

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química

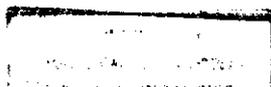
**IMOBILIZAÇÃO E ESTUDOS ELETROQUÍMICOS DOS
COMPLEXOS [Co(sepulcrato)]³⁺ E [Ru(edta)H₂O]⁻ SOBRE
SUPERFÍCIE DE SÍLICA GEL MODIFICADA**

Tese de Doutorado

Aluno: Carlos Roberto de Menezes Peixoto

Orientador: Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem

- 1996 -



UNIDADE	IQ
N.º CHAMADA	P359i
	27971
	667/96
	X
	7411.00
	04/07/96
N.º CPD	

CM:00089526-1



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

P359i Peixoto, Carlos Roberto de Menezes
Imobilização e estudos eletroquímicos dos complexos
[Co(sepultrato)]³⁺ E [Ru(edta)H₂O]⁻ sobre superfície de sílica
gel modificada / Carlos Roberto de Menezes Peixoto. --
Campinas, [SP : s.n.], 1996.

Orientador: Yoshitaka Gushikem

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Química.

1. Sílica gel. 2. Cobalto sepultrato. 3. Rutênio
etilenodiaminatetraacetato. I. Gushikem, Yoshitaka. II.
Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.
III. Título.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem que, tanto no programa de Mestrado como no de Doutorado, demonstrou, além de grande capacidade, também grande interesse e preocupação com o desenvolvimento do trabalho. Também pela amizade durante todos esses anos.

Ao Prof. Dr. Lauro T. Kubota pelas grandes idéias, pelo apoio constante durante a realização deste trabalho e também pela amizade.

Ao Prof. Dr. Eduardo Stadler do Departamento de Química UFSC pela preparação do complexo $[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^-$, e pelas sugestões.

Ao Prof. Dr. Graciliano de O. Neto pelo empréstimo do oxímetro Fac 204 e do eletrodo de Clark e ao Prof. Dr. João Roberto Fernandes pelas dicas sobre a operação do mesmo.

Aos Profs. Drs. Edson A. Ticianelli e Ernesto R. Gonzales que colocaram a disposição na infra-estrutura do laboratório de eletroquímica do Instituto de Física e Química da USP-São Carlos para as medidas com eletrodo de disco rotatório. À Joelma Perez que nos acompanhou e auxiliou durante todas as medidas.

Aos amigos do laboratório pela convivência durante todos esses anos e pelas inúmeras vezes que me ajudaram tanto no trabalho como fora dele.

Ao CNPq pela bolsa de pós-graduação e à FAPESP pelo suporte financeiro.

CURRICULUM VITAE

1. FORMAÇÃO SUPERIOR

QUÍMICO INDUSTRIAL,

Instituição: Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) (janeiro/90).

2. PÓS-GRADUAÇÃO:

2.1. MESTRE EM QUÍMICA na área de Inorgânica

Instituição: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Instituto de Química

Defesa de Tese: 08 de julho de 1992

Orientador: Yoshitaka Gushikem

Título da tese: "Síntese, caracterização e aplicações analíticas do óxido de zircônio(IV) altamente disperso na superfície da sílica gel."

2.2. DOUTORADO

Instituição: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Instituto de Química

Defesa de Tese: 19 de abril de 1996.

Orientador: Yoshitaka Gushikem

3. TRABALHOS PUBLICADOS

3.1. Manfredo HÖRNER, Antônio G. PEDROSO, Carlos R. M. PEIXOTO e Johannes BECK, "SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF $[\text{Ag}(\text{PhN}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{H})\text{Ph})]_4$, A TETRAMERIC Ag(I) - COMPLEX WITH BRIDGING BISTRIAZENIDO-LIGANDS", Z. Naturforsch., 46b (1990) 689.

3.2. Yoshitaka GUSHIKEM, Carlos R. M. PEIXOTO e Lauro T. KUBOTA, "EXCHANGE PROPERTY OF TITANIUM(IV) AND ZIRCONIUM(IV) OXIDES GRAFTED ON SILICA GEL. SORPTION OF CHROMIUM(VI) FROM AN ACID SOLUTION". "New Developments in Ion Exchange. Fundamentals and Applications", eds. M. Abe, T. Kataoka e T. Suzuki, Kodansha-Elsevier, Tokyo, 1991, p.607.

3.3. Yoshitaka GUSHIKEM, Carlos R. M. PEIXOTO e Nivaldo BACCAN, "SELECTIVE SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF TRACE AMOUNTS OF CHROMIUM(VI) USING A FLOW INJECTION SYSTEM WITH A MICROCOLUMN OF ZIRCONIUM(IV) OXIDE MODIFIED SILICA GEL", Analyst, 117 (1992) 1029.

3.4. Carlos R. M. PEIXOTO, Lauro T. KUBOTA e Yoshitaka GUSHIKEM, "MATRIX EFFECT ON ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF $[\text{Co}(\text{sepulchrates})]^{3+}$ IMMOBILIZED ON SILICA GEL AND MODIFIED SILICA GEL SURFACES", J. Braz. Chem. Soc., 6 (1995) 83.

3.5. Lindomar R. D. da SILVA, Ubirajara P. RODRIGUES Filho, Carlos R. M. PEIXOTO e Yoshitaka GUSHIKEM, "UTILIZAÇÃO DO COMPÓSITO

CELULOSE-ÓXIDO DE ZIRCÔNIO(IV) NA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE Cr(VI) EM LINHA EM SISTEMA DE ANÁLISE DE INJEÇÃO EM FLUXO", *Quím. Nova*, 18 (1995) 337.

3.6. Lindomar R. D. da SILVA, Carlos R. M. PEIXOTO e Yoshitaka GUSHIKEM, "USE OF α -CELLULOSE COATED WITH TITANIUM(IV) OXIDE IN SEPARATION OF Cr^{VI}", *Separation Sci. Technol.*, no prelo.

3.7. Carlos R. M. PEIXOTO, Lauro T. KUBOTA e Yoshitaka GUSHIKEM, "USE OF RUTHENIUM-(ETHYLENEDINITRILO)TETRAACETIC ACID MONOHYDRATE ION IMMOBILIZED ON A ZIRCONIUM(IV) OXIDE COATED SILICA GEL SURFACE AS AN AMPEROMETRIC SENSOR FOR OXYGEN IN WATER", *Anal. Proc.*, 32 (1995) 503.

3.8. Carlos R. M. PEIXOTO, Yoshitaka GUSHIKEM, Ubirajara P. RODRIGUES Filho, Lauro T. KUBOTA e Eduardo STADLER, "ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF [Ru(edta)H₂O]⁻ IMMOBILIZED ON A ZIRCONIUM(IV) OXIDE COATED SILICA GEL SURFACE", *J. Colloid Interface Sci.*, submetido.

4. CONGRESSOS E SIMPÓSIOS

4.1. Manfredo HÖRNER, Antônio G. PEDROSO, Carlos R. M. PEIXOTO e Johannes BECK, "SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF $[Ag(PhN_3C_6H_4N_3(H)Ph)]_4$, A TETRAMERIC Ag(I) - COMPLEX WITH A Ag_4 - RHOMBUS", 41° Reunião Anual da SBPC, Fortaleza - CE (1989).

4.2. Yoshitaka GUSHIKEM, Carlos R. M. PEIXOTO e Lauro T. KUBOTA, "EXCHANGE PROPERTY OF TITANIUM(IV) AND ZIRCONIUM(IV) OXIDES GRAFTED ON SILICA GEL. SORPTION OF CHROMIUM(VI) FROM AN ACID SOLUTION". International Conference on Ion Exchange, ICIE'91, Tokio, Japan, (1991).

4.3. Yoshitaka GUSHIKEM, Carlos R. M. PEIXOTO e Nivaldo BACCAN, "DETERMINAÇÃO SELETIVA DE CROMO(VI) POR ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO USANDO-SE PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM MICRO-COLUNA DE ÓXIDO DE ZIRCÔNIO(IV) ENXERTADO SOBRE SÍLICA GEL", 14° Reunião Anual da SBQ, Caxambu - MG (1991).

4.4. Yoshitaka GUSHIKEM, Carlos R. M. PEIXOTO e Lauro T. KUBOTA, "ESTUDOS ELETROQUÍMICOS DE $[Co(Sepulcrato)]^{3+}$ IMOBILIZADO SOBRE A SUPERFÍCIE DE SÍLICA GEL E SÍLICA GEL MODIFICADA", XI Congresso Iberoamericano de Eletroquímica/IX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, XI CIBAE/IX SIBEE, Águas de Lindóia - SP, Brasil (1994).

4.5. Carlos R. M. PEIXOTO, Ubirajara P. RODRIGUES FILHO, Eduardo STADLER, Lauro T. KUBOTA e Yoshitaka GUSHIKEM, "ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO COMPLEXO $[\text{Ru}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^-$ IMOBILIZADO NA SUPERFÍCIE DA SÍLICA GEL MODIFICADA COM ÓXIDO ZIRCÔNIO(IV)", 17º Reunião Anual da SBQ/VII Simpósio Nacional de Química Inorgânica, Caxambu - MG (1994).

4.6. Lindomar R. D. da SILVA, Carlos R. M. PEIXOTO e Yoshitaka GUSHIKEM, "DETERMINAÇÃO DE Cr(VI) VIA ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO COM PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM LINHA NUMA MICRO-COLUNA EMPACOTADA COM O COMPÓSITO $(\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{11})_n\text{-TiO}_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$ ", 17º Reunião Anual da SBQ/VII Simpósio Nacional de Química Inorgânica, Caxambu - MG (1994).

4.7. Lindomar R. D. da SILVA, Ubirajara P. RODRIGUES Filho, Carlos R. M. PEIXOTO e Yoshitaka GUSHIKEM, "ESPECIAÇÃO DE Cr(VI) EM ÁGUAS NATURAIS COM ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO USANDO-SE PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM UMA MICRO-COLUNA DE CELULOSE MODIFICADA COM ÓXIDO DE ZIRCÔNIO(IV)", 46º Reunião Anual da SBPC, Vitória - ES (1994).

4.8. Carlos R. M. PEIXOTO, Ubirajara P. RODRIGUES FILHO, Eduardo STADLER, Lauro T. KUBOTA e Yoshitaka GUSHIKEM, "REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO DE LIGANTES DO COMPLEXO $[\text{Ru}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^-$ IMOBILIZADO SOBRE A SUPERFÍCIE DE SÍLICA GEL MODIFICADA COM ÓXIDO ZIRCÔNIO(IV)", V

Congresso Iberoamericano de Química Inorgânica/XII Congresso Mexicano de Química Inorgânica, Saltillo, México (1995).

4.9. Carlos R. M. PEIXOTO, Lauro T. KUBOTA e Yoshitaka GUSHIKEM, "ESTUDO DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO PELO COMPLEXO $[\text{Ru}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^-$ IMOBILIZADO NA SUPERFÍCIE DA SÍLICA GEL MODIFICADA COM ÓXIDO ZIRCÔNIO(IV)", 18º Reunião Anual da SBQ, Caxambu - MG (1995).

4.10. Carlos R. M. PEIXOTO, Lauro T. KUBOTA e Yoshitaka GUSHIKEM, "SENSOR AMPEROMÉTRICO PARA OXIGÊNIO DISSOLVIDO USANDO O COMPLEXO $[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^-$ IMOBILIZADO SOBRE A SUPERFÍCIE DE SÍLICA GEL MODIFICADA", Encontro Nacional de Química Analítica, Belo Horizonte - MG (1995).

RESUMO

Neste trabalho, duas espécies eletroativas foram imobilizadas sobre superfície de sílica gel modificada, tendo como objetivo a construção de eletrodos modificados. O comportamento eletroquímico das espécies foi estudado usando-se eletrodos de pasta de grafite.

Na primeira parte do trabalho o complexo $[\text{Co}(\text{sepulcrato})]^{3+}$ foi imobilizado sobre a superfície de sílica gel, sílica gel modificada com óxido de zircônio(IV) e sílica gel modificada com fosfato de zircônio(IV). O complexo adsorvido apresentou resposta eletroquímica devido ao processo redox $\text{Co}^{\text{III}} \rightleftharpoons \text{Co}^{\text{II}}$, em potencial de pico médio de $-0,58 \text{ V vs ECS}$, em eletrólito suporte NaClO_4 1M, pH 5,0. O $[\text{Co}(\text{sepulcrato})]^{3+}$ foi adsorvido de forma estável sobre as três matrizes. Sobre a superfície da sílica modificada com fosfato de zircônio(IV) praticamente não foram observadas variações no potencial redox com variações no pH da solução eletrólito na faixa de 7 a 1. Quando variadas as concentrações e a natureza do ânion do eletrólito suporte as variações também foram menores nesta superfície, em comparação com as outras duas. Isso se deve à forte acidez do grupo fosfato, o que evita protonação, e à maior carga negativa desta superfície, que causa maior repulsão pelos ânions do eletrólito suporte.

Na segunda parte do trabalho o complexo $[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^-$ foi imobilizado sobre a sílica gel modificada com óxido de zircônio(IV). Foi observada resposta eletroquímica em potencial de pico médio a $-0,25 \text{ V vs ECS}$ devido ao processo $\text{Ru}^{\text{III}} \rightleftharpoons \text{Ru}^{\text{II}}$, em eletrólito suporte NaClO_4 1 M, pH 4,5. O complexo adsorvido apresentou boa estabilidade. Foi observada pequena variação nos potenciais redox com variações na natureza

e concentração do eletrólito suporte. A água coordenada ao rutênio manteve, quando em superfície, a labilidade apresentada em solução, podendo ser substituída pelos ligantes nitrogenados $L =$ piridina, pirazina, tiocianato, 4-ciano-piridina e 4,4'-bipiridina, de acordo com a reação: $[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^- + L \rightleftharpoons [\text{Ru}(\text{edta})L]^- + \text{H}_2\text{O}$. Isso comprova que o sítio de coordenação fica disponível na superfície para reações de eletrocatalise que envolvem coordenação em seu mecanismo. A substituição da água pelos ligantes L causa deslocamento dos potenciais redox para valores mais positivos. O aumento da fração molar do $[\text{Ru}(\text{edta})L]^-$ na superfície foi acompanhado em função do tempo para determinação das constantes cinéticas destas reações. Entretanto as curvas obtidas não apresentaram reprodutibilidade.

O $[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ adsorvido sobre sílica modificada com óxido de zircônio(IV) eletrocatalisa a redução de oxigênio. Isto permitiu o uso deste sistema como sensor amperométrico para O_2 dissolvido em água. Estudos usando eletrodo de disco rotatório demonstraram que a reação de redução de oxigênio não é controlada por difusão.

ABSTRACT

Two electroactive species immobilized on modified silica gel surface were studied in this work aiming their use as modified electrodes. For the electrochemical studies carbon paste electrode were used.

In the first part, $[\text{Co}(\text{sepulchrate})]^{3+}$ complex was immobilized on silica gel, zirconium(IV) oxide modified silica gel and zirconium(IV) phosphate modified silica gel surfaces. The adsorbed complex showed electrochemical response due to the $\text{Co}^{\text{III}} \rightleftharpoons \text{Co}^{\text{II}}$ redox couple, at mid-point potential of -0.58 V vs SCE in NaClO_4 1M, pH 5.0, supporting electrolyte. The complex immobilized on zirconium(IV) phosphate modified silica showed no significant changes in the redox potential as the pH of the electrolyte solution was varied from 7 to 1, and showed minor changes as the concentration and nature of the anion of the supporting electrolyte were varied in comparison with the other matrices. These observations can be explained by the strong acidity of this surface which avoids protonation and by the higher negative charge which causes more repulsion by the electrolyte anions.

In the second part, the $[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^-$ complex was immobilized on zirconium(IV) oxide modified silica gel surface. Electrochemical response was observed with mid-point potential at -0.25 V vs SCE due to the redox couple $\text{Ru}^{\text{III}} \rightleftharpoons \text{Ru}^{\text{II}}$, using NaClO_4 1 M, pH 4.5. The adsorbed complex showed high stability. Changing the nature and concentration of the anion of the supporting electrolyte minor changes in the mid-point potentials were observed. The lability of the water molecule coordinated to the ruthenium atom is not lost in the adsorbed complex. Thus, substitution reactions by the

nitrogenated ligands L = pyridine, pyrazine, thiocyanate, 4-cyano-pyridine and 4,4'-bipyridine are possible, as represented by the equation: $[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^- + \text{L} \rightleftharpoons [\text{Ru}(\text{edta})\text{L}]^- + \text{H}_2\text{O}$. This demonstrates that the coordination site is free for electrocatalytic reactions that involves coordination as a step of the mechanism. The increase of the molar fraction of $[\text{Ru}(\text{edta})\text{L}]^-$ on the surface was followed as a function of time for the determination of the kinetic constant, but the experimental curves were not reproducible.

The $[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ adsorbed on zirconium(IV) oxide modified silica gel electrocatalyses the oxygen reduction reaction. This permitted the use of this material as an amperometric sensor for O_2 dissolved in water. Studies using rotating disk electrode showed that this reaction is not controlled by diffusion.

ÍNDICE

Agradecimentos	i
Curriculum vitae	ii
Resumo	viii
Abstract	x
Índice	xii
1) INTRODUÇÃO	01
1.1) Sílica Gel	01
1.2) Eletrodos quimicamente modificados	03
1.2.1) Eletrodos de pasta de grafite	05
1.2.2) Eletrodos quimicamente modificados a base de sílica gel	06
1.2.3) Técnicas eletroquímicas usadas para estudos de eletrodos modificados	08
1.2.3.1) Voltametria cíclica	08
1.2.3.2) Cronoamperometria	10
1.3) Óxido de zircônio(IV)	11
1.4) Fosfato de zircônio(IV)	12
1.5) Complexo [Co(sepultrato)] ³⁺	13
1.6) Complexo [Ru(edta)H ₂ O] ⁻	16
1.7) Determinação de oxigênio	19
1.8) Objetivos	20
2) EXPERIMENTAL	21
2.1) Modificação da sílica gel com óxido de zircônio(IV)	21

2.2) Modificação da sílica gel com fosfato de zircônio(IV)	21
2.3) Adsorção do $[\text{Co}(\text{sepulcrato})]^{3+}$ sobre SiO_2 , $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ e $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{PO}_4$	22
2.4) Adsorção do $[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^-$ sobre $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$	22
2.5) Análises químicas	22
2.6) Medidas eletroquímicas	23
2.7) Espectros eletrônicos	25
2.8) Determinação das concentrações de oxigênio	25
3) RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
3.1) Complexo $[\text{Co}(\text{sepulcrato})]^{3+}$	27
3.1.1) Características do material	27
3.1.2) Estudos de voltametria cíclica	28
3.1.3) Espectros eletrônicos	40
3.2) Complexo $[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^-$	40
3.2.1) Síntese do material	40
3.2.2) Estudos de voltametria cíclica	41
3.2.3) Reações de substituição de ligantes para $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]$	47
3.2.4) Espectros eletrônicos	61
3.2.5) Uso do $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]$ como sensor para oxigênio	66
3.2.6) Estudos com eletrodo de disco rotatório (EDR)	72
4) CONCLUSÕES	76
5) REFERÊNCIAS	78

1) INTRODUÇÃO

1.1) SÍLICA GEL

A sílica gel¹⁻³ é uma matriz porosa amorfa de composição $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Sua estrutura consiste em uma rede tridimensional de grupos $[\text{SiO}_4]$ tetraédricos interligados. Na superfície existem dois tipos de grupos: silanol (Si-OH) e siloxano (Si-O-Si). Principalmente através dos grupos silanóis é possível um grande número de reações de modificação de superfície, pelas quais diferentes espécies podem ser suportadas na matriz. Podem ser conseguidos assim sólidos com diferentes propriedades químicas na superfície, mas mantendo as propriedades mecânicas da sílica, como a sua rigidez mecânica, porosidade, tamanho de partículas e de poros definido, alta área superficial, não inchamento em presença de solventes e estabilidade térmica e química.

Na superfície da sílica podem ser suportados tanto grupos orgânicos (organofuncionalização)⁴⁻⁹ como inorgânicos (inorganofuncionalização), como complexos metálicos¹⁰⁻¹³, compostos organometálicos¹⁴⁻¹⁵ e óxidos metálicos como óxidos de nióbio¹⁶⁻¹⁸, titânio^{19,20}, molibdênio^{21,22}, vanádio²³, manganês²⁴ e tungstênio²⁵.

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

No método de impregnação 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 cristaltos de óxido impregnado que podem resultar em alterações nas propriedades morfológicas iniciais do suporte^{26,27}.

No segundo 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^{28,29}.

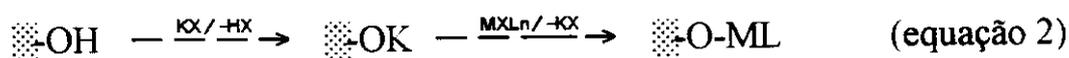
No método de enxerto, o sólido é obtido através de reação, em fase líquida, do suporte com o íon metálico, na forma de haleto ou alcóxido. Através deste método de síntese, óxidos altamente dispersos têm sido obtidos e as propriedades morfológicas iniciais do suporte, como granulometria, área superficial e porosidade são praticamente inalteradas^{30,31}. Neste método ocorre formação de ligação covalente entre o suporte e a espécie adsorvida. Isso pode ser conseguido através de²⁶:

1º) Interação direta do haleto ou alcóxido com grupos hidroxila da superfície



onde ---OH representa a superfície, X é o grupo de saída e L representa os demais ligantes.

2º) Interação com grupos formados na superfície do óxido depois da ativação química, que podem ser obtidos pelo aumento da capacidade nucleofílica dos átomos de oxigênio dos grupos hidroxila da superfície, como consequência da troca dos átomos de hidrogênio por íons de metal alcalino (K)



Após a introdução na superfície é feita hidrólise do haleto ou alcóxido imobilizado para obtenção do óxido:



As sílicas modificadas têm sido usadas em várias aplicações como suporte para catalisadores^{12,15,33,34}, imobilização de enzimas³⁵, adsorvente de íons metálicos de soluções aquosas^{20,36} e não aquosas^{8,9}, pré concentração e separação de íons metálicos^{7,37-39} e em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)^{40,41}.

Recentemente, o uso desses materiais para construção de eletrodos quimicamente modificados vêm sendo bastante estudado^{13,42-54}.

1.2) ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS

Apesar das técnicas eletroanalíticas geralmente oferecerem boa seletividade, a detecção de muitos compostos usando-se eletrodos convencionais é dificultada pela necessidade da aplicação de altos sobrepotenciais. Isso pode causar o aumento do efeito de interferentes, através da oxidação ou redução de outras espécies presentes no meio, e também do próprio solvente. Uma maneira de minimizar estes sobrepotenciais é o uso de eletrodos quimicamente modificados (EQMs)⁵⁵⁻⁵⁸. EQMs geralmente contêm mediadores de elétrons especificamente selecionados imobilizados em superfícies de eletrodos convencionais e são particularmente úteis em eletrocatalise e construção de sensores.

No esquema I está representada a interface eletrodo/solução eletrólito para um eletrodo quimicamente modificado. A espécie eletroativa oxidada (Ox) recebe um elétron da superfície do eletrodo quando é aplicado um potencial negativo, sendo reduzida a Red. Quando a varredura de potencial é invertida a espécie é novamente oxidada.

Existem diferentes tipos de eletrodos quimicamente modificados estudados. Entre eles, os eletrodos de grafite, tanto grafite pirolítico como carbono vítreo, podem ser modificados por adsorção de espécies eletroativas e também através de ligações covalentes entre estas e grupos da superfície do eletrodo. Também tem sido estudada a modificação de eletrodos usando-se polímeros⁵⁵⁻⁵⁸. Estes polímeros podem apresentar o centro redox como parte da sua estrutura (polímeros redox), ou serem usados como adsorventes da espécie eletroativa, através de adsorção por troca iônica ou ligações covalentes. Tanto eletrodos de grafite como eletrodos metálicos têm sido modificados por polímeros.

