incremento de amplitude não varia. A corrente é medida no final de cada pulsos, que têm duração ($\tau - \tau'$) em torno de 5 e 100 ms e o intervalo dos pulsos (τ) é de 2 a 4 s. A VPD diferencia da VPN por duas importantes diferenças, sendo a primeira o aumento do E_b entre os pulsos com incrementos sempre iguais, a segunda é o registro da diferença das correntes antes (1) e após (2) a aplicação do pulso (BRETT; BRETT, 1993).

A representação dos voltamogramas da VPD está ilustrada na Figura 7. Como a VPD é uma técnica diferencial a representação gráfica dos voltamogramas é em forma de pico (Figura 7-b). O potencial de pico, E_p , pode ser atribuído ao $E_{1/2}$, para um sistema reversível, porém com o aumento da irreversibilidade o E_p se afasta do $E_{1/2}$, ao mesmo tempo em que a largura do pico aumenta e a altura diminui (BRETT; BRETT, 1993).

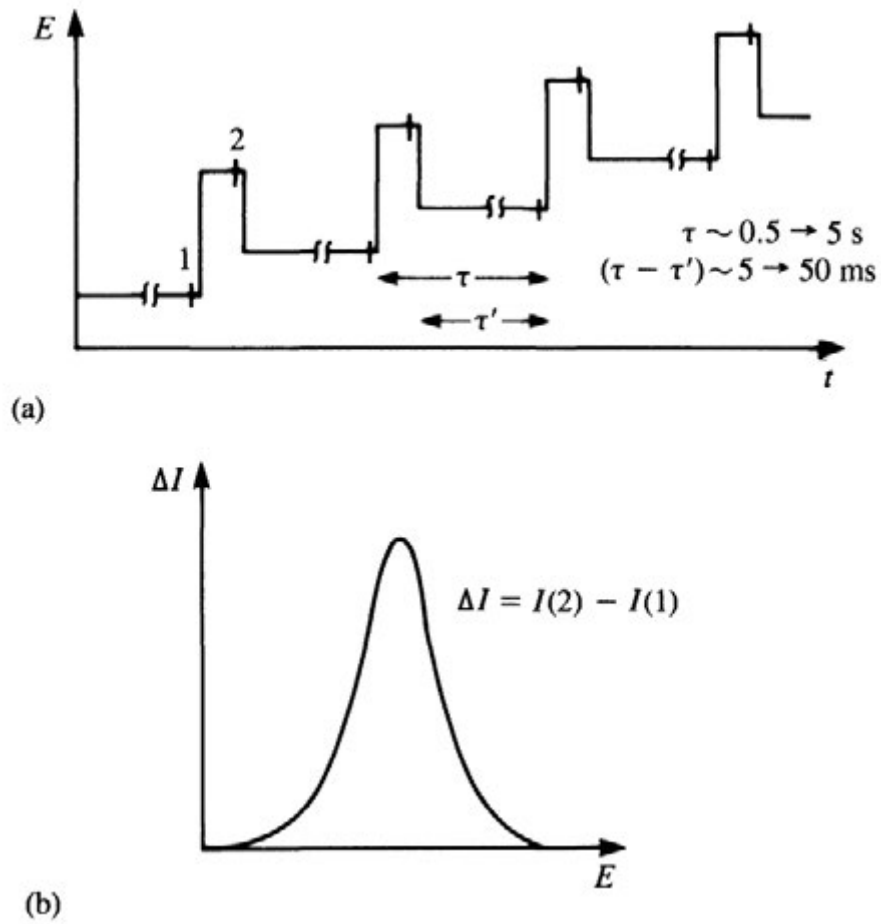


Figura 7 – Voltametria de pulso diferencial: (a) Esquema da aplicação dos pulsos; (b) Perfil do voltamograma corrente/potencial (BRETT; BRETT, 1993).

2 OBJETIVOS

Tendo em vista a grande importância da determinação de compostos sulfurados em gás natural aliada à necessidade de desenvolver métodos de determinação rápidos, sensíveis e de baixo custo, o presente trabalho teve por objetivo desenvolver EQMs com pentacianonitrosilferratos de cobalto, níquel e cádmio, caracterizar utilizando a técnica de XPS e utilizar os EQMs na determinação de H_2S e compostos sulfurados em gás natural, tais como, tetrahidrotiofeno e 2-propanotiol, utilizando as técnicas eletroquímicas de voltametria de onda quadrada e de pulso diferencial.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Medidas eletroquímicas

Para as medidas eletroquímicas foi utilizado um potenciostato da marca Autolab PGSTAT30, acoplado em uma célula eletroquímica convencional com três eletrodos, sendo um eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 3 mol L⁻¹); um eletrodo auxiliar de fio de platina e um eletrodo de CV (A = 0,070 cm²), como eletrodo de trabalho. Durante o processo de eletrodeposição dos metais por potencial e corrente controlada foi utilizado um controlador de disco rotatório da marca METROHM (modelo 628-10) com velocidade de 500 RPM.

O eletrodo íon seletivo de sulfeto utilizado nos experimentos de titulação potenciométrica foi confeccionado de acordo com a ISO 6326-3 (1989), sendo que um fio de prata de 2 mm de diâmetro (Sigma-Aldrich) e comprimento de 2 cm foi inserido em 100 mL de uma solução contendo 1,2 g de sulfeto de sódio e 40 g de hidróxido de sódio, sob agitação constante foram adicionados, gota a gota, 10 mL de nitrato de prata 0,01 mol L⁻¹ por um período de 15 min. O eletrodo foi removido da solução e lavado com água destilada e estocado em uma solução de metanol com 2,5 % de hidróxido de amônio.

Para todos os experimentos eletroquímicos foram utilizados reagentes de pureza analítica adquiridos da Sigma-Aldrich, para a preparação das soluções foi utilizada água deionizada (MILLI-Q) e antes da primeira medida a célula eletroquímica foi saturada com gás inerte (nitrogênio), com tempo de 15 min, sendo este mantido na superfície durante as medidas. A superfície do eletrodo de CV foi polida com pó de alumina 0,3 µm e lavada abundantemente com água (MILLI-Q).

A solução tampão Britton–Robinson (BR) 0,4 mol L⁻¹ a qual consiste de uma mistura dos ácidos ortofosfórico (0,4 mol L⁻¹), acético (0,4 mol L⁻¹), e bórico (0,4 mol L⁻¹) foi preparada sendo que uma solução de 0,1 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio foi empregada para ajustar os diferentes pH das soluções. A solução tampão fosfato foi preparada a partir de uma solução de fosfato de potássio (0,1 mol L⁻¹) sendo que a solução de hidróxido de sódio (0,1 mol L⁻¹) foi utilizada para ajustar os diferentes pH das soluções.

3.1.1 Formação do filme de pentacianonitrosilferrato de cobalto

O filme de CoPCNF foi formado em duas etapas, onde inicialmente foi realizada a eletrodeposição do Co no eletrodo de CV (Co/CV). A eletrodeposição do íon cobalto foi realizada por dois métodos, para obtenção do Co/CV.

Método 1: Eletrodeposição por coulometria a potencial controlado.

A eletrodeposição do cobalto foi realizada no potencial de -1,15 V em solução de 0,1 mol L⁻¹ de KNO₃ com concentração de Co²⁺ de 1,0 x 10⁻², 3,0 x 10⁻² e 5,0 x 10⁻² mol L⁻¹, utilizando tempo de eletrodeposição de 10, 30 e 100 s.

Método 2: Eletrodeposição por voltametria de varredura linear.

A eletrodeposição foi realizada no intervalo de potencial de -0,6 a -1,15 V em solução contendo 0,50 mol L⁻¹ de H₃BO₃, 0,50 mol L⁻¹ de KNO₃ e 0,356 mol L⁻¹ de CoCl₂. A eletrodeposição foi realizada em diferentes velocidades de varreduras em pH 2,5 e 3,5.

Na segunda etapa o Co/CV, obtido pelos Métodos 1 e 2, foi derivatizado (POURNAGHI-AZAR; SABZI, 2003) em solução de 0,25 mol L⁻¹ de KNO₃ e 50 mmol L⁻¹ de Na₂[Fe(CN)₅NO], por voltametria cíclica através de varreduras sucessivas no intervalo de potencial de -0,20 a 0,75 V com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.

3.1.2 Formação do filme de pentacianonitrosilferrato de níquel

O eletrodo de carbono vítreo foi modificado com níquel (Ni/CV) por eletrodeposição com aplicação de potencial constante de -0,8, -1,0, -1,2, -1,4 e -1,6 V em solução tampão pH 5,0 de acetato de sódio (2 mol L⁻¹) e ácido acético (2 mol L⁻¹) (tampão Ac/HAc) com concentração de Ni²⁺ de 5,0 x 10⁻³ mol L⁻¹, utilizando tempo de eletrodeposição de 30, 60, 90 e 120 s.

A formação do filme foi realizada utilizando a derivatização do Ni/CV em solução de 0,25 mol L⁻¹ de KNO₃, 50 mmol L⁻¹ de Na₂[Fe(CN)₅NO] (NaPCNF) e pH 2,0 (ajustado com HNO₃ 1,0 mol L⁻¹). A formação do filme NiPCNF/CV ocorre por processo químico, onde o Ni/CV é adicionado na solução contendo o NaPCNF e deixado em repouso por um tempo de 5, 10, 20, 30, e 40 min.

3.1.3 Formação do filme de pentacianonitrosilferrato de cádmio

Método 1

A formação ocorre em duas etapas, primeiro o Cd^{2+} é depositado no CV por voltametria cíclica com 5, 15 e/ou 25 varreduras sucessivas em uma solução contendo $3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de CdCl_2 e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$), obtendo o Cd/CV. Na segunda etapa, derivatização do Cd/CV, o eletrodo de Cd/CV é deixado por 2, 4 e 6 h de repouso em uma solução de derivatização contendo 50 mmol L^{-1} de PCNF e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 , após este período, foram realizadas 20 varreduras sucessivas com ν de 50 mV s^{-1} , para estabilização da estrutura do filme formado (CdPCNF/CV).

Método 2

O CdPCNF/CV foi formado a partir de uma solução contendo $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de CdCl_2 , $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de PCNF e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 , por varreduras sucessivas, até 150 varreduras, no intervalo de potencial de -0,2 a 1,0 V.

3.1.4 Influência da velocidade de varredura

O estudo de velocidade de varredura foi realizado para os filmes CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV no intervalo de potencial de 0 a 1 V em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 , variando a velocidade de 10 a 300 mV s^{-1} .

3.1.5 Estabilidade dos filmes de PCNF

Os estudos de estabilidade do CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV foram realizados no intervalo de potencial de 0 a 1,0 V em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 , através de 150 varreduras sucessivas com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

A estabilidade do NiPCNF/CV também foi testada com o filme recém-preparado e após 24 h de estocagem a seco em contato com ar, em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} . O CdPCNF/CV também foi testada com o filme recém-preparado, após 1 dia e 7 dias, em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

3.1.6 Influência do pH

O estudo do comportamento do filme de CoPCNF em relação à variação da concentração hidrogeniônica foi realizado em solução tampão fosfato com pH entre 5,8 e 7,8 no intervalo de potencial de 0 a 1 V com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

O estudo do comportamento dos filmes de NiPCNF/CV e CdPCNF/CV em relação à variação da concentração hidrogeniônica foi realizado em solução de tampão BR com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e pH entre 2,0 e 10,0 no intervalo de potencial de 0 a 1,0 V com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

3.1.7 Influência da concentração do eletrólito suporte

O estudo da influência da concentração do eletrólito suporte foi realizado para os filmes CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV no intervalo de potencial de 0 a 1 V em solução com diferentes concentrações de KNO_3 no intervalo de 0,01 a $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

3.2 Síntese dos complexos de PCNF de cobalto, níquel e cádmio

Os complexos de CoPCNF, NiPCNF e CdPCNF foram sintetizados de acordo com o método de Inoue, Iwase e Yanagisawa (1973) onde concentrações equimolares ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) dos sais metálicos (CoCl_2 , NiCl_2 e CdCl_2) e do $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ em pH 3 (ajustado com HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$) foram misturadas e reagiram em atmosfera de nitrogênio e ao abrigo da luz, durante 5 horas sob agitação mecânica constante. Os precipitados obtidos foram separados por centrifugação, lavados com água deionizada até que não foi detectado cloreto (precipitação com nitrato de prata) na água de lavagem, depois secos com etanol e estocados em dessecador.

3.3 Caracterização por espectroscopia de fotoemissão de raios-X

O equipamento de XPS utilizado foi um Sistema Modular de Ultra-Alto Vácuo UNISPECS UHV Surface Analysis System. Os espectros foram obtidos por uma fonte de excitação com radiação de $\text{Mg K}\alpha$ (1486,6 eV) com fonte de excitação de radiação operando a 290 W. Para as análises dos CoPCNF, NiPCNF e CdPCNF no estado sólido foram

utilizados uma fita de carbono dupla face como substrato, sobre o qual o pó de cada analito foi depositado. Para as análises dos filmes foram utilizados placas de carbono vítreo com área recoberta pelos filmes de PCNF de $0,070 \text{ cm}^2$, sendo que o eletrodo utilizado para a formação dos filmes e posterior caracterização por XPS foi constituído de um suporte de teflon com uma ponteira removível, onde as placas de carbono vítreo foram pressas. Devido a problemas técnicos do equipamento de XPS utilizado para a caracterização dos filmes de PCNF não foi possível determinar quantitativamente a concentração dos elementos nas amostras sólidas e filmes de PCNF analisados.

3.4 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura

Um microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de elétrons por efeito de campo (MEV-FEG) da marca Jeol, modelo JSM 7500F foi utilizado para as medidas. Para as análises dos filmes foram utilizados placas de carbono vítreo com área recoberta pelos filmes de $0,070 \text{ cm}^2$.

3.5 Determinação dos compostos sulfurados

Inicialmente, as soluções de 2-propanotiol (2PT), sulfeto e tetrahidrotiofeno (THT) utilizadas nos experimentos foram previamente padronizadas pelo método iodimétrico, sendo estas preparadas e padronizadas no dia do experimento. Após a aquisição da norma ISO 6326-3 a padronização das soluções dos compostos sulfurados passaram a ser realizadas por titulação potenciométrica.

3.5.1 Efeito da concentração dos compostos sulfurados na presença dos filmes de PCNF

O efeito da concentração do 2PT, sulfeto e THT foi estudado frente ao CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV em potenciais anódicos entre 0 e 1,0 V em solução de tampão BR com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e pH 6,0. As curvas analíticas para os compostos sulfurados foram construídas com a variação da corrente de pico em função da concentração do analito, através de adições sucessivas das soluções de compostos sulfurados padronizadas, sendo utilizadas as técnicas de voltametria de onda quadrada e pulso diferencial.

3.5.2 Amostras de gás natural veicular

As amostras de gás natural veicular (GNV) foram coletadas em postos de combustíveis da cidade de Araraquara. Para a amostragem do GNV foi utilizado um sistema similar ao da norma ISO 6326-3 (1989), conforme ilustrado na Figura 8.



Figura 8 – Sistema para amostragem de GNV. A – cilindro para GNV de alta pressão (7 m³); B – Válvula em “T” de engate rápido para abastecimento e fornecimento de GNV para o sistema; C – Redutor de pressão KGM de três estágios; D – Válvula da entrada de amostra de GNV à baixa pressão; E – Válvula de controle para nitrogênio; F – Válvulas de controle para isolamento; G – Frascos lavadores de gás (500 mL); H – Medidor de volume de GN.

O procedimento para a realização da coleta, amostragem e análises das amostras de GNV está descrito a seguir e referenciado à Figura 8, sendo que todas as válvulas pertencentes ao sistema estão fechadas antes do início da amostragem e para o funcionamento do sistema o redutor de pressão foi ligado a um sistema eletrônico com alimentação de 12 V, através de uma fonte bivolt.

1. Coleta de GNV no posto de combustível, utilizando um cilindro de alta pressão para GNV;
2. Conexão do cilindro ao sistema pela válvula em “T”;

3. Abertura das válvulas E e F;
4. Passagem de 20 L de nitrogênio durante 10 min;
5. Interrupção do nitrogênio e fechamento das válvulas E e F;
6. Verificar o valor inicial do medidor de GN (H);
7. Aberturas das válvulas do cilindro, válvula em “T”, válvula D e válvulas F;
8. Ligar o redutor (controle da vazão em $120 \text{ L h}^{-1} \pm 20 \text{ L h}^{-1}$);
9. Após a coleta da amostra do GNV desligar o redutor;
10. Fechamento das válvulas na seqüência inversa do item 7;
11. Verificar o valor final do redutor de GN (H);
12. Abertura das válvulas E e F;
13. Passagem de 10 L de nitrogênio durante 5 min;
14. Fechamento das válvulas E e F;
15. Transferir as soluções dos frascos lavadores de gás (G) para um frasco de polietileno isento de oxigênio;
16. Fazer as medidas por titulação potenciométrica (ISO 6326-3, 1989) e/ou pelo método proposto em no máximo 24 h.

A absorção dos compostos sulfurados foi realizada nos frascos lavadores de gás contendo 50 mL de solução aquosa de KOH 35%. A quantidade de GNV depende da concentração dos compostos sulfurados no GNV, durante os experimentos verificou-se que não havia a necessidade de utilização de dois frascos lavadores de gás, sendo assim apenas um frasco foi utilizado para as amostragens de GNV. A Tabela 3 mostra os parâmetros de amostragem das amostras utilizadas neste trabalho sendo que a vazão utilizada para as coletas foi de 110 L h^{-1} , sendo esta controlada por um dispositivo mecânico do redutor de pressão (C) concomitantemente com a válvula D. As amostras foram coletadas em postos de combustíveis na cidade de Araraquara-SP, sendo a Amostra01 coletada em um posto diferente das Amostra02 e Amostra03.

Tabela 3 – Parâmetros utilizados para a amostragem das amostras de GNV.

Amostra	Volume de amostragem m³	Tempo de amostragem min
Amostra01	0,200	109,09
Amostra02	0,100	54,55
Amostra03	0,150	81,82

3.5.3 Determinação dos compostos sulfurados nas amostras de gás natural veicular

As determinações dos compostos sulfurados nas amostras de gás natural veicular foram realizadas por titulação potenciométrica (ISO 6326-3, 1989) e por VOQ e VPD utilizando os EQMs com filmes de PCNF. Foram preparadas duas soluções sintéticas de compostos sulfurados nas proporções de 20, 30 e 50% de sulfeto, 2PT e THT, respectivamente, com concentrações de 10 e 70 mg m⁻³ denominadas de SE10 e SE70.

As determinações dos compostos sulfurados por VOQ e VPD foram realizadas em uma célula eletroquímica, conforme descrito no item 3.1, entretanto para as análises da SE70 foi utilizado um volume de 50 mL de solução tampão BR com 0,5 mol L⁻¹ de KNO₃ (pH 6,0) e para a SE10, Amostra01, Amostra02 e Amostra03 foi utilizado um volume de 25 mL deste eletrólito na célula eletroquímica.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Formação dos filmes de pentacianonitrosilferrato

4.1.1 CoPCNF/CV

Inicialmente foi realizado o estudo de eletrodeposição do cobalto em CV com potencial controlado de -1,15 V em diferentes concentrações do íon cobalto em solução de 0,1 mol L⁻¹ de KNO₃, com tempo de eletrodeposição de 100 s.

A Figura 9 mostra os voltamogramas cíclicos de cobalto eletrodepositado em carbono vítreo (Co/CV) em solução de NaOH 0,02 mol L⁻¹. Com o aumento da concentração do íon metálico, observou uma maior eletrodeposição o que foi confirmado pela maior corrente de pico (I_p). Os parâmetros eletroquímicos para os voltamogramas da Figura 9 estão listados na Tabela 4.

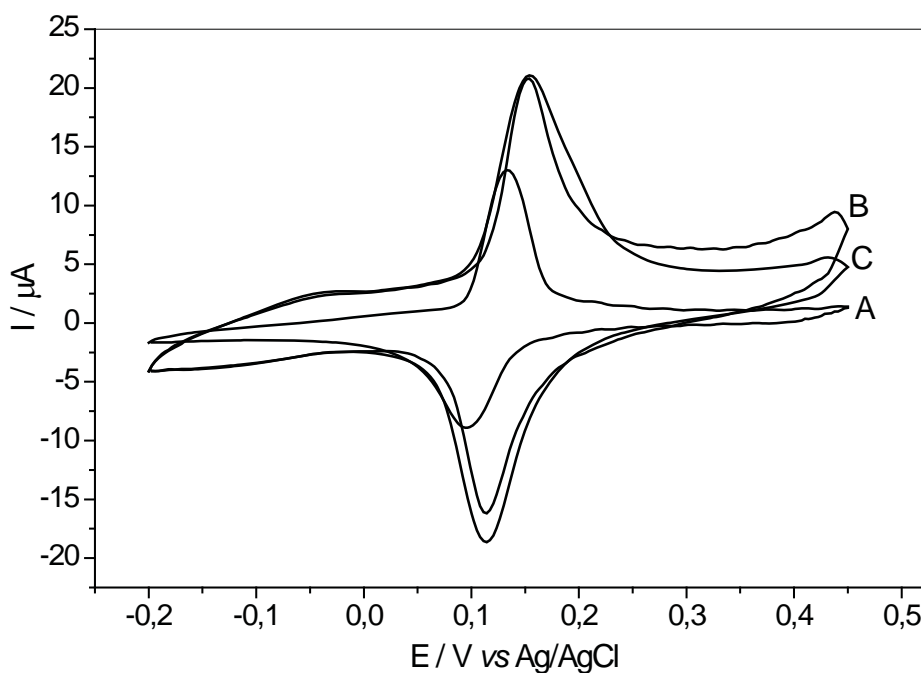


Figura 9 – Voltamogramas cíclicos em 0,02 mol L⁻¹ NaOH de Co eletrodepositado em eletrodo de carbono vítreo em diferentes concentrações do íon metálico: A – 1,0 x 10⁻² mol L⁻¹; B – 3,0 x 10⁻² mol L⁻¹; C – 5,0 x 10⁻² mol L⁻¹ (v = 50 mV s⁻¹).

Tabela 4 – Parâmetros eletroquímicos para o cobalto eletrodepositado em carbono vítreo em solução $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH.

$[\text{Co}^{2+}] / \text{mol L}^{-1}$	$E_{\text{pa}} / \text{mV}$	$\Delta E_{\text{p}} / \text{mV}$	$E^{0'} / \text{mV}$	$I_{\text{pa}} / I_{\text{pc}}$
$1,0 \times 10^{-2}$	133	37	115	1,40
$3,0 \times 10^{-2}$	154	40	134	1,13
$5,0 \times 10^{-2}$	154	40	134	1,06

De acordo com os valores da Tabela 4 a concentração de $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ apresentou os melhores parâmetros eletroquímicos para a eletrodeposição do cobalto em eletrodo de carbono vítreo. A relação $I_{\text{pa}} / I_{\text{pc}}$ foi mais próxima de 1 do que as soluções com menores concentrações.

O estudo subsequente foi o tempo de eletrodeposição (Figura 10) de cobalto com potencial controlado de $-1,15 \text{ V}$ em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 , concentração de íons cobalto de $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes tempos de eletrodeposição (10, 30 e 100 s).

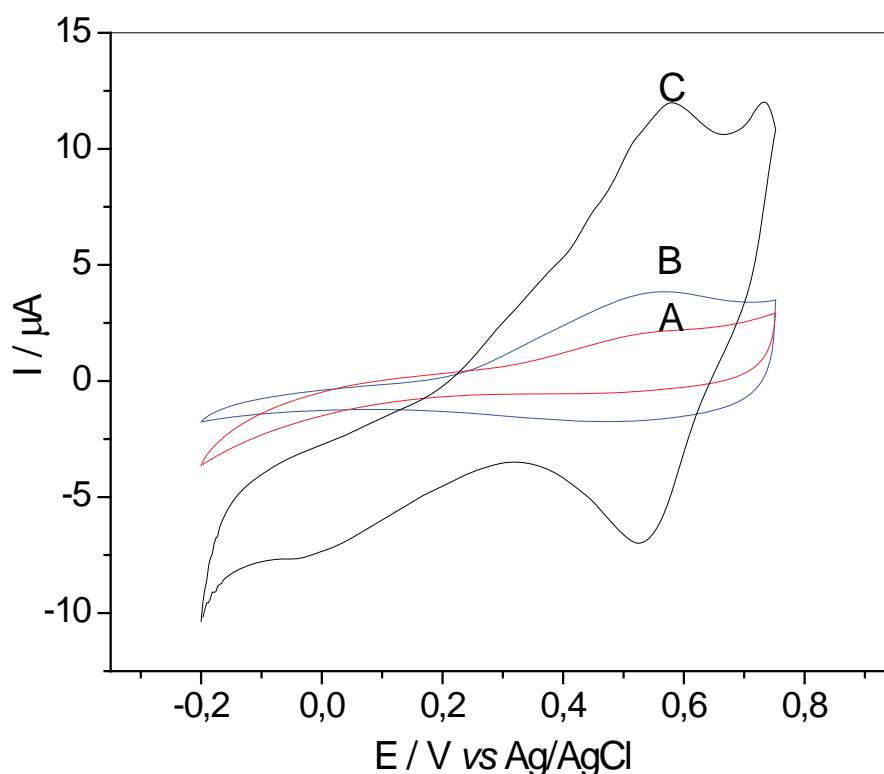


Figura 10 – Voltamogramas cíclico da formação do filme de CoPCNF/CV após 20 varreduras em solução 50 mmol L^{-1} de $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ em $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 ($\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$) em diferentes tempos de eletrodeposição do íon cobalto: A – 10 s; B – 30 s; C – 100 s.

A Figura 10 ilustra os voltamogramas cíclicos durante o processo de formação do filme de CoPCNF, após a eletrodeposição do íon cobalto e 20 varreduras em solução 50 mmol L^{-1} de $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ em $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 ($\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$) em diferentes tempos de eletrodeposição do íon cobalto.

Nos voltamogramas representados na Figura 10-A e 10-B não se observou a formação de um par redox como na Figura 10-C que apresentou um par de picos com potencial formal E^0 de 553 mV e ΔE_p de 56 mV característico ao processo redox do filme de CoPCNF durante o processo de formação (POURNAGHI-AZAR; SABZI, 2003).

A eletrodeposição de cobalto também foi estudada por voltametria de varredura linear em uma solução contendo $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de H_3BO_3 , $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e $0,356 \text{ mol L}^{-1}$ de CoCl_2 . O ácido bórico é comumente adicionado em banhos de deposição de níquel e cobalto como um tampão para controlar o pH na interface da solução e cátodo (KARWAS; HEPPEL, 1989). A Figura 11 mostra o estudo de eletrodeposição que foi realizado em diferentes condições experimentais, onde foi variado o pH e a velocidade de varredura. O intervalo de potencial para a eletrodeposição foi de $-0,6 \text{ V}$ a $-1,15 \text{ V}$.

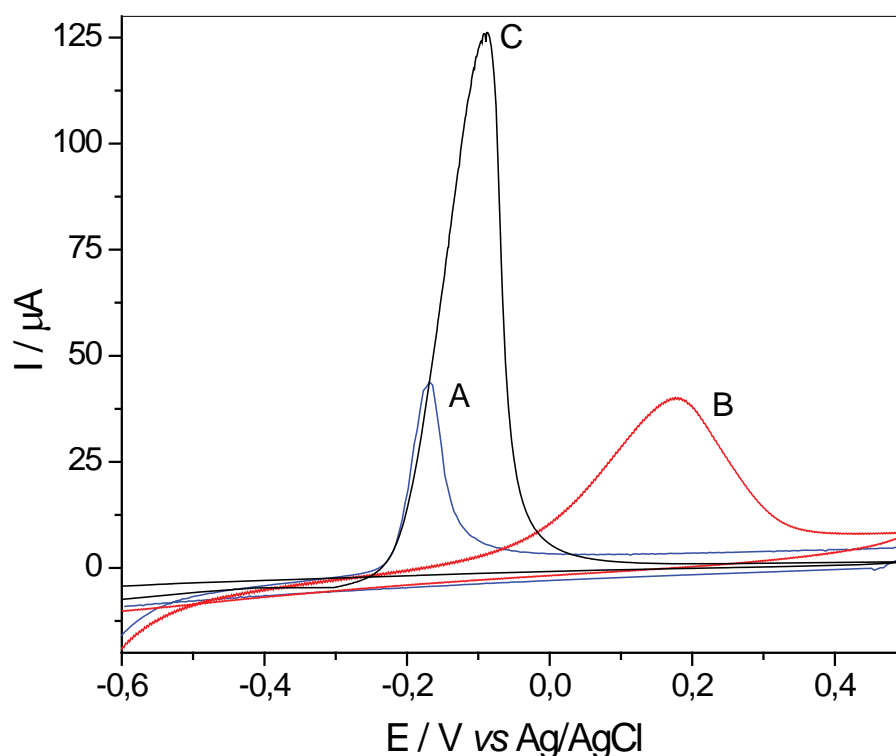


Figura 11 – Voltamogramas cíclicos de Co/CV em solução de $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de H_3BO_3 e $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, após eletrodeposição por voltametria linear, com uma varredura no intervalo de $-0,6 \text{ V}$ a $-1,15 \text{ V}$. A) $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ e pH 3,5; B) $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ e pH 2,5; C) $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ e pH 3,5.

A Tabela 5 mostra os parâmetros eletroquímicos do cobalto eletrodepositado em carbono vítreo em solução 0,50 mol L⁻¹ de H₃BO₃, 0,50 mol L⁻¹ de KNO₃ e 0,356 mol L⁻¹ de CoCl₂ em relação às condições experimentais.

Tabela 5 – Parâmetros eletroquímicos o cobalto eletrodepositado em carbono vítreo em solução 0,50 mol L⁻¹ de H₃BO₃, 0,50 mol L⁻¹ de KNO₃ e 0,356 mol L⁻¹ de CoCl₂.

Voltamograma	E_{pa} / mV	I_{pa} / μA	v / mV s⁻¹	pH
Figura 11-A	-169	43,4	10	3,5
Figura 11-B	177	40,2	10	2,5
Figura 11-C	-87	125,9	50	3,5

O potencial de pico anódico (E_{pa}) da Figura 11-A foi de -169 mV e está relacionado com o processo de oxidação do cobalto depositado (FLOATE; HYDE; COMPTON, 2002), representado pela Equação 3.



Comparando os voltamogramas A e B da Figura 11 observou-se um deslocamento para região mais positiva (177 mV) de potencial para a oxidação do cobalto, atribuído à diminuição do pH da solução de eletrodeposição.

Com o aumento da velocidade, o tempo de deposição diminui influenciando no processo de deposição do cobalto na superfície do eletrodo. Este fato está relacionado ao aumento da densidade de núcleos e crescimento de cristais (SOTO et al. 1996), o que pode ocasionar em um depósito desorganizado do íon metálico, necessitando assim de um maior potencial para a oxidação do cobalto.

Na Figura 11-C observou-se também um deslocamento para região mais positiva (-87 mV) do potencial de oxidação, bem como um aumento na I_{pa} (125,9 μA) em relação aos parâmetros da Figura 11-A (E_{pa} = -169 mV e I_{pa} = 43,4 μA), devido à variação da velocidade de varredura.

O aumento na concentração de H⁺ na solução de eletrodeposição do cobalto pode fazer com que ocorra uma reação simultânea de evolução de hidrogênio e coprecipitação de hidreto de cobalto (SOTO et al. 1996). Portanto o deslocamento do potencial foi associado com a

oxidação conjunta dos hidretos de cobalto com o cobalto. Dentre as condições experimentais apresentadas, a que melhor se adéqua para a continuação do estudo de formação filme de CoPCNF são aquelas referentes à da Figura 11-A.

A derivatização é o processo no qual o íon $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ se liga ao metal na superfície do eletrodo. O processo de formação do filme de CoPCNF em CV ocorreu no intervalo de potencial de -0,20 e 0,75 V, tanto para o filme onde o cobalto foi eletrodepositado por potencial controlado de -1,15 V e tempo de 100 s (Figura 12), quanto para o filme com o cobalto eletrodepositado por voltametria de varredura linear no intervalo de potencial de -0,6 a -1,15 V com v de 10 mV s^{-1} em solução $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de H_3BO_3 , $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e $0,356 \text{ mol L}^{-1}$ de CoCl_2 em pH 3,5 (Figura 13).

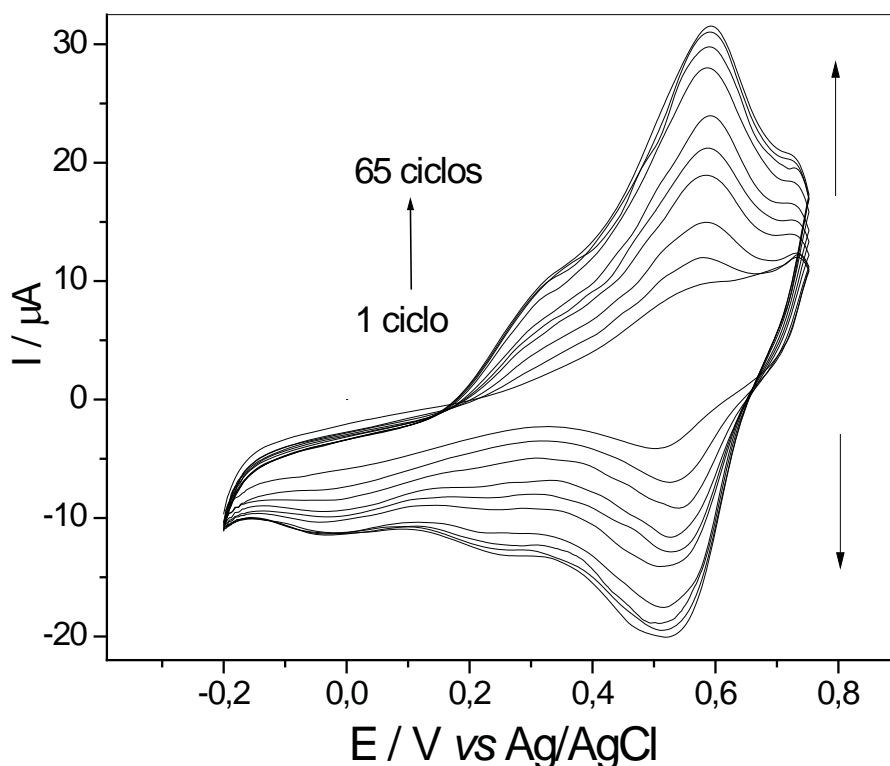


Figura 12 – Voltamogramas cíclicos da formação do filme de CoPCNF em CV entre 1 e 65 varreduras em solução 50 mmol L^{-1} de PCNF em $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$).

Observou-se na Figura 12 o crescimento de um par redox em torno de 554 mV e ΔE_p de 76 mV referente ao $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$, após 65 varreduras sucessivas, a partir da qual não observou-se mais o aumento das correntes de pico anódico e catódico.

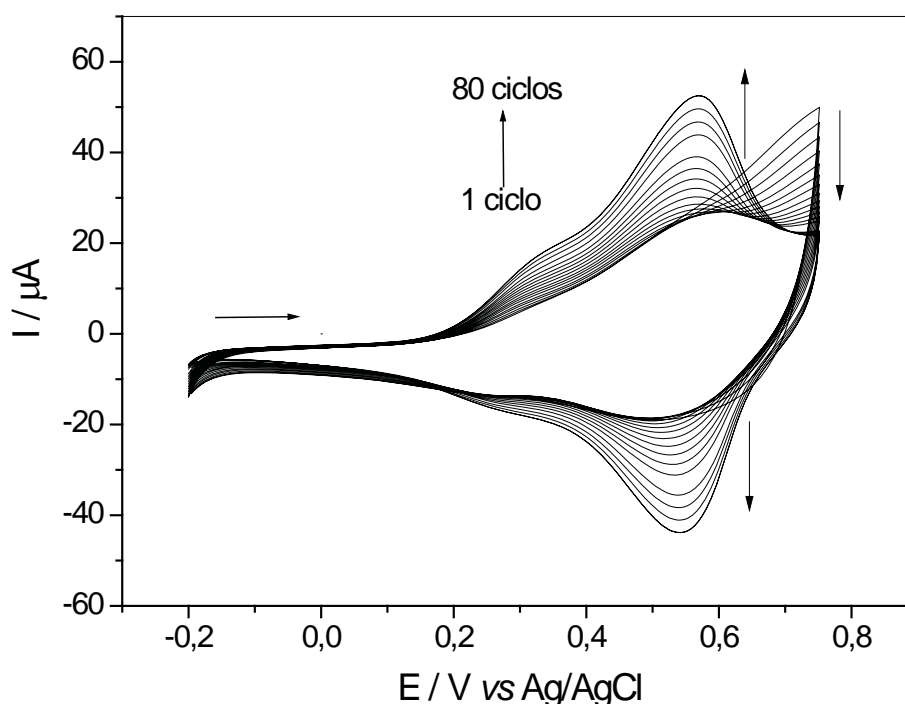
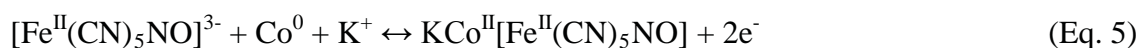


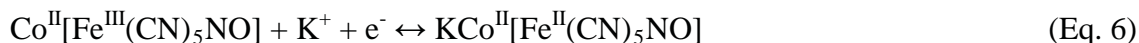
Figura 13. Voltamogramas cíclico da formação do filme de CoPCNF/CV em solução 50 mmol L⁻¹ de PCNF em 0,25 mol L⁻¹ de KNO₃ ($\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$).

Observou-se, inicialmente, na Figura 13 a ausência do pico de oxidação, porém após varreduras sucessivas a corrente no potencial de inversão (0,75 V) do voltamograma diminuiu e surgiu um par redox em torno de 555 mV e ΔE_p de 30 mV referente ao Fe^{II}/Fe^{III}, após 80 varreduras sucessivas as correntes dos picos anódico e catódico se estabilizaram.

O processo de formação do filme de CoPCNF em carbono vítreo no eletrodo durante o processo de derivatização (POURNAGHI-AZAR; SABZI, 2003) pode ser definido pela Equação (4) durante a varredura catódica e pela equação (5) durante a varredura anódica.



De acordo com a literatura (GAO et al., 1991) o Co²⁺ em filmes modificados não sofrem oxidação e a formação de Co³⁺ em compostos polinucleares com ânions de cianoferratos é muito improvável devido a sua instabilidade. Portanto o processo que define o processo redox no eletrodo modificado com o filme de CoPCNF é descrito pela Equação 6.



A Figura 14 ilustra os voltamogramas do filme de CoPCNF em solução de $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. As Figuras 14-C e 14-B representam os filmes formados após eletrodeposição de cobalto com uma varredura e duas varreduras.

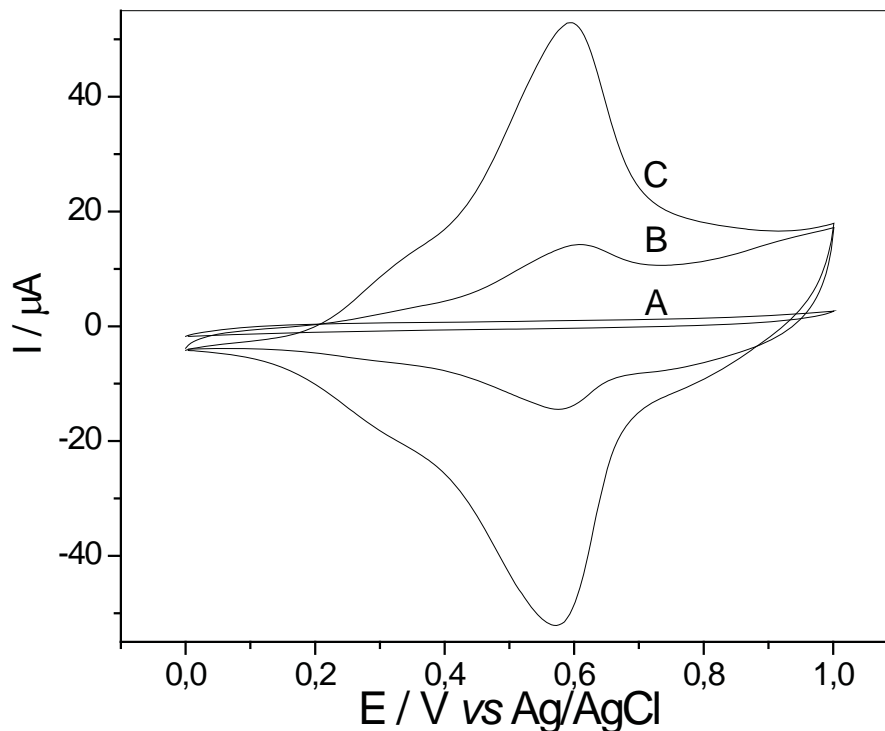


Figura 14 – Voltamogramas cíclicos de CoPCNF em carbono vítreo em solução de $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$: A – eletrodo de CV sem o filme; B – duas varreduras e C – uma varredura durante o processo de eletrodeposição por voltametria linear no intervalo de potencial de $-0,6$ a $-1,15 \text{ V}$.

A Figura 14 mostra a relação do número de varreduras durante o processo de eletrodeposição do cobalto com os filmes formados de CoPCNF. Observou-se que com uma varredura houve uma melhor formação do filme, de acordo com os parâmetros eletroquímicos. A relação $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$ foi de uma unidade para o filme de CoPCNF formado a partir da eletrodeposição de cobalto com uma varredura (Figura 14-C) e de 0,9 para o filme formado a partir de duas varreduras (Figura 14-B). A ΔE_p para ambos foi em torno de 30 mV e o E^0 foi de 584 mV e 590 mV para o filme de CoPCNF da Figura 14-C e 14-B, respectivamente.

Como os dois filmes formados nas condições da Figura 14 apresentaram características eletroquímicas semelhantes, optou-se pelas condições experimentais da Figura 14-C, sendo que a escolha se deve ao fato deste filme ter apresentado uma maior corrente de pico anódico e catódico.

A Figura 15 mostra os filmes de CoPCNF formados durante o estudo em solução de KNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$, em diferentes processos de eletrodeposição do cobalto.

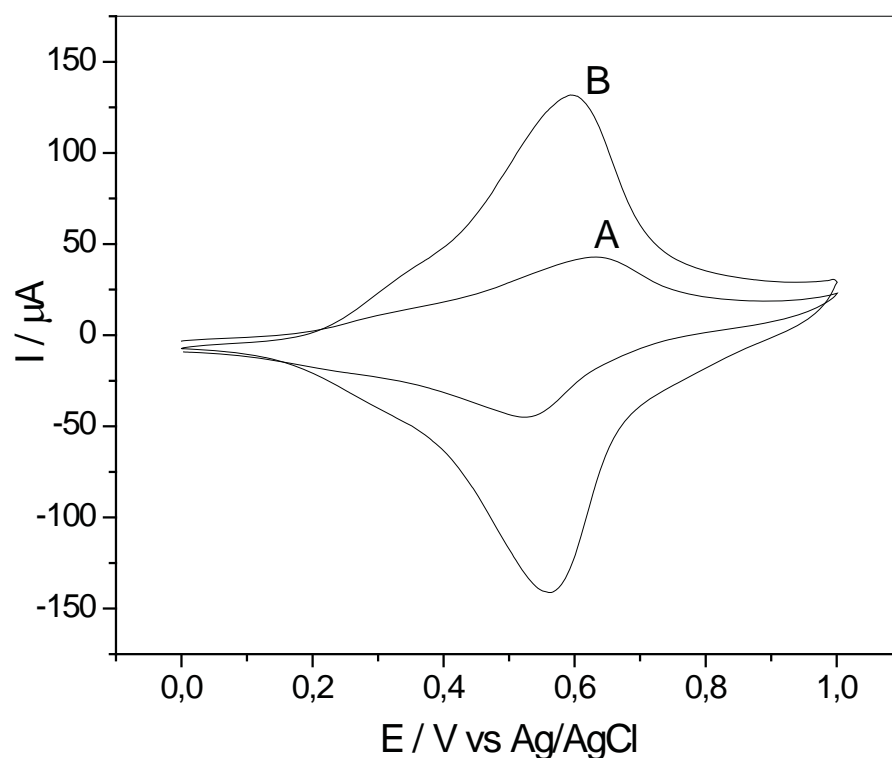


Figura 15 – Voltamogramas cíclicos do filme de CoPCNF em solução de KNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). Filme formado a partir da eletrodeposição de cobalto por: A – Eletrólise a potencial controlado ($-1,15 \text{ V}$), 100 s e $[\text{Co}] = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; B – Voltametria de varredura linear, intervalo de $-0,6$ a $-1,15 \text{ V}$ ($\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$), em solução de $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de H_3BO_3 , $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 , $0,356 \text{ mol L}^{-1}$ de Co^{+2} e $\text{pH } 3,50$.

A relação I_{pa}/I_{pc} foi de 1,03 para o filme da Figura 15-A e de 0,94 para o filme da Figura 15-B e ΔE_p de 106 mV e 38 mV, respectivamente e o E^0 foi próximo de 578 mV para ambos filmes. Portanto, independentemente do processo de formação os dois filmes de CoPCNF/CV apresentados aqui neste estudo apresentaram características eletroquímicas semelhantes, entretanto os filmes formados a partir da eletrodeposição de cobalto por voltametria de varredura linear foram utilizados para a continuidade dos estudos.

4.1.2 NiPCNF/CV

Inicialmente foi realizado o estudo de eletrodeposição com potencial controlado entre -0,8 e -1,6 V em solução tampão acetato pH 5,0 com $5,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de NiCl₂, com tempo de eletrodeposição de 60 s. A Figura 16 mostra os voltamogramas de redissolução anódica por voltametria de varredura linear do níquel eletrodepositado em CV (Ni/CV) na mesma solução da etapa de eletrodeposição do níquel.

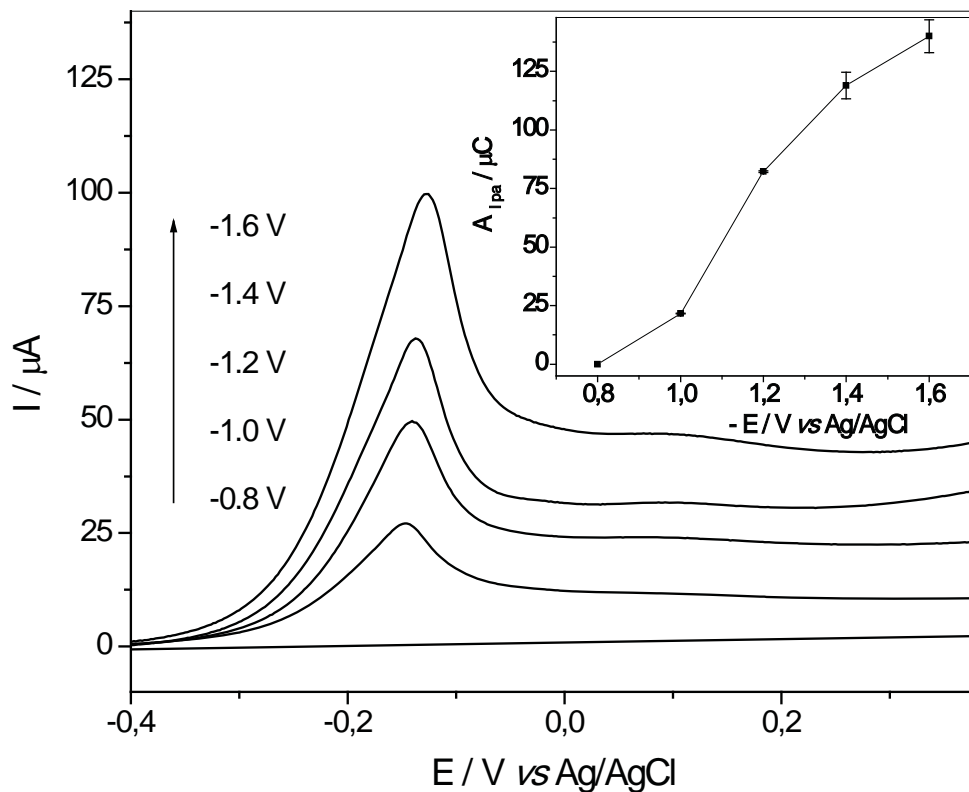


Figura 16 – Estudo de potencial de eletrodeposição de $5,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de níquel em eletrodo de carbono vítreo em solução tampão de acetato (pH 5,0), com tempo de acúmulo de 60 s e $\nu = 50$ mV s⁻¹. Inserção: Relação da A_{ipa} em função do potencial aplicado na eletrodeposição de níquel em eletrodo de CV.

Observou na Figura 16 que não houve eletrodeposição de níquel em potencial constante aplicado de -0,8 V. A eletrodeposição do metal foi possível a partir da aplicação de -1,0 V e observou uma maior eletrodeposição com a diminuição do potencial, o que foi confirmado pela maior corrente de pico anódico (I_{pa}). Conforme ilustra a Figura 16 o E_{pa} foi

de -140 mV para o potencial de deposição de -1,2 V e está relacionado com o processo de oxidação do níquel depositado, representado pela Equação 7.



A relação do potencial de eletrodeposição em função da área do pico de corrente anódica (A_{Ipa}) apresentou uma taxa de eletrodeposição mais acentuada entre -1,0 e -1,4 V, conforme o gráfico inserido na Figura 16. Durante os experimentos verificou-se que a partir do potencial de -1,4 V houve evolução de hidrogênio diminuindo assim a taxa de formação do Ni/CV, sendo o potencial de -1,2 V escolhido como o mais adequado para a deposição do níquel.

O tempo de acúmulo é um parâmetro importante para a deposição de metais, estando este relacionado com a quantidade de metal depositado no eletrodo num determinado potencial. O estudo de tempo de acúmulo foi realizado em solução tampão acetato (pH 5) com $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de NiCl_2 e potencial de -1,2 V. A Figura 17 ilustra os voltamogramas de redissolução anódicos por voltametria de varredura linear de Ni/CV.

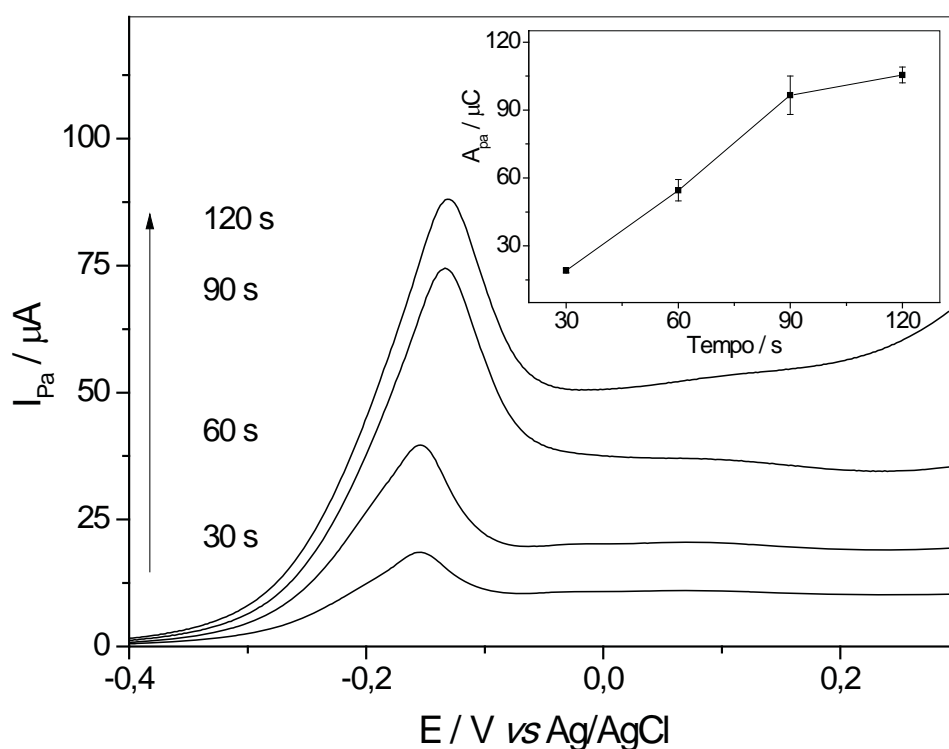


Figura 17 – Estudo do tempo deposição de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de níquel em eletrodo de carbono vítreo em solução tampão de acetato (pH 5,0), com potencial de acúmulo de -1,2 V e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Inserção: Relação da A_{Ipa} versus tempo de acúmulo, para a formação do Ni/CV.

A deposição em relação ao tempo foi proporcional entre os tempos de 30 e 90 s. A relação da A_{Ipa} versus tempo de acúmulo neste intervalo apresentou um comportamento linear, com coeficiente de correlação linear (r) de 0,999 e está ilustrado no gráfico inserido na Figura 17.

A influência da quantidade de níquel depositada no CV pelos diferentes tempos de acúmulo foi estudada na formação do filme NiPCNF/CV. A etapa de derivatização do Ni/CV foi realizada em solução de $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 , 50 mmol L^{-1} de NaPCNF (pH 2,0) e o tempo de repouso do Ni/CV na solução foi de 30 min. A Figura 18 mostra os voltamogramas cíclicos dos filmes NiPCNF/CV formados com tempos de acúmulo de 30, 60 e 90 s para o Ni em potencial de -1,2 V. O NiPCNF/CV formado em 30 min (Figura 18-B) apresentou um par de picos com $E^{0'}$ de 538 mV e ΔE_p de 93 mV característico ao processo redox do filme em solução de KNO_3 (POURNAGHI-AZAR; RAZMI-NERBIN, 2000a, 2000b).

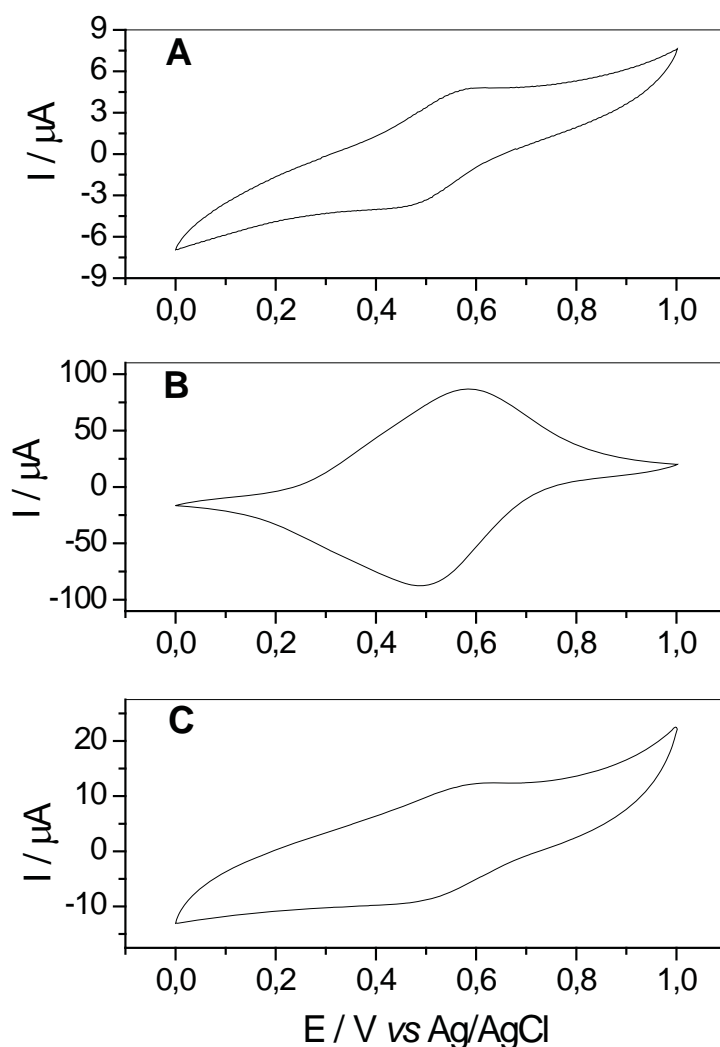


Figura 18 – Voltamogramas do NiPCNF/CV em solução em solução de 0,5 mol L⁻¹ de KNO₃ com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹. Tempos de acúmulo de Ni: A – 30 s; B – 60 s; C – 90 s.

