

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DE HEXACIANO-
FERRATOS ADSORVIDOS PELA SÍLICA GEL
QUÍMICAMENTE MODIFICADA COM ÓXIDO DE Zr(IV)

Tese de Doutorado

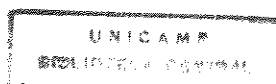
Elza Isabel Suely Andreotti ^{t-25}

Orientador

Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem ^X

Campinas

1994



Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Elza Isabel Suely Andreotti no dia 29 de julho de 1994 no Instituto de Química da Unicamp e aprovada pela comissão julgadora composta pelos seguintes membros:

Presidente: Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem

Membros: Prof. Dr. Elia Tfouni (USP - RP)

Profª. Dra. Neide Murakami Iha (USP - SP)

Prof. Dr. Celso Ulysses Davanzo (Unicamp)

Profª. Dra. Regina Buffon (Unicamp)

Suplentes: Prof. Dr. José de Alencar Simoni (Unicamp)

Profª. Dra. Heloíse de Oliveira Pastore (Unicamp)



Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem
Orientador

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Graduação: Licenciatura em Química

Local: Fundação Universidade Estadual de Maringá (FUEM) - PR

Período: Março/77 a Dezembro/80

Mestrado: Química Inorgânica

Local: UNICAMP-Campinas - SP

Período: Março/81 a Julho/89

Doutorado: Química Inorgânica

Local: UNICAMP

Período: Março/90 a Julho/94

EXPERIÊNCIA DIDÁTICA

Professora no Departamento de Química da FUEM, nas áreas de Química Geral (nos períodos de Março/82 a Julho/86 e Setembro a Dezembro/89) e de Inorgânica (de Setembro a Dezembro/89).

TRABALHOS PUBLICADOS

Adsorption and Structure of Metal Ion Complexes with Piperazine Groups Grafted on Silica Gel Surface. Elza I. S. Andreotti, Yoshitaka Gushikem.
J. Colloid and Interf. Sci., 142(1991)97

Electron Mediator Property of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ Immobilized on Zr(IV) Oxide Coated on a Silica Gel Surface. Elza I.S. Andreotti, Yoshitaka Gushikem, Lauro T. Kubota.
J. Braz. Chem. Soc., 3(1992)21

Electrochemical Properties of Copper Hexacyanoferrate Immobilized on Zr(IV) Oxide Coated on a Silica Gel Surface. Leonardo J. V. Cunha, Elza I. S. Andreotti, Yoshitaka Gushikem.
Electrochim. Acta (submetido)

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

39ª Reunião Anual da SBPC. UnB, Brasília-DF, Julho/87.
Adsorção de Íons Metálicos por Piperazina Ancorada na Superfície de Silica Gel.

40ª Reunião Anual da SBPC. USP, São Paulo-SP, Julho/88
Estudo da Invasão de Espécies no Processo de Adsorção de Cu(II) por Piperazina Quimicamente Ligada à Superfície da Silica Gel.

IV Simpósio Nacional de Química Inorgânica/SBQ. PUC-RJ, Setembro/88
Estudo da Adsorção de Metais, em Meio Etanólico, por Piperazina Quimicamente Ligada à Superfície de Silica Gel.

Proc. of Int. 4th Beijing Conf. and Exhib. on Instrum. Analysis. Electroanalytical Chem. F-107. China, Oct./91.
The Use of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ Immobilized on Zr(IV) Oxide Grafted on a Silica Gel Surface as an Electron Mediator.

14ª Reunião Anual da SBQ. Caxambu-MG, Maio/91
Propriedade Mediadora de Elétrons do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ Adsorvido pelo Óxido de Zr(IV) Enxertado na Superfície da Silica Gel.

16ª Reunião Anual da SBQ. Caxambu-MG, Maio/93
Hexacianoferrato Cúprico Imobilizado pelo Óxido de Zr(IV) Enxertado na Superfície da Silica Gel.

À mamãe,
também pelo ritual semanal
que mantem nos últimos 50 anos
e que já rendeu mais de dez mil deliciosos pães.
Ao papai pelos fornos que construiu para manter este ritual.
Aos meus irmãos(ãs), cunhados(as) e sobrinhos(as)
que têm compartilhado comigo este e tantos outros rituais.

Dedico

Ao Prof. Yoshitaka Gushikem ,

pela confiança depositada na minha pessoa nos últimos treze anos,
dando-me oportunidade de evoluir profissional e pessoalmente.
Pela liberdade de trabalho, pelo bom humor e pela paciência.

Meu apreço

AGRADECIMENTOS

A *Deus*, que me possibilitou vivenciar mais esta fase.

Aos companheiros de laboratório: *Margarida, Silvia, Lilian, Edilson, Lauro, Bira, Günther, Damasceno, Wania, Carlinhos, Devanei, Élvio, Norma, Leonardo, Akira, Toshio, Mica, Sirlei, Silvana, Reinaldo, Luis Jr., Rita, Geraldo, Edésio, Severino, Luis, Aluisio, Carlos, Evanise, Eunice, Euler, Cristiano, Regina, Amaral, Fábio, Rodolfo e Cesar*, pela parcela de crescimento profissional e pessoal que me proporcionaram.

Aos amigos *Cida, Lauro, Bira, Lilian, Silvia, Günther, Rosa, Eliana, Sirlei e Silvana*, pelos esclarecimentos sobre voltametria, sugestões sobre o trabalho e utilização do micro.

Aos amigos *Cida* (do campus de Goioere) , *Dilma* (da UFSC) , *Clara, Cleuza, Mauro e Tereza* (da UEM), *José Pedro* (de Botucatu), *Nilva* (de Campo Grande), *Efigênia* (de Uberlândia), *Dimas e Reni* (da UEL) e, *Maria Mieco* (de Maceió), pelo exemplo de perseverança transmitido nos últimos dezoito anos. Em especial, à *Cida* pelo apoio constante durante este período.

À "taqui" *Kátia*, pela paciência com esta "bradi" *amiga* durante os últimos oito anos.

À *Silvia*, pelas "velas" que me ajudou a economizar.

Aos amigos *Dedé, Dudu, Maria Alice, Lilian e Ademir*, pela forma light de encarar os problemas.

Ao prof. *Lauro T. Kubota*, por ter propiciado ao grupo a utilização da técnica de voltametria cíclica com eletrodos de pasta de carbono no estudo de nossos sistemas.

Ao *Leonardo*, pela dedicação e interesse na obtenção e discussão de resultados do sistema $\equiv \text{SZrCuHCF}$.

Ao prof. *Nivaldo Baccan*, pelas determinações de Ferro e Cobre por absorção atômica.

Ao prof. *Oswaldo E. S. Godinho*, pela concessão do reagente 2,6-diclorofenolindofenol.

À prof^a *Sandra C. de Castro*, pelas análises de fósforo e zircônio, adsorvidos pela sílica gel, por XPS.

Ao prof. *Yoshio Kawano*, pelos espectros Raman de fostatos.

À *Helena* e à prof^a *Maria Izabel Bueno* pelas análises de fósforo e zircônio por fluorescência de raio-X.

À *Sônia* e à *Angela*, pelos espectros de RMN-³¹P.

À *Neusa*, pela assistência técnica aos alunos que passam pelo laboratório e pelos cafézinhos.

Ao desempenho dos *alunos* que passaram pelo Instituto nos últimos vinte e três anos e que resultou, até o início de junho próximo passado, na conclusão de 359 teses de mestrado e 209 teses de doutorado, o que certamente contribuiu para as atuais e boas condições de trabalho que pude usufruir.

Aos *funcionários* deste Instituto pela indispensável colaboração em mais um trabalho.

À *Universidade Estadual de Maringá*, pela liberação para a realização do curso.

Aos *professores do Departamento de Química da UEM* pelo empenho em busca de melhores condições de ensino e pesquisa para o Departamento e pelo incentivo que deles recebi.

À *CAPES*, pelo indispensável apoio econômico, através da concessão da bolsa de estudo pelo Programa Anual de Capacitação Docente (PACD).

Espero continuar recebendo todo esse apoio, incentivo, colaboração e as não menos importantes críticas que recebi, pois sinto que estou apenas começando.

*"... eu sustento que
a única finalidade da
ciência
está em aliviar a miséria
da existência humana..."*

B. Brecht

O
tempo
observa o entardecer
e se curva
diante ao dourado dos olhos
que o refletem.
São tantos os anos...
E os olhos,
mesmo que substituídos
brilham ainda mais.
Quem sabe seja a mesma alma
em tantos olhos,
que no primeiro dia
se maravilhou e nunca se esqueceu.
Tempo, diga:
Até quando haverão
olhos fechados?

C.A.A

Lista de Abreviaturas

- $\equiv$ - Representação da sílica gel
- $\equiv \text{SiOH}$ - Grupos hidroxila da superfície da sílica gel (grupos silanóis)
- SGQM - Sílica Gel Quimicamente Modificada
- $(\equiv \text{SiO})_n\text{M}(\text{OH})_{m-n}$ - Óxidos hidratados imobilizados na superfície da sílica gel
- $\equiv \text{SZrOH}$ - Sílica gel quimicamente modificada com óxido de zircônio
- EQM - Eletrodos quimicamente modificados
- O e R** - Formas oxidada e reduzida da substância imobilizada
- E°_{sup} - Potencial termodinâmico para a reação de transferência de elétrons na superfície
- EPC - Eletrodos de Pasta de Carbono
- AP - Azul da Prússia
- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4} = \text{HCF}$ - Hexacianoferrato
- HCFCu - Hexacianoferrato Cúprico
- VC - Voltametria Cíclica
- $E_{1/2}$ - Potencial formal para o par redox = $(E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})/2$
- ΔE_p - Diferença entre potenciais de pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc})
- I_{pa} e I_{pc} - Correntes de pico anódica e catódica (ampére)
- ν - velocidade de varredura (mV/s)
- Γ - Quantidade de centros redox presentes na superfície do eletrodo (mol.cm^{-2})
- $\equiv \text{SZrHCF}$ - Hexacianoferrato imobilizado pela $\equiv \text{SZrOH}$
- C^+ - Cátion do eletrólito
- $\equiv \text{SZrHCFCu}$ (I) e $\equiv \text{SZrCuHCF}$ (II) - Hexacianoferrato Cúprico imobilizado pela $\equiv \text{SZrOH}$ e obtido pelos métodos I e II, respectivamente
- k_a - Constante de associação
- k_{vte} - Constante de velocidade de transferência de elétrons
- ν - Estiramento de ligação na região do infravermelho
- H_2AA - Ácido L-ascórbico
- AA - Ácido dehidro-L-ascórbico
- $\text{AA.H}_2\text{O}$ - Ácido dehidro-L-ascórbico hidratado
- A** - Amostra de Cebion
- B** - Amostra de Redoxon
- C** - Amostra de Targifor C

TÍTULO: "PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DE HEXACIANO FERRATOS ADSORVIDOS
PELA SÍLICA GEL QUIMICAMENTE MODIFICADA COM ÓXIDO DE Zr(IV)"

RESUMO

Sílica gel possuindo $424 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ de área superficial específica e diâmetro médio de poros de 6 nm, foi quimicamente modificada com Zr(IV) através da reação de ZrCl_4 ou ZrOCl_2 . A quantidade de Zr(IV) enxertada na SiO_2 , daqui em diante representada como $\equiv\text{SZrOH}$, foi $470 \text{ } \mu\text{mol}.\text{g}^{-1}$ e $250 \text{ } \mu\text{mol}.\text{g}^{-1}$ usando ZrCl_4 e ZrOCl_2 , respectivamente.

O complexo hexacianoferrato II (HCF) foi adsorvido pela $\equiv\text{SZrOH}$ em solução ácida, resultando na $\equiv\text{SZrHCF}$. A reação deste material com Cu(II), resultou num filme muito estável do complexo hexacianoferrato cúprico (HCFCu) com razão atômica Cu/Fe = 0,25 e daqui em diante representado como $\equiv\text{SZrHCFCu}$. Material semelhante foi obtido pela reação de $\equiv\text{SZrOH}$ com Cu(II) em pH 6, seguida pela reação com HCF(II), o qual apresentou razão atômica Cu/Fe = 4,0 e será representado como $\equiv\text{SZrCuHCF}$.

Os espectros na região do infravermelho para $\equiv\text{SZrHCF}$, $\equiv\text{SZrHCFCu}$ e $\equiv\text{SZrCuHCF}$ mostraram a banda de estiramento CN (ν_{CN}) deslocadas para região de maior energia em relação às observadas para o HCF e HCFCu não adsorvidos. As bandas ν_{CN} para as amostras de $\equiv\text{SZrHCF}$, $\equiv\text{SZrHCFCu}$ e $\equiv\text{SZrCuHCF}$ foram observadas em 2080, 2090 e 2100 cm^{-1} respectivamente.

A $\equiv\text{SZrHCF}$ teve sua coloração alterada de marfim para azul, resultante da decomposição do HCF para azul da Prússia (AP). O espectro eletrônico mostrou uma banda em 730 nm devida à transição de intervalência $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \longrightarrow \text{Fe}^{2+}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$. Esta mesma banda foi observada na $\equiv\text{SZrHCFCu}$ devido ao excesso de hexacianoferrato na superfície (onde a razão atômica Cu/Fe = 0,25), porém com menor intensidade. Este complexo mostrou uma banda de absorção característica em 480 nm, a qual é atribuída à banda de transferência de carga $\text{Fe} \longrightarrow \text{Cu}$. Para a $\equiv\text{SZrCuHCF}$ (onde a razão atômica Cu/Fe = 4,0) somente a banda de absorção em 480 nm foi observada.

Para as medidas de voltametria cíclica as amostras foram incorporadas em eletrodos de pasta de carbono. Para as amostras de $\equiv\text{SZrHCF}$ recém-preparadas, o potencial médio, $E_{1/2}$, do par redox $\text{Fe}^{\text{III/II}}$ foi observado em ca. 0,23 V vs ECS. Após envelhecimento, outro par foi observado em ca. 0,87 V vs ECS usando KCl 1 M como eletrólito. Estes mesmos pares redox foram observados nas amostras envelhecidas de $\equiv\text{SZrHCFCu}$ devido à formação do AP, além do característico par redox com $E_{1/2}$ em ca. 0,69 V vs ECS devido à formação do complexo HCFCu. Para as amostras de $\equiv\text{SZrCuHCF}$ foi observado somente o par redox com $E_{1/2}$ em ca. 0,69 V vs ECS. Os voltamogramas cíclicos do par redox $\text{Fe}^{\text{III/II}}$ para as amostras de $\equiv\text{SZrHCFCu}$ e $\equiv\text{SZrCuHCF}$ foram obtidos com maior reversibilidade quando KCl e NH_4Cl foram utilizados como eletrólito. Em KCl 1 M, o $E_{1/2}$ foi observado em ca. 0,69 V vs ECS para ambas as amostras, enquanto que em NH_4Cl 1 M, o $E_{1/2}$ foi observado em 0,78 e 0,74 V vs ECS, respectivamente, mostrando que as espécies eletroativas têm maior afinidade pelo íon NH_4^+ . O produto $\text{Ip} \cdot \nu^{-1}$ para as amostras de $\equiv\text{SZrCuHCF}$ foi constante em maior intervalo de velocidade de varredura do que para as amostras de $\equiv\text{SZrHCFCu}$, provavelmente por um mecanismo do tipo "electron-hopping" mais efetivo.

A $\equiv\text{SZrHCF}$ apresentou propriedade mediadora de elétrons na oxidação eletrocatalítica do ácido L-ascórbico (H_2AA). Os valores de corrente eletrocatalítica foram proporcionais à concentração de H_2AA na faixa de 0,5 a 5 mM. Esta propriedade foi utilizada para determinar a quantidade de H_2AA em pastilhas de vitamina C e em sucos de frutas naturais e processados.

TITLE: "ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF HEXACYANOFERRATES IMMOBILIZED ON Zr(IV) OXIDE COATED ON A SILICA GEL SURFACE"

ABSTRACT

Silica gel with a specific surface area of $424 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ and an average pore diameter of 6 nm, was coated with Zr(IV) oxide by reacting ZrCl_4 or ZrOCl_2 with SiO_2 . The amount of Zr(IV) grafted on SiO_2 , hereafter denoted as $\equiv\text{SZrOH}$, was $470 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ and $250 \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ using respectively, ZrCl_4 and ZrOCl_2 .

The hexacyanoferrate(II) complex (HCF) was adsorbed by $\equiv\text{SZrOH}$ in acid solution, resulting in $\equiv\text{SZrHCF}$. The reaction of this material with Cu(II), resulted in the very stable film of copper hexacyanoferrate (II) complex (HCFCu) with atomic ratio Cu/Fe = 0.25, hereafter denoted as $\equiv\text{SZrHCFCu}$. A similar complex was obtained from reaction of $\equiv\text{SZrOH}$ with Cu(II) at pH 6, followed by reaction with HCF(II), which showed atomic ratio Cu/Fe = 4.0, hereafter denoted as $\equiv\text{SZrCuHCF}$.

The infrared spectra of $\equiv\text{SZrHCF}$, $\equiv\text{SZrHCFCu}$ and $\equiv\text{SZrCuHCF}$ showed the CN stretching band (ν_{CN}) shifted to higher energy region in relation to the bulk phase HCF and HCFCu. The ν_{CN} bands of the samples of $\equiv\text{SZrHCF}$, $\equiv\text{SZrHCFCu}$ and $\equiv\text{SZrCuHCF}$ were observed at ~ 2080 , 2090 and 2100 cm^{-1} , respectively.

The adsorbed HCF ($\equiv\text{SZrHCF}$) was transformed into a Prussian Blue (PB) complex species with time. The electronic spectra showed a band at 730 nm, which is assigned to a charge transfer in the PB species, $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \longrightarrow \text{Fe}^{2+}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$. This absorption band was also observed in $\equiv\text{SZrHCFCu}$ due to excess of hexacyanoferrate on the surface (where atomic ratio Cu/Fe = 0.25), however with lower intensity. This complex showed one characteristic absorption band at 480 nm, which is assigned to the charge transfer band $\text{Fe} \rightarrow \text{Cu}$. For $\equiv\text{SZrCuHCF}$ (where atomic ratio Cu/Fe = 4.0) only the absorption band at 480 nm was observed.

Cyclic voltammetry measurements were carried out using a carbon paste electrode of the material as working electrode. The newly prepared samples of $\equiv\text{SZrHCF}$ showed the mid-point potential, $E_{1/2}$, of the redox couple $\text{Fe}^{\text{III/II}}$ at ca. 0.23 V vs SCE. After aging, one additional redox couple was observed at ca. 0.87 V vs SCE in KCl 1 M electrolyte solution. These same redox couples were observed in the aged samples of $\equiv\text{SZrHCFCu}$ due to the formation of PB species, beyond the characteristic redox couple with $E_{1/2}$ at ca. 0.69 V vs SCE due to the formation of HCFCu complex. For $\equiv\text{SZrCuHCF}$ samples only $E_{1/2}$ at ca. 0.69 V vs SCE was observed. The $E_{1/2}$ values of the redox couple $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ of the samples of $\equiv\text{SZrHCFCu}$ and $\equiv\text{SZrCuHCF}$ were recorded with higher reversibility in KCl and NH_4Cl electrolyte solutions. In 1 M KCl solution, the $E_{1/2}$ was observed at ca. 0.69 V vs SCE for both samples, while in NH_4Cl , the $E_{1/2}$ was observed at 0.78 and 0.74 V vs SCE respectively, showing that electroactive species have higher affinity to NH_4^+ ion. The $I_p.v^{-1}$ product for $\equiv\text{SZrCuHCF}$ was constant at higher range of scan rate than was to the $\equiv\text{SZrHCFCu}$ one, probably for a more effective "electron-hopping" mechanism.

The newly prepared samples of $\equiv\text{SZrHCF}$ were able to mediate electron transfer between the electrode and the solution containing ascorbic acid. The magnitude of the anodic peak current showed a linear relationship against the ascorbic acid concentration in the range of 0.5 and 5 mM. This property was used to determine the amount of ascorbic acid in tablets of vitamin C and in fresh and processed juices.

ÍNDICE

CAPÍTULO I - "Sílica Gel Quimicamente Modificada com Óxido de Zr(IV) - Adsorção de Espécies Eletroativas"

I.1 - INTRODUÇÃO	1
I.1.1 - Eletrodos quimicamente modificados (EQM)	3
I.1.2 - EQM com azul da Prússia (AP) e análogos	6
I.1.3 - Voltametria cíclica (VC)	10
I.2 - OBJETIVOS	14
I.3 - EXPERIMENTAL	
I.3.1 - Preparação da sílica quimicamente modificada	15
I.3.2 - Imobilização do ânion hexacianoferrato (HCF) - $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	15
I.3.3 - Obtenção do hexacianoferrato cúprico imobilizado ($\equiv\text{SZrHCFCu}$) - Método I	16
I.3.4 - Obtenção do hexacianoferrato cúprico imobilizado ($\equiv\text{SZrCuHCF}$) - Método II	16
I.3.5 - Análise elementar para Zircônio	17
I.3.6 - Análise elementar para Ferro e Cobre	17
I.3.7 - Espectros eletrônicos	17
I.3.8 - Espectros na região do infravermelho	18
I.3.9 - VC para os sistemas $\equiv\text{SZrOH}$, $\equiv\text{SZrHCF}$, $\equiv\text{SZrHCFCu}$ e $\equiv\text{SZrCuHCF}$	18
I.4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	
I.4.1 - Preparação da sílica quimicamente modificada	19
I.4.2 - Imobilização do ânion hexacianoferrato (HCF) - $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	20
I.4.3 - Obtenção dos sistemas $\equiv\text{SZrHCFCu}$ e $\equiv\text{SZrCuHCF}$	21
I.4.4 - Análise na região do infravermelho	24
I.4.5 - Espectros eletrônicos	27
I.4.6 - VC para os sistemas $\equiv\text{SZrOH}$, $\equiv\text{SZrHCF}$, $\equiv\text{SZrHCFCu}$ e $\equiv\text{SZrCuHCF}$	29

I.4.6.1 - Influência do pH e concentração do eletrólito para a $\equiv \text{SZrHCF}$	32
I.4.6.2 - Influência do cátion e concentração do eletrólito para os sistemas $\equiv \text{SZrHCFCu}$ e $\equiv \text{SZrCuHCF}$	39
I.4.6.3 - Efeito do ânion do eletrólito para a $\equiv \text{SZrHCFCu}$	49
I.4.7 - VC em diferentes velocidades de varredura	51
I.4.8 - Estabilidade	62
 I.5 - CONCLUSÕES	 64
 I.6 - REFERÊNCIAS	 65
 CAPÍTULO II - "Oxidação eletrocatalítica do ácido L-ascórbico (H_2AA)"	
II.1 - INTRODUÇÃO	71
II.2 - OBJETIVOS	73
II.3 - EXPERIMENTAL	
II.3.1 - Curva analítica para H_2AA por VC	74
II.3.2 - Determinação de H_2AA em pastilhas de vitamina C por VC	74
II.3.3 - Determinação de H_2AA em sucos de frutas naturais e processados por VC	75
II.3.4 - Determinação de H_2AA por volumetria com KIO_3	75
II.3.5 - Determinação de H_2AA por volumetria com 2,6-diclorofenolindofenol	76
II.4 - RESULTADOS e DISCUSSÕES	
II.4.1 - Propriedade mediadora de elétrons da $\equiv \text{SZrHCF}$	77
II.4.2 - Determinação de H_2AA por voltametria cíclica e titulação volumétrica	80
II.5 - CONCLUSÕES	88
II.6 - REFERÊNCIAS	89

Índice de Esquemas do Capítulo I

Esquema I - Estrutura do azul da Prússia (AP)	7
Esquema II - Estrutura do AP e de suas formas oxidada e reduzida	7

Índice de Figuras do Capítulo I

Figura 1 - Voltamograma cíclico para espécie eletroativa em solução	11
Figura 2 - Voltamograma cíclico para um par redox imobilizado	12
Figura 3 - Isoterma de adsorção do ânion hexacianoferrato $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ pela $\equiv \text{SZrOH}(1)$	21
Figura 4 - Espectros na região do infravermelho para $\equiv \text{SZrHCF}$, $\equiv \text{SZrHCFCu}$ e $\equiv \text{SZrCuHCF}$	25
Figura 5 - Espectros de absorção eletrônica para a $\equiv \text{SZrHCF}$	28
Figura 6 - Espectros de absorção eletrônica para a $\equiv \text{SZrHCFCu}$ e $\equiv \text{SZrCuHCF}$	28
Figura 7 - Voltamogramas cíclicos para a $\equiv \text{SZrOH}$ e $\equiv \text{SZrHCF}$	30
Figura 8 - Influência da quantidade de Fe adsorvido pela $\equiv \text{SZrOH}(1)$ na resposta corrente versus potencial para amostras de $\equiv \text{SZrHCFCu}$	31
Figura 9 - Influência do pH no $E_{1/2}$ para a $\equiv \text{SZrHCF}$	32
Figura 10 - Gráfico de $E_{1/2}$ versus $\log [\text{C}^+]$ para a $\equiv \text{SZrHCF}$	34
Figura 11 - Voltamogramas cíclicos para a $\equiv \text{SZrHCF}$ em diferentes concentrações de KCl	35
Figura 12 - Influência do cátion do eletrólito na resposta corrente versus potencial para a $\equiv \text{SZrHCFCu}$	42
Figura 13 - Influência do cátion do eletrólito na resposta corrente versus potencial para a $\equiv \text{SZrCuHCF}$	43
Figura 14 - Gráfico de $E_{1/2}$ versus $\log [\text{C}^+]$ para a $\equiv \text{SZrHCFCu}$ e para a $\equiv \text{SZrCuHCF}$	44
Figura 15A - Gráfico mostrando a variação do $E_{1/2}$ para a $\equiv \text{SZrCuHCF}$ em relação à fração molar do cátion do eletrólito	45
Figura 15B - Voltamogramas cíclicos mostrando a maior afinidade da $\equiv \text{SZrCuHCF}$ pelo íon NH_4^+	46

Figura 16 - Voltamogramas cíclicos para a $\equiv$ SZrHCFCu em KNO_3 e em KCl 1 M	49
Figura 17 - Voltamogramas cíclicos para a $\equiv$ SZrHCF em diferentes velocidades de varredura	51
Figura 18 - Voltamogramas cíclicos para a $\equiv$ SZrHCFCu em diferentes velocidades de varredura	52
Figura 19 - Gráfico de I_{pa} versus ν para $\equiv$ SZrHCF, $\equiv$ SZrHCFCu e $\equiv$ SZrCuHCF	55
Figura 20 - Gráfico de $\log I_{pa}$ versus $\log \nu$ para $\equiv$ SZrHCF, $\equiv$ SZrHCFCu e $\equiv$ SZrCuHCF	56
Figura 21 - Gráfico de I_{pa} versus $\nu^{1/2}$ para a $\equiv$ SZrHCF	57
Figura 22 - Voltamogramas cíclicos para a $\equiv$ SZrCuHCF em diferentes concentrações de KCl	59
Figura 23 - Correntes de pico, I_{pa} (o) e I_{pc} (□) em relação ao nº de ciclos redox para a $\equiv$ SZrHCF em NaCl 1 M	63
Figura 24 - Correntes de pico, I_{pa} (o) e I_{pc} (□) em relação ao nº de ciclos redox para a $\equiv$ SZrHCFCu em KNO_3 1 M	63

Índice de Tabelas do Capítulo I

Tabela 1 - Condições de síntese e quantidade de Fe e Cu adsorvidos pelas amostras de $\equiv \text{SZrHCF}$, $\equiv \text{SZrHCFCu}$ e $\equiv \text{SZrCuHCF}$	23
Tabela 2 - Análise na região do infravermelho	26
Tabela 3 - Constantes de associação e de velocidade de transferência de elétrons entre prótons e íons de metais alcalinos com hexacianoferratos(II)	33
Tabela 4 - Parâmetros eletroquímicos para a $\equiv \text{SZrHCF}$ em relação à concentração de LiCl	36
Tabela 5 - Parâmetros eletroquímicos para a $\equiv \text{SZrHCF}$ em relação à concentração de NaCl	36
Tabela 6 - Parâmetros eletroquímicos para a $\equiv \text{SZrHCF}$ em relação à concentração de KCl	37
Tabela 7 - Parâmetros eletroquímicos para a $\equiv \text{SZrHCF}$ em relação à concentração de NH_4Cl	37
Tabela 8 - Parâmetros eletroquímicos para a $\equiv \text{SZrHCF}$ em relação à concentração de KNO_3	38
Tabela 9 - Parâmetros eletroquímicos para a $\equiv \text{SZrHCF}$ em relação à concentração de NH_4NO_3	38
Tabela 10 - Parâmetros eletroquímicos para a $\equiv \text{SZrHCFCu}$ em relação à concentração de KNO_3	47
Tabela 11 - Parâmetros eletroquímicos para a $\equiv \text{SZrCuHCF}$ em relação à concentração de KCl	47
Tabela 12 - Parâmetros eletroquímicos para a $\equiv \text{SZrCuHCF}$ em relação à concentração de NH_4Cl	48
Tabela 13 - Parâmetros eletroquímicos para a $\equiv \text{SZrHCF}$ em relação à variação na velocidade de varredura em LiCl 1 M	60
Tabela 14 - Parâmetros eletroquímicos para a $\equiv \text{SZrHCF}$ em relação à variação na velocidade de varredura em NaCl 1 M	60
Tabela 15 - Parâmetros eletroquímicos para a $\equiv \text{SZrHCF}$ em relação à variação na velocidade de varredura em NH_4Cl 1 M	60
Tabela 16 - Parâmetros eletroquímicos para a $\equiv \text{SZrHCF}$ em relação à variação na velocidade de varredura em KCl 1 M	61
Tabela 17 - Parâmetros eletroquímicos para a $\equiv \text{SZrHCFCu}$ em relação à variação na velocidade de varredura em KNO_3 1 M	61
Tabela 18 - Parâmetros eletroquímicos para a $\equiv \text{SZrCuHCF}$ em relação à variação na velocidade de varredura em KCl 1 M	62

Índice de Figuras do Capítulo II

Figura 1 - Voltamogramas cíclicos para a $\equiv \text{SZrOH}$ (—) e para a oxidação de H_2AA pela $\equiv \text{SZrOH}$ (-----) em NaCl 0,50 M (10 mV/s)	78
Figura 2 A - Voltamogramas cíclicos para a $\equiv \text{SZrHCF}$ (curva 0) e para a oxidação H_2AA pela $\equiv \text{SZrHCF}$ (curvas 1-5) em NaCl 0,50 M (10 mV/s)	79
Figura 2 B - Corrente de pico anódica em relação à concentração de H_2AA	79

Índice de Tabelas do Capítulo II

Tabela 1 - Comparação entre a quantidade de H_2AA determinada em tabletes de vitamina C e sucos de frutas por voltametria cíclica (VC) e titulação volumétrica.	81
Tabela 2A - Curva analítica para determinação de H_2AA em pastilha de Targifor C por VC	82
Tabela 2B - Determinação de H_2AA em pastilha de Targifor C por VC	82
Tabela 3A - Curva analítica para determinação de H_2AA em pastilha de Redoxon por VC	83
Tabela 3B - Determinação de H_2AA em pastilha de Redoxon por VC	83
Tabela 4A - Curva analítica para determinação de H_2AA em pastilha de Cebion por VC	84
Tabela 4B - Determinação de H_2AA em pastilha de Cebion por VC	84
Tabela 5A - Curva analítica para determinação de H_2AA em suco natural de limão por VC	85
Tabela 5B - Determinação de H_2AA em suco natural de limão por VC	85
Tabela 6A - Curva analítica para determinação de H_2AA em suco processado de laranja por VC	86
Tabela 6B - Determinação de H_2AA em suco processado de laranja por VC	86
Tabela 7A - Curva analítica para determinação de H_2AA em suco natural de laranja por VC	87
Tabela 7B - Determinação de H_2AA em suco natural de laranja por VC	87

CAPÍTULO I

**"Sílica Gel Quimicamente Modificada com Óxido de Zr(IV) -
Adsorção de Espécies Eletroativas"**

1.1 - INTRODUÇÃO

A modificação da superfície de suportes como sílica gel, alumina e celulose, visando obter materiais com novas propriedades de superfície como acidez, seletividade, eletroatividade, atividade catalítica e outras, tem estimulado o desenvolvimento de pesquisas em diversas áreas[1-7].