1.2.1) Eletrodos de pasta de grafite

Os eletrodos de pasta de grafite (EPG) foram desenvolvidos na década de 50 por Adams⁵⁹. O objetivo inicial era a obtenção de eletrodos com superfície facilmente renovável e com possibilidade de aplicação em potenciais positivos onde os eletrodos de mercúrio não podiam ser usados devido à oxidação do material do eletrodo. Na década de 70 foram desenvolvidos trabalhos onde as espécies eletroativas foram incorporadas na pasta, e os EPG começaram a ser usados como eletrodos quimicamente modificados.

Os eletrodos de pasta de grafite^{60,61} são formados por uma mistura de grafite em pó e um líquido, geralmente um óleo orgânico, para dar consistência pastosa ao mesmo. Entre as vantagens do uso de EPG estão a facilidade de preparação do eletrodo, facilidade de renovação da superfície, os EPG apresentam baixa corrente de fundo e faixa de potencial de trabalho relativamente grande. Entre as desvantagens estão a baixa reprodutibilidade e a baixa resistência do eletrodo quando usado em solventes orgânicos.

1.2.2) Eletrodos quimicamente modificados a base de sílica gel

O uso de sílicas modificadas para construção de EQMs somente foi possível devido ao uso de eletrodos de pasta de grafite. As sílicas, contendo a espécie eletroativa adsorvida em sua superfície, são incorporadas à pasta. Através da construção destes eletrodos é possível a caracterização destes sistemas pelo estudo do comportamento eletroquímico das espécies adsorvidas^{13,42-47}. Através do comportamento destas espécies é possível conhecer melhor a estrutura e as propriedades da superfície da matriz. Estes eletrodos também permitem a aplicação destes materiais como sensores eletroquímicos em química analítica, onde a espécie imobilizada age como mediador de elétrons⁴⁸⁻⁵⁴. Devido a capacidade de adsorção de um número bastante variado de espécies pela sílica gel modificada por diferentes compostos, um grande número de eletrodos modificados podem assim ser obtidos.

Para o desenvolvimento destes sistemas, hexacianoferratos e hexacianoferratos de metais de transição foram as primeiras espécies eletroativas usadas, devido ao fato destas apresentam comportamento eletroquímico bastante conhecido. Foram estudados hexacianoferratos de cobre, níquel e cobalto imobilizados sobre superfícies de sílicas modificadas com óxidos de titânio⁴⁴ e estanho⁴²⁻⁴³, e hexacianoferratos sobre superfícies modificadas com óxido de zircônio⁴⁸ e também com grupos orgânicos como íon piridínio⁴⁹, 3-aminopropil⁴⁶ e 3-imidazolilpropil⁴⁶. Alguns destes sistemas foram usados como sensores amperométricos para determinação de ácido ascórbico^{48,49}. Com o objetivo de obter novos sistemas com diferentes propriedades outras espécies também foram estudadas. O complexo $\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_3$ foi imobilizado sobre sílica funcionalizada com o grupo 3-imidazolilpropil⁴⁷. Porfirinas de manganês foram estudadas sobre superfície de

sílica gel¹³. Ftalocianina de ferro foi imobilizada sobre superfície de sílica modificada com óxido de titânio⁵⁰ e usada como sensor para hidrazina. Ftalocianina de cobalto foi imobilizada sobre sílica modificada com íon piridínio⁵² e usada como sensor para hidrazina, ácido oxálico, cisteína e glutatona. Ferroceno imobilizado sobre sílica modificada com óxido de titânio(IV) foi usada como sensor para glicose⁵¹. Azul de Meldola também adsorvido sobre sílica modificada com óxido de titânio(IV) foi usado como sensor para NADH⁵³. Quando, além do azul de Meldola, a enzima salicilato hidroxilase foi adsorvida sobre sílica modificada com óxido de titânio(IV), o eletrodo obtido foi usado como sensor para salicilato⁵⁴.

Além dos usos como sensores amperométricos citados acima, as sílicas modificadas também podem ser usadas como sensores potenciométricos. Se a espécie adsorvida na superfície estiver presente na solução eletrólito suporte, haverá a formação de uma diferença de potencial entre superfície e solução. Esta diferença de potencial é função da concentração da espécie em solução. Desta maneira foi desenvolvido um sensor para o ânion perclorato usando sílica modificada com íon piridínio com este ânion adsorvido⁶².

Uma das principais vantagens apresentadas pelos eletrodos a base de sílica gel em relação a outros eletrodos quimicamente modificados é a estabilidade. As espécies eletroativas ficam fortemente aderidas à superfície da matriz. Outra grande vantagem é a alta área superficial da matriz que permite a adsorção de uma grande quantidade da espécie eletroativa, de modo que as correntes obtidas são altas e os eletrodos bastante sensíveis.

Devido a sua alta área superficial, a sílica gel organomodificada com o grupo 3-(2-tiobenzimidazolil)propil foi usada para construção de um eletrodo para determinação de mercúrio(II), envolvendo como primeira etapa do mecanismo a pre-concentração da espécie na superfície, e posterior determinação voltamétrica⁶³.

1.2.3) Técnicas eletroquímicas usadas para estudos de eletrodos modificados

1.2.3.1) Voltametria cíclica

A técnica de voltametria cíclica consiste em submeter o eletrodo de trabalho a uma varredura de potencial^{64,65}. Na Figura 1 está o esquema de um voltamograma cíclico com os principais parâmetros de interesse. Quando é feita a varredura para potenciais mais negativos, varredura catódica, a espécie eletroativa oxidada (Ox) sofre redução para a forma reduzida (Red), gerando um pico de corrente. Este pico ocorre a um certo potencial de pico catódico (E_{pc}), que depende da espécie, e apresenta uma corrente de pico catódica (I_{pc}) que depende da quantidade de espécie imobilizada no eletrodo. Para espécies em solução esta corrente depende da concentração. Quando a varredura de potencial é invertida no sentido anódico (para potenciais mais positivos) ocorre o processo inverso. A espécie reduzida é novamente oxidada a um certo potencial, chamado potencial de pico anódico (E_{pa}) gerando a corrente de pico anódica (I_{pa}). O potencial de pico médio é a média entre os potenciais de pico catódico e anódico ($E_m = (E_{pc} + E_{pa})/2$). Outro parâmetro também utilizado é a diferença entre os potenciais de pico: $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$.

O voltamograma da Figura 1 é típico para sistemas com a espécie eletroativa em solução, que apresentam comportamento controlado por difusão. Quando o potencial necessário para ocorrer o processo de redução ou oxidação é atingido ocorre aumento das correntes de pico até um máximo. Esse máximo ocorre devido a oxidação/redução da espécie presente na superfície do eletrodo. Depois disso ocorre um decréscimo na corrente, porque a etapa determinante passa a ser a difusão da espécie eletroativa, da solução até a interface com o eletrodo. Usando-se eletrodo de disco rotatório os

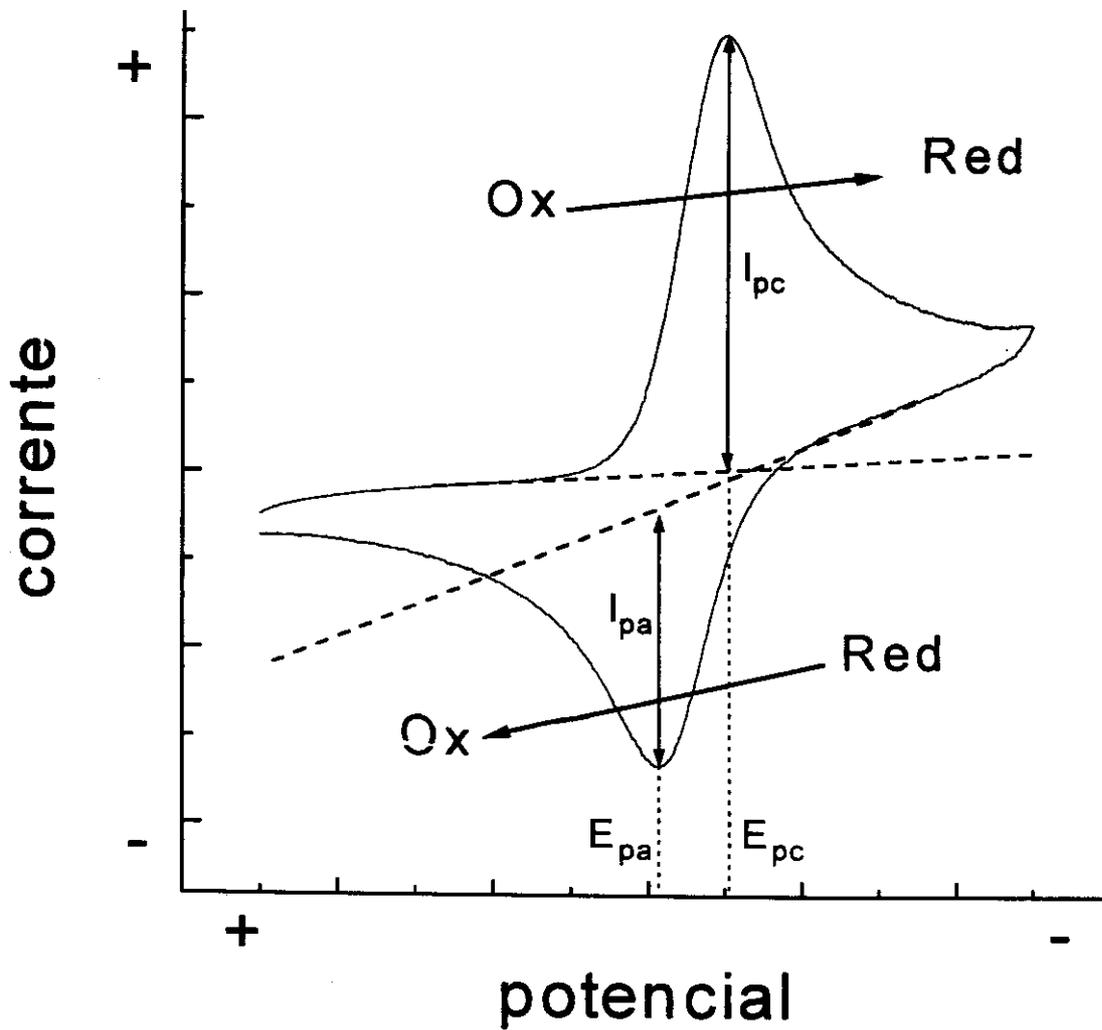


Figura 1: Parâmetros obtidos através do voltamograma cíclico. E_{pc} = potencial de pico catódico; E_{pa} = potencial de pico anódico; I_{pc} = corrente de pico catódica; I_{pa} = corrente de pico anódica. Ox representa a espécie eletroativa oxidada e Red a espécie eletroativa reduzida.

valores de corrente obtidos aumentam com a velocidade de rotação do eletrodo e o decréscimo após o pico não é observado (ou seja, são observados platôs de corrente) porque a migração da espécie até o disco não ocorre apenas por difusão, mas também por convecção, que é a migração causada pela rotação do eletrodo, e a etapa determinante passa a ser a transferência eletrônica. Um sistema eletroquimicamente reversível apresenta a razão entre as correntes de pico igual a 1, e diferença entre os potenciais de pico $\Delta E_p = 59/n$ mV, onde n é o número de elétrons transferidos. Valores de ΔE_p maiores que esse indicam processo de transferência eletrônica lento.

Em sistemas reversíveis com a espécie eletroativa imobilizada sobre a superfície do eletrodo não existe diferença entre os potenciais de pico ($\Delta E_p = 0$). Valores maiores em ΔE_p também neste caso indicam processo de transferência eletrônica lento. Este foi o comportamento observado para os eletrodos modificados a base de sílica gel⁴²⁻⁵¹. Os voltamogramas obtidos apresentaram, portanto, aspecto semelhante aos obtidos para sistemas controlados por difusão. Esse comportamento provavelmente é devido ao caráter isolante da matriz, que dificulta o processo de transferência eletrônica.

1.2.3.2) Cronoamperometria

Em um experimento de cronoamperometria um potencial necessário para provocar o processo de oxidação ou redução da espécie eletroativa é aplicado e a corrente é acompanhada em função do tempo^{64.65}.

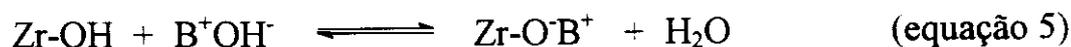
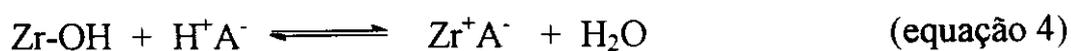
Para espécies em solução, no tempo inicial é observado um pico de corrente devido à oxidação/redução da espécie presente na superfície do eletrodo. Após um certo tempo a corrente diminui e mantém-se em um valor constante. Este valor pode ser controlado pela velocidade de difusão da espécie eletroativa até o eletrodo, ou pela cinética do processo eletrocatalítico,

se este for um processo lento.

Em sistemas com a espécie eletroativa adsorvida na superfície do eletrodo, ocorre oxidação/redução total quando o potencial é aplicado (como mostrado no esquema I), sendo que depois disso ocorre estabilização da corrente em valor igual a zero. Quando existe processo de eletrocatalise pela espécie adsorvida, de acordo com o esquema II, após a estabilização a corrente apresenta um valor diferente de zero, que é devido ao processo catalítico. Se esta corrente apresentar correlação com a concentração do substrato em solução, este eletrodo poderá ser usado como sensor amperométrico.

1.3) ÓXIDO DE ZIRCÔNIO(IV)

O óxido de zircônio(IV) hidratado, zircônia⁶⁶⁻⁸⁰, é um material que apresenta caráter anfotérico, isto é, quando em solução aquosa tende a se polarizar e adquirir carga elétrica, sendo que a natureza e a importância desta carga dependem do pH. Em meio ácido a superfície adquire carga positiva enquanto que em meio básico adquire carga negativa⁶⁶⁻⁶⁸. Esquemáticamente, as reações que ocorrem na superfície podem ser escritas da seguinte forma:



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

Entre estes dois casos existe um valor de pH em que a partícula não está carregada. Este valor, que é característico para cada óxido é o ponto de carga zero (PZC) ou ponto isoeletrico (PI).

O ponto de carga zero da zircônia apresenta uma certa variação dependendo das condições de síntese. Na maioria dos trabalhos foram encontrados valores iguais ou próximos a 6,7⁶⁹⁻⁷¹, mas também foram encontrados valores de 8,0^{72,73}, 5,5⁸⁰, 5,0⁷⁴ e até 4,0⁷⁵.

Devido ao seu caráter anfotérico existem estudos de adsorção de cátions^{67,70,74} e de ânions^{68,76} sobre o óxido de zircônio(IV) hidratado. Amphlet et. al⁶⁸ propuseram a seguinte série de afinidade aproximada da zircônia pelos ânions: Cl^- , $\text{NO}_3^- > \text{Br}^-$, I^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \gg \text{SO}_4^{2-}$. Além destas é bem conhecida a alta afinidade da zircônia hidratada por íons fosfato⁶⁶. Estudos de adsorção⁷⁷ e pré-concentração⁷⁸ de Cr(VI) foram realizados, devido á capacidade apresentada em adsorver o metal em meio ácido e liberá-lo em meio básico.

A imobilização do óxido de zircônio(IV) sobre a superfície de sílica gel foi estudada. Foi observado que o mesmo mantém seu caráter anfotérico quando imobilizado, apresentando a capacidade de adsorção do ânion dicromato em pH ácido e liberação do mesmo em pH alcalino. Devido a isso, o material foi usado na pré-concentração deste ânion^{36,37}.

1.4) FOSFATO DE ZIRCÔNIO(IV)

O fosfato de zircônio(IV) vem sendo estudado desde a década de 50 como trocador iônico^{66,81-77}. Devido à sua alta acidez é um bom trocador catiônico e também tem sido usado como catalisador^{88,89}.

A forma α ($\alpha\text{-ZrP} = \text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) é a mais estudada. Possui estrutura formada por camadas, os átomos de Zr ficando num mesmo plano apresentando um arranjo pseudo-hexagonal. Cada átomo de Zr está ligado a grupos fosfato situados alternadamente acima e abaixo do plano. Os três oxigênios de um mesmo grupo fosfato estão ligados a três átomos de zircônio diferentes, e cada átomo de Zr está coordenado octaédricamente pelos

oxigênios. O quarto átomo de oxigênio do grupo fosfato apresenta o próton trocável. O sólido é formado por estas camadas separadas por uma distância de 7,6 Å.

O fosfato de zircônio suportado sobre sílica gel foi preparado por Le Van So⁹⁰⁻⁹², para melhorar as propriedades mecânicas do trocador. Entretanto o método usado foi por precipitação de ácido silícico com fosfato de zircônio cristalino. O fosfato de zircônio está presente, portanto em toda estrutura do sólido, e não somente na superfície. Isso dificulta o controle das propriedades mecânicas do material, e nem todos os grupos fosfato ficam disponíveis para troca iônica.

1.5) COMPLEXO [Co(sepulcrato)]³⁺

No início da década de 80 foram publicados vários estudos sobre preparação e propriedades de complexos macrobicíclicos com a estrutura básica da “sarcofagina” (sar = 3,6,10,13,16,19-hexaazabicyclo[6.6.6]eicosano)⁹³⁻¹⁰⁷, entre eles o [Co(sep)]³⁺ (sep = sepulcrato = 1,3,6,8,10,13,16,19-octaazabicyclo[6.6.6]eicosano).

Estes complexos apresentam uma estrutura onde o metal central está encapsulado pelo ligante (Figura 2). Devido a isso esses compostos são bastante estáveis e inertes em relação à reações de substituição de ligantes⁹⁴⁻⁹⁶.

Outros amino complexos de cobalto(III) (d⁶, baixo spin) são cineticamente inertes e apresentam redução por um elétron para cobalto(II) (d⁵, alto spin) que normalmente é lábil podendo a redução ser irreversível. A redução de [Co(NH₃)₆]³⁺ para Co(II) é irreversível na maioria dos solventes devido à rápida substituição de ligantes que tipicamente ocorre na escala de μs. Entretanto, complexos com ligantes bi ou multidentados como [Co(en)₃]³⁺ ou [Co(dien)₂]³⁺ (en = etilenodiamina; dien = 3-aza-1,5-pentanediamine) podem

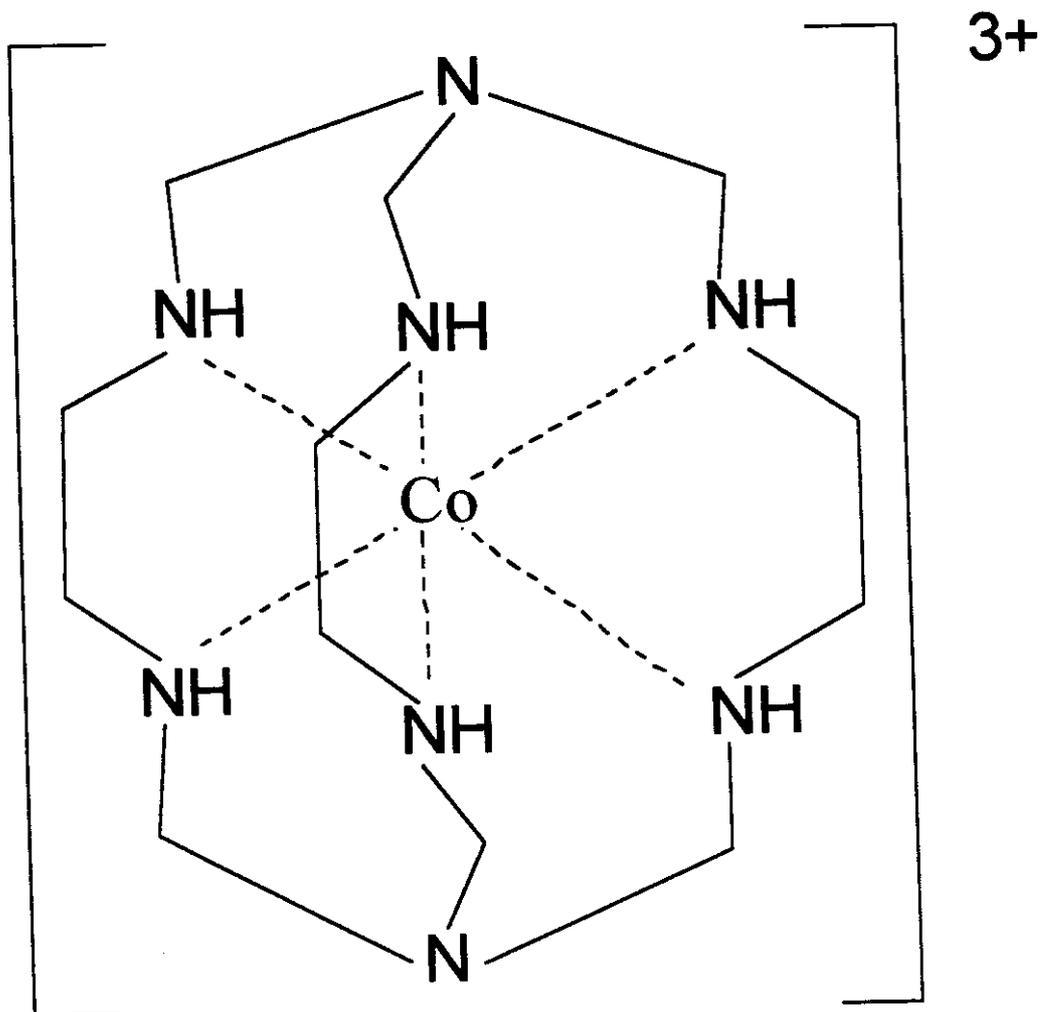
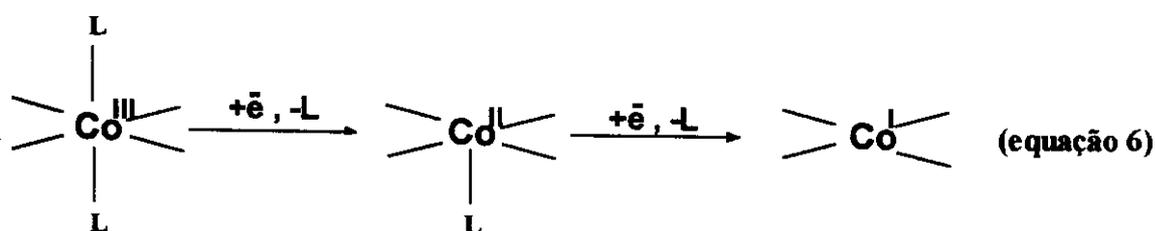


Figura 2: Estrutura do complexo $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ (sep = sepulcrato = 1,3,6,8,10,13,16,19-octaazabicyclo[6.6.6]eicosano).

sofrer redução reversível sob condições favoráveis. Esta redução inicial é seguida por uma segunda redução irreversível de dois elétrons a cobalto metálico em potenciais mais negativos. Complexos de cobalto(III) com ligantes macro-monocíclicos, dimetilglioximato ou vitamina B₁₂ aparentemente exibem duas reduções de um elétron para Co(II) e Co(I). Redução a cobalto metálico não são observadas a potenciais acessíveis. Estas reduções são acompanhadas por mudanças estereoquímicas envolvendo perda de ligantes axiais⁹⁶.