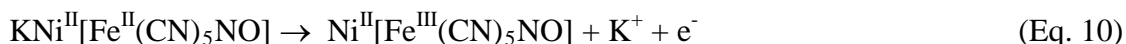
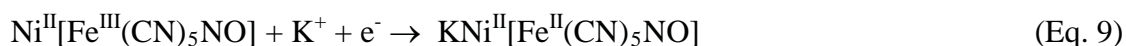
De acordo com a Figura 18 no tempo de 60 s o filme de NiPCNF/CV formado apresentou uma melhor resolução voltamétrica com a relação I_{pa}/I_{pc} próxima da unidade. A quantidade de níquel depositada em 30 e 90 s não foi adequada para a formação dos filmes de NiPCNF/CV nas condições experimentais do estudo. Durante os experimentos observou-se o aparecimento de uma pequena quantidade de precipitado na superfície do eletrodo de CV quando se utilizou o tempo de 90 s para deposição do níquel, fato este que não ocorreu nos tempos de 30 e 60 s.

Considerando a relação A_{Ipa} versus tempo de acúmulo do níquel e a influência deste na etapa de derivatização do Ni/CV o tempo de 60 s foi adotado como o mais favorável para as etapas subseqüentes.

O processo de formação do NiPCNF/CV durante o processo de deposição de níquel em CV está representado pela Equação 7 e o processo de derivatização representado pela Equação 8.



A presença do K na estrutura do complexo está relacionada com a tendência de estabilização termodinâmica do filme pelo cátion devido ao tamanho do raio hidratado e a habilidade de incorporação do K na estrutura cristalina durante o processo de redução (POURNAGHI-AZAR; RAZMI-NERBIN, 2000a) descrito pela Equação 9. O processo relacionado ao processo de redução e oxidação do NiPCNF/CV pode ser descrito pelas Equações 9 e 10.



A influência do tempo de repouso do Ni/CV na solução de derivatização e formação do filme de NiPCNF/CV está relacionado com a espessura do filme formado e o comportamento voltamétrico. A Figura 19 mostra este estudo empregado para a formação do Ni/CV um potencial de deposição de -1,2 V, tempo de acúmulo de 60 s em solução tampão acetato (pH 5) e concentração de NiCl₂ de 5,0 x 10⁻³ mol L⁻¹. A etapa de derivatização do

Ni/CV foi realizada em solução de $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 , 50 mmol L^{-1} de NaPCNF (pH 2,0) com tempos de repouso do Ni/CV de 5, 10, 20, 30 e 40 min.

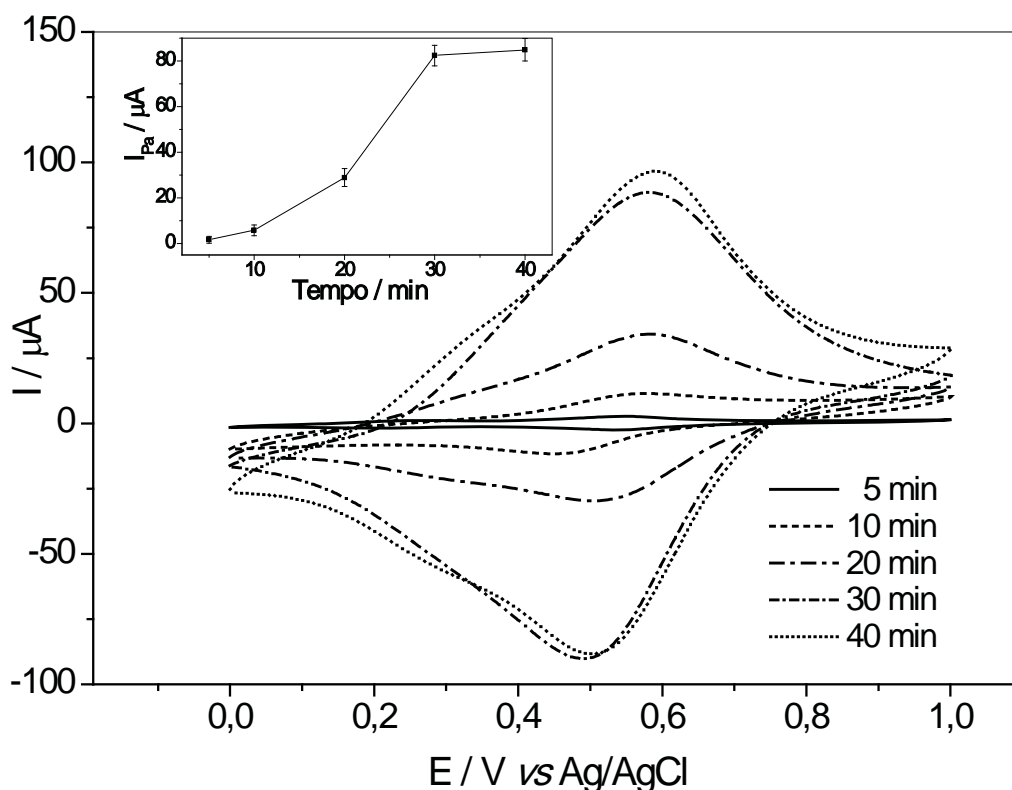


Figura 19 – Influência dos diferentes tempos de repouso do Ni/CV na solução de derivatização e formação do filme de NiPCNF/CV. Voltamogramas em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} . Inserção: Relação de I_{pa} versus tempo de repouso do Ni/CV na solução de derivatização.

O gráfico inserido na Figura 19 mostra que houve crescimento de I_{pa} do filme de NiPCNF/CV entre 5 e 30 min de repouso do Ni/CV na etapa de derivatização. Em 40 min o filme de NiPCNF/CV apresentou uma I_{pa} apenas 2,7% maior que a corrente observada em 30 min. Este fato ocorreu porque os sítios reativos de níquel reagiram em quase sua totalidade em 30 min, portanto tempos maiores que este se tornam desnecessários para a formação do filme.

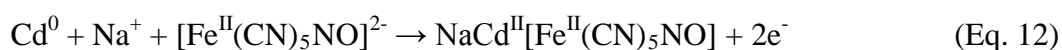
4.1.3 CdPCNF/CV

Na literatura são encontrados dois métodos para a formação do CdPCNF em eletrodo de CV (CdPCNF/CV). O primeiro método (M1) é o mais comumente usado para os MePCNF/CV e composto por duas etapas (RAZMI; REIDARI, 2005):

M1-Etapa 1 - Deposição do Cd em eletrodo de CV (Cd/CV): o Cd^{2+} através de um potencial catódico é depositado na forma de Cd^0 na superfície do CV (Equação 11).



M1-Etapa 2 – Derivatização do Cd/CV com PCNF: no caso do CdPCNF o eletrodo de Cd/CV é colocado em contato com uma solução contendo $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de PCNF e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e deixado em repouso entre 3 e 5 h, onde há a formação do $\text{NaCd}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}]$ (Equação 12). Após isto, para que haja o rearranjo e estabilização da estrutura do filme, há necessidade de realizar varreduras sucessivas do $\text{NaCd}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}]$ na presença da solução de repouso, onde há a substituição do Na^+ por K^+ , formando assim o $\text{KCd}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}]$ (Equação 13), descrito aqui como CdPCNF.



Sendo que o processo redox observado durante os voltamogramas cíclicos do CdPCNF é ilustrado pela Equação 14:



O segundo método (M2) utilizado para a formação do filme de CdPCNF é o qual são adicionados em uma mesma solução Cd e PCNF e através de varreduras sucessivas em um intervalo de potencial se forma o filme (RAZMI; HARASI, 2008a e 2008b). O complexo CdPCNF é depositado na superfície do eletrodo através das varreduras sucessivas, onde a cada ciclo um quantidade maior de CdPCNF é depositada, sendo assim a espessura facilmente controlada pelo número de varreduras.

M2: Processo de formação. Os cátions de Cd^{2+} não podem sofrer redução durante o procedimento, sendo assim o intervalo de potencial comumente utilizado, de -0,2 a 1,0 V (Figura 20), onde o $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ é reduzido para $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ durante as varreduras catódicas (Equação 4). A espécie $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ apresenta afinidade para reagir com os cátions Cd^{2+} , formando assim o CdPCNF (Equação 15). O processo redox do CdPCNF é o mesmo apresentado para o M1 na Equação 14.

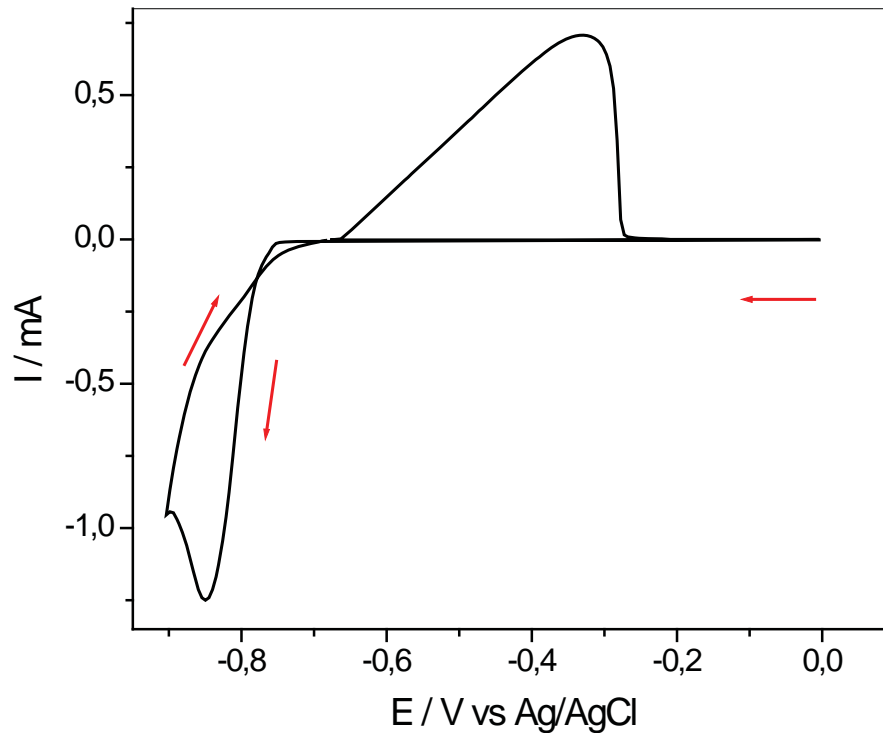
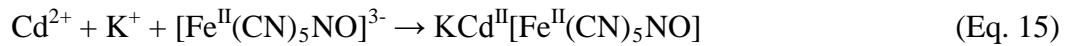


Figura 20 – Voltamograma cíclico do eletrodo de CV em solução contendo $3,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de CdCl_2 e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

No voltamograma da Figura 20 foi observado um pico catódico em $-0,85 \text{ V}$ e um pico anódico em $-0,33 \text{ V}$, correspondente à redução do Cd durante a varredura catódica e oxidação do depósito de Cd durante a varredura anódica. Nas condições experimentais, o voltamograma cíclico mostra que em torno de $-0,65 \text{ V}$, na varredura anódica, se inicia o processo de oxidação do Cd depositado, sendo assim para a continuidade dos experimentos o intervalo de potencial escolhido para a deposição do Cd foi de $-0,65 \text{ V}$ a $-0,90 \text{ V}$ com $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$, em condições estacionárias de eletrodo e solução.

A Figura 21 ilustra 25 varreduras sucessivas no intervalo de potencial escolhido. Como o Cd não sofre oxidação entre $-0,65$ e $-0,90 \text{ V}$ a cada varredura a quantidade de Cd depositada na superfície do eletrodo aumenta.

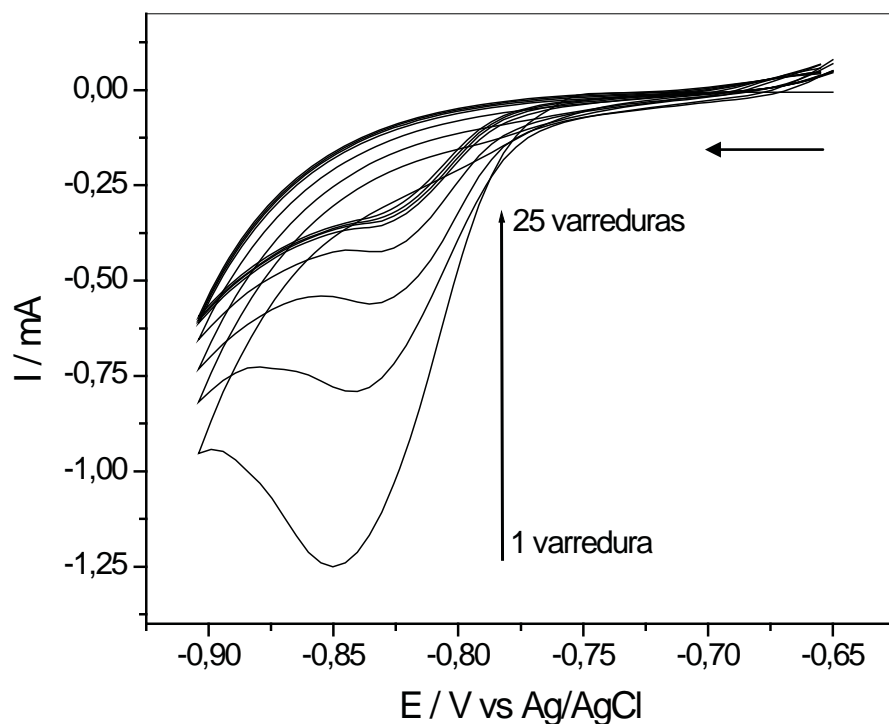


Figura 21 – Voltamogramas cíclicos do processo de deposição do Cd em uma solução contendo $3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de CdCl_2 e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

A deposição do Cd foi realizada conforme a Figura 21, então o eletrodo de Cd/CV foi deixado em repouso durante 4 h em uma solução de derivatização contendo $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de PCNF e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 para a formação do NaCdPCNF. Após este período, foram realizadas 20 varreduras sucessivas com ν de 50 mV s^{-1} , deste eletrodo modificado, nesta solução de derivatização, conforme Figura 22.

Durante o processo de estabilização da estrutura do CdPCNF/CV (Figura 22), observou-se o crescimento de corrente de I_{pa} em E_{pa} em torno de 545 mV, sendo que esta alcançou um valor estável após 15 varreduras sucessivas e o aparecimento de um par redox com $E^{0'}$ de 500 mV com $\Delta E_p = 90 \text{ mV}$. Este processo é característico da formação do $\text{KCd}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}]$ e do desaparecimento do $\text{NaCd}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}]$, conforme explicado no M1 (RAZMI; REIDARI, 2005).

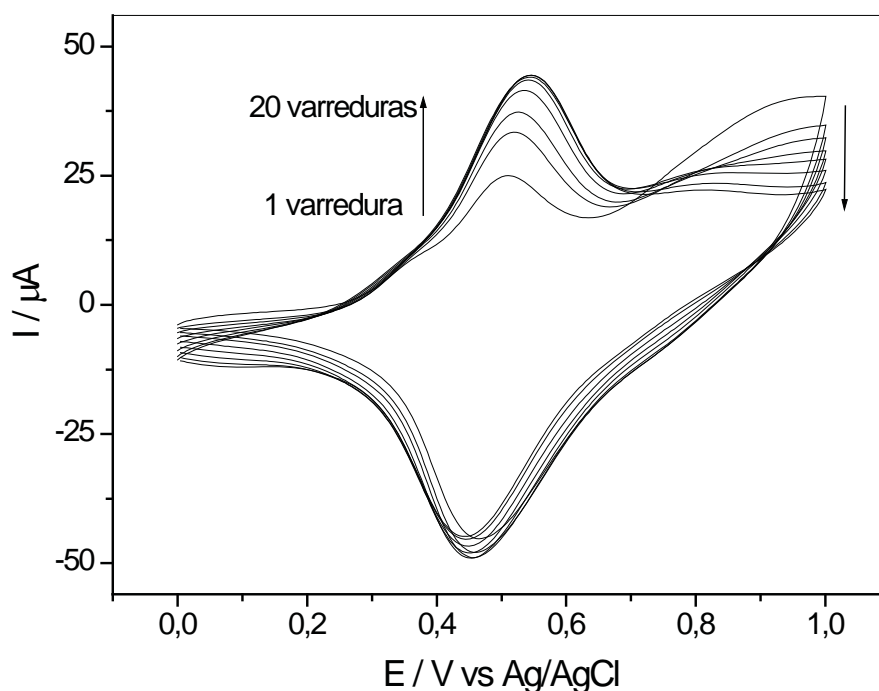


Figura 22 – Voltamogramas cíclicos do CdPCNF/CV após 4 h em solução de $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de PCNF e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 ($\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$).

Duas variáveis importantes para a formação do CdPCNF/CV através do M1 são o número de varreduras para a deposição do Cd e o tempo do Cd/CV em repouso na solução de derivatização. Portanto estas duas variáveis foram estudadas e estão representadas pelas Figuras 23 e 24.

A Figura 23 representa os voltamogramas do CdPCNF/CV em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 , sendo que as deposições de Cd foram realizadas a partir de 5, 15, 25 varreduras sucessivas no intervalo de $-0,65$ e $0,90 \text{ V}$, o Cd/CV foi deixado por 4 h de repouso na solução de derivatização e a estabilização das estruturas dos CdPCNF/CV foram realizadas por 20 varreduras sucessivas. De acordo com a Figura 23, pode-se comprovar que a quantidade de Cd depositada influencia diretamente na intensidade das correntes anódicas e catódicas dos filmes, conforme descrito na Tabela 6.

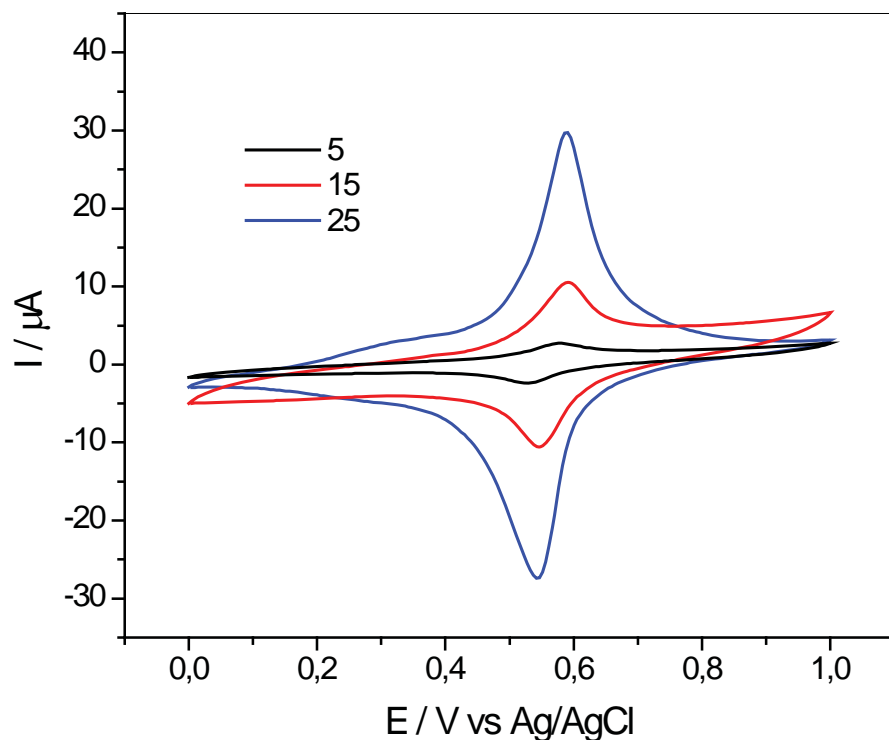


Figura 23 – Voltamogramas cíclicos do CdPCNF/CV em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 formados a partir de diferentes quantidades de varreduras sucessivas para a deposição de Cd ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

Tabela 6 – Parâmetros eletroquímicos para os filmes de CdPCNF/CV formados a partir de diferentes varreduras sucessivas, durante deposição de Cd.

N. ^o Varreduras deposição de Cd	I_{pa} (μA)	I_{pa}/I_{pc}	$E^{0'}$ (mV)	ΔE_p (mV)
5	1,54	0,74	540	44
15	7,38	0,80	569	43
25	26,7	1,05	566	48

De acordo com a Tabela 6 observou-se que os parâmetros que foram mais influenciados pelo número de varreduras durante a deposição do Cd foram a I_{pa} e a relação I_{pa}/I_{pc} , sendo que com 25 varreduras o filme de CdPCNF/CV apresentou esta relação próxima da unidade e $E^{0'}$ de 566 mV estando assim em conformidade com o valor descrito na literatura (RAZMI; REIDARI, 2005).

A Figura 24 mostra os voltamogramas cíclicos dos CdPCNF/CV formados a partir de 25 varreduras para a deposição de Cd e em diferentes tempos de repouso (2 a 6 h) na solução de derivatização e subseqüentes 20 varreduras em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 com ν de 50 mV s^{-1} .

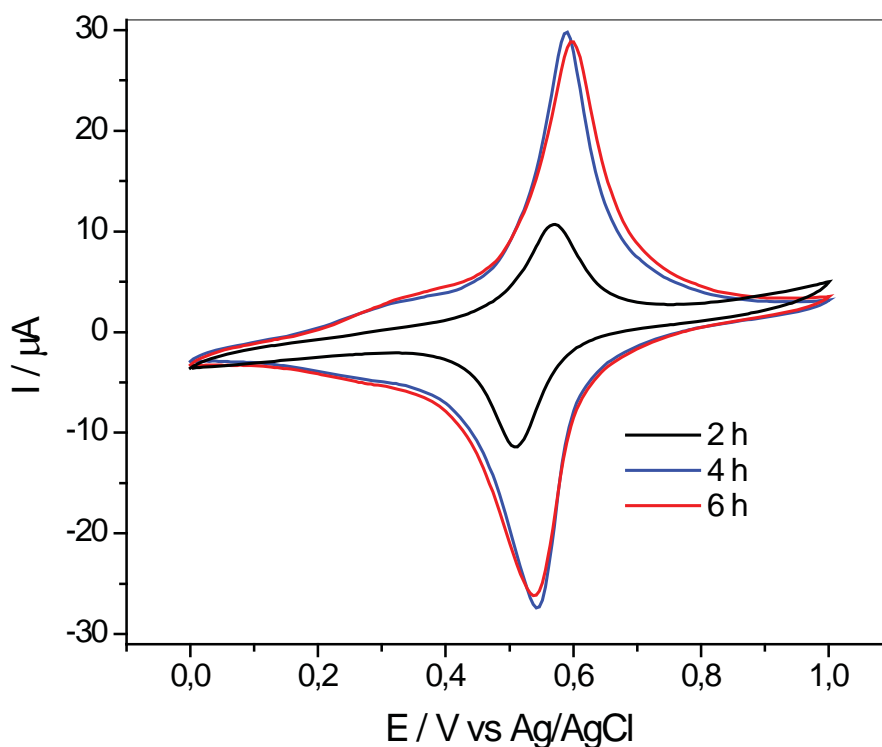


Figura 24 – Voltamogramas cíclicos do CdPCNF/CV em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 formados a partir de diferentes tempos de repouso durante a derivatização do Cd/CV ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

O tempo de 4 h de repouso foi escolhido como o mais adequado, pois apresentou característica voltamétrica e experimentais melhores em relação aos outros dois tempos de derivatização estudados, apresentando relação $I_{pa}/I_{pc} = 1,05$, $\Delta E_p = 48 \text{ mV}$ e $I_{pa} = 26,7 \mu\text{A}$. Com 2 h de repouso a relação I_{pa}/I_{pc} foi de 0,85, com $\Delta E_p = 63 \text{ mV}$ e $I_{pa} = 9,0 \mu\text{A}$. Apesar do tempo de 6 h ($I_{pa}/I_{pc} = 1,04$, $\Delta E_p = 63 \text{ mV}$ e $I_{pa} = 24,9 \mu\text{A}$) apresentar parâmetros próximos do tempo de 4 h, o ganho de 2 h no tempo de preparo de um eletrodo modificado é muito significativo.

O CdPCNF/CV também foi formado pelo M2, a partir de uma solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 (pH 2 – 3) contendo CdCl_2 e PCNF, por varreduras sucessivas no intervalo de potencial de -0,2 a 1,0 V com ν de 100 mV s^{-1} , o processo de formação está ilustrado na Figura 25. Observou-se que durante o processo de formação do filme há um crescimento nas

correntes anódicas e catódicas em E^0 próximo de 600 mV, sendo característico da formação do CdPCNF.

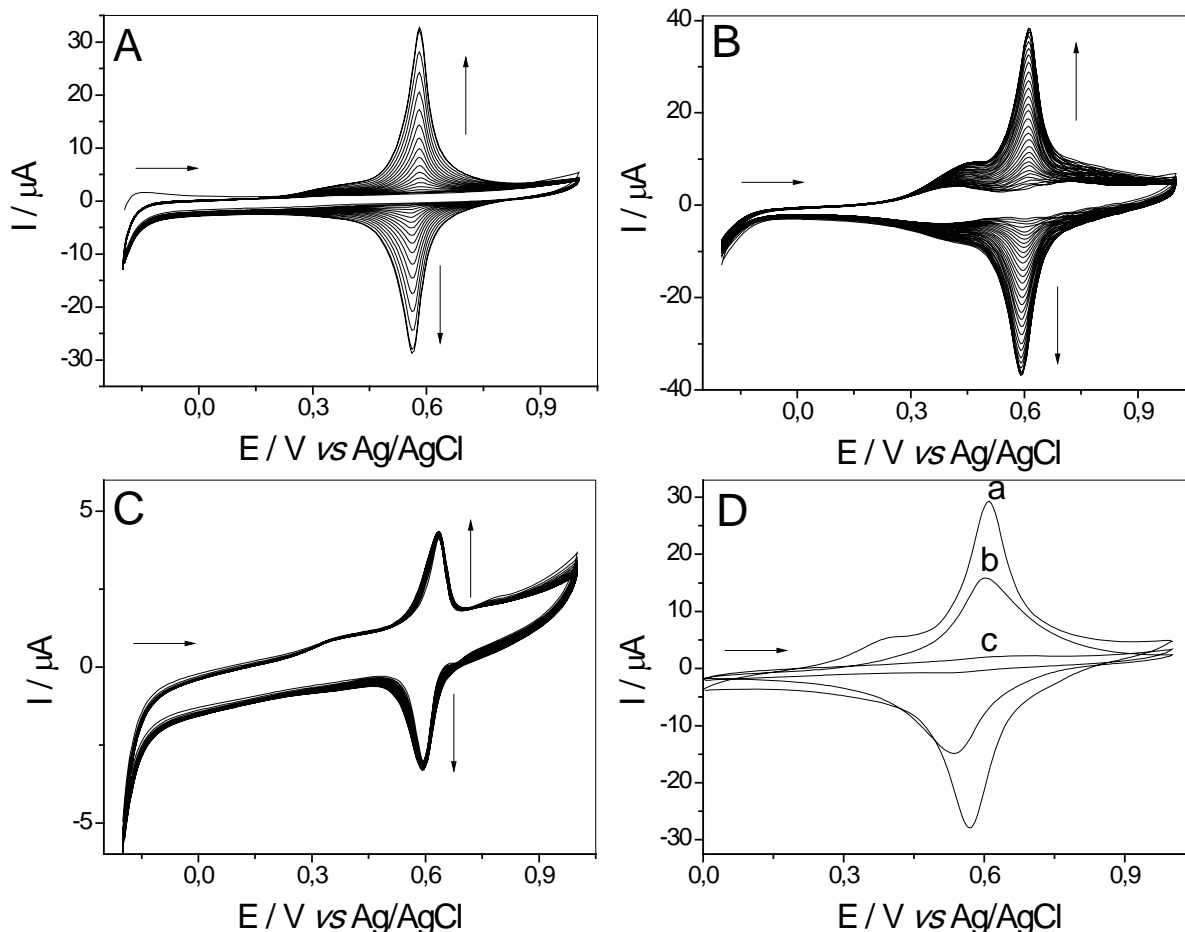


Figura 25 – Voltamogramas cíclicos da formação do CdPCNF com 150 varreduras sucessivas em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$) com: A – $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de CdCl_2 e $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de PCNF; B – $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de CdCl_2 e $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de PCNF e C – $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de CdCl_2 e $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de PCNF. D – Voltamogramas cíclicos dos CdPCNF/CV em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$) formados a partir de A(a), B(b) e C(c).

De acordo com a Figura 25 pode-se comprovar que a formação do filme foi dependente à quantidade de Cd e PCNF em solução, conforme descrito na Tabela 7. Observou-se que com o aumento da concentração de Cd e a diminuição da concentração do PCNF houve um aumento na ΔE_p e um decréscimo na relação I_{pa}/I_{pc} .

Tabela 7 – Parâmetros eletroquímicos para os filmes de CdPCNF/CV formados a partir de diferentes concentrações de reagentes em solução de 0,5 mol L⁻¹ de KNO₃.

[CdCl ₂] mol L ⁻¹	[NaPCNF] mol L ⁻¹	I _{pa} μA	I _{pa} /I _{pc}	E ^{0'} mV	ΔE _p mV
1x10 ⁻³	1x10 ⁻²	25,6	0,96	593	34
5x10 ⁻³	5x10 ⁻³	13,8	0,89	570	69
1x10 ⁻²	1x10 ⁻³	0,6	0,87	606	127

Os CdPCNF/CV do M1 e M2 apresentaram características similares, sendo que se compararmos os filmes formados a partir de 25 varreduras durante a deposição de Cd (tempo de repouso de 4 h) (M1) e o CdPCNF da Figura 25-D(a) (M2), observou que as relações I_{pa}/I_{pc} e ΔE_p foram semelhantes, sendo que houve uma variação no E^{0'} de 27 mV que deve ser atribuído à diferença no processo de formação dos filmes. Para a continuidade dos estudos o M2 foi adotado para formação dos filmes de CdPCNF, pois apresentaram um tempo de preparo menor e maior facilidade de controlar a quantidade de CdPCNF formada no CV porque esta depende do número de varreduras durante o processo de formação.

4.2 Influência da Velocidade de Varredura

A Figura 26-A mostra os voltamogramas cíclicos do CoPCNF/CV em diferentes velocidades de varreduras entre 0 e 1 V versus Ag/AgCl em solução de $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 . Os voltamogramas exibem um par de picos com E^0 e ΔE_p de 583 mV e 29 mV, respectivamente, para velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . A Tabela 8 ilustra os parâmetros eletroquímicos para a influência da velocidade de varredura no filme de CoPCNF em solução de $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 .

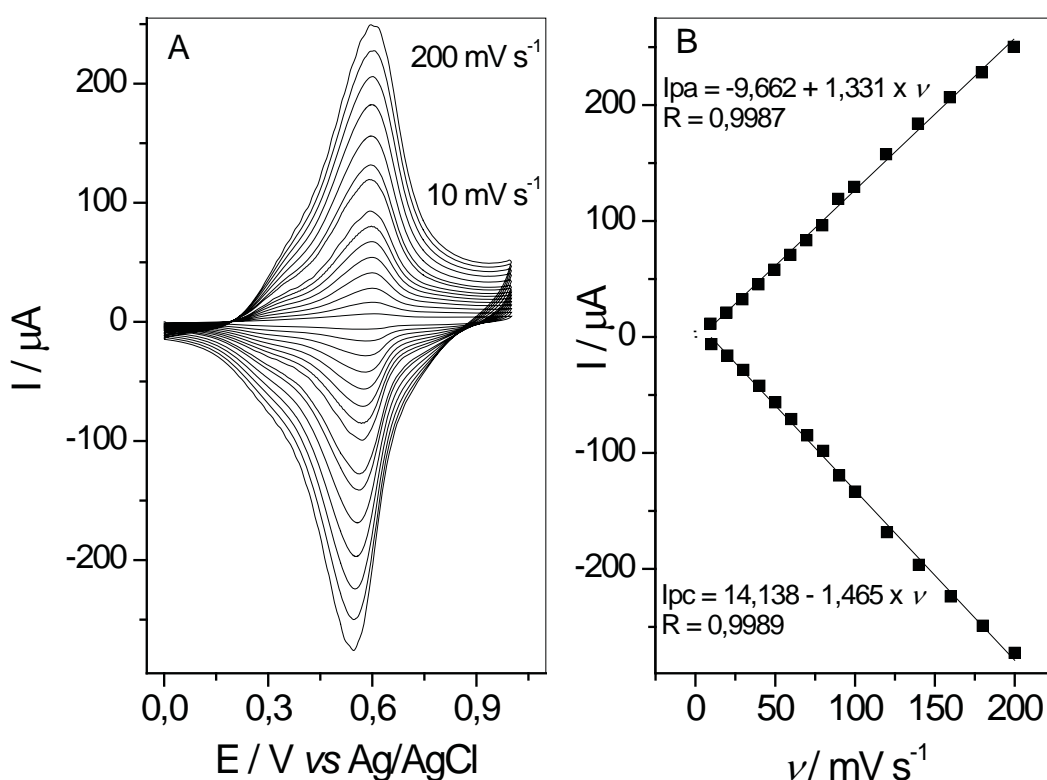


Figura 26 – A – Voltamogramas cíclicos do filme de CoPCNF/CV em solução de $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 a diferentes velocidades de varredura. B – Corrente de pico em função da velocidade de varredura.

A Figura 26-B mostra que as correntes de picos foram proporcionais à velocidade de varredura em relação ao intervalo de 10 a 200 mV s^{-1} , as equações e os coeficientes de correlação lineares (r) estão inseridos na Figura 26-B. De acordo com a literatura (BARD; FAULKNER, 2001) esta relação linear indica um processo eletródico controlado por adsorção.

De acordo com a Tabela 8 observou-se que no intervalo de 10 a 200 mV s^{-1} todos os voltamogramas apresentaram relação I_{pa}/I_{pc} próxima da unidade, o $E^{0'}$ diminuiu de 585 mV para 573 mV com o aumento da velocidade e o ΔE_p variou entre 29 e 38 mV entre 10 e 100 mV s^{-1} , acima de 100 mV s^{-1} o ΔE_p foi mais acentuado entre os valores de 43 a 61 mV.

Tabela 8 – Parâmetros eletroquímicos para a influência na velocidade de varredura no filme CoPCNF em solução de 0,50 mol L^{-1} de KNO_3 .

$\nu / \text{mV s}^{-1}$	$E^{0'} / \text{mV}$	$\Delta E_p / \text{mV}$	I_{pa}/I_{pc}
10	585	36	1,10
20	584	33	1,03
30	584	33	0,99
40	583	29	0,98
50	583	29	0,96
60	583	29	0,95
70	582	30	0,94
80	581	27	0,95
90	577	36	0,97
100	578	38	0,94
120	576	43	0,92
140	575	48	0,93
160	574	52	0,92
180	574	55	0,91
200	573	61	0,92

A Figura 27-A mostra os voltamogramas cíclicos do NiPCNF/CV em diferentes velocidades de varreduras entre 0 e 1 V versus Ag/AgCl em solução de 0,50 mol L^{-1} de KNO_3 . Os voltamogramas exibem um par de picos com $E^{0'}$ e ΔE_p de 537 mV e 66 mV, respectivamente, para velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

A Figura 27-B mostra que as correntes de picos foram proporcionais à raiz quadrada da velocidade de varredura em relação ao intervalo de 10 a 300 mV s^{-1} , as equações e os coeficientes de correlação lineares (r) estão inseridos na Figura 27-B. De acordo com a literatura (BARD; FAULKNER, 2001) esta relação linear indica um processo eletródico controlado por difusão.

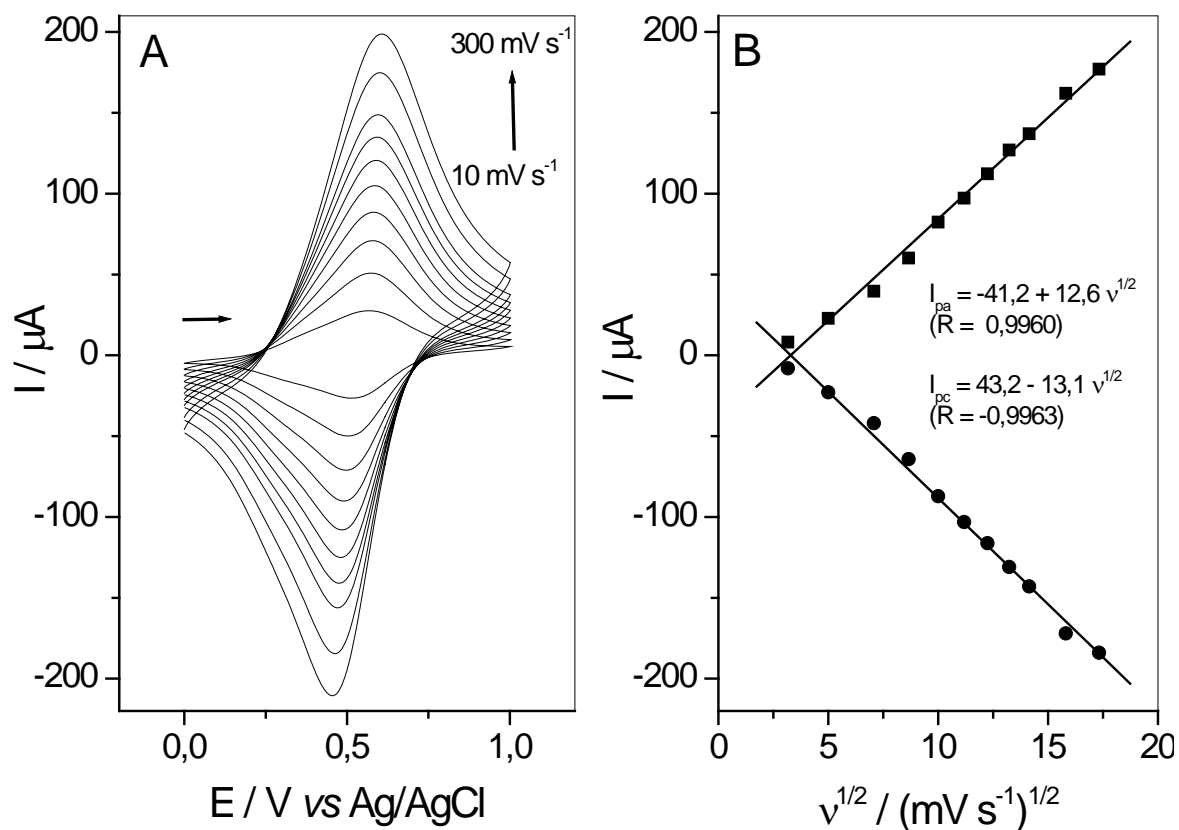


Figura 27 – A – Voltamogramas cíclicos do filme de NiPCNF/CV em solução de $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 a diferentes velocidades de varredura. B – Corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura.

A Tabela 9 ilustra os parâmetros eletroquímicos para a influência da velocidade de varredura no filme de NiPCNF em solução de $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 . De acordo com a Tabela 9 observou-se que no intervalo de 10 a 300 mV s^{-1} todos voltamogramas apresentaram relação I_{pa}/I_{pc} próxima da unidade, o $E^{0'}$ diminuiu de 550 mV para 532 mV com o aumento da velocidade e o ΔE_p variou entre 39 e 145 mV no intervalo de velocidade de varredura estudado (10 a 300 mV s^{-1}).

Tabela 9 – Parâmetros eletroquímicos para a influência na velocidade de varredura no filme NiPCNF em solução de 0,50 mol L⁻¹ de KNO₃.

$\nu / \text{mV s}^{-1}$	$E^{0'} / \text{mV}$	$\Delta E_p / \text{mV}$	I_{pa}/I_{pc}
10	550	39	1,01
25	542	54	0,96
50	537	66	0,95
75	537	80	0,94
100	539	93	0,94
125	537	97	0,94
150	537	113	0,96
175	534	114	0,97
200	534	125	0,96
250	533	137	0,94
300	532	145	0,96

A Figura 28-A mostra os voltamogramas cíclicos do CdPCNF/CV em diferentes velocidades de varreduras entre 0 e 1,0 V versus Ag/AgCl em solução de 0,50 mol L⁻¹ de KNO₃. Os voltamogramas exibem um par de picos com $E^{0'}$ e ΔE_p de 593 mV e 34 mV, respectivamente, para velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹.

A Figura 28-B mostra que as correntes de picos foram proporcionais à velocidade de varredura em relação ao intervalo de 10 a 250 mV s⁻¹, as equações e os coeficientes de correlação lineares (R) estão inseridos na Figura 28-B. De acordo com a literatura (BARD; FAULKNER, 2001) esta relação linear indica um processo eletródico controlado por adsorção. A Tabela 10 ilustra os parâmetros eletroquímicos para a influência da velocidade de varredura no filme de CdPCNF/CV em solução de 0,50 mol L⁻¹ de KNO₃.

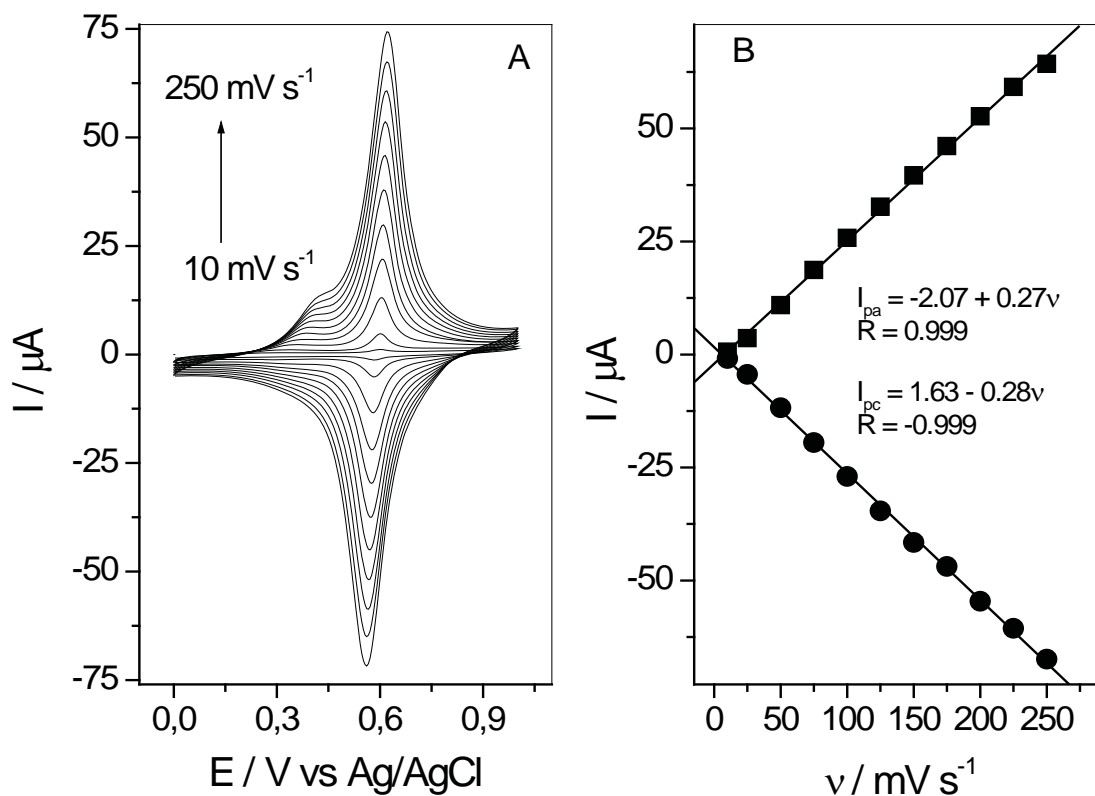


Figura 28 – A – Voltamogramas cíclicos do filme de CdPCNF/CV em solução de $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 a diferentes velocidades de varredura. B – Corrente de pico em função da velocidade de varredura.

Tabela 10 – Parâmetros eletroquímicos para a influência na velocidade de varredura no filme CdPCNF em solução de $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 .

$v / \text{mV s}^{-1}$	E^0 / mV	$\Delta E_p / \text{mV}$	I_{pa}/I_{pc}
10	593	15	0,67
25	591	20	0,82
50	593	24	0,93
75	591	29	0,96
100	593	34	0,96
125	591	39	0,95
150	593	44	0,95
175	591	49	0,98
200	593	54	0,97
225	591	59	0,97
250	591	59	0,96

De acordo com a Tabela 10 observou que no intervalo de 50 a 250 mV s^{-1} todos os voltamogramas apresentaram relação I_{pa}/I_{pc} próxima da unidade, para as velocidades de 10 e 25 mV s^{-1} a relação foi distante da unidade, o que indica uma melhor resposta do filme em velocidades maiores. Não houve uma variação significativa do $E^{0'}$ que oscilou entre 591 e 593 mV com a mudança da velocidade de varredura e o ΔE_p variou entre 15 e 59 mV no intervalo de velocidade estudado (10 a 250 mV s^{-1}).

4.3 Estudo de estabilidade

Os estudos de estabilidade do CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF foram realizados no intervalo de potencial de 0 a 1 V em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 (Figura 29), sendo que o estudo de estabilidade do CdPCNF/CV foi realizado em um eletrodo preparado 24 h antes dos experimentos. De acordo com a Figura 29 observou-se que a corrente de pico decaiu em torno de 5,7, 6,0 e 13,4% para o CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF, respectivamente, após 150 varreduras sucessivas com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

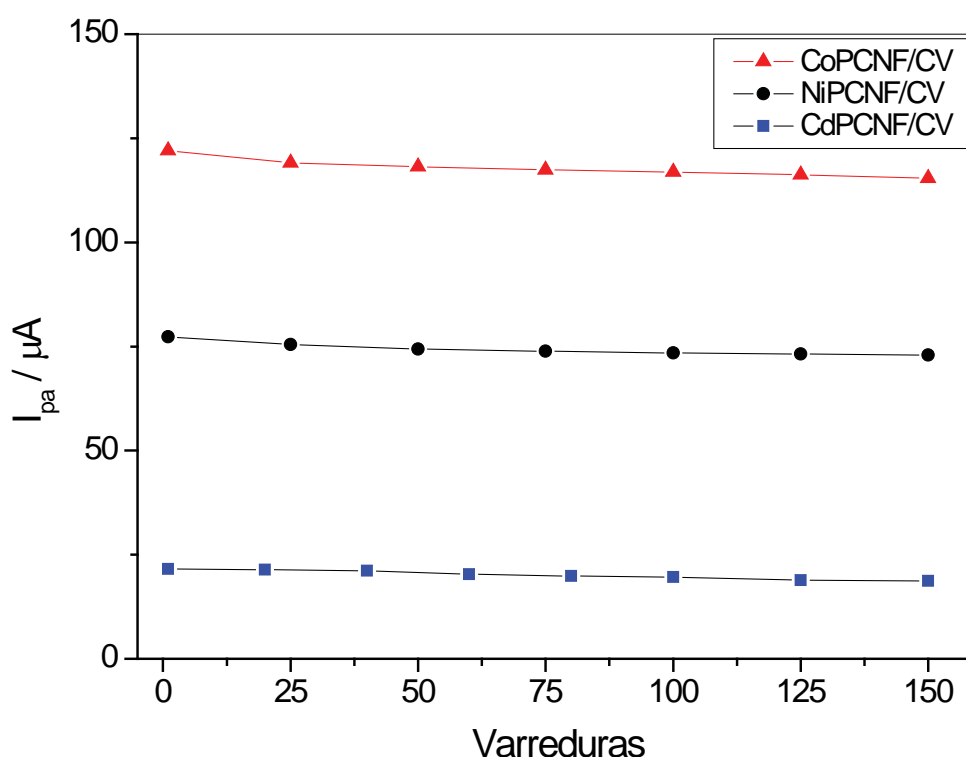


Figura 29 – Variação da corrente de pico anódico do CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV em função do número de varreduras sucessivas em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

A estabilidade do NiPCNF/CV também foi testada com o filme recém-preparado e após 24 h, sendo o eletrodo deixado em estoque na solução do eletrólito suporte, em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} , conforme ilustra a Figura 30.

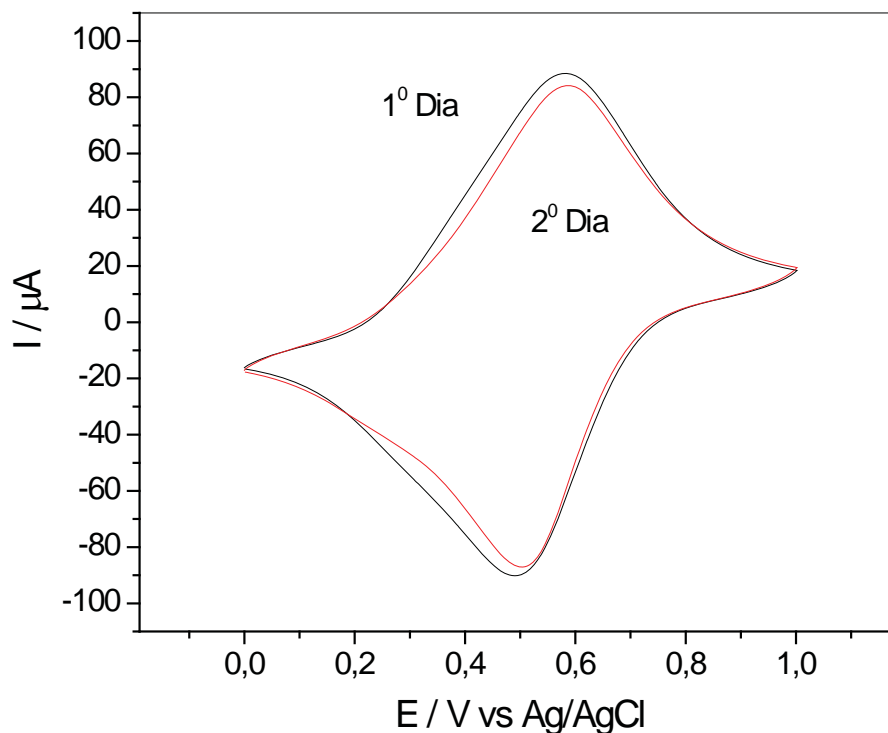


Figura 30 – Voltamogramas cíclicos do NiPCNF/CV recém preparado (– 1º dia) e após 24h (– 2º dia) em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

O filme de NiPCNF/CV mostrou-se estável tanto para varreduras sucessivas quanto para medidas após 24h de sua preparação. De acordo com a Figura 30 observou-se que a relação I_{pa}/I_{pc} manteve-se próxima da unidade, $E^{0'}$ aumentou de 493 mV para 545 mV e ΔE_p diminuiu de 93 mV para 81 mV, após 24h.

A estabilidade do CdPCNF/CV também foi testada com o filme recém-preparado, após 1 dia e 7 dias, sendo o eletrodo deixado em contato com ar, em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} , conforme ilustra a Figura 31.

O CdPCNF/CV recém preparado apresentou uma diminuição de 36,1% após 250 varreduras sucessivas e o $E^{0'}$ aumentou de 562 mV para 571 mV e a ΔE_p aumentou de 29 mV para 64 mV. O filme de CdPCNF/CV mostrou-se estável tanto para varreduras sucessivas quanto para medidas após 1 e 7 dias de sua preparação. Comparando o eletrodo recém preparado e após 24 h observou-se que a relação I_{pa}/I_{pc} permaneceu próxima da unidade, $E^{0'}$ aumentou de 562 mV para 565 mV e ΔE_p aumentou de 29 mV para 45 mV. Após uma semana em contato com ar comparando com o eletrodo recém preparado observou-se que a relação I_{pa}/I_{pc} permaneceu próxima da unidade, $E^{0'}$ aumentou de 562 mV para 544 mV e ΔE_p

aumentou de 29 mV para 50 mV. Portanto a estocagem em contato com ar aumenta significativamente a estabilidade do CdPCNF/CV.

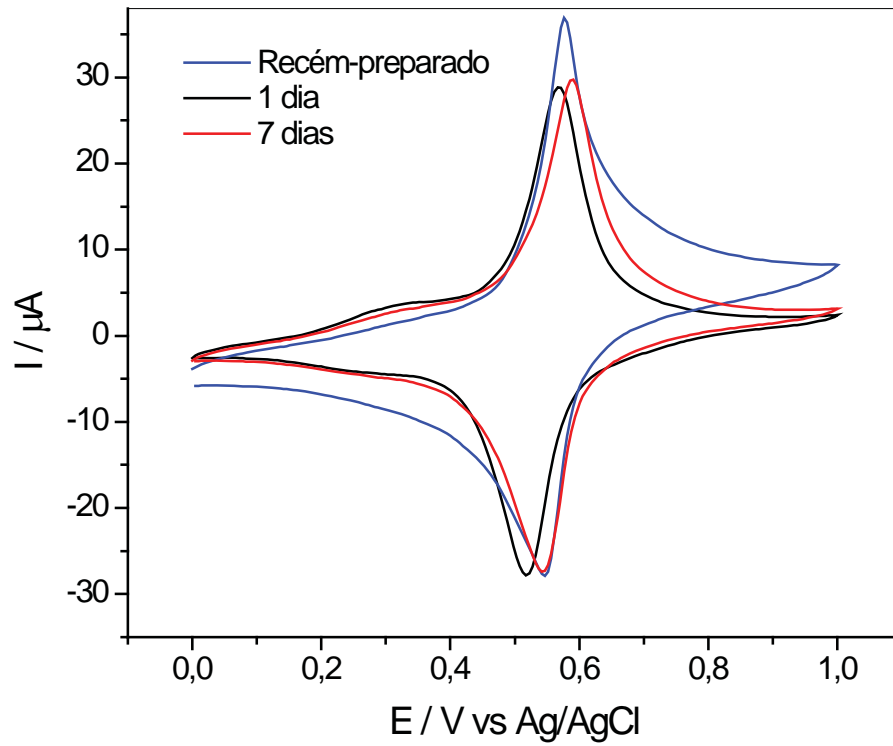


Figura 31 – Voltamogramas cíclicos do CdPCNF/CV recém preparado, após 1 e 7 dias em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

4.4 Influência do pH

Com o objetivo de determinar compostos sulfurados e considerando as características dos filmes de PCNF descritos na literatura, a solução tampão fosfato foi considerada como uma alternativa para a determinação dos compostos sulfurados, uma vez que a faixa desta solução tampão abrange efetivamente uma faixa de pH entre 5,8 e 7,8. Inicialmente foi realizado um estudo comparativo do filme de CoPCNF em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e solução tampão fosfato pH 7,0 (Figura 32).