Dos suportes citados, a sílica gel quimicamente modificada (SGQM) tem sido largamente utilizada como fase estacionária para cromatografia líquida de alta eficiência[8, 9], para imobilização de enzimas[10, 11], de catalisadores[12, 13] e como adsorvente de íons metálicos de soluções aquosas[14] e não aquosas[15, 16], devido à sua rigidez mecânica, inércia química e grande área superficial.

A obtenção da SGQM é possível devido à presença na superfície da sílica de grupos silanóis ($\equiv \text{Si-OH}$), numa concentração de ca. de 5 grupos. nm^{-2} de superfície[17, 18]. Esses grupos possibilitam a modificação da superfície por dois processos distintos: a organofuncionalização, através da reação dos grupos silanóis com organosilanos ou com reagentes de Grignard[10, 15, 19-24] e a inorganofuncionalização, onde o grupo ligado à superfície pode ser um composto organometálico[25, 26] ou óxidos metálicos como óxido de Nb[12, 27], Ti[28, 29], Mo[30], V[31], Zr[2], W[32] e outros.

Estudos têm mostrado que óxidos metálicos altamente dispersos na superfície de suportes são estruturalmente diferentes dos respectivos óxidos puros, apresentando propriedades químicas também diferentes, sendo que, em alguns casos, as propriedades de adsorção[2, 3] e atividade catalítica[7, 33] foram aumentadas em relação à forma não suportada.

Os métodos mais utilizados para obtenção de óxidos metálicos suportados são: impregnação, troca-iônica e enxerto.

Impregnação: Neste método o íon metálico é precipitado na superfície do suporte na forma de aglomerados pouco dispersos, heterogeneamente distribuídos. O tratamento térmico destes materiais geralmente produz a formação de cristalitos de óxido impregnado que podem resultar em alterações nas propriedades morfológicas iniciais do suporte[34, 35].

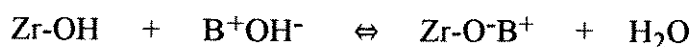
Troca iônica: Neste método o íon metálico é fixado na superfície do suporte via troca iônica, sendo possível obter-se óxidos altamente dispersos. No entanto, este tipo de síntese exige que o suporte apresente propriedades de troca que possibilitem tal processo[36, 37].

Enxerto: Neste método, o sólido é obtido através da reação, em fase líquida, do suporte com o íon metálico, na forma de haleto ou alcóxido. Através deste método de síntese, óxidos altamente dispersos têm sido obtidos e as propriedades morfológicas iniciais do suporte, como granulometria, área superficial e porosidade são praticamente inalteradas[3, 38].

Este método tem sido empregado por Gushikem e colab. para obter óxidos metálicos enxertados na superfície da sílica gel, através da reação dos grupos hidroxila da superfície com haletos metálicos, MCl_z ($M = Sb^{5+}$, Ti^{4+} , Sn^{4+} e Zr^{4+})[2, 29, 39, 40] e com o alcóxido $Nb(OC_2H_5)_5$ [3]. Estes cloretos e alcóxidos, ligados à superfície, quando hidrolisados formam óxidos hidratados, $(\equiv SiO)_n M(OH)_{m-n}$. A presença destes óxidos na superfície da sílica tem possibilitado a imobilização de reagentes que não podem ser ligados diretamente à superfície, e a adsorção de espécies iônicas de maneira seletiva, com o ajuste apropriado do pH, devido à característica anfótera que estes óxidos apresentam[2, 28].

Os estudos desenvolvidos com estes óxidos enxertados incluem síntese, caracterização, estabilidade e determinação de sítios ácidos de Lewis e de Brønsted para os óxidos de $Ti(IV)$ [30], $Sb(V)$ [39, 41] e $Nb(V)$ [27]; a determinação espectrofotométrica seletiva de quantidades traços de $Cr(IV)$, em sistemas por injeção em fluxo, utilizando microcolunas contendo sílica gel modificada com óxido de $Zr(IV)$ [2] ou celulose modificada com $Ti(IV)$ [42]; a redução de $Fe(III)$, $Cu(II)$ e $Cr_2O_7^{2-}$ por ácido L-ascórbico adsorvido pelo óxido de $Nb(V)$ [3] e a adsorção de espécies eletroativas pelos óxidos de $Sn(IV)$ [40] e $Ti(IV)$ [43].

Dando continuidade a estes estudos, este trabalho se refere à obtenção de sílica gel quimicamente modificada com óxido de $Zr(IV)$, ($\equiv SZrOH$), e o estudo de espécies eletroativas, imobilizadas nesta superfície e incorporadas em eletrodos de pasta de carbono, através da técnica de voltametria cíclica[44]. A adsorção de espécies eletroativas é possível devido ao caráter anfótero do óxido de $Zr(IV)$, que possibilita a adsorção de espécies aniônicas em meio ácido, pois ele estará positivamente carregado, enquanto que em meio básico possibilita a adsorção de espécies catiônicas, pois estará negativamente carregado. Entre estas duas situações existe um valor de pH em que o óxido não está carregado. Este valor, que é característico para cada óxido, é definido como o ponto de carga zero (PCZ) ou ponto isoeletrico (PI). O PCZ do óxido de $Zr(IV)$ hidratado, ou zircônia, apresenta uma certa variação, dependendo das condições de síntese. Na maioria dos trabalhos foram relatados valores iguais ou próximos a 6,7[45-47], mas também foram encontrados valores de 8,0[48, 49], 5,0[50] e até 4,0[51]. Esquematicamente, as equações de polarização do óxido de $Zr(IV)$ hidratado podem ser representadas como:



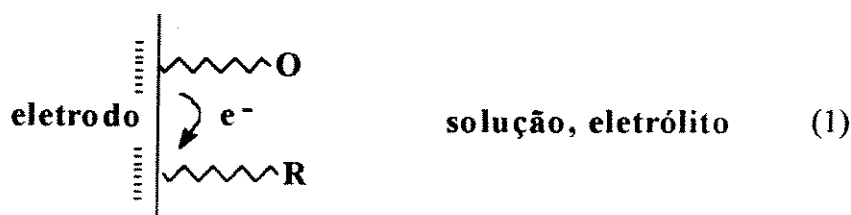
onde Zr-OH representa o sítio de adsorção da superfície, H^+A^- um ácido e B^+OH^- uma base.

1.1.1 - Eletrodos Quimicamente Modificados (EQM):

A possibilidade de controlar e manipular as propriedades de superfície de eletrodos, através de métodos de modificação, tem sido motivo de intensa atividade de pesquisa, da qual daremos um breve resumo, baseado em artigos de revisão sobre o assunto[52-55] e em algumas referências posteriores a estes artigos, as quais serão citadas.

Num sentido mais amplo, um eletrodo é definido como um sistema em que uma fase ionicamente condutora (um eletrólito) está em contato com uma fase eletronicamente condutora (um metal, grafite ou um semicondutor). A modificação da superfície de eletrodos busca imobilizar uma espécie química na superfície do eletrodo, de modo que este passe a apresentar as propriedades química, eletroquímica, ótica e outras da espécie imobilizada. As mais interessantes e mais estudadas espécies químicas imobilizadas são aquelas eletroquimicamente ativas[52, 53].

A transformação eletroquímica interfacial é representada como:



onde a linha ondulada representa a imobilização química e **O** e **R** as formas oxidada e reduzida da substância imobilizada. Para a reação (1) ser observada, não é necessário que **O** e **R** estejam presentes na solução contactando a superfície do eletrodo modificado. Somente íons inertes do eletrólito estão presentes na solução. Nesta reação, o potencial termodinâmico, $E^\circ_{\text{sup.}}$, para a

reação de transferência de elétrons na superfície, entre as formas **O** e **R** imobilizadas é o mesmo potencial das formas **O** e **R** em solução, E°_{sol} . [52].

As principais rotas para imobilização de espécies eletroquimicamente ativas podem ser agrupadas como: quimissorção, ligação covalente e deposição de filmes.

a) Quimissorção:

Refere-se à adsorção forte ou irreversível da espécie eletroativa na superfície do eletrodo. A maioria dos estudos de adsorção tem sido realizados em grafite pirolítica e carbono vítreo. Uma interação forte e efetiva que tem sido bem explorada é a que ocorre entre os planos basal do carbono e moléculas tendo sistema de elétrons π estendidos. A superfície contínua dos planos basal do carbono tem uma densidade muito baixa de sítios iônicos e uma alta densidade de elétrons π . Assim, moléculas ricas em elétrons π podem interagir muito fortemente e dar origem a forte ligação quimissorçiva. Os trabalhos envolvendo estas interações têm sido dirigidos em aplicações eletrocatalíticas, especialmente na redução de oxigênio molecular empregando uma série de porfirinas substituídas e ftalocianinas [53, 55].

b) Ligação Covalente (modificação de eletrodos de carbono):

Nas extremidades dos planos basal do carbono estão presentes grupos funcionais oxigenados, tais como álcoois, ácidos carboxílicos, cetonas (quinonas) e anidridos. A manipulação de eletrodos de carbono tem sido largamente baseada na manipulação destes grupos da superfície e muitos procedimentos de ativação têm sido empregados para aumentar a densidade de tais grupos. Um dos mais bem sucedidos procedimentos na modificação de superfície de carbono é a geração de grupos cloreto ácido ($-\text{COCl}$), pela reação do eletrodo com cloreto de tionila. Subsequente tratamento com metaloporfirinas, por exemplo, dá origem à ligação covalente via formação da ligação amídica. Vários ferrocenos e complexos de rutênio têm sido incorporados [53, 55].

c) Ligação covalente (modificação baseada em silano):

Embora a adsorção represente o mais simples método de modificar a superfície de um eletrodo, o material inevitavelmente dessorverá da superfície, dando origem a eletrodos com tempo de vida limitado. Um avanço significativo foi feito quando Murray e colab. [52] verificaram que eletrodos metálicos (Pt, Au e outros), superficialmente oxidados, têm grupos hidroxila na superfície, e com isso fizeram uso da reatividade de organosilanos com estes grupos hidroxila para dar origem a espécies covalentemente ligadas via ligações siloxanos. Um dos mais versáteis reagentes para esta aplicação é o silano 3-(2-

aminoetilamino)propiltrimetoxisilano, cujo grupo amino final pode ser empregado para ligar várias espécies contendo tanto um ácido carboxílico ou um grupo cloreto ácido (-COCl). O artigo de revisão de Murray[52] contém uma extensa listagem de substâncias imobilizadas via química de silano.

d) Modificação com filmes poliméricos:

Os polímeros em eletrodos podem ser classificados como polímeros redox e polímeros de troca iônica. Se o centro redox é parte da estrutura principal do polímero, ele é chamado um polímero redox. No polímero de troca iônica, o componente redox ativo é um contra-íon para um filme poli-iônico (aniônico ou catiônico).

Alguns métodos empregados para aplicar filmes de polímeros a eletrodos incluem:

- *Recobrimento por imersão*, onde o eletrodo é exposto a uma solução diluída do polímero por algum período, formando-se um filme do polímero adsorvido na superfície do eletrodo.
- *Polimerização eletroquímica*, onde uma solução de monômero é oxidada ou reduzida a intermediários que polimerizam rapidamente para formar um filme polimérico diretamente no eletrodo.
- *Ligação eletrostática de um íon redox*, que consiste na incorporação de contra-íons redox ativos a um eletrodo modificado com um filme poli-iônico. Oyama e Anson[56] verificaram que eletrodos recobertos com filmes protonados de poli-4-vinilpiridina poderiam incorporar grandes quantidades de ânions eletroativos, tal como $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. A incorporação de cátions eletroativos como $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ e outros em eletrodos modificados com nafion (polímero perfluoro sulfonado) tem sido muito estudada também[53, 54].

e) Eletrodos de Pasta de Carbono (EPC):

Foram introduzidos por Adams em 1958[57] e consistem da mistura de grafite em pó com um líquido orgânico de baixa volatilidade, formando uma pasta. Embora os agentes modificadores e substâncias eletroativas sejam incorporados à pasta e não diretamente ligados ao carbono, a literatura se refere a estes eletrodos como eletrodos quimicamente modificados.

Os EPC oferecem as vantagens de baixa corrente residual, uma larga janela de potencial e superfície facilmente preparada, renovada e modificada. Estudos têm mostrado que a composição da pasta e a natureza do líquido orgânico utilizado na mesma podem afetar a corrente residual, a cinética de transferência de elétrons e a altura da corrente de pico em medidas voltamétricas[58]. Olson e Adams[59] verificaram que a corrente de pico aumenta quando a razão de carbono para o líquido orgânico na pasta aumenta.

As principais desvantagens dos EPC são a solubilidade do líquido utilizado na pasta em solventes orgânicos e a fragilidade da superfície[55]. Os EPC têm sido empregados em

diversas aplicações. Para a determinação de Hg(II), encontram-se EPC modificados com zeólito como adsorvente[60], com um trocador aniônico[61] e outros. Baldwin e colab.[62] empregaram EPC modificados com dimetilglioxima e 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina para a determinação de Ni e Cu, respectivamente. Para a determinação de Cu(II) encontram-se ainda EPC modificados com di-8-quinolildisulfeto[63], com salicilidenoamino-2-tiofenol[64], com resina de troca iônica[65] e outros. Encontram-se também EPC modificados com ftalocianinas de cobre para a determinação de α -cetoácidos e grupos sulfidrilas[66], com RuO₂ para a detecção de álcoois[67], com ferroceno-peroxidase como sensor para peróxido de hidrogênio[68], com sílica gel quimicamente modificada como sensor para ácido L-ascórbico[69] e outros.

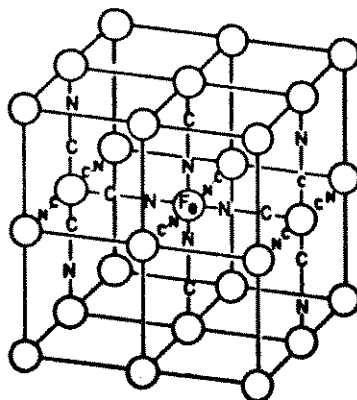
f) Outros métodos de modificação de eletrodos:

Estes métodos incluem a deposição de polímeros em filmes porosos de alumina com a subsequente incorporação de pares redox[70]; a incorporação de pares redox em argilas[71] e zeólitos[72], devido às propriedades de troca iônica destes materiais e, a obtenção de filmes de cianetos de metais de transição polinucleares, como o polímero inorgânico altamente insolúvel, o azul da Prússia (ferrocianeto férrico) e seus análogos[73].

1.1.2 - EQM com azul da Prússia (AP) e análogos:

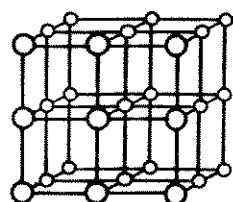
Desde o trabalho pioneiro de Neff[74] com eletrodos modificados com filmes de AP, muitos trabalhos envolvendo a preparação de filmes de hexacianoferratos polinucleares de metais de transição têm sido desenvolvidos, devido à alta reversibilidade eletroquímica, à seletividade ao transporte de íons e à estabilidade que estes compostos apresentam. Os hexacianometalatos apresentam fórmula geral $M_t^A[M^B(CN)_6]_v \cdot H_2O$, onde M^A e M^B são metais de transição com diferentes números de oxidação e t e v representam a estequiometria[75, 76-88].

A estrutura básica do AP (ferrocianeto férrico) é uma rede polimérica tridimensional, consistindo de íons férricos $[Fe^{3+}]$ e ferrosos $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ alternando-se nos sítios de um retículo cúbico, conforme *esquema I*. Nesta estrutura os sítios férricos de alto spin e os sítios ferrocianetos de baixo spin estão, cada um, rodeados octaedricamente por unidades -NC e -CN respectivamente, distanciados um do outro por aproximadamente 10,2 Å [73, 75, 89-91].

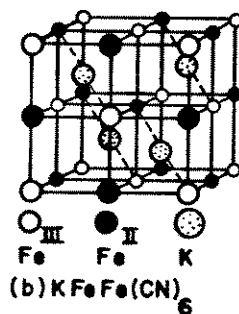


Esquema I - Estrutura do Azul da Prússia (AP)

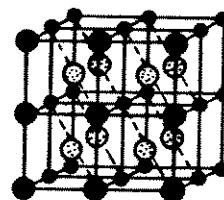
Os primeiros estudos sobre a estrutura do AP foram feitos por Keggin e Milles[89], que propuseram duas estruturas para o AP: uma apresentando K^+ , $KFe^{3+}Fe^{II}(CN)_6$ (AP solúvel) e a outra apresentando íons Fe^{3+} , $Fe_4^{3+}[Fe^{II}(CN)_6]_3$ (AP insolúvel) nos sítios intersticiais do retículo para balanceamento de carga. O diâmetro destes sítios intersticiais foi estimado em aproximadamente 3,2 Å. A presença destes sítios confere ao AP e seus análogos um caráter zeolítico, apresentando seletividade para os cátions de menor raio de hidratação[92-96]. O fluxo destes cátions para dentro e fora dos canais zeolíticos assegura a eletroneutralidade destas microestruturas nos processos de redução e oxidação respectivamente, conforme *esquema II*.



(a) $FeFe(CN)_6$



(b) $KFeFe(CN)_6$



(c) $K_2FeFe(CN)_6$

Esquema II - Estrutura do AP (b) e de suas formas oxidada (a) e reduzida (c)

Há controvérsias na literatura quanto às formas solúvel e insolúvel do AP. Neff e colab.[90] propõem que o sal solúvel, $KFe^{3+}Fe^{II}(CN)_6$, seja formado na presença de excesso de íons K^+ , enquanto Itaya e colab.[97] propõem a formação do sal insolúvel, $Fe_4^{3+}[Fe^{II}(CN)_6]_3$. O deslocamento do potencial em função da concentração do eletrólito[70] e dados de perdas de massa[98] favorecem a forma solúvel. Estudos mais recentes [99, 100]

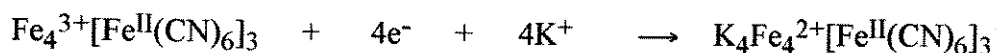
mostram que filmes do sal insolúvel são transformados total ou parcialmente para a forma solúvel quando submetidos a sucessivas varreduras de potencial, devido à incorporação de K^+ e saída de Fe^{3+} . Estes estudos mostram, também, que não há participação do ânion do eletrólito, embora Ludi e colab.[101] sugiram que os íons Cl^- se coordenam aos íons férricos, devido às vacâncias de ferrocianeto na estrutura do AP formado e, desta forma, participando no processo de oxidação do AP.

Evidências do processo redox para filmes finos de AP formados sobre substrato condutor foram reportadas pela primeira vez por Neff[74]. Desde então, a eletroquímica do AP tem sido revisada em vários trabalhos[73, 91, 99]. O AP é classificado como um sistema de valência mista, mostrando características semicondutoras devido à deslocalização eletrônica significativa entre os íons metálicos na estrutura. Verifica-se que o mecanismo de oxi-redução envolve ambos transporte de íons e de elétrons. Acredita-se que o mecanismo de condução no AP seja do tipo "elétron-hopping"[73, 91, 102]. A redução de filmes finos de AP forma um filme incolor, $K_2Fe^{2+}Fe^{II}(CN)_6$ (*sal de Everitt*) em $\sim 0,2$ V vs ECS, enquanto que a oxidação parcial fornece um filme verde claro, $KFe^{3+}[Fe^{III}(CN)_6]$ (*verde de Berlin*), em $\sim 0,9$ V vs ECS, e a oxidação total fornece um filme amarelo, $Fe^{3+}Fe^{III}(CN)_6$ (*marron da Prússia*) em $\sim 1,1$ V vs ECS [73a, 73b].

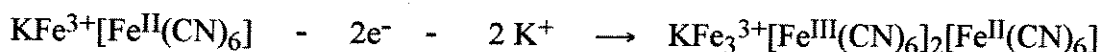
A reação de redução do AP tem sido representada por Neff e colab.[90] para a forma solúvel como:



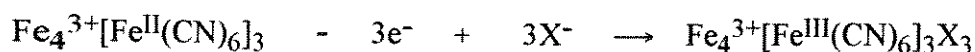
e por Itaya e colab.[97] para a forma insolúvel como:



A reação de oxidação do AP tem sido representada por Neff e colab. para a forma solúvel como:



e por Itaya e colab. para a forma insolúvel como:



sugerindo a participação do ânion do eletrólito (X^-).

O espectro de absorção na região do visível (400 a 700 nm) para filmes de AP polarizados a -0,2 V vs ECS (*incolor*) não apresenta banda. Quando polarizados a 0,6 V vs ECS (*azul*) verifica-se uma banda larga a 700 nm, atribuída à transição de intervalência $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \longrightarrow \text{Fe}^{2+}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ [103]. A polarização a 0,9 V vs ECS mostra uma banda a 425 nm referente ao *verde de Berlin*, atribuída à transferência de carga ligante-metal. Contudo, a banda a 700 nm permanece, mas com menor intensidade. Segundo Ellis e colab.[90], a persistência da banda a 700 nm implica que 1/3 dos íons ferrocianetos permanecem não oxidados. A forma completamente oxidada do AP é um composto amarelo, o qual não pode ser preparado quimicamente em solução aquosa devido ao seu alto potencial de redução. Sua existência tem sido confirmada por medidas espectroeletroquímicas[103].

A presença simultânea dos dois grupos de picos redox no AP, separados por ~0,65 V vs ECS, tem conduzido o estudo de AP em aplicações como dispositivos eletrocromicos (em mostradores multicoloridos)[104], como fonte de energia eletroquímica (baseadas nos diferentes potenciais das duas transições redox) [105] e eletrocatalise[106]. Devido a estas possibilidades, grande interesse tem sido dedicado também aos análogos do AP[77-88].

Entre os análogos de AP estudados, os hexacianoferratos de cobalto (HCFCo) e níquel (HCFNi) apresentam alta seletividade para íons ^{137}Cs presentes em soluções contaminadas com produtos de fissão, resultantes do processamento de combustíveis nucleares[107, 108]; hexacianoferrato de cobre (HCFCu) tem sido utilizado em sistemas por injeção em fluxo como sensor para íons K^+ e NH_4^+ [81] e como eletrodo de íon seletivo para K^+ [77].

É bem conhecido da literatura que HCFCu pode ser obtido na forma de sal[89, 109, 110] através da mistura de soluções de sais de cobre com solução de ferrocianeto; através de deposição eletroquímica na forma de filmes[77, 79, 81, 92, 96] em eletrodos de carbono vítreo e, mais recentemente, imobilizado por óxidos metálicos enxertados na superfície da sílica gel[13, 88].

Em qualquer das formas em que é obtido, o HCFCu apresenta estrutura semelhante à do AP, na qual os átomos metálicos são ligados pelos grupos CN. Estes grupos são orientados

de modo que os átomos de Fe são coordenados aos átomos de C e os átomos de Cu aos átomos de N[89, 111], alternando-se nos sítios de um retículo cúbico, cujas cavidades são ocupadas por cátions de metais alcalinos (contra-íons) para manter a neutralidade de carga, dependendo do estado redox dos sistema. Semelhante ao que ocorre com AP, para que reações redox ocorram é necessário que haja difusão dos contra-íons através destas cavidades[87, 111, 112].

1.1.3 - Voltametria Cíclica (VC):

Voltametria cíclica é uma das técnicas mais utilizadas no estudo de reações eletroquímicas em diversas áreas, como analítica, orgânica, inorgânica e bioquímica. Além de informações sobre a cinética e termodinâmica de sistemas eletroquímicos, a VC tem possibilitado investigar a estabilidade de espécies geradas em processos que envolvem transferência de elétrons, a influência de ligantes em reações redox e também em novas rotas de síntese[54, 113, 114].

O experimento de VC consiste em submeter a espécie eletroativa (em solução ou na superfície de um eletrodo, em contato com um eletrólito) a uma varredura de potencial numa velocidade controlada (geralmente as velocidades ficam entre 5 mV/s e 1 V/s).

No intervalo de potencial explorado, cada reação redox é responsável por um pico de corrente, identificada na curva de corrente versus potencial (*VOLTAMOGRAMA*). A corrente registrada é a soma das correntes farádica e capacitiva. A farádica é reflexo do processo de transferência de cargas para espécies eletroativas. A capacitiva corresponde à quantidade de eletricidade gasta na polarização da interface eletrodo/solução[117, 118].

A Figura 1 representa o voltamograma para uma espécie eletroativa **Ox** em solução e que pode ser reduzida a **Red** com um potencial característico $E_{1/2}$ para o processo. No potencial inicial ($E_i = A$), removido de $E_{1/2}$, nenhuma corrente flui. Iniciando a varredura na direção negativa, quando o potencial aplicado aproxima-se de $E_{1/2}$, a corrente catódica (I_{pc}) começa a aumentar (B) e continua aumentando (C) até um máximo (D), onde ocorre um progressivo empobrecimento da espécie eletroativa **Ox** na solução próxima à superfície do eletrodo. Depois vai decaindo (E) até atingir o limite de intervalo de potencial pré-determinado (F), quando então a varredura é invertida e a corrente anódica (I_{pa}) passa a ser registrada devido à re-oxidação do material reduzido[53, 118].

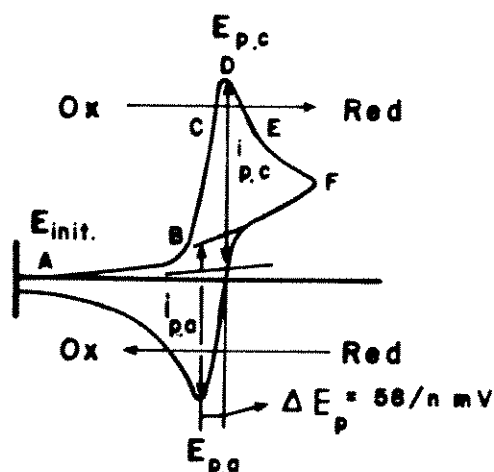


Figura 1 - Voltamograma cíclico para espécie eletroativa em solução

Num voltamograma os parâmetros de importância são os valores de potenciais de pico (E_{pc} e E_{pa} , onde c = catódico e a = anódico) e de corrente (I_{pc} e I_{pa}), assim como a diferença nos valores de potencial de pico, ΔE_p . Para um sistema quimicamente reversível, isto é, onde **Ox** e **Red** são espécies quimicamente estáveis, a razão entre os valores de corrente de pico será igual a um em qualquer velocidade de varredura utilizada. Para um sistema eletroquimicamente reversível, isto é, aquele que está sempre em equilíbrio nernstiano, a diferença entre os valores de potencial de pico (ΔE_p) será de $58/n$ mV a 25°C . A média dos valores de potencial de pico é tomada como o potencial formal ($E_{1/2}$) para o par redox. A corrente de pico (em ampére) para espécies eletroativas em solução é dada pela equação:

$$I_p = (2,69 \times 10^5) \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2} \quad (1)$$

onde n é o número de elétrons transferidos, A é a área do eletrodo (cm^2), D é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), C é a concentração da espécie eletroativa no seio da solução (bulk) e v é a velocidade de varredura ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$). Esta equação considera que a cinética da reação é limitada pela difusão das espécies do seio da solução até a superfície do eletrodo. Esse modo de transporte é chamado de difusão semi-infinita, onde o produto $I_p \cdot v^{-1/2}$ é uma constante.

A Figura 2 representa o voltamograma para um material eletroativo depositado em monocamada na superfície de um eletrodo. A análise deste voltamograma é análoga à do anterior (Fig. 1, para espécies eletroativas em solução), exceto que neste caso não existe difusão da espécie eletroativa para o eletrodo, pois ela já está toda no eletrodo.