O [Co(sep)]³⁺ apresenta redução reversível de Co(III) a Co(II), ou seja, o complexo reduzido é inerte á substituição de ligantes⁹⁴⁻⁹⁶. Redução para Co(I) não é observada. Cálculos de mecânica molecular indicaram que a cavidade dos ligantes sar acomoda melhor íons de tamanho intermediário entre Co(III) e Co(II). O íon Co(I) é muito grande para ser acomodado nesta cavidade. Quando acontece a redução Co(II) → Co(I) ocorre ruptura do ligante e rapidamente redução para Co(0), resultando num processo irreversível de redução por dois elétrons. Entretanto este processo acontece em potencial em torno de 1V mais negativo em relação á outros amino complexos como [Co(en)₃]³⁺.

Para comprovar que o [Co(sep)]²⁺ é inerte, foram realizados experimentos deixando-se o complexo em solução contendo o isótopo ⁶⁰Co²⁺. Após 17,5h não foi observada racemização^{94,95}.

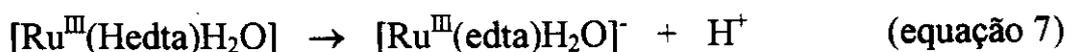
O complexo $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ apresenta cinética de transferência eletrônica consideravelmente alta se comparada com $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, apresentando a constante cinética em torno de 10^5 vezes maior⁹⁹⁻¹⁰¹.

Foram estudadas reações de transferência de elétrons entre o complexo e metaloproteínas. Sykes et.al.¹⁰² estudou a oxidação de parsley ferredoxina por $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$, e Toma e Murakami¹⁰³ estudaram a redução de citocromo c por $[\text{Co}(\text{sep})]^{2+}$. Também foram estudadas reações de oxidação redução para outros compostos com a mesma estrutura básica, mas com substituintes diferentes, como é o caso da redução de plastocianina pelo $[\text{Co}(\text{N}(\text{CH}_3)_3)_2\text{-sar}]^{4+}$ ¹⁰⁴.

1.6 COMPLEXO $[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^-$

O complexo $[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^-$ ¹⁰⁸⁻¹¹⁸ apresenta o ligante (edta = etilenodiaminatetraacético) pentacoordenado ao átomo de rutênio, através de dois nitrogênios e três grupos carboxilato. O quarto grupo carboxilato permanece livre. A sexta posição de coordenação do rutênio é ocupada por uma molécula de água. Na Figura 3 está representada a estrutura do complexo.

Através de titulação alcalimétrica do $[\text{Ru}(\text{Hedta})\text{H}_2\text{O}]$ foram observadas duas inflexões, correspondentes à dois prótons ácidos. Os valores de pK_a destes processos de protonação-desprotonação encontrados foram $\text{pK}_{a1} = 2,37$ e $\text{pK}_{a2} = 7,63$. O valor mais ácido, pK_{a1} , corresponde à desprotonação do grupo carboxilato não coordenado (equação 7) e, o mais básico, pK_{a2} , corresponde à desprotonação da molécula de água coordenada^{108,110} (equação 8):



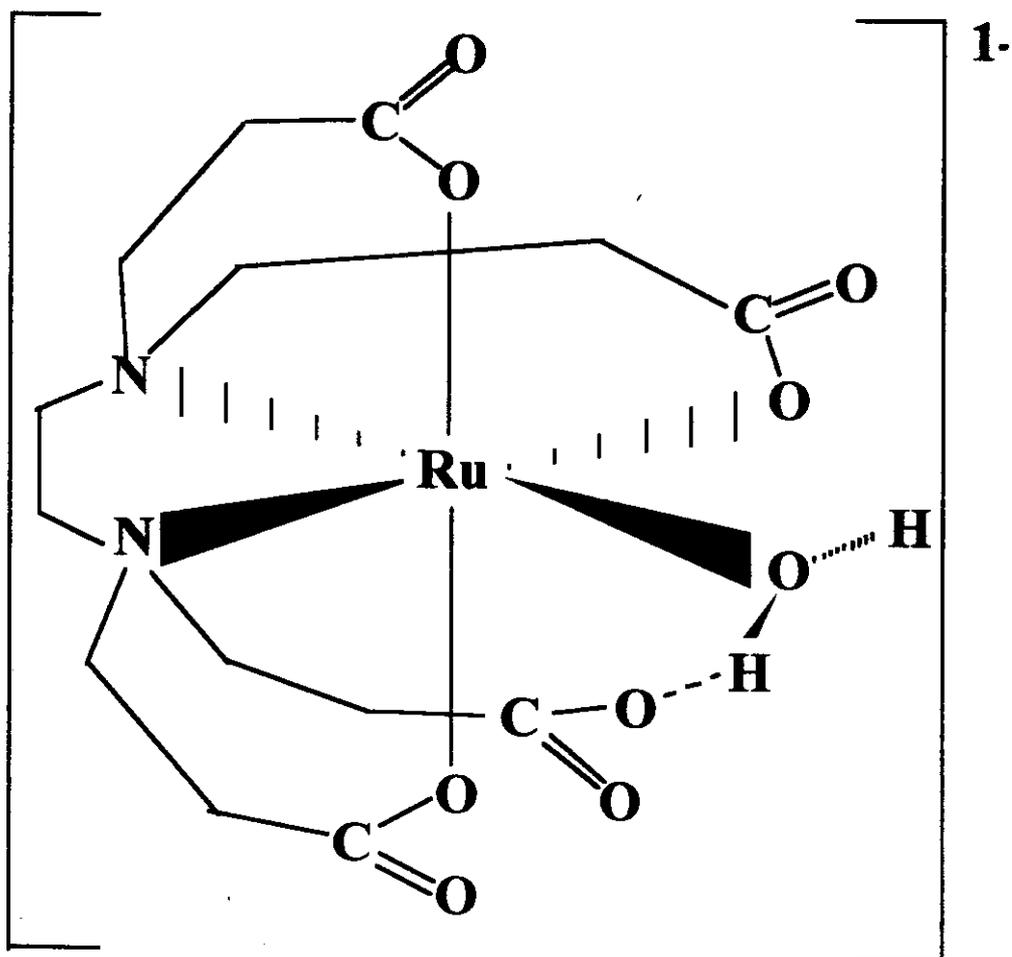


Figura 3: Estrutura do complexo $[Ru(edta)H_2O]^+$.

A molécula de água coordenada apresenta labilidade podendo ser substituída por uma série de ligantes nitrogenados¹⁰⁹⁻¹¹⁴. Estudos demonstraram que a cinética desta reação para o $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^-$ é extremamente rápida. Outros complexos de rutênio, como $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+/2+}$, apresentam cinética de substituição mais rápida para a forma reduzida, Ru^{II} , devido à maior interação com os ligantes pela retrodoação dos elétrons dos orbitais “d” do rutênio aos orbitais π^* vazios dos ligantes que substituem a água (como piridina, pirazina e tiocianato)^{119,120}. Entretanto, quando o ligante edta é coordenado ao rutênio, a cinética de substituição da forma oxidada, Ru^{III} , aumenta consideravelmente, em torno de 7 ordens de grandeza, de modo que a substituição se torna mais rápida que para o Ru^{II} . Esse fenômeno foi explicado pela formação de ponte de hidrogênio entre o grupo carboxilato livre e a molécula de água coordenada¹¹⁰⁻¹¹³, como representado na Figura 3. Isso resultaria no enfraquecimento da ligação $\text{Ru}-\text{OH}_2$ e/ou na formação de um espaço vazio (a molécula de água seria deslocada da sua posição inicial) que seria um sítio acessível ao ataque associativo do ligante. Esta ligação por ponte de hidrogênio é mais intensa no Ru^{III} onde a coordenação pela água é mais forte devido à maior carga positiva do metal, tornando o hidrogênio mais ácido em comparação com o Ru^{II} . Esta hipótese foi comprovada por Oyama e Anson¹¹⁵ que imobilizaram o complexo na superfície de eletrodo de grafite através de ligação do grupo carboxilato livre com grupos amina da superfície, causando perda da labilidade do Ru^{III} . Bajaj e Eldik também observaram decréscimo na labilidade do Ru^{III} quando substituíram o carboxilato livre pelos grupos hidroxietil¹¹² e metila¹¹³.

1.7) DETERMINAÇÃO DE OXIGÊNIO

A determinação da concentração de oxigênio em várias amostras líquidas e gasosas e fluidos biológicos tem importantes aplicações em química ambiental, clínica e analítica. As concentrações de oxigênio estão geralmente relacionadas com o progresso de muitas reações químicas e bioquímicas. Por isso muitos estudos têm sido feitos com o objetivo de se desenvolver métodos para determinação da espécie.

O eletrodo de Clark¹²¹ têm sido o dispositivo mais usado para este fim. Esse eletrodo é constituído por um catodo de platina e um anodo de prata, que estão mergulhados em uma solução eletrólito (tampão pH 12), no interior de um envólucro de polietileno. Este envólucro possui uma membrana de polipropileno que permite a permeação do oxigênio da solução para o interior da solução eletrólito. Um potencial de -0,55 V é aplicado no catodo causando a redução do O₂ com a geração de uma corrente. Essa corrente é proporcional à concentração do oxigênio em solução. Entretanto este eletrodo apresenta algumas desvantagens como a necessidade de substituição periódica da membrana externa. Variações na permeabilidade da mesma podem afetar os resultados das análises.

Eletrodos amperométricos que permitem o contato direto com a solução são dispositivos mais práticos. Entretanto estes eletrodos são relativamente raros¹²²⁻¹²⁵. Platina e grafite são materiais que reduzem oxigênio, entretanto em potenciais onde ocorre redução de outras espécies. Portanto é necessário o uso de eletrodos quimicamente modificados, para catalisar esta reação em potenciais menos negativos.

1.8) OBJETIVOS

Este trabalho é uma continuação dentro da linha de pesquisa de desenvolvimento de eletrodos modificados a base de sílica gel. Com esse objetivo dois novos sistemas serão preparados e estudados.

Na primeira parte do trabalho, o complexo $[\text{Co}(\text{sepulcrato})]^{3+}$ será imobilizado sobre a superfície da sílica gel, sílica gel modificada com óxido de zircônio(IV) e sílica gel modificada com fosfato de zircônio(IV). Serão estudadas as diferenças no comportamento eletroquímico do complexo sobre cada superfície em função das variações da natureza, concentração e pH da solução do eletrólito suporte.

Na segunda parte, o complexo $[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^-$ será imobilizado sobre a superfície da sílica gel modificada com óxido de zircônio(IV). Será estudado o comportamento eletroquímico do complexo imobilizado e a aplicação deste material como sensor amperométrico para oxigênio dissolvido em água. Também serão estudadas as reações de substituição da água coordenada ao $[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^-$ adsorvido pelos ligantes piridina, pirazina, 4-ciano-piridina e tiocianato. Finalmente serão feitos alguns estudos sobre a reação de redução de oxigênio usando eletrodo de disco rotatório.

2) EXPERIMENTAL

2.1) Modificação da sílica gel com óxido de zircônio(IV)

Sílica gel (Fluka) com tamanho de partículas entre 0,025 e 0,2 mm, diâmetro de poros de 6 nm e área superficial $S_{\text{BET}} = 500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ foi previamente ativada a 423 K sob vácuo (10^{-3} torr) . Em torno de 50g desta sílica gel ativada foi adicionada a uma solução contendo 11,6g (0,05 mol) de ZrCl_4 (Fluka) dissolvido em 300 ml de etanol seco. A mistura foi refluxada por 8h sob atmosfera de nitrogênio e o material sólido resultante foi lavado por decantação, filtrado e seco a 400 K para eliminar o solvente. Depois foi hidrolizado por imersão em água desmineralizada, lavado por decantação para eliminação dos íons Cl^- e finalmente filtrado e seco a 423 K. Este material será representado por $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$.

2.2) Modificação da sílica gel com fosfato de zircônio(IV)

20 g da $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ foram agitadas por 8h em 200 ml de uma solução de ácido fosfórico 0,1M. O sólido foi então lavado com água desmineralizada por decantação e filtrado. Para aumentar a quantidade de zircônio e fosfato na superfície, este material foi submetido à nova reação com 5,8 g (0,02 mol) de ZrOCl_2 (Fluka) em 100 ml de água desmineralizada. A mistura foi refluxada por 6h. O material obtido foi lavado por decantação, filtrado e deixado 8h sob agitação em solução de H_3PO_4 0,1M, novamente lavado, filtrado e seco sob vácuo. Este material será representado por $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{PO}_4$.

2.3) Adsorção do $[\text{Co}(\text{sepulcrato})]^{3+}$ sobre SiO_2 , $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ e $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{PO}_4$

O complexo $[\text{Co}(\text{sepulcrato})]^{3+}$ foi adsorvido sobre sílica gel (SiO_2), sobre $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ e sobre $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{PO}_4$. Para isso as matrizes foram inicialmente lavadas com solução 0,1M de NaHCO_3 para aumentar a carga negativa da superfície. Após nova lavagem com água, foram adicionadas 200 mg dos sólidos a 10 ml de solução 10^{-2} M de tris(tetra-fenil-borato) de $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ (Aldrich) em mistura água/etanol 1:1. A mistura foi agitada por 5 minutos, os sólidos obtidos foram lavados com o solvente cinco vezes, filtrados e secos sob vácuo. Os materiais obtidos serão representados por $\text{SiO}_2/[\text{Co}(\text{sep})]$, $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/[\text{Co}(\text{sep})]$ e $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{PO}_4/[\text{Co}(\text{sep})]$, respectivamente.

2.4) Adsorção do $[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^-$ sobre $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$

O complexo $[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^-$ foi doado pelo Prof. Dr. Eduardo Stadler da UFSC, tendo sido preparado de acordo com o procedimento descrito na literatura¹²⁶.

A adsorção sobre a $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ foi feita por imersão de 0,2 g da matriz em 20 ml de solução 10^{-2} M de $[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^-$, em pH 4,0. O sólido foi lavado com água desionizada cinco vezes, filtrado e seco por 2 h sob vácuo a temperatura ambiente. O material obtido será representado por $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]$.

2.5) Análises químicas

As quantidades de óxido de zircônio(IV), $[\text{Co}(\text{sepulcrato})]^{3+}$ e $[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^-$ presentes na superfície da sílica modificada foram determinadas por espectroscopia de fluorescência de raios-X, usando-se um espectrômetro de fluorescência de raios-X de energia dispersiva com tubo de raio-X de ródio SPECTRACE 5.000. Foram preparados padrões de sílica com quantidades conhecidas destas espécies. A quantidade de fosfato foi determinada por espectrofotometria, por complexação com molibdato, após abertura alcalina da matriz com peróxido de sódio.

2.6) Medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram feitas em um potenciostato 273A EG&G PAR. O eletrodo de referência usado foi o eletrodo de calomelano saturado (ECS) e como eletrodo auxiliar foi usado um fio de platina. Os eletrodos de trabalho usados foram os eletrodos de pasta de carbono com as sílicas modificadas. As pastas foram preparadas misturando-se 40 mg das matrizes, 30 mg de grafite (Fluka) e uma gota de parafina líquida (Nujol). Na Figura 4 está a representação do arranjo destes eletrodos. Foram construídos colocando-se na extremidade de um tubo de vidro de 5 mm de diâmetro interno uma placa de platina, deixando uma cavidade de 2 mm na extremidade para colocação da pasta. À esta placa foi soldado um fio de platina e, a este, um fio de cobre para contato elétrico com o aparelho.

O eletrodo de disco rotatório usado está descrito na referência 127. Foi construído adaptando-se, na extremidade de um eletrodo rotatório comercial,

um cilindro de grafite pirolítico moldado em teflon, com uma pequena cavidade para colocar a pasta de carbono. As medidas foram feitas em atmosfera de argônio de alta pureza. Não foi usada atmosfera de nitrogênio porque alguns compostos de rutênio apresentam coordenação pelo N_2 , apesar de não ter sido observado este efeito em estudos preliminares com $[Ru(edta)H_2O]^-$ imobilizado sobre SiO_2/ZrO_2 .

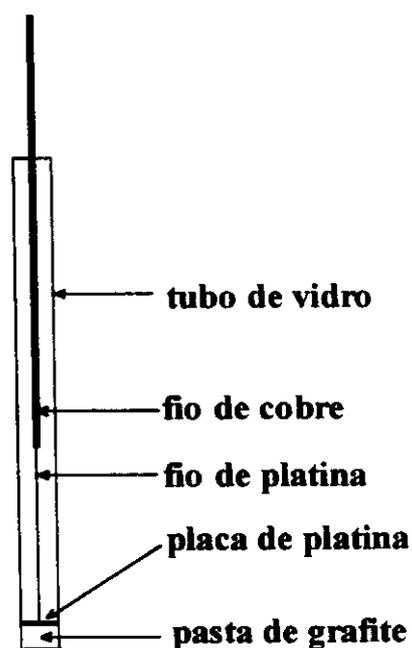


Figura 4: Esquema dos eletrodos de trabalho usados.

2.7) Espectros Eletrônicos

Os espectros eletrônicos dos complexos imobilizado sobre as matrizes foram obtidos com os sólidos suspensos em tetracloreto de carbono, usando-se um espectrofotômetro Beckman DU 640 e uma cela de quartzo de 0,1 cm de largura. Como branco foram usadas as matrizes sem o complexo adsorvido.

Espectros eletrônicos de espécies imobilizadas sobre superfície de sílica gel em suspensão do sólido em tetracloreto de carbono é possível pelo fato de que a matriz tem índice de refração muito próximo ao índice de refração do solvente (SiO_2 , $\eta_D^{20} = 1,45845$; CCl_4 , $\eta_D^{20} = 1,4595$)¹²⁸. Isso minimiza o efeito do espalhamento de luz.

Para os espectros dos complexos $[\text{Ru}(\text{edta})\text{L}]^-$ em solução foram usadas soluções 10^{-3} M de $[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^-$ e 5×10^{-3} M dos ligantes L, em solução tampão acetato-ácido acético 1 M, usando cela de quartzo com 1 cm de caminho ótico.

2.8) Determinações das concentrações de oxigênio

Para determinação das concentrações de oxigênio dissolvido em solução aquosa nos estudos para desenvolvimento do sensor para O_2 usando o complexo $[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^-$ imobilizado sobre $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$, foi usado um aparelho FAC 204 com um eletrodo de Clark¹²¹. O potencial aplicado no catodo do eletrodo pelo aparelho é de -0,55 V. A escala do aparelho foi ajustada em 0%, com a solução eletrólito saturada com argônio, e em 100% em solução saturada com oxigênio. Posteriormente foi feita a leitura das

amostras para obtenção da percentagem de saturação que é transformada em concentração (em ppm) pela seguinte fórmula¹²⁹:

$$[\text{O}_2] = \frac{\% \text{Saturação} \times C_t}{100 \times f}$$

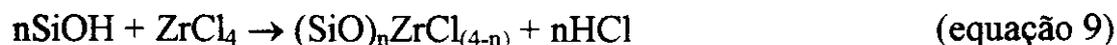
onde C_t é a concentração de O_2 em função da temperatura e f é o fator de correção em função da altitude.

3) RESULTADOS E DISCUSSÃO

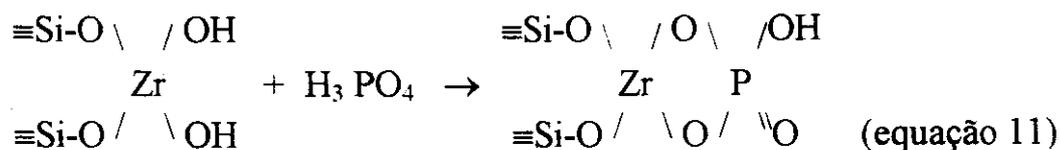
3.1) COMPLEXO [Co(sepulcrato)]³⁺

3.1.1) Características do material

A reação entre ZrCl₄ e sílica gel, e posterior hidrólise podem ser representadas pelas seguintes equações:



onde $1 \leq n \leq 4$. Na equação 11 está representada a adição de fosfato. Entretanto as estruturas representadas nesta equação são apenas um modelo ideal da superfície, considerando $n = 2$. Provavelmente o óxido de zircônio(IV) e o fosfato podem estar ligados entre si e à superfície por um número de oxigênios diferente do representado. Também podem haver aglomerados de óxido de zircônio(IV) e também de grupos fosfato isoladamente. Para se conhecer melhor a superfície maiores estudos seriam necessários, usando-se técnicas como ressonância magnética nuclear de fósforo (RMN ³¹P), espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) ou Espectroscopia de Alta Resolução da Estrutura Fina de Absorção de Raio-X (EXAFS).



A sílica gel é um trocador iônico com ponto de carga zero igual a 1, portanto em pH acima de 1 é um trocador catiônico, entretanto, sua capacidade de adsorção é alta somente em pH acima de 6¹³⁰. O óxido de zircônio(IV) é um trocador com ponto de carga zero em torno de 6,7¹³⁰. Portanto abaixo deste pH é um trocador aniônico e acima catiônico. A sílica gel quando modificada com óxido de zircônio(IV) adquire as propriedades de troca desta espécie, tornando-se portanto um trocador aniônico em pH abaixo de 6,7. O fosfato de zircônio(IV) é um trocador catiônico que apresenta um forte caráter ácido^{66,85}, portanto a presença desta espécie na superfície da sílica aumenta o poder de adsorção de íons com carga positiva.

Os resultados das análises químicas para determinação das quantidades de zircônio e fosfato estão na Tabela 1. As quantidades do complexo [Co(sep)]³⁺ adsorvido também estão representadas na mesma tabela. A matriz contendo fosfato adsorveu maior quantidade, devido à esta ser um trocador catiônico mais forte. A adsorção deste complexo catiônico sobre a SiO₂/ZrO₂ não era esperada por esta espécie ser um trocador aniônico. Esta adsorção ocorreu provavelmente por precipitação na superfície devido à baixa solubilidade do tris(tetra-fenil-borato) de Co(sepulcrato).

3.1.2) Estudos de voltametria cíclica

O complexo [Co(sep)]³⁺ quando imobilizado sobre a SiO₂, SiO₂/ZrO₂ e SiO₂/ZrO₂/PO₄ apresentou resposta eletroquímica. O voltamograma cíclico obtido para a SiO₂/ZrO₂/PO₄/[Co(sep)] está representado na Figura 5a. Os voltamogramas obtidos para SiO₂/[Co(sep)] e SiO₂/ZrO₂/[Co(sep)] apresentam aspectos semelhantes ao obtido para SiO₂/ZrO₂/PO₄/[Co(sep)].

TABELA 1: Quantidades de zircônio, $[\text{Co(sep)}]^{3+}$ (determinadas por fluorescência de Raios-X) e fosfato (determinada espectrofotometricamente) encontradas nas matrizes.

Matriz	ZrO ₂ ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	PO ₄ ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	$[\text{Co(sep)}]^{3+}$ ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
SiO ₂ /Co(sep)	---	---	17
SO ₂ /ZrO ₂ /Co(sep)	317	---	16
SO ₂ /ZrO ₂ /PO ₄ /Co(sep)	535	123	30

Para o complexo em solução, os picos de corrente devido aos processos de redução $\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$ (pico catódico) e oxidação $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$ (pico anódico) aparecem em potencial de pico médio, $E_m = -540 \text{ mV}^{94-96}$ ($E_m = (E_{pc} + E_{pa})/2$; onde E_{pc} é potencial de pico catódico e E_{pa} é potencial de pico anódico). O pico referente à redução $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^0$ não é acessível em solução aquosa. Como nos voltamogramas obtidos para o complexo imobilizado sobre as matrizes os valores de E_m estão próximos a este valor obtido em solução, e nenhum outro processo foi observado no intervalo entre +0,9 e -0,9 V, pode-se concluir que os picos observados são referentes a este processo ($\text{Co}^{\text{III}} \rightleftharpoons \text{Co}^{\text{II}}$). Os voltamogramas obtidos para pastas de grafite com as matrizes sem o complexo adsorvido não apresentaram nenhuma resposta. Na Figura 5b está representado o voltamograma para SiO₂/ZrO₂/PO₄.