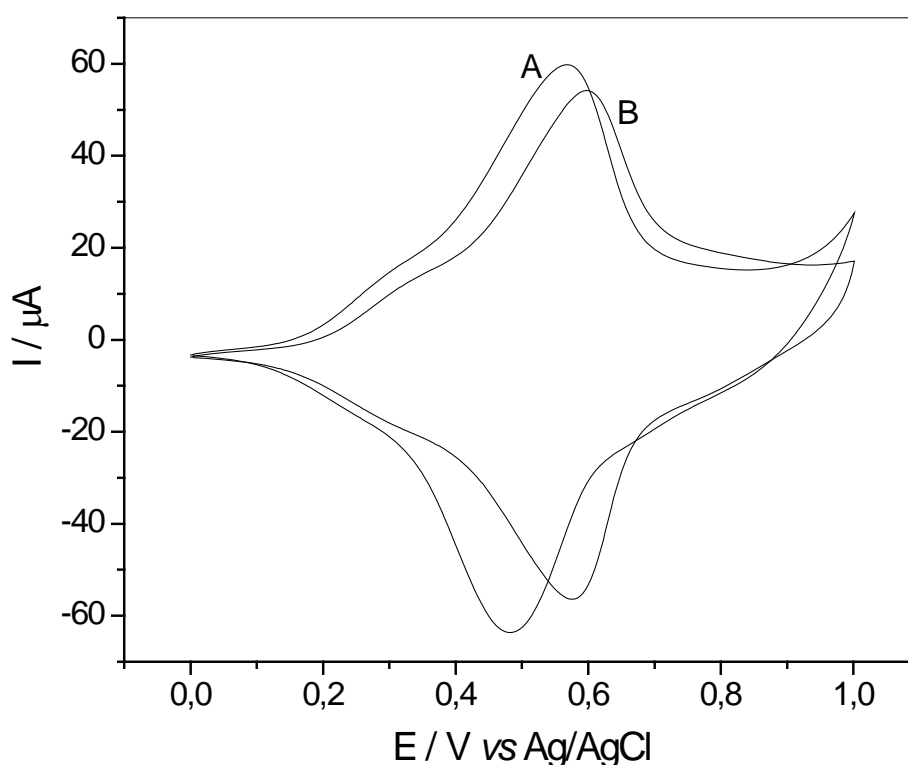


Figura 32 – Voltamogramas cíclicos de CoPCNF/CV em solução tampão fosfato pH 7,0 (A) e solução de $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 (B) ($\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$).

Observou-se um deslocamento do $E^{0'}$ de 582 para 525 mV entre as soluções de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 (Figura 32-B) e tampão fosfato pH 7,0 (Figura 32-A), com ΔE_p de 29 e 90 mV, respectivamente. Para ambos os voltamogramas a relação de I_{pa}/I_{pc} foi próxima da unidade e a alteração do eletrólito suporte provocou uma alteração nos E_{pa} e E_{pc} dos filmes de CoPCNF, alterando significativamente as características eletroquímicas do filme de CoPCNF.

A Figura 33 ilustra os voltamogramas cíclicos do filme CoPCNF/CV em solução de tampão fosfato em diferentes valores de pH (Figura 33-A) e a variação de potencial do par

redox do filme CoPCNF em função do pH (Figura 33-B). De acordo com a Figura 33 com a variação da concentração hidrogeniônica o processo redox apresentou uma pequena alteração. No intervalo de pH de 5,8 a 7,8 observou-se uma variação da ΔE_p de aproximadamente 80 para 55 mV entre as soluções com pH de 5,8 e 7,4.

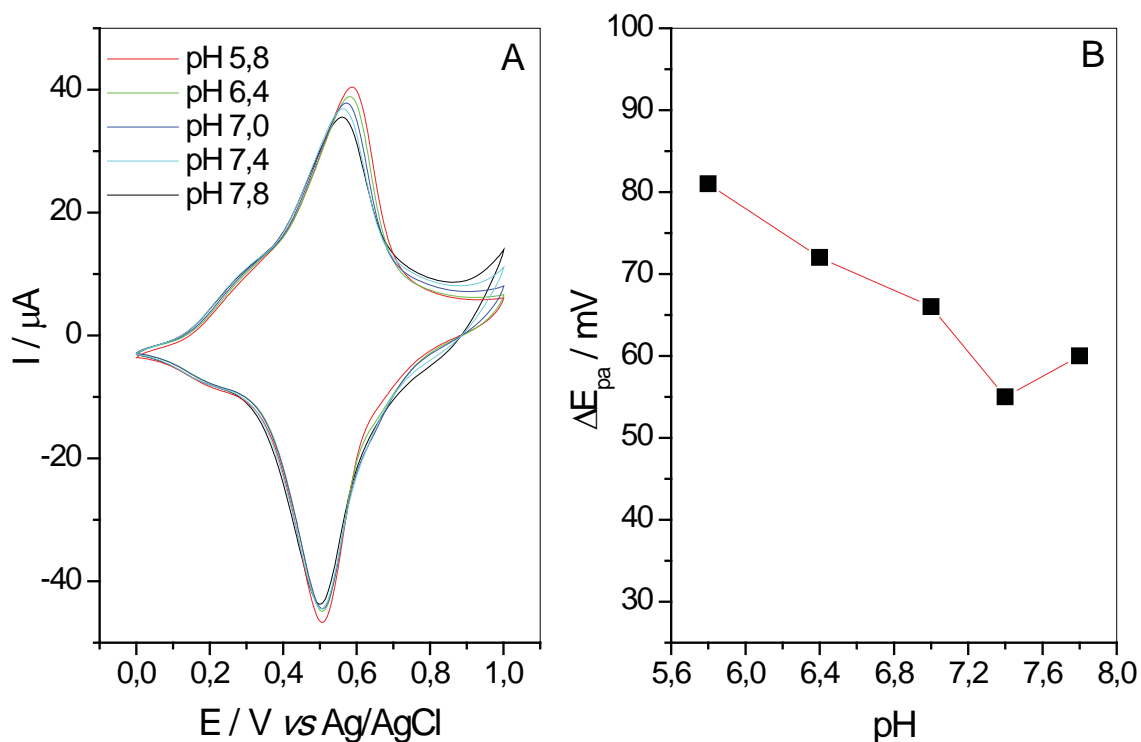


Figura 33 – A – Voltamogramas cíclicos do filme CoPCNF em eletrodo de carbono vítreo em solução de tampão fosfato em diferentes valores de pH. B – Variação de potencial do par redox do filme CoPCNF/CV em função do pH.

O estudo do comportamento do filme de NiPCNF/CV e CdPCNF/CV em relação a variação da concentração hidrogeniônica foi realizado em solução tampão BR com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e pH entre 2,0 e 10,0 com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} . A Figura 34 mostra o decaimento da corrente de pico anódico em função de diferentes concentrações hidrogeniônicas, na qual observou-se que em valores de pH acima de 7,0 o valor de corrente diminui numa taxa maior do que abaixo de 7,0 para ambos os filmes.

Para o NiPCNF/CV em valores de pH entre 2,0 e 7,0 a ΔE_p manteve-se quase que inalterada, variando de 63 a 73 mV e acima de de pH 7,0 houve um aumento considerável passando de 73 para 103 mV em pH 10,0, conforme mostra a Figura 35-A. Para o CdPCNF/CV em valores de pH entre 2,0 e 6,0 a ΔE_p variou de forma menos acentuada

alterando de 73 a 117 mV, acima de de pH 6,0 houve um aumento considerável passando de 117 para 307 mV em pH 10,0, conforme mostra a Figura 35-B.

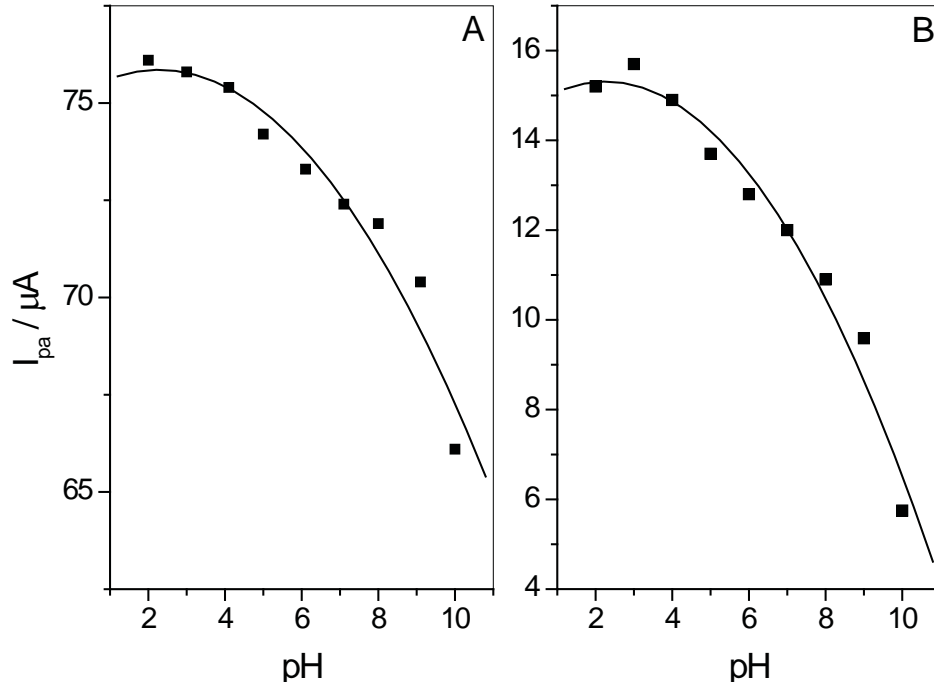


Figura 34 – Influência do pH na corrente de pico anódico do filme de: A – NiPCNF/CV e B – CdPCNF/CV.

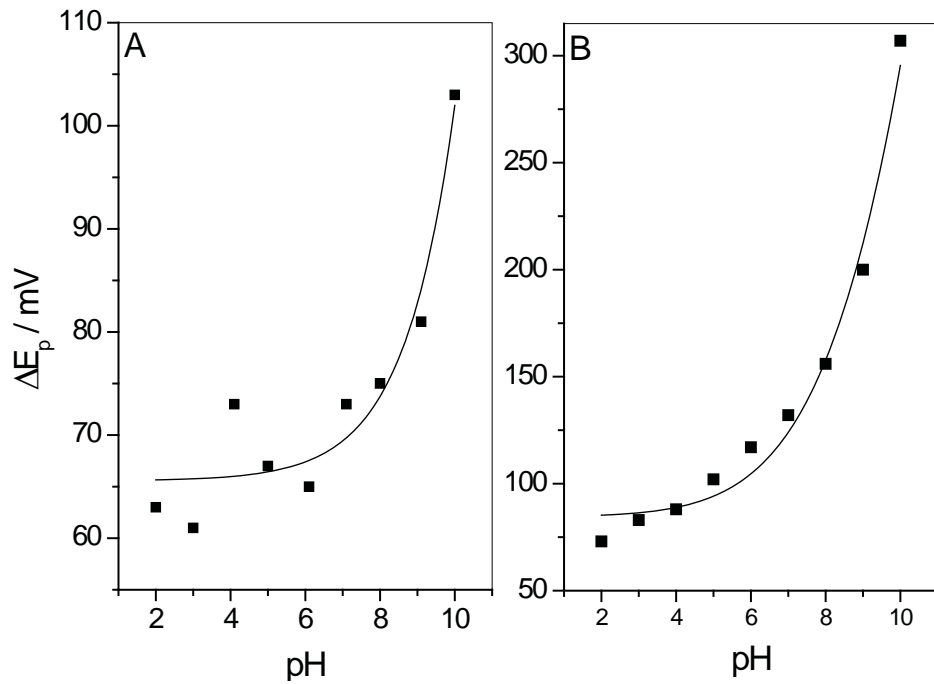


Figura 35 – Influência do pH na ΔE_p do filme de: A – NiPCNF/CV e B – CdPCNF/CV.

Os filmes de PCNF apresentam respostas eletroquímicas estáveis em soluções neutras ou fracamente ácidas, em soluções alcalinas os filmes sofrem a degradação por hidrólise (POURNAGHI-AZAR; SABZI, 2003; Pournaghi-Azar; NAHALPARVARI, 2005; RAZMI; HEIDARI, 2005). A Figura 36 mostra o comportamento do CdPCNF/CV com varreduras sucessivas em pH 10,0. Observou-se que a partir da segunda varredura em diante o CdPCNF/CV ocorreu uma diminuição das correntes anódicas e catódicas e a ΔE_p aumentou consideravelmente, diminuindo assim a resolução voltamétrica e ocasionando a degradação do filme.

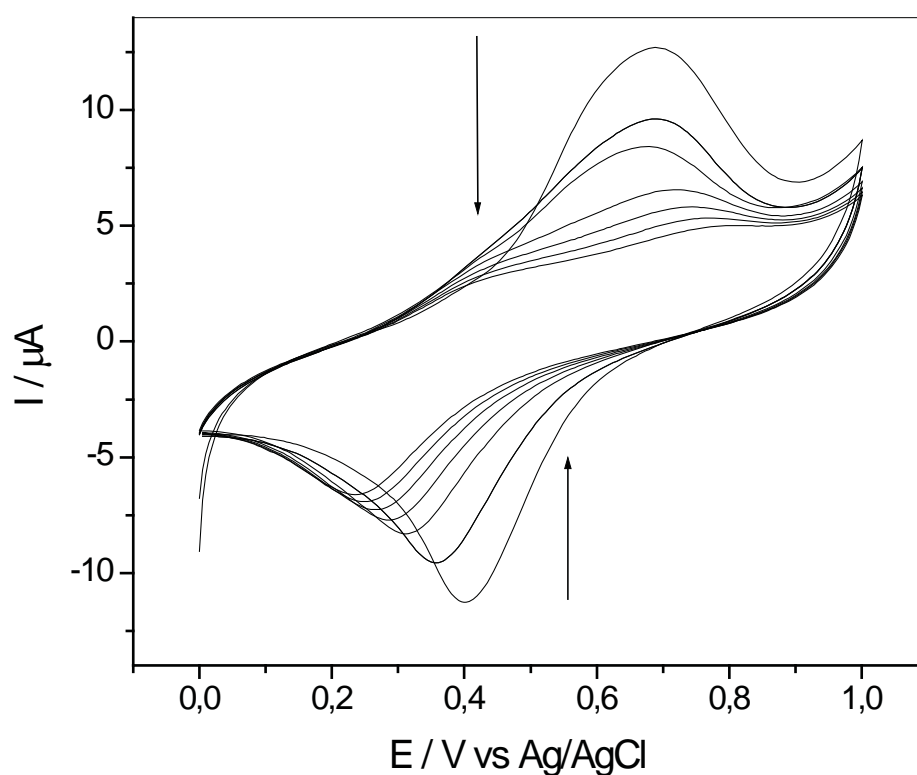


Figura 36 – Voltamogramas com varreduras sucessivas (7) do filme de CdPCNF/CV em solução de tampão BR pH 10,0 com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

Durante a varredura de potencial em solução de tampão BR pH 9,0 o filme de NiPCNF/CV sofre alterações químicas e estruturais. A Figura 37 mostra que durante o primeiro ciclo, ou varredura, o filme apresentou um par redox com E^0 de 507 mV. Dois picos, um pico de oxidação em 830 mV e outro de redução em 685 mV, foram formados durante as varreduras sucessivas apresentando um crescimento gradual. Este processo é devido ao meio básico e a formação do composto de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{OH}$ /oxihidróxido e degradação do

NiPCNF/CV, este fato ocorre similarmente no filme de NiHCF (CATALDI; GUASCITO; SALVI, 1996).

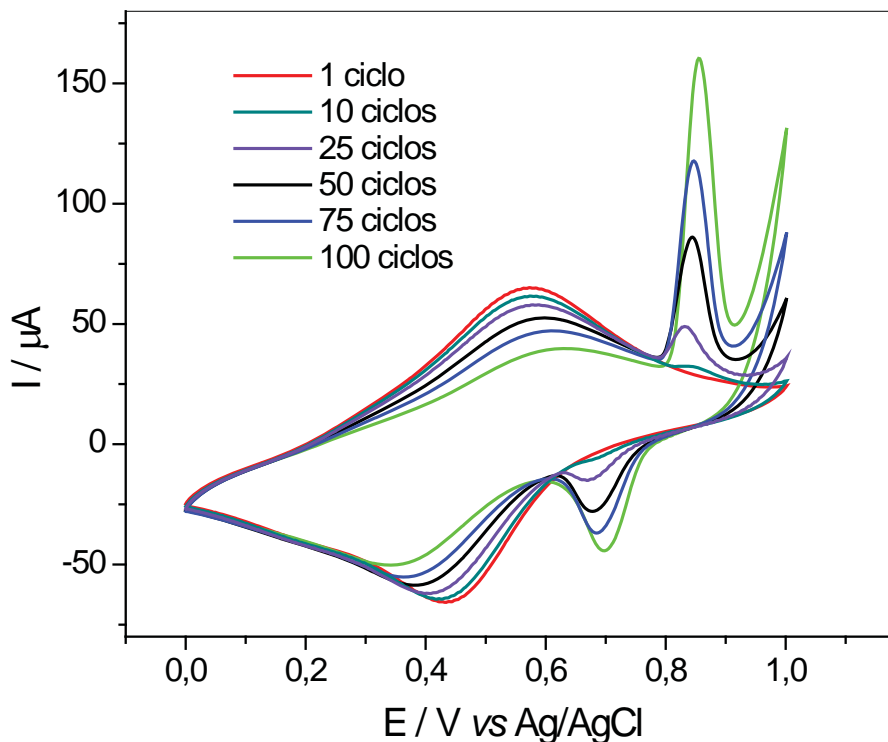


Figura 37 – Voltamogramas cíclicos com varreduras sucessivas do filme de NiPCNF/CV em solução de tampão BR pH 9,0 com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

Como o objetivo do trabalho é a determinação de compostos sulfurados, considerando as características do CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV o pH do meio deve ser abaixo de 7,0 para evitar a degradação dos filmes e a formação de espécies indesejáveis. A absorção dos compostos sulfurados provenientes do GNV foi realizada em solução aquosa de KOH 35% (ISO 6326-3, 1989), portanto a solução tampão BR foi mais adequada para a determinação dos analitos, uma vez que a adição de uma pequena porção (100 μL) da solução de absorção de KOH no tampão fosfato aumenta o pH do meio para acima de 7,0 tornando inviável as análises, entretanto uma solução tampão BR pH 6,0 suporta uma quantidade maior de adições da solução de KOH (1 mL).

4.5 Influência da concentração de eletrólito

O estudo da influência da concentração de eletrólito nos filmes CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV foram realizados por VC no intervalo de potencial de 0 a 1 V com ν de 50 mV s^{-1} . A Figura 38 ilustra a ΔE_p dos filmes de PCNF em função da variação da concentração de KNO_3 .

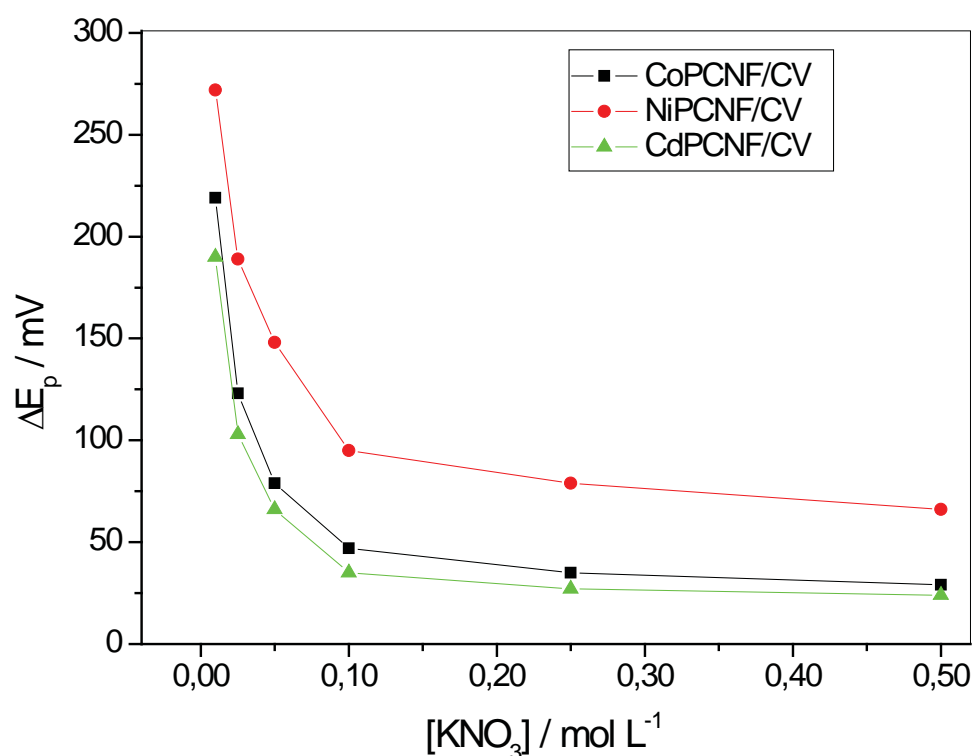


Figura 38 – Influência da concentração de KNO_3 na ΔE_p dos filmes de CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV ($\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$).

De acordo com a Figura 38 observou-se que em baixas concentrações ($< 0,05 \text{ mol L}^{-1}$) do eletrólito suporte a ΔE_p foi elevada para os filmes de PCNF, com o aumento da concentração esta variável tendeu-se a estabilizar em torno de 30 mV para o CoPCNF/CV e CdPCNF/CV e em torno de 65 mV para o NiPCNF/CV.

Estes dados revelaram a participação do ion K^+ no processo redox dos filmes de PCNF. Assim como ilustrado na Figura 39, os valores de $E^{0'}$ deslocaram-se linearmente para potenciais mais positivos quando se varia a concentração de K^+ de 0,01 a $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ (Inserções da Figura 39). Para o CoPCNF/CV (Figura 39-A), NiPCNF/CV (Figura 39-B) e CdPCNF/CV (Figura 39-C) as inclinações das retas foram de 51,0, 57,7 e 64,7 mV por década

de concentração de íons potássio, indicando a proximidade de um processo nernstiano (BARD; FAULKNER, 2001). Essa resposta quase nernstiana verificada para a concentração de K^+ , é mais um fato relevante para a comprovação do processo redox dos filmes de PCNF apresentados pelas Equações 6, 9, 10 e 14.

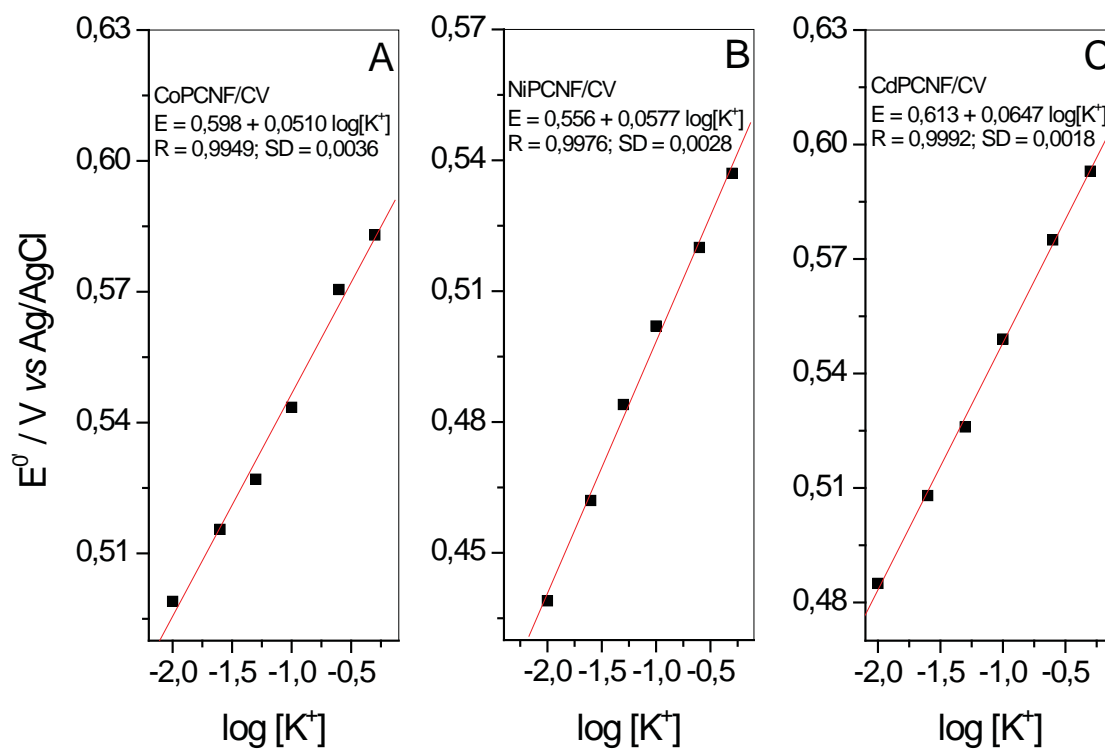


Figura 39 – E^0 em função da concentração de K^+ ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$) para os filmes: A – CoPCNF/CV; B – NiPCNF/CV e C – CdPCNF/CV.

4.6 Caracterização por XPS

A caracterização por XPS foi realizada para as amostras de NaPCNF, CoPCNF, NiPCNF e CdPCNF, no estado sólido em pó, e os filmes CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV. Durante as medidas as amostras sólidas foram colocadas em uma fita dupla face de carbono e deixadas sob vácuo durante 12 h. O filme de NiPCNF/CV foi depositado em uma placa de carbono vítreo, sendo que a área superficial ativa desta ($0,075 \text{ cm}^2$) era similar com a do eletrodo de CV utilizado nas medidas eletroquímicas.

O estudo de XPS foi realizado inicialmente para o NaPCNF no estado sólido em pó. Os espectros de alta resolução do NaPCNF, nas regiões de interesse, estão representados pela Figura 40, no qual se observou as energias de ligações de Fe 2p, N 1s, C 1s e Na 1s.

De acordo com o XPS da Figura 40-C, houve uma pequena variância nas energias do C 1s, o que pode indicar que as energias de ligações dos hidrocarbonetos contaminantes e do substrato coincidem com as energias dos grupos CN (DELPEUX et al. 1998). Dessa maneira, as energias de ligação dos outros componentes foram medidas com referência à do C 1s referente à componente do grupo CN. A Figura 40-D mostrou a presença de um pico em $1071,1 \text{ eV}$ do XPS de alta resolução na região de Na 1s atribuído ao Na^+ encontrado similarmente em compostos inorgânicos (MOULDER; STICKLE; SOBOL, 1993).

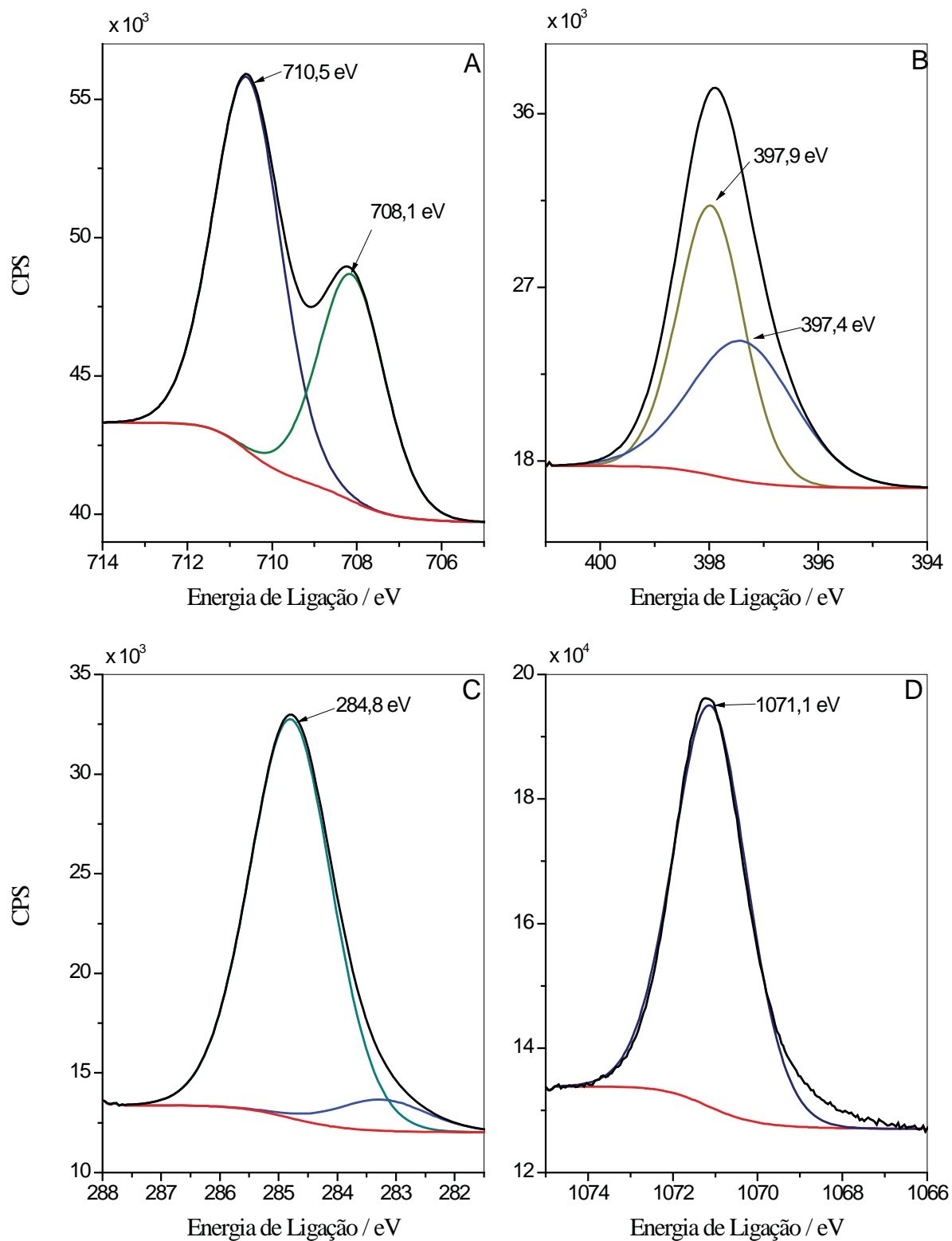


Figura 40 – XPS de alta resolução para o NaPCNF nas regiões de Fe 2p_{3/2} (A), N 1s (B), C 1s (C) e Na 1s (D).

As Figuras 41, 42 e 43 mostram os espectros de XPS de alta resolução na região do Fe $2p_{3/2}$ para amostras sólidas e os filmes em CV de CoPCNF, NiPCNF e CdPCNF, respectivamente. Em todos os espectros das Figuras 41 a 43 apresentaram duas componentes de Fe $2p_{3/2}$, onde os picos na região de menor energia foram atribuídos ao Fe^{2+} e os picos em regiões de maior energia à espécie Fe^{3+} , sendo as atribuições similares aos estados de oxidação do Fe nos compostos $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ e $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (MOULDER; STICKLE; SOBOL, 1993).

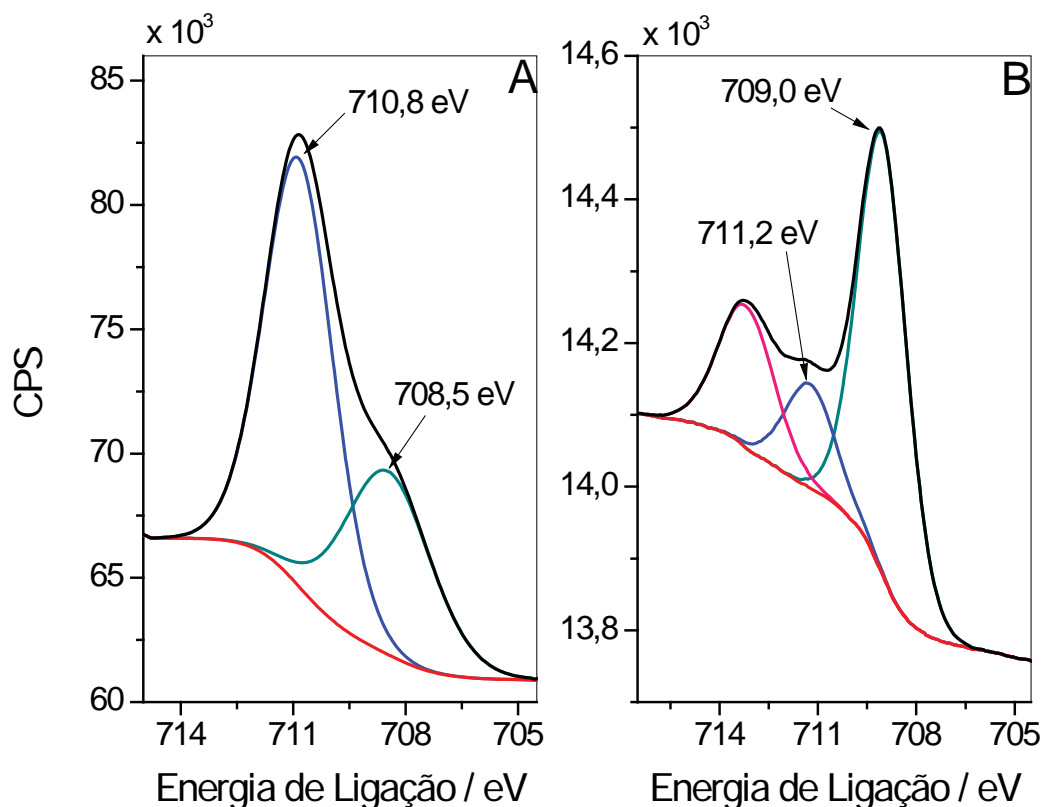


Figura 41 – XPS de alta resolução na região de Fe $2p_{3/2}$ para o CoPCNF (A) e CoPCNF/CV (B).

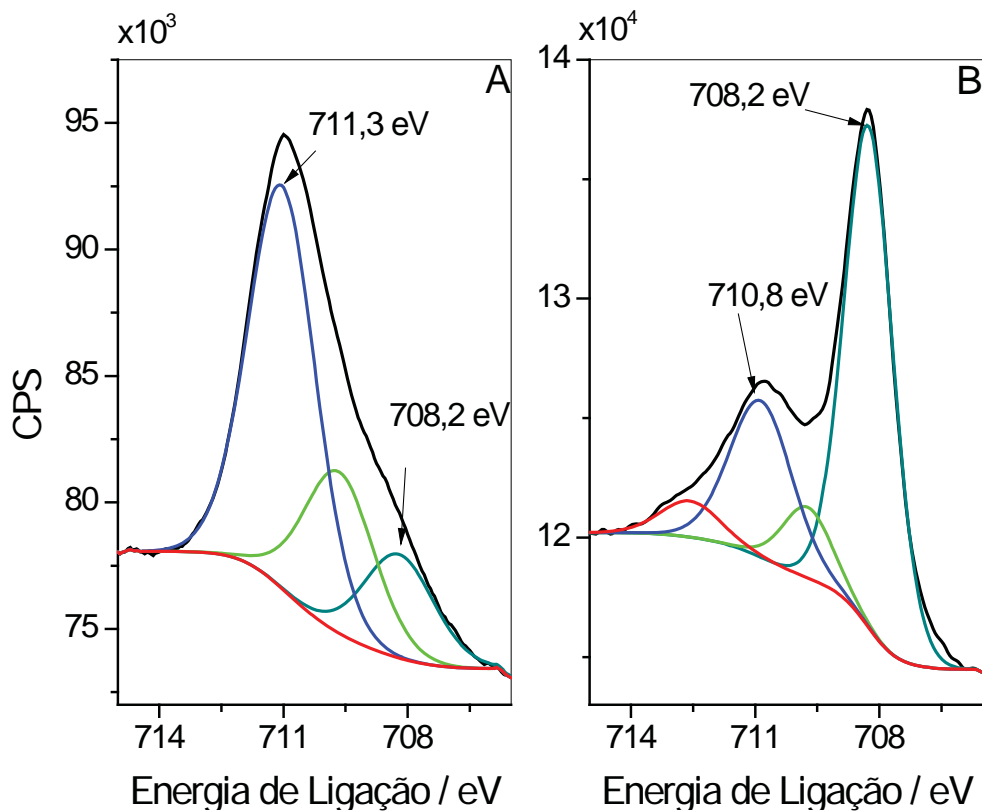


Figura 42 – XPS de alta resolução na região de Fe 2p_{3/2} para o NiPCNF (A) e NiPCNF/CV (B).

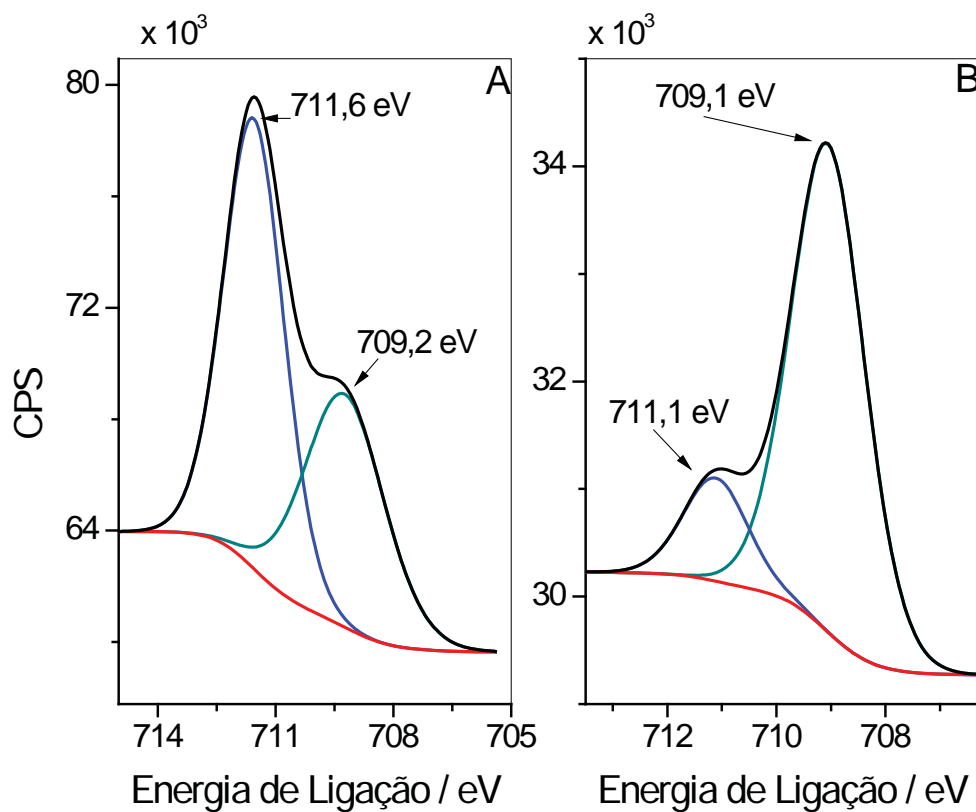


Figura 43 – XPS de alta resolução na região de Fe 2p_{3/2} para o CdPCNF (A) e CdPCNF/CV (B).

Os valores de energias de ligação encontrados para o picos de Fe 2p_{3/2} correspondem aos compostos de Fe²⁺ e Fe³⁺ coordenados com os grupos CN para amostras recém preparadas (CUI; HONG; LIN, 2002). De acordo com os espectros uma maior quantidade de Fe³⁺ em relação à espécie de Fe²⁺ foi encontrada para as amostras sólidas de NaPCNF, CoPCNF, NiPCNF e CdPCNF representados pelas Figuras 40-A, 41-A, 42-A e 43-A, respectivamente. A presença do Fe³⁺ está relacionada com o processo de oxidação do Fe²⁺ para Fe³⁺ e a liberação de NO (Equação 16) (OKU; MATSUTA; WAGATSUMA, 1997).



Os espectros de alta resolução para os filmes de CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV representados pelas Figuras 41-B, 42-B e 43-B, respectivamente, mostraram uma maior quantidade da espécie Fe²⁺ do que Fe³⁺, sendo que este fato corrobora com a formação dos filmes de PCNF descritos pelas Equações 4, 5, 8, 12 e 13.

O XPS de alta resolução da região de N 1s para NaPCNF (Figura 40-B) apresentou duas componentes em 397,4 e 397,9 eV. Os espectros das amostras sólidas e dos filmes de PCNF (Figura 44, 45 e 46) também apresentaram duas componentes, sendo que os picos em menores energias de ligação são referentes ao grupo CN (MOULDER; STICKLE; SOBOL, 1993) e as de maiores energias referentes ao grupo NO (JOUAN et al. 1993, PILIA et al., 2004).

Nos espectros das amostras de NaPCNF, CoPCNF, NiPCNF e CdPCNF no estado sólido a intensidade dos picos relacionados com o grupo NO são menores em relação aos filmes CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV, fato este relacionado ao processo da Equação 16, onde para as amostras sólidas ocorre a liberação do grupo NO durante a medida, devido a radiação fotoelétrica (OKU; MATSUTA; WAGATSUMA, 1997). Nos espectros dos filmes de PCNF em CV a intensidade do pico referente ao grupo NO não decai durante a medida o que indica a maior estabilidade do filme em relação às amostras sólidas.

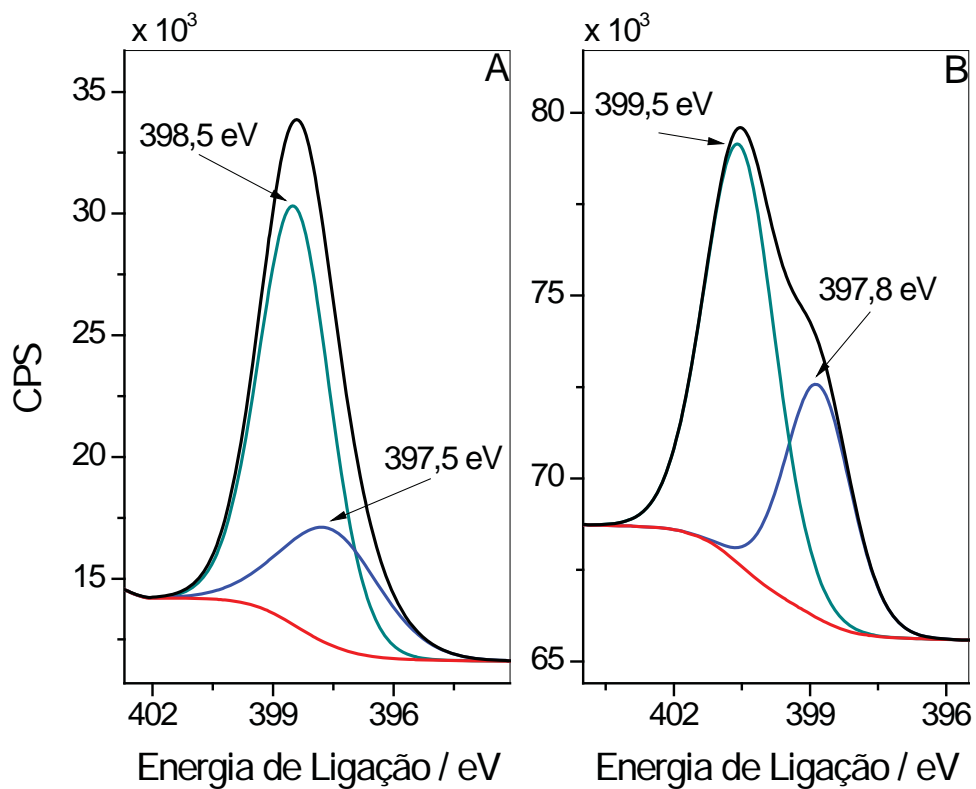


Figura 44 – XPS de alta resolução na região de N 1s para o CoPCNF (A) e CoPCNF/CV (B).

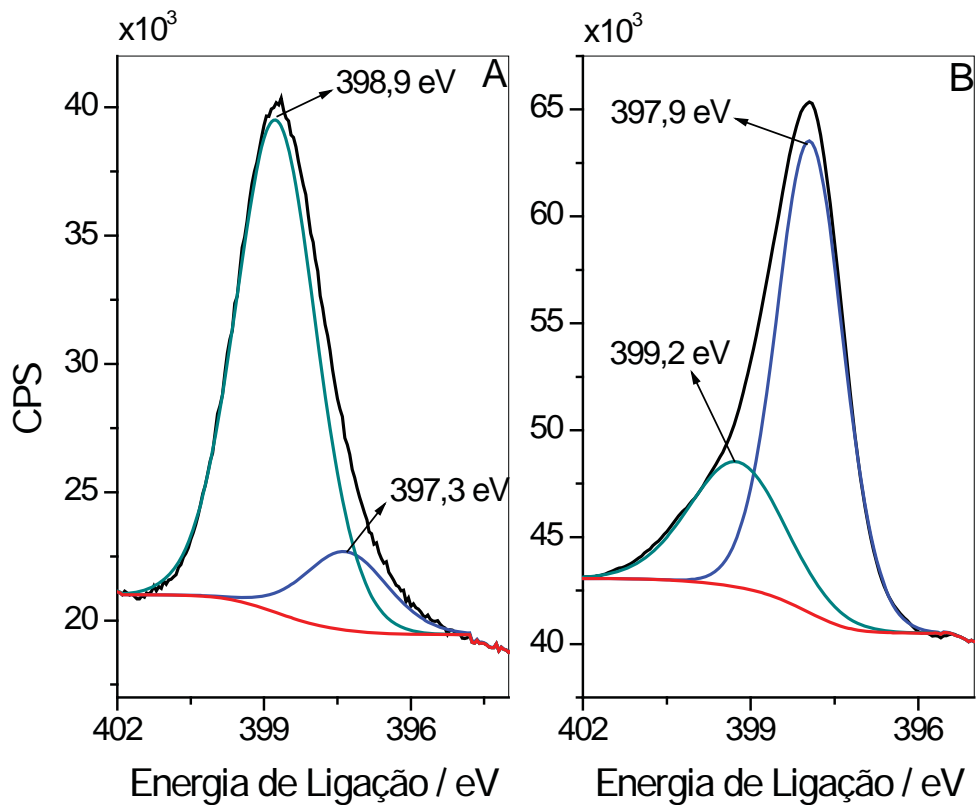


Figura 45 – XPS de alta resolução na região de N 1s para o NiPCNF (A) e NiPCNF/CV (B).

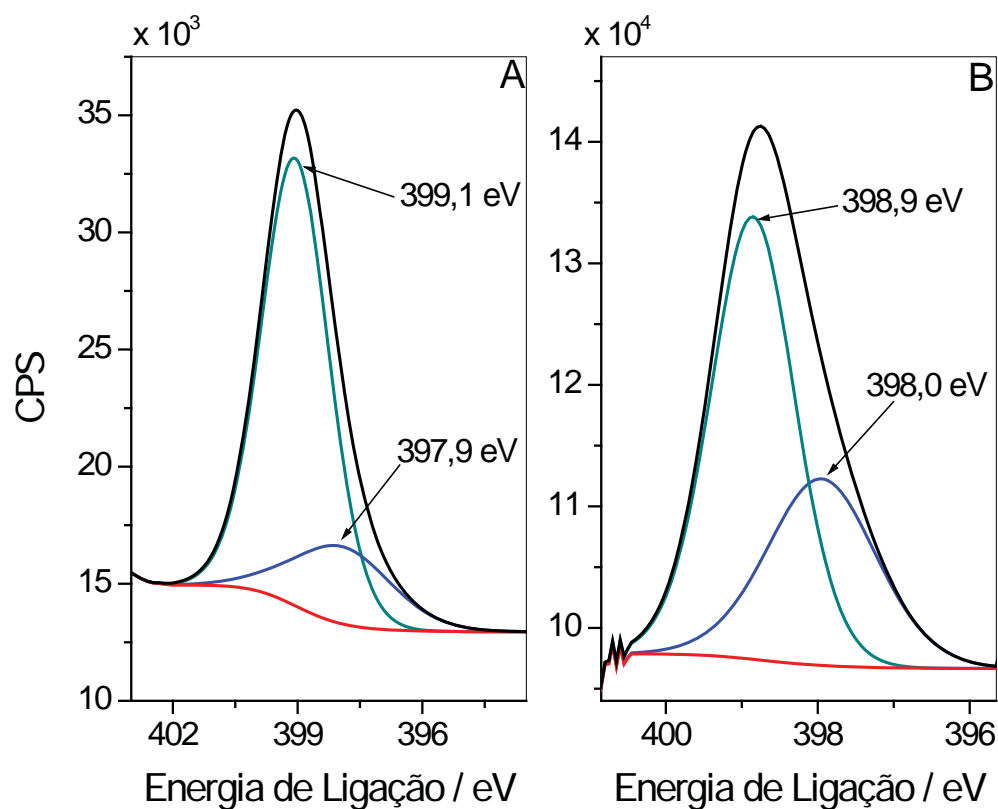


Figura 46 – XPS de alta resolução na região de N 1s para o CdPCNF (A) e CdPCNF/CV (B).

O XPS da região de C 1s para as amostras sólidas (Figuras 47-A, 48-A e 49-A) apresentaram picos em 284,9 eV, 285,4 eV e 285,3 eV referentes a CoPCNF, NiPCNF e CdPCNF, respectivamente, atribuídos ao C do grupo CN das amostras (DELPEUX et al. 1998). Os espectros também mostraram outras componentes na região do C 1s de baixas intensidades para as amostras sólidas de CoPCNF (287,1 eV) e NiPCNF (284,2 eV) e de intensidade média para o CdPCNF (285,0 eV), sendo que não houve uma variância nas energias do C 1s, o que indica a presença de hidrocarbonetos contaminantes.

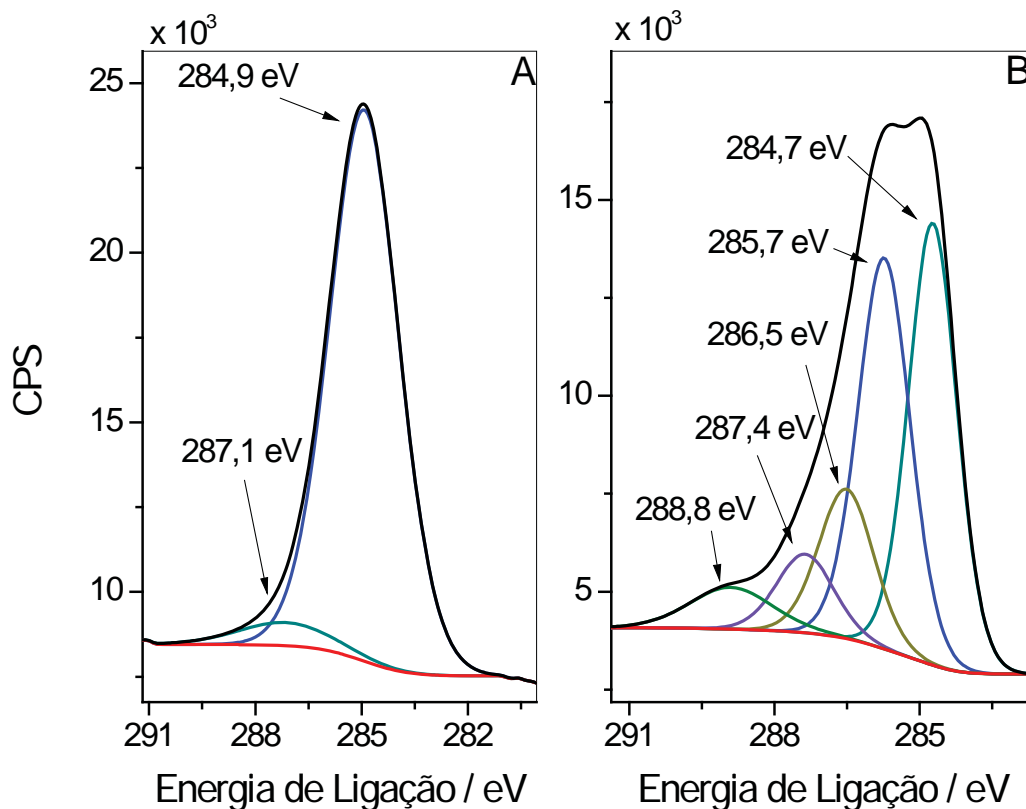


Figura 47 – XPS de alta resolução na região de C 1s para o CoPCNF (A) e CoPCNF/CV (B).

A Figura 47-B mostrou a presença de cinco componentes no espectro de alta resolução de XPS na região do C 1s para o CoPCNF/CV. Observou que a componente de alta intensidade com energia de ligação de 285,7 eV foi correspondente ao grupo CN do filme e as outras componentes em 284,7, 286,5, 287,4 e 288,8 eV correspondem ao substrato e a possíveis contaminantes do CoPCNF/CV e podem ser atribuídos aos grupos C-C, C-O, C=O e O-C=O, respectivamente (LEY; CARDONA, 1979, RATS et al. 1995, BROWN; HEWITT; MEENAN, 1992). O aparecimento de componentes relacionadas com o substrato evidencia que o CoPCNF/CV não recobriu toda superfície do CV, este fato também ocorreu para os filmes de NiPCNF/CV e CdPCNF/CV, conforme ilustrado pelas Figuras 48-B e 49-B.

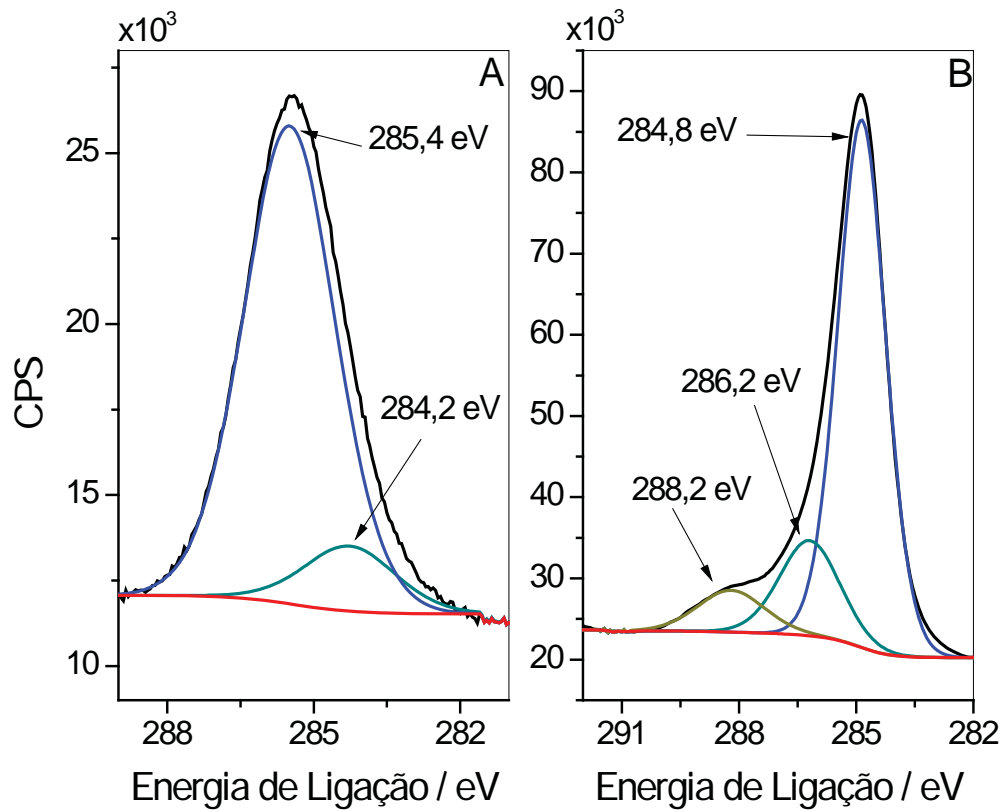


Figura 48 – XPS de alta resolução na região de C 1s para o NiPCNF (A) e NiPCNF/CV (B).