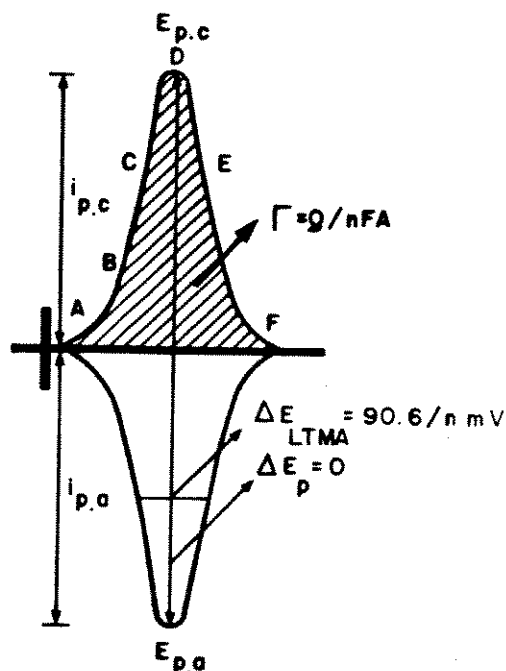


Figura 2 - Voltamograma cíclico para um par redox imobilizado

O voltamograma mostrado é para um sistema química e eletroquimicamente reversível. Semelhante ao caso anterior (onde há difusão), um sistema considerado quimicamente reversível exibirá uma razão igual a um entre correntes de pico. Entretanto, se o sistema for eletroquimicamente reversível, o valor de ΔE_p será zero, com valores maiores indicando lentidão no processo de transferência de elétrons. A corrente de pico neste caso (onde os centros redox estão imobilizados na superfície) é dada por:

$$I_p = \frac{n^2 \cdot F^2 \cdot \Gamma \cdot v}{4RT} \quad (2)$$

onde $\Gamma(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2})$ é a quantidade de centros redox presentes na superfície do eletrodo, a qual pode ser calculada pela expressão:

$$\Gamma = \frac{Q}{nFA}$$

onde Q é a carga obtida integrando-se a área sob a curva voltamétrica. A equação (2) considera o produto $I_p.v^{-1}$ uma constante, onde o transporte de matéria é considerado desprezível. Esse modo de transporte é chamado difusão em camada fina[52, 53, 119, 120].

Outra característica considerada para centros redox imobilizados em superfícies de eletrodos é de que a largura total à meia altura (LTMA) de uma curva voltamétrica deve ser igual a $90/n$ mV. O alargamento de voltamogramas, apresentando valores de LTMA maiores, é atribuído a efeitos como variações de estrutura e solvatação a que uma camada de centros redox imobilizados está sujeita. São atribuídos, ainda, a interações repulsivas entre espécies eletroativas, enquanto que valores menores são atribuídos a interações atrativas[52, 53].

No caso de filmes poliméricos em superfícies de eletrodos, vários aspectos são considerados na interpretação das curvas voltamétricas correspondentes às reações que ocorrem nessas interfaces. Um dos aspectos se refere ao mecanismo para transferência de elétrons, especialmente para sítios que estão fisicamente remotos da superfície do eletrodo. São considerados também os movimentos das cadeias poliméricas para acomodar o movimento de espécies através do filme, incluindo íons para compensação de carga e moléculas do solvente. Alguns pesquisadores propõem que o transporte de cargas ocorre através de reações de auto-troca de elétrons entre espécies vizinhas (oxidadas e reduzidas) dentro do filme. A melhor aproximação empregada na resolução deste problema está baseada no fato de que as velocidades de transporte através destes filmes parecem obedecer às leis de difusão. Assim, medidas do coeficiente de difusão é que têm propiciado melhor compreensão destes processos. Verifica-se que, para sistemas com grandes valores de coeficiente de difusão, para baixas velocidades de varredura ou filmes muito finos, a resposta voltamétrica apresenta correntes de pico diretamente proporcionais à velocidade de varredura ($I_p.v^{-1}$). Entretanto, sistemas com pequenos valores de coeficiente de difusão, para altas velocidades de varredura ou filmes muito grossos, a resposta voltamétrica apresenta correntes de pico proporcionais à raiz quadrada da velocidade de varredura ($I_p.v^{-1/2}$), semelhante ao que acontece com espécies em solução[52, 53, 119, 120].

1.2 - OBJETIVOS:

Obter a sílica gel quimicamente modificada com óxido de Zr(IV) ($\equiv \text{SZrOH}$) e utilizá-la para imobilizar o ânion complexo hexacianoferrato(II) (HCF) e o complexo de valência mista hexacianoferrato cúprico (HCFCu).

Determinar os parâmetros eletroquímicos, fornecidos pela técnica de voltametria cíclica, dos hexacianoferratos imobilizados e incorporados em eletrodos de pasta de carbono.

Verificar a capacidade de permeação seletiva, para íons de metais alcalinos, do hexacianoferrato cúprico imobilizado, obtido pelo método I ($\equiv \text{SZrHCFCu}$) e pelo método II ($\equiv \text{SZrCuHCF}$).

Comparar a influência que os dois métodos utilizados para a síntese do hexacianoferrato cúprico imobilizado exerceram nos processos de transporte de carga na interface eletrodo/solução do eletrólito.

I.3 - EXPERIMENTAL:

I.3.1 - Preparação da sílica quimicamente modificada:

O óxido de Zr(IV) disperso na superfície da sílica gel pode ser obtido através da reação da sílica gel pura (Fluka) com $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Fluka) ou ZrCl_4 (Fluka). Partindo-se do $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, ca. 50 g de sílica gel, com área superficial específica de $422 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e diâmetro médio de poros de 60 Å foi imersa em 300 mL de uma solução 0,20 M de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. A mistura foi aquecida a 340 K por 6 h sob agitação. O sólido foi decantado, lavado com água bidestilada até teste negativo para íons cloreto e seco em estufa a 423 K por 24 h. Partindo-se do ZrCl_4 , fez-se a reação em atmosfera de nitrogênio, adicionando-se ca. 11 g (47,2 mmol) de ZrCl_4 em 500 mL de etanol, seco em peneira molecular de 4 Å, previamente ativada a 673 K por 3 h. A esta solução, fez-se a imersão de 50 g de sílica gel ativada (aquecida a 423 K a vácuo por 4 h). A mistura foi agitada por 6 h sob refluxo. Usando-se um Schlenk, o sólido foi filtrado e lavado, em atmosfera inerte, com etanol anidro para remover ZrCl_4 em excesso e seco a vácuo a 423 K (banho de glicerina). O sólido foi hidrolisado e lavado com água bidestilada até teste negativo para cloretos e seco em estufa a 423 K por 24 h. A sílica modificada com óxido de Zr(IV) será representada daqui para frente como $\equiv \text{SZrOH}$.

I.3.2 - Imobilização do ânion hexacianoferrato (HCF)- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$:

A quantidade máxima (N_f) de HCF adsorvida pela $\equiv \text{SZrOH}$ foi verificada através da agitação mecânica e termostatizada a 298 K, de ca. 200 mg de várias amostras de $\equiv \text{SZrOH}$ com soluções aquosas de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ com diferentes concentrações (Tabela 1) (em HNO_3 0,05 M) e volume constante, por 15 min. A quantidade de HCF adsorvido foi verificada através da análise da quantidade de ferro fixo na fase sólida e que foi determinada por espectrometria de absorção atômica.

Com a isoterma obtida, foi verificado que a utilização de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 0,01 M era suficiente para saturar a superfície da $\equiv \text{SZrOH}$ com HCF. Então várias amostras foram preparadas. Para cada nova amostra, ca. 400 mg de $\equiv \text{SZrOH}$ foi imersa em 100 mL de

$K_4[Fe(CN)_6]$ 0,01 M em HNO_3 0,05 M e agitada. O sólido foi filtrado, lavado no pH desejado (Tabela 1) e seco ao ar sob sucção, em funil com placa de vidro sinterizado, apresentando coloração marfim, inicialmente. Após alguns dias adquiriu coloração verde e finalmente azul.

O HCF adsorvido pelo óxido de Zr(IV) disperso na superfície da sílica gel será representado daqui para frente como $\equiv SzrHCF$.

1.3.3 - Obtenção do hexacianoferrato cúprico a partir da $\equiv SzrHCF$ -

Método I:

Para cada amostra de $\equiv SzrHCF$ obtida, ca. 50% da amostra foram imersos em $CuCl_2$ (Merck) 0,01 M, no pH desejado (Tabela 1) e agitados. O sólido, de coloração castanho-avermelhada, foi filtrado, lavado com água bidestilada e seco ao ar, sob sucção, em funil com placa de vidro sinterizado.

O hexacianoferrato cúprico imobilizado, obtido por este método, será representado daqui para frente como $\equiv SzrHCFCu$.

1.3.4 - Obtenção do hexacianoferrato cúprico a partir da $\equiv SzrOH$ -

Método II:

O hexacianoferrato cúprico imobilizado foi obtido também num processo inverso ao anterior, ou seja, a adsorção de íons Cu^{2+} foi feita antes da adsorção de HCF pela $\equiv SzrOH$. Este método consistiu em agitar, por 5 min, 1,5 g da $\equiv SzrOH$ com 100 mL de uma solução de $CuCl_2$ 0,01 M, à qual foi adicionado 0,5 g de NaAc (Carlo Erba) (fixando o pH em ~ 6). O sólido apresentou coloração azul claro, foi lavado e filtrado, sob sucção, em funil com placa de vidro sinterizado. Uma parte deste sólido foi imersa em 100 mL de uma solução de $K_4[Fe(CN)_6]$ 1×10^{-3} M e a mistura foi agitada por 5 min e então filtrada, lavada e seca ao ar, sob sucção, em funil com placa de vidro sinterizado. O sólido apresentou coloração castanho-avermelhado claro, indicando a formação do hexacianoferrato cúprico na superfície, o qual será representado daqui para frente como $\equiv SzrCuHCF$.

1.3.5 - Análise elementar para Zircônio:

A quantidade de Zr(IV) disperso na superfície da sílica gel foi determinada por fluorescência de raio-X. Para esta determinação foi necessária uma curva analítica obtida a partir de amostras de referência. Estas amostras foram preparadas misturando-se quantitativamente percentagens conhecidas de óxido de zircônio puro (1, 2, 3 e 4%) à sílica gel pura e pulverizada.

1.3.6 - Análise elementar para Ferro e Cobre:

Para determinar as quantidades de ferro e cobre nas amostras de $\equiv\text{SZrHCF}$, $\equiv\text{SZrHCFCu}$ e $\equiv\text{SZrCuHCF}$, ca. 50 mg de cada amostra, em triplicata, foram digeridas com 20 mL de HNO_3 concentrado (evaporado a ~ 1 mL em duas etapas de 10 mL de cada digestão) com agitação. Depois foram filtradas quantitativamente para balão volumétrico de 100 mL com HNO_3 0,10 M. A quantidade de Fe e Cu presente na fase líquida após digestão foi determinada num espectrofotômetro de absorção atômica Perkin Elmer 5000. Os padrões de Fe e Cu foram obtidos dissolvendo-se massas conhecidas dos respectivos metais através de digestão com 10 mL de HNO_3 concentrado e foi diluído a 500 mL com água bidestilada, obtendo-se as soluções de referência, das quais foram pipetadas alíquotas e diluídas à concentração desejada.

1.3.7 - Espectros eletrônicos:

Os espectros foram obtidos num espectrofotômetro Beckman DV 640 e as absorções foram registradas na região entre 350 e 1100 nm. Cada amostra de $\equiv\text{SZrHCF}$, $\equiv\text{SZrHCFCu}$ e $\equiv\text{SZrCuHCF}$, suspensa em CCl_4 (Carlo Erba), foi transferida para uma cela de quartzo com 1 mm de caminho óptico, utilizando-se sílica pura como referência.

1.3.8 - Espectros na região do infravermelho:

Os espectros foram obtidos num espectrofotômetro Perkin Elmer FTIR - 1600. Os espectros foram registrados na região entre 1600 e 2500 cm^{-1} para investigar a região de estiramento da ligação CN (ν_{CN}) das amostras de $\equiv\text{SZrHCF}$, $\equiv\text{SZrHCFCu}$ e $\equiv\text{SZrCuHCF}$. Para a obtenção dos espectros, 8 a 12 mg de cada amostra, previamente triturados em almofariz de ágata, foram homogeneamente espalhados por toda superfície do empastilhador. Submeteu-se, então, o empastilhador a uma pressão em torno de 5-7 ton.m^{-2} , durante 10-15 s. Para o registro de cada espectro foram acumulados sempre 64 interferogramas com nível de resolução de 4 cm^{-1} .

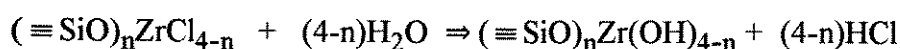
1.3.9 - Voltametria cíclica das amostras de $\equiv\text{SZrOH}$, $\equiv\text{SZrHCF}$, $\equiv\text{SZrHCFCu}$ e $\equiv\text{SZrCuHCF}$:

Para o estudo de voltametria cíclica das amostras, utilizou-se um eletrodo de pasta de carbono como eletrodo de trabalho, e os eletrodos de platina e calomelano saturado (ECS) como eletrodos auxiliar e de referência, respectivamente. A pasta de carbono, para cada amostra, foi preparada misturando-se 40 mg de grafite puro (Fluka) com 30 mg da amostra e nujol. Uma parte desta pasta foi colocada na extremidade de um tubo de vidro com 0,50 cm de diâmetro interno, contendo pasta de carbono preparada só com grafite e nujol e um fio metálico como condutor. Para a obtenção dos voltamogramas cíclicos (VCs), utilizou-se o Polarographic Analyzer/Stripping Voltameter Mod. 264 da EG & G PAR, com um registrador XY Mod. RE 089 acoplado. Através desta técnica, foram verificados os efeitos do cátion, ânion, pH, variação da concentração e variação da velocidade de varredura na resposta corrente versus potencial das amostras, no intervalo de potencial estudado (-0,2 a 1,1 V vs ECS).

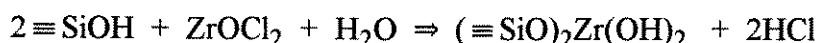
I.4 - RESULTADOS e DISCUSSÕES:

I.4.1 - Preparação da sílica quimicamente modificada:

O óxido de Zr(IV) disperso na superfície da sílica gel foi obtido através da reação da sílica gel pura com oxiclreto ou tetracloreto de zircônio. Estas reações ocorrem devido à presença na superfície da sílica de grupos silanóis ($\equiv\text{SiOH}$), os quais determinam o comportamento químico da superfície[121, 122]. Através da reação destes grupos com ZrCl_4 em meio anidro, obteve-se a superfície clorada e liberação de HCl . Com a hidrólise desta superfície, obteve-se o óxido hidratado. Estas reações podem ser representadas pelas equações:



Com o oxiclreto, a reação foi conduzida em água. Desta forma, o óxido hidratado foi obtido diretamente. Neste caso a reação pode ser representada pela seguinte equação:

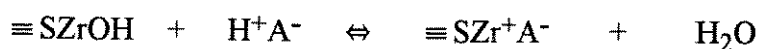


A quantidade de Zr(IV) disperso na superfície foi determinada por fluorescência de raio-X, encontrando-se $250 \mu\text{mol.g}^{-1}$ (partindo-se do oxiclreto)(1) e $470 \mu\text{mol.g}^{-1}$ (partindo-se do tetracloreto)(2). Embora a síntese com o oxiclreto seja mais simples, a quantidade de Zr(IV) enxertada é bem menor devido à menor reatividade do oxiclreto em relação ao tetracloreto de zircônio.

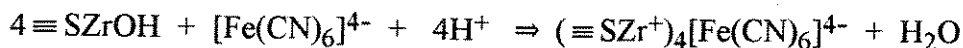
A sílica quimicamente modificada será representada como $\equiv\text{SZrOH}(1)$ para a que foi obtida a partir do oxiclreto e $\equiv\text{SZrOH}(2)$ para a que foi obtida a partir do tetracloreto.

1.4.2 - Imobilização do ânion hexacianoferrato II (HCF) - $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$:

Através da isoterma de adsorção para o HCF (Figura 3), verificou-se que a quantidade máxima (N_f^m) de HCF adsorvida pela $\equiv\text{SZrOH}(1)$ é ca. $56 \mu\text{mol.g}^{-1}$. Os valores graficados na isoterma referem-se aos dados das amostras **A** a **E** da Tabela 1. Os dados obtidos para as amostras **F** e **G** mostraram que 15 min de agitação foi tempo suficiente para atingir o equilíbrio de adsorção. O mesmo foi verificado para as amostras **H** e **I** que foram obtidas a partir da adsorção de HCF pela $\equiv\text{SZrOH}(2)$. Para estas amostras (**H** e **I**) no entanto, a quantidade máxima (N_f^m) de HCF adsorvido é maior, ca. $70 \mu\text{mol.g}^{-1}$. Isto é atribuído à maior quantidade de Zr(IV) disperso na $\equiv\text{SZrOH}(2)$, visto que a adsorção do HCF ocorreu devido ao Zr(IV), pois a sílica gel pura não adsorveu HCF nas mesmas condições experimentais. Portanto, o carácter anfótero do óxido de Zr(IV) (PCZ de 4 a 6,5)[45, 46, 48, 51] possibilita que, em meio ácido, sítios ácidos de Lewis ou de Brönsted sejam gerados e podem ser representados pelas equações:



Desta forma, o HCF pode ser adsorvido de solução ácida. A reação pode ser representada pela equação:



onde os coeficientes e índices estão representando apenas a neutralidade de cargas, e não a estequiometria real de adsorção.

A $\equiv\text{SZrOH}$ com o HCF imobilizado, $(\equiv\text{SZr}^+)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, será representada como $\equiv\text{SZrHCF}$.

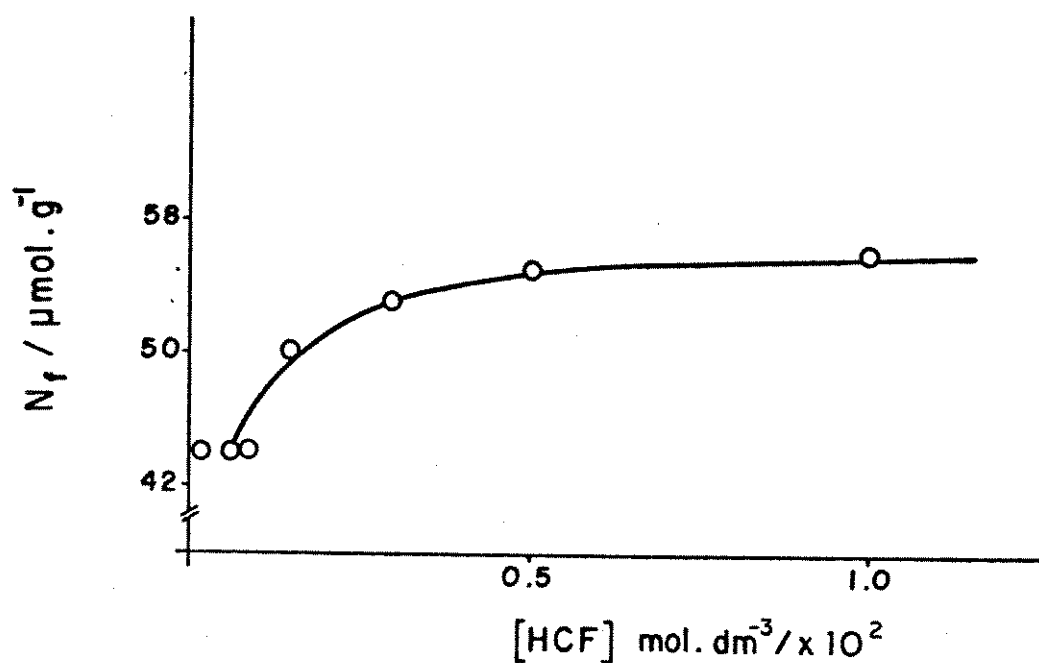
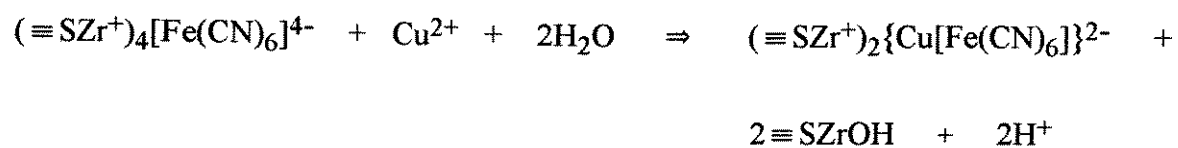


Figura 3 - Isoterma de adsorção de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ pela $\equiv\text{SZrOH}(1)$
(Dados da tabela 01 - amostras A a E)

1.4.3 - Obtenção da $\equiv\text{SZrHCFCu}$ e da $\equiv\text{SZrCuHCF}$:

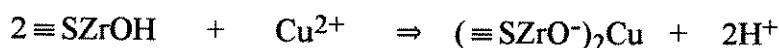
As amostras de $\equiv\text{SZrHCFCu}$ foram obtidas a partir da reação da $\equiv\text{SZrHCF}$ recém-preparada com CuCl_2 0,01 M, conforme equação:



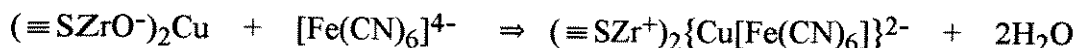
De todas as amostras preparadas (Tabela 1), as amostras **H** e **I** de hexacianoferrato cúprico imobilizado ($\equiv \text{SZrHCFCu}$), foram as que apresentaram voltamogramas cíclicos com melhor reversibilidade, satisfazendo ao objetivo de se obter um material com estrutura bem definida, com propriedade de permeação seletiva para cátions de metais alcalinos[81, 92-96, 112].

Embora tenham sido estas as amostras (**H** e **I**) que adsorveram maior quantidade de HCF (69 e $71 \mu\text{mol.g}^{-1}$, respectivamente), a quantidade de cobre adsorvida foi pequena (15 e $16 \mu\text{mol.g}^{-1}$, respectivamente). Como a adsorção do HCF foi feita em meio ácido ($\text{pH} \sim 1,3$), é provável que grande quantidade de sítios ácidos de Lewis ou de Brönsted tenham sido formados nos átomos de Zr(IV) enxertados na superfície, nas formas de $\equiv \text{SZr}^+$ ou $\equiv \text{SZrOH}_2^+$, pois a proporção de Zr/Fe é ~ 6 . A interação dos grupos CN do HCF com estes sítios pode ter bloqueado a interação dos íons Cu^{2+} com uma parte dos grupos CN, ou mesmo a protonação do HCF[123], devido ao pH de síntese, pode ter contribuído para isso.

A $\equiv \text{SZrCuHCF}$ foi obtida a partir da reação da $\equiv \text{SZrOH}(1)$ com CuCl_2 $0,01 \text{ M}$ (pH 6 em NaAc), numa primeira etapa, conforme equação:



Esta reação ocorre neste pH porque para a sílica o PCZ está no intervalo de 1 a 2 e, para o zircônio está no intervalo de 4 a 6,7[45, 46, 48, 51]. Isto significa que no pH de trabalho ($\text{pH} \sim 6$) a superfície estava negativamente carregada. Desta forma, íons Cu^{2+} foram adsorvidos tanto pelos sítios negativos gerados nos grupos hidroxila ligados aos átomos de zircônio, quanto aos ligados aos átomos de silício. Na segunda etapa, com a reação do $(\equiv \text{SZrO}^-)_2\text{Cu}$ com o ferrocianeto de potássio, obteve-se o hexacianoferrato cúprico, conforme equação:



Pela análise elemental verificou-se que para esta amostra (**J**) a razão $\text{Cu/Fe} = 4,0$, o que indica que a interação entre os grupos CN dos HCF, com os íons Cu^{2+} adsorvidos, ocorreu com muito menos impedimento do que da amostra **H** e **I**, onde a razão $\text{Cu/Fe} = 0,22$ (Tabela 1). Esta amostra (**J**) será representada daqui para frente como $\equiv \text{SZrCuHCF}$.

Tabela 1 : Condições de síntese e quantidade de Fe e Cu adsorvidos pelas amostras de $\equiv\text{SZrHCF}$, $\equiv\text{SZrHCFCu}$ e $\equiv\text{SZrCuHCF}$

Amostras	$[\text{HCF}]^{\text{a}}$	Tempo^{b}	pH^{c}	pH^{d}	$N_f/(\mu\text{mol.g}^{-1})$		Cu/Fe
	(mol.dm ⁻³)	(min)	$\equiv\text{SZrHCF}$	CuCl_2	Fe	Cu	
A	$9,0 \times 10^{-4}$	15	2	2	44	15	0,34
B	$1,5 \times 10^{-3}$	15	2	2	50	29	0,59
C	$3,0 \times 10^{-3}$	15	2	2	53	23	0,43
D	$5,0 \times 10^{-3}$	15	2	7	55	22	0,40
E	$1,0 \times 10^{-2}$	15	2	7	57	22	0,38
F	$5,0 \times 10^{-3}$	15	7	7	38	22	0,59
G	$1,0 \times 10^{-2}$	30	7	7	39	14	0,36
H *	$1,0 \times 10^{-2}$	15	2	2	69	15	0,22
I *	$1,0 \times 10^{-2}$	30	2	2	71	16	0,23
J	$1,0 \times 10^{-3}$ (pH 7)	05	7	6 (NaAc)	23	91	4,0

* Amostras obtidas a partir da $\equiv\text{SZrOH}(2)$

a Concentração da solução de HCF em HNO_3 0,05 M (pH ~ 1,3) para obtenção da $\equiv\text{SZrHCF}$, exceto para a amostra **J**, onde a adsorção de HCF foi feita após a adsorção de Cu(II)

b Tempo de agitação da solução de HCF com a $\equiv\text{SZrOH}$

c pH da água bidestilada utilizada para lavar a $\equiv\text{SZrHCF}$

d pH da solução de CuCl_2 0,01 M para obtenção das amostras de $\equiv\text{SZrHCFCu}$ e $\equiv\text{SZrCuHCF}$

1.4.4 - Análise na região do infravermelho:

Através da espectroscopia na região do infravermelho, foi investigada a região de estiramento da ligação CN (ν_{CN}) das amostras de $\equiv\text{SZrHCF}$, $\equiv\text{SZrHCFCu}$ e $\equiv\text{SZrCuHCF}$, visto que nesta região a matriz sílica gel não apresenta absorção[124], sendo os espectros mostrados na Figura 4.

As amostras de $\equiv\text{SZrHCF}$ apresentaram, na região de ν_{CN} , uma absorção em $\sim 2078 \text{ cm}^{-1}$, semelhante à apresentada pelo $\text{Zr}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_2\text{FeFe}(\text{CN})_6$ (forma reduzida do azul da Prússia) (Tabela 2)[109, 125]. Isto nos levou a supor que há interação dos grupos CN do HCF com os átomos de Zr(IV) dispersos na superfície, deslocando a frequência de ν_{CN} para região de mais alta energia em relação à do $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

A reação entre íons Cu^{2+} e HCF na obtenção das amostras de $\equiv\text{SZrHCFCu}$ e $\equiv\text{SZrCuHCF}$, deslocou a absorção de ν_{CN} para $\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$, para as amostras com razão $\text{Cu/Fe} < 0,3$ (Tabela 2).

Estes valores de ν_{CN} obtidos em frequências mais altas ($\sim 2090\text{-}2100 \text{ cm}^{-1}$) em relação aos valores encontrados na literatura[109, 125, 126] para ν_{CN} do $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($\sim 2060\text{-}2080 \text{ cm}^{-1}$) (Tabela 2) podem ser atribuídos às fortes interações do HCF com a matriz $\equiv\text{SZrOH}$ e à coordenação dos íons Cu^{2+} com os átomos de nitrogênio dos grupos CN dos HCF, no caso da $\equiv\text{SZrHCFCu}$ e, no caso da $\equiv\text{SZrCuHCF}$, às fortes interações do HCF com o excesso de íons Cu^{2+} adsorvidos pela $\equiv\text{SZrOH}$.