A estabilidade do complexo adsorvido sobre as três matrizes foi testada medindo-se o decréscimo das correntes de pico em função do número de ciclos. Foi observado que após 200 ciclos ocorre diminuição das correntes

catódica e anódica (I_{pc} e I_{pa}) para valores em torno de 60 a 70% das correntes iniciais (Figura 6). Essa diminuição de corrente é pequena se considerado o grande número de ciclos realizados durante o teste, indicando que os eletrodos apresentaram alta estabilidade. O resultado foi o mesmo para as três matrizes. Portanto, apesar da $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{PO}_4$ ter apresentado maior capacidade de adsorção, o complexo está fortemente adsorvido sobre as três superfícies.

Em sistemas eletroquímicos onde a espécie eletroativa está adsorvida sobre a superfície do eletrodo, quando é aumentada a velocidade de varredura (v) é observado um aumento linear das correntes de pico. Além disso, neste tipo de sistema com comportamento ideal, a diferença entre os potenciais de pico catódico e anódico, ΔE_p ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$), é igual a zero, e não é afetada pela variação da velocidade de varredura^{64,65}.

Para o $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ imobilizado, foi observado comportamento eletroquímico semelhante para o complexo sobre as três superfícies quando foram variadas as velocidades de varredura. Na Tabela 2 estão representados os parâmetros eletroquímicos para $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{PO}_4$. No gráfico da corrente de pico em função da velocidade de varredura (I_p versus v) não foi observada linearidade (Figura 7). Além disso, foi observado aumento em ΔE_p com o aumento em v . Portanto este sistema não apresentou o comportamento típico de sistemas com espécie adsorvida na superfície do eletrodo.

O comportamento deste sistema também foi comparado com o de sistemas controlados por difusão. Poderíamos eventualmente ter um sistema controlado por um processo de dessorção e adsorção da espécie eletroativa da superfície durante o processo redox, ou um sistema controlado pela difusão do eletrólito suporte. Neste caso, seria observado linearidade no

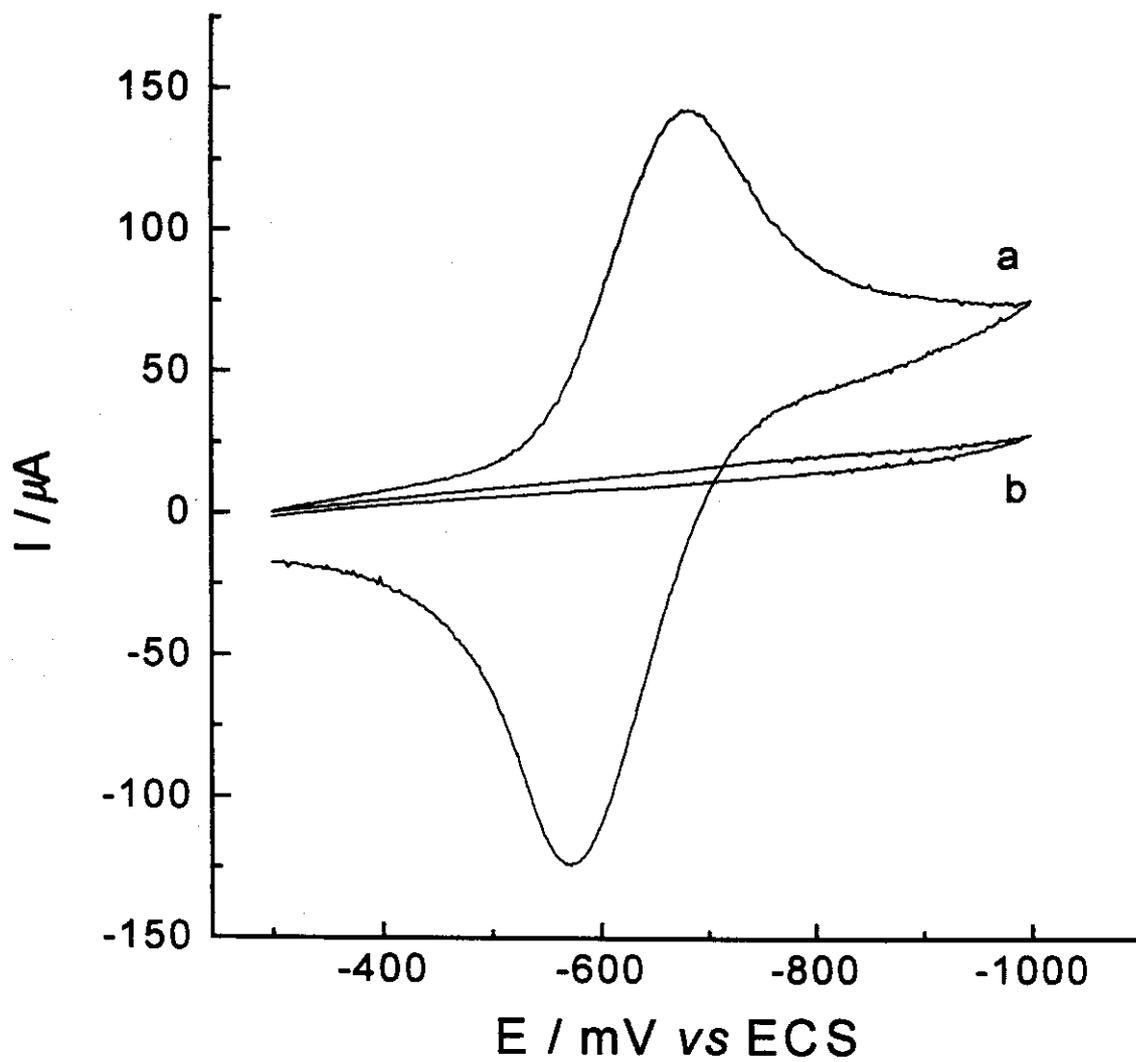


Figura 5: Voltamograma cíclico da $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{PO}_4/[\text{Co}(\text{sep})]$ (a) e $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{PO}_4$ (b). Eletrólito suporte: NaCl 1M, pH 5,5. Velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} .

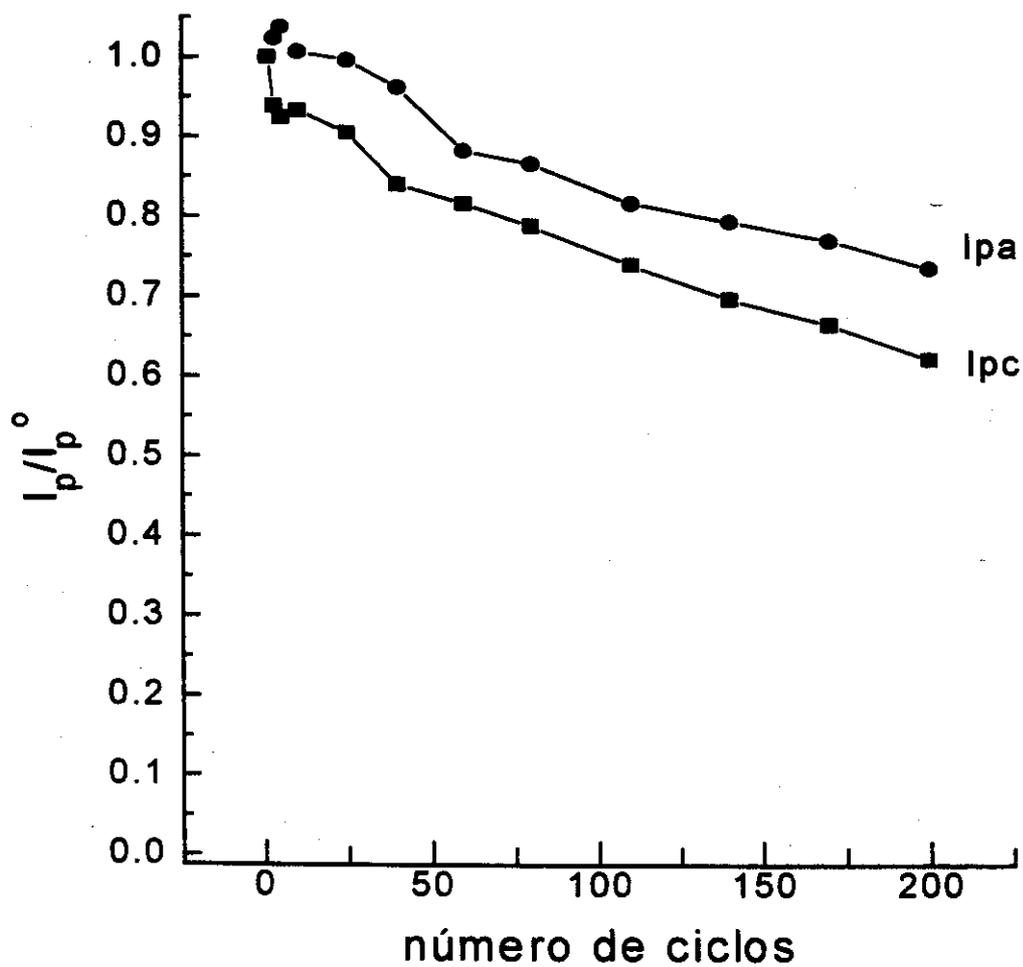


Figura 6: Decréscimo das correntes de pico catódica (I_{pc}) e anódica (I_{pa}) em função do número de ciclos. I_p é corrente de pico e I_p° é corrente de pico inicial. Eletrólito suporte: NaClO_4 1M, pH 5,5; velocidade de varredura: 10mV s^{-1} .

gráfico das correntes de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura^{64,65} (I_p versus $v^{1/2}$). Entretanto isso também não foi observado (Figura 7).

A hipótese mais provável, portanto, para explicar esse comportamento, é que o sistema não é controlado por difusão. A espécie eletroativa está fortemente adsorvida na superfície mas ocorrem desvios em relação ao comportamento de sistemas desse tipo devido à baixa condutividade da matriz, o que limita a velocidade de transferência eletrônica da espécie na superfície. Isso também causa um aumento em ΔE_p .

TABELA 2: Parâmetros eletroquímicos para $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{PO}_4/[\text{Co}(\text{sep})]$.

$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$I_{pa} / \mu\text{A}$	$I_{pc} / \mu\text{A}$	I_{pa}/I_{pc}	E_m / V	$\Delta E_p / \text{V}$
1	19.5	14.5	1,34	-0.585	0.038
2	33.5	27.7	1,21	-0.583	0.058
5	61.1	48.8	1,25	-0.579	0.082
10	82.9	71.3	1,16	-0.578	0.104
20	111.0	104.9	1,06	-0.577	0.126
30	131.9	124.1	1,06	-0.578	0.140
40	152.5	143.9	1,06	-0.578	0.152
50	168.1	158.4	1,06	-0.578	0.160

Eletrólito suporte: NaClO_4 1M, pH 5; v = velocidade de varredura.

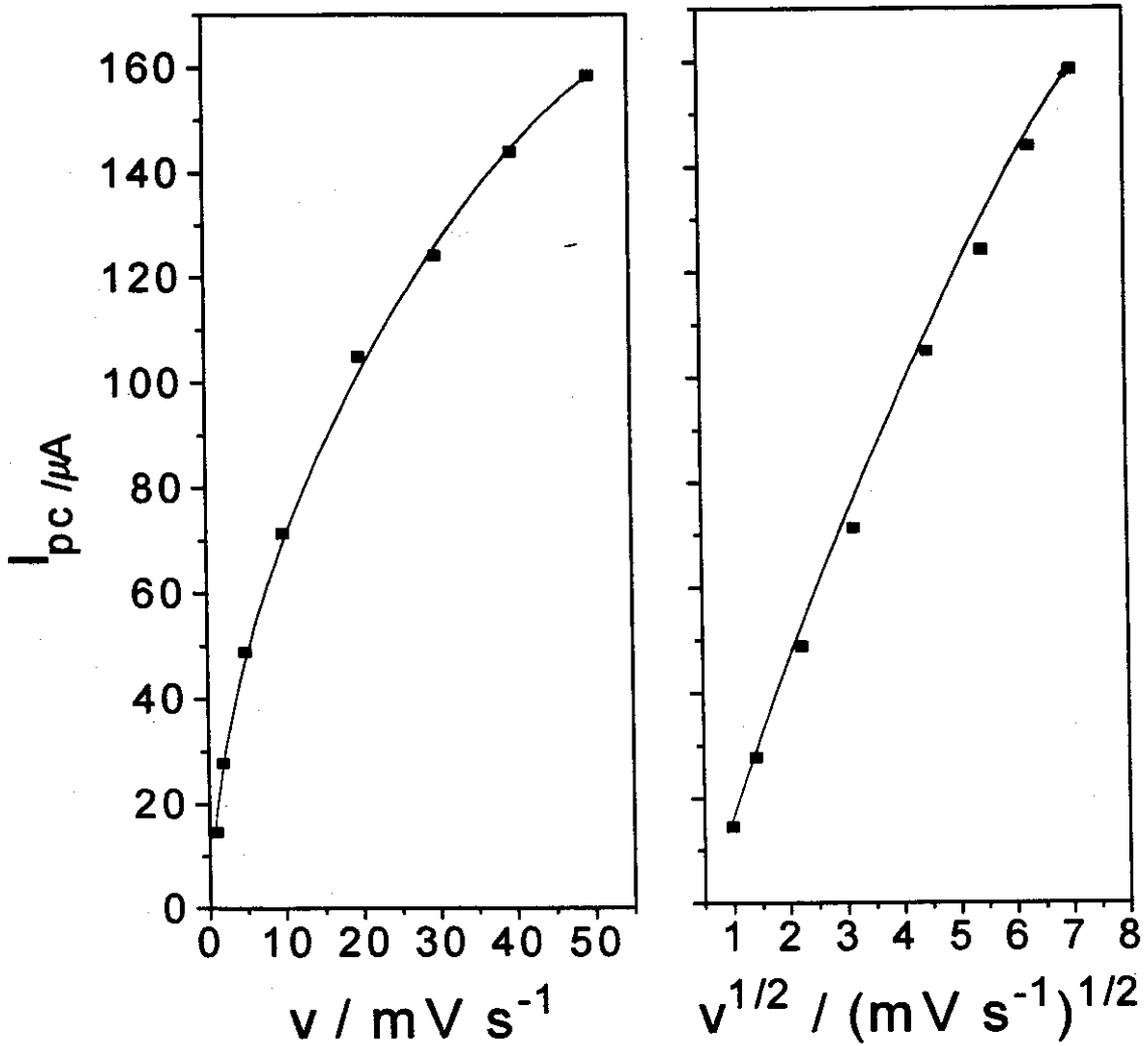


Figura 7: Gráfico I_{pc} versus v e $v^{1/2}$ para $SiO_2/ZrO_2/PO_4/[Co(sep)]$, onde v é velocidade de varredura e I_{pc} é corrente de pico catódica. Eletrólito suporte: $NaClO_4$ 1M, pH 5,5.

O comportamento eletroquímico do complexo em cada matriz é diferente quando são variados os pHs, as concentrações e a natureza do ânion do eletrólito suporte. A variação do pH das soluções eletrólito tem efeito diferente sobre o potencial de pico médio, E_m , nas diferentes matrizes (Figura 8). Na $\text{SiO}_2/[\text{Co}(\text{sep})]$ e $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/[\text{Co}(\text{sep})]$ E_m mantém-se constante em valores de pH entre 7 e 3, entretanto em soluções mais ácidas ocorre deslocamento para potenciais mais positivos. Na $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{PO}_4/[\text{Co}(\text{sep})]$ E_m mantém-se constante até pH 1 e apresenta variação pequena em pH mais baixo.

A variação da concentração da solução eletrólito também tem efeitos diferentes sobre E_m nas diferentes matrizes, e esse efeito depende da natureza do ânion do eletrólito (Figura 9). Usando-se acetato de sódio, o aumento da concentração de 0,1 para 2 M causa um deslocamento próximo de 120 mV em E_m para valores mais negativos na $\text{SiO}_2/[\text{Co}(\text{sep})]$, de 100 mV para a $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/[\text{Co}(\text{sep})]$ e 80 mV para a $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{PO}_4/[\text{Co}(\text{sep})]$. Usando-se cloreto de sódio, E_m desloca-se em torno de 60 mV para potenciais mais negativos na $\text{SiO}_2/[\text{Co}(\text{sep})]$ e 50 mV na $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/[\text{Co}(\text{sep})]$ mas não varia para $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{PO}_4/[\text{Co}(\text{sep})]$. Usando-se perclorato de sódio, a mesma variação de concentração causa um deslocamento de 30 mV para potenciais mais positivos em E_m para $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{PO}_4/[\text{Co}(\text{sep})]$, enquanto que nas outras matrizes E_m praticamente mantém-se constante.

Como o metal central do complexo está encapsulado, não sendo possível a coordenação de nenhuma espécie diretamente a este⁹⁴⁻⁹⁶, os deslocamentos em E_m observados só podem ser devidos à interações entre os grupos amina coordenados ao átomo de cobalto e as espécies vizinhas ao complexo. Estas interações dependem da superfície da matriz e dos ânions do eletrólito suporte.

Com a superfície ocorre apenas interação eletrostática. Um aumento da carga negativa da superfície causa uma maior repulsão à nuvem eletrônica dos

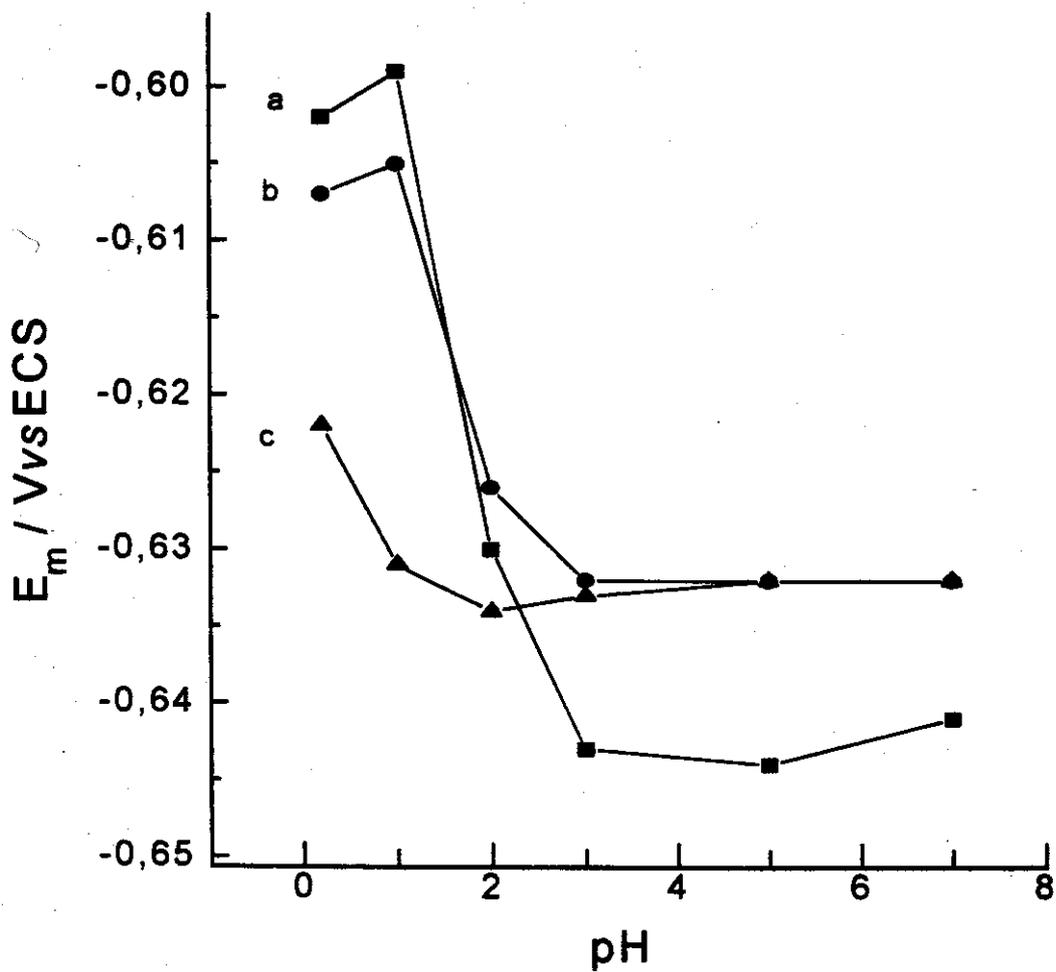


Figura 8: Variação de E_m em função do pH do eletrólito suporte para $SiO_2/[Co(sep)]$ (a), $SiO_2/ZrO_2/[Co(sep)]$ (b) e $SiO_2/ZrO_2/PO_4/[Co(sep)]$ (c). Eletrólito suporte: NaCl 1M, pH 5,5; velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} .

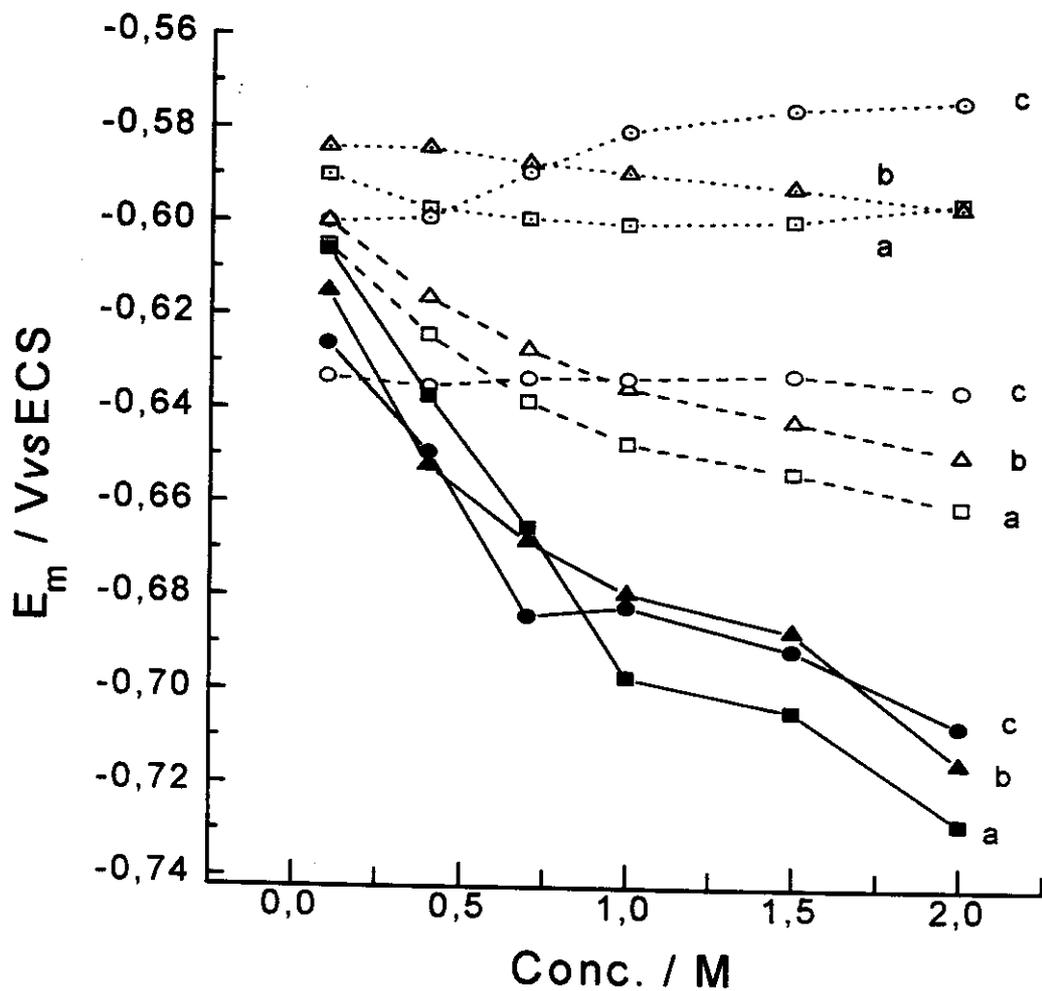
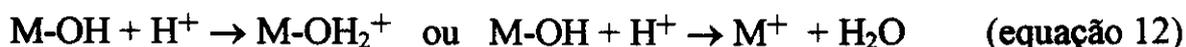


Figura 9: Variação de E_m em função da concentração do eletrólito suporte para $SiO_2/[Co(sep)]$ (a), $SiO_2/ZrO_2/[Co(sep)]$ (b) e $SiO_2/ZrO_2/PO_4/[Co(sep)]$ (c). Eletrólitos suporte: NaAc (—), NaCl (---) e $NaClO_4$ (····). Velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} ; pH do eletrólito: 5,5.

nitrogênios coordenados ao cobalto, aumentando a força de doação dos elétrons. Isso causa o aumento na densidade eletrônica do cobalto e, em consequência, uma maior dificuldade de redução com deslocamento de E_m para valores mais negativos. O decréscimo na carga negativa da superfície causa o efeito contrário.