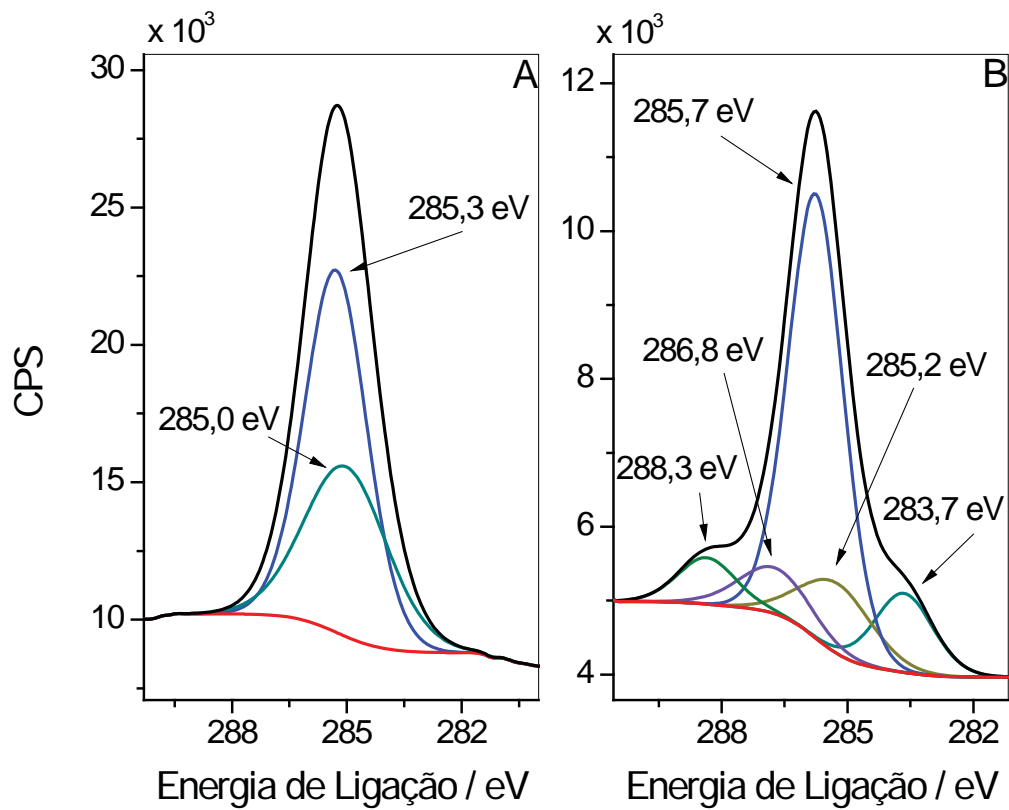


Figura 49 – XPS de alta resolução na região de C 1s para o CdPCNF (A) e CdPCNF/CV (B).

Nas Figuras 48-B e 49-B foi observada a presença de três e cinco componentes, respectivamente, no espectro de alta resolução de XPS na região do C 1s para o NiPCNF/CV e o CdPCNF/CV. Para o NiPCNF/CV a componente de alta intensidade com energia de ligação de 284,8 eV foi correspondente ao grupo CN do filme e para o CdPCNF/CV o pico referente a essa componente de C 1s foi em 285,7 eV (MOULDER; STICKLE; SOBOL, 1993).

Para o NiPCNF/CV as outras componentes em 286,2 e 288,2 eV correspondem ao substrato de CV do NiPCNF/CV e foram atribuídos ao grupos C-O e C=O, respectivamente (RATS et al. 1995, BROWN; HEWITT; MEENAN, 1992). As demais componentes do CdPCNF/CV apresentaram picos com energias de ligação de 283,7, 285,2, 286,8 e 288,3 eV e correspondem ao substrato de CV e a contaminantes de hidrocarbonetos e foram atribuídos aos grupos C-C, C-H, C-O e C=O, respectivamente (LEY; CARDONA, 1979, RATS et al. 1995, BROWN; HEWITT; MEENAN, 1992).

A Figura 50 ilustra os espectros de XPS para K 2p referente aos filmes CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV, sendo que nos espectros foi ilustrado os picos de K 2p_{1/2} e K 2p_{3/2}.

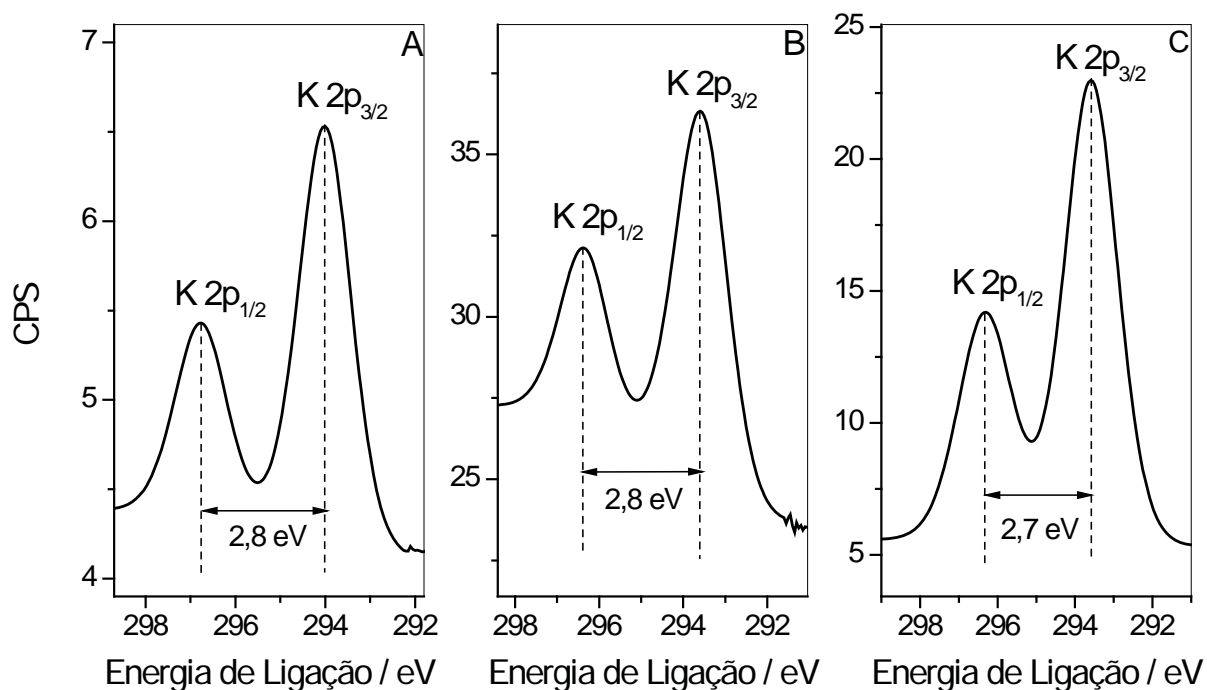


Figura 50 – XPS de alta resolução na região de K 2p para o CoPCNF/CV (A), NiPCNF/CV (B) e CdPCNF/CV (C).

Nos espectros da Figura 50 observou-se que a diferença das energias de ligação dos picos de K 2p_{1/2} e K 2p_{3/2} foram de 2,8 eV para o CoPCNF/CV (Figura 50-A) e NiPCNF/CV (Figura 50-B) e de 2,7 eV para o CdPCNF/CV (Figura 50-C), sendo as energias de ligação de 296,8, 296,4 e 296,3 para os picos de K 2p_{1/2} e de 294,0 e 293,6 para os picos de K 2p_{3/2} para o CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV, respectivamente, esses valores foram condizentes com os encontrados na literatura para o K⁺ em compostos inorgânicos como o K₂Pt(CN)₄ (MOULDER; STICKLE; SOBOL, 1993). A presença do K⁺ nos espectros de XPS dos filmes corroborou com as Equações 6, 9, 10 e 14 confirmando os processos redox e sua importância na estabilização eletrostática do CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV.

A Figura 51 mostra os espectros de XPS das amostras de CoPCNF (Figura 51-A) e CoPCNF/CV (Figura 51-B) na região do Co 2p_{3/2}.

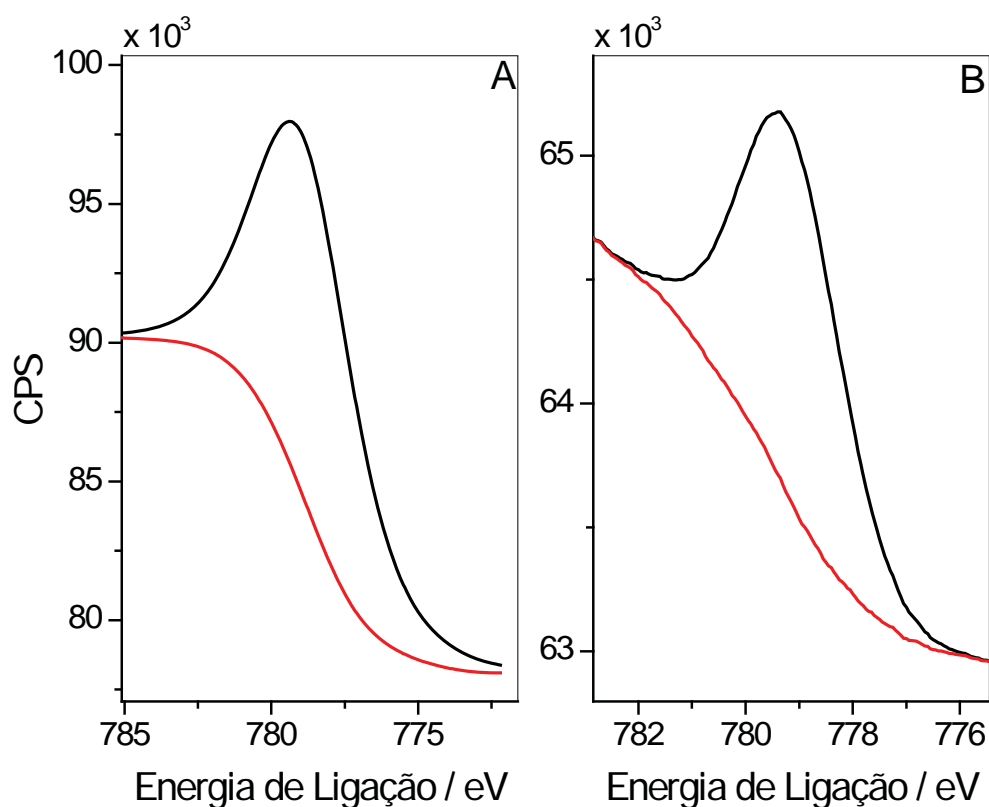


Figura 51 – XPS de alta resolução na região de Co 2p_{3/2} para o CoPCNF (A) e CoPCNF/CV (B).

O XPS de alta resolução na região do Co 2p_{3/2} apresentou picos em 779,3 e 779,4 eV referentes a CoPCNF e CoPCNF/CV, respectivamente. Os picos de Co 2p_{3/2} encontrados para as amostras foram atribuídos ao Co²⁺, sendo as energias de ligação encontradas similares aos compostos de CoO com energias de ligação de 780,2 eV (BRIGGS; SEAH, 1990) e 780,0 eV (MOULDER; STICKLE; SOBOL, 1993).

Quando comparado com o complexo $K_3[Co(CN)_6]$ com o CoPCNF e energia de ligação de 780,8 eV, observou-se que a diferença das energias de ligação foi de 1,4 eV o que foi atribuído pelas diferenças nas estruturas dos complexos como Fe e o grupo NO (MOULDER; STICKLE; SOBOL, 1993).

A Figura 52 mostra os espectros de XPS das amostras de NiPCNF (Figura 52-A) e NiPCNF/CV (Figura 52-B) na região do Ni $2p_{3/2}$.

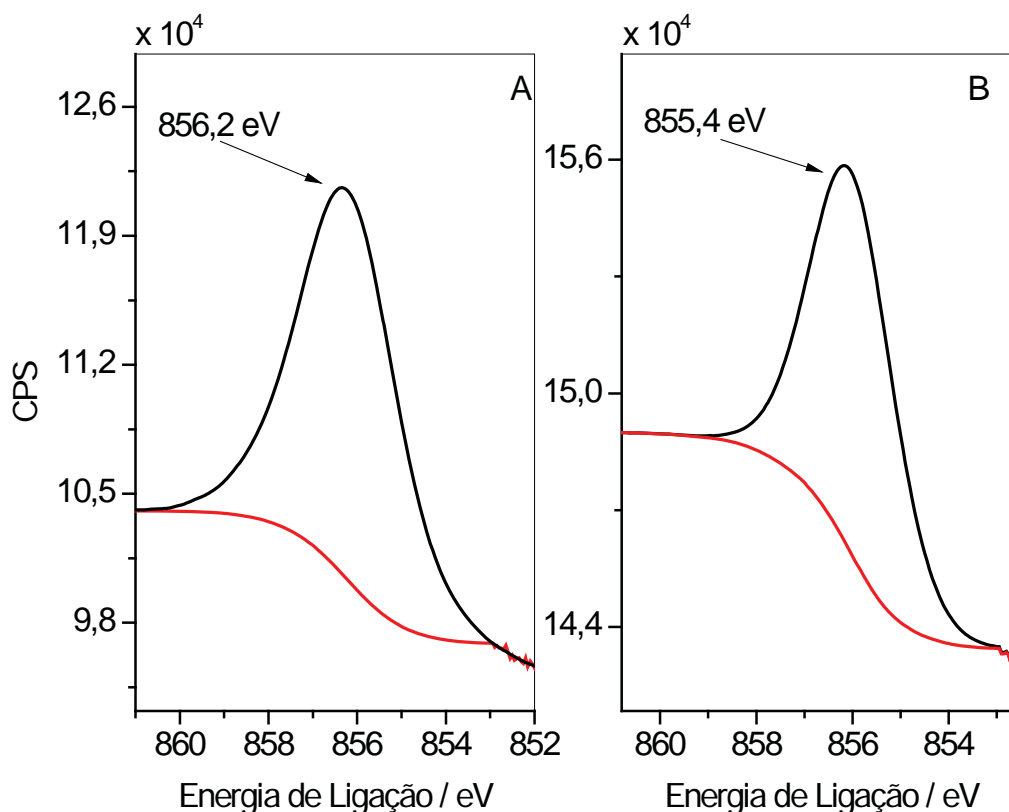


Figura 52 – XPS de alta resolução na região de Ni $2p_{3/2}$ para o NiPCNF (A) e NiPCNF/CV (B).

O XPS de alta resolução na região do Ni $2p_{3/2}$ apresentou picos em 856,2 e 855,4 eV referentes a NiPCNF e NiPCNF/CV, respectivamente. Os valores de energia de ligação encontrados para a região do Ni $2p_{3/2}$ para as amostras foram similares às energias de ligação de 857,5 eV do filme de hexacianoferrato de níquel em eletrodo de CV (NiHCF/CV) (CATALDI; GUASCITO; SALVI, 1996) e de 855,4 eV para o complexo $K_2[Ni(CN)_4]$ (MOULDER; STICKLE; SOBOL, 1993).

A Figura 53 mostra os espectros de XPS das amostras de CdPCNF (Figura 53-A) e CdPCNF/CV (Figura 53-B) na região do Cd $3d_{3/2}$.

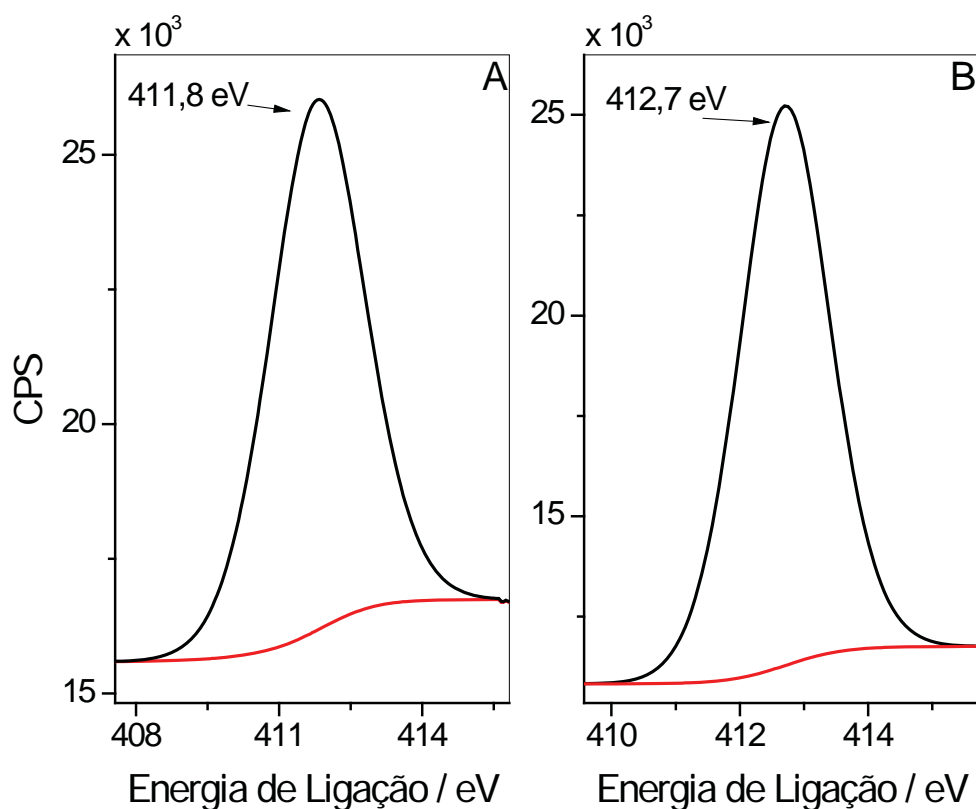


Figura 53 – XPS de alta resolução na região de Cd 3d_{3/2} para o CdPCNF (A) e CdPCNF/CV (B).

O espectros de alta resolução de XPS na região do Cd 3d_{3/2} apresentou picos em 411,8 eV e 412,7 eV referentes a CdPCNF e CdPCNF/CV, respectivamente. Os valores de energia de ligação encontrados para a região do Cd 3d_{3/2} para as amostras foram similares aos compostos inorgânicos de CdI₂, CdBr₂ e CdCl₂ com energias de ligação de 411,9, 412,2, 412,4 eV, respectivamente (SEALS et al. 1973). As componentes referentes ao Cd 3d_{3/2} do CdPCNF e CdPCNF/CV foram atribuídas como sendo Cd²⁺ e corroborando com o estado de oxidação do Cd no processo de formação do CdPCNF, entretanto as diferenças de energias de ligação entre as amostras e os compostos inorgânicos CdI₂, CdBr₂ e CdCl₂ foi atribuído pelas diferenças de caráter eletrônico de cada estrutura dos compostos analisados (SEALS et al. 1973).

A Tabela 11 mostra as energias de ligação, das principais componentes, encontradas nos espectros de alta resolução na região do Fe 2p_{3/2}, N 1s, C 1s, Na 1s, K 2p, Co 2p_{3/2}, Ni 2p_{3/2} e Cd 3d_{3/2}.

Tabela 11 – Energias de ligação em eV das componentes encontradas nos espectros de alta resolução de XPS para as amostras sólidas e os filmes de PCNF: A – NaPCNF; B – CoPCNF; C – CoPCNF/CV; D – NiPCNF; E – NiPCNF/CV; F – CdPCNF e G – CdPCNF/CV.

Componentes		A	B	C	D	E	F	G
Fe 2p _{3/2}	Fe ³⁺	710,5	710,8	711,2	711,3	710,8	711,6	711,1
	Fe ²⁺	708,1	708,5	709,0	708,2	708,2	709,2	709,1
N 1s	NO	397,9	398,5	399,5	398,9	399,2	399,1	398,9
	CN	397,4	397,5	397,8	397,3	397,9	397,9	398,0
C 1s	CN	284,8	284,9	285,7	285,4	284,8	285,3	285,7
Na 1s	Na ⁺	1071,1	-	-	-	-	-	-
K 2p	2p _{1/2}	-	-	296,8	-	296,4	-	296,3
	2p _{3/2}	-	-	294,0	-	293,6	-	293,6
Co 2p _{3/2}	Co ²⁺	-	779,3	779,4	-	-	-	-
Ni 2p _{3/2}	Ni ²⁺	-	-	-	856,2	855,4	-	-
Cd 3d _{3/2}	Cd ²⁺	-	-	-	-	-	411,8	412,7

De acordo com a Tabela 11 observou-se que houve um deslocamento nas energias de ligação das amostras sólidas em relação aos filmes de PCNF, esta variação foi atribuída à diferente disposição das amostras durante as medidas de XPS, nas quais as amostras sólidas dos PCNF foram adicionadas em uma fita de carbono dupla face e os filmes depositados em CV, sugerindo diferentes espessuras e distribuição das partículas dos compostos de PCNF nas superfícies dos substratos o que afeta de forma direta o processo de radiação das amostras. O estudo de XPS comprovou a formação dos filmes CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV, além de confirmar a presença do potássio na estrutura do filme e os estados de oxidação dos metais presentes nas estruturas dos filmes, como também a comprovação do processo de formação dos filmes.

4.7 Caracterização por MEV

A topografia do CV e dos filmes CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF foram analisadas através da comparação das superfícies em diversas ampliações das imagens das micrografias geradas por MEV-FEG.

Para as análises de MEV do CoPCNF/CV foi utilizado o filme formado a partir do cobalto eletrodepositado por uma voltametria de varredura linear no intervalo de potencial de -0,6 a -1,15 V ($v = 10 \text{ mV s}^{-1}$) em solução $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de H_3BO_3 , $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e $0,356 \text{ mol L}^{-1}$ de CoCl_2 em pH 3,5, sendo que o processo de derivatização foi realizado por varreduras sucessivas em solução 50 mmol L^{-1} de PCNF em $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$).

O NiPCNF/CV utilizado nos estudos de MEV foram formados a partir da deposição de Ni em CV com os tempos de acúmulo de 60 e 90 s em um potencial de deposição de -1,2V, sendo a etapa de derivatização do Ni/CV realizada em solução de $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 , 50 mmol L^{-1} de NaPCNF (pH 2,0) com tempo de repouso do Ni/CV na solução de 30 min.

As análises de MEV do CdPCNF/CV foram realizadas no filme formado pelo M2, a partir de uma solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 (pH 2 – 3) contendo $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de CdCl_2 e $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de PCNF, por varreduras sucessivas no intervalo de potencial de -0,2 V a 1,0 V com v de 100 mV s^{-1} .

Na Figura 54 estão representadas as micrografias obtidas por MEV com ampliação de 3000 vezes para o CV, CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV.

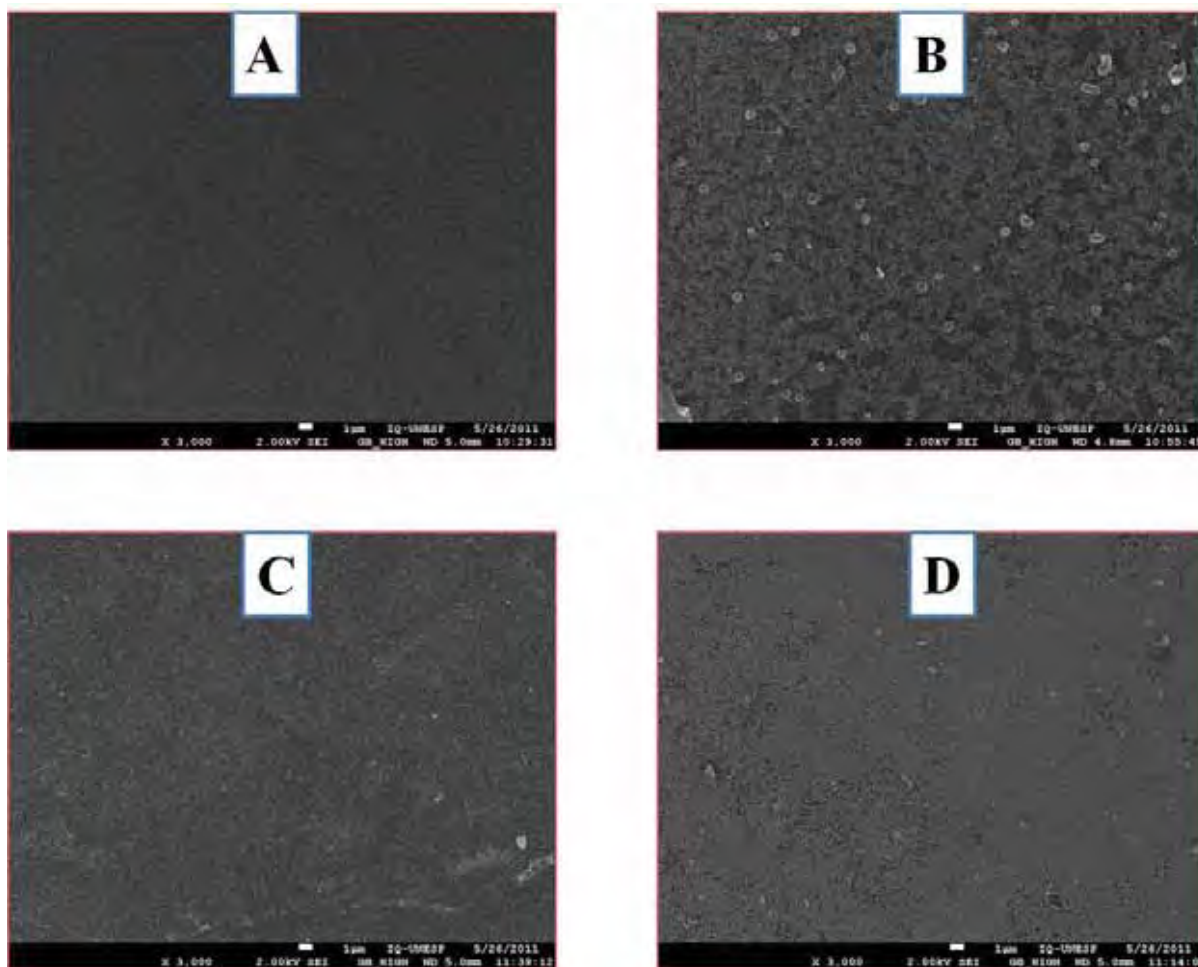


Figura 54 – Imagens de MEV com ampliação de 3000 vezes para: A – CV; B – CoPCNF/CV; C – NiPCNF/CV e D – CdPCNF/CV.

Após os processos de formação dos filmes de PCNF observou a modificação da superfície do CV em todos os casos. Comparando as imagens do CV (Figura 54-A) com as imagens dos filmes (Figuras 54-B, 54-C e 54-D) observou que houve um recobrimento quase total da superfície do CV com os filmes de PCNF durante o processo de modificação dos eletrodos.

Na Figura 55 estão representadas as micrografias obtidas por MEV com ampliação de 5000, 10000, 30000 e 100000 vezes para o CoPCNF/CV.

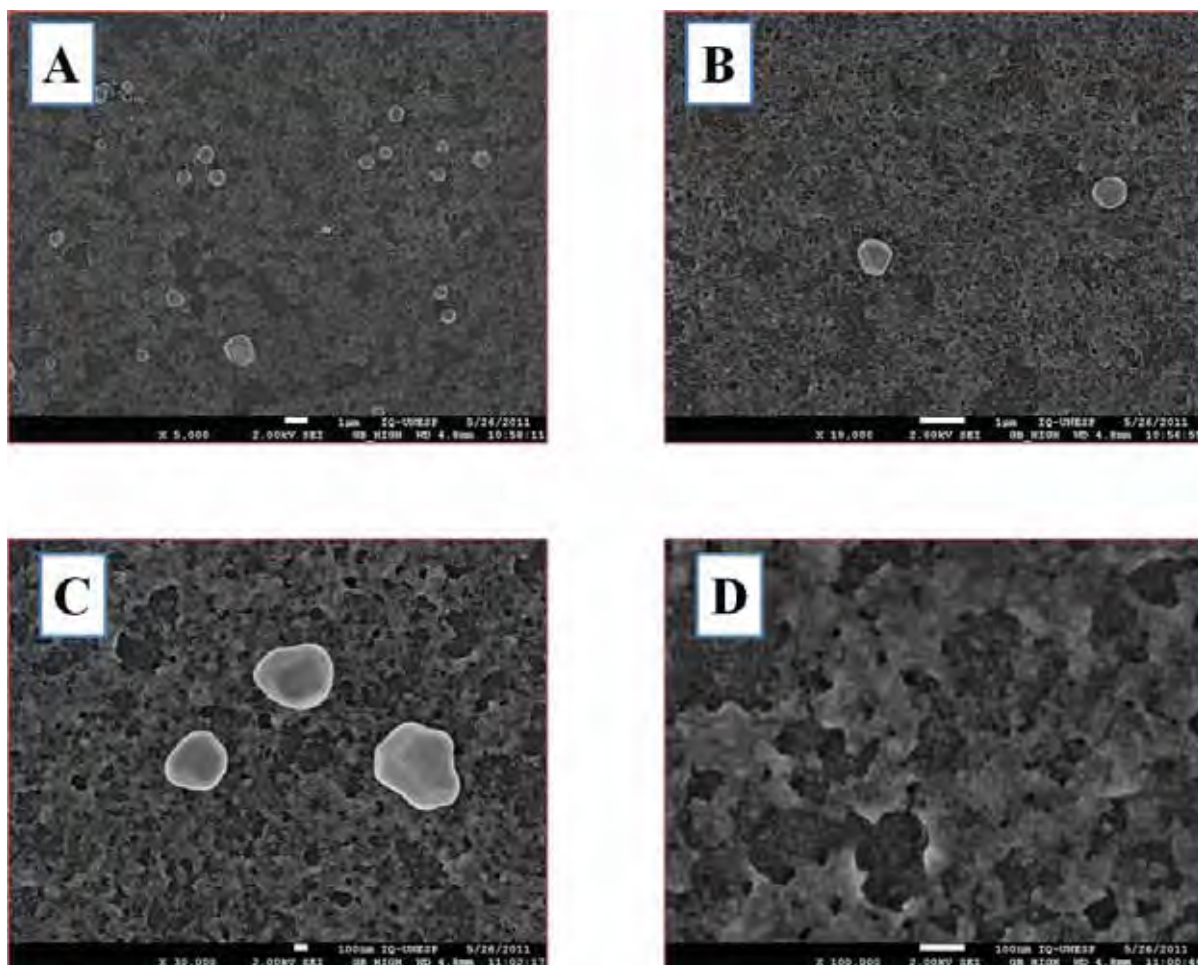


Figura 55 – Imagens de MEV para o CoPCNF/CV com ampliações de: A – 5000; B – 10000; C – 30000 e D – 100000 vezes.

A modificação do eletrodo de CV com CoPCNF gerou uma superfície rugosa com relativa uniformidade. Conforme apresentado na Figura 55-D o depósito apresenta uma configuração de relevo irregular e com a presença de áreas do CV não recobertas pelo CoPCNF/CV. Observou-se que houve o crescimento de aglomerados na superfície do filme na ordem de 500 nm a 1 μ m de diâmetro distribuídos aleatoriamente em toda superfície do CoPCNF/CV.

Na Figura 56 estão representadas as micrografias obtidas por MEV com ampliação de 100000 vezes para o CV e de 10000, 30000 e 100000 vezes para o NiPCNF/CV formado com tempo de deposição do níquel de 60 s. Na Figura 57 estão representadas as micrografias obtidas por MEV com ampliação de 500, 10000, 50000 e 100000 vezes para o NiPCNF/CV formado com tempo de deposição do níquel de 90 s.

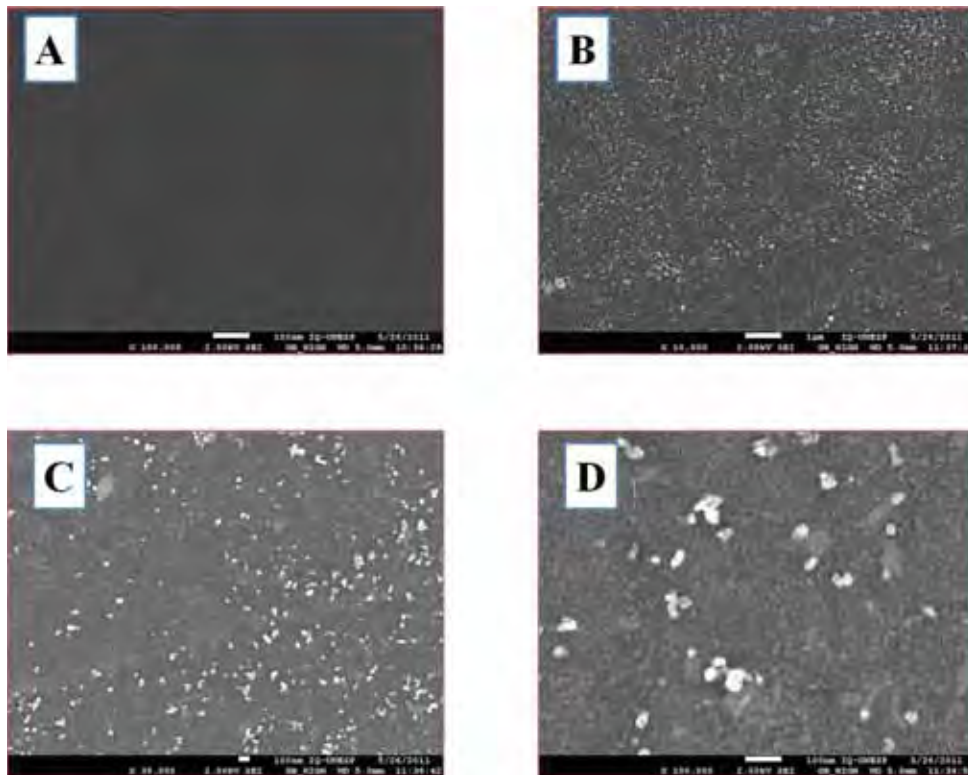


Figura 56 – Imagens de MEV para: A – CV com ampliação de 100000 vezes; NiPCNF/CV com tempo de deposição do níquel de 60 s com ampliações de: B – 10000; C – 30000 e D – 100000 vezes.

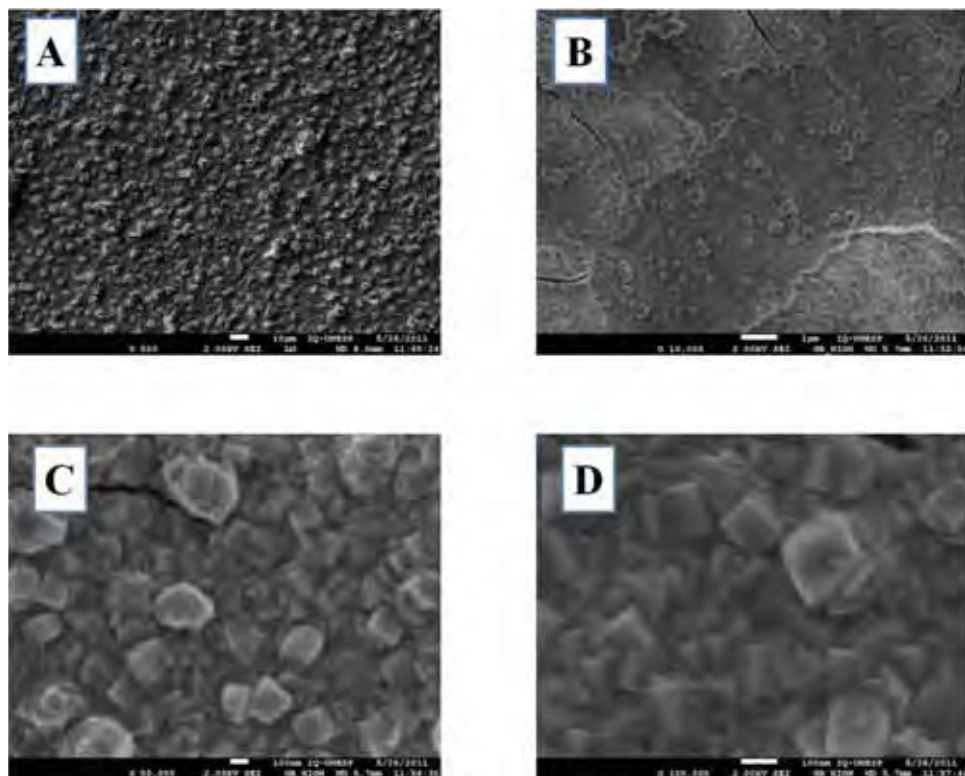


Figura 57 – Imagens de MEV para NiPCNF/CV com tempo de deposição do níquel de 90 s com ampliações de: A – 500; B – 10000; C – 50000 e D – 100000 vezes.

A modificação do eletrodo de CV com NiPCNF a partir do depósito de níquel com 60 s (Figura 56) gerou uma superfície recoberta com nanopartículas dispersas com relativa uniformidade, sendo estas partículas da ordem de 10 a 100 nm. Conforme apresentado nas Figuras 56-B, 56-C e 56-D o depósito apresentou áreas do CV não recobertas com o NiPCNF/CV. A Figura 57 mostra o CV modificado com NiPCNF a partir do depósito de níquel com 90 s, no qual foi obtido um recobrimento total da superfície estando este fato relacionado com a maior quantidade de níquel depositado em relação ao NiPCNF/CV da Figura 56. As imagens de MEV das Figuras 57-A e 57-B mostraram a formação de platôs distribuídos uniformemente na superfície modificada, com a ampliação das imagens (Figuras 57-C e 57-D) observou que o recobrimento da superfície do CV ocorreu por partículas cúbicas uniformes e distribuídas homogeneamente, sendo essas partículas da ordem de 100 a 300 nm. Considerando os filmes de NiPCNF/CV a melhor resposta voltamétrica (Figura 18) foi encontrada para os filmes formados com tempo de deposição de 60 s, sendo este fato relacionado com o tamanho das partículas e distribuição do NiPCNF na superfície do CV.

Na Figura 58 estão representadas as micrografias obtidas por MEV com ampliação de 100000 vezes para o CV e de 10000, 30000 e 100000 vezes para o CdPCNF/CV.

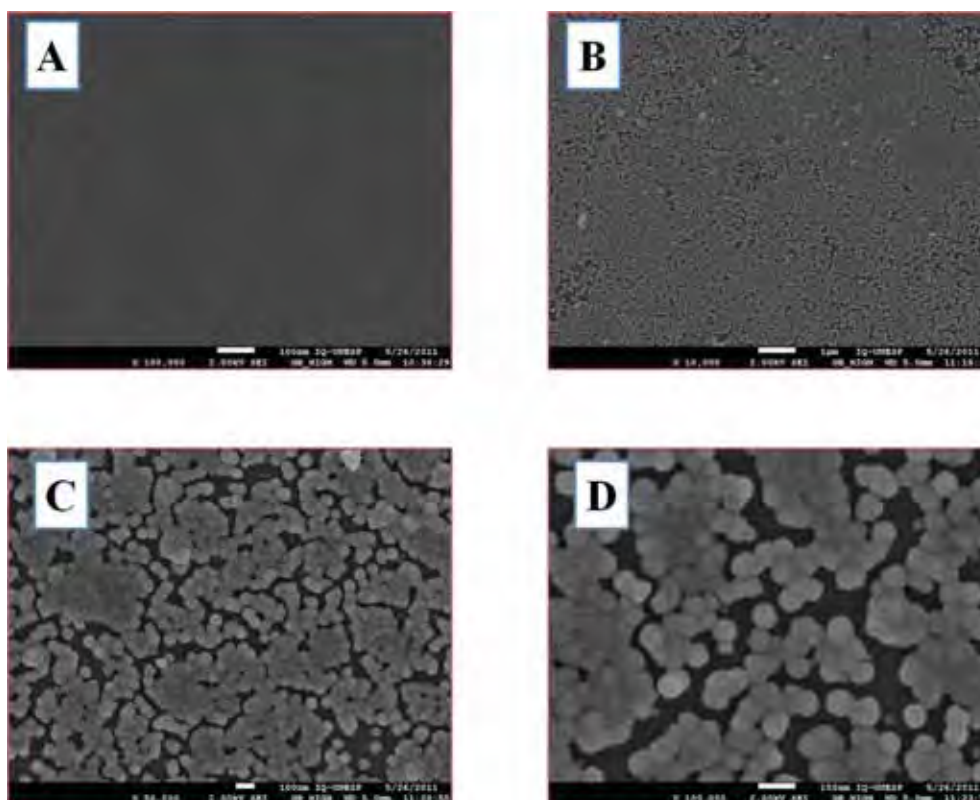


Figura 58 – Imagens de MEV para: A – CV com ampliação de 100000 vezes; CdPCNF/CV com tempo de deposição do níquel de 60 s com ampliações de: B – 10000; C – 30000 e D – 100000 vezes.

As imagens da Figura 58 mostraram que a modificação do eletrodo de CV com CdPCNF gerou uma superfície recoberta com nanopartículas esféricas homogêneas e dispersas uniformemente, sendo estas partículas da ordem de 10 a 70 nm. Conforme apresentado nas Figuras 58-B, 56-C e 56-D o depósito apresentou áreas do CV não recobertas com o CdPCNF/CV, contudo esses espaços se assemelham a trilhas e considerando toda a área das imagens de MEV apresentaram uma distribuição uniforme.

Os estudos de MEV mostraram que os filmes de CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV apresentaram superfícies diferentes entre si, mesmo sendo constituídos de compostos similares e apresentando propriedades semelhantes conforme mostrado nos estudos voltamétricos e de XPS. A diferença na morfologia dos filmes foi atribuída pelos diferentes métodos que foram adotados para as suas preparações, sendo que cada método de formação foi escolhido dentre as melhores condições experimentais das várias estudadas neste trabalho. Entretanto, de acordo com as imagens de MEV dos filmes de PCNF, o método voltamétrico de formação do CdPCNF/CV em apenas uma etapa forneceu uma melhor distribuição das partículas do composto de PCNF em comparação aos métodos adotados para o CoPCNF e NiPCNF.

4.8 Comportamento dos filmes de PCNF na presença dos compostos sulfurados

Na determinação de compostos sulfurados em eletrodos quimicamente modificados com metais ocorre o problema de adsorção e passivação da superfície (WHITE et al., 2002). Conforme se pode observar na Figura 59 houve uma redução nos valores das correntes de pico para os filmes de CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV.

O CoPCNF/CV (Figura 59-A) apresentou uma redução de aproximadamente 54% no valor da corrente de pico anódico na presença de $1,10 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de 2PT. Os voltamogramas mostraram um aumento do E⁰ de 20 mV, passando de 524 mV na ausência para 544 mV na presença de 2PT, com alteração de ΔEp de 86 para 88 mV.

Para o NiPCNF/CV (Figura 59-B) a redução foi de aproximadamente 56% no valor da corrente de pico anódico na presença de $1,10 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de 2PT. Os voltamogramas exibiram um diminuição no E⁰ de 36 mV, passando de 537 mV na ausência para 501 mV na presença de 2PT, com aumento no de ΔEp de 87 para 132 mV.

Para o CdPCNF/CV (Figura 59-C) houve uma redução de aproximadamente 42% no valor da corrente de pico anódico na presença de $1,06 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de THT. Os voltamogramas mostraram um pequeno deslocamento de E⁰, que passou de 562 para 552 mV na ausência e presença de THT, respectivamente, com alteração de ΔEp de 103 para 127 mV.

Com a adição dos compostos sulfurados houve um decréscimo nas correntes de pico, decorrente da não oxidação, mas da adsorção nos filmes de CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV, gerando perda do sinal analítico. Este comportamento implica que a superfície dos eletrodos modificados tendem a saturação, característico de espécie adsorvida.

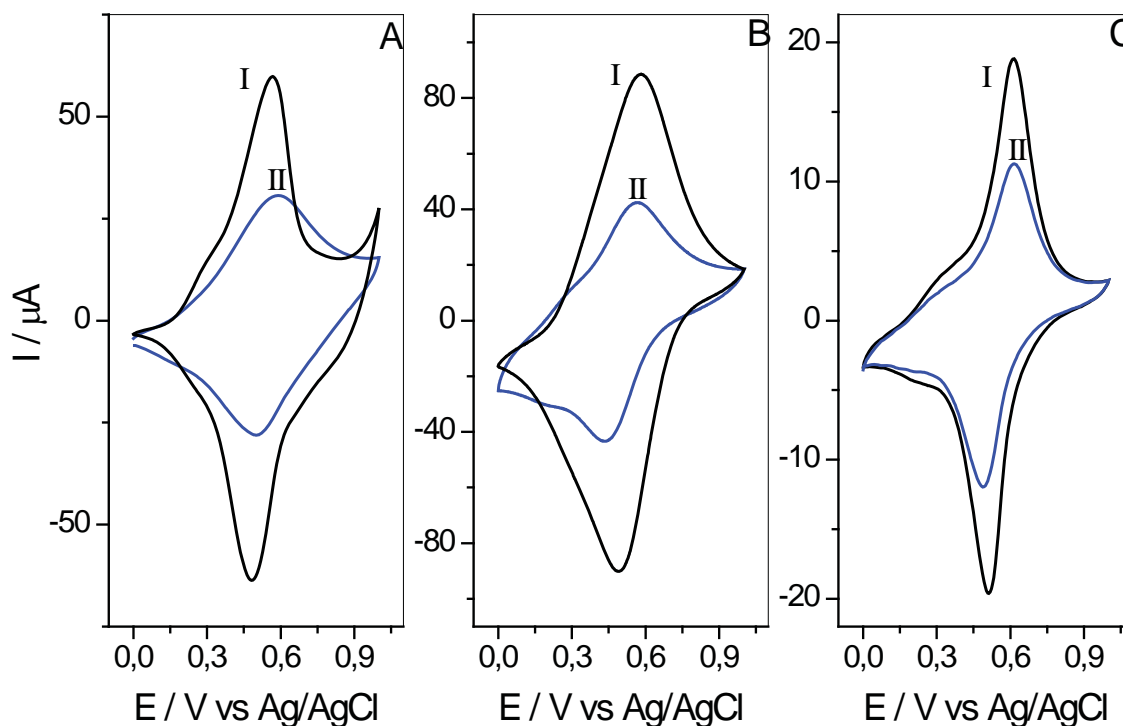
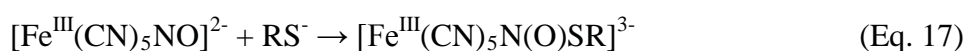


Figura 59 – Voltamogramas cíclicos na ausência (I) e na presença (II) de $1,1 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de 2PT (A e B) e $1,06 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de THT em solução tampão BR (pH 6,0) e $0,5$ mol L⁻¹ de KNO₃ ($v = 100$ mV s⁻¹) para: A – CoPCNF/CV; B – NiPCNF/CV e C – CdPCNF/CV.

A redução do pico de corrente dos filmes apresentado pela Figura 59 foi atribuída à diminuição dos sítios ativos nas superfícies dos EQMs proveniente da adição dos compostos sulfurados, provavelmente pela coordenação nucleofílica (FORD; LAVERMAN; LORKOVIC, 2003) do átomo de S dos compostos sulfurados no grupo NO dos filmes de PCNF e subsequente formação do intermediário nitrosotiolato do metal (M) de cada filme, conforme Equação 17. Sendo que o ataque dos compostos sulfurados ocorre no átomo de N do grupo nitrosil de forma análoga às reações entre o pentacianonitrosilferrato e outros centros nucleofílicos, como nitrogênio, oxigênio e carbono (BUTLER et al. 1988). No caso do CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV o intermediário $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{N}(\text{O})\text{SR}]^{3-}$ foi estabilizado na estrutura dos filmes ocasionando uma diminuição nos sítios eletroativos.



A Figura 60-A mostra os voltamogramas cíclicos do CdPCNF/CV em diferentes velocidades de varreduras entre 0 e 1,0 V versus Ag/AgCl em tampão BR (pH 6,0) e $0,50$ mol L⁻¹ de KNO₃ na presença de $1,06 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de THT. Os voltamogramas exibiram um par

de picos com $E^{0'}$ e ΔE_p de 556 mV e 59 mV, respectivamente, para velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} .

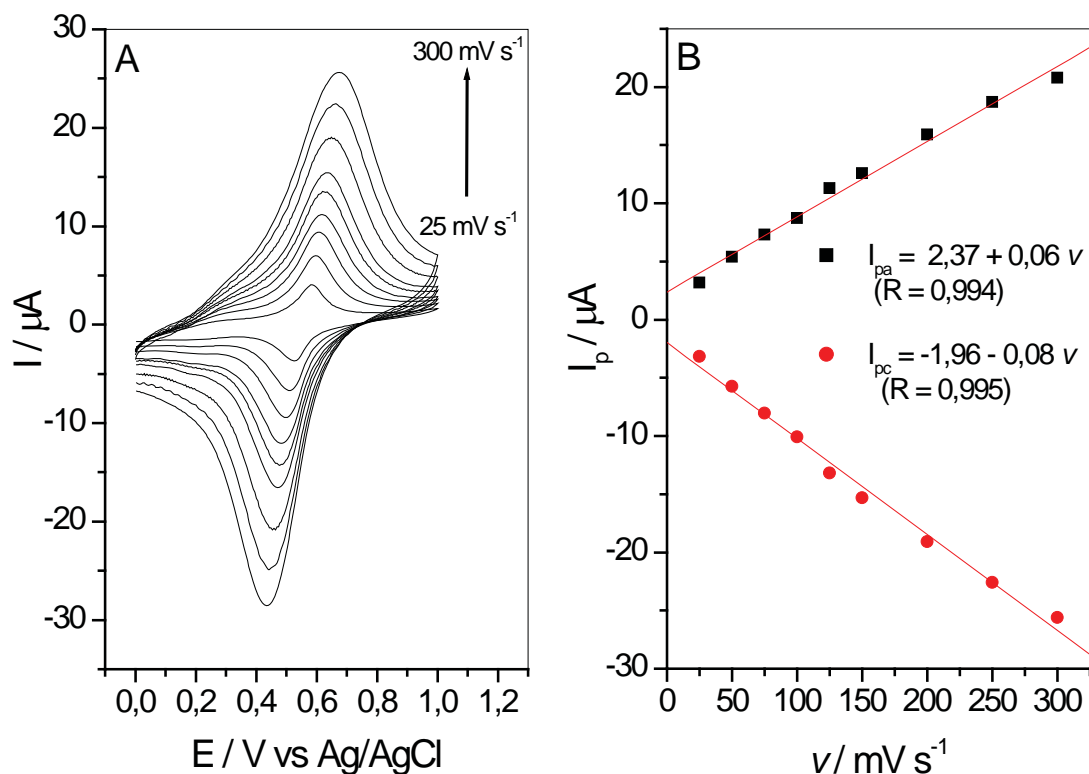


Figura 60 – A – Voltamogramas cíclicos do filme de CdPCNF/CV na presença de $1,06 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de THT em tampão BR (pH 6,0) e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 a diferentes velocidades de varredura. B – Relação de I_p em função da velocidade de varredura.

A Figura 60-B mostra que as correntes de picos foram proporcionais à velocidade de varredura em relação ao intervalo de 25 a 300 mV s^{-1} , as equações e os coeficientes de correlação lineares (R) estão inseridos na Figura 60-B, a relação linear indicou que o comportamento eletródico do CdPCNF/CV na presença de THT é controlado por adsorção (BARD; FAULKNER, 2001), corroborando com o estudo da Figura 59 e mostrando que os filmes de PCNF apresentaram um comportamento similar aos eletrodos modificados com metais (WHITE et al., 2002) na presença de compostos sulfurados.

Os estudos de estabilidade do CoPCNF/CV e NiPCNF/CV na presença de $1,10 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de 2PT e do CdPCNF/CV na presença de $1,06 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de THT foram realizados no intervalo de potencial de 0 a 1,0 V em tampão BR (pH 6,0) e $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 (Figura 61) através de varreduras sucessivas por VC.

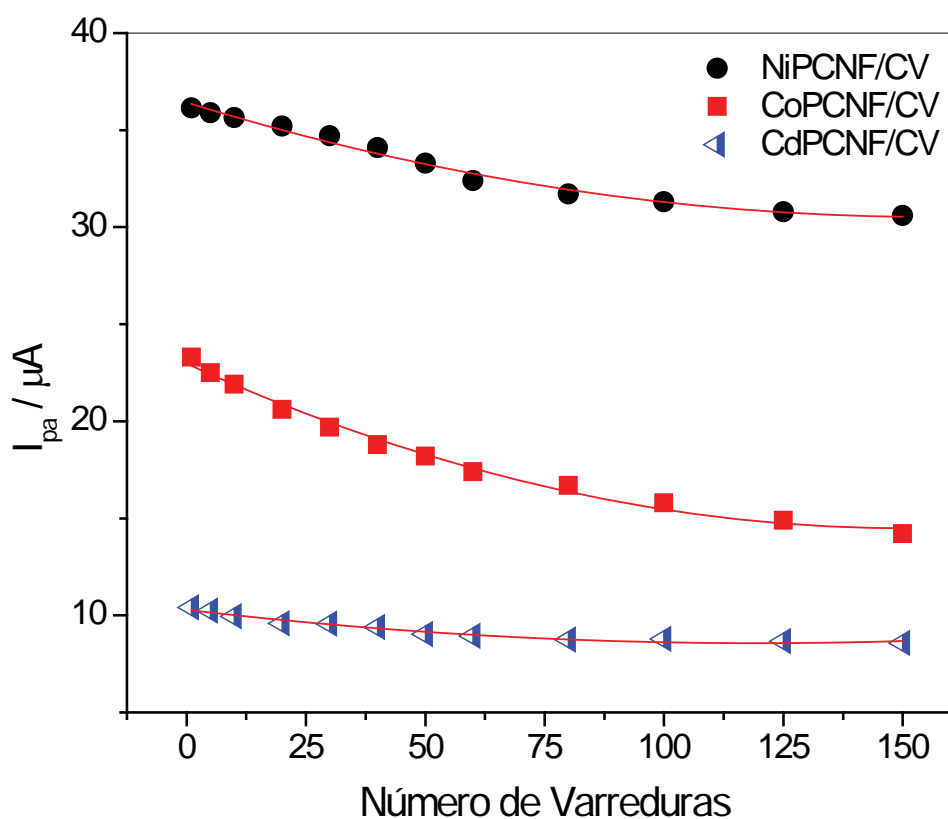


Figura 61 – Variação da I_{pa} do CoPCNF/CV e NiPCNF/CV na presença de $1,10 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de 2PT e do CdPCNF/CV na presença de $1,06 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de THT no intervalo de potencial de 0 a 1,0 V em tampão BR (ph 6,0) e $0,50$ mol L⁻¹ de KNO₃ ($\nu = 100$ mV s⁻¹).

De acordo com a Figura 61 observou um decaimento da I_{pa} decaiu em torno de 39,0, 15,4 e 17,5% para o CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV, respectivamente, após 150 varreduras sucessivas com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹, entretanto o decaimento da I_{pa} nas primeiras 30 varreduras sucessivas foi de aproximadamente 15,5, 4,0 e 8,0% para o CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV, respectivamente, tornando possível o estudo do comportamento dos filmes frente a diferentes concentrações dos compostos sulfurados.

4.9 Otimização dos parâmetros de VOQ e VPD

As técnicas de voltametria de onda quadrada (VOQ) e pulso diferencial (VPD) foram usadas para os estudos do comportamento dos filmes de PCNF na presença de compostos sulfurados, visando obter baixos limites de detecção (LOD), sendo assim alguns parâmetros de VOQ e VPD foram otimizados.

4.9.1 Voltametria de onda quadrada

Dentre os parâmetros instrumentais que podem influenciar significativamente na resposta voltamétrica os mais relevantes são a frequência de aplicação dos pulsos de potencial (f), a amplitude de aplicação dos pulsos de potencial (E_{sw}) e o incremento de varredura de potencial (ΔE_s).

O primeiro parâmetro otimizado para a VOQ foi a f , sendo a otimização realizada variando este parâmetro e analisando resposta da corrente de pico anódico para os filmes de CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV. As Figuras 62-A e 63-A mostram os voltamogramas de onda quadrada do CoPCNF/CV e NiPCNF/CV, respectivamente, em diferentes valores de f em solução tampão BR (pH 6,0) e 0,50 mol L⁻¹ de KNO₃. Para o CdPCNF/CV (Figura 64-A) o estudo de f foi realizado na presença de 1,06 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ de THT em solução tampão BR (pH 6,0) e 0,50 mol L⁻¹ de KNO₃.

De acordo com as Figuras 62-B, 63-B e 64-B a relação da corrente de pico anódico resultante em função da f mostrou uma baixa variação da corrente de pico para f acima de 60 Hz tanto na ausência (Figuras 62-B e 63-B) como na presença de THT. Observou-se uma relação não linear, de acordo com a literatura (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003) esse comportamento é característico de um processo redox reversível com produto e reagente adsorvido, conforme já diagnosticado pelo estudo de velocidade de varredura por VC.