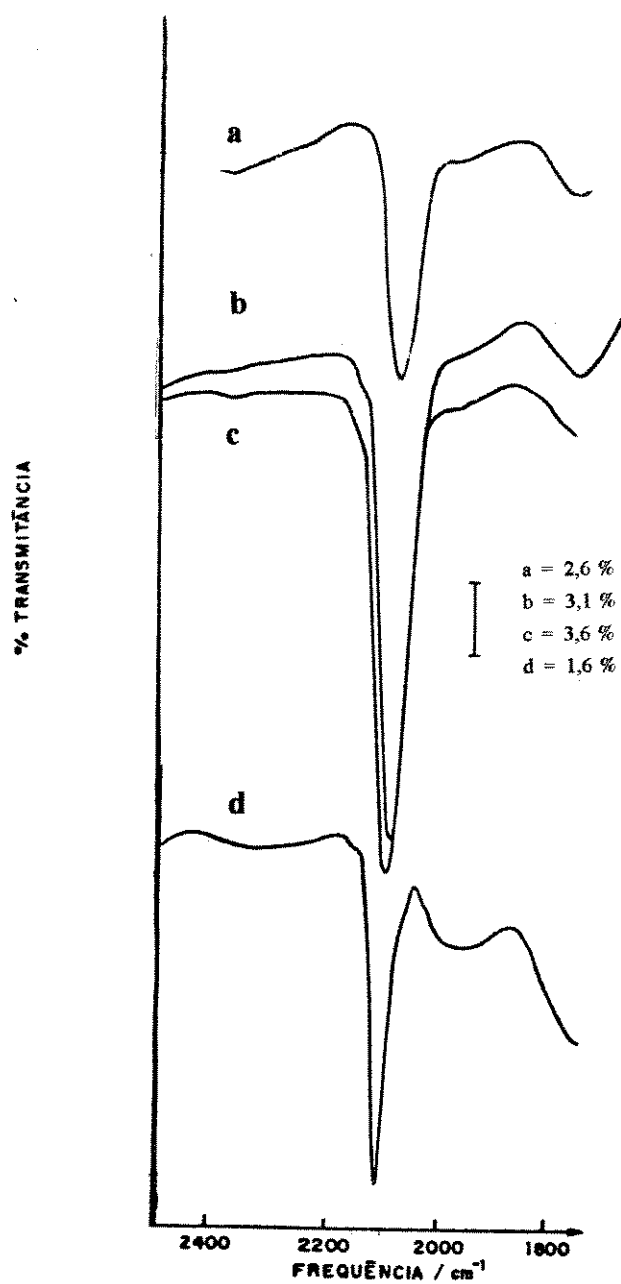


Figura 4 - Espectros na região do infravermelho, mostrando a região de estiramento da ligação CN (ν_{CN}):

- (a) $\equiv \text{SZrHCF}$ - amostra F (b) $\equiv \text{SZrHCF}$ - amostra H
 (c) $\equiv \text{SZrHCFCu}$ - amostras H e I
 (d) $\equiv \text{SZrHCFCu}$ - amostras A a G e $\equiv \text{SZrCuHCF}$ - amostra J

Tabela 2 : Frequências de estiramento da ligação CN (ν_{CN}) na região do infravermelho para hexacianoferratos (II) adsorvidos e não adsorvidos* pela $\equiv \text{SZrOH}$

Hexacianoferratos	$\nu_{\text{CN}}/(\text{cm}^{-1})$
* $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2040
* $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	2090
* $\text{K}_2\text{FeFe}(\text{CN})_6$	2075
* $\text{ZrFe}(\text{CN})_6$	2075
* $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	2060
$(\equiv \text{SZr}^+)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	2078 - 2082
$(\equiv \text{SZr}^+)\{\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}^{2-}$	2090 ^a - 2100 ^b

^aPara amostras com razão Cu/Fe < 0,3

^bPara amostras com razão Cu/Fe > 0,3

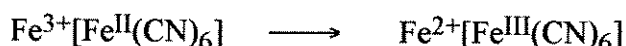
^cReferências 109, 125, 126

1.4.5 - Espectros eletrônicos:

Para o registro dos espectros, as amostras foram mantidas em suspensão com tetracloreto de carbono, pois este tem índice de refração (CCl_4 , $n_D^{20} = 1,4595$) próximo ao índice de refração da sílica (SiO_2 , $n_D^{20} = 1,45845$), minimizando desta forma, o efeito do espalhamento da luz [127].

A adsorção do HCF pela $\equiv\text{SZrOH}$ em meio ácido leva à formação de azul da Prússia (AP) na superfície com o tempo. Isto foi verificado através do registro dos espectros de absorção eletrônica para amostras de $\equiv\text{SZrHCF}$ em função do tempo, como mostrado na Figura 5.

A mudança de coloração da $\equiv\text{SZrHCF}$ (de marfim para a amostra recém-preparada, verde claro após 30 dias e azul depois de 60 dias da preparação) resultou numa banda intensa em ~ 730 nm, como mostrado na Figura 5, devida à oxidação de uma fração dos átomos de ferro e atribuída à transição de intervalência entre átomos de Fe^{II} octaedricamente coordenados a átomos de C dos ligantes CN e Fe^{3+} octaedricamente coordenados aos átomos de N, formando um retículo cúbico com o ligante CN em ponte entre Fe^{II} e Fe^{3+} [90, 91 103, 128-131]. A este ligante em ponte é que é atribuída a forte intensidade da transição:



Esta transição de intervalência devida à formação de AP foi observada ainda no espectro eletrônico para as amostras **H** e **I** da $\equiv\text{SZrHCFCu}$, como mostrado na Figura 6A, cuja razão $\text{Cu/Fe} = 0,22$ (Tabela 1). A permanência desta banda em ~ 740 nm é atribuída ao excesso de ferrocianeto nestas amostras. A banda observada em ~ 480 nm é atribuída à banda de transferência de carga de $\text{Fe} \longrightarrow \text{Cu}$ [91, 103, 129, 131, 132]. Para a $\equiv\text{SZrCuHCF}$, amostra **J**, observa-se apenas a banda em ~ 480 nm, como mostrado na Figura 6B.

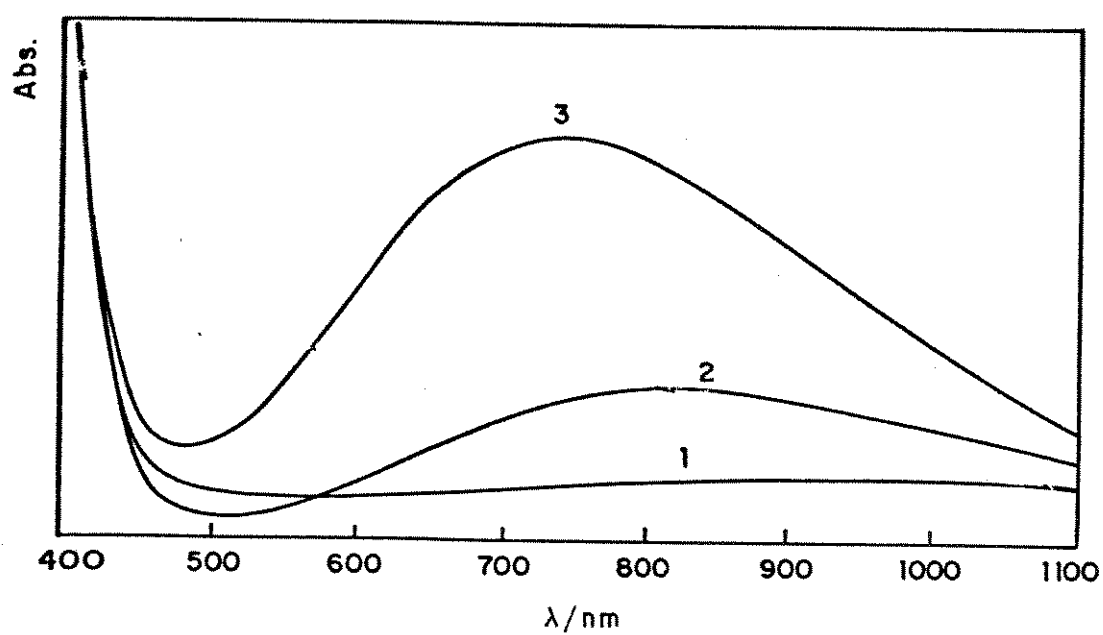


Figura 05 - Espectros de absorção eletrônica para a $\equiv\text{SZrHCF}$ preparada após 03 dias (1), após 30 dias (2) e após 60 dias (3).

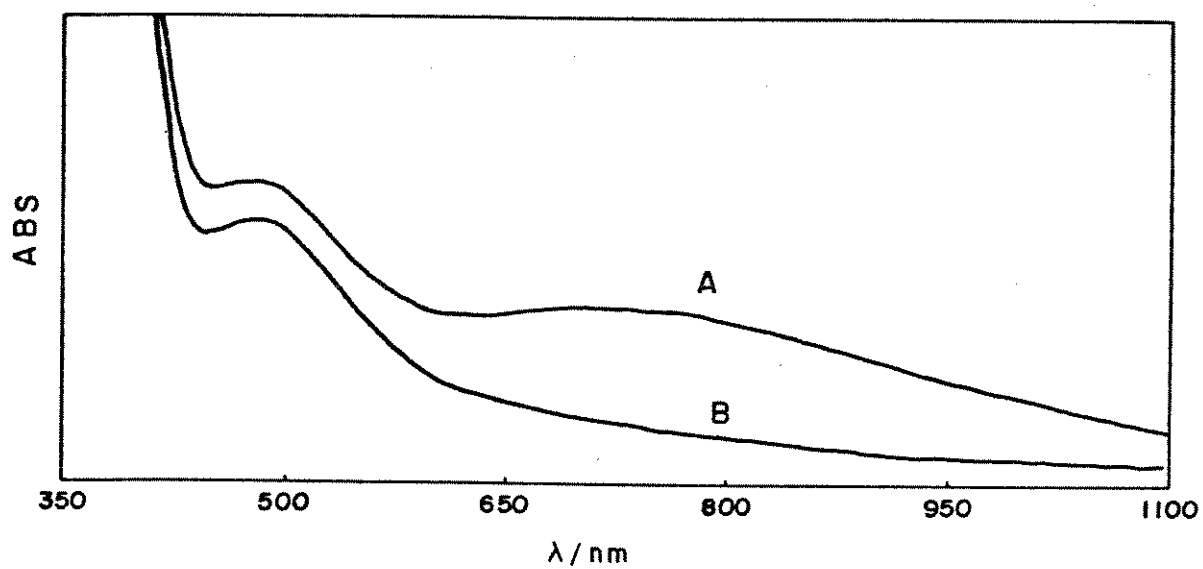


Figura 06 - Espectro de absorção eletrônica para a $\equiv\text{SZrHCFCu}$ (A) e para a $\equiv\text{SZrCuHCF}$ (B)

1.4.6 - Voltametria cíclica dos sistemas $\equiv\text{SZrOH}$, $\equiv\text{SZrHCF}$, $\equiv\text{SZrHCFCu}$ e $\equiv\text{SZrCuHCF}$:

No intervalo de potencial estudado (-0,2 a 1,1 V vs ECS), a $\equiv\text{SZrOH}$ não apresentou eletroatividade, pois não se verificou sinal de corrente, como mostrado na Figura 5 (linha cheia).

Para a $\equiv\text{SZrHCF}$ recém-preparada, obteve-se um VC com um par redox com potencial médio, $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$ igual a $0,23 \pm 0,02$ V vs ECS (Figura 7A), onde E_{pa} e E_{pc} são os potenciais de pico anódico e catódico, respectivamente. Este valor manteve-se praticamente inalterado nos diferentes eletrólitos utilizados (NaCl, LiCl, KCl, NH_4Cl , NaNO_3 , KNO_3 e NH_4NO_3) e é um pouco maior do que o apresentado pelo par redox $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ do HCF em solução ($\sim 0,20$ V vs ECS)[119, 133]. Este aumento pode ser atribuído às interações entre os HCF protonados com os sítios ácidos de Lewis e/ou Brönsted que foram criados, nos átomos de Zr(IV) enxertados, no pH de adsorção (pH $\sim 1,3$)[45]. Estas interações devem ter promovido uma redução na densidade eletrônica dos átomos de ferro, aumentando o $E_{1/2}$.

Para a amostra H da $\equiv\text{SZrHCF}$ envelhecida (coloração azul), obteve-se além do par redox com $E_{1/2}$ em 0,23 V vs ECS, outros dois pares, menos definidos, com $E_{1/2}$ em 0,70 e 0,87 V vs ECS após alguns dias de condicionamento do eletrodo no eletrólito, como mostrado na Figura 7B. Pode-se atribuir o aparecimento destes pares redox com $E_{1/2}$ mais positivos à formação de azul da Prússia (AP) na superfície, resultante da oxidação dos ânions complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ por oxigênio molecular no pH de adsorção (pH $\sim 1,3$)[128].

Das amostras de $\equiv\text{SZrHCFCu}$ preparadas pelo método I, verificamos que as amostras H e I, com maior quantidade de ferro adsorvido (Tabela 1), foi a que apresentou resposta corrente versus potencial, característica da formação do hexacianoferrato cúprico (com $E_{1/2}$ em 0,69 V vs ECS)[94], mais reversível do que das amostras com menor quantidade de ferro adsorvido, como mostrado na Figura 8. No entanto, observa-se nos VCs destas amostras, com menor quantidade de ferro adsorvido, uma descarga anódica em $\sim 1,0$ V vs ECS, atribuível à evolução de oxigênio[135].

Contudo, os VCs obtidos para as amostras H e I da $\equiv\text{SZrHCFCu}$, apresentaram ainda o par redox com $E_{1/2}$ em 0,23 V vs ECS, atribuído à formação de AP devido ao excesso de ferrocianeto na superfície[79]. Isso não aconteceu com a amostra J ($\equiv\text{SZrCuHCF}$), preparada pelo método II.

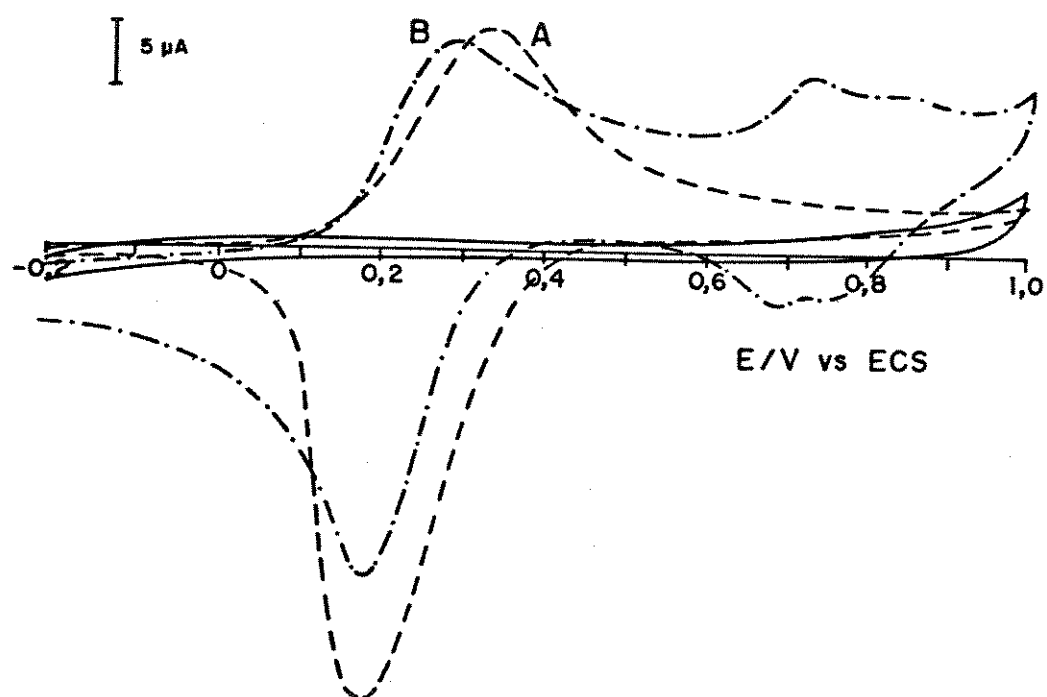


Figura 7 - Voltamogramas cíclicos para a $\equiv$ SZrOH (linha cheia), para a $\equiv$ SZrHCF recém-preparada (A) e envelhecida (B) em KNO_3 1 M (20 mV/s)

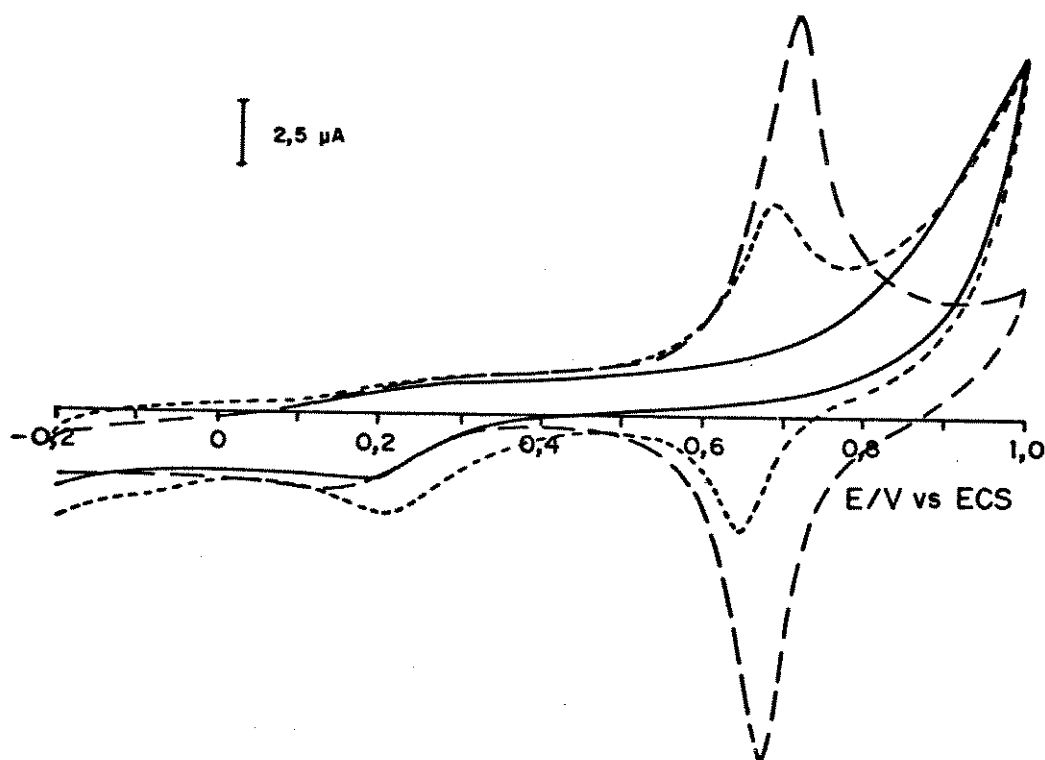


Figura 8 - Influência da quantidade de ferro adsorvido pela $\equiv\text{SZrOH}$ na resposta corrente versus potencial para amostras de $\equiv\text{SZrHCFCu}$ (Tabela 1) em KNO_3 1 M (20 mV/s). Amostras A, F e G (—), amostras B, C, D e E (----) e amostras H e I (- -).

1.4.6.1 - Influência do pH e concentração do eletrólito para a $\equiv\text{SZrHCF}$:

Embora os valores de $E_{1/2}$ obtidos para as amostras de $\equiv\text{ZrHCF}$ nos diferentes eletrólitos utilizados tenham sido semelhantes e mantiveram-se constantes em 0,23 V vs ECS na faixa de pH de 2,0 a 6,5, verificou-se, no entanto, que em $\text{pH} < 2$ o $E_{1/2}$ foi deslocado para valor mais positivo (Figura 9). Isto evidenciou que o HCF adsorvido apresentou comportamento semelhante ao observado em solução[136-139], onde a maior afinidade do HCF pelo proton é justificada pela maior constante de associação (k_a) e menor constante de velocidade de transferência de elétrons em relação aos íons dos metais alcalinos[138, 140, 141], como mostrado na Tabela 3.

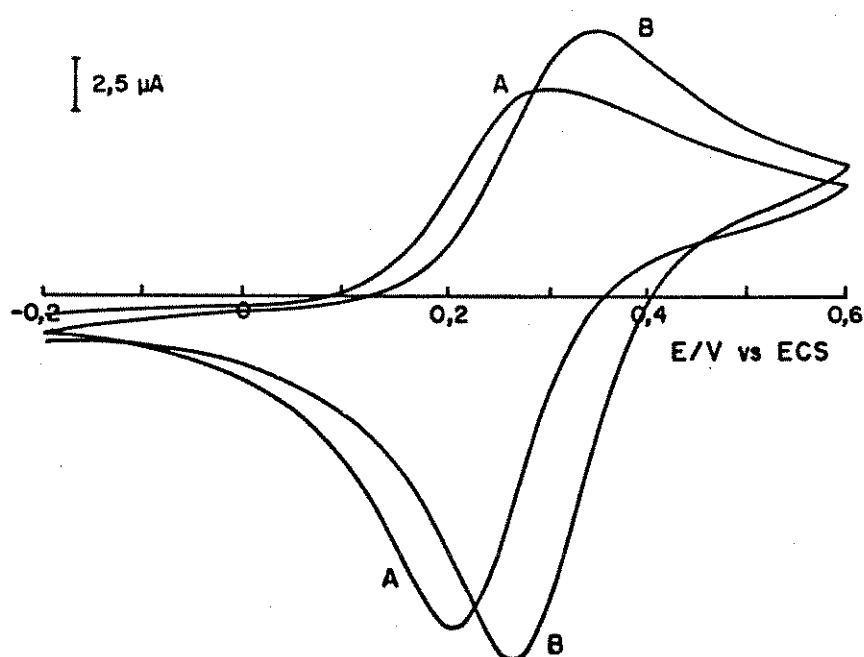


Figura 9 - Influência do pH no $E_{1/2}$ para a $\equiv\text{SZrHCF}$ em KCl 1 M (20 mV/s).

(A) $\text{pH} = 6,5$ ($E_{1/2} = 0,24$ V vs ECS)

(B) $\text{pH} = 1,5$ ($E_{1/2} = 0,31$ V vs ECS)

Tabela 3 : Constantes de associação (k_a) e de velocidade de transferência de elétrons (k_{vte}) entre prótons e íons de metais alcalinos com HCF

CÁTION	* pK_a	* $k_{vte} (\times 10^{-4})$
H ⁺	4,28	< 0,4
Li ⁺	1,78	< 3
Na ⁺	2,08	5,8
K ⁺	2,30	7,9
NH ₄ ⁺	-	8,4

* Referências 138, 140, 141

Desta forma, o transporte de carga durante o processo redox na interface sólido-solução, provavelmente deve ser feito pelo cátion do eletrólito, o qual deve mover-se para a superfície do eletrodo, conforme equação:



onde C^+ é o cátion do eletrólito.

Este mecanismo de transporte de carga no processo redox ficou evidenciado com a dependência do $E_{1/2}$ e da separação (ΔE_p) entre os potenciais de pico, E_{pa} e E_{pc} , em relação à concentração do eletrólito, como pode ser verificado pelas Tabelas 4 a 9, cujos dados de $E_{1/2}$ versus $\log[\text{C}^+]$ são graficados na Figura 10 para $\equiv \text{SZrHCF}$ em diferentes eletrólitos.

Essa dependência do processo redox com a concentração do eletrólito pode ser melhor entendida, observando-se a Figura 11, que mostra os VCs obtidos para $\equiv \text{SZrHCF}$ em KCl em diferentes concentrações, e cujos dados são mostrados na Tabela 6. Pode ser visto que, quando a concentração do eletrólito é muito baixa, o VC tem a forma de

um processo redox quase irreversível, com grande separação entre os potenciais de pico anódico e catódico. Mas, com o aumento da concentração de 0,05 para 1 M, o ΔE_p é diminuído e o $E_{1/2}$ é deslocado para valores mais positivos, conferindo a este processo redox um comportamento quase nernstiano[88, 137, 139, 141, 142], onde o fator nernstiano, obtido pela inclinação da reta que relaciona $E_{1/2}$ versus $\log[C^+]$, é de 43 mV para KCl, como mostrado na Figura 10. Nesta figura são mostradas ainda as retas obtidas com os outros eletrólitos, cujos fatores nernstianos foram de 45 mV par LiCl, 48 mV para NaCl, 54 mV para NH_4Cl , 48 mV para KNO_3 e 55 mV para NH_4NO_3 .

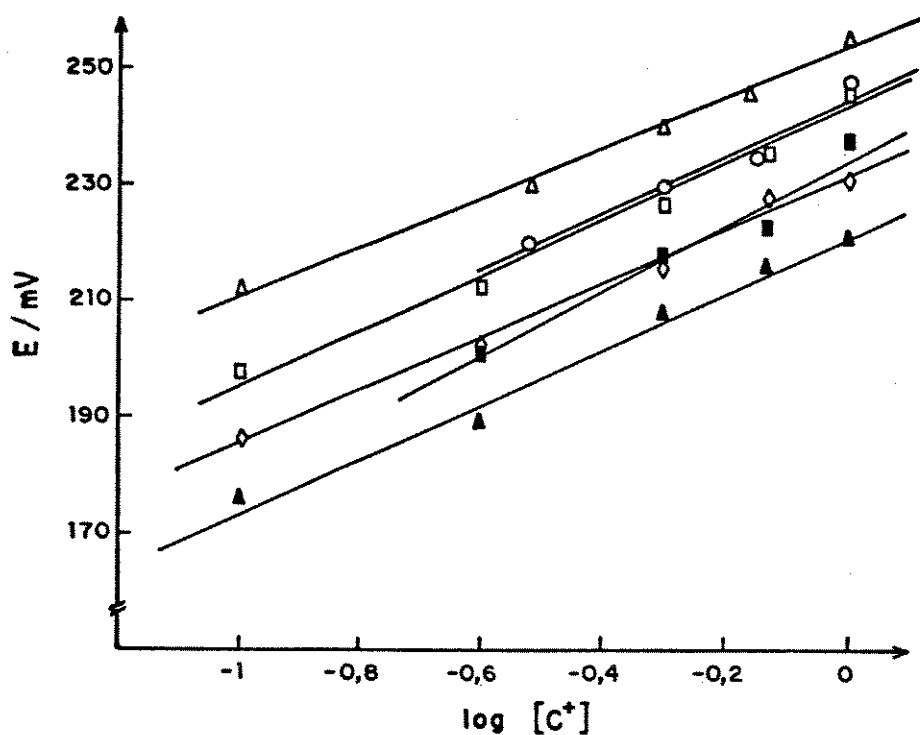


Figura 10 - Gráfico de $E_{1/2}$ versus $\log [C^+]$ para $a \equiv \text{SZrHCF}$:

(◇) LiCl (○) NaCl (Δ) KCl (□) NH_4Cl
 (■) NH_4NO_3 (▲) KNO_3

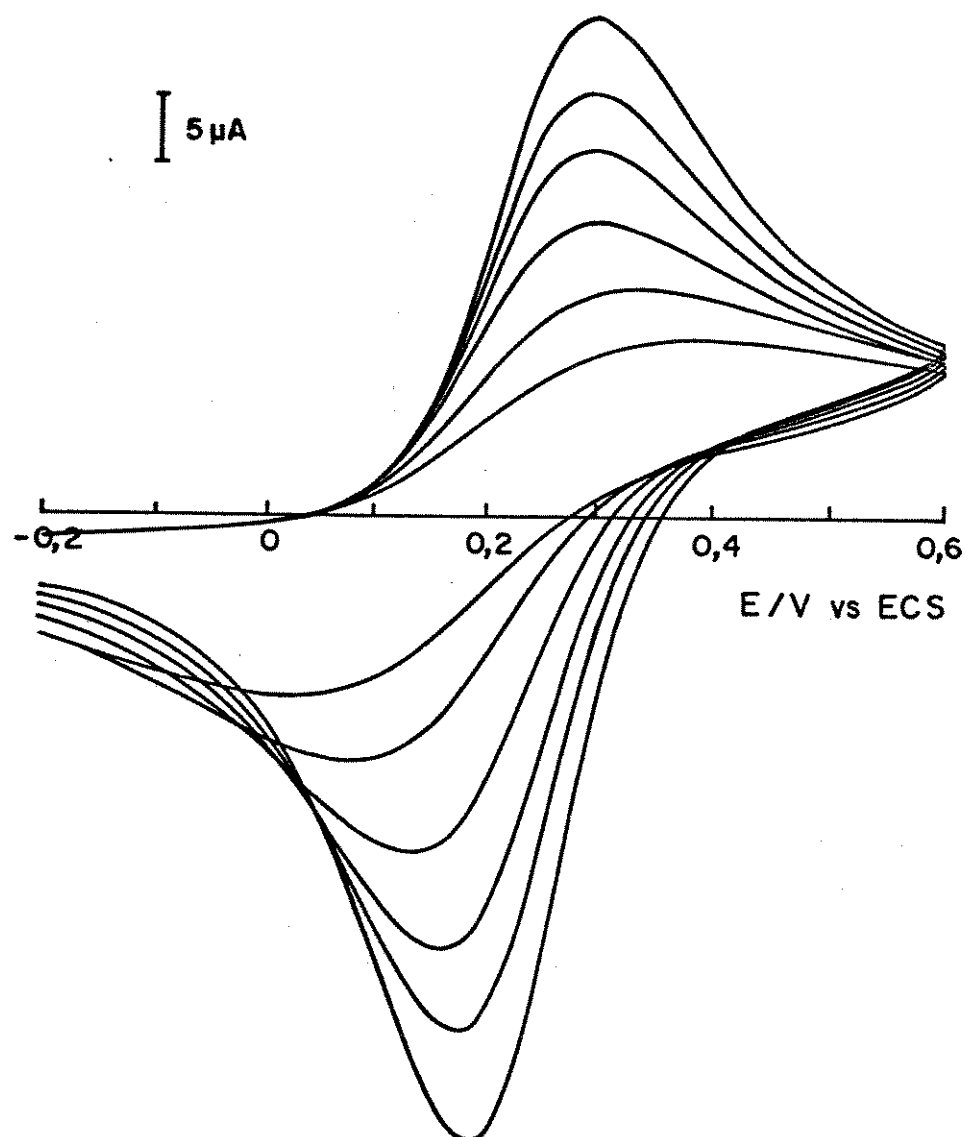


Figura 11 - Voltamogramas cíclicos para a = SZrHCF em diferentes concentrações de KCl (20 mV/s) (Tabela 6)

Tabela 4 : Parâmetros eletroquímicos para a $\equiv$ SZrHCF em relação à concentração do eletrólito LiCl (20 mv/s , 5 μ A/cm)

[LiCl] (mol.dm ⁻³)	I _{pa} (μ A)	I _{pc} (μ A)	$\frac{I_{pa}}{I_{pc}}$	E _{pa} (mV)	E _{pc} (mV)	Δ E _p (mV)	E _{1/2} (V)
0,10	16,0	17,8	0,90	313	20	293	0,17
0,25	21,3	25,6	0,83	273	93	180	0,18
0,50	30,3	36,2	0,83	258	135	122	0,20
0,75	38,0	44,8	0,85	258	158	100	0,21
1,0	49,5	52,0	0,95	250	170	80	0,21

Tabela 5 : Parâmetros eletroquímicos para a $\equiv$ SZrHCF em relação à concentração do eletrólito NaCl (20 mv/s , 10 μ A/cm)

[NaCl] (mol.dm ⁻³)	I _{pa} (μ A)	I _{pc} (μ A)	$\frac{I_{pa}}{I_{pc}}$	E _{pa} (mV)	E _{pc} (mV)	Δ E _p (mV)	E _{1/2} (V)
0,10	23,0	21,8	1,10	458	-38	496	0,21
0,30	21,8	25,5	0,85	295	115	180	0,21
0,50	17,5	22,0	0,80	273	163	110	0,22
0,70	16,0	18,8	0,85	270	180	90	0,23
1,0	12,5	14,0	0,89	263	213	50	0,24

Tabela 6 : Parâmetros eletroquímicos para a $\equiv$ SZrHCF em relação à concentração do eletrólito KCl (20 mv/s , 5 μ A/cm)

[KCl] (mol.dm ⁻³)	I _{pa} (μ A)	I _{pc} (μ A)	$\frac{I_{pa}}{I_{pc}}$	E _{pa} (mV)	E _{pc} (mV)	ΔE_p (mV)	E _{1/2} (V)
0,05	12,0	12,0	1,0	313	65	248	0,19
0,10	19,0	19,3	0,98	290	98	192	0,19
0,30	25,5	29,0	0,88	285	135	150	0,21
0,50	32,3	37,5	0,86	283	158	125	0,22
0,70	37,3	45,3	0,82	283	170	113	0,23
1,0	44,0	55,0	0,80	288	183	105	0,24

Tabela 7 : Parâmetros eletroquímicos para a $\equiv$ SZrHCF em relação à concentração do eletrólito NH₄Cl (20 mv/s , 5 μ A/cm)

[NH ₄ Cl] (mol.dm ⁻³)	I _{pa} (μ A)	I _{pc} (μ A)	$\frac{I_{pa}}{I_{pc}}$	E _{pa} (mV)	E _{pc} (mV)	ΔE_p (mV)	E _{1/2} (V)
0,10	29,0	31,8	0,79	310	65	245	0,19
0,25	34,0	44,8	0,76	278	128	150	0,20
0,50	43,8	51,5	0,85	267	167	100	0,22
0,75	47,5	57,5	0,83	268	185	83	0,23
1,0	49,8	60,8	0,82	270	203	68	0,24

Tabela 8 : Parâmetros eletroquímicos para a $\equiv \text{SZrHCF}$ em relação à concentração do eletrólito KNO_3 (20 mv/s , 5 $\mu\text{A}/\text{cm}$)

[KNO_3] ($\text{mol}.\text{dm}^{-3}$)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	$\frac{I_{pa}}{I_{pc}}$	E_{pa} (mV)	E_{pc} (mV)	ΔE_p (mV)	$E_{1/2}$ (V)
0,10	8,9	8,9	1,0	300	53	247	0,18
0,25	12,1	13,6	0,89	273	105	168	0,19
0,50	17,5	21,3	0,82	268	148	120	0,21
0,75	21,5	27,0	0,80	273	160	113	0,22
1,0	24,3	31,5	0,78	273	170	103	0,22

Tabela 9 : Parâmetros eletroquímicos para a $\equiv \text{SZrHCF}$ em relação à concentração do eletrólito NH_4NO_3 (20 mv/s , 5 $\mu\text{A}/\text{cm}$)

[NH_4NO_3] ($\text{mol}.\text{dm}^{-3}$)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	$\frac{I_{pa}}{I_{pc}}$	E_{pa} (mV)	E_{pc} (mV)	ΔE_p (mV)	$E_{1/2}$ (V)
0,10	6,3	8,9	0,70	338	63	275	0,20
0,25	11,0	15,0	0,73	275	128	148	0,20
0,50	16,5	22,8	0,73	273	163	110	0,22
0,75	20,0	27,0	0,74	278	183	95	0,23
1,0	22,5	30,8	0,73	280	195	85	0,24

1.4.6.2 - Influência do cátion e concentração do eletrólito para os sistemas $\equiv\text{SZrHCFCu}$ e $\equiv\text{SZrCuHCF}$:

Tanto para a $\equiv\text{SZrHCFCu}$ como para a $\equiv\text{SZrCuHCF}$, o efeito do cátion do eletrólito foi pronunciado. Pela forma dos VCs, mostrados nas Figuras 12 e 13, verificou-se que cátions como K^+ e NH_4^+ , que possuem raio iônico hidratado de 2,4 Å, foram reversivelmente trocados na interface sólido-solução, enquanto que os cátions Na^+ e Li^+ não. Atribuiu-se esta inibição no processo de transferência de carga para os íons Na^+ e Li^+ , causando bloqueio nos processos de oxidação e redução, ao fato de seus raios iônicos hidratados (3,6 e 4,2 Å respectivamente) serem incompatíveis com as dimensões apresentadas pelas cavidades da estrutura cúbica do hexacianoferrato cúprico formado na superfície (onde o diâmetro das cavidades é estimado em 3,2 Å)[92-96, 111, 112].