Esse comportamento pode ser usado para explicar o deslocamento dos potenciais com a variação do pH. O aumento da acidez da solução eletrólito causa protonação da matriz, diminuindo a carga negativa da superfície (equação 12). Na matriz fosfatada esse efeito é menor por causa da alta acidez dos grupos fosfato^{66,83,84}, que mantém a superfície carregada negativamente, por evitar uma maior protonação.



Outra hipótese para explicar os deslocamentos de E_m em função do pH, seria a possibilidade de protonação dos nitrogênios terciários do ligante sepulcrato. Entretanto esta hipótese foi afastada pelo fato de que, para o complexo em solução, a protonação desses nitrogênios não foi observada mesmo em solução 12 M de HCl⁹⁵. Portanto o pK_a para essa protonação é menor que zero. Além disso, nesse caso seriam observados comportamentos semelhantes para o complexo sobre as três matrizes.

Para $\text{SiO}_2/[\text{Co}(\text{sep})]$ e $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/[\text{Co}(\text{sep})]$ E_m tem um pequeno deslocamento para valores mais negativos em pH abaixo de 1. Esse deslocamento pode ser devido ao fato de que a sílica apresenta ponto de carga zero próximo de 1, por isso não ocorre aumento da protonação em soluções mais ácidas.

A variação da natureza do ânion e concentração do eletrólito também tem efeito sobre E_m . Esse efeito vai depender da interação entre espécie

eletroativa e superfície da matriz, da interação entre ânion do eletrólito e espécie eletroativa e da interação entre superfície e ânion do eletrólito. Interação entre ânion e complexo vai ocorrer com os três eletrólitos usados. Provavelmente ocorre formação de par iônico, podendo também haver formação de pontes de hidrogênio entre os ânions e os hidrogênios ligados aos nitrogênios do ligante coordenados ao cobalto. Entretanto, com o acetato a interação é maior por esta espécie apresentar maior poder de doação de elétrons. Devido a essa forte interação, E_m é bastante dependente da concentração do eletrólito. Quando usado cloreto de sódio, essa interação já é menor devido ao menor poder de doação de elétrons do cloreto. Os valores de E_m são mais positivos e apresentam menor dependência da concentração que com acetato. Como na $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{PO}_4/[\text{Co}(\text{sep})]$ a superfície possui maior carga negativa ocorre repulsão pelo eletrólito, e esta repulsão vai ter um efeito maior que a atração entre complexo e ânion, não permitindo a aproximação deste à superfície. Por isso o aumento da concentração de cloreto não tem efeito sobre E_m . O perclorato apresenta boa afinidade por aminas e baixo poder de doação de elétrons. Então, neste caso, ocorre interação com o complexo mas essa interação não causa aumento na densidade eletrônica do cobalto. Devido a isso, os valores de E_m são mais positivos que os obtidos quando usados acetato e cloreto, e não apresentam dependência da concentração na $\text{SiO}_2/[\text{Co}(\text{sep})]$ e $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/[\text{Co}(\text{sep})]$. Entretanto na $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{PO}_4/[\text{Co}(\text{sep})]$ ocorre o efeito contrário do observado nos outros eletrólitos, ou seja, há deslocamento de E_m para valores mais positivos. Esse fato pode ser explicado pela repulsão da superfície com alta carga negativa ao ânion, que por apresentar forte interação com o complexo causa um afastamento e em consequência menor interação deste com a superfície. Esta menor interação causa uma menor repulsão da superfície pela nuvem eletrônica dos nitrogênios

o que causa deslocamento do potencial para valores mais positivos, através do efeito explicado anteriormente.

3.1.3) Espectros eletrônicos

Os espectros eletrônicos do complexo $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ imobilizado sobre SiO_2 , $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ e $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{PO}_4$ são iguais, apresentando uma banda a 340 e outra a 474 nm. Esse espectro corresponde ao encontrado na literatura para o complexo em solução em seu estado de oxidação $3+$ ^{94,95}.

Esse espectro é característico de complexos octaédricos de cobalto(III) de baixo spin, com duas bandas de absorção permitidas por spin que correspondem às transições de campo ligante ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ e ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ ^{131,132}, segundo o diagrama de níveis de energia de Tanabe-Sugano¹³³ para íons d^6 em campo octaédrico.

3.2) COMPLEXO $[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^-$

3.2.1) Síntese do material

O complexo $[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^-$, sendo um complexo aniônico, não foi adsorvido pela SiO_2 e pela $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{PO}_4$ que são trocadores catiônicos, como foi discutido no item 3.1.1, mas somente pela $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$. A adsorção ocorre em valores de pH entre 2 a 6,5. Em soluções mais básicas ocorre decomposição da sílica¹⁻³, e além disso a $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ torna-se um trocador catiônico^{36,37} (ponto de carga zero em torno de 6,7). Em soluções em pH abaixo de 2 ocorre protonação do grupo carboxilato livre do ligante edta (pKa

= $2,37^{108,110}$, segundo a equação 7. A quantidade de complexo presente na superfície foi de $12 \mu\text{mol g}^{-1}$.

3.2.2) Estudos de voltametria cíclica

O voltamograma cíclico obtido para $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]$ está representado na Figura 10. Para $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ não é observado nenhum pico de corrente (Figura 10a) enquanto que para $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]$ é observado par redox com potencial médio $E_m = -260 \text{ mV}$.

A estabilidade da espécie adsorvida foi testada ciclando-se sucessivamente o potencial entre 300 e -600 mV. Após 100 ciclos não foi observado decréscimo das correntes de pico catódica e anódica.

Os parâmetros eletroquímicos obtidos para este sistema variando-se a velocidade de varredura (Figura 10b-10g) estão representados na Tabela 3. No gráfico I_{pc} vs $v^{1/2}$ é observada linearidade, enquanto no gráfico I_{pc} vs v é observada uma curva (Figura 11). Esse comportamento é semelhante a sistemas controlados por difusão^{64,65}, entretanto, a espécie está fortemente aderida à superfície. Para esclarecer o possível mecanismo desse processo, foi usado eletrodo de disco rotatório. Em um processo controlado por difusão, ocorre aumento das correntes de pico quando é aumentada a velocidade de rotação do eletrodo. Entretanto, neste caso, foi observado que os voltamogramas obtidos a diferentes velocidades de rotação do eletrodo, 400 e 1600 rpm (rpm = rotações por minuto), foram iguais ao voltamograma obtido com o eletrodo em repouso, confirmando que o processo não é controlado por difusão. O desvio da linearidade do gráfico I_{pc} vs v deve-se provavelmente ao caráter isolante da matriz.

TABELA 3. Parâmetros eletroquímicos para $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]$.

$v / \text{mV s}^{-1}$	$I_{pa} / \mu\text{A}$	$I_{pc} / \mu\text{A}$	I_{pa}/I_{pc}	E_m / V	$\Delta E_p / \text{V}$
10	13,0	16,0	0,81	-0,245	0,058
20	21,0	24,7	0,85	-0,248	0,080
40	32,3	38,2	0,85	-0,249	0,102
60	40,6	47,8	0,85	-0,253	0,118
80	47,4	55,5	0,85	-0,247	0,126
100	53,2	62,5	0,85	-0,252	0,144

Eletrólito suporte: NaClO_4 1M, pH 4,5; v é velocidade de varredura.

Para este sistema também foi investigada a influência da concentração e natureza do eletrólito suporte. Variando-se a concentração do mesmo, usando-se tampão ácido acético/acetato, pH 4,5, entre 0,1 e 1,5 M, E_m mantém-se praticamente constante em torno de -290 mV. Variando-se o cátion do eletrólito suporte (Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+) E_m também mantém-se constante, entretanto variando-se o ânion ocorre um pequeno deslocamento, como mostrado na Tabela 4. Os valores de E_m para o complexo adsorvido aparecem deslocados em torno de 20 a 30 mV para valores menos negativos em relação ao complexo em solução (Tabela 4), provavelmente devido a uma leve interação com a superfície carregada positivamente, entretanto as variações em função do ânion do eletrólito suporte são semelhantes.

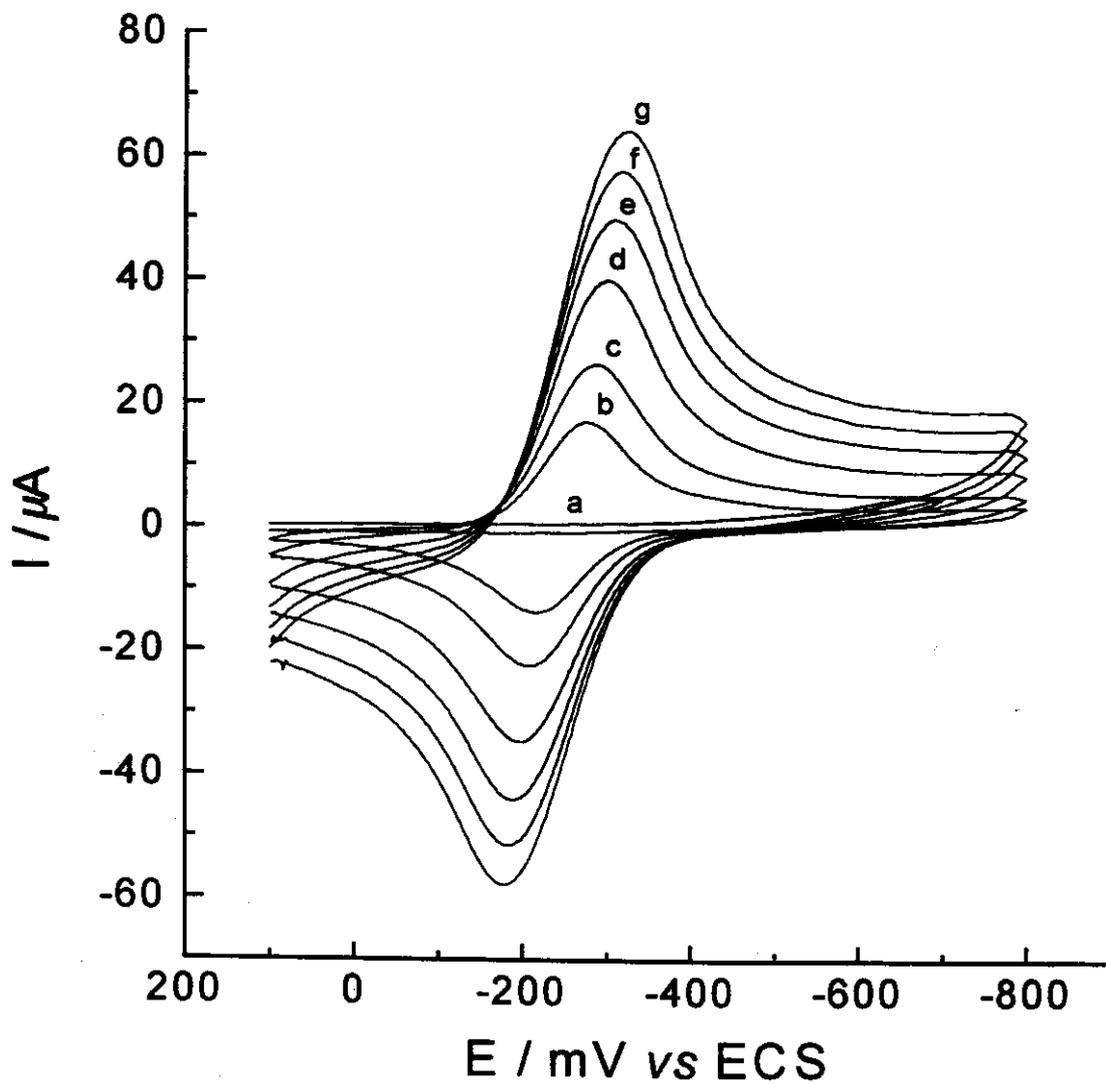


Figura 10: Voltamogramas cíclicos para $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ (a) e $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]$ a 10 (b), 20 (c), 40 (d), 60 (e), 80 (f) e 100 mV s^{-1} (g). Eletrólito suporte: perclorato de sódio 1M, pH 4,5.

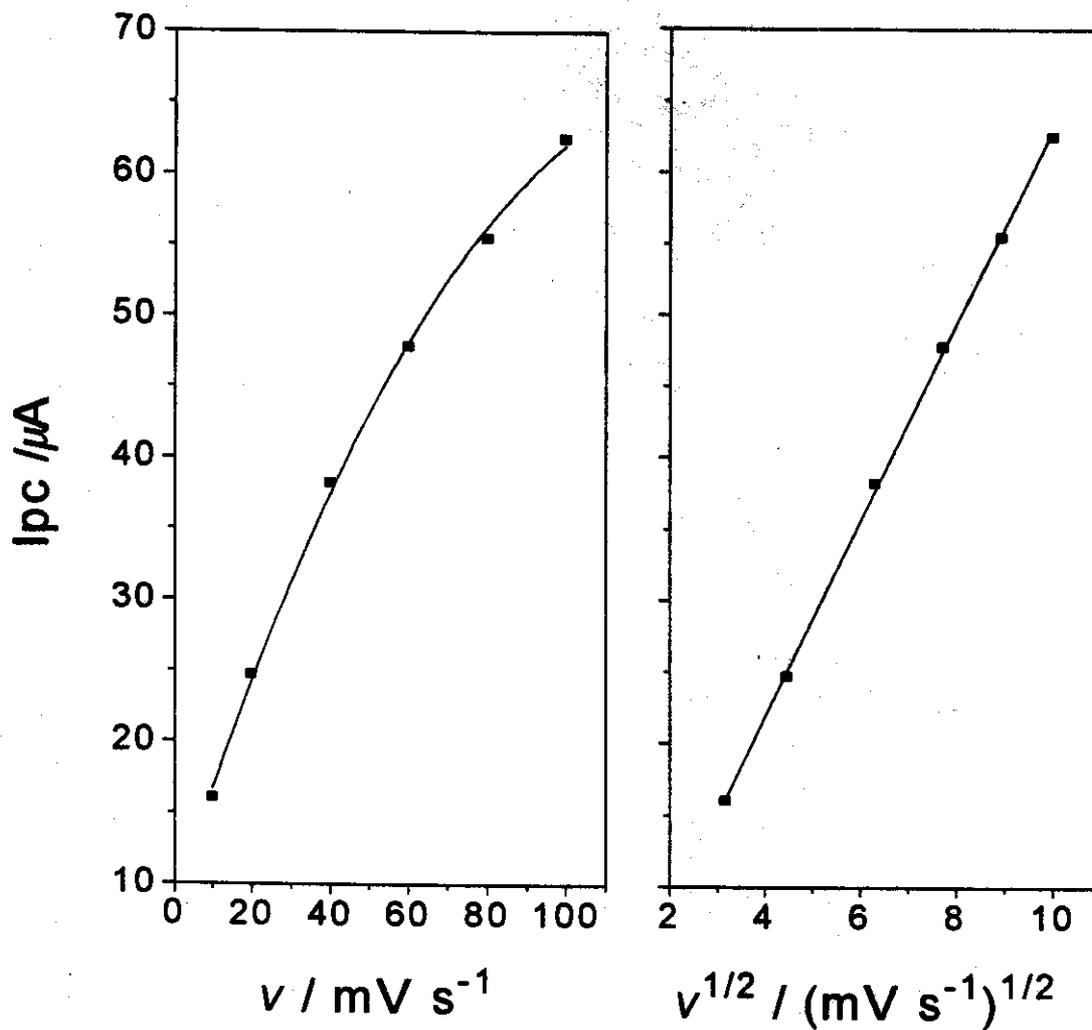


Figura 11: Gráficos I_{pc} versus v e $v^{1/2}$ para $SiO_2/ZrO_2/[Ru(edta)H_2O]$.
 Eletrólito suporte: perclorato de sódio 1M, pH 4,5.



TABELA 4. Potenciais de pico médio (E_m) em função do eletólito suporte para o complexo $[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^{1-2-}$ na superfície da $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ e em solução.

Eletrolito suporte	E_m / mV	
	Superfície	Solução ^a
NaNO_3	-250 ± 3	-280 ± 3
NaClO_4	-260 ± 3	-290 ± 3
NaCl	-280 ± 3	-300 ± 3
NaCH_3COO	-290 ± 3	-310 ± 3

Concentração das soluções de eletrolito suporte: 1 M; pH 4,5; velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} . ^aConcentração de complexo: 10^{-3} M .

O pH da solução eletrolito tem influência sobre E_m , porque, como mencionado anteriormente, um grupo carboxílico do ligante edta permanece livre. Pela Figura 12 podemos observar que em valores de pH entre 7,5 e 2 E_m é praticamente constante enquanto que abaixo de 2 ocorre deslocamento para potenciais mais positivos. Este deslocamento é devido à protonação deste grupo carboxilato livre, de acordo com a equação 7^{108,109}.

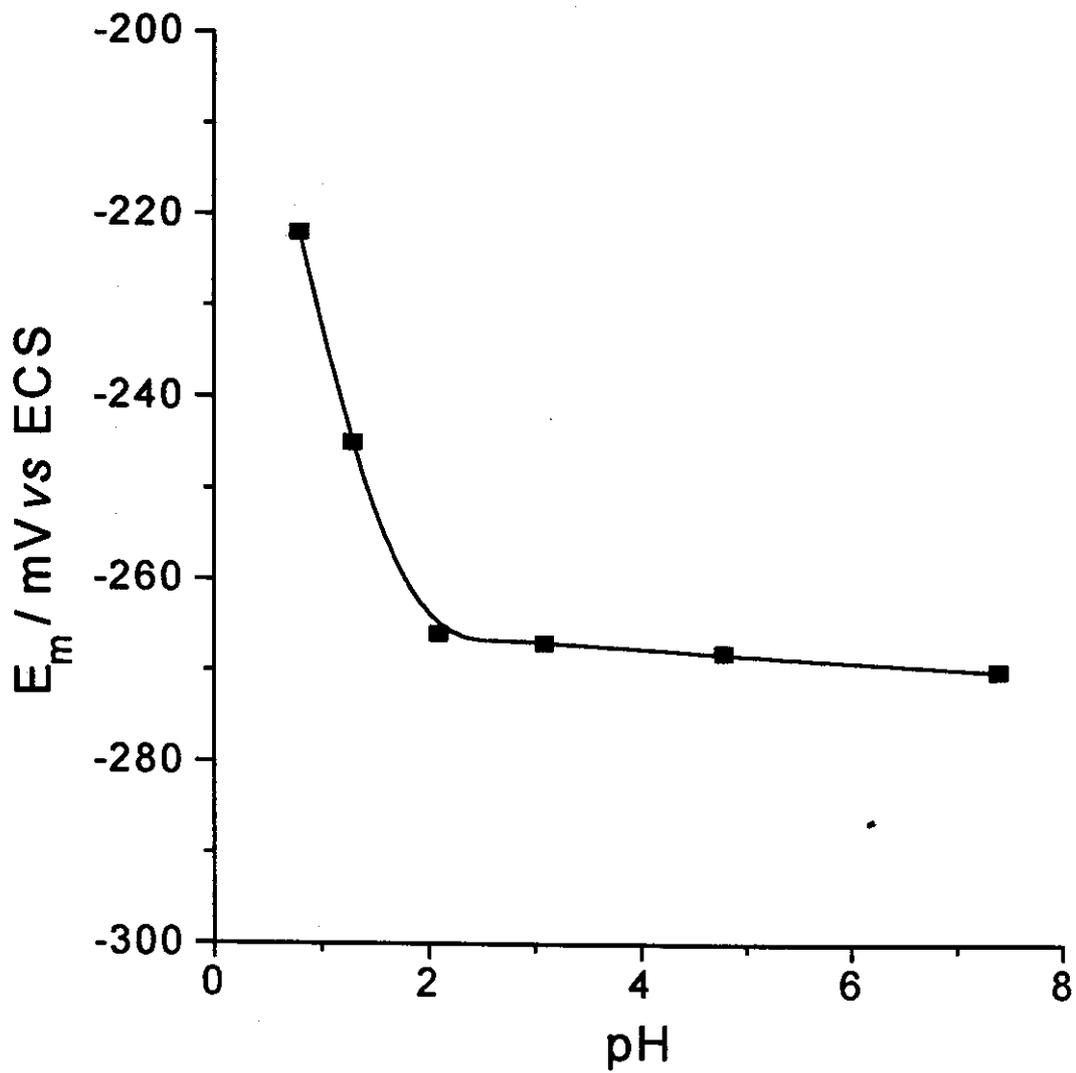
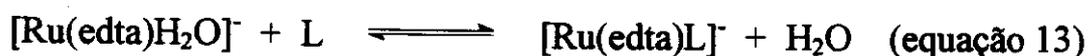


Figura 12: Efeito do pH em E_m para $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]$.
Eletrólito suporte: HCl 1M com pH ajustado com NaOH até o valor desejado.

3.2.3) Reações de substituição de ligantes para SiO₂/ZrO₂/[Ru(edta)H₂O]

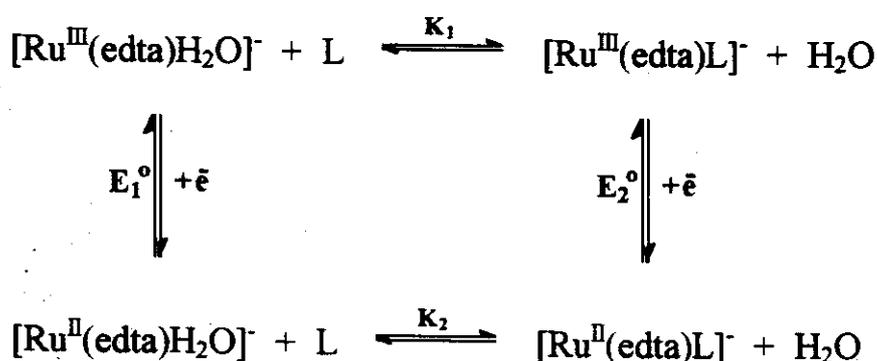
Como mostrado no item 1.6, o complexo [Ru(edta)H₂O]⁻ é pentacoordenado pelo ligante edta, pelos dois nitrogênios e por três grupos carboxilato. O quarto grupo carboxilato fica livre e a sexta posição de coordenação do rutênio é ocupada por uma molécula de água. Este carboxilato livre interage com a molécula de água por ponte de hidrogênio, tornando-a lábil. Assim é possível a reação de substituição de acordo com a equação 13¹⁰⁸⁻¹¹⁵.