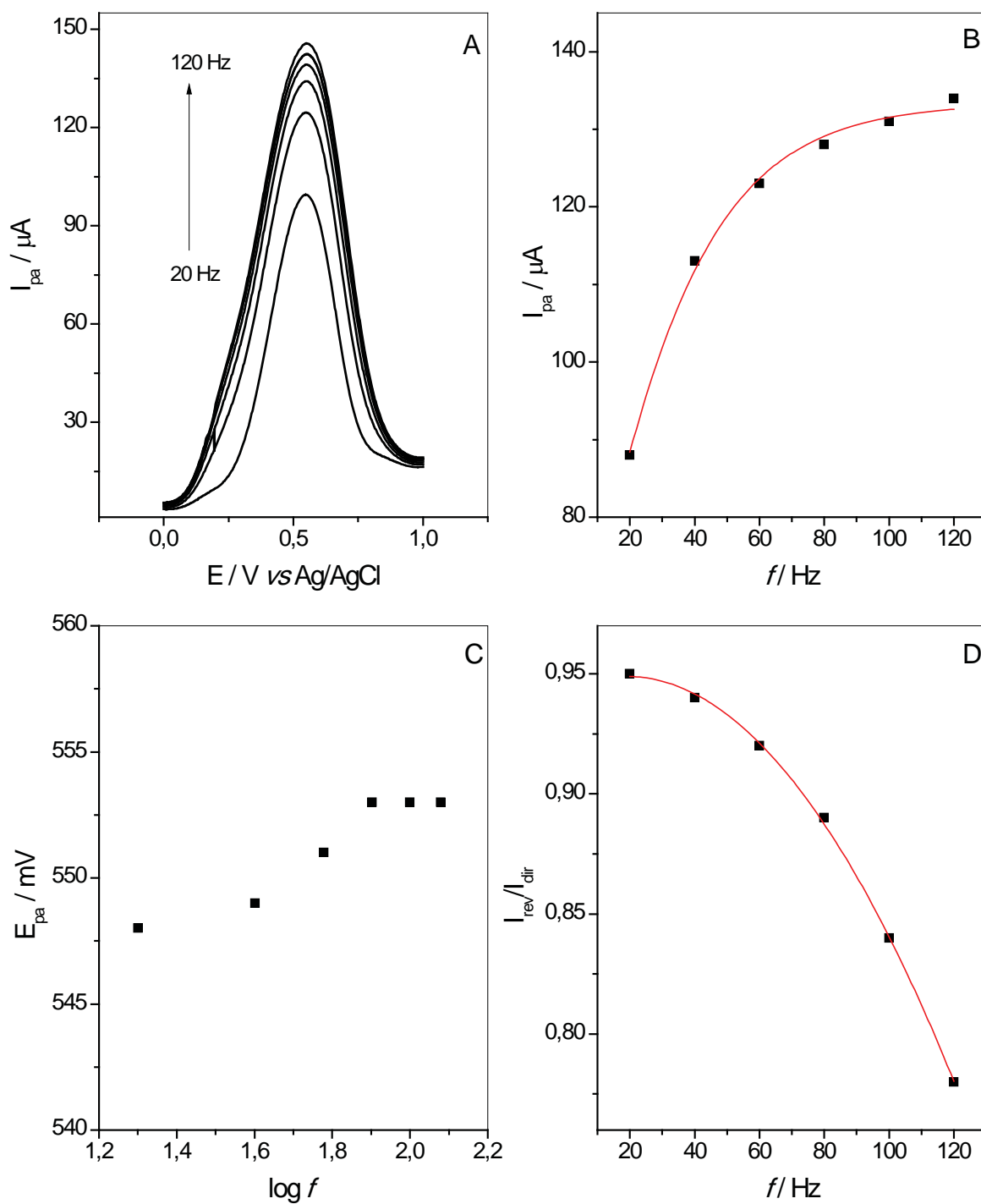


Figura 62 – VOQ do CoPCNF/CV em solução tampão BR (pH 6) com 0,5 mol L⁻¹ de KNO₃ ($\Delta E_s = 2\text{mV}$ e $E_{sw} = 50\text{ mV}$). A – CoPCNF/CV em diferentes f . B – Influência da f em relação a corrente de pico anódico do CoPCNF/CV. C – Relação de E_{pa} com a variação de f . D – Variação da razão de corrente reversa por corrente direta em função da f .

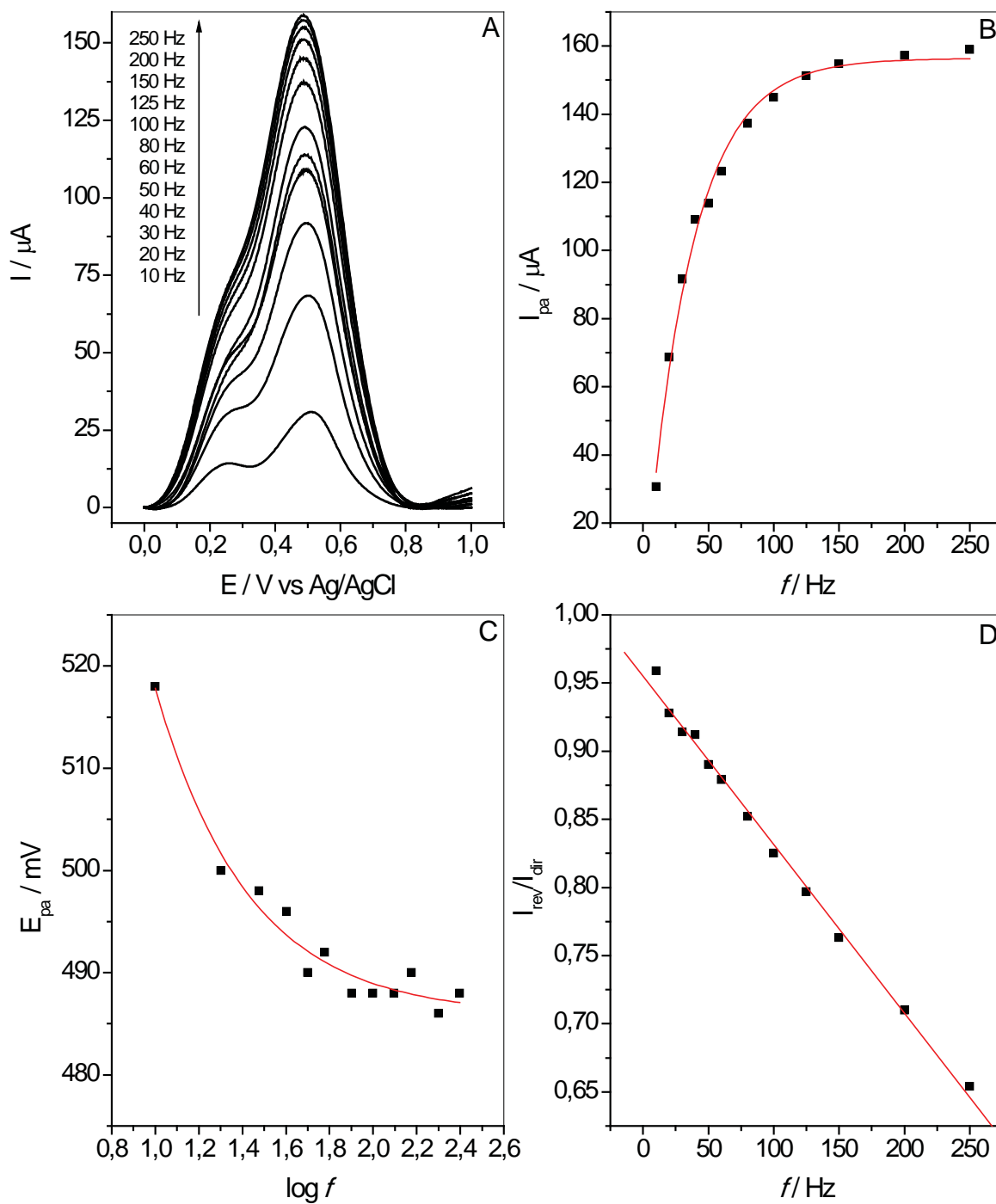


Figura 63 – VOQ do NiPCNF/CV em solução tampão BR (pH 6) com 0,5 mol L⁻¹ de KNO₃ (ΔE_s = 2 mV e E_{sw} = 50 mV). A – NiPCNF/CV em diferentes f . B – Influência da f em relação à corrente de pico anódico do NiPCNF/CV. C – Relação de E_{pa} com a variação de f . D – Variação da razão de corrente reversa por corrente direta em função da f .

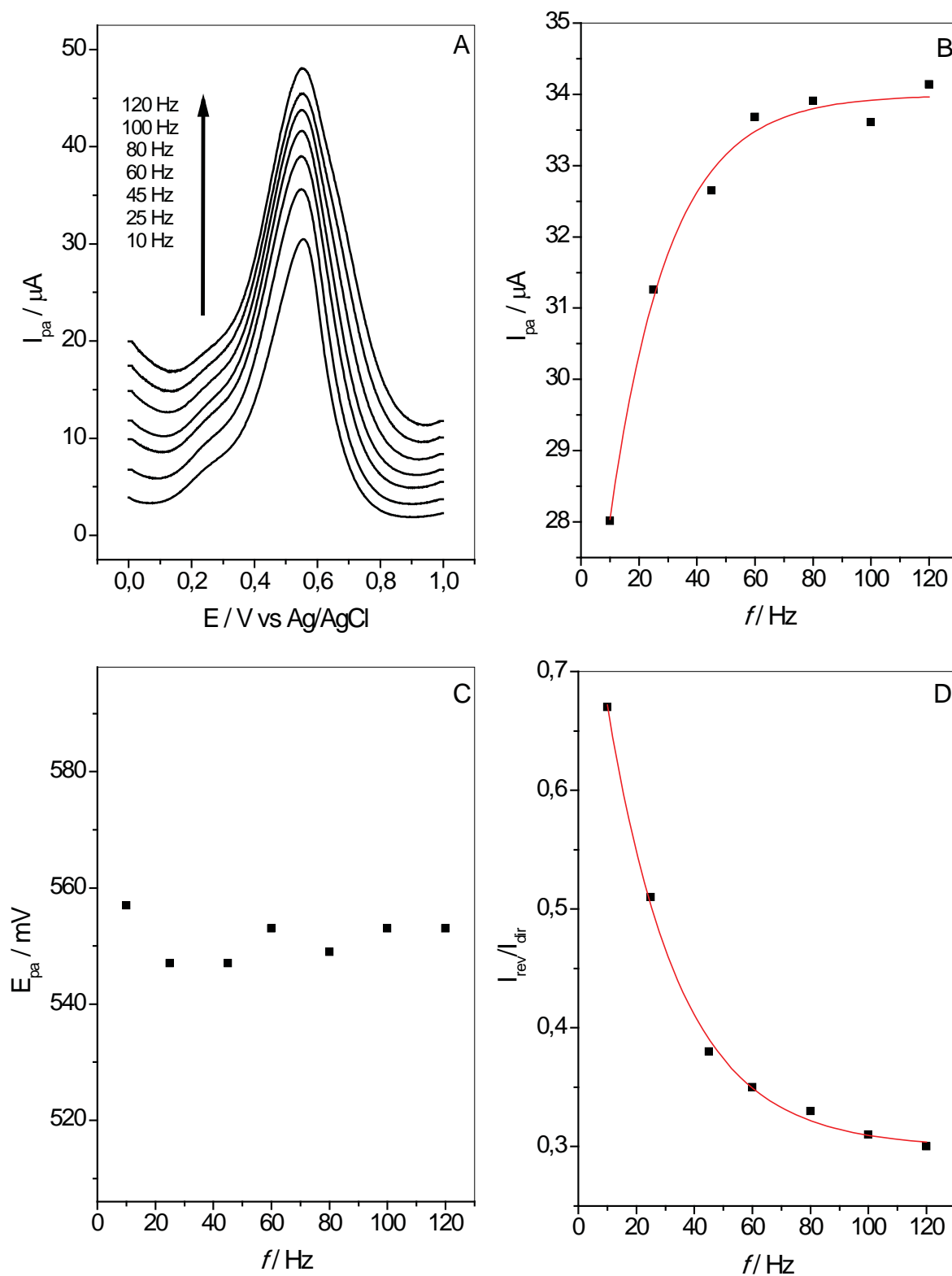


Figura 64 – VOQ do CdPCNF/CV em solução tampão BR (pH 6) com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e $1,06 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de THT ($\Delta E_s = 2\text{mV}$ e $E_{sw} = 50 \text{ mV}$). A – CdPCNF/CV em diferentes f . B – Influência da f em relação a corrente de pico anódico do CdPCNF/CV. C – Relação de E_{pa} com a variação de f . D – Variação da razão de corrente reversa por corrente direta em função da f .

As Figuras 62-C, 63-C e 64-C mostram a relação do E_{pa} com a variação da f para os filmes de PCNF. Para f maiores que 60 Hz quase não houve variação do E_{pa} , ou seja, não existe dependência entre os fatores, corroborando com o processo eletrodico reversível com adsorção de reagente e produto definido pela relação de f com corrente de pico para as filmes de CoPCNF/CV (Figura 62-B) e NiPCNF/CV (Figura 63-B) na ausência de THT, o mesmo ocorre para o filme de CdPCNF/CV na presença de THT (Figura 64-B).

De acordo com a Figuras 62-D, 63-D e 64-D houve um decaimento da razão I_{rev}/I_{dir} em função da variação de f para os filmes tanto na ausência como na presença de THT. Para o CoPCNF/CV no intervalo de f estudado a I_{rev}/I_{dir} foi de 0,95 em 20 Hz para 0,78 em 120 Hz. Para o NiPCNF/CV a I_{rev}/I_{dir} foi de 0,96 em 10 Hz para 0,80 em 120 Hz e para o CdPCNF/CV a I_{rev}/I_{dir} foi de 0,67 em 10 Hz para 0,30 em 120 Hz.

Foram obtidos voltamogramas em diferentes valores de amplitude de pulso (E_{sw}) para o CoPCNF/CV (Figura 65-A) e NiPCNF/CV (Figura 66-A) em solução tampão BR (pH 6,0) e $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 . Para o CdPCNF/CV (Figura 67-A) o estudo de E_{sw} foi realizado na presença de $1,06 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de THT em solução tampão BR (pH 6,0) e $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 .

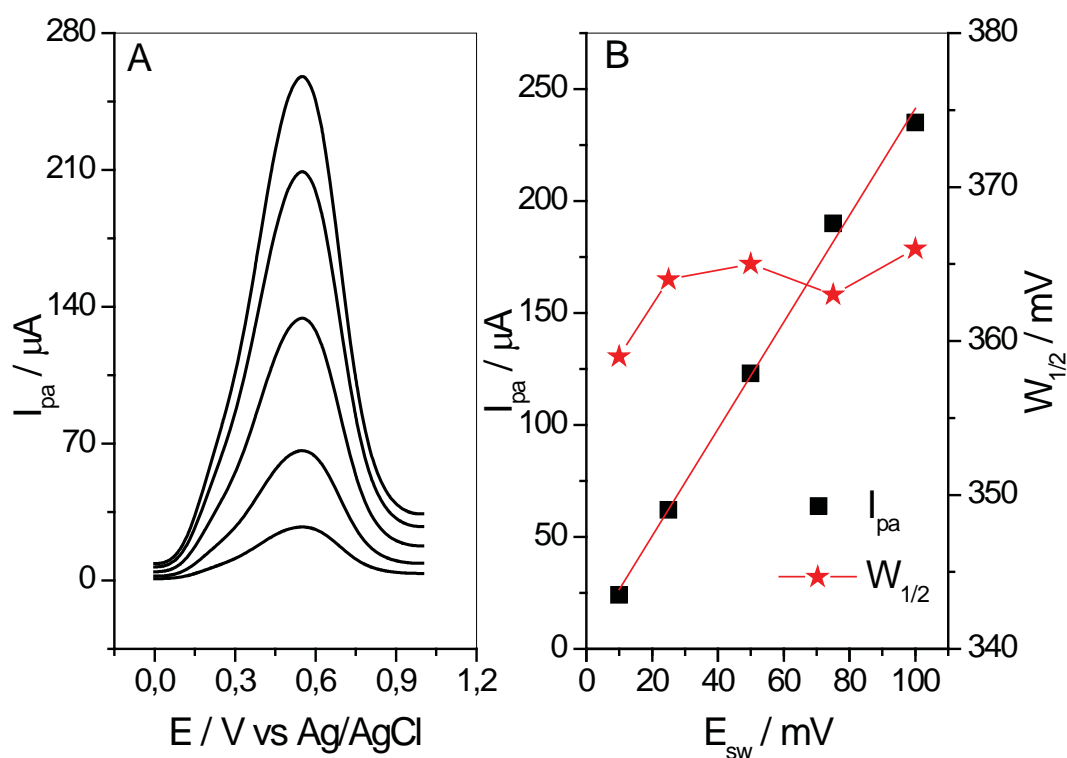


Figura 65 – A – VOQ do CoPCNF/CV em diferentes valores de amplitude de pulso em solução de tampão BR com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e pH 6,0 ($\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ e $f = 60 \text{ Hz}$). B – Relação de I_{pa} e $W_{1/2}$ em função da E_{sw} .

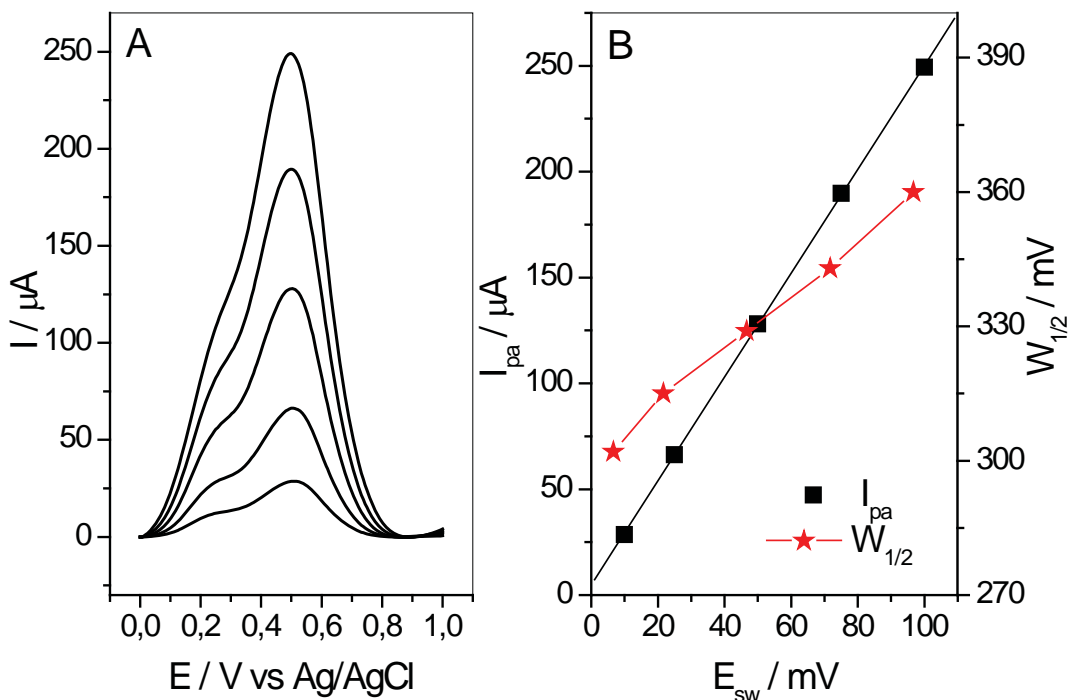


Figura 66 – A – VOQ do NiPCNF/CV em diferentes valores de amplitude de pulso em solução de tampão BR com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e pH 6,0 ($\Delta E_s = 2\text{mV}$ e $f = 60 \text{ Hz}$). B – Relação de I_{pa} e $W_{1/2}$ em função da E_{sw} .

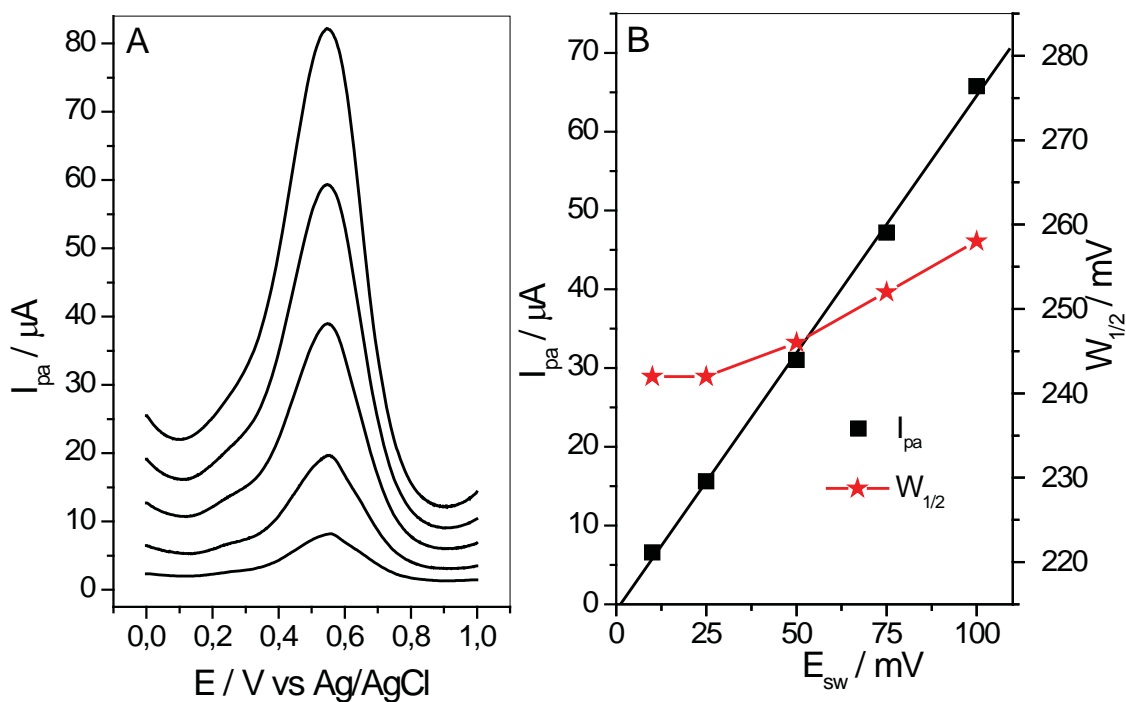


Figura 67 – A – VOQ do CdPCNF/CV em diferentes valores de amplitude de pulso em solução de tampão BR com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e pH 6,0 ($\Delta E_s = 2\text{mV}$ e $f = 60 \text{ Hz}$) na presença de $1,06 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de THT. B – Relação de I_{pa} e $W_{1/2}$ em função da E_{sw} .

No estudo da E_{sw} houve um aumento linear nas intensidades das correntes dos filmes de CoPCNF/CV (Figura 65-B), NiPCNF/CV (Figura 66-B) e CdPCNF/CV (Figura 67-B) decorrente do aumento de E_{sw} , observou também um aumento da largura de meia altura ($W_{1/2}$) em função do aumento de E_{sw} . O comportamento de I_{pa} e $W_{1/2}$ em relação à E_{sw} foi similar para os filmes tanto na ausência como na presença do THT

Avaliando as respostas de correntes com resolução de pico a $f = 60$ Hz e $E_{sw} = 50$ mV foram escolhidos como os parâmetros mais adequados para a continuidade do estudo de CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV na presença dos compostos sulfurados por VOQ.

4.9.2 Voltametria de pulso diferencial

Dentre os parâmetros instrumentais que podem influenciar significativamente na resposta voltamétrica os mais relevantes são a velocidade de varredura (ν) onde o valor máximo de que pode ser usado é de 10 mV s^{-1} , o outro parâmetro é a amplitude de pulso (E_{sw}) na aplicação do potencial, geralmente utilizando valores de 10 a 100 mV.

Os valores limites citados influenciam diretamente a resolução voltamétrica (ALEIXO, 2011) e para ν e E_{sw} acima de 10 mV s^{-1} e 100 mV, respectivamente, as etapas de aplicação de potencial serão longas o que pode acarretar na perda de sinal ou até mesmo no mascaramento dos picos de oxidação ou redução das espécies analisadas.

O primeiro parâmetro otimizado para VPD foi a ν , sendo a otimização realizada variando este parâmetro no intervalo de 1,0 a 10 mV s^{-1} para o filme de CoPCNF/CV e de 2,5 a 10 mV s^{-1} para os filmes de NiPCNF/CV e CdPCNF/CV. As Figuras 68, 69 e 70 mostram os voltamogramas de pulso diferencial em diferentes valores de ν em tampão BR (pH 6,0) e $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 na presença de $1,06 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de THT para o CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV, respectivamente.

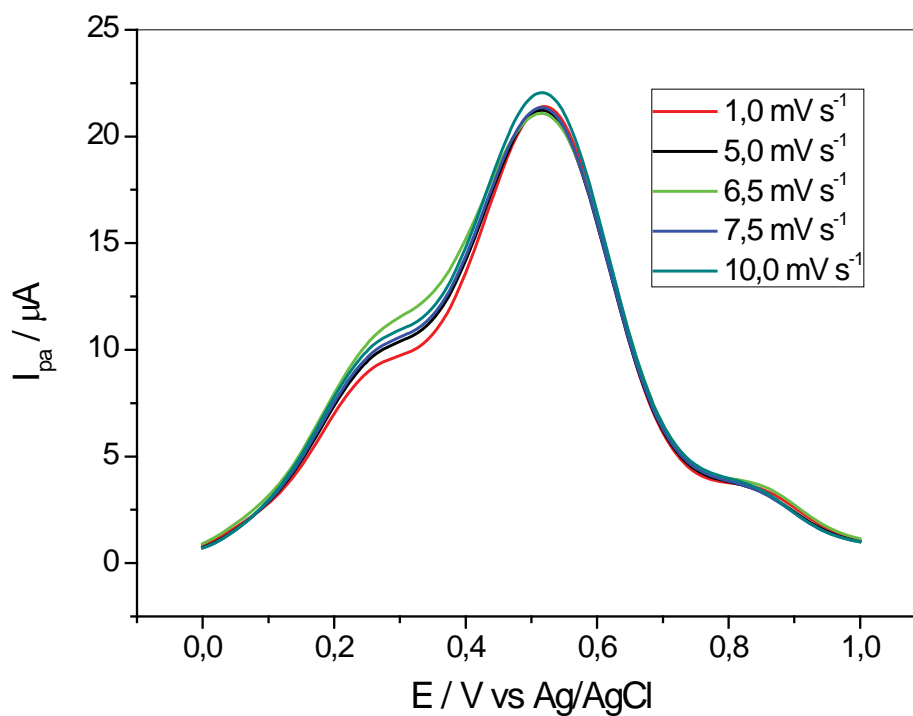


Figura 68 – Voltamogramas de VPD do CoPCNF/CV em diferentes valores de ν em tampão BR (pH 6,0) e $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 na presença de $1,06 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de THT ($E_{\text{sw}} = 25 \text{ mV}$).

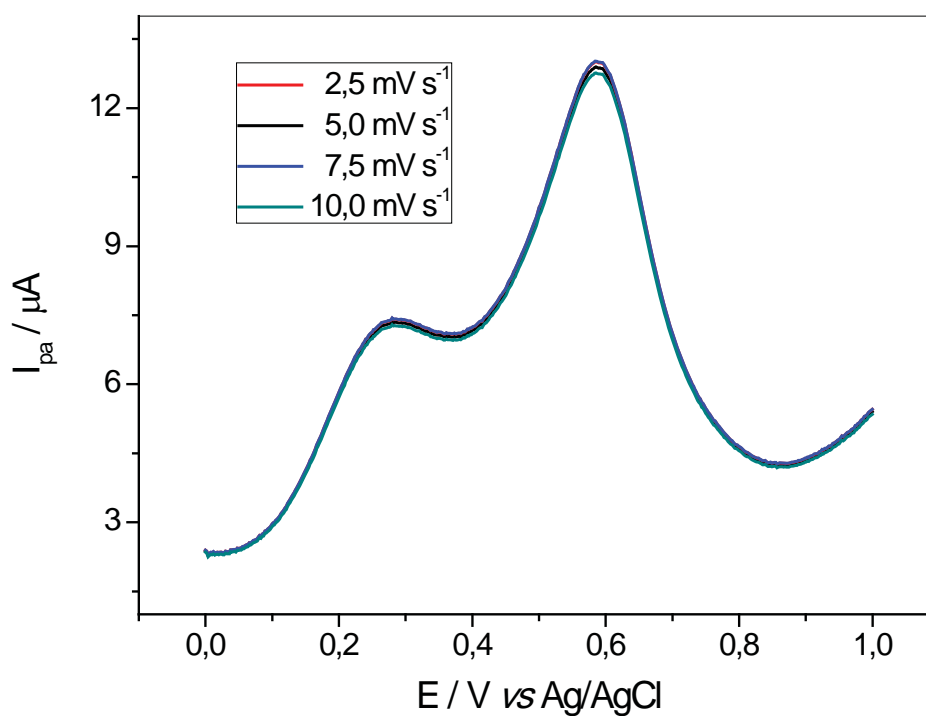


Figura 69 – Voltamogramas de PD do NiPCNF/CV em diferentes valores de ν em tampão BR (pH 6,0) e $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 na presença de $1,06 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de THT ($E_{\text{sw}} = 25 \text{ mV}$).

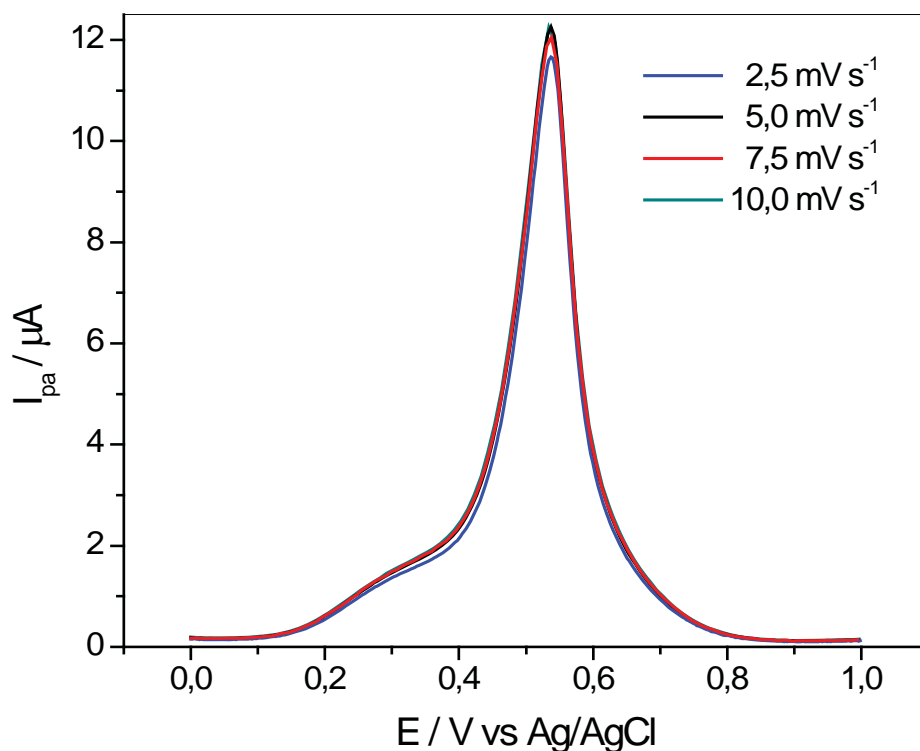


Figura 70 – Voltamogramas de VPD do CdPCNF/CV em diferentes valores de v em tampão BR (pH 6,0) e $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 na presença de $1,06 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de THT ($E_{\text{sw}} = 25 \text{ mV}$).

Inicialmente, verificou que na presença de THT os potenciais de pico de oxidação obtidos para o CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV foram de 517, 588 e 537 mV, respectivamente. Através dos estudos com VPD foi possível observar um pico anódico em torno de 280 mV para os filmes de PCNF atribuído a uma possível transformação de fase do filme, devido ao efeito do tempo de utilização dos eletrodos através de medidas contínuas o que altera a característica dos voltamogramas. Entretanto este fato também pode estar relacionado com a lixiviação do grupo NO da estrutura dos filmes de PCNF e um provável rearranjo molecular com a formação das espécies análogas de hexacianoferratos (HCF).

De acordo com os estudos de velocidade de varredura apresentados nas Figuras 68 a 70 observou-se uma variação em torno de 5% para as correntes de pico entre 1,0 e 5,0 mV s^{-1} e em torno de 1-2% entre 5,0 e 10,0 mV s^{-1} para os filmes, portanto a velocidade de 5,0 mV s^{-1} foi escolhida para a continuidade do trabalho, sendo que esta v é normalmente utilizada em estudos de VPD (ALEIXO, 2011).

Outro parâmetro estudado para o CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV em VPD foi a E_{sw} no intervalo de 10 a 100 mV em tampão BR (pH 6,0) e $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 na presença de $1,06 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de THT, sendo os VPD mostrados nas Figuras 71-A, 72-A e 73-A e as relações da I_{pa} e $W_{1/2}$ em função da E_{sw} ilustrados pelas Figuras 71-B, 72-B e 73-B.

Através do estudo de E_{sw} observou um aumento linear na intensidade de corrente de pico anódico dos filmes de PCNF decorrente do aumento de E_{sw} no intervalo de 10 a 100 mV. A relação da $W_{1/2}$ em função da E_{sw} mostrou que com o aumento da E_{sw} houve um aumento não linear na largura do pico anódico de corrente do CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV.

Como para a VOQ avaliando resposta de corrente com resolução de pico, os parâmetros mais adequados para os estudos dos filmes de PCNF na presença dos compostos sulfurados foram $\nu = 5,0 \text{ mV s}^{-1}$ e $E_{sw} = 50 \text{ mV}$, onde perante estes parâmetros foram observadas características voltamétricas satisfatórias dentro das condições experimentais avaliadas.

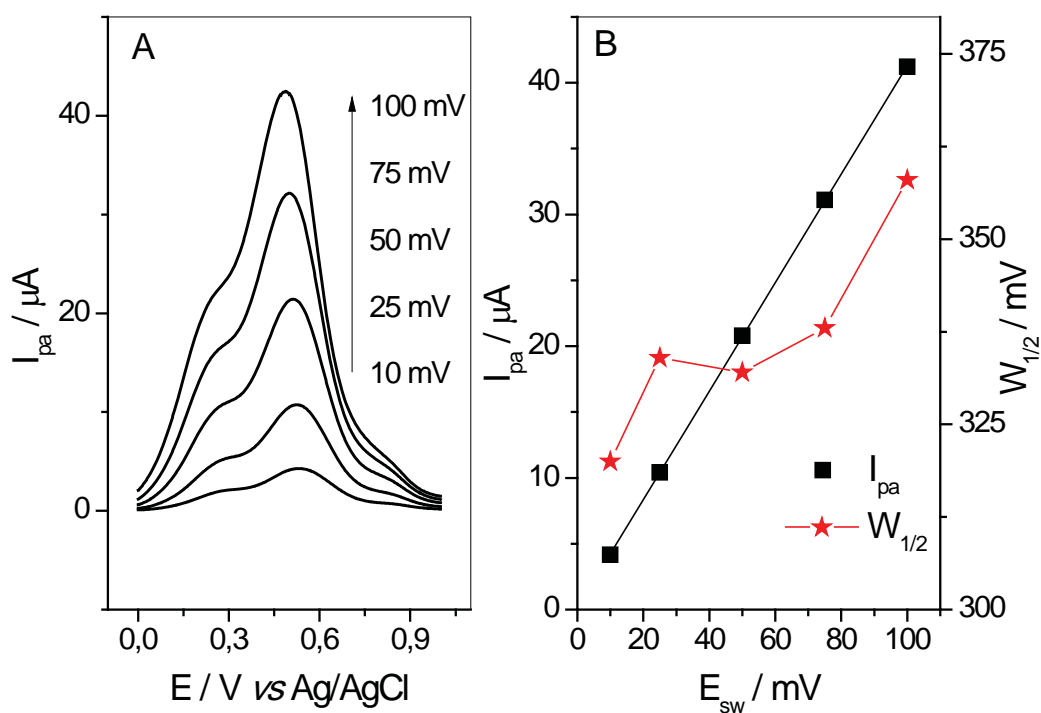


Figura 71 – A – Voltamogramas de VPD do CoPCNF/CV em diferentes valores de E_{sw} em tampão BR (ph 6,0) e $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 na presença de $1,06 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de THT ($\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$); B – Relação de I_{pa} e $W_{1/2}$ em função da E_{sw} .

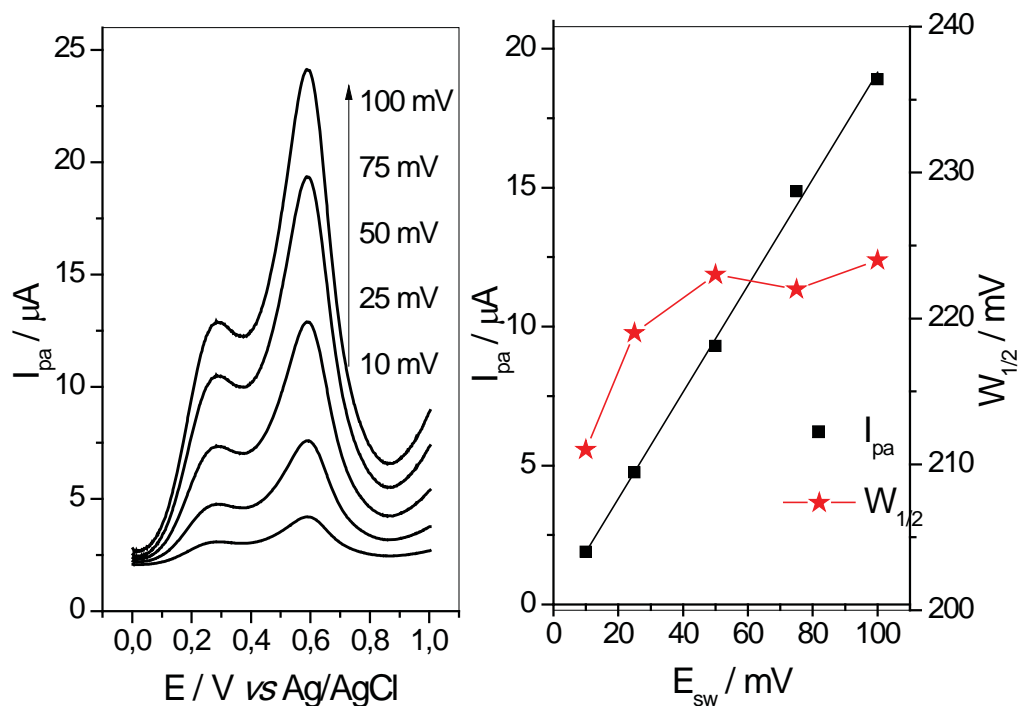


Figura 72 – A – Voltamogramas de VPD do NiPCNF/CV em diferentes valores de E_{sw} em tampão BR (ph 6,0) e 0,50 mol L⁻¹ de KNO₃ na presença de 1,06 × 10⁻⁴ mol L⁻¹ de THT ($\nu = 5$ mV s⁻¹); B – Relação de I_{pa} e $W_{1/2}$ em função da E_{sw} .

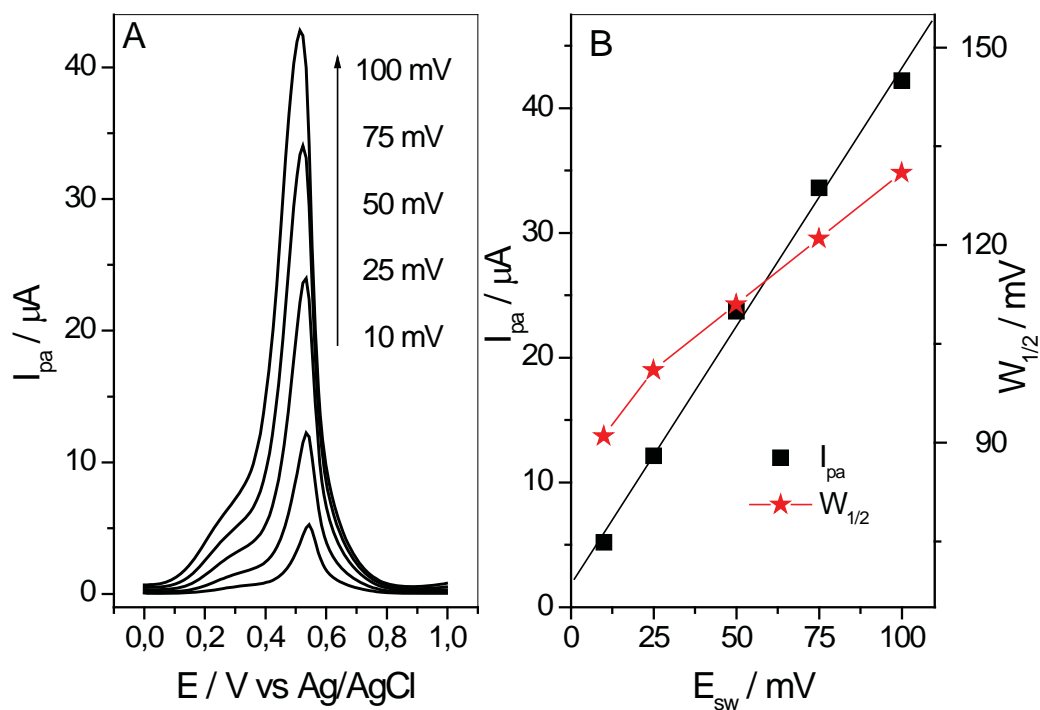


Figura 73 – A – Voltamogramas de VPD do CdPCNF/CV em diferentes valores de E_{sw} em tampão BR (ph 6,0) e 0,50 mol L⁻¹ de KNO₃ na presença de 1,06 × 10⁻⁴ mol L⁻¹ de THT ($\nu = 5$ mV s⁻¹); B – Relação de I_{pa} e $W_{1/2}$ em função da E_{sw} .

4.10 Influência da concentração dos compostos sulfurados

Usando os parâmetros otimizados para VOQ e VPD, estudos foram realizados em triplicata em diferentes concentrações de 2PT, sulfeto e THT para o CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV em potenciais anódicos entre 0 e 1,0 V em solução de tampão BR com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e pH 6,0.

De acordo com os estudos do comportamento dos filmes de metais de PCNF na presença dos compostos sulfurados observou-se a adsorção dos analitos na superfície dos filmes, sendo assim a relação linear de corrente *versus* concentração segue a Equação 18.

$$I_p = A - B[\text{RSH}] \quad (\text{Eq. 18})$$

onde,

I_p → corrente de anódica (μA);

A → intercepto da reta, dado em μA e representa a I_p quando $[\text{RSH}] = 0$;

B → inclinação da reta e representa a sensibilidade amperométrica (S_a) em $\mu\text{A L mol}^{-1}$;

$[\text{RSH}]$ → concentração de 2PT, sulfeto ou THT (mol L^{-1}).

A partir da Equação 18 foi possível determinar a sensibilidade amperométrica (S_a) e do limite de detecção (LOD), pois a inclinação da reta (B) ou S_a é negativa para o processo adsorptivo apresentado pelos filmes de PCNF. Sendo que o LOD foi calculado pela Equação 19.

$$\text{LOD} = 3 \times \frac{\text{DP}}{|B|} \quad (\text{Eq. 19})$$

onde,

DP → desvio padrão obtido pela estimativa do erro através do ajuste linear;

$|B|$ → módulo da inclinação da reta ou S_a .

As Figuras 74 e 75 mostram os voltamogramas de VOQ e VPD, respectivamente, do CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV na presença de diferentes concentrações de 2PT em solução de tampão BR com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e pH 6,0.

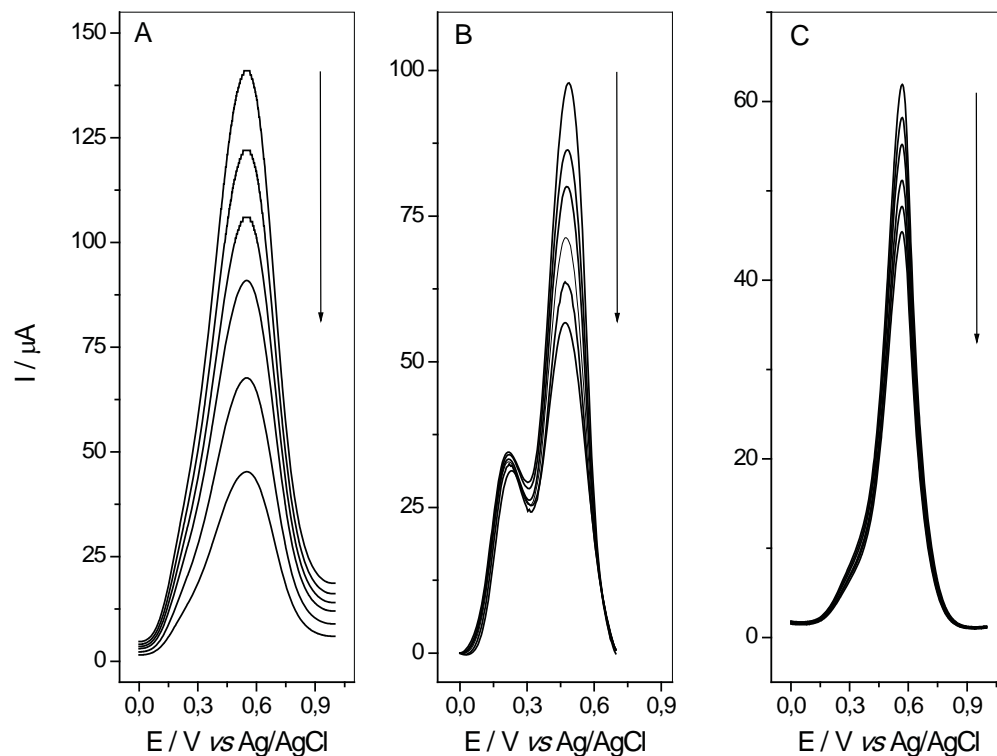


Figura 74 – VOQ do CoPCNF/CV (A), NiPCNF/CV (B) e CdPCNF/CV (C) em diferentes concentrações de 2PT em solução de tampão BR com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e pH 6,0.

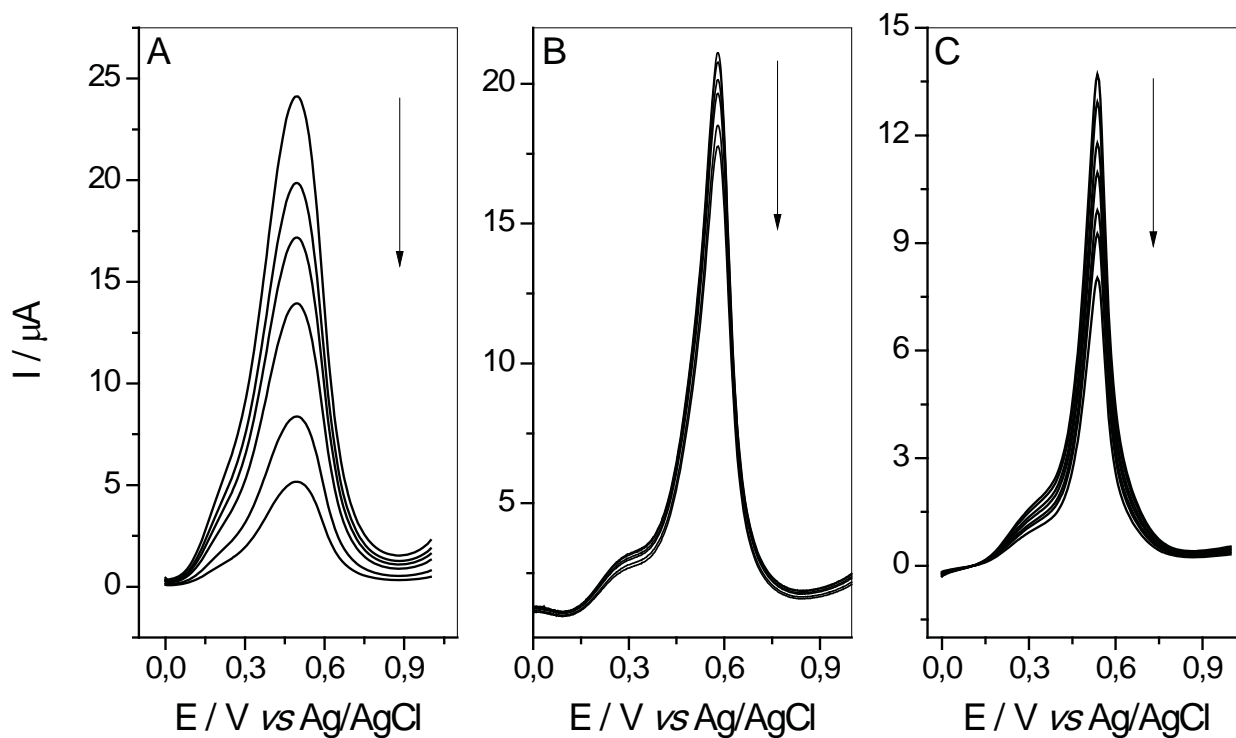


Figura 75 – VPD do CoPCNF/CV (A), NiPCNF/CV (B) e CdPCNF/CV (C) em diferentes concentrações de 2PT em solução de tampão BR com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e pH 6,0.

Observou-se nas Figuras 74 e 75 um decréscimo nas correntes de pico de oxidação dos filmes após as adições do 2PT, tanto para a VOQ quanto para a VPD. Para a VOQ os potenciais de picos anódicos para o CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV na presença de $4,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de 2PT foram de 550, 482, 567 mV, respectivamente, para a VPD observou um deslocamento dos potenciais de pico para regiões mais anódicas para os filmes de CoPCNF/CV (497 mV) e CdPCNF/CV (538 mV) e um deslocamento de aproximadamente 100 mV para regiões mais catódicas para o NiPCNF/CV (580 mV).

O efeito da concentração de 2PT sobre a corrente de pico de oxidação dos filmes de PCNF para as técnicas de VOQ e VPD foram realizados em triplicata e estão representados nas Figuras 76 e 77, respectivamente. Sendo que o intervalo linear para VOQ corresponde às concentrações de $8,60 \times 10^{-6}$ a $1,70 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para o CoPCNF/CV e NiPCNF/CV e de $5,00 \times 10^{-6}$ a $4,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para o CdPCNF/CV. Para VPD o intervalo linear é de $4,00 \times 10^{-5}$ a $1,70 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para o CoPCNF/CV e NiPCNF/CV e de $5,00 \times 10^{-6}$ a $5,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para o CdPCNF/CV.

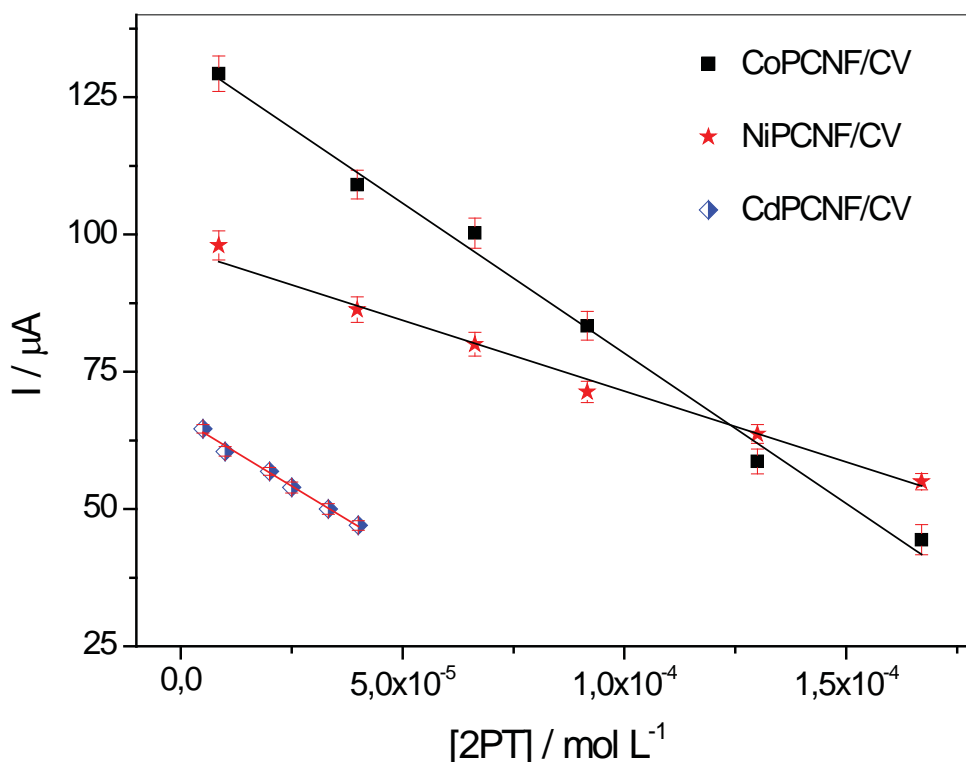


Figura 76 – Relações das correntes de pico com a concentração de 2PT obtidas por VOQ em solução tampão BR com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 (pH 6,0) para o CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV.

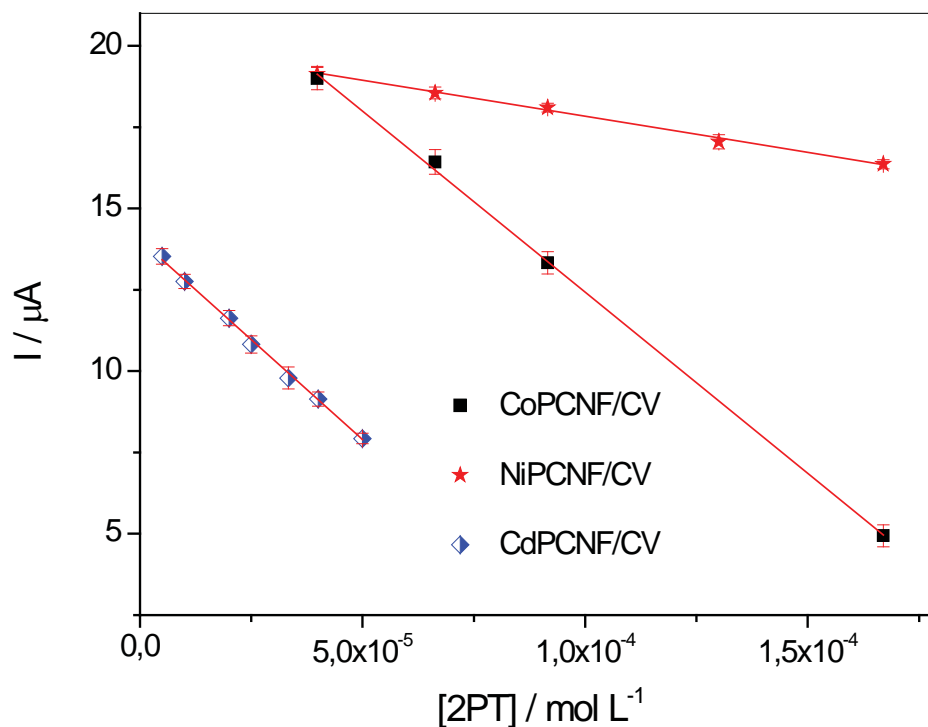


Figura 77 – Relações das correntes de pico com a concentração de 2PT obtidas por VPD em solução tampão BR com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 (pH 6,0) para o CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV.

Os filmes de PCNF apresentaram um decaimento linear da corrente de pico anódico com o aumento da concentração de 2PT nos intervalos de concentração estudados para a VOQ e VPD. Os dados da correlação linear entre I_{pa} do CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV e a concentração de 2PT estão representados na Tabela 12.

Tabela 12 – Parâmetros observados para os filmes de PCNF por VOQ e VPD na presença de diferentes concentrações de 2PT.