A reversibilidade de troca de íons K^+ e NH_4^+ da solução aquosa tanto com a $\equiv\text{SZrHCFCu}$ como com a $\equiv\text{SZrCuHCF}$ foi verificada através da dependência nernstiana apresentada pelos potenciais de pico com a concentração do eletrólito[13, 77, 137, 141], como mostrado na Figura 14 (cujos dados foram tirados das Tabelas 10, 11 e 12) onde o fator nernstiano, obtido pela inclinação das retas, é de 50 mV para K^+ em relação à $\equiv\text{SZrHCFCu}$ e, para K^+ e NH_4^+ em relação à $\equiv\text{SZrCuHCF}$, é de 50 e 53 mV, respectivamente.

Essa reversibilidade de troca tem sido expressada pela seguinte equação[92]:



No entanto, verificou-se que a resposta corrente versus potencial em soluções de K^+ e NH_4^+ (cátions com raios iônicos hidratados semelhantes, 2,4 Å) com mesma concentração é obtida em diferentes $E_{1/2}$. Os valores de $E_{1/2}$ obtidos para os sistemas $\equiv\text{SZrHCFCu}$ e $\equiv\text{SZrCuHCF}$ na presença de K^+ 1 M foram de 0,69 V vs ECS e na presença de NH_4^+ 1 M, foram de 0,75 e 0,74 V vs ECS respectivamente. Isso mostra que o $E_{1/2}$ do processo redox depende não só do tamanho do cátion do eletrólito e da concentração, mas também da afinidade do cátion pela espécie eletroativa.

Esta afinidade é melhor entendida com o mecanismo proposto por Kubota e Gushikem [88] para o equilíbrio entre o cátion do eletrólito com a espécie eletroativa no eletrodo de trabalho. Esse mecanismo consiste em analisar separadamente o fluxo de cátions e elétrons no processo redox. Assim, se submetemos o eletrodo de trabalho a uma varredura em direção a potenciais negativos, teremos concomitantemente a redução da espécie eletroativa e a incorporação do cátion do eletrólito. Mas se separarmos estes dois equilíbrios, teremos:

- Para representar a difusão de cátions, o equilíbrio:



o qual pode ser representado de forma simplificada como:



cujas constante de equilíbrio K, pode ser expressa como:

$$K = \frac{[\text{CuHCFred}][\text{C}^+]}{[\text{CCuHCFred}]} \quad (5)$$

onde **red** se refere a reduzido.

Neste equilíbrio, se aumentarmos a concentração do eletrólito, teremos uma diminuição na concentração da espécie [CuHCFred]. Esta diminuição ocorrerá em maior ou menor extensão dependendo da afinidade do cátion (C^+) do eletrólito utilizado pela espécie eletroativa [85, 94, 136-138, 140, 141]. Mas, isso acontece simultaneamente com a transferência de elétrons, cujo equilíbrio é representado como:



o qual pode ser representado de forma simplificada como:



onde **ox**, se refere à oxidado.

A equação de Nernst para este processo redox é expressa como:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{CuHCFox}]}{[\text{CuHCFred}]} \quad (7)$$

Combinando as equações (7) e (5), tem-se:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{CuHCFox}][\text{C}^+]}{[\text{CCuHCFred}].K} \quad (8)$$

Considerando que no potencial médio ($E_{1/2}$), as concentrações das espécies reduzidas e oxidadas são iguais, a equação (8) pode ser escrita como:

$$E_{1/2} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{C}^+]}{K}$$

Portanto, para um processo redox de um elétron, à temperatura ambiente, em eletrólitos diferentes (mas, com mesma concentração) o $E_{1/2}$ dependerá do grau de afinidade (K) do cátion (C^+) do eletrólito pela espécie eletroativa e a equação (8) ficará, para $[\text{C}^+] = 1 \text{ M}$:

$$E_{1/2} = E^\circ + 0,059 \log [\text{C}^+] - 0,059 \log K$$

$$E_{1/2} = E^\circ - 0,059 \log K$$

Com isso pode-se atribuir o maior $E_{1/2}$ registrado para as espécies $\equiv \text{SZrHCFCu}$ e $\equiv \text{SZrCuHCF}$ em NH_4^+ à menor constante de associação ou maior afinidade deste íon pelas espécies eletroativas.

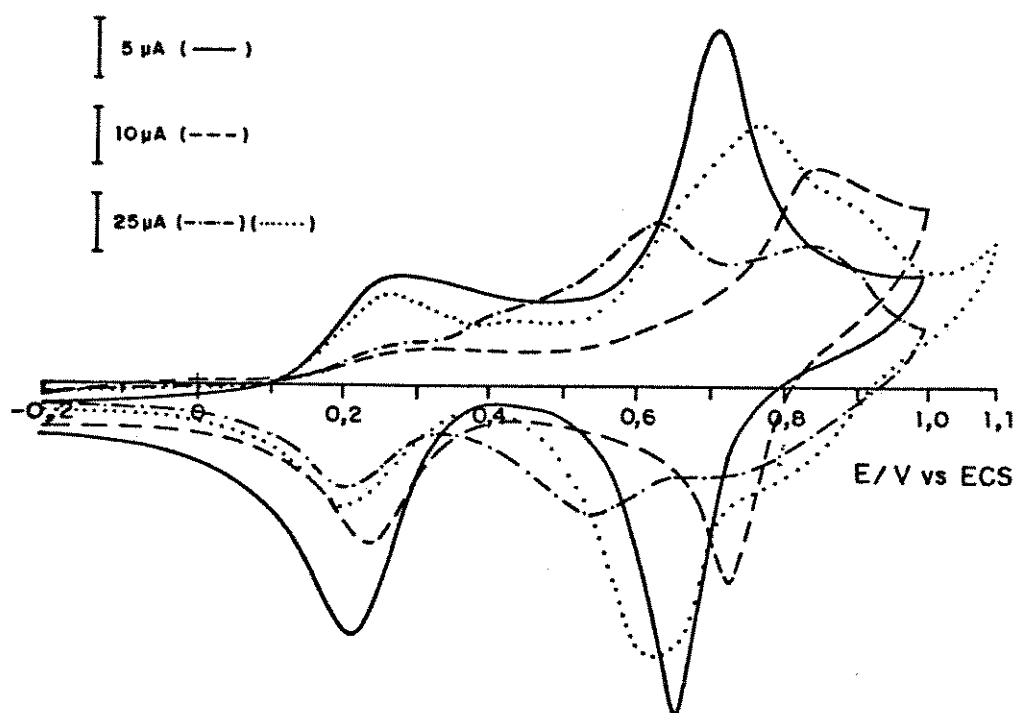


Figura 12 - Influência do cátion do eletrólito na resposta corrente potencial para a $\equiv\text{SZrHCFCu}$ em LiCl (.....), NaCl (- · -), KCl (—) e NH_4Cl (— —)

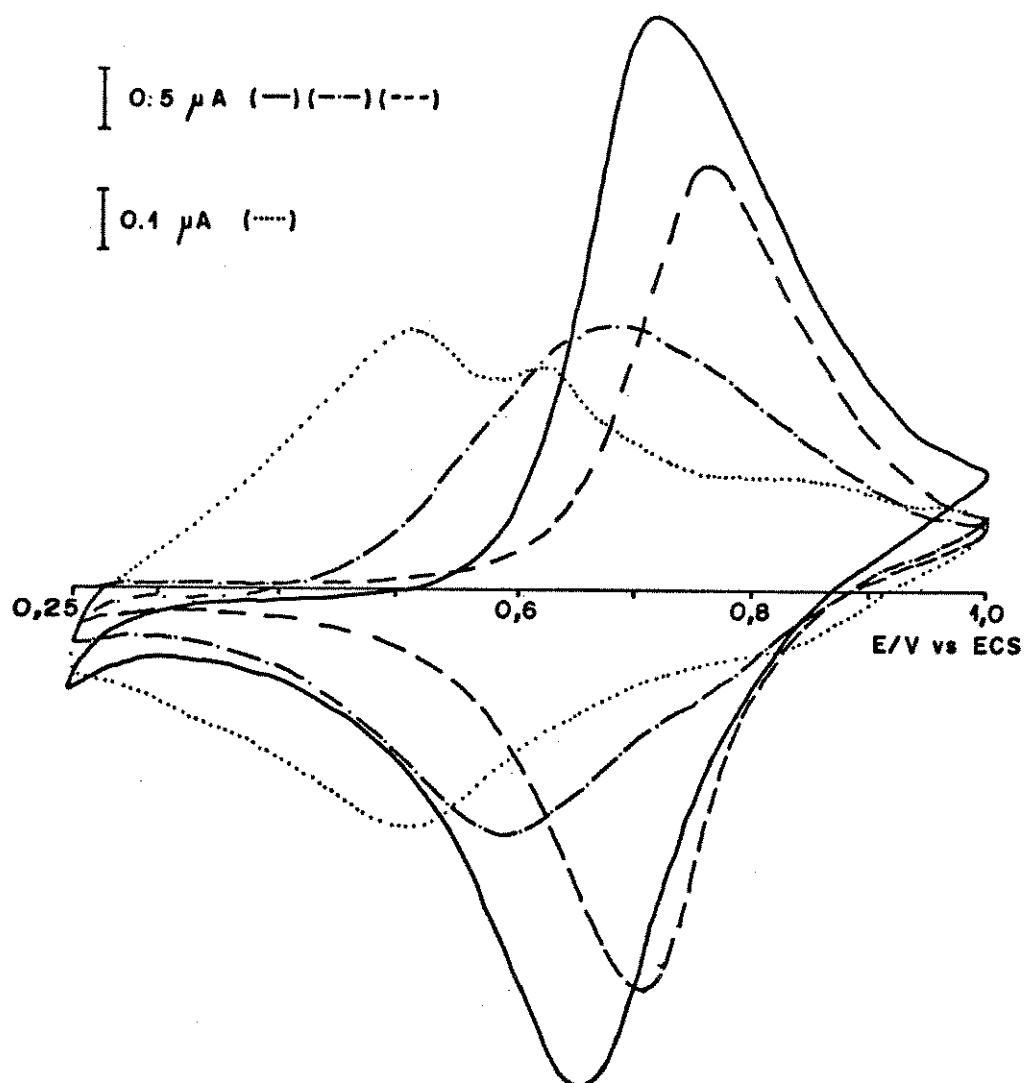


Figura 13 - Influência do cátion do eletrólito na resposta corrente potencial para a $\equiv\text{SZrCuHCF}$ em LiCl (.....), NaCl (- · -), KCl (—) e NH_4Cl (— —)

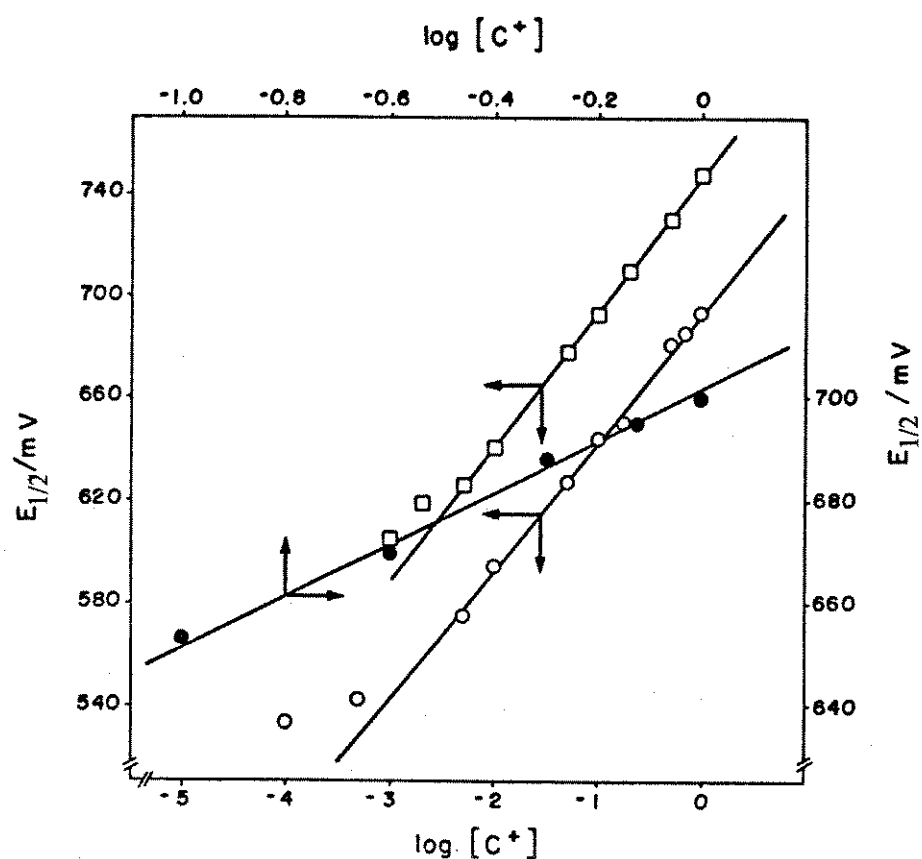


Figura 14 - Gráfico de $E_{1/2}$ versus $\log [C^+]$ para $a \equiv \text{SZrHCFCu}$ em KNO_3 (•), e para $a \equiv \text{SZrCuHCF}$ em KCl (o) e NH_4Cl (□). (Os dados de $E_{1/2}$ e $[C^+]$ foram tirados das tabelas 10, 11 e 12 respectivamente)

O efeito da diferente afinidade entre os íons K^+ e NH_4^+ pela espécie eletroativa $\equiv SZrCuHCF$ é mostrado nas figuras 15A e 15B. A maior afinidade é verificada pelo deslocamento do $E_{1/2}$ para valores mais positivos, à medida que é aumentada a concentração de NH_4^+ em relação à concentração de K^+ , para uma concentração total de eletrólito de 1 M. Efeito semelhante foi observado por Siperko e Kuwana trabalhando com filmes de hexacianoferrato cúprico depositados em carbono vítreo[94].

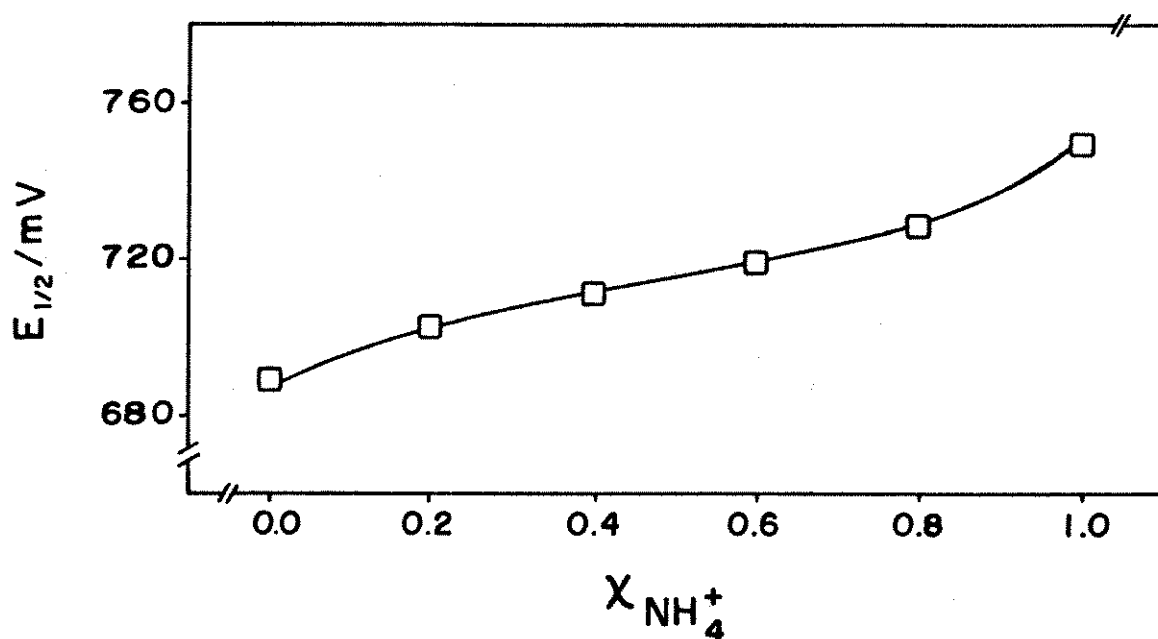


Figura 15A - Gráfico mostrando a variação do $E_{1/2}$ para a $\equiv SZrCuHCF$ em relação à fração molar do cátion do eletrólito

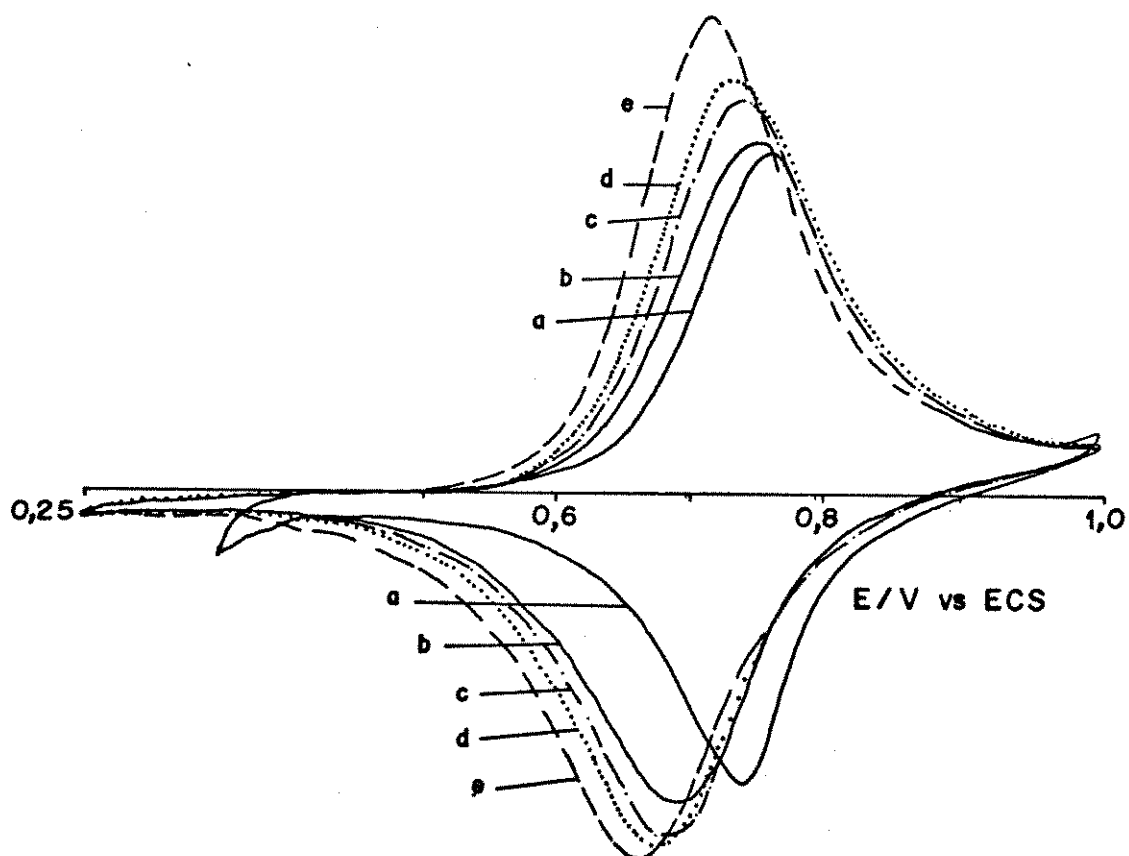


Figura 15B - Voltamogramas cíclicos para $a \equiv \text{SZrCuHCF}$ em eletrólito contendo quantidades variáveis de íons NH_4^+ e K^+ (5 mV/s)

- | | |
|--|--|
| (a) $[\text{NH}_4^+]/[\text{K}^+] = 1,0/0$ | (b) $[\text{NH}_4^+]/[\text{K}^+] = 0,8/0,2$ |
| (c) $[\text{NH}_4^+]/[\text{K}^+] = 0,6/0,4$ | (d) $[\text{NH}_4^+]/[\text{K}^+] = 0,4/0,6$ |
| (e) $[\text{NH}_4^+]/[\text{K}^+] = 0/1,0$ | |

Tabela 10 : Parâmetros eletroquímicos para a $\equiv$ SZrHCFCu em relação à concentração do eletrólito KNO₃ (20 mV/s , 5 μ A/cm)

[KNO ₃] (mol.dm ⁻³)	I _{pa} (μ A)	I _{pc} (μ A)	$\frac{I_{pa}}{I_{pc}}$	E _{pa} (mV)	E _{pc} (mV)	ΔE_p (mV)	E _{1/2} (V)
0,10	34,3	31,3	1,10	704	602	102	0,65
0,25	39,8	35,0	1,14	708	633	75	0,67
0,50	41,4	35,3	1,18	714	662	52	0,69
0,75	41,3	33,5	1,23	720	670	50	0,70
1,0	40,0	31,8	1,23	725	675	50	0,70

Tabela 11 : Parâmetros eletroquímicos para a $\equiv$ SZrCuHCF em relação à concentração do eletrólito KCl (5 mV/s , 0,5 , *0,25 e **0,10 μ A/cm)

[KCl] (mol.dm ⁻³)	I _{pa} (μ A)	I _{pc} (μ A)	$\frac{I_{pa}}{I_{pc}}$	E _{pa} (mV)	E _{pc} (mV)	ΔE_p (mV)	E _{1/2} (V)
1 x 10 ⁻⁴	2,32	1,80	1,28	608	458	150	0,53
5 x 10 ⁻⁴	2,28	2,03	1,12	595	488	107	0,54
5 x 10 ⁻³	2,75	2,40	1,15	600	551	49	0,58
1 x 10 ⁻²	2,85	2,48	1,15	610	578	32	0,59
5 x 10 ⁻²	3,05	2,66	1,15	635	620	15	0,63
0,10	3,15	2,76	1,12	650	638	12	0,64
0,20*	1,96	1,50	1,31	655	645	10	0,65
0,50*	1,25	1,16	1,25	703	660	42	0,68
0,70**	0,72	0,53	1,35	698	673	25	0,69
1,0**	2,70	2,05	1,32	720	668	52	0,69

Tabela 12 : Parâmetros eletroquímicos para a $\equiv \text{SZrCuHCF}$ em relação à
concentração do eletrólito NH_4Cl (5 mv/s , 0,25 e *0,10 $\mu\text{A}/\text{cm}$)

$[\text{NH}_4\text{Cl}]$ (mol.dm ⁻³)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	$\frac{I_{pa}}{I_{pc}}$	E_{pa} (mV)	E_{pc} (mV)	ΔE_p (mV)	$E_{1/2}$ (V)
1×10^{-3}	0,95	0,73	1,30	635	575	60	0,61
2×10^{-3}	0,88	0,69	1,28	640	598	42	0,62
5×10^{-3}	0,86	0,64	1,34	643	610	33	0,63
1×10^{-2}	0,85	0,73	1,16	655	628	28	0,64
5×10^{-2}	1,03	0,84	1,23	685	670	15	0,68
0,10	1,10	0,85	1,28	700	685	15	0,69
0,20*	0,32	0,24	1,33	720	700	20	0,71
0,50*	0,35	0,25	1,40	740	720	20	0,73
1,0	1,16	0,86	1,35	758	738	20	0,75

1.4.6.3 - Efeito do ânion do eletrólito para a $\equiv\text{SZrHCFCu}$:

Para as amostras **H** e **I** da $\equiv\text{SZrHCFCu}$, foi observado ainda o efeito do ânion do eletrólito. Como já discutido, esta amostra contém excesso de ferrocianeto na superfície, o que levou à formação de azul da Prússia (AP). Este foi identificado nos espectros eletrônicos e nos VCs desta amostra (**H**) registrados em KNO_3 1 M, onde foram observados os pares redox com $E_{1/2}$ em $\sim 0,70$ V vs ECS, atribuído à formação do hexacianoferrato cúprico, e em $\sim 0,23$ V vs ECS atribuído à forma reduzida do AP (ferrocianeto ferroso - branco da Prússia). Quando foi utilizado KCl 1 M como eletrólito, o VC apresentou, além dos pares redox observados em KNO_3 1 M, o par redox com $E_{1/2}$ em $\sim 0,89$ V vs ECS, como mostrado na Figura 16, atribuído à forma parcialmente oxidada do AP (ferricianeto férrico - verde de Berlin)[73]. Este VC é semelhante ao obtido por Siperko e Kuwana para eletrodos tipo sanduíche, preparados pela deposição de filmes de AP em eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato cúprico[79].