Devido à esta característica este complexo demonstrou ser apropriado para estudos de reatividade de espécies adsorvidas sobre a superfície de sílica gel modificada em eletrodos de pasta de grafite como os usados neste trabalho. A reação de substituição da água coordenada pelos ligantes piridina (py), pirazina (pz), 4-ciano-piridina (cnpy), 4,4'-bipiridina (bipy) e tiocianato (SCN) para o complexo adsorvido foram estudadas por voltametria cíclica. Os ligantes foram adicionados à solução eletrólito, tampão acetato/ácido acético 1M, pH 4,5, em concentrações de 10⁻³, 5x10⁻³ e 10⁻² M. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em função do tempo e o progresso da reação foi acompanhado pelo aumento da intensidade da corrente do pico referente ao complexo coordenado pelo ligante L. Na Figura 13 estão representados os voltamogramas obtidos na reação para L = piridina. Antes da adição do ligante ao eletrólito são observados os picos referentes a SiO₂/ZrO₂/[Ru(edta)H₂O] a E_m = -290 mV (Figura 13a). Após 3 minutos da adição da piridina, o pico referente a SiO₂/ZrO₂/[Ru(edta)cy]⁻ a -180 mV começa a ser observado (Figura 13b). O processo continua (Figuras 13c e 13d) até 40 minutos quando

ocorre o equilíbrio, e praticamente só é observado o pico a -180 mV. O procedimento foi repetido para os outros ligantes, como mostrado nas Figuras 14, 15, 16 e 17. Na Figura 18 estão representadas as curvas do aumento da fração molar do complexo coordenado ao ligante pirazina ($X_{\text{Ru-pz}} = I_{\text{Ru-pz}(t)}/I_{\text{Ru-H}_2\text{O}(t_0)}$), onde $I_{\text{Ru-pz}(t)}$ é corrente de pico catódica referente ao complexo coordenado pela pirazina em função do tempo e $I_{\text{Ru-H}_2\text{O}(t_0)}$ é a corrente de pico catódica devido ao aquo complexo no tempo inicial) em função do tempo. Podemos observar que com o ligante em concentração de 10^{-2} M após 1 hora a substituição é praticamente completa, enquanto que em concentrações menores apenas parte do complexo sofreu substituição. Nestas concentrações mais baixas a substituição somente será completa após várias horas.

Os valores de E_m para $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/[\text{Ru}(\text{edta})\text{L}]$, após o equilíbrio estão representados na Tabela 5, e comparados com os obtidos para o complexo em solução. Os deslocamentos em E_m obedecem a seguinte ordem: $\text{pz} > \text{cnpy} > \text{bipy} > \text{py} > \text{SCN} > \text{H}_2\text{O}$. Esta ordem é a mesma observada por Matsubara e Creutz¹¹⁰ (para pz, py, SCN e H₂O) para o complexo em solução e pode ser associada com as constantes de estabilidade para o complexo oxidado (K_1) e reduzido (K_2), segundo o esquema abaixo:



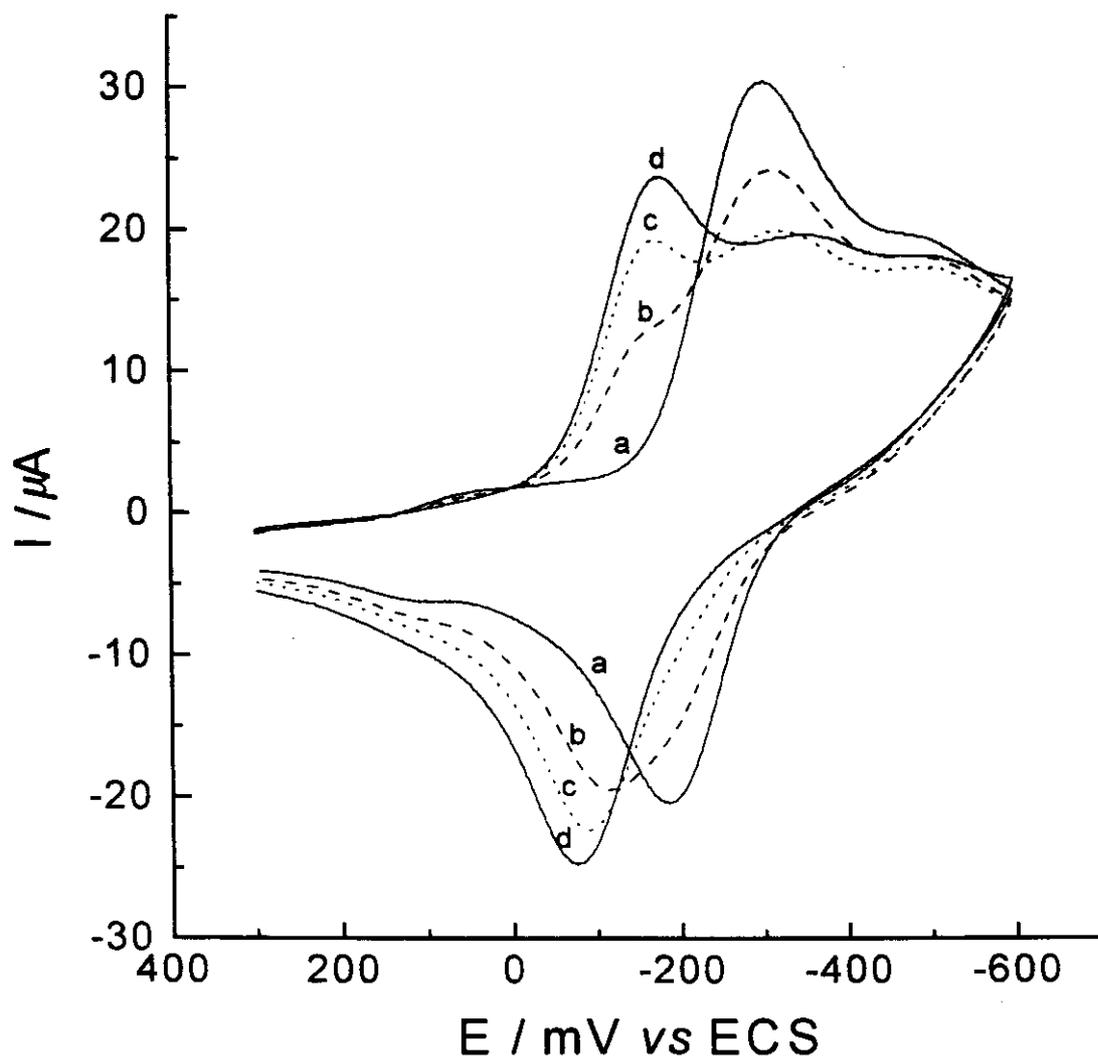


Figura 13: Substituição da água coordenada ao $[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^+$ imobilizado por piridina em função do tempo: (a) 0, (b) 3, (c) 15 e (d) 40 minutos após adição do ligante (10^{-2} M) ao eletrólito suporte (tampão ácido acético/acetato 1 M, pH 4,5).

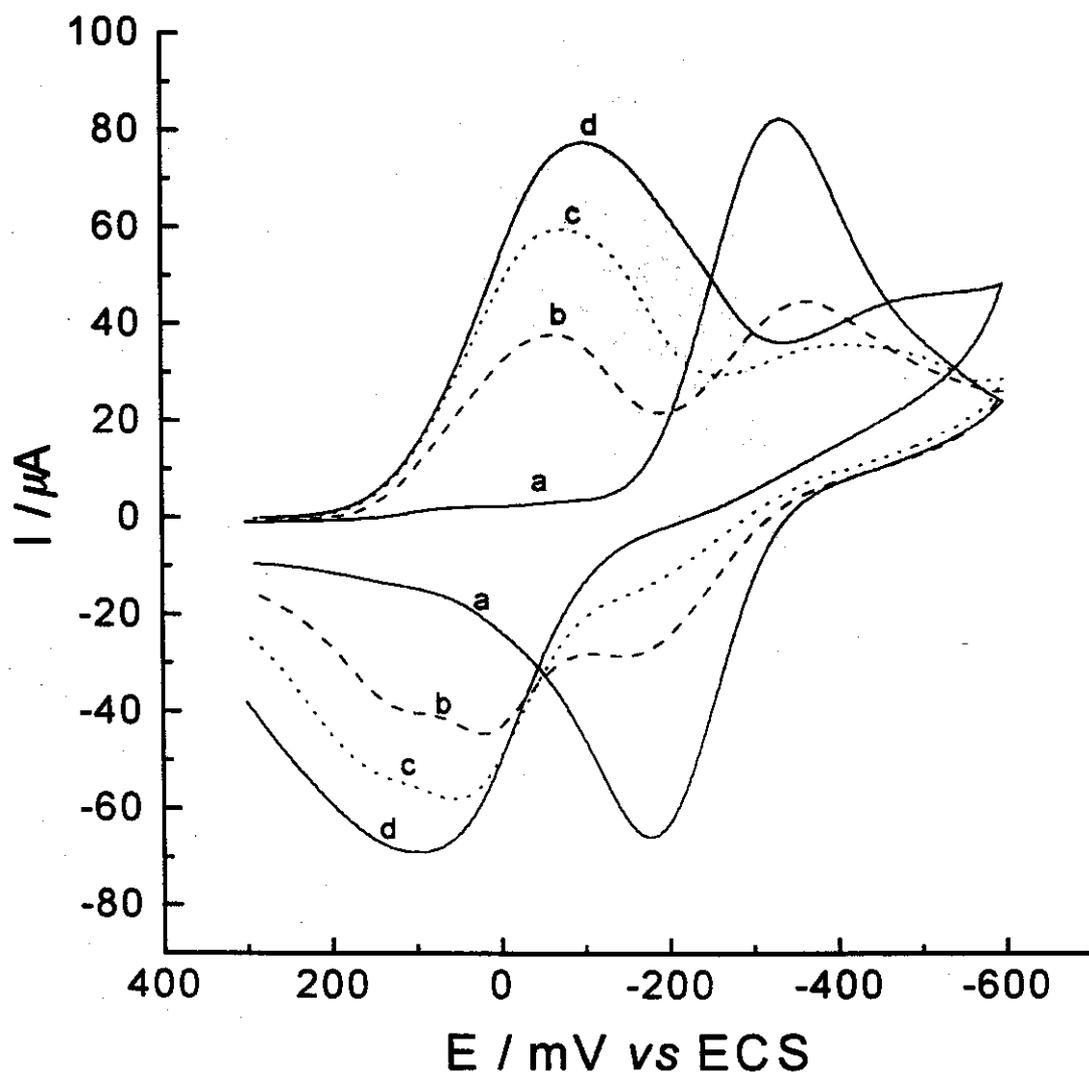


Figura 14: Substituição da água coordenada ao $[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^-$ imobilizado por pirazina em função do tempo: (a) 0, (b) 4, (c) 20 e (d) 40 minutos após adição do ligante (10^{-2} M) ao eletrólito suporte (tampão ácido acético/acetato 1 M, pH 4,5).

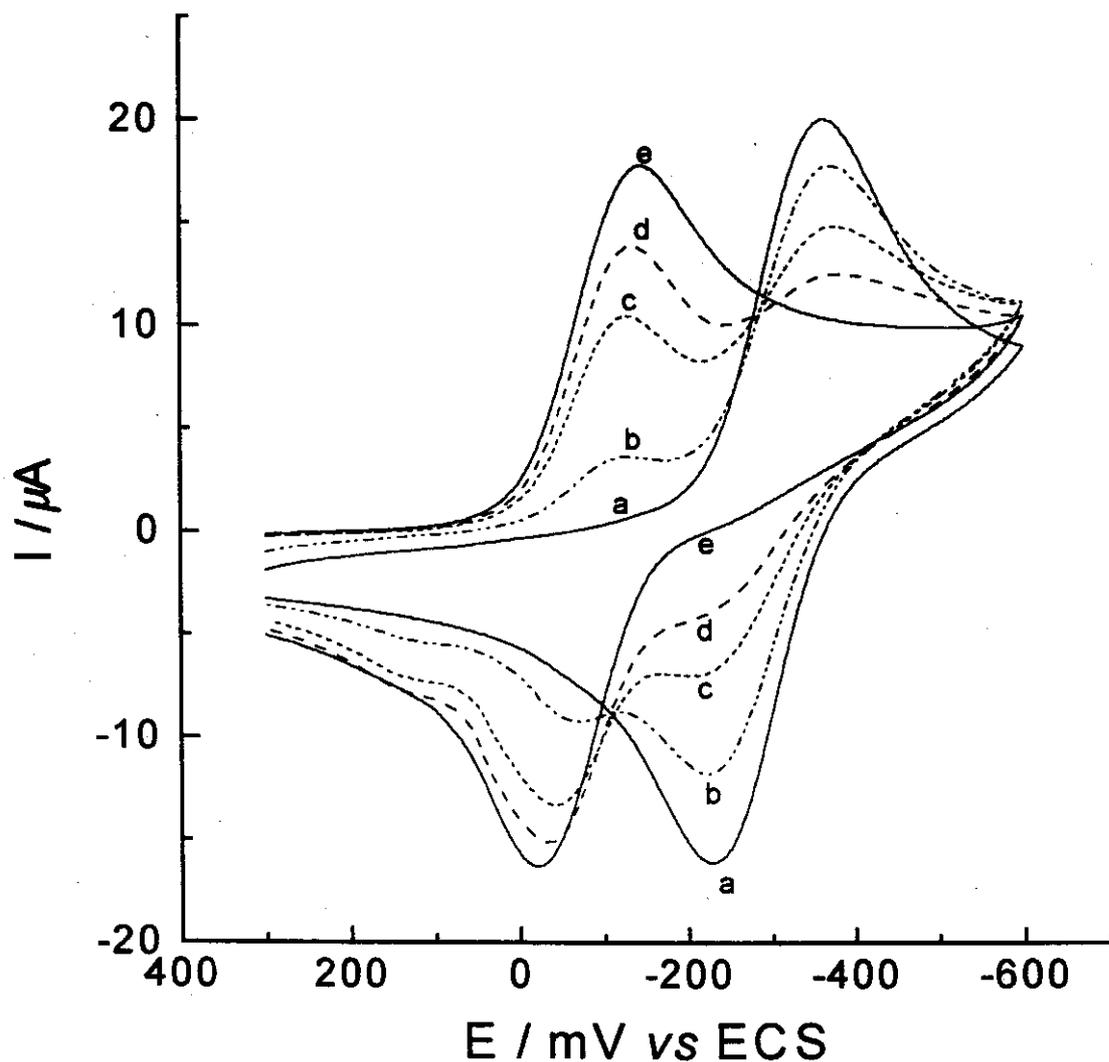


Figura 15: Substituição da água coordenada ao $[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^-$ imobilizado por 4-ciano-piridina em função do tempo: (a) 0, (b) 0.25, (c) 3, (d) 6 e (e) 20 minutos após adição do ligante (10^{-2} M) ao eletrólito suporte (tampão ácido acético/acetato 1 M, pH 4,5).

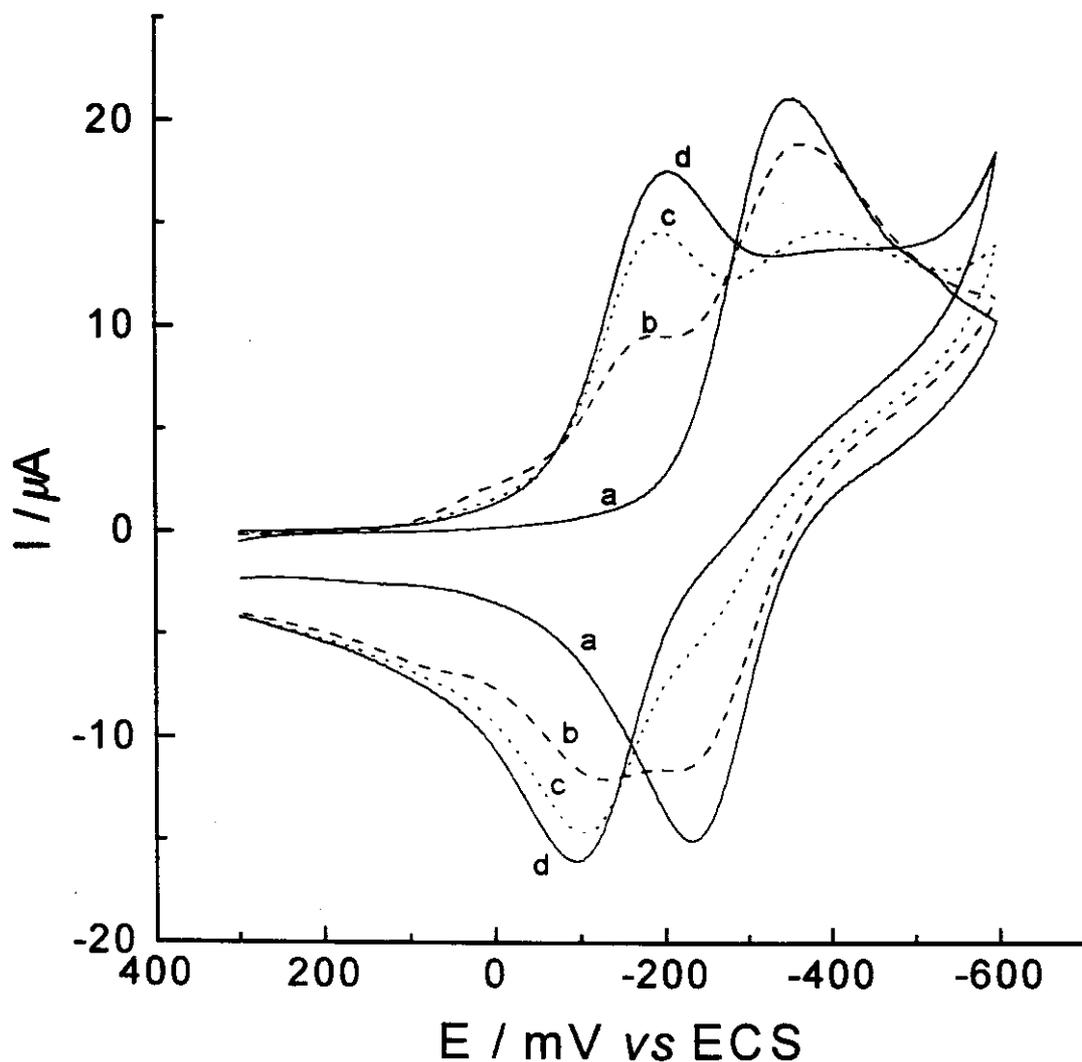


Figura 16: Substituição da água coordenada ao $[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^-$ imobilizado por 4,4'-bipiridina em função do tempo: (a) 0, (b) 3, (c) 20 e (d) 40 minutos após adição do ligante (10^{-2} M) ao eletrólito suporte (tampão ácido acético/acetato 1 M, pH 4,5).

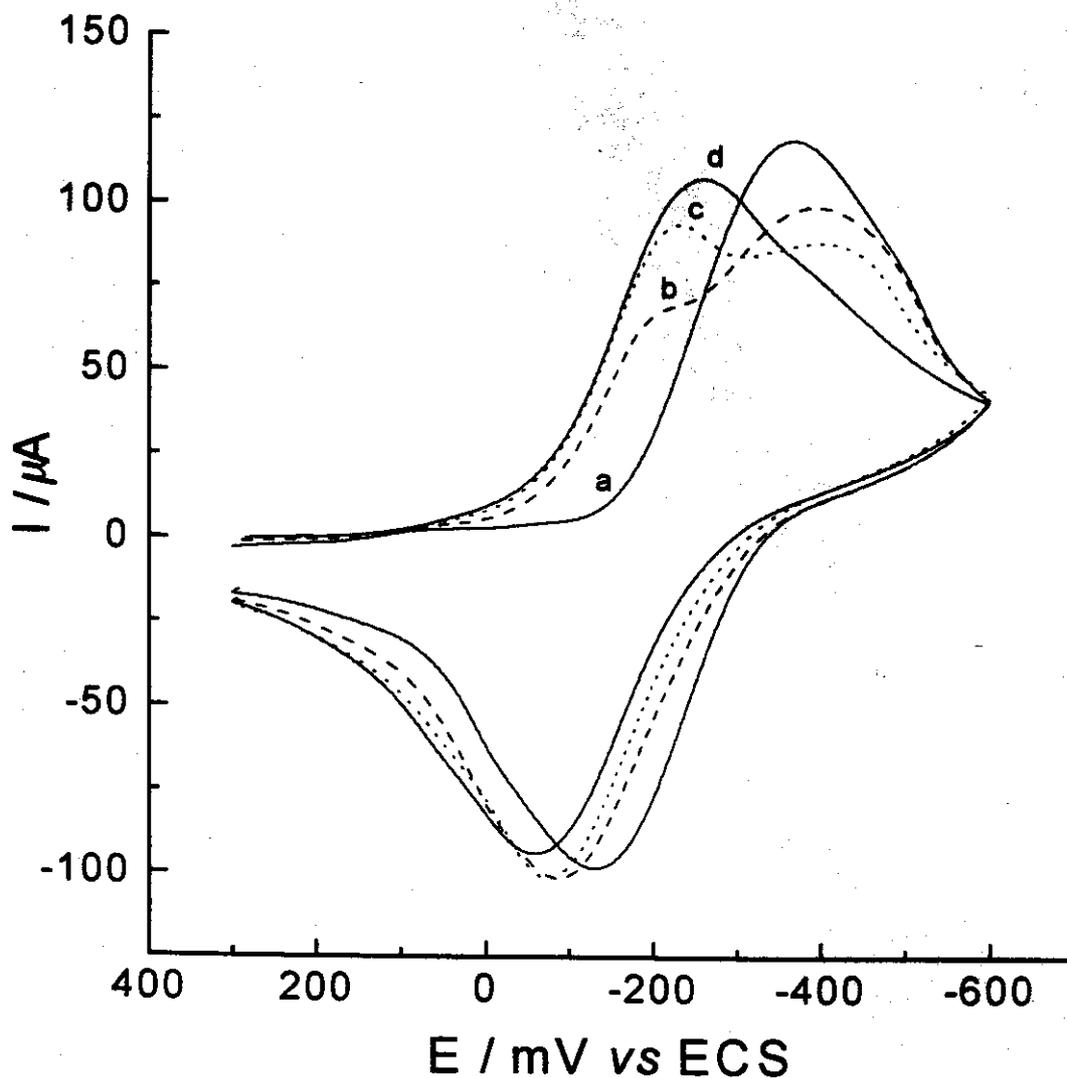


Figura 17: Substituição da água coordenada ao $[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^-$ imobilizado por tiocianato em função do tempo: (a) 0, (b) 5, (c) 20 e (d) 40 minutos após adição do ligante (10^{-2} M) ao eletrólito suporte (tampão ácido acético/acetato 1 M, pH 4,5).