Filme	Técnica	Intercepto (A) μA	Sa (B) $\mu\text{A L mol}^{-1}$	LOD mol L^{-1}	R
CoPCNF/CV	VOQ	133,05	$5,47 \times 10^5$	$7,47 \times 10^{-6}$	0,9896
	VPD	23,85	$1,16 \times 10^5$	$8,14 \times 10^{-6}$	0,9990
NiPCNF/CV	VOQ	97,27	$2,58 \times 10^5$	$7,78 \times 10^{-6}$	0,9872
	VPD	20,05	$2,22 \times 10^4$	$3,05 \times 10^{-5}$	0,9946
CdPCNF/CV	VOQ	66,43	$4,90 \times 10^5$	$3,25 \times 10^{-6}$	0,9911
	VPD	14,04	$1,23 \times 10^5$	$4,17 \times 10^{-6}$	0,9983

As Figuras 78 e 79 mostram os voltamogramas de VOQ e VPD, respectivamente, do CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV na presença de diferentes concentrações de sulfeto em solução de tampão BR com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e pH 6,0.

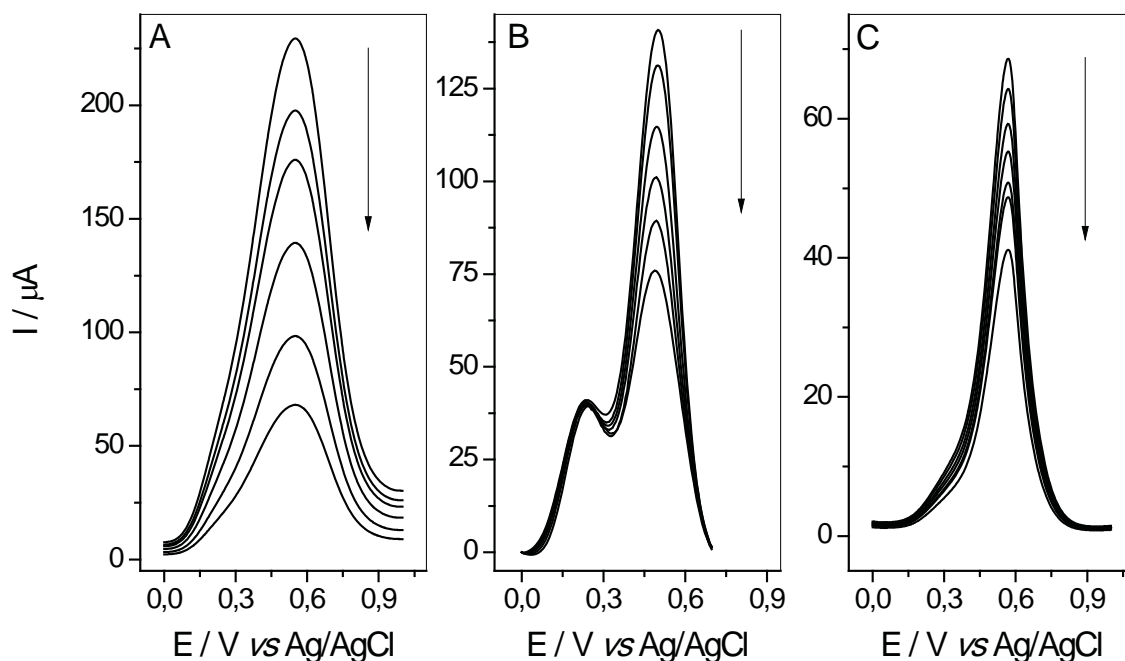


Figura 78 – VOQ do CoPCNF/CV (A), NiPCNF/CV (B) e CdPCNF/CV (C) em diferentes concentrações de sulfeto em solução de tampão BR com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e pH 6,0.

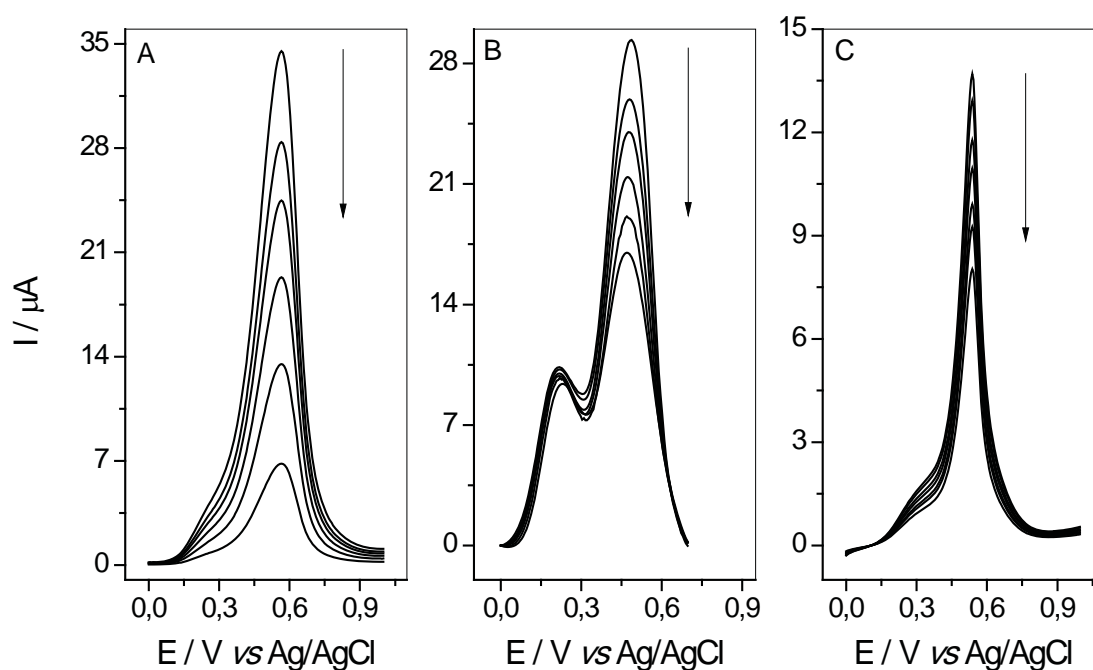


Figura 79 – VPD do CoPCNF/CV (A), NiPCNF/CV (B) e CdPCNF/CV (C) em diferentes concentrações de sulfeto em solução de tampão BR com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e pH 6,0.

Observou-se nas Figuras 78 e 79 um decréscimo nas correntes de pico de oxidação dos filmes após as adições do sulfeto, tanto para a VOQ quanto para a VPD. Para a VOQ os potenciais de picos anódicos para o CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV na presença de $4,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfeto foram de 553, 500, 570 mV, respectivamente, para a VPD observou um deslocamento do potencial de pico para região mais anódica para o CoPCNF/CV (566 mV) e um deslocamento de aproximadamente 12 mV para regiões mais catódicas para o NiPCNF/CV (488 mV) e de 33 mV para o CdPCNF/CV (537 mV)

O efeito da concentração de sulfeto sobre a corrente de pico de oxidação dos filmes de PCNF para as técnicas de VOQ e VPD foram realizados em triplicata e estão representados nas Figuras 80 e 81, respectivamente. Sendo que o intervalo linear para VOQ corresponde às concentrações de $8,60 \times 10^{-6}$ a $1,70 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para o CoPCNF/CV e NiPCNF/CV e de $5,00 \times 10^{-6}$ a $5,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para o CdPCNF/CV. Para VPD o intervalo linear é de $8,60 \times 10^{-6}$ a $1,70 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para o CoPCNF/CV, $4,00 \times 10^{-5}$ a $1,70 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para o NiPCNF/CV e de $5,00 \times 10^{-6}$ a $4,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para o CdPCNF/CV.

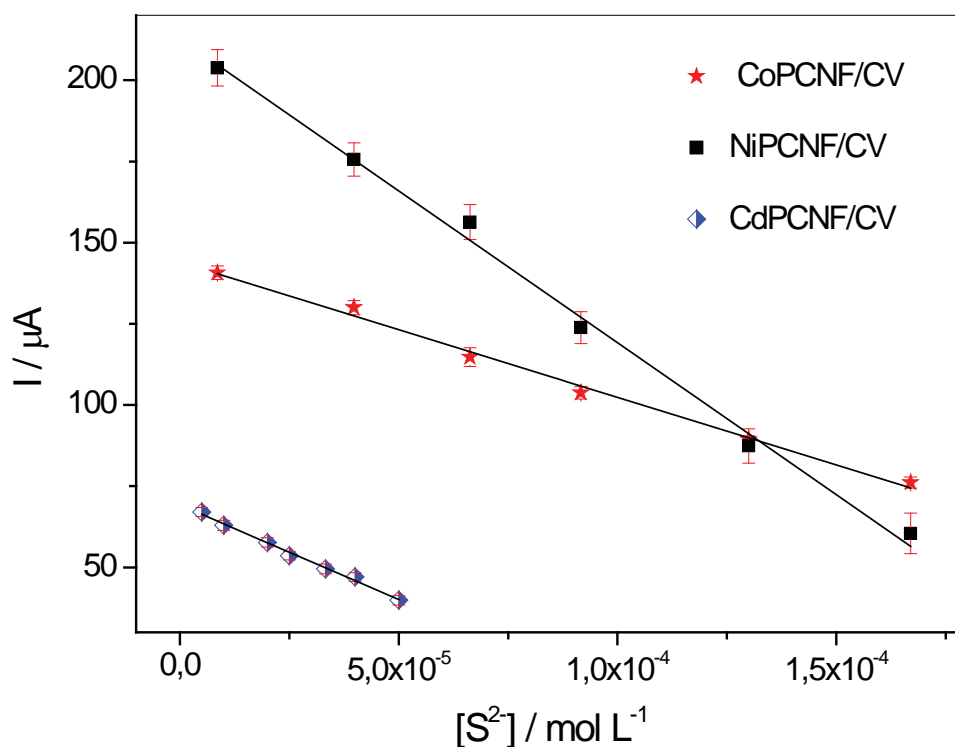


Figura 80 – Relações das correntes de pico com a concentração de sulfeto obtidas por VOQ em solução tampão BR com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 (pH 6,0) para o CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV.

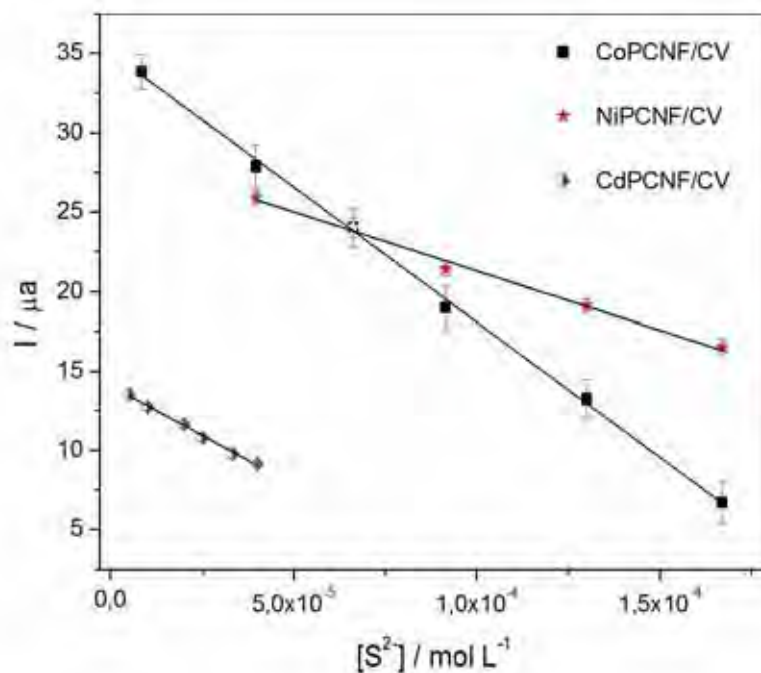


Figura 81 – Relações das correntes de pico com a concentração de sulfeto obtidas por VPD em solução tampão BR com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 (pH 6,0) para o CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV.

Os filmes de PCNF apresentaram um decaimento linear da corrente de pico anódico com o aumento da concentração de sulfeto nos intervalos de concentração estudados para a VOQ e VPD. Os dados da correlação linear entre I_{pa} do CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV e a concentração de sulfeto estão representados na Tabela 13.

Tabela 13 – Parâmetros observados para os filmes de PCNF por VOQ e VPD na presença de diferentes concentrações de sulfeto.

Filme	Técnica	Intercepto (A)	Sa (B)	LOD	R
		μA	$\mu\text{A L mol}^{-1}$	mol L^{-1}	
CoPCNF/CV	VOQ	212,72	$9,35 \times 10^5$	$1,97 \times 10^{-6}$	0,9934
	VPD	35,07	$1,70 \times 10^5$	$1,59 \times 10^{-6}$	0,9986
NiPCNF/CV	VOQ	144,02	$4,17 \times 10^5$	$7,20 \times 10^{-6}$	0,9942
	VPD	28,73	$7,44 \times 10^4$	$2,28 \times 10^{-5}$	0,9920
CdPCNF/CV	VOQ	69,19	$5,81 \times 10^5$	$1,95 \times 10^{-6}$	0,9913
	VPD	14,07	$1,25 \times 10^5$	$4,22 \times 10^{-6}$	0,9965

As Figuras 82 e 83 mostram os voltamogramas de VOQ e VPD, respectivamente, do CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV na presença de diferentes concentrações de THT em solução de tampão BR com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e pH 6,0.

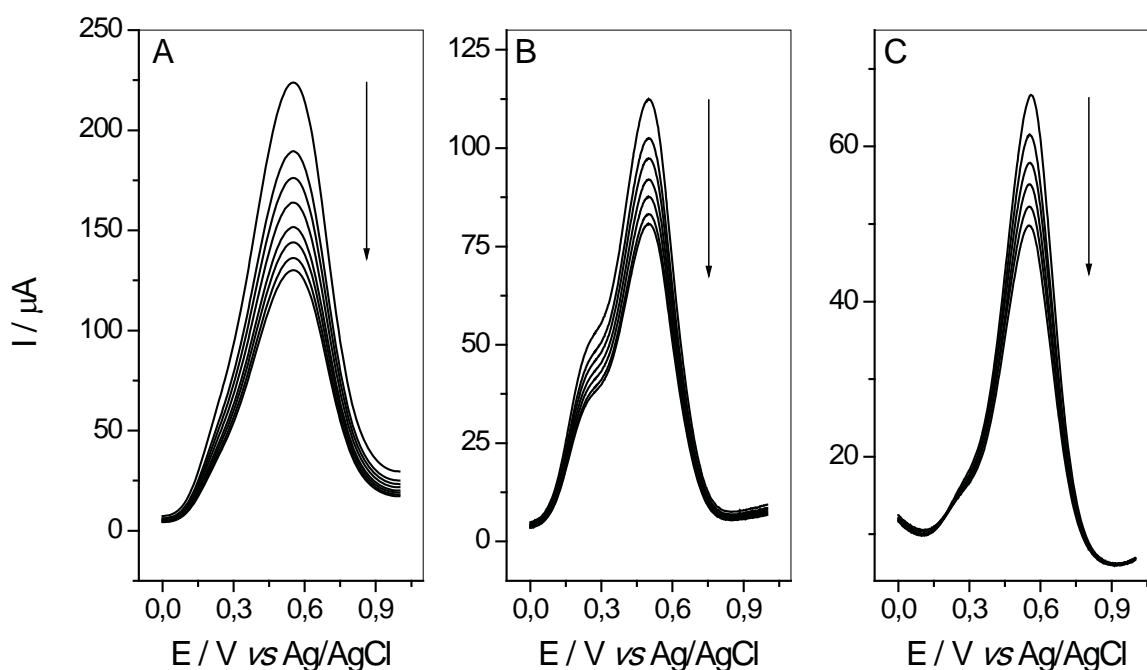


Figura 82 – VOQ do CoPCNF/CV (A), NiPCNF/CV (B) e CdPCNF/CV (C) em diferentes concentrações de THT em solução de tampão BR com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e pH 6,0.

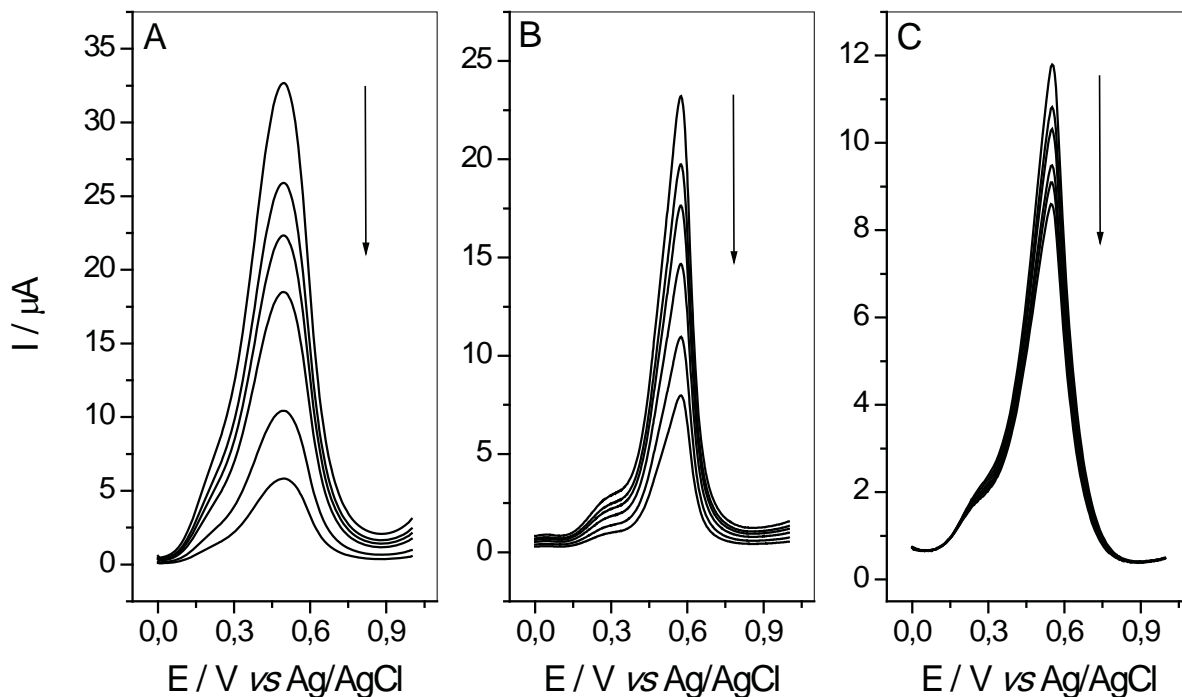


Figura 83 – VPD do CoPCNF/CV (A), NiPCNF/CV (B) e CdPCNF/CV (C) em diferentes concentrações de THT em solução de tampão BR com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e pH 6,0.

As Figuras 82 e 83 apresentaram um decréscimo nas correntes de pico de oxidação dos filmes após as adições do THT, tanto para a VOQ quanto para a VPD. Para a VOQ os potenciais de picos anódicos para o CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV na presença de $4,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfeto foram de 552, 495, 556 mV, respectivamente, para a VPD observou um deslocamento dos potenciais de pico para regiões mais catódicas para os filmes de CoPCNF/CV (501 mV) e CdPCNF/CV (550 mV) e um deslocamento de aproximadamente 83 mV para regiões mais anódicas para o NiPCNF/CV (578 mV).

O efeito da concentração de THT sobre a corrente de pico de oxidação dos filmes de PCNF para as técnicas de VOQ e VPD foram realizados em triplicata e estão representados nas Figuras 84 e 85, respectivamente. Sendo que o intervalo linear para VOQ corresponde às concentrações de $9,00 \times 10^{-6}$ a $9,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para o CoPCNF/CV, de $9,00 \times 10^{-6}$ a $7,50 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para o NiPCNF/CV e de $6,70 \times 10^{-6}$ a $4,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para o CdPCNF/CV. Para VPD o intervalo linear é de $8,60 \times 10^{-6}$ a $1,70 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para o CoPCNF/CV e o NiPCNF/CV e de $6,70 \times 10^{-6}$ a $4,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para o CdPCNF/CV.

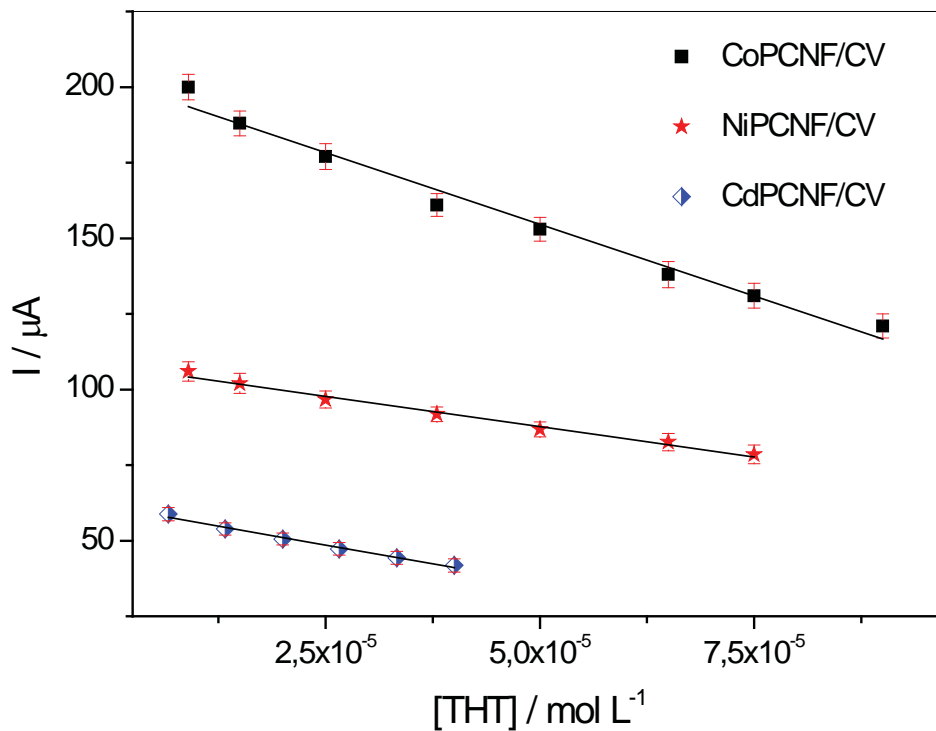


Figura 84 – Relações das correntes de pico com a concentração de THT obtidas por VOQ em solução tampão BR com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 (pH 6,0) para o CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV.

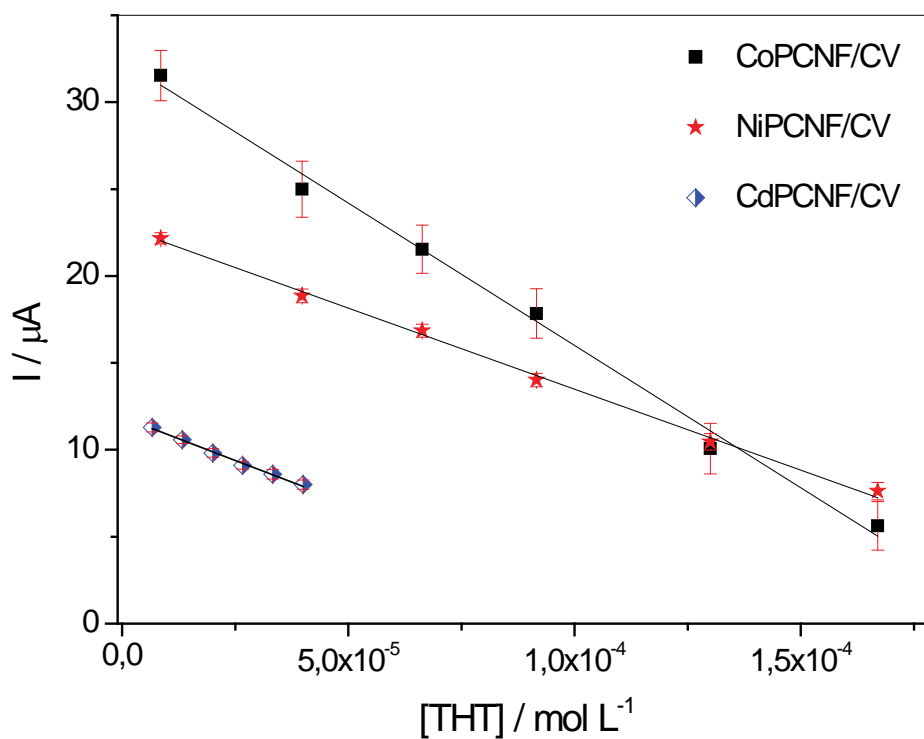


Figura 85 – Relações das correntes de pico com a concentração de THT obtidas por VPD em solução tampão BR com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 (pH 6,0) para o CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV.

Os filmes de PCNF apresentaram um decaimento linear da corrente de pico anódico com o aumento da concentração de THT nos intervalos de concentração estudados para a VOQ e VPD. Os dados da correlação linear entre I_{pa} do CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV e a concentração de THT estão representados na Tabela 13.

Tabela 14 – Parâmetros observados para os filmes de PCNF por VOQ e VPD na presença de diferentes concentrações de THT.

Filme	Técnica	Intercepto (A)	$S_a (B)$	LOD	R
		μA	$\mu A L mol^{-1}$	$mol L^{-1}$	
CoPCNF/CV	VOQ	202,03	$9,48 \times 10^5$	$3,07 \times 10^{-6}$	0,9790
	VPD	32,38	$1,64 \times 10^5$	$5,53 \times 10^{-6}$	0,9932
NiPCNF/CV	VOQ	107,72	$4,00 \times 10^5$	$1,30 \times 10^{-6}$	0,9839
	VPD	22,81	$9,32 \times 10^4$	$7,67 \times 10^{-6}$	0,9967
CdPCNF/CV	VOQ	61,04	$4,99 \times 10^5$	$8,13 \times 10^{-7}$	0,9842
	VPD	11,88	$9,96 \times 10^4$	$5,03 \times 10^{-6}$	0,9930

O CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV apresentaram um comportamento similar com o aumento das concentrações de 2PT, sulfeto e THT, sendo que os filmes apresentaram um decaimento linear da corrente de pico de oxidação com o aumento das concentrações dos compostos sulfurados. Os LOD dos compostos sulfurados para os filmes de PCNF ficaram no intervalo de $8,13 \times 10^{-7}$ a $7,78 \times 10^{-6} mol L^{-1}$ para VOQ e de $1,59 \times 10^{-6}$ a $3,05 \times 10^{-5} mol L^{-1}$ para VPD, sendo esses valores considerados bons em relação aos valores encontrados na literatura para determinação por redissolução de $5,0 \times 10^{-6} mol L^{-1}$ (GIOVANELLI et al. 2003) e para determinação amperométrica de $2,0 \times 10^{-6} mol L^{-1}$ (JEROSCHEWSKI; STEUCKART; KÜHL, 1996).

De acordo com o estudo da influência da concentração dos compostos sulfurados no comportamento dos filmes observou que as inclinações das retas ou S_a do 2PT, sulfeto e THT foram diferentes para um mesmo filme, a Tabela 15 mostra os valores de S_a encontrados para os filmes de PCNF para as técnicas de VOQ e VPD.

Para o CoPCNF/CV e NiPCNF/CV os valores de S_a para o sulfeto e o THT foram próximos com variações menores que 5% para VOQ e para a VPD a variação foi de 3,6% para o CoPCNF/CV e de 20,2% para o NiPCNF/CV. No caso do 2PT para o CoPCNF/CV e

NiPCNF/CV os valores de S_a foram menores, comparados ao do sulfeto e do THT, com uma variação em torno de 40% para VOQ e para a VPD a variação para CoPCNF/CV foi de 31% e para o NiPCNF/CV foi maior em torno de 74%. Para o CdPCNF/CV os valores de S_a para o sulfeto foram maiores que os valores encontrados para o 2PT e o THT, entretanto as variações foram baixas e em torno de 15% e 20% para a VOQ e VPD, respectivamente.

Tabela 15 – Valores de S_a ($\mu\text{A L mol}^{-1}$) encontrados para os filmes de PCNF por VOQ e VPD na presença de diferentes concentrações de 2PT, sulfeto e THT.

Filme	Técnica	2PT	Sulfeto	THT
CoPCNF/CV	VOQ	$5,47 \times 10^5$	$9,35 \times 10^5$	$9,48 \times 10^5$
	VPD	$1,16 \times 10^5$	$1,70 \times 10^5$	$1,64 \times 10^5$
NiPCNF/CV	VOQ	$2,58 \times 10^5$	$4,17 \times 10^5$	$4,00 \times 10^5$
	VPD	$2,22 \times 10^4$	$7,44 \times 10^4$	$9,32 \times 10^4$
CdPCNF/CV	VOQ	$4,90 \times 10^5$	$5,81 \times 10^5$	$4,99 \times 10^5$
	VPD	$1,23 \times 10^5$	$1,25 \times 10^5$	$9,96 \times 10^4$

Os compostos sulfurados apresentaram boa solubilidade dentre as condições experimentais estudadas e uma possível explicação para as diferentes S_a dos filmes de PCNF frente ao 2PT, sulfeto e THT foi atribuída aos diferentes coeficientes de difusão (D) dos compostos sulfurados, por apresentarem estruturas moleculares diversificadas. O D é proporcional à velocidade ao quadrado da difusão das partículas, sendo dependente da temperatura, viscosidade do fluido e do tamanho das partículas (BARD; FAULKNER, 2001).

De acordo com equação de Einstein-Smoluchowski (BARD; FAULKNER, 2001) a mobilidade das espécies na solução está ligada ao D. Considerando as estruturas moleculares dos compostos sulfurados, o sulfeto apresenta um D maior que o 2PT e o THT no meio reacional ácido (pH 6,0) dos estudos e corroborando com os valores maiores encontrados de S_a para os filmes de PCNF frente ao sulfeto para a técnica de VOQ.

Através do comportamento voltamétrico dos filmes de PCNF na presença de diferentes compostos sulfurados, constatou-se uma limitação para a aplicação em amostras de GNV, sendo esta relacionada com a proximidade dos potenciais de pico anódico dos filmes, conforme mostra a Tabela 16.

Tabela 16 – Valores do potencial de pico anódico (mV) encontrados para os filmes de PCNF por VOQ e VPD na presença de diferentes concentrações de 2PT, sulfeto e THT.

Filme	Técnica	2PT	Sulfeto	THT
CoPCNF/CV	VOQ	550	553	552
	VPD	497	566	501
NiPCNF/CV	VOQ	482	500	495
	VPD	538	488	578
CdPCNF/CV	VOQ	567	570	556
	VPD	580	537	550

Portanto uma determinação específica de cada composto sulfurado se tornou impossível, porém a utilização dos filmes de PCNF pode ocorrer para a determinação da somatória total dos compostos sulfurados no GNV, ou determinação de enxofre total (S_T), considerando que o processo de reação (Equação 17) é similar para o CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV na presença de diferentes compostos sulfurados.

4.11 Determinação de compostos sulfurados em gás natural veicular (GNV)

Para os estudos das determinações dos compostos sulfurados em GNV foram preparadas soluções sintéticas estoques de S_T de 70 mg m^{-3} (SE70) e 10 mg m^{-3} (SE10) a partir da mistura de 2PT, sulfeto e THT na proporção de massa de 3:2:5 em meio de KOH 35%, conforme norma ISO 6326-3 (1989). Foram preparadas amostras sintéticas de 70 e 10 mg m^{-3} porque estes valores estão relacionados com os limites superior e inferior de enxofre total para o GNV (Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2008).

Para a determinação do S_T nas amostras através do VOQ e VPD utilizando o CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV foi utilizado o método da adição de padrão com adições sucessivas de alíquotas da SE70 em solução tampão BR com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e pH 6,0. Os experimentos para a SE70 foram realizados utilizando uma adição inicial, denominada de amostra, de $100 \text{ }\mu\text{L}$ em $50,0 \text{ mL}$. Para a SE10, Amostra 1, 2 e 3 foram utilizados volumes de amostras de $200 \text{ }\mu\text{L}$ em $25,0 \text{ mL}$.

Para a determinação do S_T por VOQ e VPD utilizando os filmes de PCNF foi utilizado a variação de corrente do pico anódico (ΔI_p) em função da concentração de enxofre adicionada em mg L^{-1} ($[\text{S}]_{\text{adicionado}}$). Onde ΔI_p é calculado pela diferença do sinal de corrente entre o voltamograma dos filmes de PCNF na ausência e na presença de compostos sulfurados. A concentração de enxofre total em mg L^{-1} (S_x) foi calculada de acordo com o método da adição de padrão, no qual S_x é o $|\text{[S]}_{\text{adicionado}}|$ quando $\Delta I_p = 0$ e considerando as diluições para cada amostra.

As Figuras 86, 87 e 88 mostram as determinações de S_T por VOQ pelo método da adição padrão utilizando o CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV, respectivamente, em solução tampão BR com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e pH 6,0, sendo que os parâmetros da VOQ utilizados foram f de 60 Hz e E_{sw} de 50 mV.

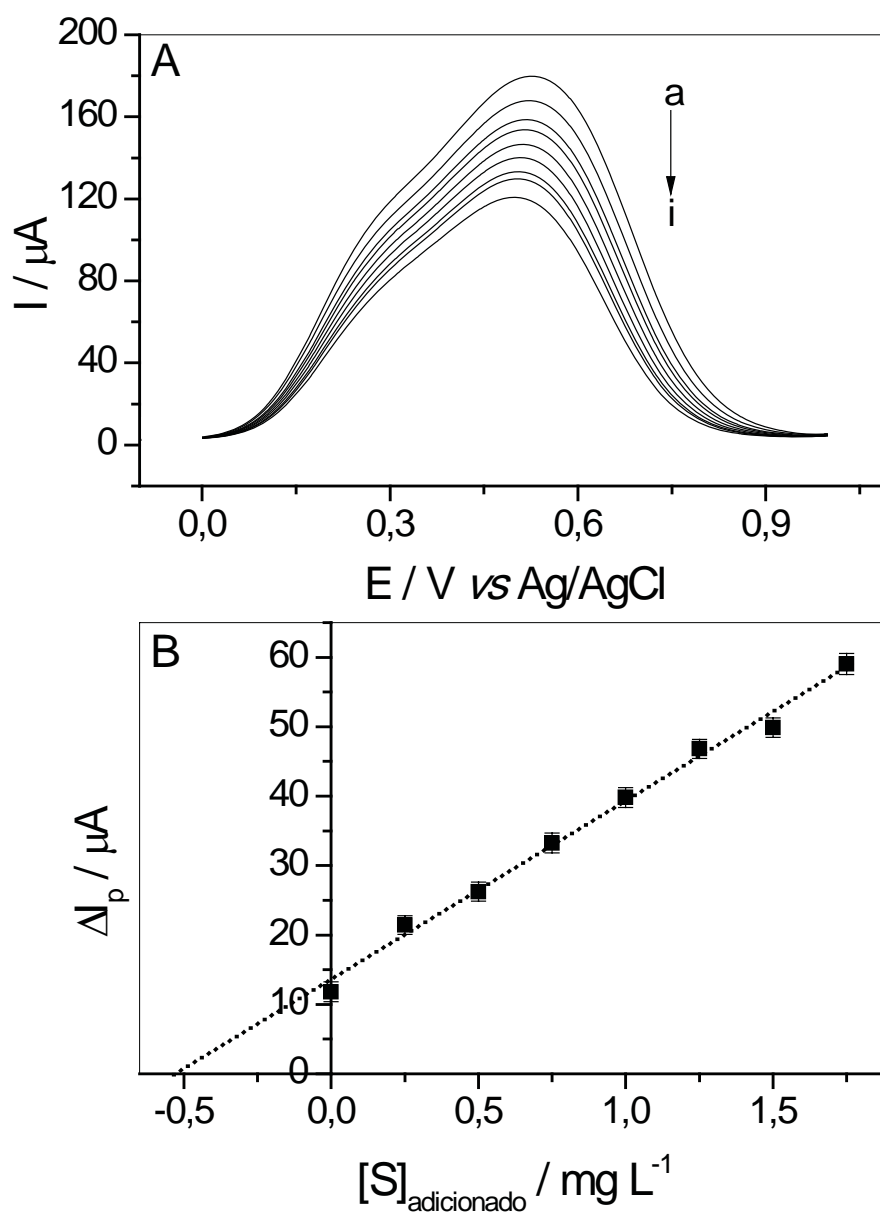


Figura 86 – Determinação de S_T por VOQ pelo método da adição padrão utilizando o CoPCNF/CV. A – Voltamogramas do CoPCNF/CV na ausência (a), na presença de 100 μL de amostra (b) e adições sucessivas de SE70 (c-i); B - Relação de ΔI_p em função da $[S]_{\text{adicionado}}$.

Observou-se na Figura 86-A um decaimento na corrente do pico anódico com o acréscimo da $[S]_{\text{adicionado}}$, como esperado não foi possível a determinação de cada composto sulfurado simultaneamente, sendo este comportamento semelhante aos estudos com o filme de CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV, conforme apresentado subsequente. Entretanto a Figura 86-B mostrou um aumento linear da ΔI_p com o aumento de $[S]_{\text{adicionado}}$, possibilitando a determinação da concentração da amostra em análise.

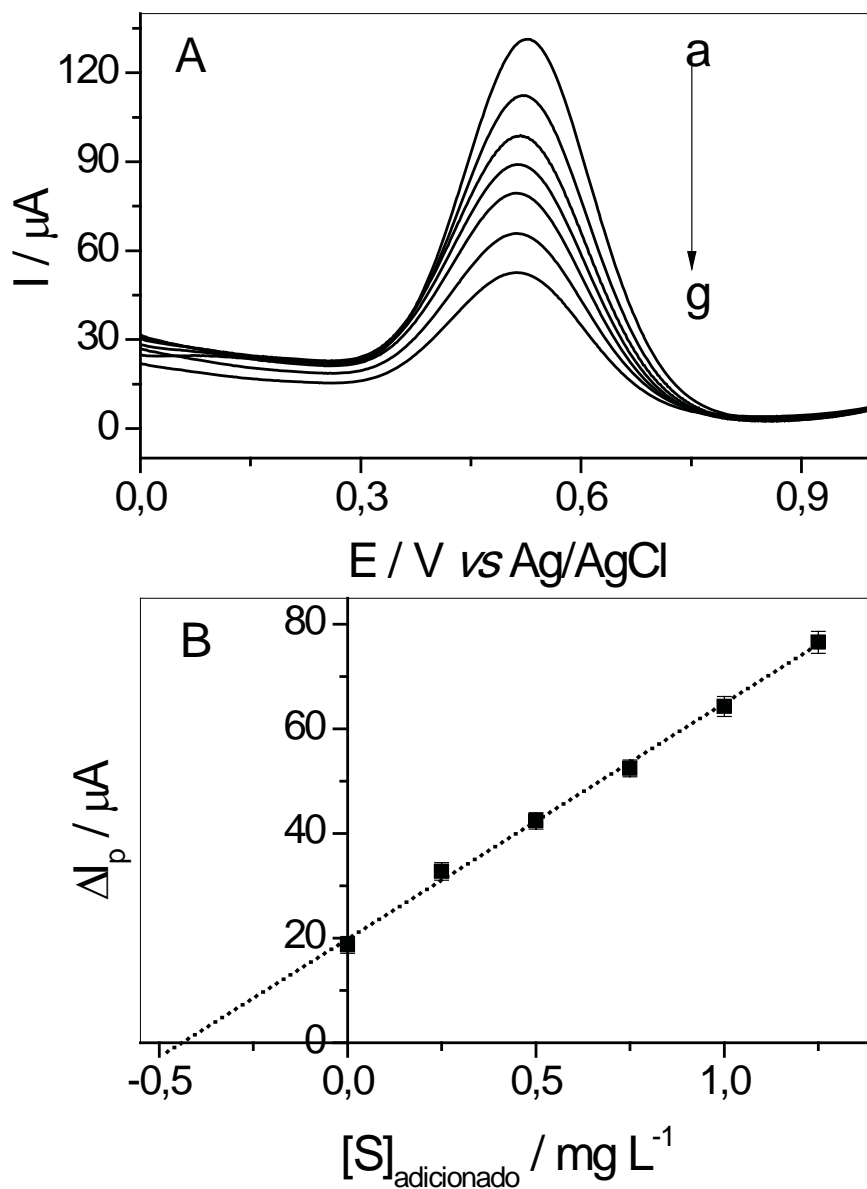


Figura 87 – Determinação de S_T por VOQ pelo método da adição padrão utilizando o NiPCNF/CV. A – Voltamogramas do NiPCNF/CV na ausência (a), na presença de 100 μL de amostra (b) e adições sucessivas de SE70 (c-g); B – Relação de ΔI_p em função da $[S]_{\text{adicionado}}$.

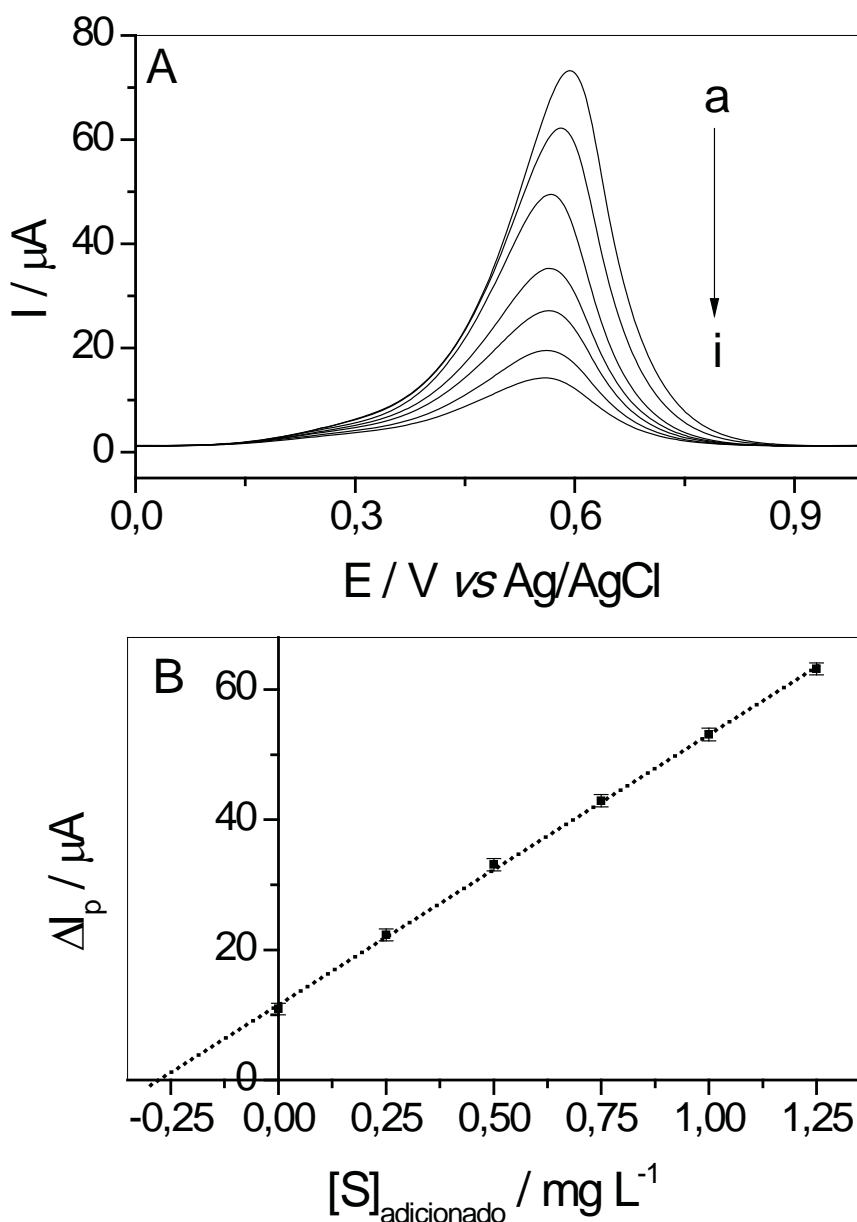


Figura 88 – Determinação de S_T por VOQ pelo método da adição padrão utilizando o CdPCNF/CV. A – Voltamogramas do CdPCNF/CV na ausência (a), na presença de 100 μL de amostra (b) e adições sucessivas de SE70 (c-i); B – Relação de ΔI_p em função da $[S]_{\text{adicionado}}$.

De acordo com as Figuras 87 e 88 o NiPCNF/CV e o CdPCNF/CV apresentaram um comportamento similar ao CoPCNF/CV, onde nas Figuras 87-A e 88-A observou um decaimento na corrente do pico anódico com o aumento da $[S]_{\text{adicionado}}$. Entretanto as Figuras 87-B e 88-B também mostraram um aumento linear da ΔI_p com o aumento de $[S]_{\text{adicionado}}$, possibilitando a determinação da concentração da amostra em análise.

A Figura 89 mostra a relação de ΔI_p em função da $[S]_{\text{adicionado}}$ para o CoPCNF/CV (Figura 89-A), NiPCNF/CV (Figura 89-B) e CdPCNF/CV (Figura 89-C) para a amostra sintética SE10 e as amostras de GNV (Amostra 1, 2 e 3).

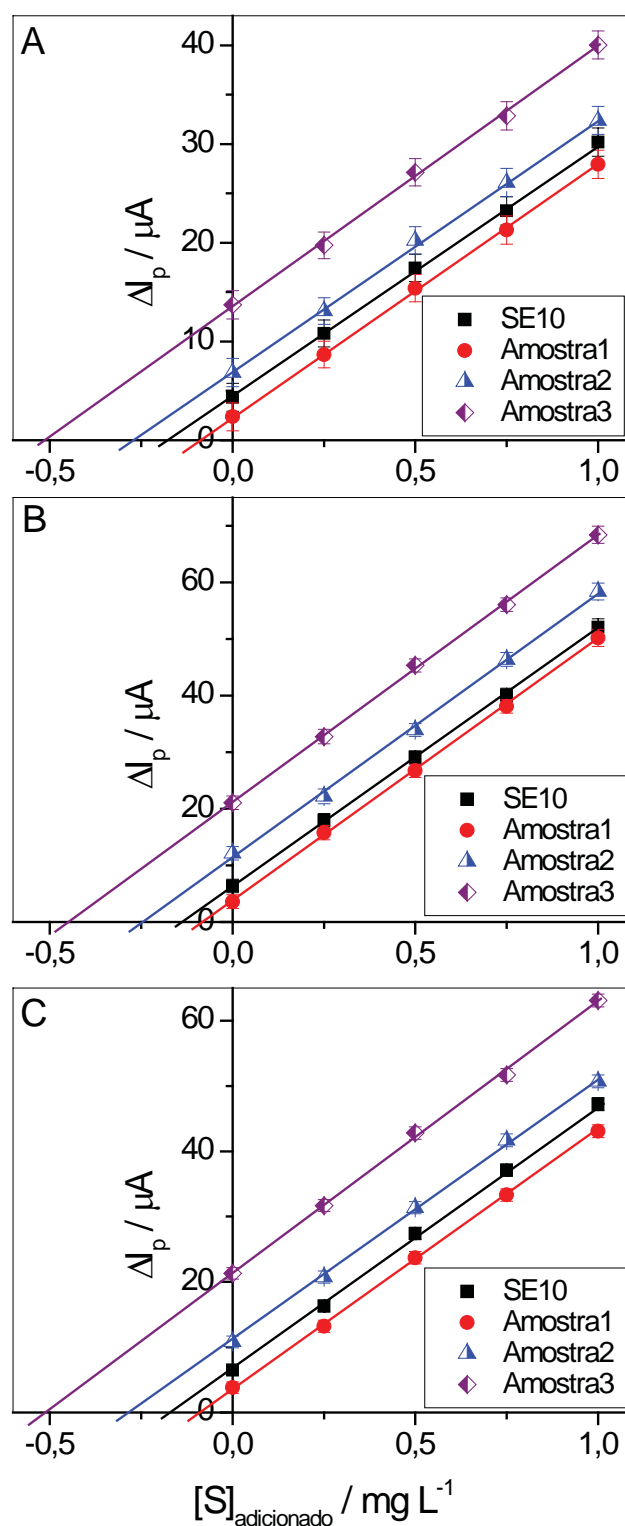


Figura 89 – Relação de ΔI_p em função da $[S]_{\text{adicionado}}$ determinados por VOQ para: A – CoPCNF/CV, B – NiPCNF/CV e C – CdPCNF/CV.

A Tabela 17 mostra os resultados obtidos para a determinação da concentração de S_T tanto para as amostras sintéticas como para as amostras de GNV por VOQ utilizando os filmes de PCNF, bem como os parâmetros da relação linear de ΔI_p em função da $[S]_{\text{adicionado}}$. Sendo que a conversão de S_x para o S_T é dado pela Equação 20.

$$S_T = \frac{S_x \cdot V_{\text{abs}}}{1000 \cdot V_n} \quad (\text{Eq. 20})$$

onde,

V_{abs} → volume, em mL, da solução de KOH 35% utilizado para a absorção dos compostos sulfurados presentes nas amostras de GNV (um volume de 50 mL foi utilizado nos estudos);

V_n → volume, em m^3 , do GNV coletado durante a amostragem.

Tabela 17 – Parâmetros da relação linear de ΔI_p em função da $[S]_{\text{adicionado}}$ e valores de S_x e S_T das amostras sintéticas e de GNV determinados por VOQ utilizando os filmes de PCNF.

Amostras	Filmes	A	B	R	S_x mg L^{-1}	S_T mg m^3
SE70	CoPCNF/CV	13,550	25,720	0,9929	147,4±11,0	73,7±5,5
	NiPCNF/CV	19,717	44,973	0,9962	122,7±8,7	61,4±4,4
	CdPCNF/CV	11,580	41,580	0,9918	139,8±8,5	69,9±4,3
SE10	CoPCNF/CV	4,382	25,660	0,9992	21,3±1,1	10,7±0,5
	NiPCNF/CV	6,383	45,597	0,9997	17,5±2,7	8,75±1,3
	CdPCNF/CV	6,458	40,882	0,9994	19,7±0,9	9,9±0,4
Amostra1	CoPCNF/CV	2,390	25,504	0,9995	11,7±0,8	2,9±0,2
	NiPCNF/CV	3,777	46,204	0,9995	10,2±0,8	2,6±0,3
	CdPCNF/CV	3,692	39,464	0,9996	11,7±0,7	2,9±0,2
Amostra2	CoPCNF/CV	6,925	25,632	0,9989	33,8±1,4	16,9±0,7
	NiPCNF/CV	11,287	46,662	0,9981	30,2±1,8	15,1±0,9
	CdPCNF/CV	10,926	40,273	0,9991	33,9±1,3	17,0±0,6
Amostra3	CoPCNF/CV	13,550	26,299	0,9982	64,4±2,1	21,5±0,7
	NiPCNF/CV	21,167	47,159	0,9992	56,1±3,2	18,7±1,1
	CdPCNF/CV	21,395	41,445	0,9986	64,5±2,8	21,5±0,9

As Figuras 90, 91 e 92 mostram as determinações de S_T por VPD pelo método da adição padrão utilizando o CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV, respectivamente, em solução tampão BR com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e pH 6,0, sendo que os parâmetros da VPD utilizados foram v de 5 mV s^{-1} e E_{SW} de 25 mV.

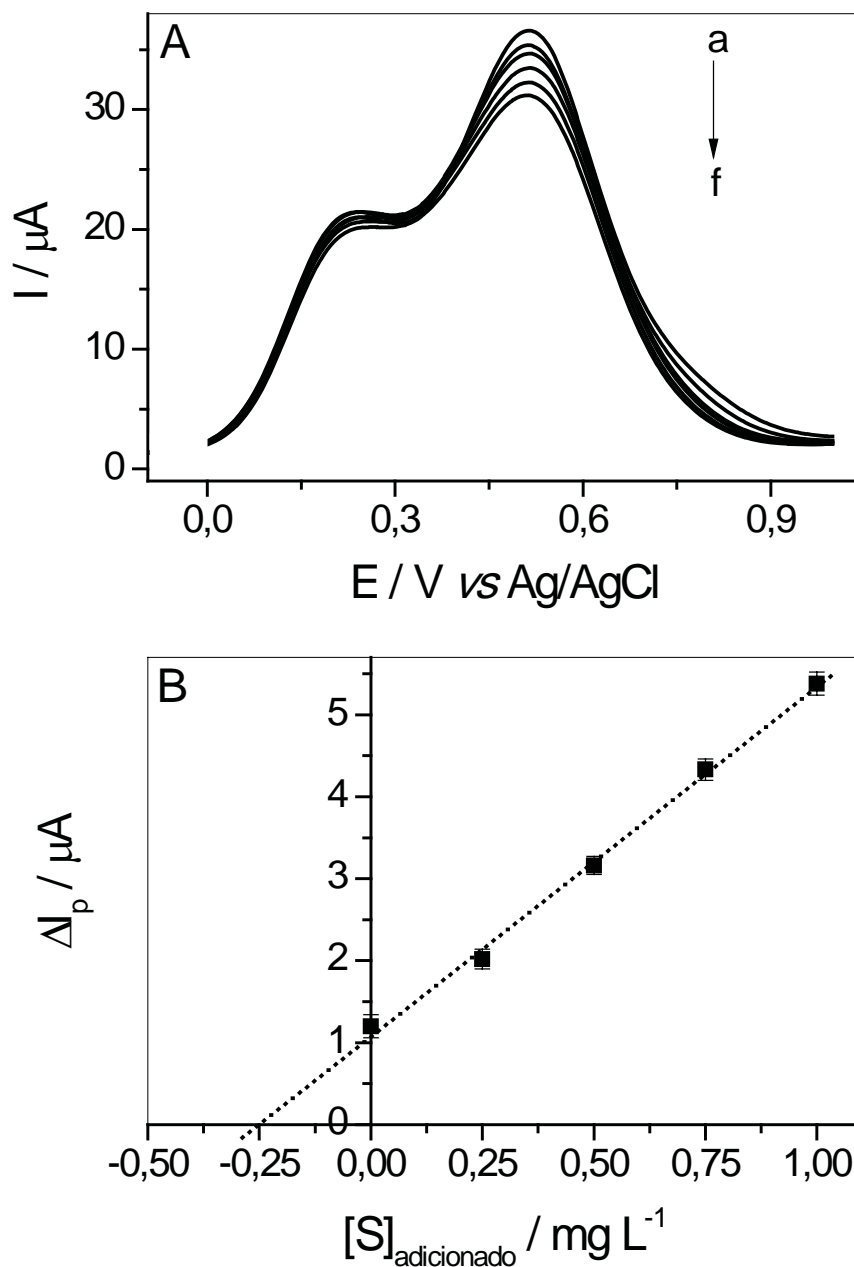


Figura 90 – Determinação de S_T por VPD pelo método da adição padrão utilizando o CoPCNF/CV. A – Voltamogramas do CoPCNF/CV na ausência (a), na presença de 100 μL de amostra (b) e adições sucessivas de SE70 (c-f); B – Relação de ΔI_p em função da $[S]_{\text{adicionado}}$.