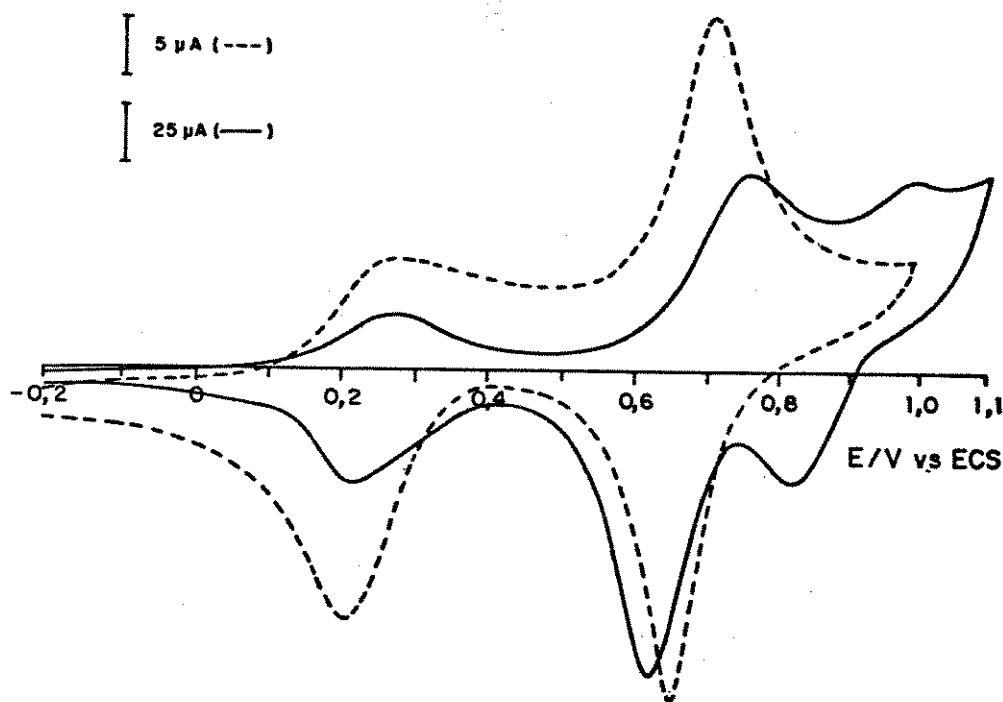
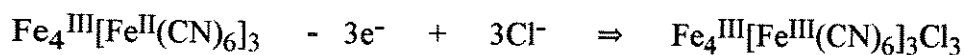


Figura 16 - Voltamogramas cíclicos para a $\equiv\text{SZrHCFCu}$ em KNO_3 1 M (linha tracejada) e em KCl 1 M (linha cheia) (20 mV/s)

Itaya e colab.[73, 129] sugerem que, na reação de oxidação do AP, há participação do ânion para manter eletroneutralidade, se a fórmula do AP for a insolúvel[97, 143], $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$, com a reação de oxidação sendo representada como:



Ludi e colab.[101] sugerem que os íons Cl^- se coordenam aos íons férricos (Fe^{3+}) devido às vacâncias de ferrocianeto na estrutura do AP formado.

Feldman e Melroy[98] utilizaram eletrodo oscilante de cristal de quartzo, recoberto com filme de AP, para estudar as variações de massa que acompanham a entrada e saída de íons do eletrólito no retículo de AP nos processos de redução e oxidação, respectivamente. Para isso utilizaram soluções de eletrólitos contendo sais de NO_3^- de K^+ , Rb^+ e Cs^+ e sais de CH_3COO^- de Rb^+ , em diferentes valores de pH, e verificaram que a saída de cátions e prótons do filme é o principal mecanismo de compensação de carga durante a oxidação do AP. Não encontraram nenhuma evidência para inclusão do ânion durante a oxidação em sais de NO_3^- ou CH_3COO^- . Entretanto, eles não puderam afirmar se este comportamento é geral para todos os ânions ou se é devido ao tamanho dos ânions NO_3^- e CH_3COO^- , pois não trabalharam na presença de outros ânions, como haletos, por exemplo.

Contudo, para $\equiv\text{SZrHCF}$ envelhecida (de coloração azul devido à formação de AP), não se observou nenhuma diferença na forma dos VCs obtidos em soluções do eletrólito a partir de sais de Cl^- ou de NO_3^- , como mostrado na Figura 7B. Isto sugere que o AP formado na $\equiv\text{SZrHCF}$ tem características estruturais diferentes daquele formado na $\equiv\text{SZrHCFCu}$, pois neste caso o par redox correspondente à forma parcialmente oxidada do AP, com $E_{1/2}$ em $\sim 0,89$ V vs ECS, só foi observado na presença de Cl^- .

1.4.7 - Voltametria em diferentes velocidades de varredura:

Os eletrodos de trabalho preparados com as amostras de $\equiv\text{SZrHCF}$, $\equiv\text{SZrHCFCu}$ e $\equiv\text{SZrCuHCF}$ foram submetidos a repetidos ciclos voltamétricos em diferentes velocidades de varredura, como mostrado nas Figuras 17 e 18.

Observa-se, com o aumento da velocidade de varredura (v), o deslocamento do pico anódico para potenciais mais positivos e do pico catódico para potenciais mais negativos.

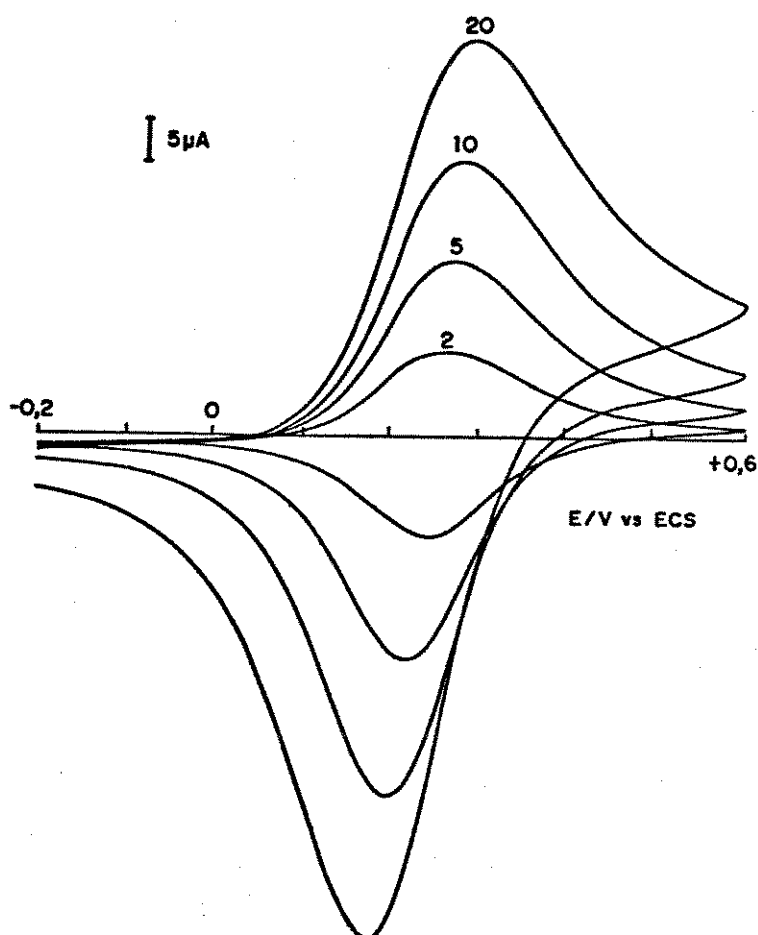


Figura 17 - Voltamogramas cíclicos para a $\equiv\text{SZrHCF}$ em diferentes velocidades de varredura em KCl 1 M

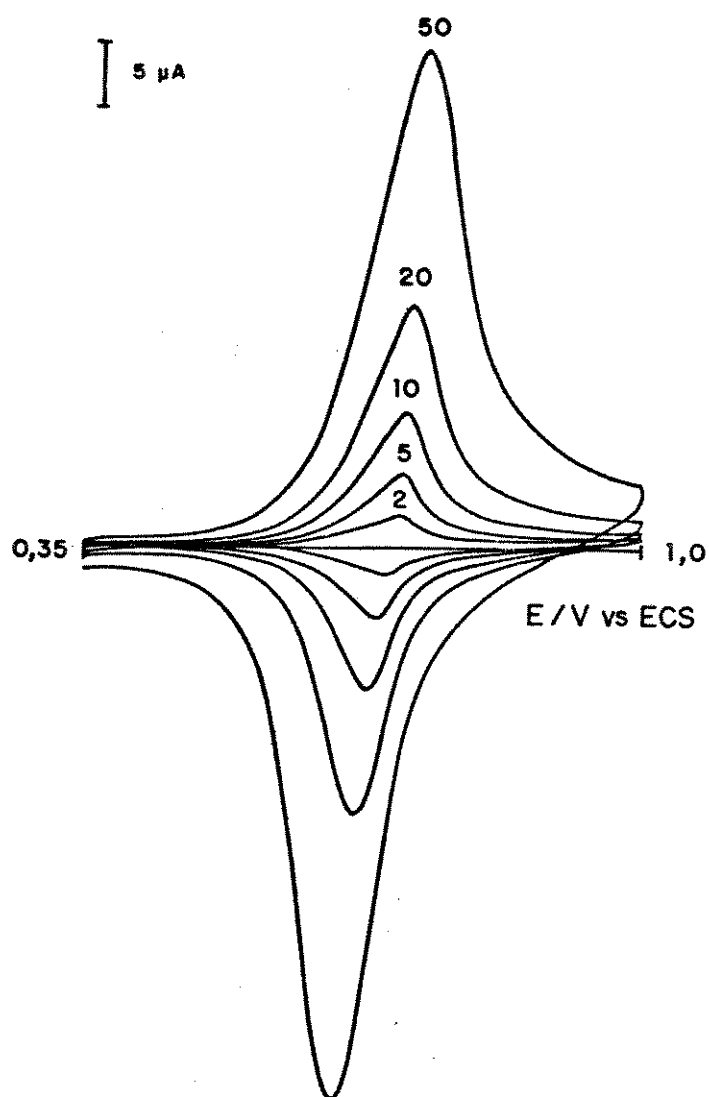


Figura 18 - Voltamogramas cíclicos para a $\equiv \text{SZrHCFCu}$ em diferentes velocidades de varredura em KNO_3 1 M

Estes deslocamentos dos picos dão uma idéia qualitativa da resistência devida à queda ôhmica, ou seja, da resistência à passagem de corrente elétrica, que pode ser originária da baixa condutividade da solução do eletrólito ou da matriz onde está adsorvida a espécie eletroativa,

da corrente capacitiva, uma vez que a corrente de pico é composta de duas componentes (capacitiva e farádica) e do óleo mineral nujol (utilizado para dar liga entre grafite e amostra, formando a pasta), que apresenta, entre os líquidos utilizados para obter pastas, a menor constante de velocidade de transferência de elétrons[87, 144]. Estes fatores podem mascarar o comportamento reversível do sistema, os quais foram mais acentuados para a $\equiv \text{SZrHCF}$, como pode ser verificado nas Tabelas 13 a 18, que os valores de ΔE_p (separação entre os potenciais de pico anódico e catódico) são maiores em relação aos dos sistemas $\equiv \text{SZrHCFCu}$ e $\equiv \text{SZrCuHCF}$, apresentando, portanto, comportamento menos reversível.

Na técnica de voltametria cíclica, como descrito no item I.1.3, quando a cinética da reação é limitada pela difusão das espécies do interior da solução até a superfície do eletrodo, o modo de transporte é chamado de difusão semi-infinita, de modo que I_p versus $\nu^{-1/2}$ é uma constante e é expresso pela equação[117, 119]:

$$I_p = (2,69 \times 10^5) \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot \nu^{1/2} \quad (2)$$

Porém, quando o transporte de matéria é considerado desprezível, este é caracterizado por uma reação superficial com difusão apenas na superfície do eletrodo e o modo de transporte é chamado de difusão em camada fina, de modo que I_p versus ν é uma constante e é expresso pela equação:

$$I_p = (nF)^2 \cdot C \cdot l \cdot A \cdot (4RT)^{-1} \cdot \nu \quad (3)$$

As equações (1) e (2) podem representar genericamente o comportamento cinético do eletrodo através da equação (3):

$$I_p = k \cdot \nu^x \quad (3a)$$

onde k é uma constante de proporcionalidade e o expoente x é uma medida do processo que ocorre no eletrodo.

A forma logarítmica da equação (3) fornece uma reta, cuja inclinação é o expoente x (equação 3b):

$$\log I_p = \log k + x \log v \quad (3b)$$

Um gráfico de $\log I_p$ versus $\log v$ produzirá uma reta com inclinação igual a 1,0 para a região onde a corrente de pico é diretamente linear com a velocidade de varredura (para o caso de difusão em camada fina - cinética depende da transferência de elétrons). Uma inclinação de 0,5 ocorre onde a corrente de pico é linear com a raiz quadrada da velocidade de varredura (para o caso de difusão semi-infinita - cinética depende da difusão das espécies).

Este tratamento tem sido aplicado à filmes de hexacianoferratos de cobre e de cobalto depositados em carbono vítreo[77, 94, 145], cujos resultados tem mostrado que para baixas velocidades de varredura o transporte de cátions do eletrólito no filme, assim como a cinética de troca de cátions do eletrólito entre o filme e a solução ocorre de acordo com o processo de difusão em camada fina. Para altas velocidades de varredura, as curvas corrente versus potencial são controladas pelo transporte difusivo dos cátions do eletrólito, isto é, a corrente de pico mostra dependência linear com a raiz quadrada da velocidade de varredura[117, 119, 120].

Comportamento semelhante foi observado para os nossos sistemas. Entretanto, para a $\equiv \text{SZrHCF}$, a dependência linear da corrente de pico, I_p , diretamente com a velocidade de varredura, v , ocorreu no máximo até 10 mV/s, enquanto que para a $\equiv \text{SZrHCFCu}$ a linearidade foi observada até 50 mV/s e para a $\equiv \text{SZrCuHCF}$ até 100 mV/s, como mostrado na Figura 19, cujos dados foram tirados das Tabelas 16, 17 e 18. Devido a esta dependência linear da corrente de pico, admite-se que o processo determinante da velocidade da reação redox, nestes intervalos de v , seja a transferência eletrônica (difusão em camada fina).

A partir do gráfico de $\log I_p$ versus $\log v$, mostrado na Figura 20, verifica-se que o valor de x obtido da inclinação da reta para a $\equiv \text{SZrHCF}$ é de $\sim 0,7$. Portanto, para este sistema, a dependência da cinética de troca de cátions do eletrólito na interface sólido-solução foi mais acentuada (difusão semi-infinita). Tanto que para velocidades mais altas só foi possível verificar linearidade, fazendo-se a relação da I_p com a raiz quadrada da velocidade de varredura, como mostrado na Figura 21, cujos dados foram tirados das Tabelas 13, 14, 15 e 16. Este comportamento é atribuído a sistemas quase-reversíveis.

Para os sistemas $\equiv\text{SZrHCF}\text{Cu}$ e $\equiv\text{SZrCuHCF}$, onde a linearidade de I_p diretamente com v ocorre num intervalo bem maior de v , os valores obtidos de x são 0,89 e 0,93, respectivamente. Desta forma, admite-se que o processo determinante da velocidade da reação redox para estes sistemas seja a transferência eletrônica (difusão em camada fina).

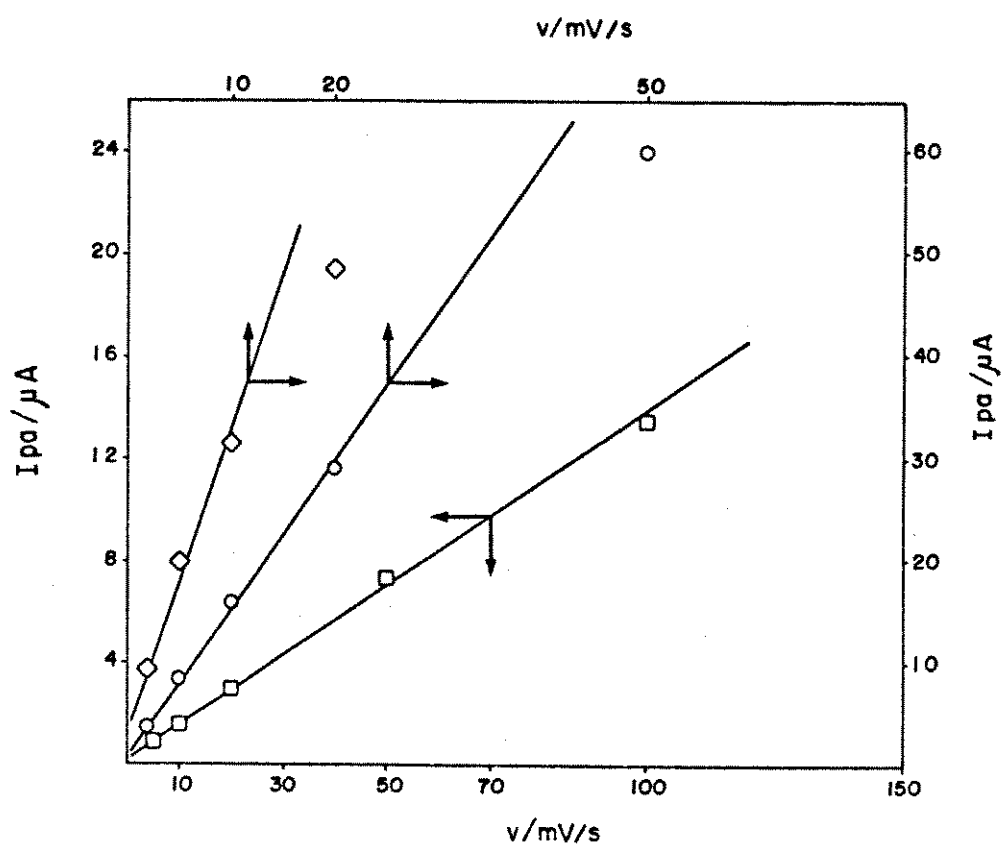


Figura 19 - Gráfico de I_{pa} versus v para a $\equiv\text{SZrHCF}$ ($\diamond$), $\equiv\text{SZrHCFCu}$ ($\circ$) $\equiv\text{SZrCuHCF}$ ($\square$) (Os dados de I_{pa} e v foram tirados das tabelas 16, 17 e 18 respectivamente)

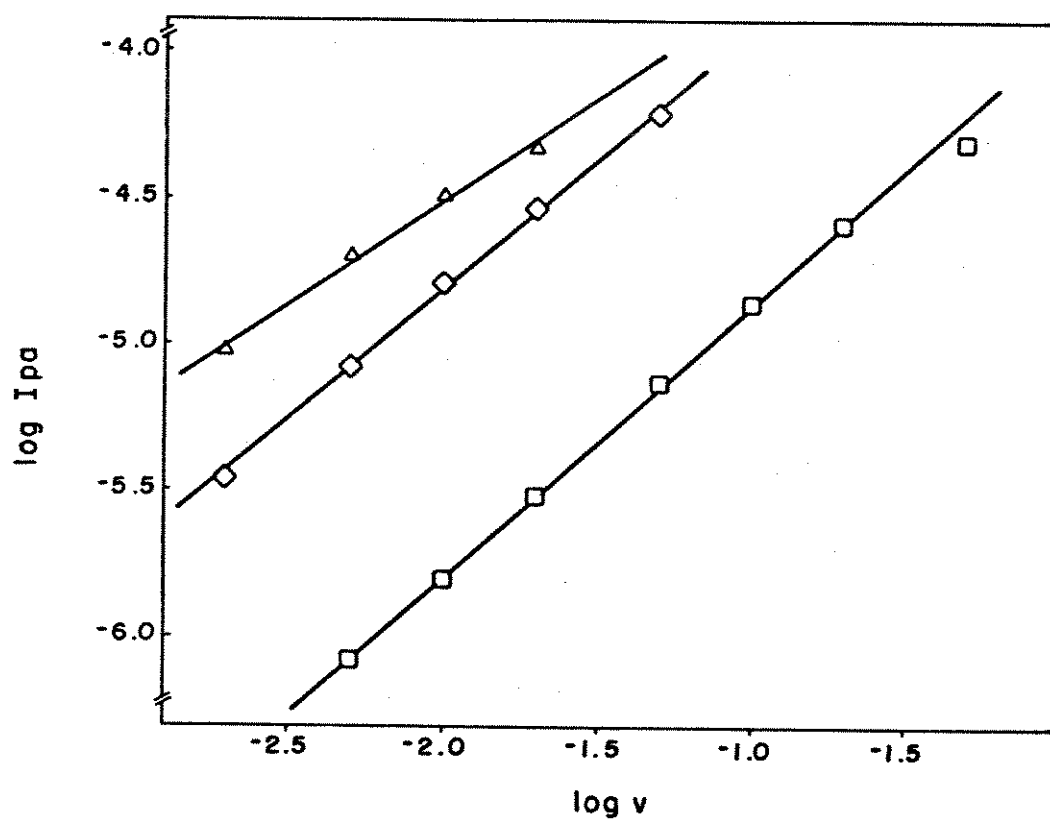


Figura 20 - Gráfico de $\log I_{pa}$ versus $\log v$ para a $\equiv \text{SZrHCF}$ (Δ), $\equiv \text{SZrHCFCu}$ ($\diamond$)
 $\equiv \text{SZrCuHCF}$ ($\square$) (Dados de I_{pa} e v foram tirados das tabelas
 16, 17 e 18 respectivamente)

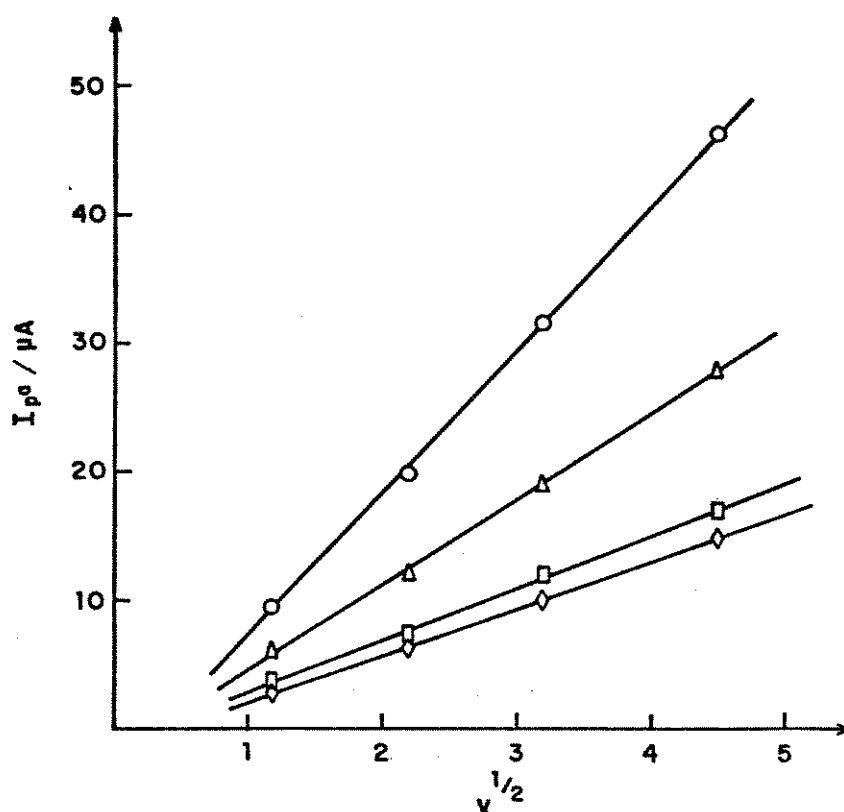


Figura 21 - Gráfico de I_{pa} versus $v^{1/2}$ para a $\equiv SZrHCF$ em diferentes eletrólitos
 (◇) LiCl (□) NaCl (Δ) NH_4Cl (○) KCl (Os dados de I_{pa}
 e v foram tirados das tabelas 13, 14, 15 e 16 respectivamente)

Entretanto, não existe um processo redox controlado puramente por difusão ou puramente por transferência de elétrons, mas os sistemas $\equiv SZrHCF Cu$ e $\equiv SZr CuHCF$, principalmente $\equiv SZr CuHCF$, apresentaram cinética de transferência eletrônica (difusão em camada fina) mais rápida do que o sistema $\equiv SZrHCF$.

Para a $\equiv \text{SZrHCFCu}$ é provável que o tempo de condicionamento do eletrodo no eletrólito tenha contribuído muito para isso, pois permitiu que os cátions do eletrólito ocupassem as cavidades da estrutura reticulada do hexacianoferrato cúprico formado na superfície da sílica, facilitando o desenvolvimento da corrente farádica durante as varreduras de potencial. Isto sugere que o hexacianoferrato cúprico apresenta uma certa mobilidade na superfície, permitindo a acomodação de uma quantidade maior de cátions do eletrólito, além dos cátions já existentes na estrutura do hexacianoferrato cúprico como contra-íons ou que tenham sido aprisionados durante a síntese.

Para a $\equiv \text{SZrCuHCF}$, que necessitou de muito pouco tempo de condicionamento do eletrodo no eletrólito, é provável que as estruturas do hexacianoferrato cúprico formado tenham apresentado as mesmas dimensões em toda a extensão da superfície da sílica, levando a um transporte de carga mais efetivo. A melhor uniformidade das dimensões das estruturas do hexacianoferrato cúprico, neste caso, pode ser justificada pelas condições de síntese. Neste caso o HCF foi adicionado à superfície da $\equiv \text{SZrOH}$ já recoberta com íons Cu^{2+} . Desta forma, as interações dos grupos CN do HCF devem ter ocorrido principalmente com os íons Cu^{2+} previamente adsorvidos, levando à formação de estruturas do hexacianoferrato cúprico regularmente distribuídas e com dimensões uniformes.

No caso da $\equiv \text{SZrHCFCu}$, o HCF foi adicionado primeiro à superfície da $\equiv \text{SZrOH}$. Portanto, os grupos CN do HCF não estavam todos disponíveis para interação com os íons Cu^{2+} adicionados na última etapa. Isso pode ter causado uma distribuição irregular das estruturas do hexacianoferrato cúprico na superfície, exigindo um rearranjo das mesmas para apresentar um transporte de carga reversível (o que foi conseguido com o condicionamento do eletrodo no eletrólito por mais tempo).

As melhores regularidade e uniformidade das estruturas do hexacianoferrato cúprico no caso da $\equiv \text{SZrCuHCF}$ devem ter contribuído muito também para que a transferência de elétrons tipo "electron-hopping"[102] ocorresse de forma mais efetiva nesse sistema, visto que mesmo em muito baixas concentrações do eletrólito, observou-se ainda reversibilidade no processo redox, como pode ser verificado pela forma dos VCs mostrados na Figura 22.