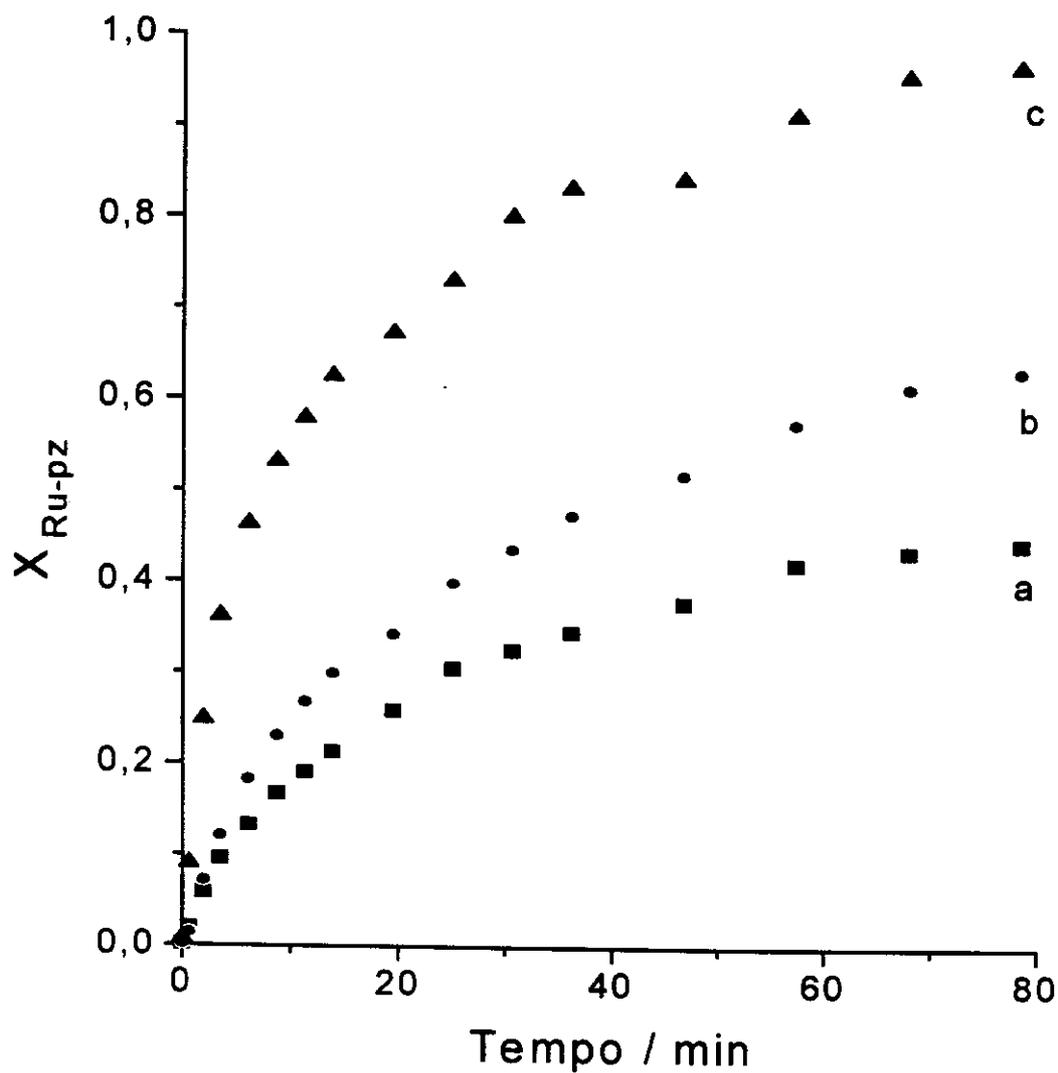


Figura 18: Aumento da fração molar do $[\text{Ru}(\text{edta})\text{pz}]^{1-}$ adsorvido na superfície de $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ em função do tempo. Concentração do ligante na solução eletrolito suporte: 10^{-3} (a), 5×10^{-3} (b) e 10^{-2} M (c).

TABELA 5: Potenciais de pico médio obtidos após coordenação dos ligantes nitrogenados ao complexo $[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^-$ imobilizado na $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$.

Ligante	E_m (sup.) ^a / mV	E_m (sol.) ^b / mV
H ₂ O	-290±3	-250±3
Tiocianato	-200±3	-170±3
Piridina	-180±3	-140±3
4,4'-Bipiridina	-140±3	-
4-Ciano-piridina	-80±3	-
Pirazina	-50±3	0±3

E_m (sup.) e E_m (sol.) são os potenciais de pico médio do complexo coordenado com os diferentes ligantes na superfície e em solução, versus SCE. ^aObtido em ácido acético/acetato, 1 M, pH 4,5. ^bDados da referência 110.

onde E_1° e E_2° são os potenciais redox padrões para o complexo coordenado pela água e pelos ligantes L, respectivamente. Usando-se a relação $\Delta G = -RT \cdot \ln K = -n \cdot F \cdot E^\circ$, temos que:

$$RT \cdot \ln K_1 + n \cdot F \cdot E_2^\circ = RT \cdot \ln K_2 + n \cdot F \cdot E_1^\circ \quad (\text{equação 14})$$

$$E_2^\circ - E_1^\circ = RT/nF (\ln K_2/K_1) \quad (\text{equação 15})$$

Na Tabela 6 estão listadas as constantes de estabilidade K_1 e K_2 para piridina, pirazina e tiocianato¹¹⁰. Temos que $K_2 > K_1$, então $E_2^\circ - E_1^\circ > 0$, portanto, ocorre deslocamento dos potenciais para valores mais positivos quando o complexo é coordenado pelos ligantes L. A maior estabilidade do complexo reduzido deve-se a retrodoação dos elétrons dos orbitais $d\pi$ preenchidos do metal aos orbitais $p\pi^*$ vazios dos ligantes¹¹⁰. Esquema semelhante a este foi

usado por H. E. Toma^{134,135} e C. Creutz¹³⁵ para explicar o deslocamento dos potenciais em complexos de pentaaminrutênio e pentacianoferrato coordenados à diferentes ligantes nitrogenados.

TABELA 6: Constantes de estabilidade para o complexo $[\text{Ru}(\text{edta})\text{L}]^{1-2-}$ na forma oxidada (K_1) e reduzida (K_2)¹¹⁰.

L	K_1 / M^{-1}	K_2 / M^{-1}
Piridina	$(1,0 \pm 0,3) \times 10^5$	$(7,0 \pm 2,0) \times 10^6$
Pirazina	$(1,0 \pm 0,3) \times 10^4$	$(1,7 \pm 0,4) \times 10^8$
Tiocianato	$(5,4 \pm 1,0) \times 10^2$	$(1,3 \pm 0,3) \times 10^4$

Os deslocamentos dos potenciais observados também podem ser correlacionados com os valores de pKa dos ligantes. A retrodoação de elétrons tem um efeito semelhante nos ligantes cíclicos, portanto as diferenças observadas são devido aos valores diferentes de basicidade entre estes ligantes. Na Tabela 7 estão listados os valores de pKa e na Figura 19 o gráfico de E_m em função de pKa. Podemos observar que quanto menor o pKa (menor a basicidade) menor será a intensidade da doação dos elétrons do ligante ao metal, e maior é o deslocamento dos potenciais para valores mais positivos. Esta relação é linear, como pode ser observado na Figura 19.

TABELA 7: Valores de pKa para os ligantes L.

L	pKa
Pirazina	0,60
4-Ciano-piridina	1,86
4,4'-Bipiridina	4,82
Piridina	5,30

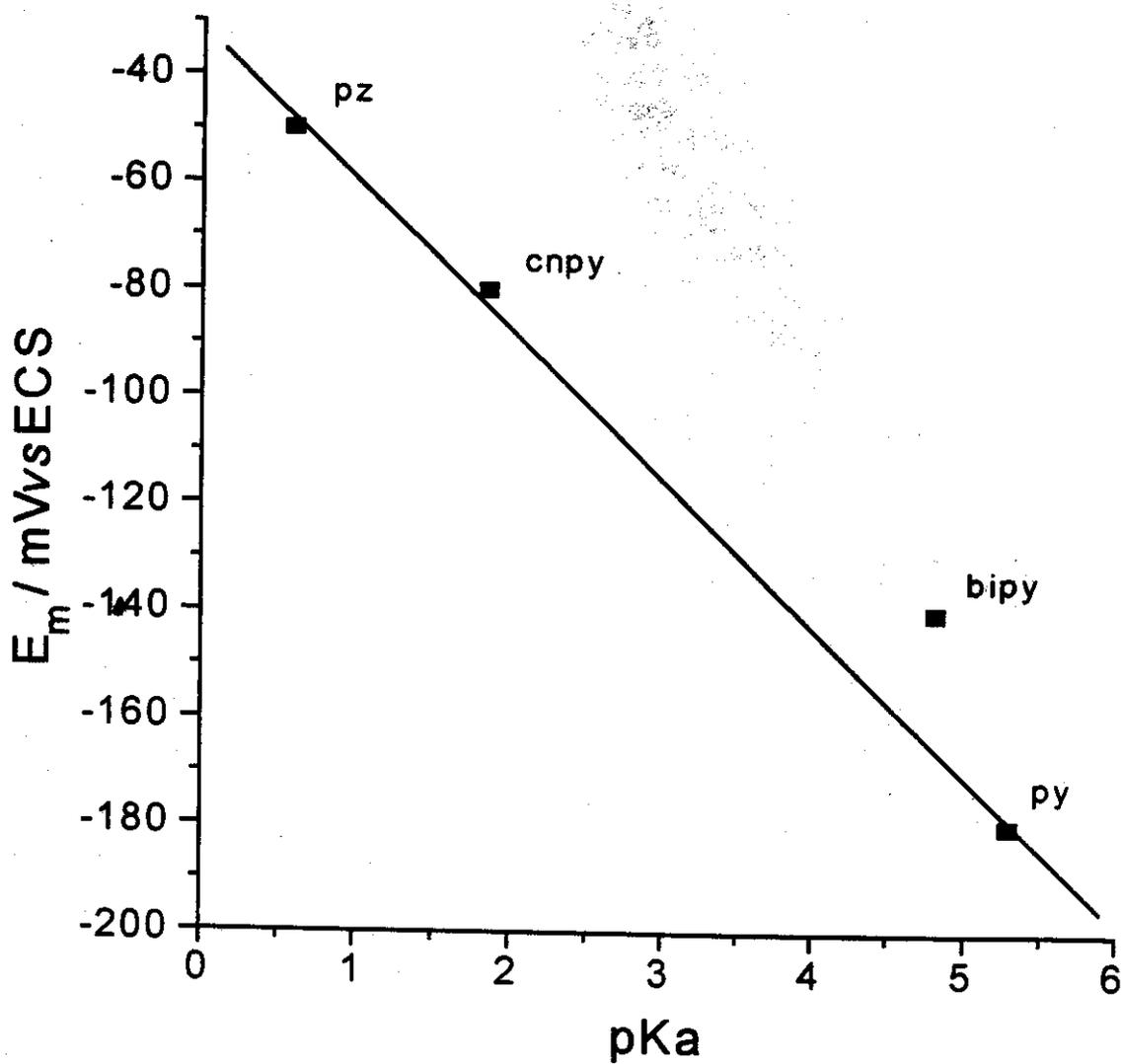


Figura 19: Potencial de pico médio (E_m) para $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/[\text{Ru}(\text{edta})\text{L}]$ em função do pKa do ligante L.

As curvas de aumento da fração molar do complexo coordenado em função do tempo foram inicialmente obtidas com o objetivo de se calcular as constantes cinéticas para as reações de troca de ligantes em superfície. Entretanto as mesmas não apresentaram reprodutibilidade. Isso se deve provavelmente à dificuldade em se obter pastas de grafite com exatamente a mesma composição e homogeneidade.

Mesmo assim, usando-se uma mesma pasta, foi possível comparar a reatividade do complexo na forma oxidada, Ru^{III} , e reduzida, Ru^{II} . Na Figura 20 estão representadas as curvas obtidas neste caso, usando-se piridina. Estas curvas foram obtidas pelo método descrito anteriormente para os demais ligantes (Figuras 13 a 17), entretanto para Ru^{II} os voltamogramas foram iniciados em -600 mV, mantendo o sistema neste potencial nos intervalos entre um e outro voltamograma para a reação de coordenação ocorrer na forma reduzida. Podemos observar que na forma oxidada a reatividade é maior, o aumento da fração molar do complexo coordenado é mais rápido que para a forma reduzida. Isso está de acordo com o que ocorre para o complexo em solução¹¹⁰. Devido à formação de ponte de hidrogênio entre o grupo carboxilato livre e a água coordenada, e à maior acidez desta água na forma oxidada, a mesma apresenta maior reatividade.

Através destas reações de coordenação pode-se comprovar que o sítio de coordenação do complexo não é bloqueado quando o complexo é adsorvido. Além disso, o grupo carboxilato livre não sofre interações fortes com a superfície, de modo que a ligação por ponte de hidrogênio com a molécula de água coordenada permanece, aumentando assim a labilidade desta. A provável estrutura do complexo imobilizado está representado na Figura 21.

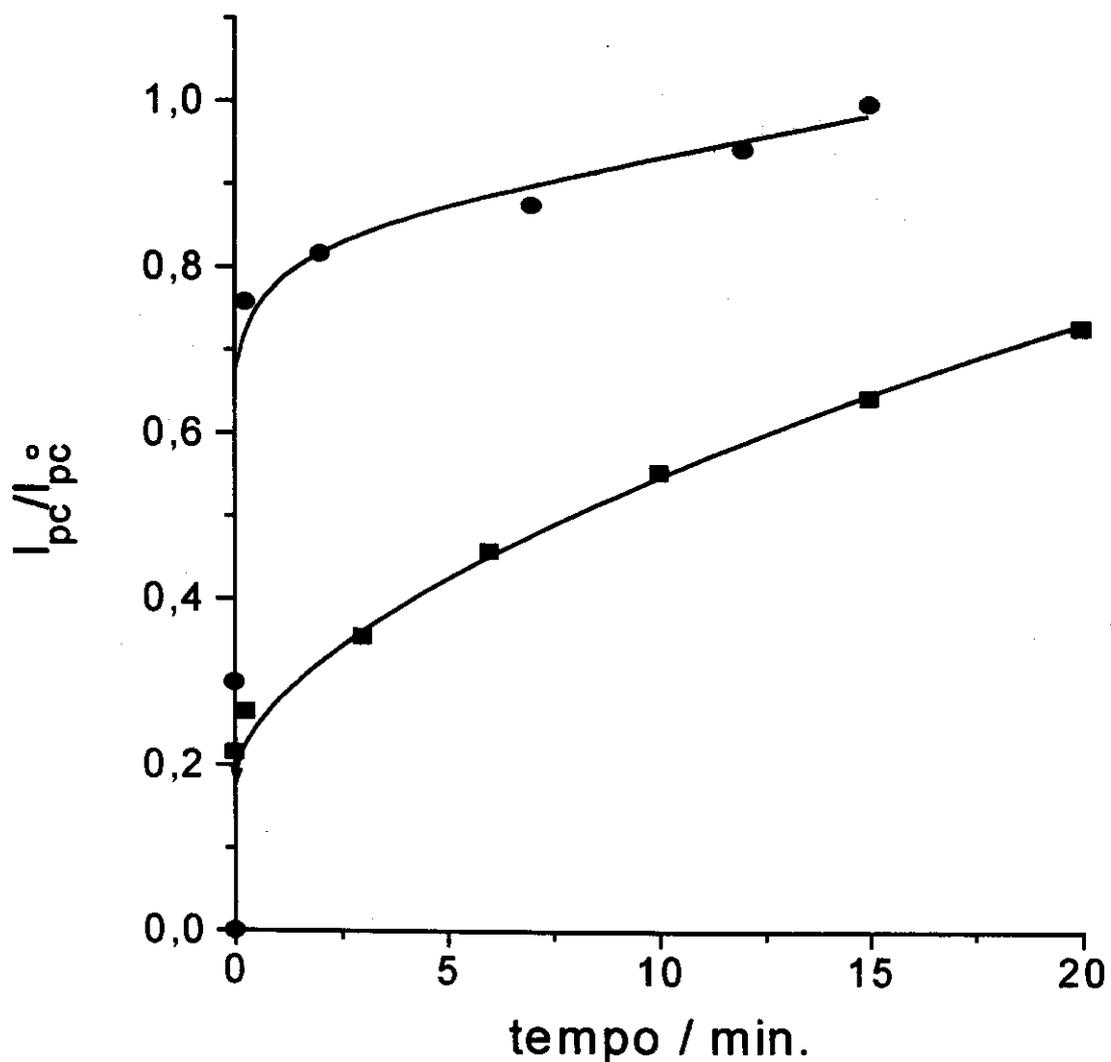


Figura 20: Aumento da fração molar da $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/[\text{Ru}(\text{edta})\text{py}]$, onde I_{pc} é a corrente catódica em função do tempo e I_{pc}^o é a corrente de pico após o equilíbrio. Potenciais de equilíbrio: +300 mV (●) e -600 mV(■). Concentração de piridina: 10^{-3} M.

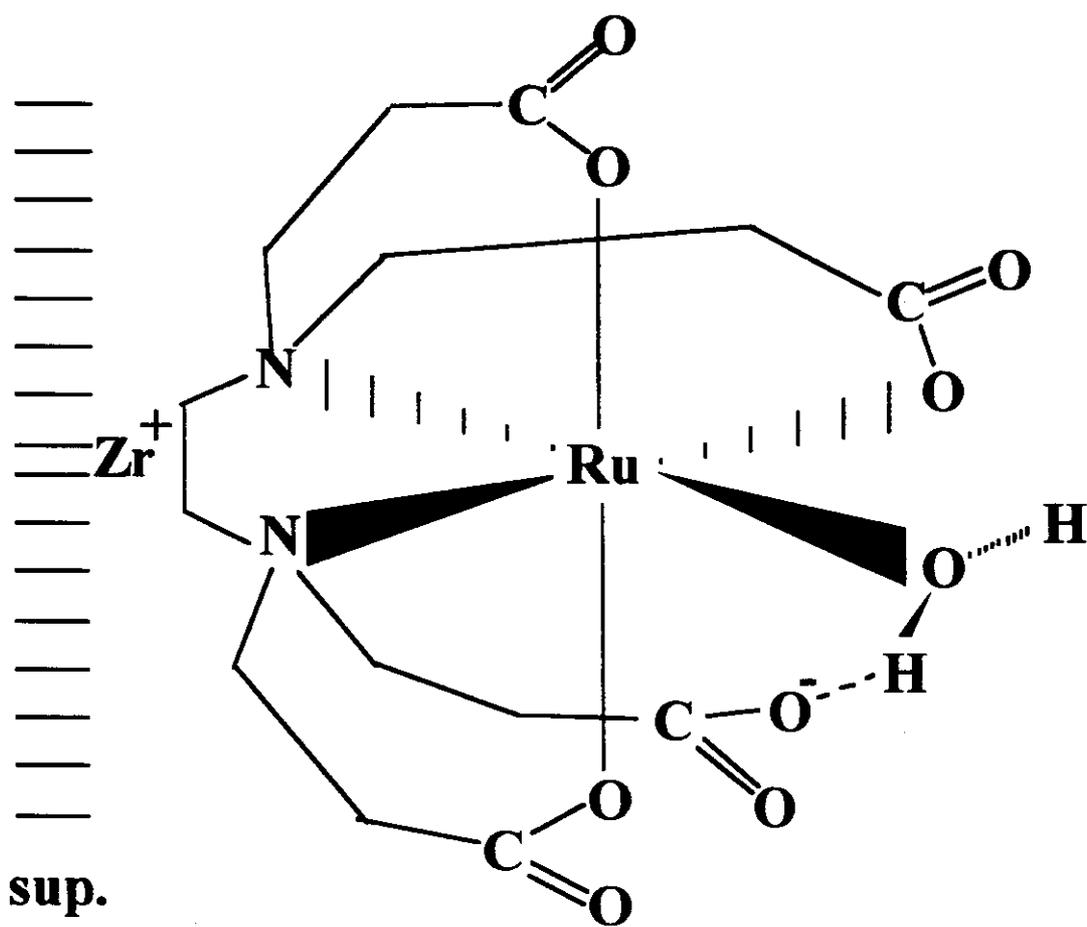


Figura 21: Provável estrutura do $[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^{1-}$ adsorvido sobre a superfície da $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$.

3.2.4) Espectros eletrônicos

Os espectros eletrônicos do complexo $[\text{Ru}(\text{edta})\text{L}]^-$ coordenado aos diferentes ligantes L, em solução aquosa, tampão acetato-ácido acético 1M, pH 4,5, com concentração do complexo de 10^{-3} M e de ligante 5×10^{-3} M, foram obtidos (Figura 22). Na Tabela 8 estão listadas as bandas observadas.

Estes espectros obtidos são semelhantes aos encontrados na literatura^{110,118}. Para $[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^-$ aparecem duas bandas. A banda a 350 nm foi atribuída a transição de campo ligante, enquanto que a banda a 280 nm foi atribuída a transição de transferência de carga. Quando a água coordenada é substituída pelos ligantes piridina e pirazina a banda a 350 nm aparece apenas como um ombro de pequena intensidade, e quando é substituída por 4-ciano-piridina esta banda não apresenta definição. Na região do ultravioleta aparece uma banda intensa devido à transferência de carga do ligante para o metal (TCLM). Quando $\text{L} = \text{SCN}^-$ as bandas a 350 e 280 nm presentes no aquo complexo permanecem e aparece uma banda a 460 nm atribuída a TCLM¹¹⁰.

Espectros eletrônicos do complexo $[\text{Ru}(\text{edta})\text{L}]^-$ adsorvido sobre a $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$, com os diferentes ligantes L foram obtidos. Na Figura 23 estão mostrados os espectros e na Tabela 8 estão listadas as bandas observadas.

Para todos os ligantes L aparece uma banda a 390 nm. Provavelmente esta é a banda de transição d-d, que para o complexo imobilizado é deslocada para menores energias. Este deslocamento pode ser correlacionado com o deslocamento dos potenciais para valores mais positivos quando o complexo é imobilizado na superfície. A interação com a superfície do trocador aniônico, com carga superficial positiva, causa um leve decréscimo na densidade eletrônica do complexo, a redução é facilitada e em consequência ocorre deslocamento dos potenciais para valores mais positivos. Esta diminuição na densidade eletrônica do complexo também pode ser responsável pelo

deslocamento das bandas para maiores comprimentos de onda, tendo causado uma diminuição na energia das transições de campo ligante.

As bandas TCLM (que aparecem na região UV para o complexo em solução) aparecem no espectro para o $[\text{Ru}(\text{edta})\text{L}]^-$ adsorvido quando $\text{L} =$ piridina em comprimentos de onda menores, e não aparecem para $\text{L} =$ pirazina, 4-ciano-piridina e tiocianato. Provavelmente estas bandas são deslocadas para comprimentos de onda ainda menores. Abaixo de 250 nm não é possível a obtenção dos espectros para o complexo adsorvido por causa da interferência da matriz que apresenta forte absorção nesta região. Este possível deslocamento para menores comprimentos de onda pode ser devido a dois fatores: a uma menor interação do rutênio com os ligantes que são deslocados da sua posição ideal devido à interação com a superfície e/ou, devido ao efeito do solvente.

No caso do tiocianato ($\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/[\text{Ru}(\text{edta})\text{SCN}]$), aparece apenas uma banda em $\lambda > 350$ nm. Provavelmente a banda TCLM (a 460 nm em solução) tenha se deslocado para menores comprimentos de onda e, como a banda referente à transição de campo ligante se deslocou para maiores comprimentos de onda (de 350 para 390 nm como para os outros ligantes), estas duas aparecem sobrepostas.

Na região de 290 nm, para $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/[\text{Ru}(\text{edta})\text{L}]$, aparece uma pequena banda. Entretanto, devido a sua baixa intensidade, esta não pode ser atribuída à transferência de carga. Segundo Matsubara e Creutz¹¹⁰, o $[\text{Ru}(\text{edta})\text{L}]^-$ apresenta uma segunda banda de transição de campo ligante nesta região, que fica encoberta pelas bandas TCLM. Esta pequena banda a 290 nm nos espectros do $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/[\text{Ru}(\text{edta})\text{L}]$ poderia ser devido à esta segunda transição d-d, que neste caso aparece devido ao deslocamento das bandas TCLM para a região UV.