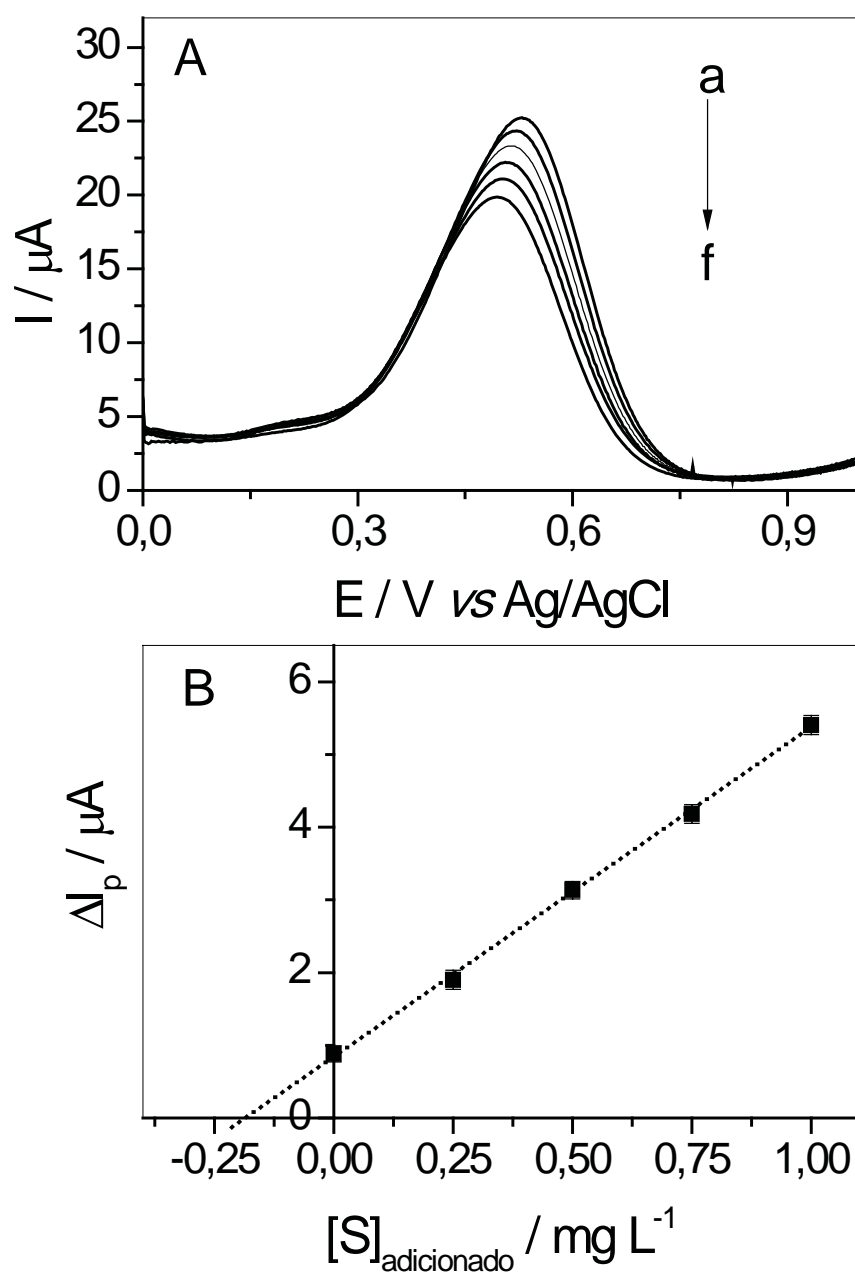


Figura 91 – Determinação de S_T por VPD pelo método da adição padrão utilizando o NiPCNF/CV. A – Voltamogramas do NiPCNF/CV na ausência (a), na presença de 100 μL de amostra (b) e adições sucessivas de SE70 (c-f); B – Relação de ΔI_p em função da $[S]_{\text{adicionado}}$.

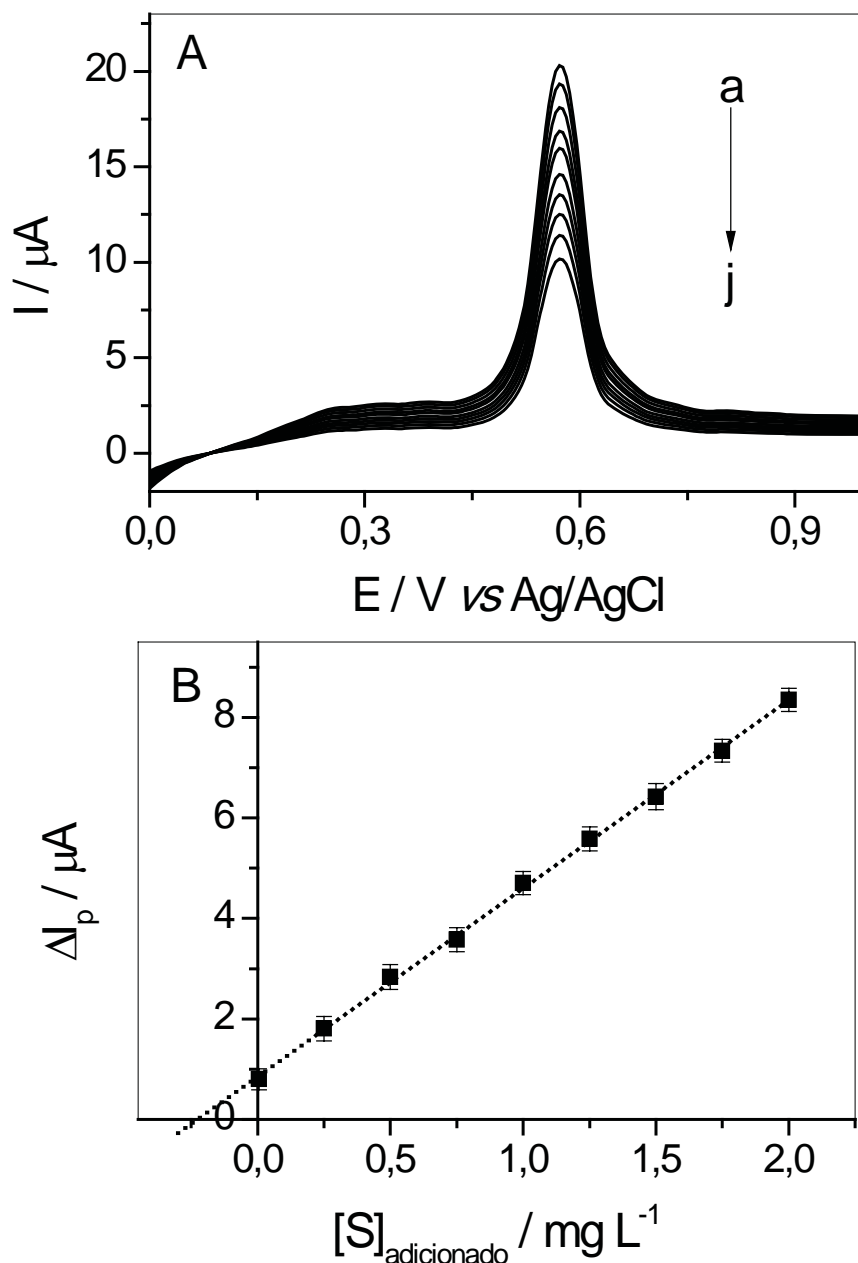


Figura 92 – Determinação de S_T por VPD pelo método da adição padrão utilizando o CdPCNF/CV. A – Voltamogramas do CdPCNF/CV na ausência (a), na presença de 100 μL de amostra (b) e adições sucessivas de SE70 (c-i); B – Relação de ΔI_p em função da $[S]_{\text{adicionado}}$.

Para a VPD, de acordo com as Figuras 90, 91 e 92, os filmes de PCNF apresentaram um comportamento similar aos estudos de VOQ. Os voltamogramas de VPD representados pelas Figuras 90-A, 91-A e 92-A apresentaram um decaimento na corrente do pico anódico com o aumento da $[S]_{\text{adicionado}}$. Entretanto na relação de ΔI_p em função da $[S]_{\text{adicionado}}$ para os filmes de PCNF em VPD observou-se um aumento linear da ΔI_p com o aumento da $[S]_{\text{adicionado}}$, conforme ilustrado nas Figuras 90-B, 91-B e 92-B, possibilitando a determinação

do S_T nas amostras analisadas. A Figura 93 mostra a relação de ΔI_p em função da $[S]_{\text{adicionado}}$ para o CoPCNF/CV (Figura 93-A), NiPCNF/CV (Figura 93-B) e CdPCNF/CV (Figura 93-C) para a amostra sintética SE10 e as amostras de GNV.

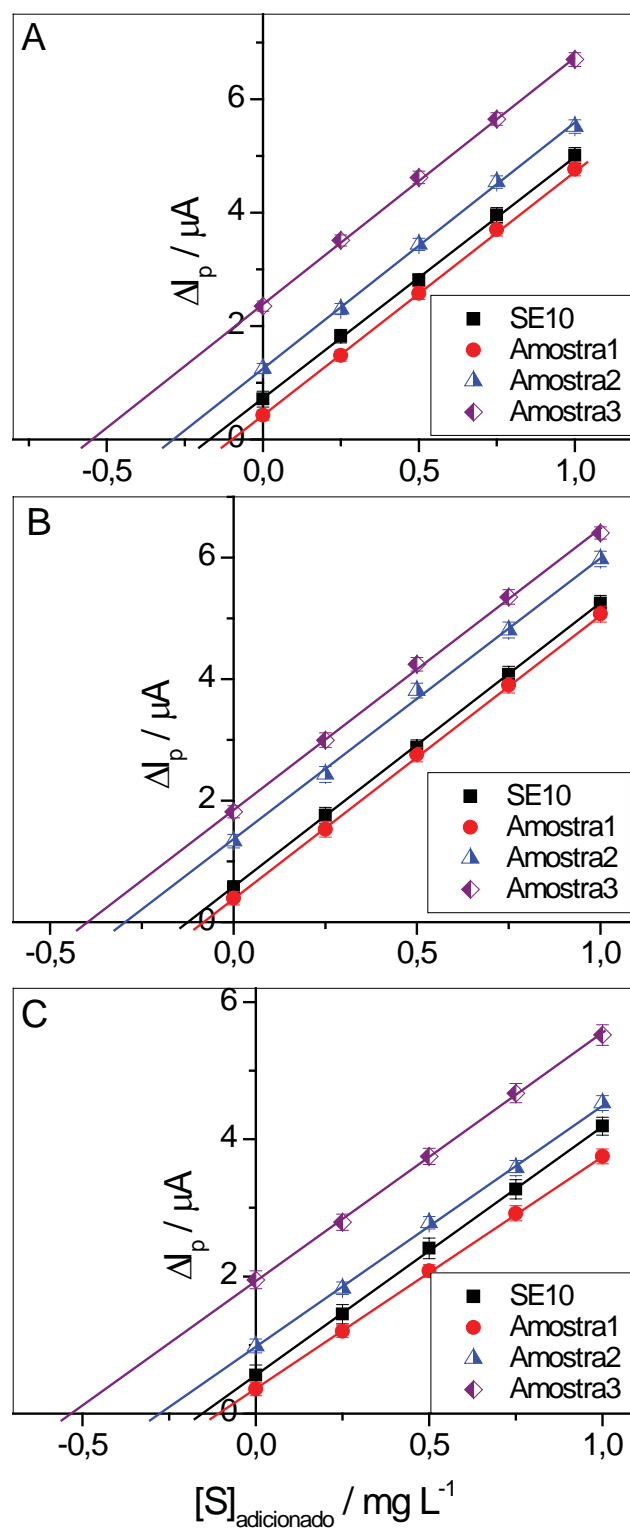


Figura 93 – Relação de ΔI_p em função da $[S]_{\text{adicionado}}$ determinados por VPD para: A – CoPCNF/CV, B – NiPCNF/CV e C – CdPCNF/CV.

A Tabela 18 mostra os resultados obtidos para a determinação da concentração de S_T tanto para as amostras sintéticas como para as amostras de GNV por VPD utilizando os filmes de PCNF, bem como os parâmetros da relação linear de ΔI_p em função da $[S]_{\text{adicionado}}$.

Tabela 18 – Parâmetros da relação linear de ΔI_p em função da $[S]_{\text{adicionado}}$ e valores de S_x e S_T das amostras sintéticas e de GNV determinados por VPD utilizando os filmes de PCNF.

Amostras	Filmes	A	B	R	S_x	S_T
					mg L^{-1}	mg m^3
SE70	CoPCNF/CV	1,079	4,279	0,9951	138,7±14,1	69,4±6,9
	NiPCNF/CV	0,843	4,521	0,9988	104,4±11,6	52,2±5,8
	CdPCNF/CV	0,867	3,739	0,9972	129,8±19,8	64,9±9,8
SE10	CoPCNF/CV	0,714	4,291	0,9993	20,8±3,0	10,4±1,5
	NiPCNF/CV	0,573	4,669	0,9998	15,3±2,4	7,7±1,2
	CdPCNF/CV	0,548	3,695	0,9997	19,2±3,8	9,5±1,9
Amostra1	CoPCNF/CV	0,414	4,356	0,9998	11,9±2,1	3,1±0,5
	NiPCNF/CV	0,389	4,686	0,9998	10,4±2,4	2,6±0,6
	CdPCNF/CV	0,361	3,403	0,9998	13,3±2,5	3,3±0,6
Amostra2	CoPCNF/CV	1,254	4,312	0,9992	36,4±1,2	18,3±0,6
	NiPCNF/CV	1,340	4,665	0,9974	35,9±2,0	17,9±1,0
	CdPCNF/CV	0,974	3,534	0,9991	34,5±1,2	17,3±0,6
Amostra3	CoPCNF/CV	2,388	4,354	0,9991	68,6±3,0	22,8±1,0
	NiPCNF/CV	1,856	4,605	0,9987	50,4±2,6	16,8±0,9
	CdPCNF/CV	1,929	3,614	0,9992	66,7±4,7	22,2±1,6

De acordo com os resultados obtidos de S_T para as amostras de GNV, pode-se verificar que nenhuma das amostras avaliadas apresentaram concentrações acima do limite superior de 70 mg m^{-3} , conforme especificado pela Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2008).

Entretanto a Amostra1 apresentou um valor médio de S_T em torno de 3 mg m^{-3} sendo este valor considerado baixo, por exemplo em São Paulo a quantidade mínima de odorante no GN é de 9 mg m^{-3} , segundo a Portaria CSPE – 321 (COMISSÃO DE SERVIÇOS PÚBLICOS DE ENERGIA, 2004). Entre os poucos problemas apresentados pelo GN, a maioria está relacionada com os compostos sulfurados, não apenas com o limite máximo, mas com a quantidade mínima exigida. Através deste limite inferior que torna possível a identificação de vazamentos, bem como a prevenção de explosões, visto que o GN é inodoro e incolor (KATIKANENI et al. 2002).

Considerando o caso específico do Estado de São Paulo que em sua legislação definida pela Comissão de Serviços Públicos de Energia (2004) a quantidade de S_T da Amostra3 ficou próxima do limite superior determinado em 20 mg m^{-3} .

4.12 Validação do método

Com a finalidade de avaliar os resultados obtidos pela metodologia eletroanalítica proposta na determinação do S_T em GNV utilizou o método oficial ISO 6326-3 (1989) para as determinações da SE70, SE10 e das Amostras 1, 2 e 3 através de titulação potenciométrica com eletrodo íon seletivo de sulfeto. A Figura 94 mostra as curvas de potencial em função do volume de $AgNO_3$ ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) obtidas após as titulações potenciométricas para as soluções sintéticas estoques e para as amostras de GNV.

De acordo com a Figura 94 todas as análises apresentaram dois pontos de viragem nas titulações potenciométricas, sendo que o primeiro ponto de inflexão da curva é denominado de V1 e é referente ao volume de $AgNO_3$ em mL e corresponde à concentração de massa do sulfeto ($[S^{2-}]$), logo o V2 é também referente ao volume de $AgNO_3$ em mL, entretanto corresponde à concentração de massa dos tióis ($[R-SH]$), ou seja, a soma de mercaptanas com outros compostos sulfurados como o THT.

As curvas das titulações obtidas estão de acordo com ISO 6326-3 (1989) que descreve o primeiro ponto de inflexão referente ao sulfeto em torno de -350 mV e o segundo ponto referente aos tióis em torno de 100 mV .

A Tabela 19 mostra os valores dos pontos de viragens em volumes de $AgNO_3$ determinados em triplicatas para as soluções sintéticas estoques e para as amostras de GNV, a partir das curvas de titulação potenciométrica utilizando a primeira derivada para a determinação dos pontos de viragens.

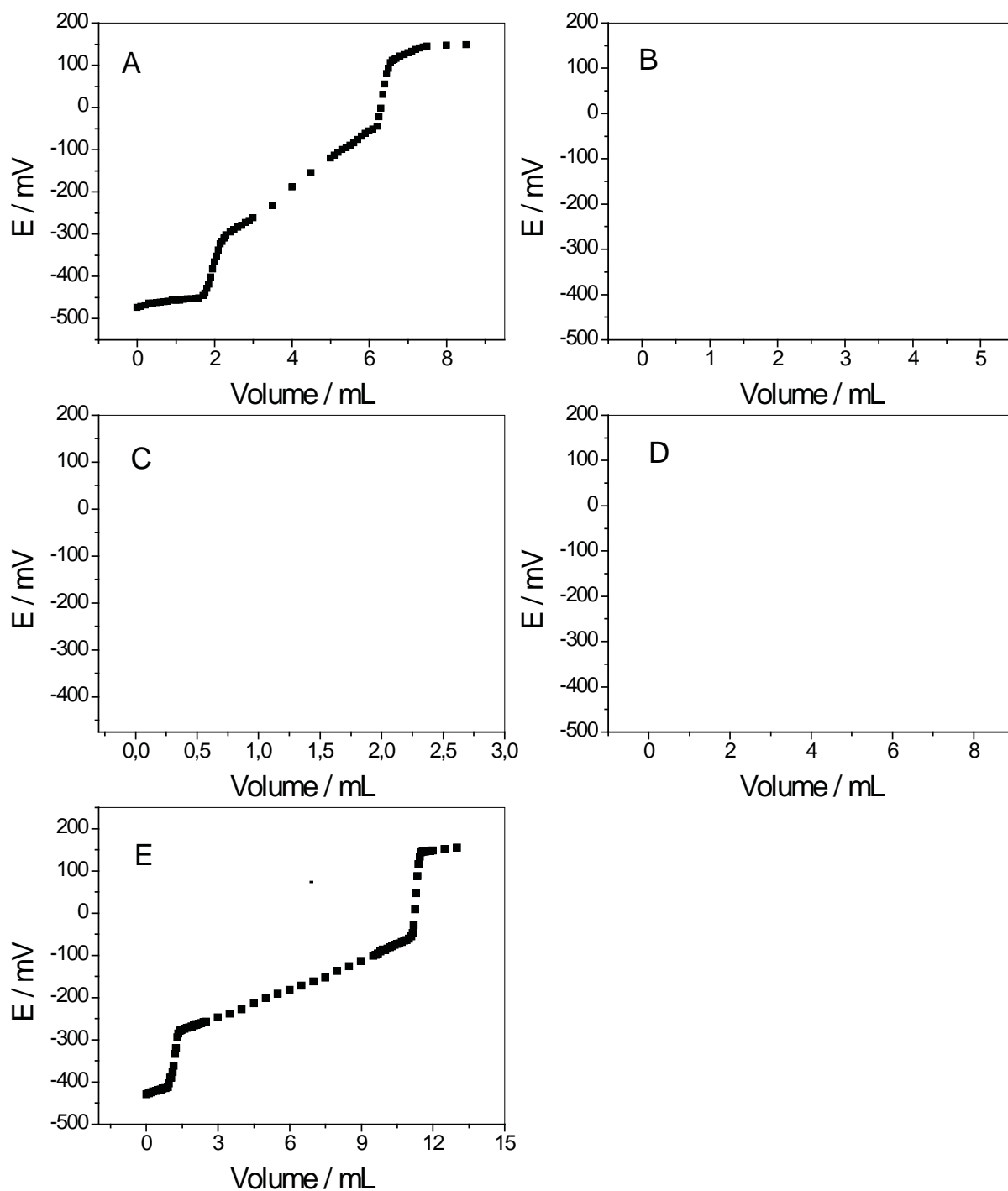


Figura 94 – Curvas de potencial em função do volume de AgNO_3 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) obtidas após as titulações potenciométricas, de acordo com a ISO 6326-3, para: A – SE70; B – SE10; C – Amostra 1; D – Amostra 2; E – Amostra 3.

Tabela 19 – Volumes de AgNO_3 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) obtidos após as titulações potenciométricas para as soluções sintéticas estoques e para as amostras de GNV, de acordo com a ISO 6326-3.

Amostras	V1 mL	$\bar{V}1$ mL	V2 mL	$\bar{V}2$ mL	Vn m³
SE70	1,980		4,435		
	1,915	1,950±0,033	4,410	4,400±0,041	0,025
	1,955		4,355		
SE10	1,200		2,415		
	1,135	1,160±0,035	2,355	2,380±0,031	0,100
	1,145		2,370		
Amostra 1	1,060		1,295		
	0,950	1,013±0,057	1,400	1,338±0,055	0,200
	1,020		1,320		
Amostra 2	0,730		5,240		
	0,810	0,800±0,066	5,360	5,250±0,105	0,100
	0,860		5,150		
Amostra 3	1,135		10,175		
	1,255	1,205±0,062	10,005	10,077±0,088	0,150
	1,225		10,050		

Vn → volume de GNV utilizado nas amostragens.

De acordo com a ISO 6326-3, as concentrações em massa (mg) por volume (m^3) de GNV do sulfeto e dos tióis são determinadas pelas Equações 21 e 22.

$$[\text{S}^{2-}] = 17. \text{c.} \frac{\text{V}1}{\text{Vn}} \quad (\text{Eq. 21})$$

$$[\text{R} - \text{SH}] = 32. \text{c.} \frac{\text{V}2}{\text{Vn}} \quad (\text{Eq. 22})$$

onde,

c → concentração da solução padronizada de AgNO_3 em mol L^{-1} ;

V_1 → volume, em mL, da solução padronizada de AgNO_3 utilizada na titulação do primeiro ponto de inflexão da curva potenciométrica;

V_2 → volume, em mL, da solução padronizada de AgNO_3 utilizada na titulação do segundo ponto de inflexão da curva potenciométrica;

A Tabela 20 mostra os valores de sulfeto, tióis e de enxofre total para as soluções sintéticas estoque e para as amostras de GNV a partir dos volumes obtidos pelas titulações potenciométricas.

Tabela 20 – Concentrações de compostos sulfurados para as soluções sintéticas estoque e para as amostras de GNV, obtidos pelo método da ISO 6326-3.

Amostras	Sulfeto mg m^{-3}	R-SH mg m^{-3}	S_T mg m^{-3}
SE70	13,3±0,2	56,3±0,5	69,6±0,6
SE10	2,0±0,1	7,6±0,1	9,6±0,1
Amostra 1	0,9±0,1	2,1±0,1	3,0±0,1
Amostra 2	1,4±0,1	16,8±0,3	18,2±0,4
Amostra 3	1,4±0,1	21,5±0,2	22,9±0,2

Com o intuito de comparar os valores de S_T determinados por VOQ e VPD com os valores determinados pelo método da ISO 6326-3, foram calculados os desvios relativos e apresentados na Tabela 21. Sendo que o desvio relativo mostra a variação em porcentagem do S_T determinados por VOQ e VPD utilizando o CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV em relação aos valores determinados pela titulação potenciométrica, este desvio relativo está relacionado com a exatidão do método proposto, ou seja, a proximidade ao valor definido pelo método padrão, portanto quanto menor o valor do desvio relativo há uma tendência que o método desenvolvido apresente uma maior exatidão.

Tabela 21 – Desvio relativo dos valores de S_T determinados por VOQ e VPD utilizando os filmes de PCNF em relação ao método da potenciométrico (ISO 6326-3).

Amostras	Filme	S_T		Desvio Relativo	
		mg m^{-3}		%	
		VPD	VOQ	VPD	VOQ
SE70					
	CoPCNF/CV	69,4±6,9	73,7±5,5	0,29±0,03	5,89±0,44
	NiPCNF/CV	52,2±5,8	61,4±4,4	25,00±2,78	11,78±0,85
	CdPCNF/CV	64,9±9,8	69,9±4,3	6,75±1,02	0,43±0,03
SE10					
	CoPCNF/CV	10,4±1,5	10,7±0,5	8,33±1,20	11,46±0,54
	NiPCNF/CV	7,7±1,2	8,8±1,3	19,79±3,08	8,85±1,31
	CdPCNF/CV	9,5±1,9	9,9±0,4	1,04±0,21	3,13±0,13
Amostra1					
	CoPCNF/CV	3,1±0,5	2,9±0,2	3,33±0,54	3,33±0,25
	NiPCNF/CV	2,6±0,6	2,6±0,3	13,33±3,08	13,33±1,54
	CdPCNF/CV	3,3±0,6	2,9±0,2	10,00±1,82	3,33±0,25
Amostra2					
	CoPCNF/CV	18,3±0,6	16,9±0,7	0,55±0,02	7,14±0,33
	NiPCNF/CV	17,9±1,0	15,1±0,9	1,65±0,10	17,03±1,08
	CdPCNF/CV	17,3±0,6	17,0±0,6	4,95±0,20	6,59±0,27
Amostra3					
	CoPCNF/CV	22,8±1,0	21,5±0,7	0,44±0,02	6,11±0,20
	NiPCNF/CV	16,8±0,9	18,7±1,1	26,63±1,44	18,34±1,09
	CdPCNF/CV	22,2±1,6	21,5±0,9	3,06±0,22	6,11±0,26

Os valores do desvio relativo foram calculados para cada filme de PCNF frente a cada amostra apresentando diferentes variações. De forma geral, pode-se avaliar que os resultados encontrados para o NiPCNF/CV apresentaram valores de desvio relativo maiores para a maioria das determinações em relação ao CoPCNF/CV e o CdPCNF/CV para a VOQ e o VPD. Em compensação, o CoPCNF/CV foi o que apresentou menores valores de desvio relativo no geral, portanto pode-se dizer que os resultados mais precisos são atribuídos, em ordem decrescente, para o CoPCNF/CV, CdPCNF/CV e NiPCNF/CV.

Para as amostras SE70 e SE10 os valores encontrados pelas determinações por VOQ e VPD utilizando o CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV foram aplicados para a análise estatística do teste t, com nível de confiança de 95% (MILLER; MILLER, 1993). Os valores de t foram calculados para a comparação entre um valor médio experimental e um valor conhecido, sendo este correspondente à concentração nominal das soluções sintéticas, logo o valor de t é calculado de acordo com a Equação 23 e mostrado na Tabela 22 para as técnicas de VOQ e VPD para os filmes de PCNF.

$$t = \frac{|\bar{S}_T - \mu| \cdot \sqrt{n}}{DP} \quad (\text{Eq. 23})$$

onde,

\bar{S}_T → valor médio determinado experimentalmente do S_T ;

m → valor conhecido da concentração de ST das amostras sintéticas;

n → número de replicadas;

DP → desvio padrão obtido.

Tabela 22 – Análise do teste t para os valores de S_T determinados por VOQ e VPD utilizando os filmes de PCNF.

Amostras	Filme	VOQ		VPD	
		t_{exp}^1	t_{teor}^2	t_{exp}	t_{teor}
SE70					
	CoPCNF/CV	1,165	2,365	0,151	2,776
	NiPCNF/CV	3,385	2,571	5,315	2,776
	CdPCNF/CV	0,040	2,571	0,901	2,306
SE10					
	CoPCNF/CV	2,425	2,776	0,462	2,776
	NiPCNF/CV	1,599	2,776	4,285	2,776
	CdPCNF/CV	0,433	2,776	0,456	2,776

1 – t → experimental; 2 – t → teórico e tabelado.

Para as amostras analisadas, os valores de t excederam os valores teóricos apenas para o NiPCNF/CV, corroborando com o estudo do desvio relativo. Para o CoPCNF/CV e o CdPCNF/CV o teste evidencia a exatidão do método voltamétrico desenvolvido para a

determinação de enxofre total no GNV. O valor de t_{exp} abaixo do t_{teor} mostra que não houve erros sistemáticos associados às medidas voltamétricas.

O estudo de recuperação (Tabela 23) também foi avaliado com o objetivo de garantir maior confiabilidade ao método voltamétrico proposto, além de avaliar a eficiência das técnicas de VOQ e VPD utilizando os filmes de PCNF para a determinação de S_T em amostras de GNV.

Tabela 23 – Resultados de recuperação obtidos para a quantificação do S_T das amostras sintéticas pelos métodos proposto e ISO 6326-3, utilizando as técnicas voltamétricas e de titulação potenciométrica (TP).

Amostras	Método	Técnica	S_T	Recuperação
			determinado $mg\ m^{-3}$	%
SE70	ISO 6326-3	TP	69,6±0,6	99,4±0,9
		VPD	69,4±6,9	99,1±9,8
	CoPCNF/CV	VOQ	73,7±5,5	105,3±7,8
		VPD	52,2±5,8	74,6±8,3
	NiPCNF/CV	VOQ	61,4±4,4	87,7±6,3
		VPD	64,9±9,8	92,7±14,0
	CdPCNF/CV	VOQ	69,9±4,3	99,9±6,2
		TP	9,6±0,1	96,0±1,0
SE10	ISO 6326-3	VPD	10,4±1,5	104,0±15,0
		VOQ	10,7±0,5	107,0±5,0
	NiPCNF/CV	VPD	7,7±1,2	77,0±12,0
		VOQ	8,8±1,3	88,0±13,0
	CdPCNF/CV	VPD	9,5±1,9	95,0±19,0
		VOQ	9,9±0,4	99,0±4,0

De acordo com a Tabela 23 ambos os métodos proposto e ISO 6326-3 apresentaram valores próximos de 100% o que evidencia uma boa eficiência. Dentre os filmes de PCNF o NiPCNF/CV foi o que apresentou o menores valores de recuperação, tanto para VOQ quanto para a VPD. Porém o que ficou evidente são os altos valores dos desvios observados para os filmes de PCNF em comparação ao método potenciométrico, entretanto mesmo considerando

esses desvios os valores para a recuperação do S_T apresentaram valores considerados bons, entre 80 e 120% aproximadamente.

Avaliando de forma geral, pode-se concluir que os filmes de CoPCNF/CV e CdPCNF/CV apresentaram resultados de confiabilidade, como exatidão e precisão, mais satisfatórios que o NiPCNF/CV. Sendo que quando comparados ao método da ISO 6326-3 apresentaram resultados coerentes para a quantificação de S_T das amostras sintéticas e das amostras de GNV.

4.13 Recuperação dos eletrodos modificados com PCNF

Para uma aplicação analítica é muito importante que após as medidas com analito o eletrodo modificado apresente suas características eletroquímicas iniciais, porém o CoPCNF/CV e o NiPCNF/CV apresentaram perdas no sinal de corrente tornando-os inutilizáveis após o estudo de uma análise na presença dos compostos sulfurados, por exemplo após a determinação de uma amostra de GNV pelo método da adição de padrão os EQMs eram preparados novamente.

Com o intuito de demonstrar que o CdPCNF/CV seria reutilizável após as análises com os compostos sulfurados, experimentos para a recuperação do mesmo foram realizados e o método utilizado para sua recuperação constituiu-se de duas etapas simples:

I – Adicionar o CdPCNF/CV em solução tampão BR pH 4,0 com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e fazer dez varreduras cíclicas no intervalo de potencial de 0 a 1,0 V com $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$;

II – Secagem por 10 min em contato com ar.

A Figura 95 ilustra os voltamogramas cíclicos do CdPCNF/CV antes da aplicação em THT (A) e após o método de recuperação (B). Sendo que a aplicação em THT foi referente ao estudo do efeito de concentração e realizado em solução de tampão BR com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e pH 6,0 no intervalo de concentração de $6,70 \times 10^{-6}$ a $4,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ utilizando a VOQ.

Observou que o voltamograma da Figura 95-B apresentou parâmetros eletroquímicos quase inalterados em comparação ao voltamograma da Figura 95-A. O CdPCNF/CV recuperado teve um E_{pa} 9 mV menor que o da Figura 95-A, I_{pa} $0,1 \mu\text{A}$ menor e ΔE_p igual (63 mV). A Figura 96 mostra a I_{pa} em relação ao número de recuperações do filme de CdPCNF/CV após aplicações em THT, na qual se observou após 10 recuperações a diminuição de corrente em torno de 3,2%, mostrando assim que o método adotado para a recuperação do CdPCNF/CV foi eficiente.

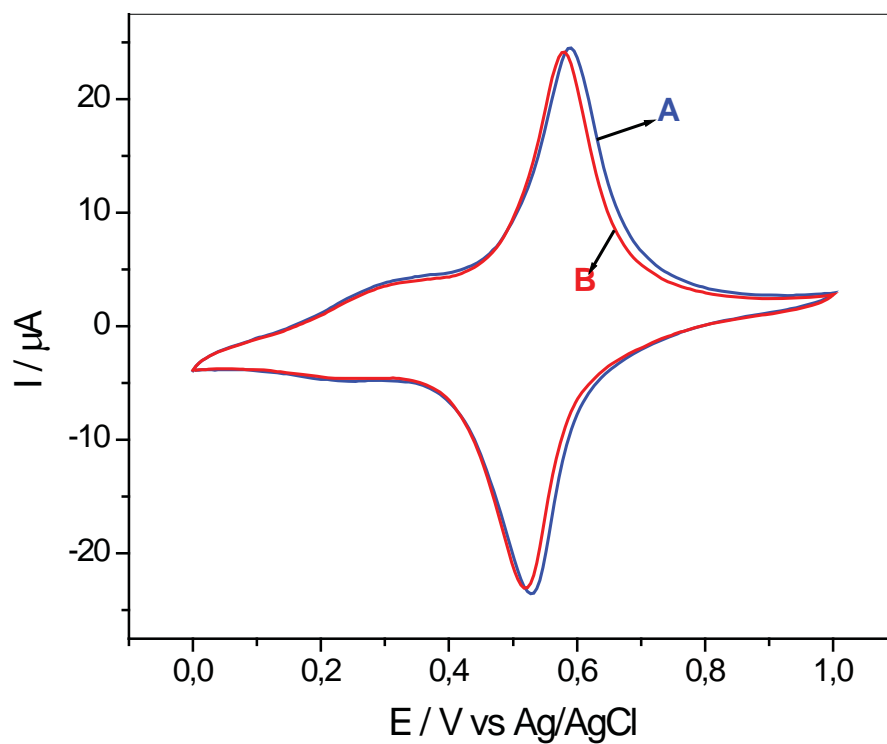


Figura 95 – Voltamogramas cíclicos do CdPCNF/CV em solução tampão BR pH 4,0 com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$: antes da aplicação em THT (A) e após determinação de THT e aplicação do método de recuperação (B).

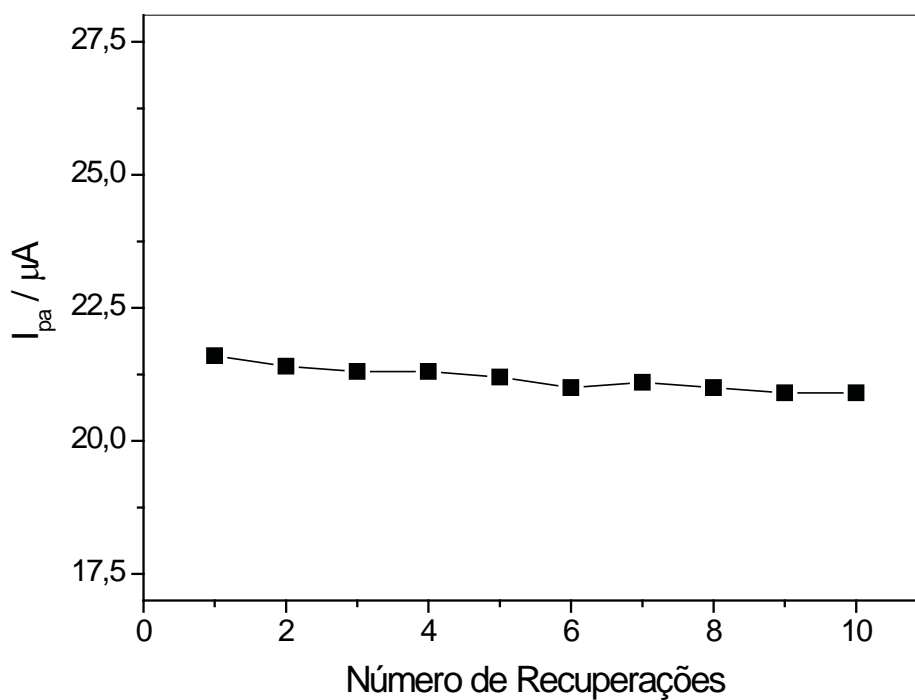


Figura 96 – Relação de I_{pa} em função das recuperações do CdPCNF/CV após aplicação em THT.

5 CONCLUSÕES

O filme de CoPCNF formado na superfície do eletrodo de carbono vítreo (CoPCNF/CV) foi preparado em duas etapas. Na primeira etapa foram estudados dois métodos de eletrodeposição do íon metálico na superfície do eletrodo: Método 1 – eletrodeposição por eletrólise a potencial controlado; Método 2 – eletrodeposição por voltametria de varredura linear em potenciais catódicos. Para o método de eletrólise a potencial controlado as melhores condições foram: potencial controlado de -1,15 V em solução de 0,1 mol L⁻¹ KNO₃, concentração de íons cobalto de 5,0 x 10⁻² mol L⁻¹ e tempo de eletrodeposição de 100 s. Para o método de voltametria de varredura linear as melhores condições foram: em solução contendo 0,50 mol L⁻¹ de H₃BO₃, 0,50 mol L⁻¹ de KNO₃ e 0,356 mol L⁻¹ de CoCl₂, pH 3,5, intervalo de potencial de -0,6 a -1,15 V e uma varredura para eletrodeposição com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

Na segunda etapa foi realizada a derivatização do cobalto eletrodepositado no eletrodo de carbono vítreo, na qual o processo de formação do filme de CoPCNF ocorreu no intervalo de potencial de -0,20 e 0,75 V em solução de KNO₃ com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ e varreduras sucessivas, até estabilização de correntes de pico. O filme de CoPCNF formado a partir da eletrodeposição pelo Método 1 e Método 2 apresentaram E^{0'} próximo de 578 mV, a relação I_{pa}/I_{pc} foi de 1,03 e 0,94 e ΔE_p de 106 mV e 38 mV, respectivamente. Independentemente do processo de formação os dois filmes de CoPCNF apresentaram características eletroquímicas semelhantes.

A formação do filme de pentacianonitrosilferrato de níquel em eletrodo de carbono vítreo foi realizada em duas etapas. Na primeira etapa foi otimizado o método de eletrodeposição do íon metálico na superfície do eletrodo e na segunda a derivatização do eletrodo modificado com níquel e formação do filme. Para deposição do níquel a potencial controlado as melhores condições foram: potencial controlado de -1,20 V em solução de tampão Ac/HAc pH 5, concentração de íons níquel de 5,0 x 10⁻³ mol L⁻¹ e tempo de eletrodeposição de 60 s. Para a derivatização Ni/CV as melhores condições foram: em solução de 0,25 mol L⁻¹ de KNO₃, 50 mmol L⁻¹ de NaPCNF (pH 2,0) e o tempo de repouso do Ni/CV na solução foi de 30 min. O filme de NiPCNF/CV formado a partir da duas etapas apresentou E^{0'} próximo de 538 mV, a relação I_{pa}/I_{pc} foi de 0,94 e ΔE_p de 93 mV em solução de 0,5 mol L⁻¹ de KNO₃.

O filme de pentacianonitrosilferrato de cádmio foi obtido por dois métodos (M1 e M2):

- M1 – Na primeira etapa foi otimizado o método de eletrodeposição do íon metálico na superfície do eletrodo e na segunda a derivatização do eletrodo modificado com cádmio e formação do filme. Para deposição do cádmio por VC as melhores condições foram: 25 varreduras sucessivas, no intervalo de potencial de -0,65 a -0,90 V em uma solução contendo 3×10^{-2} mol L⁻¹ de CdCl₂ e 0,5 mol L⁻¹ de KNO₃ ($v = 100$ mV s⁻¹). Na etapa de derivatização o Cd/CV foi deixado em repouso por 4 h em uma solução de derivatização contendo 5×10^{-2} mol L⁻¹ de PCNF e 0,5 mol L⁻¹ de KNO₃. Após este período, foram realizadas 20 varreduras sucessivas com v de 50 mV s⁻¹. O filme de CdPCNF/CV formado apresentou $E^{0'}$ próximo de 538 mV, a relação I_{pa}/I_{pc} foi de 0,94 e ΔE_p de 93 mV em solução de 0,5 mol L⁻¹ de KNO₃.
- M2 – O filme de CdPCNF/CV foi formado a partir de uma solução contendo 1×10^{-3} mol L⁻¹ de CdCl₂, 1×10^{-2} mol L⁻¹ de PCNF e 0,5 mol L⁻¹ de KNO₃, por 150 varreduras sucessivas no intervalo de potencial de -0,2 a 1,0 V. O CdPCNF formado apresentou $I_{pa}/I_{pc} = 0,96$, $\Delta E_p = 34$ mV e $I_{pa} = 25,8$ μ A com $v = 100$ mV s⁻¹.

O estudo da influência da velocidade de varredura mostrou que as correntes de picos do CoPCNF/CV e do CdPCNF/CV foram proporcionais à velocidade de varredura no intervalo de 10 a 200 mV s⁻¹ e de 10 a 250 mV s⁻¹, respectivamente, o que indicou um processo eletródico controlado por adsorção. Para o NiPCNF/CV as correntes de picos foram proporcionais à raiz quadrada da velocidade de varredura em relação ao intervalo de 10 a 300 mV s⁻¹ e esta relação linear indicou um processo eletródico controlado por difusão.

Em relação aos estudos de estabilidade frente a 150 varreduras sucessivas no intervalo de potencial de 0 a 1 V em solução de 0,5 mol L⁻¹ de KNO₃ com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹, os filmes apresentaram um comportamento estável com decaimento da corrente de pico em torno de 5,7, 6,0 e 13,4% para o CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF, respectivamente.

O estudo da influência da concentração hidrogeniônica foi realizado e os filmes apresentaram um comportamento esperado, no qual os filmes de PCNF apresentam respostas eletroquímicas estáveis em soluções neutras ou fracamente ácidas e em soluções alcalinas os filmes sofrem a degradação por hidrólise.

A influência da concentração do eletrólito suporte mostrou que o íon K^+ participa no processo redox dos filmes de PCNF, pois relação de E^0 com concentração do cátion do eletrólito suporte variou linearmente, segundo um comportamento nernstiano.

O CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV foram caracterizados por XPS e os espectros mostraram picos característicos indicando a formação dos complexos de PCNF com os respectivos metais, além de comprovar a presença do íon K^+ e Fe^{2+} na estrutura e corroborar com o mecanismo de formação dos filmes propostos. As energias de ligações obtidos pelos espectros de XPS de alta resolução nas regiões de interesse foram mostradas na Tabela 11.

De acordo com a análise morfológica dos filmes de PCNF, realizada por MEV-FEG, observou que mesmo sendo constituídos de compostos similares, conforme mostrado nos estudos voltamétricos e de XPS, os filmes de PCNF apresentaram superfícies diferentes. Essa diferença na morfologia dos filmes foi atribuída pelos diferentes métodos utilizados para a preparação de cada filme. Contudo, de acordo com as imagens de MEV dos filmes de PCNF, o método voltamétrico de formação do CdPCNF/CV em apenas uma etapa forneceu uma melhor distribuição das partículas do composto de PCNF em comparação aos métodos adotados para o CoPCNF e NiPCNF.

Os filmes não apresentaram caráter eletrocatalítico para 2PT, sulfeto e THT, pois foi observado que os analitos complexaram na superfície do eletrodo, porém foi observado um comportamento comum para os filmes, onde houve uma diminuição linear da corrente de pico em função do aumento da concentração dos compostos sulfurados. Os LOD dos compostos sulfurados para os filmes de PCNF ficaram no intervalo de $8,13 \times 10^{-7}$ a $7,78 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} para VOQ e de $1,59 \times 10^{-6}$ a $3,05 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} para VPD, sendo esses valores considerados adequados. De acordo com os estudos da influência da concentração dos compostos sulfurados nos filmes de PCNF constatou-se a impossibilidade da determinação simultânea de cada espécie, pois os picos de correntes anódicas determinadas pelas técnicas de VOQ e VPD apresentaram uma pequena separação do potencial de pico anódico.

Como alternativa para aplicação dos filmes de PCNF nas amostras de GNV, foram preparadas soluções sintéticas com a mistura dos compostos sulfurados, para a determinação do S_T nas amostras através do VOQ e VPD utilizando o CoPCNF/CV, NiPCNF/CV e CdPCNF/CV através do método da adição de padrão em solução tampão BR com $0,5$ mol L^{-1} de KNO_3 e pH 6,0 e usando a variação de corrente do pico anódico (ΔI_p) em função da concentração de enxofre total. Através deste método foi possível determinar a concentração de enxofre total nas amostras de GNV.

A validação do método foi realizada comparando os valores encontrados no método proposto com os valores determinados pelo método oficial da ISO 6326-3. O NiPCNF/CV apresentou de desvio relativo maiores que o CoPCNF/CV e o CdPCNF/CV para a VOQ e o VPD. O CoPCNF/CV foi o que apresentou o menor valor de desvio relativo no geral, sendo assim os valores de S_T determinados pelo CoPCNF/CV foram mais exatos frente ao CdPCNF/CV e ao NiPCNF/CV, sendo que esses resultados foram concordantes com o teste t. Em relação ao estudo de recuperação os filmes de CoPCNF/CV e CdPCNF/CV apresentaram valores próximos a 100% e o NiPCNF/CV no intervalo de 65 a 101%, considerando os valores para cada filme determinados pela VOQ e VPD. Portanto pode-se sugerir que os filmes de CoPCNF/CV e CdPCNF/CV são mais eficientes que o filme de NiPCNF/CV na determinação de S_T em amostras de GNV.

Para uma aplicação analítica, a regeneração e uma possível reutilização dos EQMs para medidas dos analitos são importantes e estão relacionadas com a durabilidade dos filmes. Porém não foi possível reutilizar os filmes de CoPCNF/CV e NiPCNF/CV após a realização de apenas uma determinação de S_T nas amostras de sintéticas e de GNV. O CdPCNF/CV pode-se regenerar, apenas com a ciclagem em solução tampão pH 4 e secagem de 10 min em contato com o ar, apresentando uma perda no sinal de corrente de 3,2%, após o processo de regeneração ou recuperação frente ao estudo do efeito de concentração de THT no intervalo de $6,70 \times 10^{-6}$ a $4,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

De forma geral os filmes de PCNF estudados neste trabalho apresentaram resultados que apresentaram limitações como a seletividade e a degradação devido ao processo de complexação dos compostos sulfurados na superfície dos filmes. Entretanto levando-se em conta o custo, capacidade de miniaturização e a baixa especificidade de reagentes das técnicas eletroanalíticas, frente a técnicas como a cromatografia gasosa, o método desenvolvido pode ser aplicado na determinação de análises de enxofre total no GNV, sendo até mesmo utilizada como uma técnica preliminar de análise.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em relação ao GNV, as perspectivas são inúmeras, primeiro por ser um combustível muito limpo, quando comparado a outros originados do petróleo. Pode-se considerar que o mercado é favorável ao GN, uma vez que este é utilizado para as mais diversas aplicações, desde o uso doméstico, comercial, industrial e como combustível veicular. Um fator importante é a rede de distribuição que está em franca expansão, além de um consumo em crescente contínuo.

Diante dos inúmeros problemas e/ou desafios encontrados durante a execução deste trabalho, existem muitas possibilidades para o desenvolvimento de novos métodos de análises de compostos sulfurados em GNV.

A formação dos complexos dos diferentes compostos sulfurados na superfície dos EQMs com PCNF direciona a outros caminhos, como a aplicação de outras técnicas eletroquímicas como a redissolução catódica.

Em relação a este trabalho desenvolvido no Laboratório de Eletroanalítica do Instituto de Química em Araraquara, pode-se dizer que os problemas foram contornados satisfatoriamente. Como este foi o primeiro trabalho do grupo a utilizar amostras reais de GNV problemas operacionais foram os responsáveis pela maioria das imprecisões experimentais, principalmente no processo de coleta e amostragem do GNV.

Os desafios futuros para o grupo de pesquisa para a continuidade das pesquisas em GNV pode ser direcionada para o desenvolvimento de novos métodos de análise dos compostos sulfurados com o enfoque na determinação seletiva de diferentes espécies presentes no GNV, uma melhor adaptação do processo de coleta e amostragem com o planejamento para facilitar o transporte e a armazenagem do GNV.

REFERÊNCIAS

ABREU, P. L.; MARTINEZ, J. A. **Gás natural**: o combustível do novo milênio. Porto Alegre: Plural Comunicação, 1999. 90 p.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução nº 16 de 17 junho 2008. Especificação do gás natural, nacional ou importado, a ser comercializado em todo o território nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília-DF, 18, junho 2008. Seção 1, n. 115, p. 69-71. Disponível em: <<http://www.in.gov.br/imprensa/visualiza/index.jsp?jornal=1&pagina=69&data=18/06/2008>>. Acesso em: 20 jun. 2011.

ALEIXO, L. M. **Voltametria**: conceitos e técnicas. Disponível em: <<http://chemkeys.com/br/2003/03/25/voltametria-conceitos-e-tecnicas/>>. Acesso em: 29 jul. 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS EMPRESAS DISTRIBUIDORAS DE GÁS CANALIZADO. **Mapa dos gasodutos**. Disponível em: <http://www.abegas.org.br/info_mapagasoduto.php>. Acesso em: 20 jun. 2011.

BACSKAI, J. et al. Polynuclear nickel hexacyanoferrates: monitoring of film growth and hydrated counter-cation flux/storage during redox reactions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 385, n. 2, p. 241-248, Apr. 1995.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods, fundamentals and applications**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 2001. 856 p.

BARI, M. R.; SABZI, R. E. Amperometric determination of dopamine on a glassy carbon electrode chemically modified with cobalt pentacyanonitrosylferrate. **Asian Journal of Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 3357-3363, 2008.

BATINA, N.; CIGLENECKI, I.; COSOVIC, B. Determination of elemental sulphur, sulphide and their mixtures in electrolyte solutions by a.c. voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 267, n. 1, p. 157-164, Sept. 1992.

BLANCO, J. M.; MENDÍA, F.; PENA, F. Comparative analysis of CO₂ and SO₂ emissions between combined and conventional cycles with natural gas and fuel oil consumption over the Spanish thermal power plants. **Fuel**, v. 85, n. 9, p. 1280-1285, June 2006.

BO, A. L.; LIN, X. Q. *In situ* external reflection FTIR spectroelectrochemical and XPS investigations of cobalt-cyanometallates as inorganic polymeric materials on a platinum electrode. **Talanta**, v. 49, n. 4, p. 717-723, July 1999.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Matriz energética nacional 2030**. Brasília, DF, 2007. 254 p.

BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry**: principles, methods and applications. Oxford: Oxford University Press, 1993. 444 p.

BRIGGS, D.; SEAH, M. P. **Practical surface analysis**: auger and X-ray photoelectron spectroscopy. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1990. 674 p.

BROWN, N. M. D.; HEWITT, J. A.; MEENAN, B. J. X-ray-induced beam damage observed during X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies of palladium electrode ink materials. **Surface and Interface Analysis**, v. 18, n. 3, p. 187-198, Mar. 1992.

BUTLER, A. R. et al. The pentacyanonitrosylferrate ion—V. The course of the reactions of nitroprusside with a range of thiols. **Polyhedron**, v. 7, n. 13, p. 1197-1202, 1988.

CAI, C-X.; XUE, K-H.; XE, S-M. Electrocatalytic activity of a cobalt hexacyanoferrate modified glassy carbon electrode toward ascorbic acid oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 486, n. 2, p. 111-118, May 2000.

CARAPUÇA, H. M.; SIMÃO, J. E. J.; FOGG, A. G. Comproportionation and disproportionation reactions in the electrochemical reduction of nitroprusside at a hanging mercury drop electrode in acidic solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 455, n. 1-2, p. 93-105, Sept. 1998.

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

CARLEY, A. F. Surface analysis: X-ray photoelectron spectroscopy. In: BUSCHOW, K. H. J. et al. **Encyclopedia of materials**: science and technology. Amsterdam: Elsevier, 2008. p. 8991-8996.

CASELLA, I. G.; GUASCITO, M. R.; SANNAZZARO, M. G. Voltammetric and XPS investigations of nickel hydroxide electrochemically dispersed on gold surface electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 462, n. 2, p. 202-210, Feb. 1999.

CATALDI, T. R. I.; GUASCITO, R.; SALVI, A. M. XPS study and electrochemical behaviour of the nickel hexacyanoferrate film electrode upon treatment in alkaline solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 417, n. 1-2, p. 83-88, Nov. 1996.

CHEN, S. M.; LU, M. F.; LIN, K. C. Preparation and characterization of ruthenium oxide/hexacyanoferrate and ruthenium hexacyanoferrate mixed films and their electrocatalytic properties. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 579, n. 1, p. 163-174, May 2005.

CHU, H. W.; THANGAMUTHU, R.; CHEN, S. M. Zinc oxide/zinc hexacyanoferrate hybrid film-modified electrodes for guanine detection. **Electroanalysis**, v. 19, n. 18, p. 1944-1951, Sept. 2007.

CHUSUEI, C. C.; GOODMAN, D. W. X-ray photoelectron spectroscopy. In: MEYERS, R. A. **Encyclopedia of physical science and technology**. Amsterdam: Elsevier, 2004. p. 921-938.

COHEN, J. T. Diesel vs. compressed natural gas for school buses: a cost-effectiveness evaluation of alternative fuels. **Energy Policy**, v. 33, n. 13, p. 1709-1722, Sept. 2005.

COMISSÃO DE SERVIÇOS PÚBLICOS DE ENERGIA. Portaria CSPE – 321 de 31 agosto 2004. Dispõe sobre os novos padrões do indicador de Concentração de Odorante no Gás - COG e do Controle do Odor, no gás natural canalizado. **Diário Oficial do Estado**, São Paulo, 01, setembro 2008. Seção 1, v. 114, n. 166. Disponível em: < http://www.arsesp.sp.gov.br/arquivos/secoes/gas_legislacao/lpt04321.asp>. Acesso em: 20 jul. 2011.

CORREA, E. L. **A viabilidade econômica do gás natural**. 2002. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

CORREA, S. M.; ARBILLA, G. Formaldehyde and acetaldehyde associated with the use of natural gas as a fuel for light vehicles. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 25, p. 4513-4518, Aug. 2005.

CUI, X.; HONG, L.; LIN, X. Electrochemical preparation, characterization and application of electrodes modified with hybrid hexacyanoferrates of copper and cobalt. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 526, n. 1-2, p. 115-124, May 2002.

DELPEUX, S. et al. Fullerene core star-like polymers—1. Preparation from fullerenes and monoazidopolyethers. **European Polymer Journal**, v. 34, n. 7, p. 905-915, July 1998.

DI PASCOLI, S.; FEMIA, A.; LUZZATI, T. Natural gas, cars and the environment. A (relatively) 'clean' and cheap fuel looking for users. **Ecological Economics**, v. 38, n. 2, p. 179-189, Aug. 2001.

DO CARMO, D. R.; SILVA, R. M.; STRADIOTTO, N. R. Estudo eletroquímico de $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ em eletrodo de pasta de grafite. **Eclética Química**, v. 27, p. 197-210, 2002. Número especial.

DO CARMO, D. R.; SILVA, R. M.; STRADIOTTO, N. R. Electrocatalytic and voltammetric determination of sulfhydryl compounds through iron nitroprusside modified graphite paste electrode. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 4, p. 616-620, jul./ago. 2003.

DO CARMO, D. R.; SILVA, R. M.; STRADIOTTO, N. R. Electrocatalysis and determination of ascorbic acid through graphite paste electrode modified with iron nitroprusside. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 22, p. 71-79, 2004.

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

DO NASCIMENTO, P. C.; BOHRER, D.; TRAMONTINA, J. Automated polarographic determination of sulfide as contaminant in parenteral amino acid solutions. **Analyst**, v. 122, p. 835-838, Aug. 1997.

DÜSSEL, H.; DOSTAL, A.; SCHOLZ, F. Hexacyanoferrate-based composite ion-sensitive electrodes for voltammetry. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 355, n. 1, p. 21-28, May 1996.

EDWARDS, G. A.; BERGREN, A. J.; PORTER, M. D. Chemically modified electrodes. In: ZOSKI, C. G. **Handbook of electrochemistry**. Eastbourne: CPI Antony Rowe, 2007. Cap. 8, p. 295.

FELDMAN, B. J.; MURRAY, R. W. Electron diffusion in wet and dry prussian blue films on interdigitated array electrodes. **Inorganic Chemistry**, v. 26, n. 11, p. 1702-1708, June 1987.