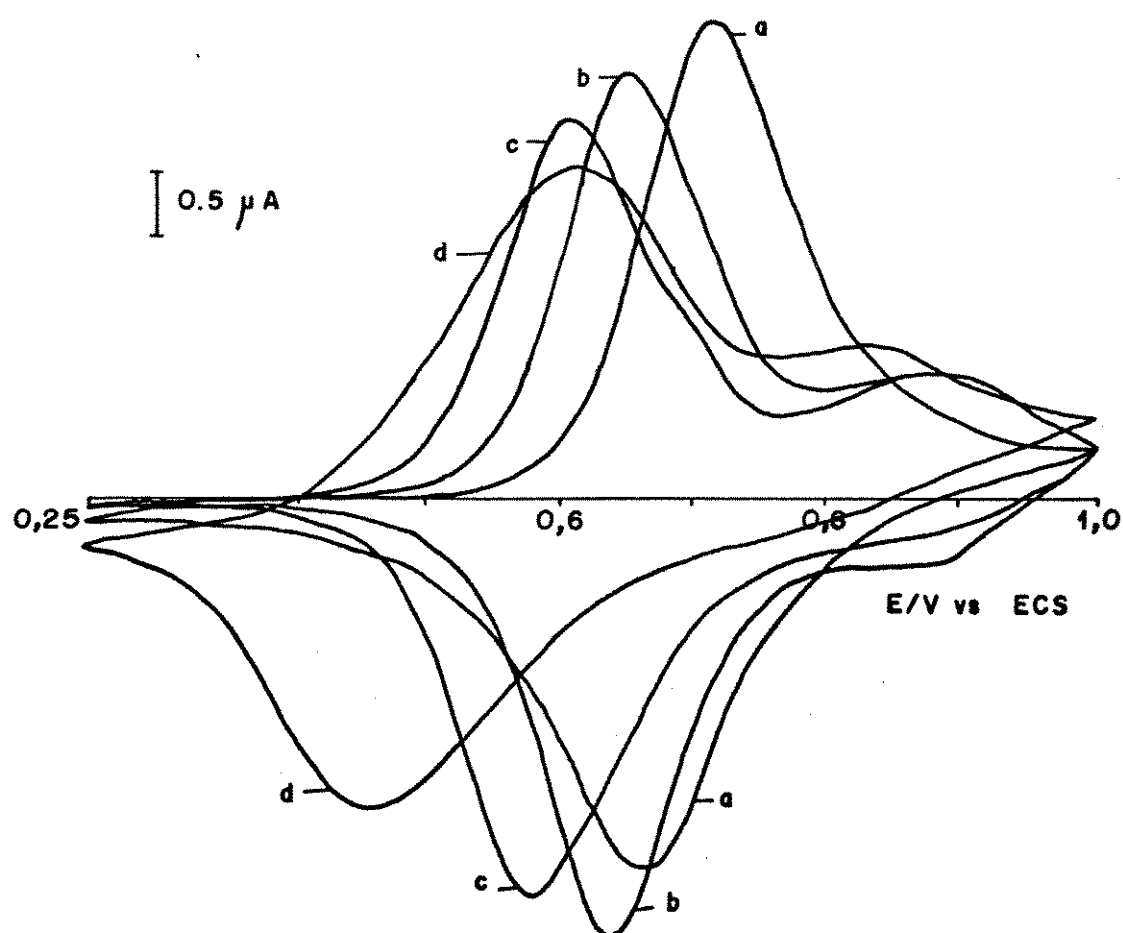


Figura 22 - Voltamogramas cíclicos para $a \equiv \text{SZrCuHCF}$ em KCl : (a) 1 M, (b) 0,10 M (c) 0,01 M e (d) 1×10^{-4} M (5 mV/s)

Tabela 13 : Parâmetros eletroquímicos para a $\equiv$ SZrHCF em relação à variação na velocidade de varredura em LiCl 1 M ($2,5 \mu\text{A}$)

Velocidade (mV/s)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	$\frac{I_{pa}}{I_{pc}}$	E_{pa} (mV)	E_{pc} (mV)	ΔE_p (mV)	$E_{1/2}$ (V)
2	2,8	3,1	0,88	263	253	10	0,26
5	6,3	8,1	0,77	260	235	25	0,25
10	10,0	14,0	0,71	268	220	48	0,24
20	15,0	20,0	0,71	273	205	68	0,24

Tabela 14 : Parâmetros eletroquímicos para a $\equiv$ SZrHCF em relação à variação na velocidade de varredura em NaCl 1 M ($2,5 \mu\text{A}$)

Velocidade (mV/s)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	$\frac{I_{pa}}{I_{pc}}$	E_{pa} (mV)	E_{pc} (mV)	ΔE_p (mV)	$E_{1/2}$ (V)
2	3,3	3,6	0,90	258	248	10	0,25
5	7,0	9,0	0,78	260	233	27	0,25
10	12,0	16,0	0,74	260	213	47	0,24
20	17,0	23,0	0,74	268	195	73	0,23

Tabela 15 : Parâmetros eletroquímicos para a $\equiv$ SZrHCF em relação à variação na velocidade de varredura em NH_4Cl 1 M ($5,0 \mu\text{A}$)

Velocidade (mV/s)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	$\frac{I_{pa}}{I_{pc}}$	E_{pa} (mV)	E_{pc} (mV)	ΔE_p (mV)	$E_{1/2}$ (V)
2	6,0	6,5	0,92	278	240	38	0,26
5	12,0	15,5	0,77	283	235	46	0,26
10	19,0	26,5	0,72	285	223	62	0,25
20	28,0	41,0	0,68	293	210	83	0,25

Tabela 16: Parâmetros eletroquímicos para a $\equiv$ SZrHCF em relação à variação na velocidade de varredura em KCl 1 M ($5,0 \mu\text{A}/\text{cm}$)

Velocidade (mV/s)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	$\frac{I_{pa}}{I_{pc}}$	E_{pa} (mV)	E_{pc} (mV)	ΔE_p (mV)	$E_{1/2}$ (V)
2	9,5	10,5	0,90	265	245	20	0,26
5	19,8	24,3	0,81	270	220	50	0,25
10	31,5	40,3	0,78	283	200	83	0,24
20	46,0	58,0	0,79	290	183	107	0,24

Tabela 17 : Parâmetros eletroquímicos para a $\equiv$ SZrHCFCu em relação à variação na velocidade de varredura em KNO_3 1 M ($5 \mu\text{A}/\text{cm}$)

Velocidade (mV/s)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	$\frac{I_{pa}}{I_{pc}}$	E_{pa} (mV)	E_{pc} (mV)	ΔE_p (mV)	$E_{1/2}$ (V)
2	3,5	3,0	1,2	718	700	18	0,71
5	8,3	7,0	1,2	720	693	27	0,71
10	15,8	14,0	1,1	725	685	40	0,71
20	28,8	26,5	1,1	730	670	60	0,70
50	60,0	54,5	1,1	740	650	90	0,70

Tabela 18 : Parâmetros eletroquímicos para $\equiv \text{SZrHCuCF}$ em relação à variação na velocidade de varredura em KCl 1 M

Velocidade (mV/s)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	$\frac{I_{pa}}{I_{pc}}$	E_{pa} (mV)	E_{pc} (mV)	ΔE_p (mV)	$E_{1/2}$ (V)
5	0,83	0,80	1,04	690	678	12	0,68
10	1,58	1,56	1,01	695	678	17	0,69
20	3,00	2,90	1,03	700	680	20	0,69
50	7,30	6,60	1,11	710	683	27	0,70
100	13,50	12,30	1,10	715	685	30	0,70
200	24,80	23,60	1,05	718	681	37	0,70
500	48,00	49,00	0,98	725	670	55	0,71
1000	73,00	76,00	0,96	720	653	67	0,69

1.4.8 - Estabilidade:

Os sistemas estudados, $\equiv \text{SZrHCF}$, $\equiv \text{SZrHCFCu}$ e $\equiv \text{SZrCuHCF}$, quando submetidos a repetidos ciclos redox, apresentaram um decréscimo nos valores de corrente de pico anódica e catódica nos primeiros ciclos, mas mantiveram-se constantes após vários ciclos, como mostrado nas Figuras 23 e 24. Para $\equiv \text{SZrHCF}$ atribui-se o pequeno decréscimo observado à lixiviação de parte dos HCF adsorvidos. Para os sistemas $\equiv \text{SZrHCFCu}$ e $\equiv \text{SZrCuHCF}$ o decréscimo pode ser atribuído à saída (no processo de oxidação) de parte dos cátions aprisionados nas estruturas das espécies eletroativas durante o processo de síntese e durante o condicionamento do eletrodo no eletrólito e que não tiveram mais acesso às espécies eletroativas no processo de redução.

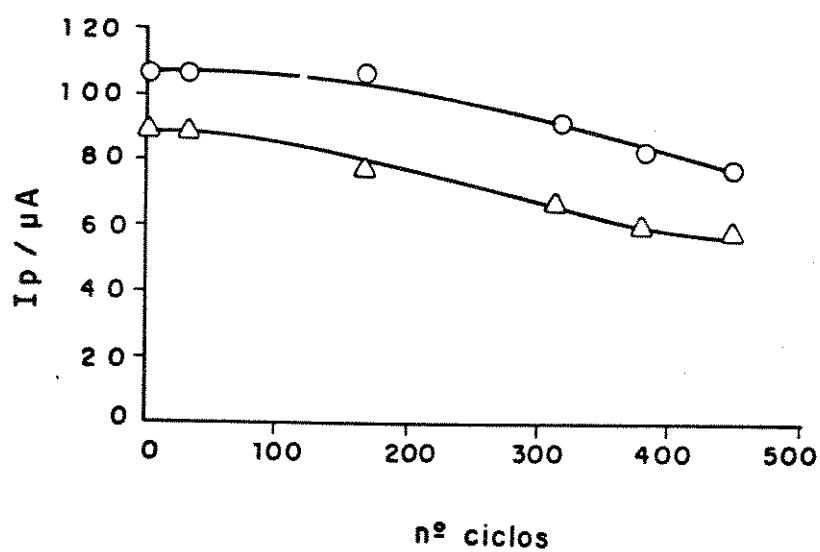


Figura 23 - Correntes de pico, I_{pa} (Δ) e I_{pc} (o) em relação ao nº de ciclos redox para a = SZrHCF em NaCl 1 M (20 mV/s)

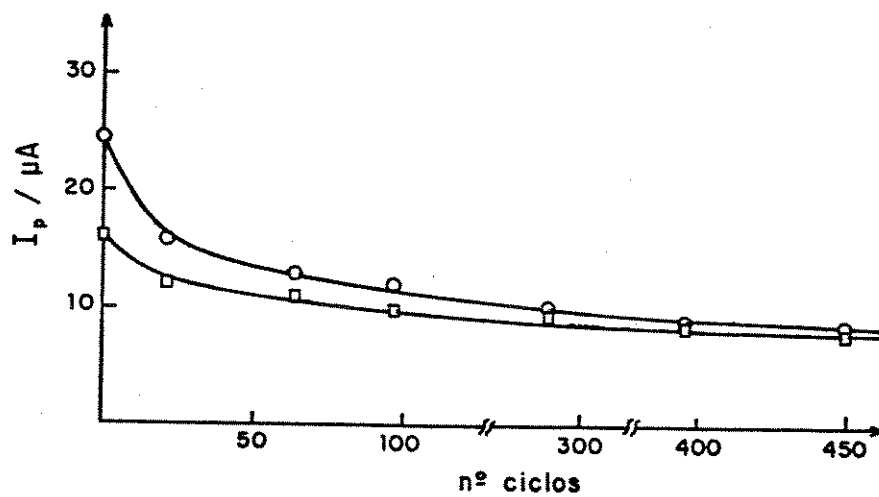


Figura 24 - Correntes de pico, I_{pa} (o) e I_{pc} (□) em relação ao nº de ciclos redox para a = SZrHCFCu em KNO₃ 1 M (20 mV/s)

1.5 - CONCLUSÕES

Sem o óxido de Zr(IV) enxertado na superfície da sílica gel, a adsorção do ânion hexacianoferrato(II)(HCF) não teria sido possível, visto que a sílica gel não adsorve este ânion complexo nas mesmas condições de síntese.

O HCF imobilizado ($\equiv \text{SZrHCF}$) teve sua coloração alterada de marfim para azul, resultante da decomposição do HCF para azul da Prússia (AP). Entretanto, isso não representou desvantagem, pois o AP tem dois pares de picos redox, um com potencial médio, $E_{1/2}$, em $\sim 0,2$ V vs ECS (para a forma reduzida) que coincide com o par redox da $\equiv \text{SZrHCF}$ (marfim) e outro em $\sim 0,89$ V vs ECS (para a forma parcialmente oxidada) e que está fora da faixa de potencial utilizada nas medidas.

A obtenção da $\equiv \text{SZrHCFCu}$ com boa reversibilidade eletroquímica só foi possível a partir da sílica gel contendo maior quantidade de Zr(IV) enxertada, $\equiv \text{SZrOH}(2)$.

A $\equiv \text{SZrCuHCF}$ apresentou cinética de transferência de elétrons mais rápida do que a $\equiv \text{SZrHCFCu}$, visto que o produto $I_p.v^{-1}$ se manteve constante num intervalo maior de velocidades de varredura.

A $\equiv \text{SZrCuHCF}$ apresentou também transporte de carga mais efetivo, pois manteve resposta eletroquímica com boa reversibilidade mesmo em muito baixas concentrações do eletrólito.

Os voltamogramas cíclicos do par redox $\text{Fe}^{\text{III/II}}$ para as amostras de $\equiv \text{SZrHCFCu}$ e $\equiv \text{SZrCuHCF}$ foram obtidos com maior reversibilidade quando KCl e NH_4Cl foram utilizados como eletrólito. Em KCl 1 M, o $E_{1/2}$ foi observado em ca. 0,69 V vs ECS para ambas as amostras, enquanto que em NH_4Cl , o $E_{1/2}$ foi observado em 0,78 e 0,74 V vs ECS, respectivamente. Portanto, as espécies eletroativas apresentaram maior afinidade pelo íon NH_4^+ .

O bloqueio do processo redox para os sistemas $\equiv \text{SZrHCFCu}$ e $\equiv \text{SZrCuHCF}$ na presença de íons Li^+ e Na^+ , mostrou que não só a afinidade com a espécie eletroativa, mas também a compatibilidade entre tamanho do cátion hidratado com as dimensões das cavidades presentes nas estruturas do hexacianoferrato cúprico são necessárias para a reversibilidade eletroquímica nestes sistemas.

A utilização de eletrodos de pasta de carbono foi bastante adequada devido à boa condutividade apresentada pelas espécies eletroativas e pela facilidade de preparação dos mesmos.

I.6 - REFERÊNCIAS:

- 01 - E.V. Lisichkin, *Mendeleev Chem. J.*, 34(1989)01
- 02 - C.R.M. Peixoto, Y. Gushikem, N. Baccan, *Analyst*, 117(1992)1029
- 03 - S. Denofre, Y. Gushikem, C.U. Davanzo, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 28(1991)1295
- 04 - G.C. Bond, S. Flamerz, R. Shukri, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 87(1989)65
- 05 - M.A. Vuurman, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem.*, 96(1992)5008
- 06 - C.C. Williams, J.G. Ekerdt, J.-M. Jehng, F.D. Hardcastle, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem.*, 95(1991)8791
- 07 - M. Shirai, K. Asakura, Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem.*, 95(1991)9999
- 08 - M. Boumabraz, V.Ya. Davydov, A.V. Kiselev, *Chromatographia*, 15(1982)751
- 09 - G. Czabo, K. Offenmuller, E. Csato, *Anal. Chem.*, 60(1988)213
- 10 - U. Deschler, P. Kleinschmit, P. Panster, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25(1986)236
- 11 - H.C. Trevisan, L.H.I. Mei, *An. Acad. Bras. Ci.*, 64(1992)111
- 12 - K. Asakura, Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem.*, 95(1991)1711
- 13 - T. Tanaka, Y. Nishimura, S. Kawasaki, M. Ooe, T. Funabiki, S. Yoshida, *J. Catal.*, 118(1989)327
- 14 - L.T. Kubota, Y. Gushikem, J.C. Moreira, *Analyst*, 116(1991)281
- 15 - E.I.S. Andreotti, Y. Gushikem, *J. Colloid Interface Sci.*, 142(1991)97
- 16 - M.S. Iamamoto, Y. Gushikem, *J. Colloid Interface Sci.*, 129(1989)162
- 17 - R.H. Iler, *"The Chemistry of Silica"*, Wiley. New York. 1979
- 18 - P.V.D. Voort, I.G.-D'Hamers, E.F. Vansant, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 86(1990)3751
- 19 - V.A. Tertykh, L.A. Belyakova, *Mendeleev Chem. J.*, 34(1989)159
- 20 - G.V. Kudryavtsev, S.M. Staroverov, *Mendeleev Chem. J.*, 34(1989)26
- 21 - Y. Gushikem, J.C. Moreira, *J. Colloid Interface Sci.*, 107(1985)70
- 22 - Y. Gushikem, M.A.A. da Silva, *J. Colloid Interface Sci.*, 107(1985)81
- 23 - Y. Gushikem, W.C. Moreira, *Colloids Surf.*, 25(1987)155
- 24 - Y. Gushikem, M.S. Iamamoto, *J. Colloids Interface Sci.*, 134(1990)275
- 25 - a) F.R. Hartley, *"Supported Metal Complexes"*. D. Reidel Publishing Company. Dordrecht. 1985.

- b) F. Quignard, C. Lecuyer, C. Bougault, L. Lefebvre, A. Choplin D. Olivier, J.M. Basset, *Inorg. Chem.*, 31(1992)928
- 26 - A.M. Velodin, O.S. Alekseev, V.A. Bol'shov, Yu.A. Ryndin, *Kinet. Katal.*, 31(1990)155
- 27 - S. Denofre, Y. Gushikem, S.C. de Castro, Y. Kawano, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89(1993)1057
- 28 - V.V. Strelko, S.A. Khainakov, A.P. Kvashenko, V.N. Belyakov, A.I. Bortun, *J. Appl. Chem. USSR*, 61(1988)1922
- 29 - L.T. Kubota, Y. Gushikem, S.C. de Castro, J.C. Moreira, *Colloids Surf.*, 57(1991)11
- 30 - N.D. Spencer, C.J. Pereira, R.K. Graselli, *J. Catal.*, 126(1990)546
- 31 - S. Yoshida, T. Iguchi, S. Ishida, K. Tarama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 45(1972)376
- 32 - Yu.V. Plyuto, E. Stokh, I.V. Babich, A.A. Chuiko, *Kinet. Katal.*, 32(1991)701
- 33 - E.C. Alyea, K.F. Brown, K.J. Fisher, *J. Mol. Catal.*, 63(1990)L11
- 34 - A.K. Datta, J.-W. Ha, J.R. Ragalbuto, *J. Catal.*, 133(1992)55
- 35 - Y. Onodera, T. Iwasaki, H. Hayashi, K. Torii, *Chem. Lett.*, (1990)1801
- 36 - M. Anpo, T. Nomura, T.-Kitao, E. Giamello, M. Che, M.A. Fox, *Chem. Lett.*, (1991)889
- 37 - A.L. Bonivard, M.A. Baltana's, *J. Catal.*, 125(1990)243
- 38 - a) R.S. Drago, E.E. Getty, *J. Am. Chem. Soc.*, 110(1988)3311
b) R.S. Drago, S.C. Petrosius, C.W. Chronister, *Inorg. Chem.*, 33(1994)367
- 39 - E.V. Benvenutti, Y. Gushikem, C.U. Davanzo, S.C. de Castro, I.L. Torriani, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88(1992)3193
- 40 - G.A.P. Zaldivar, Y. Gushikem, L.T. Kubota, *J. Electroanal. Chem.*, 318(1991)247
- 41 - E.V. Benvenutti, Y. Gushikem, A. Vasquez, S.C. de Castro, G.A.P. Zaldivar, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991)1325
- 42 - L.D.R. da Silva, U.P. Rodrigues Filho, C.R.M. Peixoto, Y. Gushikem, *Química Nova* (submetido)
- 43 - L.T. Kubota, Y. Gushikem, *Electrochim. Acta*, 37(1992)2477
- 44 - E.I.S. Andreotti, Y. Gushikem, L.T. Kubota, *J. Braz. Chem. Soc.*, 3(1992)21
- 45 - J.P. Brunelle, *Pure and Appl. Chem.*, 50(1978)1211
- 46 - J.B. Stankovic, S.K. Milonjic, M.M. Kopecni, T.S. Ceranic, *Colloids Surf.*, 46(1990)283
- 47 - J. Randon, A. Larbot, C. Guiard, L. Cot, M. Lindheimer, S. Partyka, *Colloids Surf.*, 52(1991)241
- 48 - S. Ardizzone, G. Bassi, G. Liborio, *Colloids Surf.*, 51(1990)207
- 49 - S. Ardizzone, G. Bassi, *J. Electroanal. Chem.*, 300(1991)585
- 50 - J. Regai, S. Tobi, M. El-Saidi, *Colloids Surf.*, 58(1991)363
- 51 - S.K. Milonjic, Z.E. Ilic, M.M. Kopecni, *Colloids Surf.*, 6(1983)167

- 52 - R.W. Murray, *"Electroanalytical Chemistry"*, A.J. Bard, Ed.; Marcel Dekker, INC. Vol. 13. New York. 1984, p.191
- 53 - H.D. Abrüna, *Coord. Chem. Rev.*, 86(1988)135
- 54 - A. Merz, *"Topics in Current Chemistry"*, E. Steckhan, Ed.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Vol. 152. 1990. p.49
- 55 - R.L. McCreery, *"Electroanalytical Chemistry"*, A.J. Bard, Ed.; Marcel Dekker, INC.; Vol. 17. New York. 1991. p.221
- 56 - N. Oyama, F.C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, 101(1979)739
- 57 - R.N. Adams, *Anal. Chem.*, 30(1958)1576
- 58 - C. Urbaniczky, K. Lundström, *J. Electroanal. Chem.*, 176(1984)169
- 59 - C. Olson, R.N. Adams, *Anal. Chim. Acta*, 22(1960)582
- 60 - P. Hernandez, E. Alda, L. Hernandez, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 327(1987)676
- 61 - X. Cai, K. Kalcher, W. Diewald, C. Neuhold, R.J. Magee, *Frezenius Z. Anal. Chem.*, 345(1993)25
- 62 - S.V. Prabhu, R.P. Baldwin, L.Kryger, *Anal. Chem.*, 59(1987)1074
- 63 - K. Sugawara, S. Tanaka, M. Taga, *Analyst*, 116(1991)131
- 64 - K. Sugawara, S. Tanaka, M. Taga, *Frezenius Z. Anal. Chem.*, 342(1992)65
- 65 - L. Hernandez, P. Hernandez, M.H. Blanco, M. Sanchez, *Analyst*, 113(1988)41
- 66 - L.M. Santos, R.P. Baldwin, *Anal. Chem.*, 58(1986)848
- 67 - D. Leech, J. Wang, M.R. Smyth, *Electroanalysis*, 03(1991)37
- 68 - P.D. Sanchez, A.J. M. Ordieres, A.C. Garcia, P.T. Blanco, *Electroanalysis*, 03(1991)281
- 69 - L.L. Lorencetti, Y. Gushikem, *J. Braz. Chem. Soc.*, 4(1993)88
- 70 - B.R. Shaw, K.E. Creasy, *J. Electroanal. Chem.*, 243(1988)209
- 71 - P.K. Ghosh, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 105(1983)5691
- 72 - C.G. Murray, R.J. Nowak, D.R. Rolison, *J. electroanal. Chem.*, 164(1984)205
- 73 - a) K. Itaya, I. Uchida, V.D. Neff, *Acc. Chem. Res.*, 19(1986)162
b) K. Itaya, T. Ataka, S. Toshima, T. Shinohara, *J. Phys. Chem.*, 86(1982)2415
- 74 - V.D. Neff, *J. Electrochem. Soc.*, 125(1978)886
- 75 - A.F. Wells, *"Strutural Inorganic Chemistry"*, 5^a Ed., Clarendon Press. Oxford. 1984. p.943
- 76 - A.B. Bocarsly, S. Sinha, *J. Electroanal. Chem.*, 137(1982)157
- 77 - D. Engel, E.W. Grabner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 89(1985)982
- 78 - G. Inzelt, *Acta Chim. Hung.*, 122(1986)187
- 79 - L. M. Siperko, T. Kuwana, *J. Electrochem. Soc.*, (1986)2439
- 80 - S. Dong, Z. Jin, *J. Electroanal. Chem.*, 256(1988)193
- 81 - K.N. Thomsen, R.P. Baldwin, *Anal. Chem.*, 61(1989)2594

- 82 - P.J. Kulesza, Z. Galus, *J. Electroanal. Chem.*, 267(1989)117
- 83 - M. Jiang, X. Zhou, Z. Zhao, *J. Electroanal. Chem.*, 292(1990)289
- 84 - J. Joseph, H. Gomathi, G.P. Rao, *J. Electroanal. Chem.*, 304(1991)263
- 85 - C.H. Luangdilok, D.J. Arent, A.B. Bocarsly, R. Wood, *Langmuir*, 8(1992)650
- 86 - X. Zhou, S. Wang, Z. Wang, M. Jiang, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 345(1993)424
- 87 - Z. Gao, J. Bobacka, A. Ivaska, *Electrochim. Acta*, 38(1993)379
- 88 - L.T. Kubota, Y. Gushikem, *J. Electroanal. Chem.*, 362(1993)219
- 89 - J.F. Keggin, F.D. Milles, *Nature*, (1936)577
- 90 - D. Ellis, M. Eckhoff, V.D. Neff, *J. Phys. Chem.*, 85(1981)1225
- 91 - C.A. Lundergen, R.W. Murray, *Inorg. Chem.*, 27(1988)933
- 92 - L.M. Siperko, T. Kuwana, *J. Electrochem. Soc.*, 130(1983)396
- 93 - A.L. Crumbliss, P.S. Luge, N. Morosoff, *Inorg. Chem.*, 33(1984)4701
- 94 - L.M. Siperko, T. Kuwana, *Electrochim. Acta*, 32(1987)765
- 95 - G. Inzelt, *Acta Chim. Hung.*, 126(1989)611
- 96 - Z. Deng, W.H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.*, 138(1991)1911
- 97 - K. Itaya, T. Ataka, S. Toshima, *J. Am. Chem. Soc.*, 104(1982)4767
- 98 - B.J. Feldman, O.R. Melroy, *J. Electroanal. Chem.*, 234(1987)213
- 99 - A. Roig, J. Navarro, J.J. Garcia, F. Vicente, *Electrochim. Acta*, 39(1994)437
- 100 - V. Plichon, S. Besbes, *J. Electroanal. Chem.*, 284(1990)141
- 101 - H.J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Peter, A. Ludi, *Inorg. Chem.*, 16(1977)2704
- 102 - B.J. Feldman, R.W. Murray, *Inorg. Chem.*, 26(1987)1702
- 103 - K. Itaya, I. Uchida, *Inorg. Chem.*, 25(1986)389
- 104 - D. Shaojum, L. Fenglin, *J. Electroanal. Chem.*, 210(1986)389
- 105 - V.D. Neff, *J. Electrochem. Soc.*, 132(1985)1382
- 106 - K. Ogura, M. Kaneko, *J. Molec. Cat.*, 31(1985)49
- 107 - W.E. Prout, E.R. Russel, H.J. Groh, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27(1965)473
- 108 - T.E. Kent, W.D. Arnold, J.J. Perona, *Sep. Sci. Tech.*, 28(1993)675
- 109 - J. B. Ayers, W. H. Waggoner, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33(1971)721
- 110 - G.B. Seifer, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 07(1962)246
- 111 - G.B. Seifer, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 07(1962)621
- 112 - L.F. Schneemeyer, S.E. Spengler, D.W. Murphy, *Inorg. Chem.*, 24(1985)3044
- 113 - R. Jund, J. Rimmelin, M. Gross, *J. Organomet. Chem.*, 381(1990)239
- 114 - G.A. Mabbott, *J. Chem. Ed.*, 60(1983)697
- 115 - L.R. Faulkner, *J. Chem. Ed.*, 60(1983)262
- 116 - P.T. Kissinger, W.R. Heineman, *J. Chem. Ed.*, 60(1983)702
- 117 - A.J. Bard, L.R. Faulkner, *"Electrochemical Methods"*. Cap. 6. Wiley. New York. 1980.

- 118 - J. Heinze, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23(1984)831
- 119 - A.S. Hinman, S. Pons, J. Cassidy, *Electrochim. Acta*, 30(1985)89
- 120 - E.L. Tassi, *Tese de doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, 1992
- 121 - O.H. Ellestead, U. Blindheim, *J. Mol. Cat.*, 33(1985)275
- 122 - M.L. Hair, W. Hertl, *J. Phys. Chem.*, 77(1973)2070
- 123 - J. Jordan, G.J. Ewing, *Inorg. Chem.*, 01(1962)587
- 124 - C. Fulcher, M.A. Crowell, R. Bayliss, K. Holland, J.R. Jezorek, *Anal. Chim. Acta*, 129(1981)29
- 125 - S.N. Ghosh, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36(1974)2465
- 126 - D.F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.*, 85(1963)1405
- 127 - A.P. Filipov, G.A. Karpenko, *Theor. Exp. Chem.*, 14(1978)333
- 128 - A.G. Sharpe, "*The chemistry of the Cyano Complexes of the Transition Metals*". Academic Press. 1976. p.106.
- 129 - K. Itaya, H. Akahoshi, S. Toshima, *J. Electrochem. Soc.*, (1982)1498
- 130 - M.B. Robin, *Inorg. Chem.*, 01(1962)337
- 131 - R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1984)2059
- 132 - P.S. Braterman, *J. Chem. Soc. A* (1966)1471
- 133 - H.E. Zittel, F.J. Miller, *Anal. Chem.*, 37(1965)200
- 134 - K-N. Kuo, R.W. Murray, *J. Electroanal. Chem.*, 131(1982)37
- 135 - K. Itaya, T. Ataka, S. Toshima, *J. Am. Chem. Soc.*, 104(1982)3751
- 136 - J. Kuta, E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, 59(1975)110
- 137 - L.M. Peter, W. Dür, P. Bindra, H. Gerischer, *J. Electroanal. Chem.*, 71(1976)31
- 138 - G.F. Nichugovskii, V.P. Shvedev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 14(1989) 156
- 139 - I.M. Kolthoff, W.J. Tomsicek, *J. Phys. Chem.*, 39(1935)945
- 140 - R.M. Smith, A.E. Martell, "*Critical Stability Constants*". Plenum Press. Vol. 4. New York. 1976. p.21
- 141 - M. Shporer, G. Ron, A. Loewenstein, G. Navon, *Inorg. Chem.*, 04(1965)361
- 143 - E. Reguera, J. F-Bertrán, C. Díaz, A. Dago, *Hyperfine Interactions*, 73(1992)295
- 144 - M.E. Rice, Z. Galus, R.N. Adams, *J. Electroanal. Chem.*, 143(1983)89
- 145 - Z. Gao, G. Wang, P. Li, Z. Zhao, *Electrochim. Acta*, 36(1991)147

CAPÍTULO II

"Oxidação Eletrocatalítica de Ácido L-Ascórbico"

II.1 - INTRODUÇÃO

A determinação de ácido L-ascórbico (H_2AA) (vitamina C) em soluções biológicas é de grande importância na tecnologia de gêneros alimentícios e no tratamento de certas doenças. Os métodos conhecidos para a determinação de H_2AA envolvem sua oxidação por corantes e detecção fotométrica[1, 2]. A oxidação em eletrodos metálicos e carbonáceos procede em altos sobrepotenciais[3-5]. Por isso, a eletrooxidação de H_2AA tem estimulado o desenvolvimento de muitas pesquisas envolvendo eletrocatalise e design de sensores eletroquímicos para monitorar a concentração de H_2AA em vários processos analíticos e biológicos[6, 7]. Nesse sentido, a eletrooxidação vem sendo estudada em termos de mecanismos, parâmetros cinéticos e eletrocatalise em diferentes eletrodos, incluindo mercúrio[7], ouro[8], platina[3], eletrodos de carbono[5, 9, 10-13] e eletrodos quimicamente modificados (EQM)[14-23].

A utilização de EQM tem possibilitado eletrooxidar H_2AA em potenciais consideravelmente mais baixos. M. Petersson[14], utilizando eletrodo de platina modificado com ferroceno, covalentemente ligado à superfície via silanização, verificou que o potencial de oxidação (Epa) do H_2AA foi de 0,41 V vs ECS-NaCl em acetona contendo $LiClO_4$ e KCl como eletrólitos (pH 2,2 com tampão glicina, 50 mV/s). Utilizando o eletrodo não modificado, o Epa observado foi de 0,55V vs ECS-NaCl. S.A. Wring e colab.[10], utilizaram eletrodo composto de grafite-epoxi modificado com ftalocianina de cobalto e verificaram que o Epa do H_2AA foi de 0,21 V vs ECS (em tampão fosfato, 20 mV/s), enquanto que para o eletrodo não modificado o Epa foi de 0,30 V vs ECS. Outros sistemas utilizados para a eletrooxidação de H_2AA incluem:

- Eletrodo de pasta de carbono[09] - o Epa observado foi de 0,60 V vs ECS em H_2SO_4 0,50 M como eletrólito, 10 mV/s.

- Eletrodo de platina modificado com filme fino do polímero alquilamino-siloxano contendo íons ferrocianeto trapeados[20] - o Epa observado foi de 0,37 V vs ECS-NaCl em KCl 0,10 M (pH 3,2 com tampão glicina), 100 mV/s.

- Eletrodo de platina em disco rotatório[03] - Epa observado foi de 0,58 V vs ECS em H_2SO_4 1 M, 100 mV/s.

- Eletrodo de ouro[08] - Epa observado foi de 0,30 V vs ECS em $HClO_4$ 0,10 M (pH 7,4 com tampão fosfato), 50 mV/s.

- Eletrodo de grafite pirolítica modificado com vinilferroceno[12] - Epa observado foi de 0,52 V vs Ag/AgCl em NaCl 0,10 M (pH 2,5 com tampão glicina). Enquanto que para o eletrodo não modificado o Epa observado foi de 0,75 V vs Ag/AgCl.