FERREIRA, R. S. **Desenvolvimento de materiais poliméricos uretânicos para purificação de gás natural**: remoção de mercúrio e compostos à base de enxofre. 2006. 99 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

FLOATE, S.; HYDE, M.; COMPTON, R. G. Electrochemical and AFM studies of the electrodeposition of cobalt on glassy carbon: an analysis of the effect of ultrasound. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 523, n. 1-2, p. 49-63, Apr. 2002.

FORD, P. C.; LAVERMAN, L. E.; LORKOVIC I. M. Reaction mechanisms of nitric oxide with biologically relevant metal centers. **Advances in Inorganic Chemistry**, v. 54, p. 203-257, 2003.

GAO, Z. et al. Electrochemical and spectroscopic studies of cobalt-hexacyanoferrate film modified electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 36, n. 1, p. 147-152, 1991.

GARAI, T.; SZÜCS, M.; DÉVAY, J. **Coulometric analysis**. Budapest: Akadémiai Kiadó, 1979. 302 p.

GARCIA, T. et al. Electrochemical sensor for sulfite determination based on iron hexacyanoferrate film modified electrodes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 106, n. 2, p. 803-809, May 2005.

GIOVANELLI, D. et al. Anodic stripping voltammetry of sulphide at a nickel film: towards the development of a reagentless sensor. **Talanta**, v. 61, n. 2, p. 211-220, Oct. 2003.

GÓMEZ, A.; REGUERA, E.; CRANSWICK, L. M. D. The structure of two orthorhombic nitroprussides: $\text{Cd}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Polyhedron**, v. 20, n. 3-4, p. 165-170, Feb. 2001.

GOSH, P. K.; BARD, A. J. Clay-modified electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 105, n. 17, p. 5691-5693, Aug. 1983.

HERMES, M. et al. On the electrochemically driven formation of bilayered systems of solid Prussian-blue-type metal hexacyanoferrates: a model for Prussian blue cadmium hexacyanoferrate supported by finite difference simulations. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 501, n. 1-2, p. 193-204, Mar. 2001.

HUBER, L.; OBBENS, H. On-line analysis of sulphur compounds in natural gas with flame photometric detection. **Journal of Chromatography A**, v. 349, n. 2, p. 465-468, Dec. 1985.

INOUE, H.; IWASE, H.; YANAGISAWA, S. Bonding nature of coordination polymers, $\text{M}^{\text{II}}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Inorganica Chimica Acta**, v. 7, n. 1, p. 259-263, 1973.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 6326-3**: natural gas – determination of sulfur compounds – part 3: determination of hydrogen sulfide, mercaptan sulfur and carbonyl sulfide sulfur by potentiometry. Geneva, 1989. 5 p.

IVANOV, V. D.; KAPLUN, M. M. Electrochemical behavior of the platinum electrode modified with copper(II) nitroprusside. **Russian Journal of Electrochemistry (Translation of Elektrokhimiya)**, v. 34, n. 6, p. 496-503, June 1998.

JAYASRI, D.; NARAYANAN, S. S. Electrocatalytic oxidation and amperometric determination of BHA at graphite-wax composite electrode with silver hexacyanoferrate as electrocatalyst. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 119, n. 1, p. 135-142, Nov. 2006.

JEROSCHEWSKI, P.; STEUCKART, C.; KUHL, M. An amperometric microsensor for the determination of H₂S in aquatic environments. **Analytical Chemistry**, v. 68, n. 24, p. 4351-4357, Dec. 1996.

JOUAN, P-Y. et al. Characterisation of TiN coatings and of the TiN/Si interface by X-ray photoelectron spectroscopy and auger electron spectroscopy. **Applied Surface Science**, v. 68, n. 4, p. 595-603, Aug. 1993.

KARWAS, C.; HEPPEL, T. Morphology and composition of electrodeposited cobalt-zinc alloys and the influence of boric acid. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 136, n. 6, p. 1672-1678, June 1989.

KATIKANENI, S. et al. The direct carbonate fuel cell technology: advances in multi-fuel processing and internal reforming. **Catalysis Today**, v. 77, n. 1-2, p. 99-106, Dec. 2002.

KRISHNAN, V.; XIDIS, A. L.; NEFF, V. D. Prussian blue solid-state films and membranes as potassium ion-selective electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 239, p. 7-12, 1990.

KUBAN, V.; DASGUPTA, P. K.; MARX, J. N. Nitroprusside and methylene blue methods for silicone membrane differentiated flow injection determination of sulfide in water and wastewater. **Analytical Chemistry**, v. 64, n. 1, p. 36-43, Jan. 1992.

KULESZA, P. J.; FAULKNER, L. R. Electrocatalysis at a novel electrode coating of nonstoichiometric tungsten (VI, V) oxide aggregates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 110, n. 15, p. 4905-4913, July 1988.

KULESZA, P. J. et al. Preparation, spectroscopic characterization and electrochemical charging of the sodium-containing analogue of prussian blue. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 6, p. 681-688, Apr. 1995.

KUMAR, S. M. S.; PILLAI, K. C. A kinetic study of the electrocatalytic oxidation of reduced glutathione at Prussian blue film-modified electrode using rotating-disc electrode voltammetry. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 28, p. 7374-7381, Dec. 2009.

LAWRENCE, N. S.; DAVIS, J.; COMPTON, R. G. Analytical strategies for the detection of sulfide: a review. **Talanta**, v. 52, n. 5, p. 771-784, Aug. 2000.

LAWRENCE, N. S. et al. Amperometric detection of sulfide at a boron doped diamond electrode: the electrocatalytic reaction of sulfide with ferricyanide in aqueous solution. **Electroanalysis**, v. 14, n. 7-8, p. 499-504, Apr. 2002.

LEY, L.; CARDONA, M. **Topics in applied physics**. Berlin: Springer, 1979. v. 27, 401 p.

LIANG, F. et al. Determination of polycyclic aromatic sulfur heterocycles in diesel particulate matter and diesel fuel by gas chromatography with atomic emission detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1114, n. 1, p. 145-153, May 2006.

LIU, S. et al. Voltammetric behavior and electrochemical determination of ascorbic acid at ferrous pentacyanonitrosylferrate film modified carbon paste electrode. **Analytical Letters**, v. 42, n. 17, p. 2914-2927, Nov. 2009.

LIU, S. Q.; CHEN, Y.; CHEN, H. Y. Studies of spectroscopy and cyclic voltammetry on a zirconium hexacyanoferrate modified electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 502, n. 1-2, p. 197-203, Apr. 2001.

MACÁK, J. et al. Determination of sulphur compounds in natural gas by gas chromatography with a flame photometric detector. **Journal of Chromatography A**, v. 286, n. 1, p. 69-78, Mar. 1984.

MATTOS, I. L. et al. Development of biosensors based on hexacyanoferrates. **Talanta**, v. 52, n. 5, p. 791-799, Aug. 2000.

MBABAZI, J.; YIGA, S.; SSEKAALO, H. Evaluation of environmental sulphide by stabilisation of the initial product of the pentacyanonitrosylferrate(II)-sulphide reaction. **Journal of Toxicology and Environmental Health Sciences**, v. 3, n. 4, p. 95-100, Apr. 2011.

McCORMAC, T.; CASSIDY, J.; CAMERON, D. Electrochemical deposition of prussian blue films across interdigital array electrodes and their use in gas sensing. **Electroanalysis**, v. 8, n. 2, p. 195-198, Feb. 1996.

MILLER, J. C.; MILLER, J. N. Significance tests. In: _____. **Statistics for analytical chemistry**. 3th ed. New York: Ellis Horwood, 1993. Cap. 3, p. 53-60.

MILLER, K. E.; BRUNO, T. J. Enthalpy of fuel gas odorants on surrogate soil surfaces by gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 975, n. 2, p. 311-318, Nov. 2002.

MISHIMA, Y. et al. Glucose sensor based on titanium dioxide electrode modified with potassium hexacyanoferrate(III). **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 65, n. 1-3, p. 343-345, June 2000.

MOKHATAB, S.; POE, W. A.; SPEIGHT, J. G. **Handbook of natural gas transmission and processing**. Houston: Gulf Professional Publishing, 2006. 672 p.

MORTINER, R. J. et al. Potentiometric determination of potassium cations using a nickel(II) hexacyanoferrate-modified electrode. **Talanta**, v. 49, n. 2, p. 271-275, June 1999.

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

MOULDER, J. F.; STICKLE, W. F.; SOBOL, P. E. **Handbook of X ray photoelectron spectroscopy**. Perkin-Elmer: Physical Electronics Division, 1993. 275 p.

MOUSTY, C. Sensors and biosensors based on clay-modified electrodes – new trends. **Applied Clay Science**, v. 27, n. 3-4, p. 159-177, Dec. 2004.

MURRAY, C. G.; NOWAK, R. J.; ROLISON, D. R. Electrogenerated coatings containing zeolites. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 164, n. 1, p. 205-210, Apr. 1984.

MYUNG, S-W. et al. Gas chromatographic–mass spectrometric analysis of mercaptan odorants in liquefied petroleum gas and liquefied natural gas. **Journal of Chromatography A**, v. 791, n. 1-2, p. 367-370, Dec. 1997.

NATURALGAS.ORG. **Overview of natural gas**. Disponível em: < <http://www.naturalgas.org/overview/overview.asp>>. Acesso em: 20 jun. 2011.

NICHOLSON, R. S.; SHAIN, I. Theory of stationary electrode polarography. Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems. **Analytical Chemistry**, v. 36, n. 4, p. 706-723, Apr. 1964.

OKU, M.; MATSUTA, H.; WAGATSUMA, K. Chemical change of nitrosylpentacyanoferrate(II) during XPS measurements: identification of the irradiated product by DV-X α molecular orbital calculations. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 93, n. 6, p. 1061-1063, 1997.

OKU, M. et al. Comparison of the background corrected valence band XPS spectra of Fe and Co aluminides and silicides with their electronic structures. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 153, n. 3, p. 75-80, Oct. 2006.

OLIVEIRA, R. T. S. et al. The use of a metallic bilayer for the oxidation of small organic molecules. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 575, n. 2, p. 177-182, Feb. 2005.

PILIA, L. et al. Conductive thin films of θ -(BETS)₄[Fe(CN)₅NO] on silicon electrodes – new perspectives on charge transfer salts. **New Journal of Chemistry**, v. 28, n. 1, p. 52-55, 2004.

POURNAGHI-AZAR, M. H.; DASTONGO, H. Electrochemical behavior of a novel palladium pentacyanonitrosylferrate modified aluminum electrode. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 13, p. 1797-1805, June 2003.

POURNAGHI-AZAR, M. H.; DASTONGO, H. Electrocatalytic oxidation of nitrite at an aluminum electrode modified by a chemically deposited palladium pentacyanonitrosylferrate film. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 567, n. 2, p. 211-218, June 2004.

POURNAGHI-AZAR, M. H.; NAHALPARVARI, H. Preparation and characterization of electrochemical and electrocatalytic behavior of a zinc pentacyanonitrosylferrate film-modified glassy carbon electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 583, n. 2, p. 307-317, Sept. 2005.

POURNAGHI-AZAR, M. H.; RAZMI-NERBIN, H. Electroless preparation and electrochemistry of nickel-pentacyanonitrosylferrate film modified aluminum electrode. **Electroanalysis**, v. 12, n. 3, p. 209-215, Feb. 2000a.

POURNAGHI-AZAR, M. H.; RAZMI-NERBIN, H. Electrocatalytic characteristics of ascorbic acid oxidation at nickel plated aluminum electrodes modified with nickel pentacyanonitrosylferrate films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 488, n. 1, p. 17-24, June 2000b.

POURNAGHI-AZAR, M. H.; RAZMI-NERBIN, H. Electrocatalytic characteristics of thiosulfate oxidation at nickel plated aluminum electrode modified with nickel pentacyanonitrosylferrate films. **Electroanalysis**, v. 13, n. 6, p. 465-470, Apr. 2001.

POURNAGHI-AZAR, M. H.; SABZI, R. E. Electrochemical characteristics of a cobalt pentacyanonitrosylferrate film on a modified glassy carbon electrode and its catalytic effect on the electrooxidation of hydrazine. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 543, n. 2, p. 115-125, Feb. 2003.

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

POURNAGHI-AZAR, M. H.; HYDARPOUR, M.; DASTANGOO, H. Voltammetric and amperometric determination of sulfite using an aluminum electrode modified by nickel pentacyanonitrosylferrate film: application to the analysis of some real samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 497, n. 1-2, p. 133-141, Nov. 2003.

RATS, D. et al. Characterization of diamond films deposited on titanium and its alloys. **Thin Solid Films**, v. 270, n. 1-2, p. 177-183, Dec. 1995.

RAZMI, N. H.; POURNAGHI-AZAR, M. H. Nickel pentacyanonitrosylferrate film modified aluminum electrode for electrocatalytic oxidation of hydrazine. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 6, n. 1, p. 126-133, Jan. 2002.

RAZMI, H.; HABIBI, Es. Preparation and characterization of a tin pentacyanonitrosylferrate-modified carbon ceramic electrode: application to electrocatalytic oxidation and amperometric detection of L-cysteine. **Electroanalysis**, v. 21, n. 7, p. 867-874, Apr. 2009a.

RAZMI, H.; HABIBI, Es. Nanomolar detection of hydrogen peroxide at a new polynuclear cluster of tin pentacyanonitrosylferrate nanoparticle modified carbon ceramic electrode. **Analytical Biochemistry**, v. 392, n. 2, p. 126-132, Sept. 2009b.

RAZMI, H.; HARASI, M. Voltammetric behavior and amperometric determination of ascorbic acid at cadmium pentacyanonitrosylferrate film modified GC electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 3, n. 1, p. 82-95, Jan. 2008a.

RAZMI, H.; HARASI, M. Rapid and accurate amperometric determination of acetaminophen in pharmaceutical preparations and spiked human blood serum samples at cadmium pentacyanonitrosylferrate modified glassy carbon electrode. **Journal of Iranian Chemical Society**, v. 5, n. 2, p. 296-305, June 2008b.

RAZMI, H.; HEIDARI, K. Preparation and electrochemistry of cadmium pentacyanonitrosylferrate film modified glassy carbon electrode. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 20, p. 4048-4056, July 2005.

RAZMI, H.; HEIDARI, K. Amperometric determination of hydrogen peroxide on surface of a novel PbPCNF-modified carbon-ceramic electrode in acidic medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 625, n. 2, p. 101-108, Jan. 2009.

RAZMI, H.; MOHAMMAD-REZAEI, R. Non-enzymatic hydrogen peroxide sensor using an electrode modified with iron pentacyanonitrosylferrate nanoparticles. **Microchimica Acta**, v. 171, n. 3-4, p. 257-265, Dec. 2010.

RAZMI, H.; AGAZADEH, M.; HABIBI-A, B. Electrocatalytic oxidation of dopamine at aluminum electrode modified with nickel pentacyanonitrosylferrate films, synthesized by electroless procedure. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 547, n. 1, p. 25-33, Apr. 2003.

RAZMI, H.; SADR, M. H.; HABIBI-A, B. Electrochemical behavior of iodide at a nickel pentacyanonitrosylferrate film modified aluminum electrode prepared by an electroless procedure. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 574, n. 2, p. 207-216, Jan. 2005.

RHEAUME, J. M.; MÜLLER, B.; SCHULZE, M. XPS analysis of carbon-supported platinum electrodes and characterization of CO oxidation on PEM fuel cell anodes by electrochemical half cell methods. **Journal of Power Sources**, v. 76, n. 1, p. 60-68, Nov. 1998.

RHEE, C. K. et al. Osmium nanoislands spontaneously deposited on a Pt(111) electrode: an XPS, STM and GIF-XAS study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 554-555, p. 367-378, Sept. 2003.

ROCHA, A. M. A. **Análise experimental em chamas difusivas pulsadas de gás natural**. 2002. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Combustão e Propulsão) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2002.

SABZI, R. E. Electrocatalytic oxidation of thiosulfate at glassy carbon electrode chemically modified with cobalt pentacyanonitrosylferrate. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 6A, p. 1262-1268, Oct. 2005.

SABZI, R. E.; POURNAGHI-AZAR, M. H. Electrocatalytic determination of ascorbic acid on a glassy carbon electrode chemically modified with cobalt pentacyanonitrosylferrate. **Analytical Sciences**, v. 21, n. 6, p. 689-692, June 2005.

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

SALIMI, A. et al. Electrochemical detection of trace amount of arsenic (III) at glassy carbon electrode modified with cobalt oxide nanoparticles. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 129, n. 1, p. 246-254, Jan. 2008.

SANTOS, E. M. **Gás natural: estratégias para uma energia nova no Brasil**. São Paulo: Annablume, 2002. 348 p.

SAWYER, D. T. Electrochemistry. In: MEYERS, R. A. **Encyclopedia of physical science and technology**. Amsterdam: Elsevier, 2004. p. 161-197.

SCHIAVON, G. et al. Electrochemical detection of trace hydrogen sulfide in gaseous samples by porous silver electrodes supported on ion-exchange membranes (solid polymer electrolytes). **Analytical Chemistry**, v. 67, n. 2, p. 318-323, Jan. 1995.

SEALS, R. D. et al. Core electron binding energy study of group IIb-VIIa compounds. **Inorganic Chemistry**, v. 12, n. 10, p. 2485-2487, Oct. 1973.

SPEIGHT, J. G. **Gas processing: environmental aspects and methods**. Oxford: Butterworth Heinemann, 1993. 376 p.

SOTO, E. et al. Electrochemical nucleation of cobalt onto glassy carbon electrode from ammonium chloride solutions. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 16, p. 2647-2655, 1996.

SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 81-89, jan./fev. 2003.

STOLYAROV, B. V.; KLIMOVA, I. O.; KUBUSHEVA, A. R. Determination of total organic sulfur in petroleum products. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 56, n. 9, p. 837-843, Sept. 2001.

TAVARES, A. C. et al. XPS and voltammetric studies on $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ spinel oxide electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 449, n. 1-2, p. 91-100, June 1998.

TITANTAH, J. T.; LAMOEN, D. sp^3/sp^2 characterization of carbon materials from first-principles calculations: X-ray photoelectron versus high energy electron energy-loss spectroscopy techniques. **Carbon**, v. 43, n. 6, p. 1311-1316, May 2005.

TITANTAH, J. T.; LAMOEN, D. Carbon and nitrogen 1s energy levels in amorphous carbon nitride systems: XPS interpretation using first-principles. **Diamond and Related Materials**, v. 16, n. 3, p. 581-588, Mar. 2007.

TONTI, D.; ZANONI, R. Measurement methods. Electronic and chemical properties: X-ray photoelectron spectroscopy. In: GARCHE, J. **Encyclopedia of electrochemical power sources**. Amsterdam: Elsevier, 2009. p. 673-695.

TOUGAARD, S. Surface analysis: X-ray photoelectron spectroscopy. In: TOWNSHEND, A.; POOLE, C. **Encyclopedia of analytical science**. Amsterdam: Elsevier, 2005. p. 446-456.

UPADHYAY, D. N.; GOMATHI, H.; RAO, G. P. Photoelectrochemical properties of prussian blue-modified glassy carbon. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 301, n. 1-2, p. 199-205, Feb. 1991.

VENEZIA, A. M. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for catalysts characterization. **Catalysis Today**, v. 77, n. 4, p. 359-370, Jan. 2003.

VIEIRA, P. L. et al. **Gás natural**: benefícios ambientais no estado da Bahia. Salvador: Solisluna, 2005. 132 p.

WHITE, P. C. et al. Electrochemical determination of thiols: a perspective. **Electroanalysis**, v. 14, n. 2, p. 89-98, Jan. 2002.

XUN, Z.; CAI, C.; LU, T. Effects of a surfactant on the electrocatalytic activity of cobalt hexacyanoferrate modified glassy carbon electrode towards the oxidation of dopamin. **Electroanalysis**, v. 16, n. 8, p. 674-683, Apr. 2004.

YANG, B. et al. Determination of hydrogen sulfide in gasoline by Au nanoclusters modified glassy carbon electrode. **Electrochemistry Communications**, v. 11, n. 6, p. 1230-1233, June 2009.

YEH, S. An empirical analysis on the adoption of alternative fuel vehicles: the case of natural gas vehicles. **Energy Policy**, v. 35, n. 11, p. 5865-5875, Nov. 2007.

YIN, C.; XIA, D. A study of the distribution of sulfur compounds in gasoline produced in China. Part 1. A method for the determination of the distribution of sulfur compounds in light petroleum fractions and gasoline. **Fuel**, v. 80, n. 4, p. 607-610, Mar. 2001.

YIN, C.; XIA, D. A study of the distribution of sulfur compounds in gasoline produced in China. Part 3. Identification of individual sulfides and thiophenes. **Fuel**, v. 83, n. 4-5, p. 433-441, Mar. 2004.

ZHOU, D. M.; JU, H. X.; CHEN, H. Y. Catalytic oxidation of dopamine at a microdisk platinum electrode modified by electrodeposition of nickel hexacyanoferrate and Nafion®. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 408, n. 1-2, p. 219, May 1996.

APÊNDICE A – Pentacianonitrosilferrato de zinco

Deposição do Zn em carbono vítreo

Neste trabalho também foi feita uma tentativa para a formação do filme de ZnPCNF em eletrodo de carbono vítreo. Como primeira etapa para a formação do filme de ZnPCNF foi realizado o estudo de eletrodeposição com potencial controlado em solução de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e em solução de ácido bórico $0,40 \text{ mol L}^{-1}$ com $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de ZnCl_2 , com tempo de eletrodeposição de 60 s.

As Figuras 97-A e 98-A mostram os voltamogramas de redissolução anódicos por voltametria de varredura linear do zinco eletrodepositado em carbono vítreo (Zn/CV) na mesma solução da etapa de concentração.

Na solução com KNO_3 a eletrodeposição do zinco não ocorreu com o potencial constante aplicado de $-1,100 \text{ V}$. A eletrodeposição do metal foi possível a partir da aplicação de $-1,110 \text{ V}$ e observou-se uma maior eletrodeposição com o potencial de $-1,135 \text{ V}$, como se pode observar pela maior área de pico anódico (A_{pa}) (Figura 97-B). Durante os experimentos verificou-se que a partir do potencial de $-1,125 \text{ V}$ houve evolução de hidrogênio diminuindo assim a taxa de formação do Zn/CV.

Na solução com ácido bórico a eletrodeposição do zinco foi observada a partir do potencial de $-1,075 \text{ V}$. Observou-se uma maior eletrodeposição com a diminuição do potencial, como se pode observar pela maior área de de pico anódico (A_{pa}) (Figura 98-B). A relação do potencial de eletrodeposição em função da A_{pa} apresentou uma taxa de eletrodeposição mais acentuada entre $-1,075$ e $-1,100 \text{ V}$, conforme a Figura 98-B.

Dentre os eletrólitos e potenciais estudados para a eletrodeposição de zinco o ácido bórico e o potencial de $-1,100 \text{ V}$ foram escolhidos como mais adequado para a deposição do metal em carbono vítreo, pois não apresentou evolução de hidrogênio e uma deposição foi mais regular em relação aos depósitos em solução de KNO_3 , que presença de nitrato pode haver a formação do ZnO (CHU; THANGAMUTHU; CHEN, 2007).

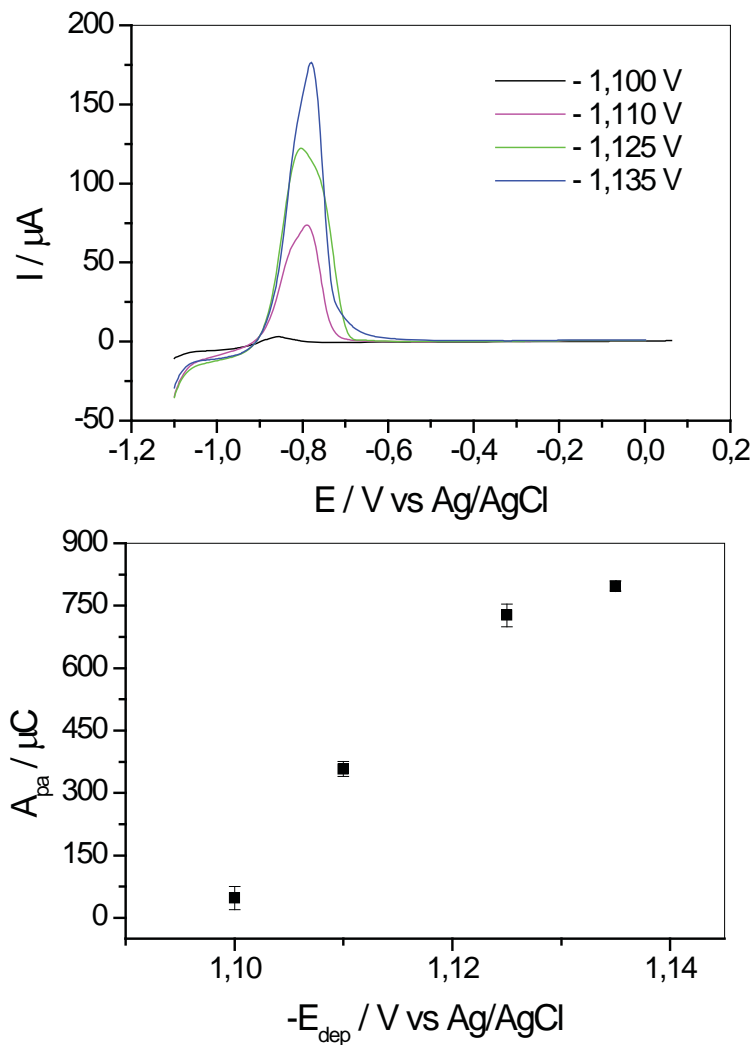


Figura 97 – A - Estudo de potencial de eletrodeposição de $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de zinco em eletrodo de carbono vítreo em solução de ácido bórico $0,4 \text{ mol L}^{-1}$, com tempo de acúmulo de 60 s e $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. B – Relação da A_{pa} em função do potencial de deposição.

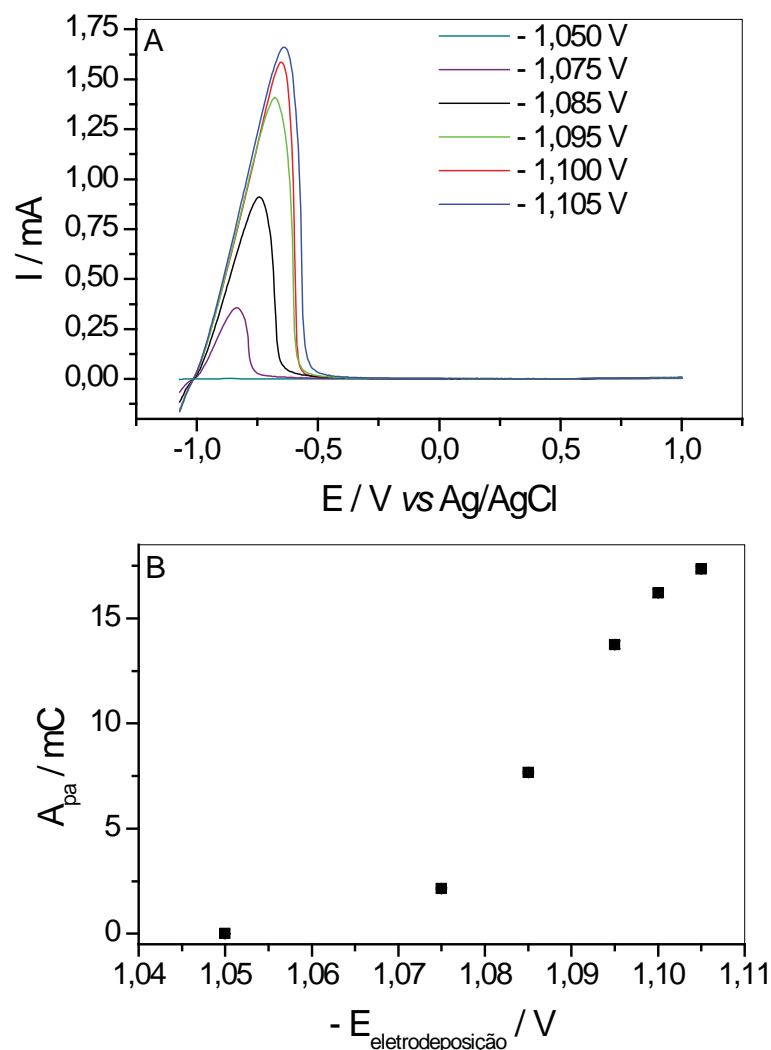


Figura 98 – A - Estudo de potencial de eletrodeposição de $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de zinco em eletrodo de carbono vítreo em solução de ácido bórico $0,4 \text{ mol L}^{-1}$, com tempo de acúmulo de 60 s e $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. B – Relação da A_{pa} em função do potencial de deposição.

O estudo de tempo de acúmulo foi realizado em solução de ácido bórico $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ com $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de ZnCl_2 e potencial de $-1,100 \text{ V}$. A Figura 6 ilustra os voltamogramas de redissolução anódica por voltametria de varredura linear de Zn/CV. A deposição em relação ao tempo foi proporcional entre os tempos de 15 e 90 s. A relação da A_{pa} versus tempo de acúmulo apresentou um comportamento linear, com coeficiente de correlação linear (R) de 0,999 e está ilustrado na inserção da Figura 99, sendo que o tempo intermediário de 60s foi escolhido pra prosseguimento dos estudos.

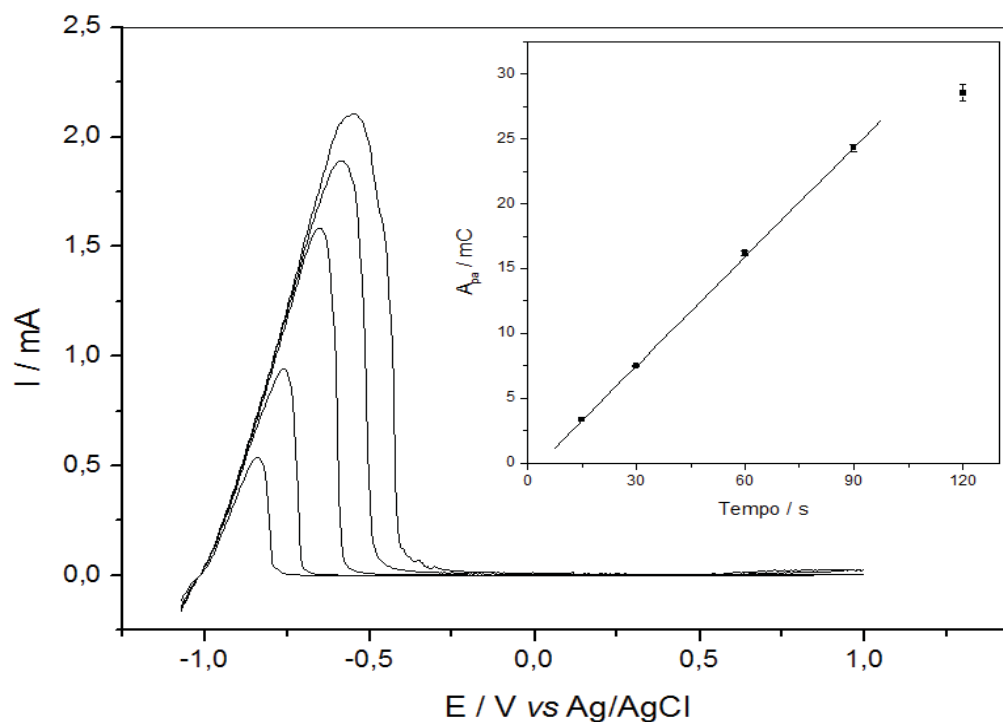


Figura 99 – Estudo do tempo deposição de $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de zinco em eletrodo de carbono vítreo em solução de ácido bórico $0,4 \text{ mol L}^{-1}$, com potencial de acúmulo de $-1,100 \text{ V}$ e $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Inserido: Relação da A_{pa} em função do tempo de acúmulo.

Derivatização do Zn/CV para a formação do filme de ZnPCNF/CV.

A derivatização do Zn/CV consiste na formação do complexo ZnPCNF na superfície do eletrodo (ZnPCNF/CV). Esta etapa foi realizada de acordo com a literatura (POURNAGHI-AZAR; NAHALPARVARI, 2005), onde o Zn/CV foi colocado na célula eletroquímica contendo uma solução de $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de PCNF e $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 . Sendo que através de varreduras sucessivas no intervalo de $-0,2 \text{ V}$ a $1,0 \text{ V}$ (Figura 100) deveria ocorrer a formação do ZnPCNF/CV. Após 25 varreduras observou-se um pico catódico em torno de 250 mV e outro anódico em 66 mV .

Porém como se pode observar na Figura 101 não foi observada a formação do filme, em solução de $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ KNO_3 após várias varreduras sucessivas na solução de derivatização do Zn/CV.

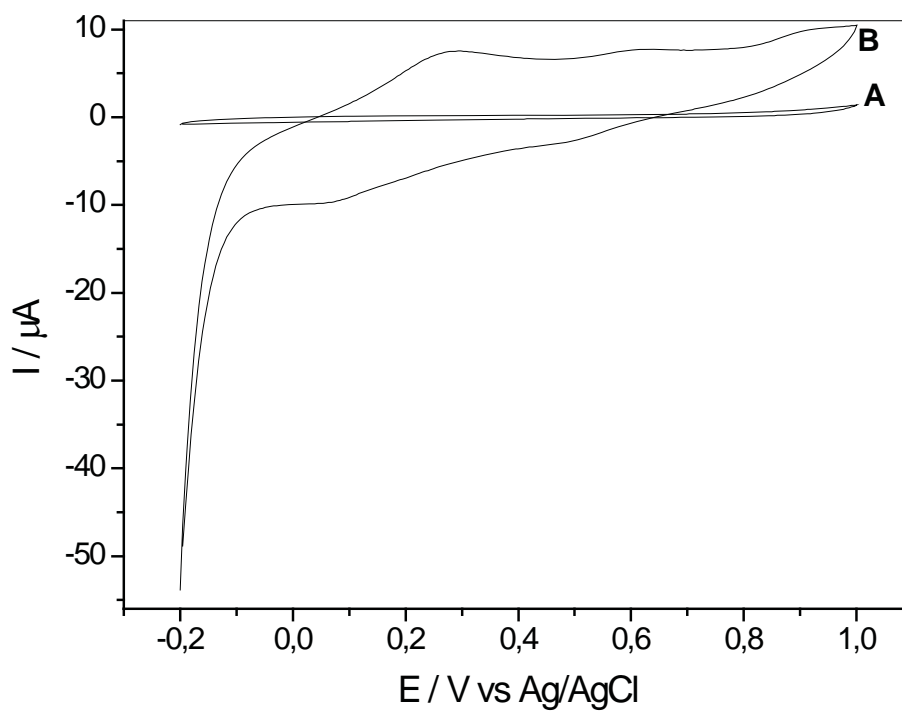


Figura 100 – A – Eletrodo de CV sem modificação. B – Zn/CV após 25 varreduras sucessivas. ($v = 25 \text{ mV s}^{-1}$).

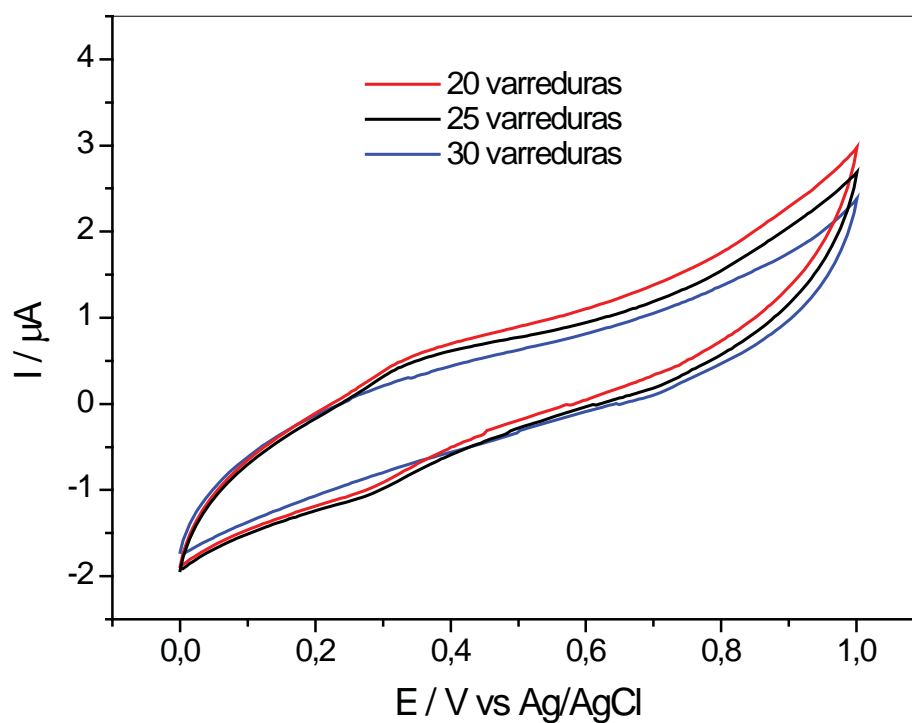


Figura 101 – Voltamogramas em solução de $0,50 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ após diferentes números de varreduras sucessivas do Zn/CV na solução de derivatização ($v = 25 \text{ mV s}^{-1}$).

A Figura 102 ilustra o comportamento do eletrodo de CV sem modificação na presença de $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de PCNF em $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 em diferentes intervalos de potencial. Na Figura 102-A observou a redução do PCNF na região de potencial negativo com características voltamétricas de um processo reversível em $E^{0'} = -340 \text{ mV}$. Este processo redox é atribuído ao par $\text{PCNF}^{2-/3-}$, conforme descrito na literatura (CARAPUCA; SIMÃO; FOGG, 1998).

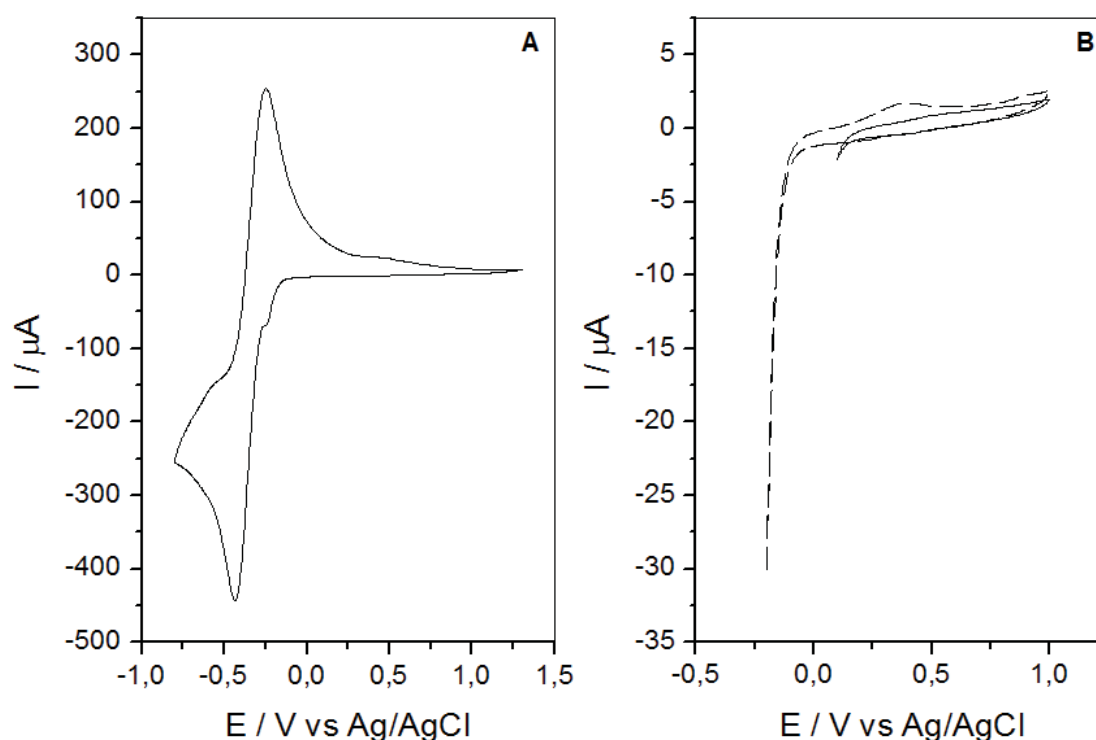


Figura 102 – Voltamogramas do eletrodo de CV com $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de PCNF em $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 em diferentes intervalos de potencial, após 25 varreduras sucessivas. ($v = 25 \text{ mV s}^{-1}$).

Portanto, comparando os voltamogramas da Figura 102-B com os das Figuras 100-B e 101, observa-se que o perfil voltamétrico das Figuras 100-B e 101 são característicos do eletrodo de CV na presença de PCNF, o que leva a concluir que não está ocorrendo a interação do Zn/CV com o PCNF em solução para a formação do ZnPCNF/CV.

Perante estes fatos, uma rota alternativa para a formação do ZnPCNF/CV foi estudada, conforme pode se observar pelas Figuras 103 e 104, onde foi tentado a formação do complexo de ZnPCNF por VC em diferentes concentrações de Zn e PCNF (Figura 103) e em diferentes intervalos de potencial (Figura 104). Nestes estudos durante o processo de formação do complexo foram realizadas 50 varreduras sucessivas, sendo que no estudo da Figura 104 a concentração de Zn e PCNF foram fixas em 5×10^{-3} e $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

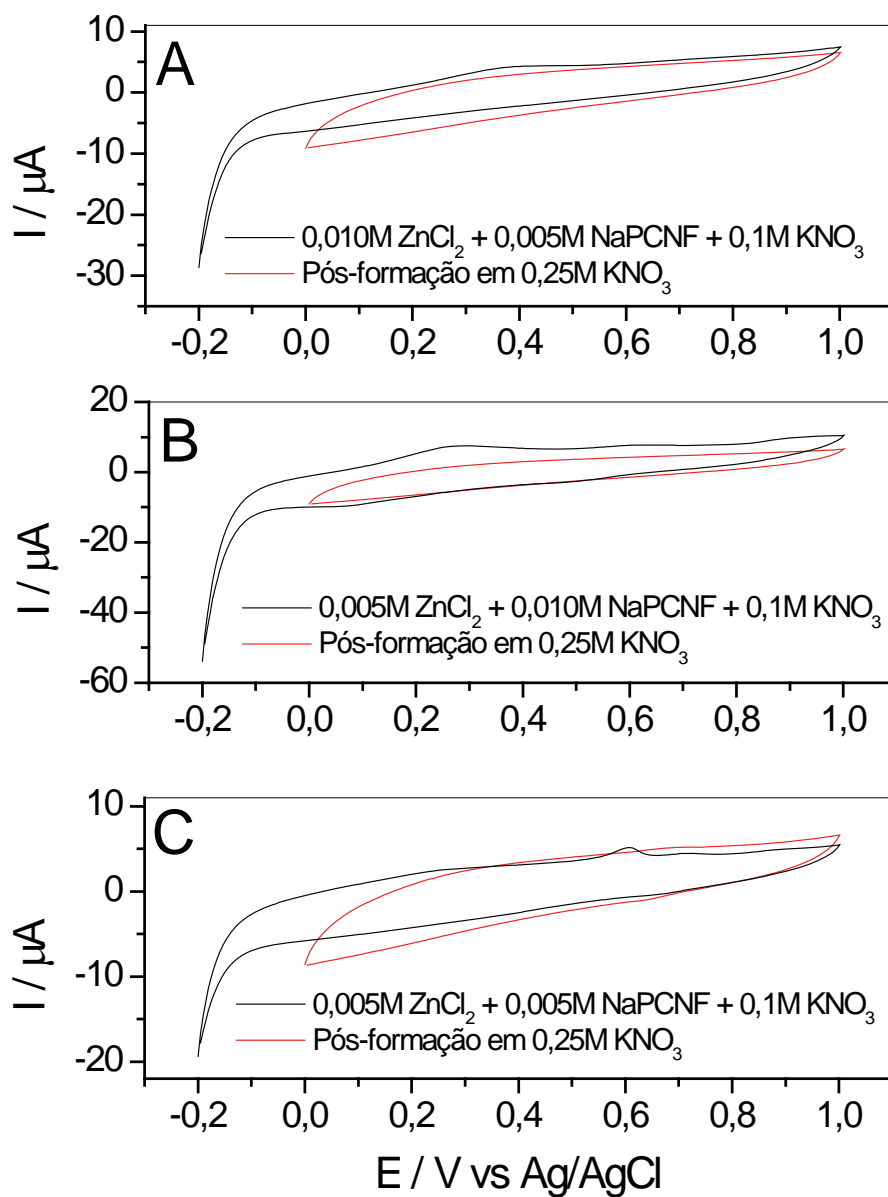


Figura 103 – Formação do ZnPCNF/CV por VC em diferentes concentrações de ZnCl_2 e PCNF. Formação (-): 100 varreduras sucessivas. Pós-formação (-): 25 varreduras sucessivas. ($\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$).

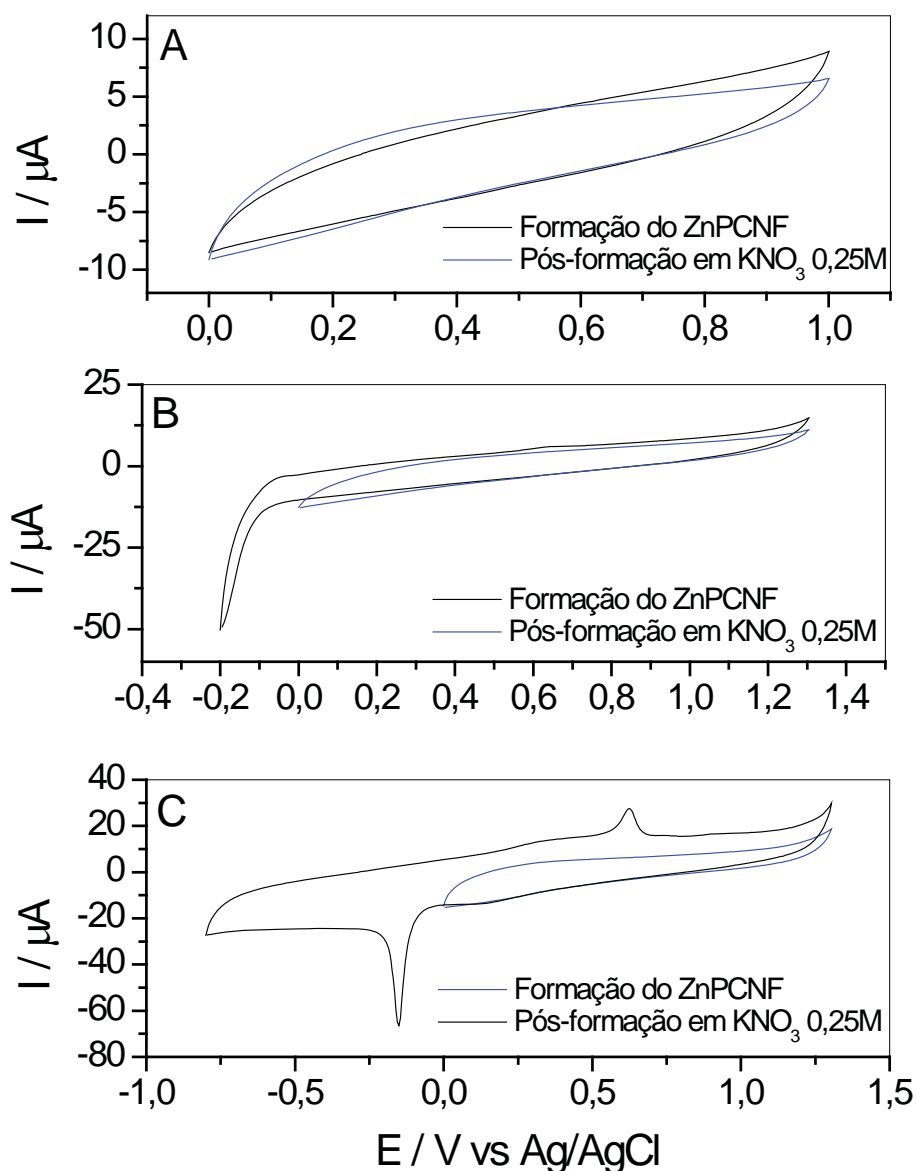


Figura 104 – Formação do ZnPCNF/CV por VC em diferentes intervalos de potencial Formação: 50 varreduras sucessivas com $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$ em solução contendo $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ ZnCl}_2$, $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de PCNF e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 . Pós-formação: 25 varreduras sucessivas com $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$ em solução contendo $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 .

Porém como se pode observar nas Figuras 103 e 104 não se obteve sucesso na formação do ZnPCNF/CV através desses métodos.

Outro estudo, para a formação do ZnPCNF, foi realizado e desta vez para a deposição do Zn foi realizado utilizando correntes catódicas (I_c) controladas de 0,35 e 1,00 mA durante 50 s (Figura 105). Observou-se tanto na Figura 105-A como na 105-B um decaimento na corrente, aproximando de zero após a quinta varredura sucessiva.

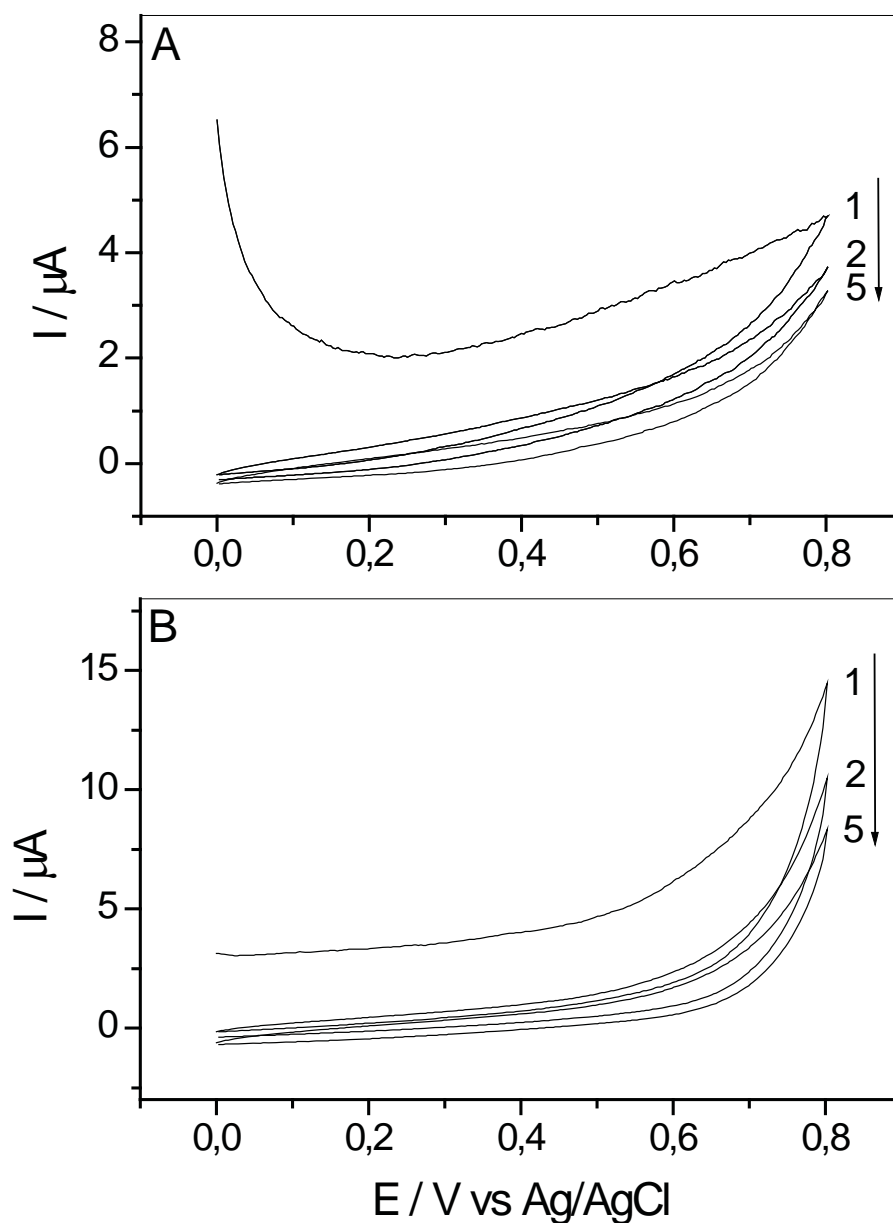


Figura 105 – Formação por varreduras sucessivas (1 a 5) do ZnPCNF em solução contendo 5×10^{-2} mol L⁻¹ de PCNF e $0,25$ mol L⁻¹ de KNO₃ com $\nu = 25$ mV s⁻¹, após deposição de Zn em solução contendo 2×10^{-2} mol L⁻¹ de ZnCl₂ e $0,10$ mol L⁻¹ de KNO₃ em diferentes I_c : A – $I_c = 0,35$ mA e B – $I_c = 1,00$ mA.

Com o intuito de comprovar o fato apresentado na Figura 105 foi realizado um estudo de VC com varreduras sucessivas do Zn/CV na presença de KNO₃ e ausência de PCNF (Figura 106).

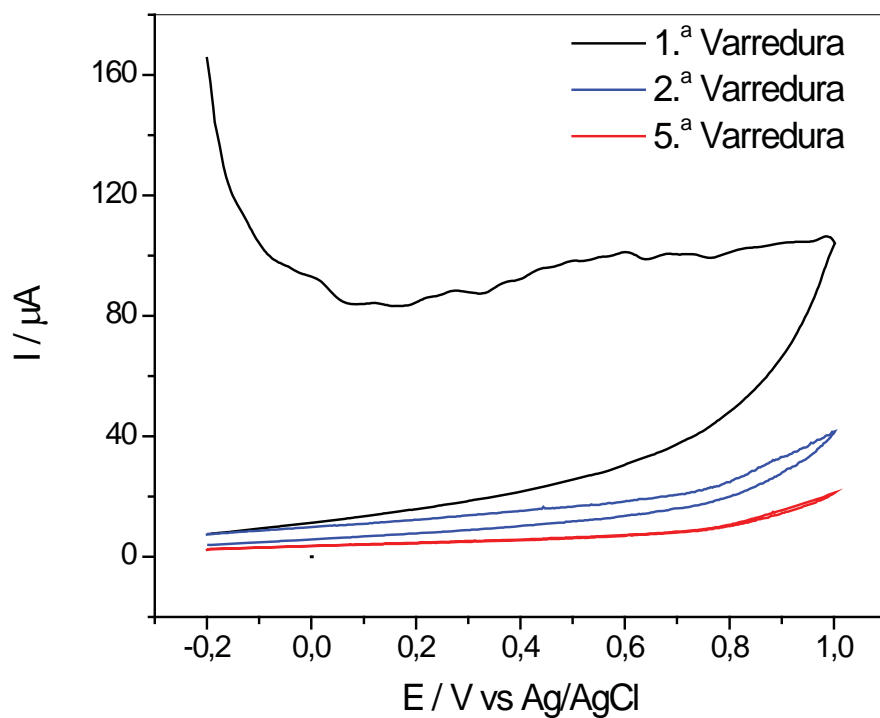


Figura 106 – Voltamogramas de varreduras sucessivas do Zn/CV em $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 ($\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$).

Foi observado na Figura 106 um perfil voltamétrico similar ao da Figura 105, o que implica que está ocorrendo a liberação de Zn^{2+} , oriundo do Zn/CV, e este não está reagindo com o PCNF em solução dentro das condições estudadas. Este fato também está de concordância com os estudos apresentados nas Figuras 100, 101, 103 e 104 e comprovam o insucesso na tentativa de modificação do eletrodo de carbono vítreo com o ZnPCNF, nas condições apresentadas neste trabalho.