II.2 - OBJETIVOS:

Imobilizar o ânion complexo hexacianoferrato(II) (HCF) - $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ na superfície da sílica gel quimicamente modificada com óxido de Zr(IV) e verificar, através da técnica de voltametria cíclica com eletrodos de pasta de carbono, sua propriedade de mediador de elétrons na oxidação eletrocatalítica do ácido L-ascórbico (H_2AA).

Aplicar o HCF imobilizado ($\equiv \text{SZrHCF}$) na determinação de H_2AA em pastilhas de vitamina C e em sucos de frutas naturais e processados, por voltametria cíclica.

Comparar os valores obtidos na determinação de H_2AA por voltametria cíclica aos obtidos por titulação volumétrica com KIO_3 e com 2,6-diclorofenolindofenol, para as mesmas amostras.

II.3 - EXPERIMENTAL:

II.3.1 - Curva analítica para H₂AA por voltametria cíclica:

Obteve-se a curva analítica, corrente de pico anódica (I_{pa}) versus concentração de H₂AA, a partir de uma solução padrão de H₂AA 0,100 M. Para a obtenção desta curva analítica, colocou-se na célula eletroquímica os eletrodos de trabalho (grafite + $\equiv$ SZrHCF + nujol), de referência (ECS), auxiliar (Pt) e 20,0 mL da solução do eletrólito (NaCl 0,50M a pH 4,5). Esta solução foi purgada com nitrogênio. O eletrodo de trabalho foi condicionado nesta solução por ca. de 15 min para obtenção de um sinal estável de corrente versus potencial. Uma alíquota de $0,200 \pm 0,005$ mL da solução padrão de H₂AA 0,100 M foi adicionada e o CV foi registrado entre -0,2 a 0,7 V vs ECS. Após cada ciclo completo este procedimento foi repetido, adicionando-se sucessivamente o mesmo volume da solução padrão na célula até completar um volume total de 1,000 mL de H₂AA. Das I_{pa} obtidas após cada adição de H₂AA, subtraiu-se I_{pa} obtida na ausência de H₂AA (corrente residual). Os valores foram graficados em função da concentração de H₂AA em cada adição.

II.3.2 - Determinação de H₂AA em pastilhas de vitamina C por voltametria cíclica:

Para determinar a quantidade de H₂AA em pastilhas de vitamina C, dissolveu-se cada pastilha de ~ 4 g em água bidestilada e o volume foi completado a 50 mL (solução A). O eletrodo usado para obter a curva analítica foi lavado com água bidestilada e a solução do eletrólito da célula eletroquímica foi renovada, adicionando-se novamente 20,0 mL de solução do eletrólito (NaCl 0,50 M a pH 4,5). Esta solução foi purgada com nitrogênio e o eletrodo foi novamente condicionado, como descrito anteriormente. Três alíquotas de $0,300 \pm 0,005$ mL da solução A foram adicionadas e os CVs foram registrados após a adição de cada alíquota. Das I_{pa} obtidas para cada alíquota, subtraiu-se a I_{pa} correspondente à corrente farádica do par redox do mediador HCF imobilizado (corrente residual).

Este procedimento foi utilizado para três diferentes fontes de pastilhas contendo vitamina C.

II.3.3 - Determinação de H₂AA em sucos de frutas naturais e processados por voltametria cíclica:

Para este estudo foram utilizados sucos de laranja e limão. Os sucos naturais foram obtidos de frutas frescas. Os sucos foram filtrados, tiveram o pH ajustado a 4,5 , e 20,0 mL foram transferidos para a célula eletroquímica contendo a massa do eletrólito (NaCl) necessária para uma concentração total de 0,50 M. Esta solução foi purgada com nitrogênio e o CV foi registrado com um eletrodo já condicionado. Os sucos processados foram utilizados logo após abertura das embalagens onde são transportados e, para o registro do CV, procedeu-se da mesma forma utilizada para os sucos naturais.

II.3.4 - Determinação de H₂AA por volumetria com KIO₃:

Para verificar se os dados obtidos nas determinações de H₂AA, por voltametria cíclica, eram confiáveis ou não, separou-se uma alíquota de cada solução A preparada (conforme item II.3.2) e procedeu-se à determinação do H₂AA por titulação volumétrica convencional utilizando-se KIO₃ como titulante. O procedimento consistiu em dissolver a pastilha (~4g) com água bidestilada, transferir e completar o volume a 500 mL em balão volumétrico. Desta solução, 50 mL foram transferidos para outro balão, ao qual adicionou-se ainda 50 mL de HCl 1 M, 1,0 mL de 8-hidroxiquinolina a 5% e água bidestilada até 250 mL. Desta nova solução, uma alíquota de 5,0 mL foi transferida para erlenmeyer, ao qual adicionou-se ainda 1,0 mL de KI 10% e 2,0 mL de amido a 1%. Esta solução foi titulada com KIO₃ 1,667 x 10⁻³ M.

II.3.5 - Determinação de H_2AA por volumetria com 2,6-diclorofenolindofenol:

Este procedimento foi utilizado para a determinação de H_2AA nos sucos de frutas naturais e processados, pois estes sucos contém outros ácidos além do H_2AA . Portanto, a utilização de KIO_3 como titulante não é indicada. A utilização do titulante 2,6-diclorofenolindofenol (dye) é recomendada pela literatura[1, 9, 26] devido à maior especificidade para H_2AA . Para utilização deste método foram necessárias a preparação da solução padrão de H_2AA , a preparação e padronização do dye. A solução padrão de H_2AA foi obtida dissolvendo-se 100 mg de H_2AA em $H_2C_2O_4$ 3% e diluindo-se a 500 mL com $H_2C_2O_4$ 3%. A solução do dye foi obtida dissolvendo-se 50 mg do dye em ~150 mL de água bidestilada quente contendo 42 mg de $NaHCO_3$, esfriando-se, diluindo-se com água a 200 mL e estocando-se num frasco escuro a 3°C. A padronização do dye consistiu em diluir uma alíquota de 5,0 mL do H_2AA padrão (contendo 1 mg de H_2AA) com 5,0 mL de $H_2C_2O_4$ 3% e titular com a solução do dye até coloração rosa. Este volume do dye representou 1 mg de H_2AA .

Com estas informações procedeu-se então à determinação de H_2AA nos sucos, através da mistura de 50 mL de suco com 50 mL de $H_2C_2O_4$ 3% e titulação de uma alíquota de 5,0 mL desta mistura com o dye. Assim, sabendo-se pela padronização, a quantidade em mg de H_2AA equivalente a 1 mL do dye, calculou-se a quantidade de H_2AA no suco.

II.4 - RESULTADOS e DISCUSSÕES

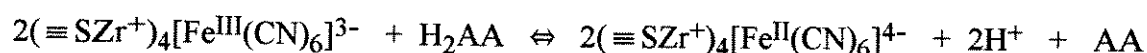
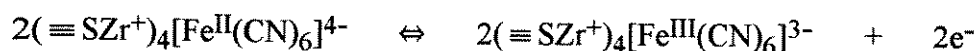
II.4.1 - Propriedade mediadora de elétrons da $\equiv\text{SZrHCF}$:

A $\equiv\text{SZrHCF}$ recém-preparada foi utilizada como mediadora de elétrons na eletrooxidação de ácido ascórbico (H_2AA). Verificou-se que a reação mediada ocorreu em potencial anódico menor do que a eletrooxidação direta[22, 23].

Isso foi verificado fazendo-se a eletrooxidação de H_2AA num eletrodo de trabalho contendo somente a $\equiv\text{SZrOH}$ misturada à pasta de carbono, como mostrado na Figura 1. O potencial de oxidação do H_2AA para este sistema foi registrado em $0,28 \pm 0,02$ V vs ECS. Verificou-se que nenhuma corrente de redução foi observada quando o eletrodo foi varrido na direção de potenciais negativos. Isso tem sido atribuído à rápida hidratação do ácido dehidroascórbico (AA) (produto da oxidação do H_2AA), cuja redução só tem sido observada em altas velocidades de varredura[27].

Quando a eletrooxidação foi feita no eletrodo de trabalho contendo a $\equiv\text{SZrHCF}$ misturada à pasta de carbono, observou-se um grande aumento na corrente de pico anódica, como mostrado na Figura 2A, atribuída à oxidação do H_2AA pelo íon ferrocianeto eletrogerado[20-22]. O potencial de oxidação do H_2AA neste sistema foi de $0,28 \pm 0,02$ V vs ECS, portanto ~ 90 mV menor do que o obtido para a eletrooxidação direta do H_2AA .

A corrente catalítica observada para a $\equiv\text{SZrHCF}$ na presença de H_2AA tem sido atribuída às seguintes reações na interface eletrodo-solução[20-22]:



onde AA é o ácido dehidroascórbico.

A corrente catalítica é igual à diferença entre o valor da I_{pa} obtido para a $\equiv \text{SZrHCF}$ na presença de H_2AA e o valor da I_{pa} (corrente residual) obtido na ausência de H_2AA . Esses valores de corrente catalítica foram graficados em relação à concentração de H_2AA para obtenção das curvas analíticas, obtendo-se uma relação linear na faixa de concentração de $0,5$ a $5 \times 10^{-3} \text{ M}$, como mostrado no gráfico inserido na Figura 2B. A partir dos valores das I_{pa} obtidos para as amostras de dos dados de regressão linear obtidos para as correspondentes curvas analíticas, foi possível determinar a concentração de H_2AA nas pastilhas de vitamina C e nos sucos de fruta natural e processado, como mostrado de forma condensada na Tabela 1.

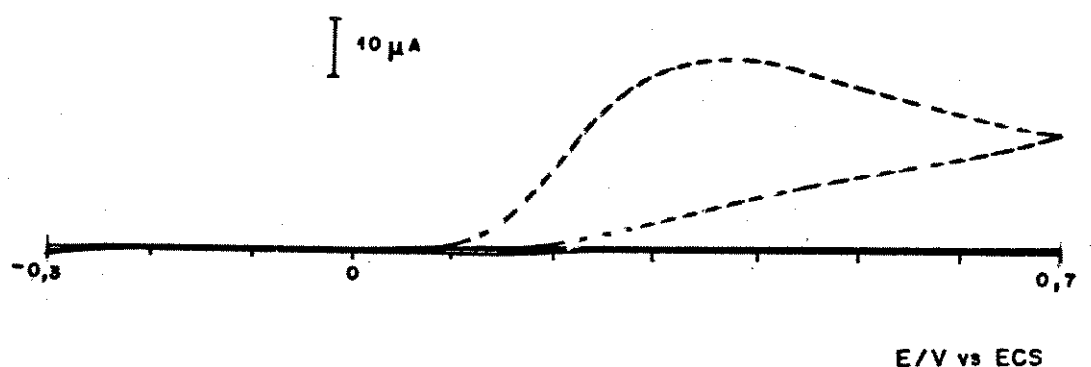


Figura 1 - Voltamogramas cíclicos para a $\equiv \text{SZrOH}$ (—) e para a oxidação de H_2AA pela $\equiv \text{SZrOH}$ (-----) em $\text{NaCl } 0,50 \text{ M}$ (10 mV/s)

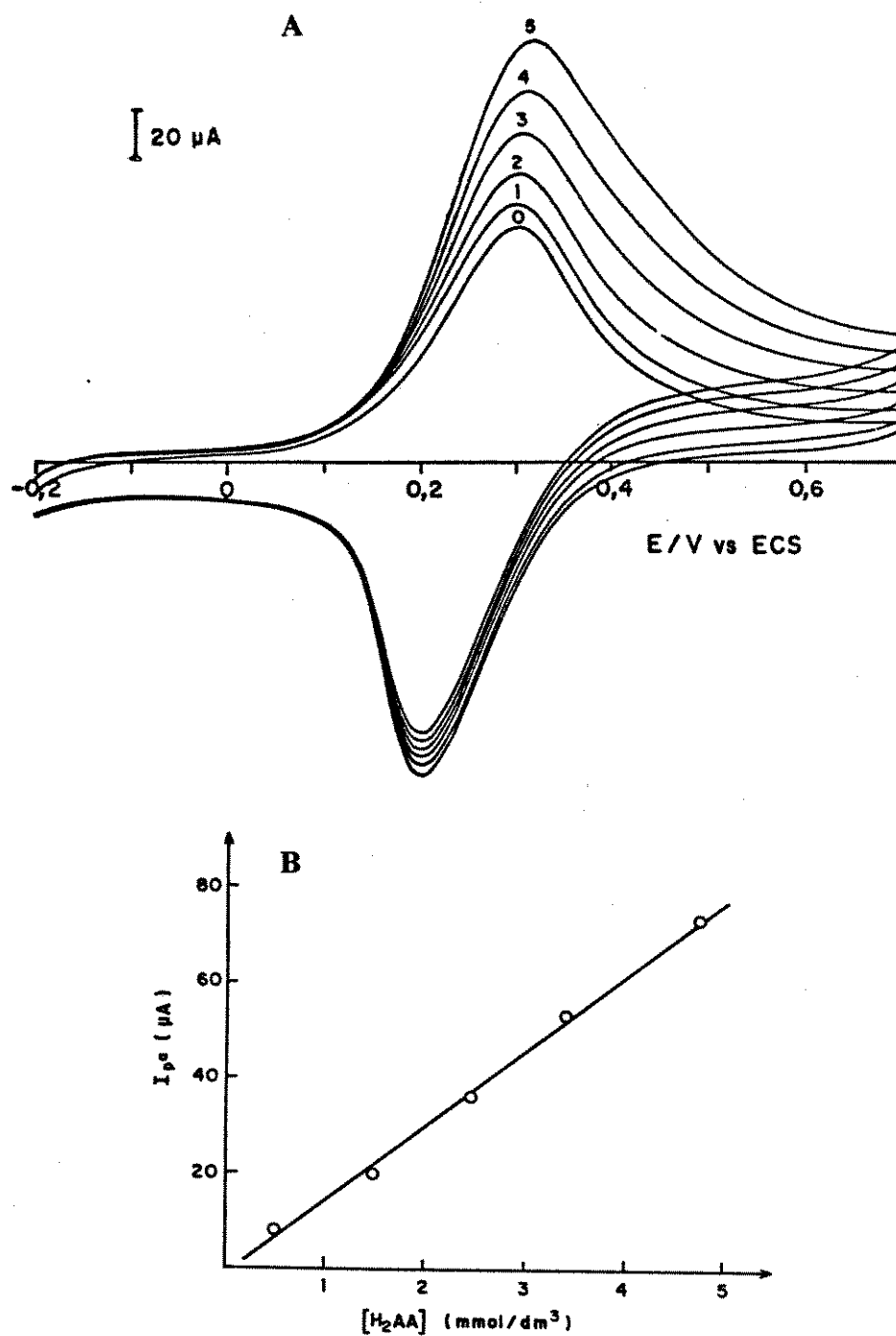


Figura 2 - (A) Voltamogramas cíclicos para a $\equiv$ SZrHCF (curva 0) e para a oxidação H₂AA pela $\equiv$ SZrHCF (curvas 1-5) em NaCl 0,50 M (10 mV/s)
 (B) Corrente de pico anódica em relação à concentração de H₂AA

Nas Tabelas 2 a 7 são mostrados, separadamente, os resultados para a obtenção das curvas analíticas e os valores de I_{pa} obtidos para as amostras. Como pode ser observado nestas tabelas, a corrente residual (cr) é diminuída depois que o eletrodo de trabalho é utilizado na obtenção dos dados da curva analítica. Isto pode ser verificado comparando-se os valores de I_{pa} da $\equiv SzrHCF$ obtidos na ausência de H_2AA (na obtenção da curva analítica) e antes da eletrooxidação de H_2AA presente na amostra. Esse decréscimo pode ser atribuído à inativação de uma parte das espécies eletroativas, provavelmente pela coordenação de íons Fe^{3+} (provavelmente provenientes da decomposição do $[Fe(CN)_6]^{4-}$ sob influência do potencial do eletrodo, formando azul da Prússia)[28] com substâncias contendo oxigênio[9], como o ácido dehidroascórbico, por exemplo, resultante da oxidação do ácido ascórbico.

O pH utilizado nas determinações de H_2AA foi de 4,5, porém não se observaram diferenças de corrente catalítica na faixa de pH de 4,5 a 6,5.

Os trabalhos que verificaram o efeito do pH na eletrooxidação de H_2AA [9, 13, 17], têm indicado que a forma aniônica (HAA^-) é a espécie eletroquimicamente ativa que está diretamente envolvida na etapa de transferência de elétrons. Indicam, também, que em pH muito ácido a corrente catalítica ocorre muito próxima à corrente residual e, em pH muito alto, o H_2AA é oxidado muito rapidamente. Li e Dong[15], trabalhando com eletrodos de carbono vítreo modificados com filme de azul da Prússia (ferrocianeto férrico), verificaram que a corrente catalítica para este sistema é dependente do pH na faixa de 2,87 a 5,31, apresentando um máximo em pH 4,6.

II.4.2 - Determinação de H_2AA por voltametria cíclica e titulação volumétrica:

Em paralelo às determinações de H_2AA nas amostras, por voltametria, foram feitas determinações por titulação volumétrica, utilizando-se KIO_3 e/ou 2,6-diclorofenolindofenol como titulantes[1-3, 14, 26], cujos resultados são mostrados na Tabela 1. A concordância dos resultados obtidos com os dois métodos mostram que a utilização do método por voltametria cíclica é bastante viável, além de ser mais direto, pois envolveu menos etapas, é mais específico, pois os métodos por titulação apresentam a interferência de substâncias que têm potencial de redução menor do que o do titulante[9]. Além disso, o potencial de oxidação do H_2AA neste sistema é bem menor do que os altos sobrepotenciais observados em alguns eletrodos metálicos e carbonáceos não modificados, nos quais outras substâncias poderiam ser oxidadas junto com o H_2AA [3, 4, 9, 12, 14].

Embora o decréscimo da corrente residual(**cr**) apresentada pelo eletrodo de trabalho após algumas varreduras (como foi verificado comparando-se as **cr** da curva analítica com a **cr** da amostra), possa representar uma desvantagem, ela é compensada pela facilidade de renovação da superfície do eletrodo de pasta de carbono[29-32].

Tabela 1 : Comparação entre a quantidade de ácido L-ascórbico (H₂AA) determinada em tabletes de vitamina C e sucos de fruta por voltametria cíclica (VC) e titulação convencional.

AMOSTRAS	VC (g)	Titulação (g)	Quantidade declarada (g)
A	1,03 ± 0,02 ^a	1,00 ± 0,01 ^c	1,0
B	0,99 ± 0,02 ^a	1,01 ± 0,01 ^c	1,0
C	1,09 ± 0,02 ^a	1,10 ± 0,01 ^c	1,0
Suco de limão	0,26 ± 0,01 ^b	0,25 ± 0,01 ^d	
Suco de laranja	0,28 ± 0,01 ^b	0,29 ± 0,01 ^d	
Sucos processados	0,22 ± 0,01 ^b	0,21 ± 0,01 ^d	

^aconteúdo por tablete de 4 g

^bmg por mL de suco

^ctitulação com solução padrão de KIO₃

^dtitulação com solução padrão de 2,6-diclorofenolindofenol

Tabela 2 A : Curva analítica para determinação de H₂AA em pastilha de Targifor C por VC em NaCl 0,50 M (20 mL), pH 4,5, 10 mV/s

H ₂ AA 0,100 M adicionado (mL)	(mM)	Ipa (total) (μ A)	Ipa H ₂ AA (μ A)
0	0	96,0 (cr)	0
0,300	1,48	111,0	15,0
0,600	2,91	127,0	31,0
0,900	4,31	149,0	53,0
1,200	5,66	168,0	72,0

Tabela 2 B : Determinação de H₂AA em pastilha de Targifor C (amostra C) por VC em NaCl 0,50 M (20 mL), pH 4,5 , 10 mV/s

Aliquotas da amostra (mL)	Ipa (total) (μ A)	Ipa (amostra) (μ A)	Quantidade de H ₂ AA na amostra	
			(mM)	(g)
0	81,0(cr)	0	0	0
0,300	102,0	21,0	2,02	1,20
0,600	122,0	41,0	3,46	1,05
0,900	138,0	57,0	4,62	0,95

Tabela 3 A : Curva analítica para determinação de H₂AA em pastilha de Redoxon por VC em NaCl 0,50 M (20 mL) , pH 4,5 , 10 mV/s

H ₂ AA 0,100 M adicionado (mL)	(mM)	Ipa (total) (μ A)	Ipa H ₂ AA (μ A)
0	0	44,0(cr)	0
0,300	1,48	62,0	18,0
0,600	2,91	81,5	37,5
0,900	4,31	106,0	62,0
1,200	5,66	130,0	86,0

Tabela 3 B : Determinação de H₂AA em pastilha de Redoxon (amostra B) por VC em NaCl 0,50 M (20 mL), pH 4,5 , 10mV/s

Aliquotas da amostra (mL)	Ipa (total) (μ A)	Ipa (amostra) (μ A)	Quantidade de H ₂ AA na amostra	
			(mM)	(g)
0	34,5(cr)	0	0	0
0,300	56,5	22,0	1,13	1,01
0,600	89,0	54,5	3,33	1,01
0,900	110,5	76,0	4,79	0,98

Tabela 4 A : Curva analítica para determinação de H₂AA em pastilha de Cebion por VC em NaCl 0,50 M (20 mL), pH 4,5 , 10 mV/s

H ₂ AA 0,100 M adicionado (mL)	(mM)	Ipa (total) (μ A)	Ipa H ₂ AA (μ A)
0	0	51,5(cr)	0
0,300	1,48	64,5	13,0
0,600	2,91	80,5	29,0
0,900	4,31	104,5	53,0
1,200	5,66	129,0	77,5
1,500	6,98	151,5	100,0

Tabela 4 B : Determinação de H₂AA em pastilha de Cebion (amostra A) por VC em NaCl 0,50 M (20 mL), pH 4,5 , 10 mV/s

Aliquotas da amostra (mL)	Ipa (total) (μ A)	Ipa (amostra) (μ A)	Quantidade de H ₂ AA na amostra	
			(mM)	(g)
0	44,0(cr)	0	0	0
0,300	58,0	14,0	1,76	1,05
0,600	85,0	41,0	3,45	1,04
0,900	108,0	64,0	4,85	0,99

Tabela 5 A : Curva analítica para determinação de H₂AA em suco natural de limão por VC em NaCl 0,50 M (20 mL), pH 4,5 , 10 mV/s

H ₂ AA 0,100 M adicionado (mL)	(mM)	Ipa (total) (μ A)	Ipa H ₂ AA (μ A)
0	0	44,0(cr)	0
0,300	1,48	61,5	13,0
0,500	2,44	73,5	29,0
0,700	3,38	83,5	53,0
0,900	4,31	92,0	77,5
1,100	5,21	102,5	58,5
1,300	6,10	111,0	67,0

Tabela 5 B : Determinação de H₂AA em suco natural de limão por VC em NaCl 0,50 M (20 mL), pH 4,5 , 10 mV/s

Volume de suco (mL)	Ipa (total) (μ A)	Ipa (suco) (μ A)	Quantidade de H ₂ AA no suco	
			(mM)	(mg/mL)
0	34,0(cr)	0	0	0
25	51,0	17,0	1,34	0,235
25	53,0	19,0	1,52	0,269

Tabela 6 A : Curva analítica para determinação de H₂AA em suco processado de laranja por VC em NaCl 0,50 M (20 mL), pH 4,5 , 10 mV/s

H ₂ AA 0,100 M adicionado (mL)	(mM)	Ipa (total) (μ A)	Ipa H ₂ AA (μ A)
0	0	40,5(cr)	0
0,300	1,48	53,0	12,5
0,500	2,44	65,5	25,0
0,700	3,38	77,0	36,5
0,900	4,31	86,0	45,5
1,100	5,21	100,0	59,5

Tabela 6 B : Determinação de H₂AA em suco processado de laranja por VC em NaCl 0,50 M (20 mL), pH 4,5 , 10 mV/s

Volume de suco (mL)	Ipa (total) (μ A)	Ipa (suco) (μ A)	Quantidade de H ₂ AA no suco	
			(mM)	(mg/mL)
0	30,5(cr)	0	0	0
25	40,5	10,0	1,26	0,222
25	42,0	11,5	1,38	0,243

Tabela 7 A : Curva analítica para determinação de H₂AA em suco de laranja natural por VC em NaCl 0,50 M (20mL), pH 4,5 , 10 mV/s

H ₂ AA 0,100 M adicionado (mL)	(mM)	Ipa (total) (μ A)	Ipa H ₂ AA (μ A)
0	0	31,0(cr)	0
0,300	1,48	43,0	12,0
0,600	2,91	68,5	37,5
0,800	3,85	84,0	53,0
1,000	4,76	95,0	64,0
1,200	5,66	110,0	79,0
1,400	6,54	123,5	92,5

Tabela 7 B : Determinação de H₂AA em suco natural de laranja por VC em NaCl 0,50 M (20 mL), pH 4,5 , 10 mV/s

Volume de suco (mL)	Ipa (total) (μ A)	Ipa (suco) (μ A)	Quantidade de H ₂ AA no suco	
			(mM)	(mg/mL)
0	17,5(cr)	0	0	0
25	32,5	15,0	1,56	0,275
25	33,5	16,0	1,62	0,285

II.5 - CONCLUSÕES

O ânion complexo hexacianoferrato imobilizado ($\equiv \text{SZrHCF}$) apresentou propriedade de mediador de elétrons para a oxidação eletrocatalítica do ácido L-ascórbico (H_2AA). A presença do HCF na superfície da $\equiv \text{SZr-OH}$ diminuiu o potencial de oxidação do H_2AA em ~ 90 mV em relação à oxidação na ausência do HCF. Os valores de corrente eletrocatalítica foram proporcionais em relação à concentração do H_2AA na faixa de 0,5 a 5 mM.

Neste sistema a oxidação do H_2AA ocorreu em potencial bem menor ($0,28 \pm 0,02\text{V}$ vs ECS) do que os relatados para a oxidação deste substrato em alguns sistemas que utilizaram eletrodos metálicos e carbonáceos.

A concordância dos resultados obtidos por VC com eletrodos de pasta de carbono e titulação volumétrica mostra que este método é bastante viável, além de ser mais direto e específico.

II.5 - REFERÊNCIAS:

- 01 - M.I. Karayannis, *Anal. Chim. Acta*, 76(1975)121
- 02 - L.A. Pachla, D.L. Reynolds, P.T. Kissinger, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 68(1985)1
- 03 - P. Karabinas, D. Jannakoudakis, *J. Electroanal. Chem.*, 160(1984)159
- 04 - J. Kulys, A. Drungiliene, *Electroanalysis*, 03(1991)209
- 05 - I-F. Hu, T. Kuwana, *Anal. Chem.*, 58(1986)3235
- 06 - D.E. Ormonde, R.D. O'Neill, *J. Electroanal. Chem.*, 279(1990)109
- 07 - X. Xing, I.T. Bae, M. Shao, C-C. Liu, *J. Electroanal. Chem.*, 346(1993)309
- 08 - X. Xing, M. Shao, M.W. Hsiao, R.R. Adzic, C-C. Liu, *J. Electroanal. Chem.*, 339(1992)211
- 09 - J. Lindquist, *Analyst*, 100(1975)339
- 10 - S.A. Wring, J.P. Hart, B.J. Birch, *Anal. Chim. Acta*, 229(1990)63
- 11 - J. Wang, L.D. Hutchins, *Anal. Chim. Acta*, 167(1985)325
- 12 - M.F. Dautartas, J.F. Evans, *J. Electroanal. Chem.*, 109(1980)301
- 13 - X. Xing, T-C. Tan, M. Shao, C-C. Liu, *Electroanalysis*, 04(1992)191
- 14 - M. Peterson, *Anal. Chim. Acta*, 187(1986)333
- 15 - F. Li, S. Dong, *Electrochim. Acta*, 32(1987)1511
- 16 - R.A. Saraceno, J. G. PacK, A.G. Ewing, *J. Electroanal. Chem.*, 197(1986)265
- 17 - M.E.G. Lyons, W. Breen, J. Cassidy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87(1991)115
- 18 - K.J. Stutts, R.M. Wightman, *Anal. Chem.*, 55(1983)1576
- 19 - R. Ravichandran, R.P. Baldwin, *Anal. Chem.*, 55 (1983)1586
- 20 - K-N. Kuo, R.W. Murray, *J. Electroanal. Chem.*, 131(1982)37
- 21 - P.W. Geno, K. Ravichandran, R.P. Baldwin, *J. Electroanal. Chem.*, 183(1985)155
- 22 - E.I.S. Andreotti, Y. Gushikem, L.T. Kubota, *J. Braz. Chem. Soc.*, 03(1992)21
- 23 - L.L. Lorencetti, Y. Gushikem, *J. Braz. Chem. Soc.*, 4(1993)88
- 24 - R.W. Murray, "Electroanalytical Chemistry", A.J. Bard, Ed.; Marcel Dekker, INC. Vol. 13. New York. 1984. p.197
- 25 - S.P. Mushran, M.C. Agrawal, *J. Scient. Ind. Res.*, 36(1977)274
- 26 - M. Freed, "Methods of Vitamin Assay". Interscience. 3ªEd. New York. 1966. p.287
- 27 - S.P. Perone, W.J. Kretlow, *Anal. Chem.*, 38(1966)1760
- 28 - J. Kawiak, P.J. Kulesza, Z. Galus, *J. Electroanal. Chem.*, 226(1987)305
- 29 - R.L. McCreery, "Electroanalytical Chemistry", A.J. Bard, Ed.; Marcel Dekker, INC.; Vol. 17, New York, 1991, p.221

- 30 - K.K. Kasem, H.D. Abruña, *J. Electroanal. Chem.*, 242(1988)87
- 31 - I. Wang, B. Greene, C. Morgan, *Anal. Chim. Acta*, 158(1984)15
- 32 - K. Ravichandran, R.P. Baldwin, *J. Electroanal. Chem.*, 126(1981)293