Uma melhor atribuição destas bandas pode ser feita usando-se o diagrama de níveis de energia de Tanabe-Sugano¹³³ para um íon d^5 em campo octaédrico, onde são observadas as seguintes transições de campo ligante permitidas por spin: ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2A_{2g}$, ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}$, ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$. As duas primeiras apresentam praticamente a mesma energia, portanto aparecem na mesma região. Provavelmente a banda a 350 nm para o complexo em solução e a 390nm quando na superfície, é devido a estas transições. Esta foi a atribuição feita para a banda a 392 nm que aparece no espectro do complexo $[Ru(H_2O)_6]^{3+}$ em solução¹³⁶. No espectro do $[Ru(edta)L]^-$ na superfície esta banda apresenta um pequeno ombro, podendo ser devido ao fato de a mesma corresponder a duas transições. A banda na região de 290 nm que fica encoberta pela banda TCLM no espectro para o complexo em solução e aparece com pequena intensidade no espectro em superfície, provavelmente é devido à transição ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$.

TABELA 8: Espectros eletrônicos do $[Ru(edta)L]^-$ sobre a superfície da SiO_2/ZrO_2 e em solução.

L	λ/nm	
	Superfície	Solução
H ₂ O	290,390	280,350
Piridina	280, 390	360
Pirazina	300, 390	360
4-Ciano-piridina	290, 390	---
Tiocianato	290,400	282,358,460

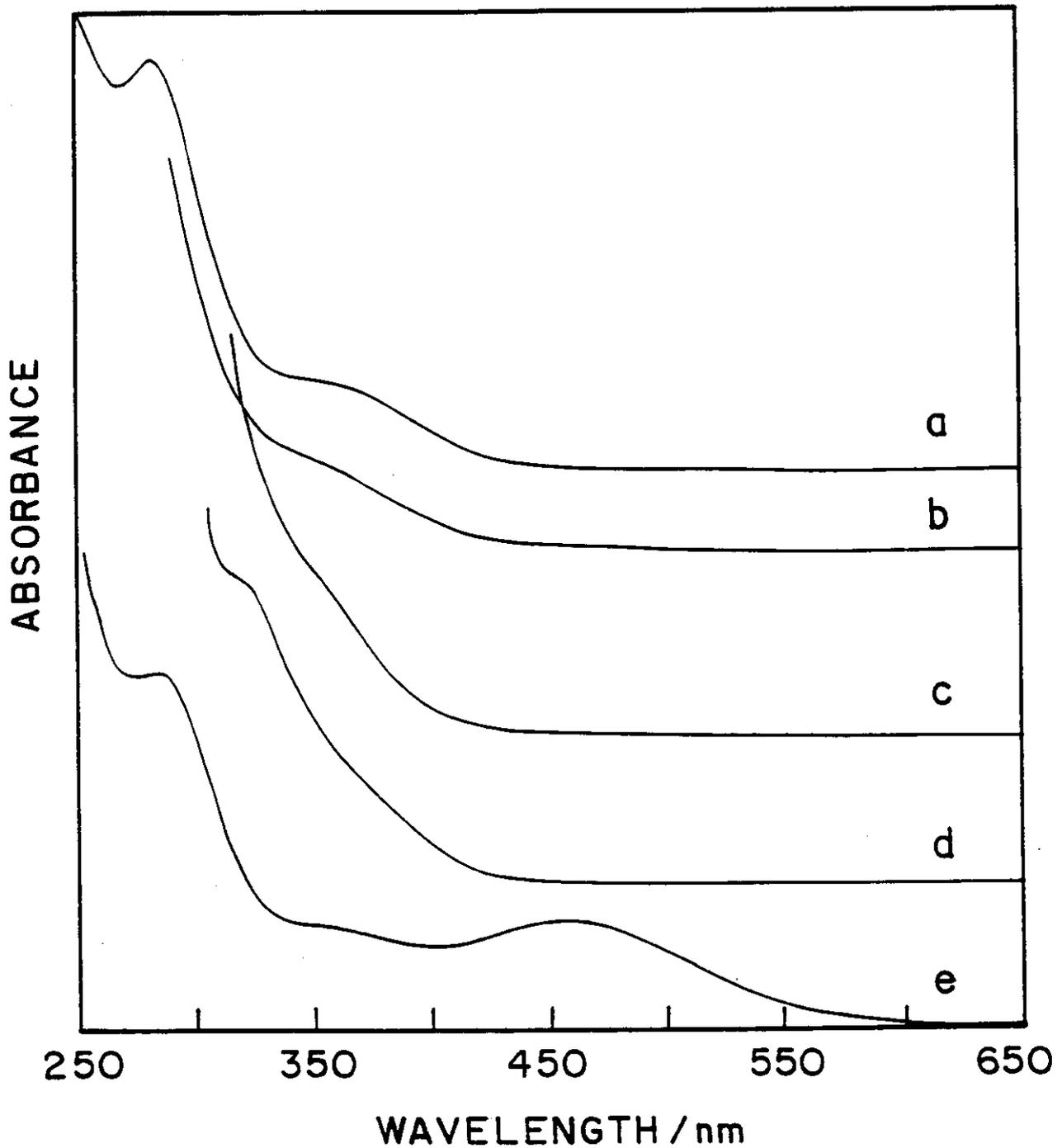


Figura 22: Espectros eletrônicos do complexo $[Ru(edta)L]^-$, em tampão acetato-ácido acético 1M, pH 4,5; concentração de $[Ru(edta)H_2O]^- = 10^{-3}$ M; concentração do ligante $L = 5 \times 10^{-3}$ M. Ligante L = água (a), piridina (b), pirazina (c), 4-ciano-piridina (d) e tiocianato (e).

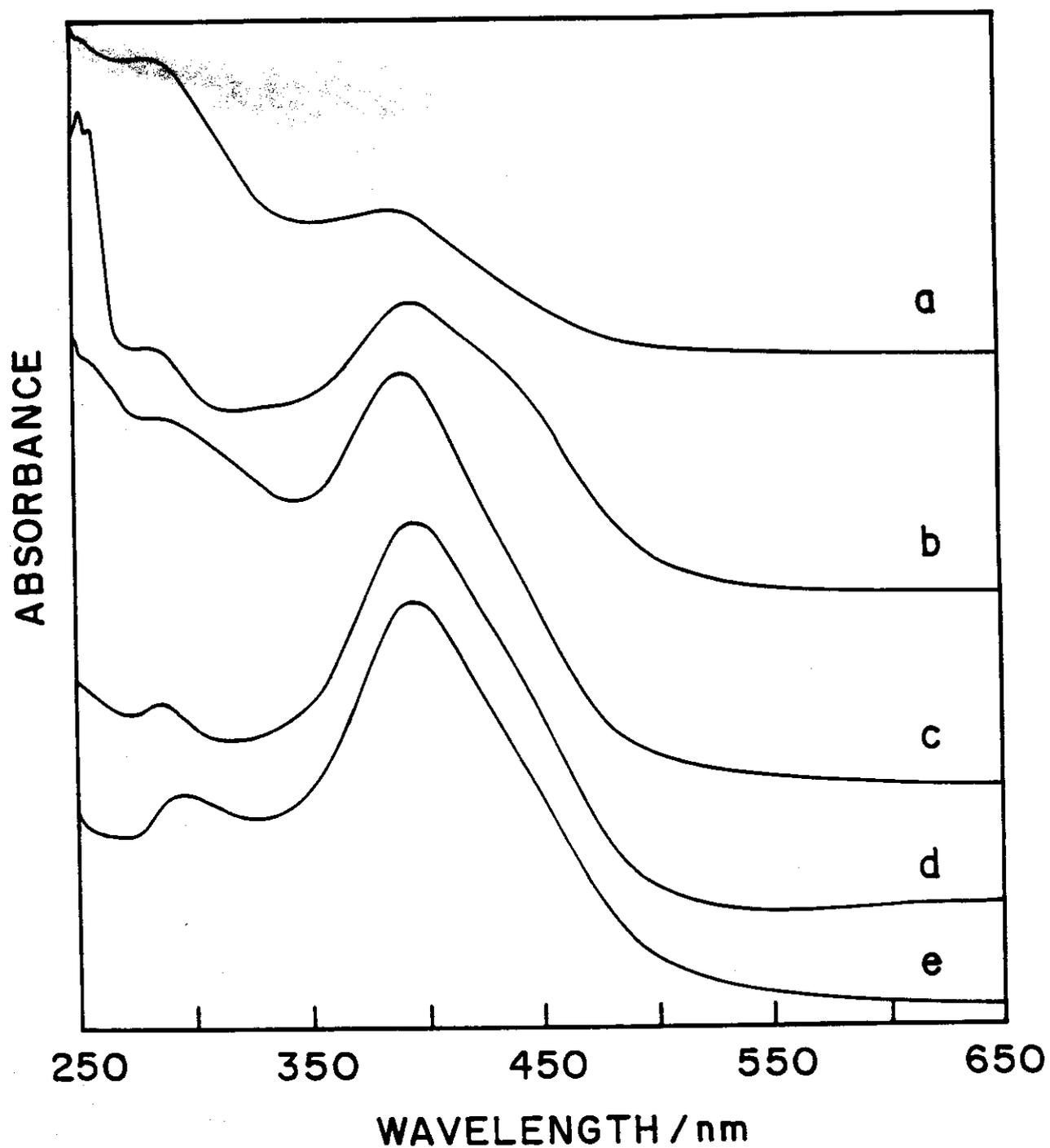


Figura 23: Espectros eletrônicos da $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/[\text{Ru}(\text{edta})\text{L}]^-$, em suspensão em tetracloreto de carbono. Ligante L = água (a), piridina (b), pirazina (c), 4-ciano-piridina (d) e tiocianato (e).

3.2.5) Uso do $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]$ como sensor para oxigênio

Borbulhando-se gás oxigênio na solução eletrólito, foi observado aumento na intensidade da corrente de pico catódica no voltamograma cíclico da $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]$, em relação ao voltamograma obtido em atmosfera de argônio (Figura 24). Isso indica eletrocatalise da reação de redução de oxigênio pelo complexo reduzido adsorvido. O grafite também catalisa a redução de oxigênio, entretanto isso ocorre no potencial de -500 mV (Figura 24d). Portanto o $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]$ reduz o potencial desta reação em 200 mV. Isso é importante para evitar o efeito de interferentes.

Para determinar o potencial exato onde inicia-se o processo foi usada cronoamperometria. Foram aplicados diferentes potenciais e medidas as correntes catalíticas obtidas. Na Figura 25 estão os resultados destes experimentos. Observa-se que a redução de O_2 inicia em -100 mV e atinge um valor constante a -250 mV. Portanto ocorre em potenciais mais positivos em relação a outros eletrodos modificados usados, onde potenciais em torno de -400 e -500 mV são necessários¹²²⁻¹²⁴.

A performance deste sensor foi testada a um potencial constante de -250 mV, aumentando-se a concentração de O_2 sucessivamente na solução eletrólito por borbulhamento do gás. A intensidade da corrente catalítica gerada foi medida durante o experimento para cada concentração. As concentrações de oxigênio foram determinadas simultaneamente usando-se o eletrodo de Clark, também presente na cela. Na Figura 26 está representado o cronoamperograma obtido. Pode ser observado que o tempo de resposta do eletrodo é de 10 segundos. O gráfico da intensidade de corrente em função da concentração de oxigênio está representado na Figura 27. Foi obtida relação linear na faixa de concentração de 0,55 a 8 ppm com equação $I = 0,41[\text{O}_2] + 0,90$, com coeficiente de correlação linear de 0,998. O desvio padrão relativo

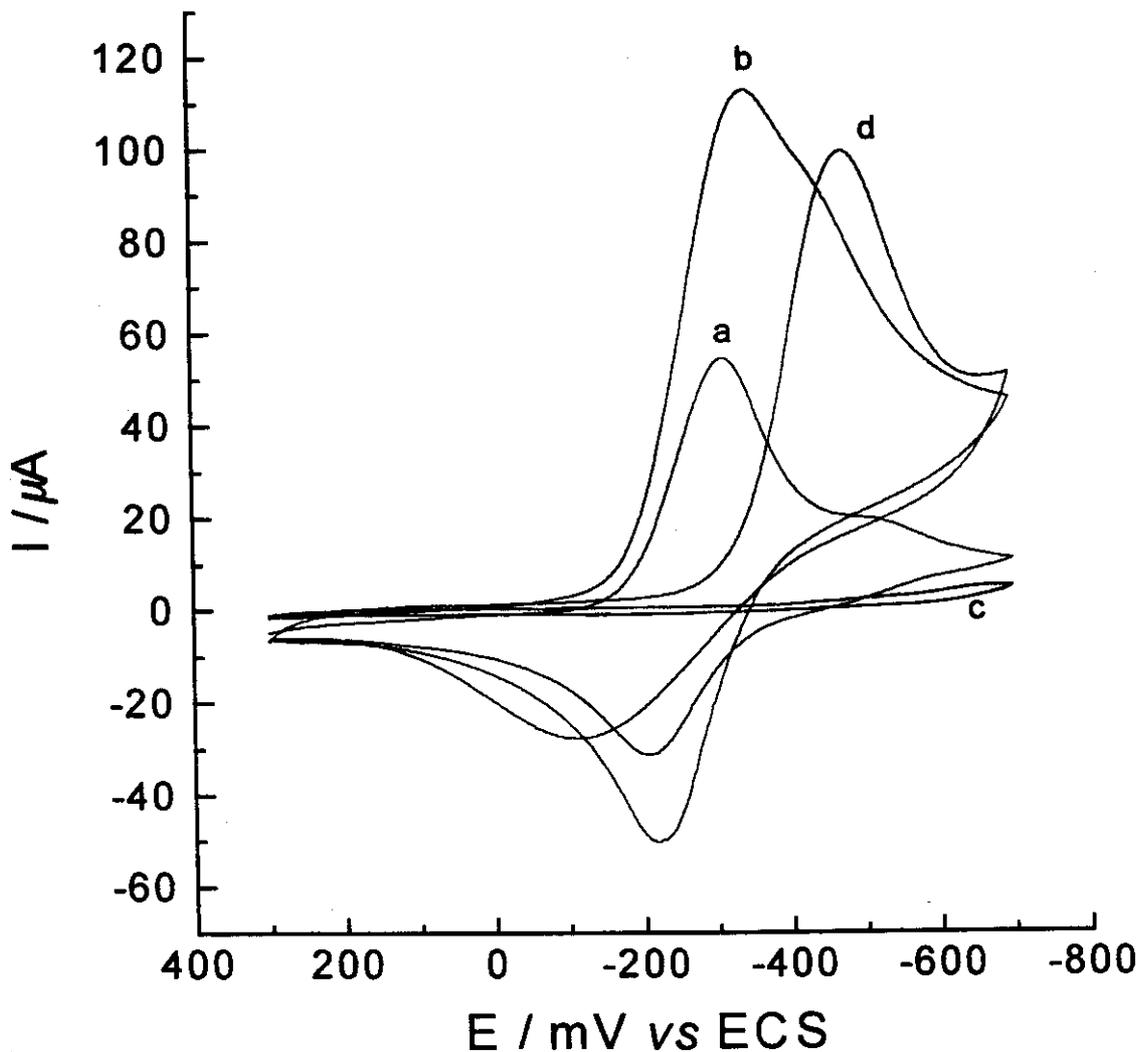


Figura 24: Voltamogramas cíclicos de $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]$ em solução saturada com argônio (a) e com oxigênio (b), e de $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ com argônio (c) e com oxigênio (d). Eletrólito suporte: NaCl 1M, pH 4,0. Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} .

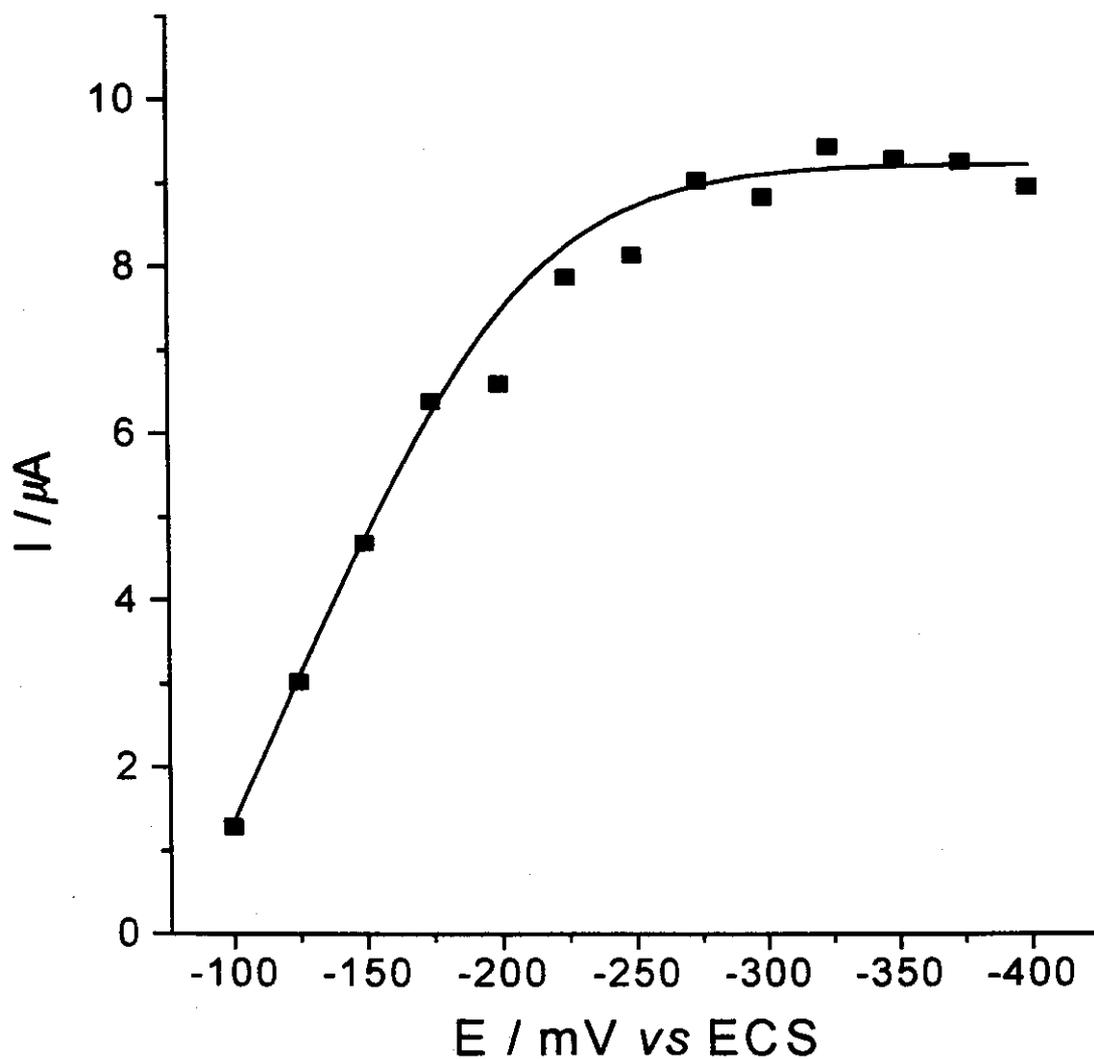


Figura 25: Corrente da redução de oxigênio pelo eletrodo de $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]$ em função do potencial aplicado. Eletrólito suporte: NaCl 1M, pH 4,5.

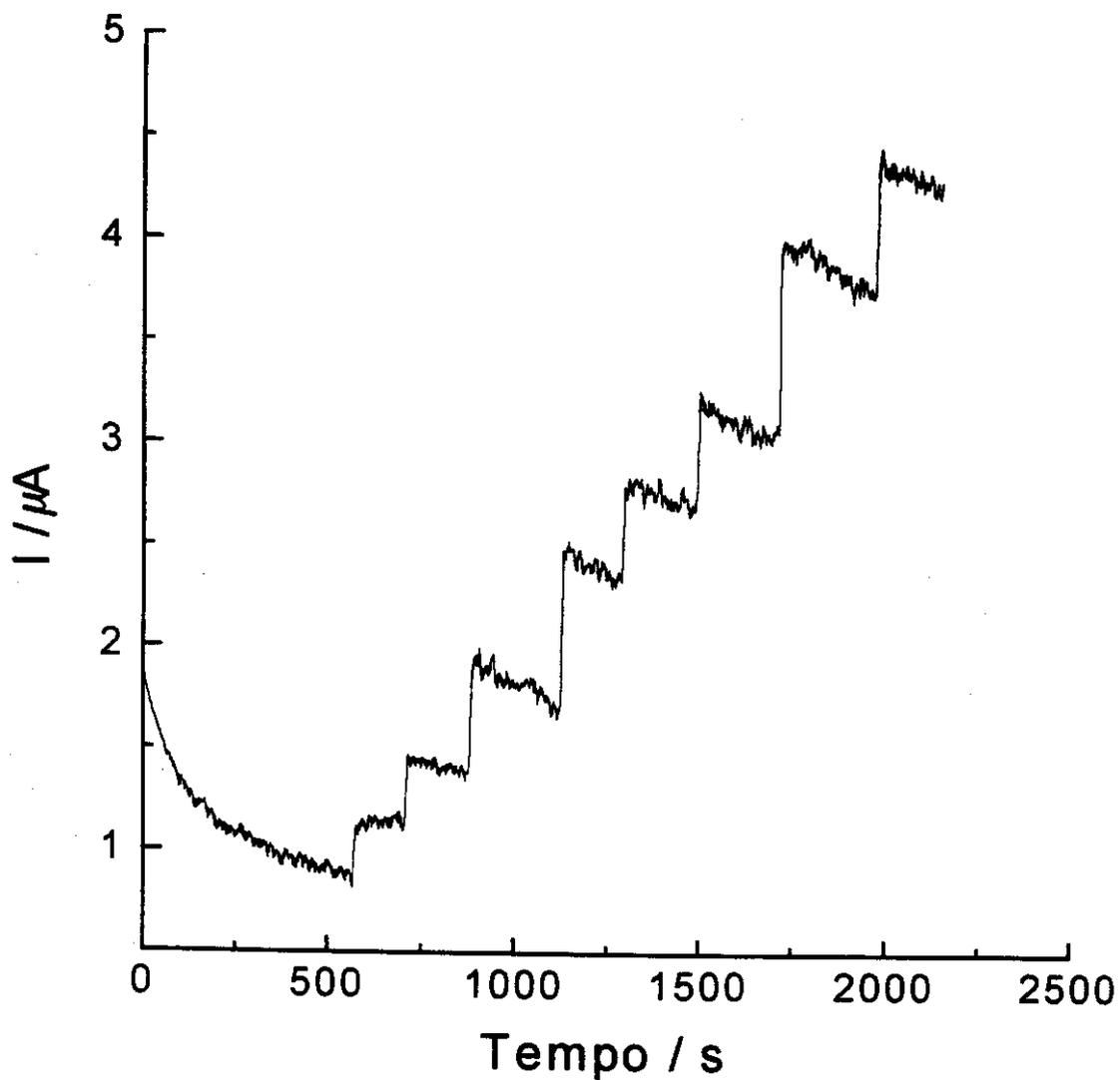


Figura 26: Cronoamperograma do eletrodo de SiO₂/ZrO₂/[Ru(edta)H₂O] com o aumento da concentração de O₂ dissolvido. Potencial aplicado: -250 mV. Eletrólito suporte: NaCl 1M, pH 4,0.

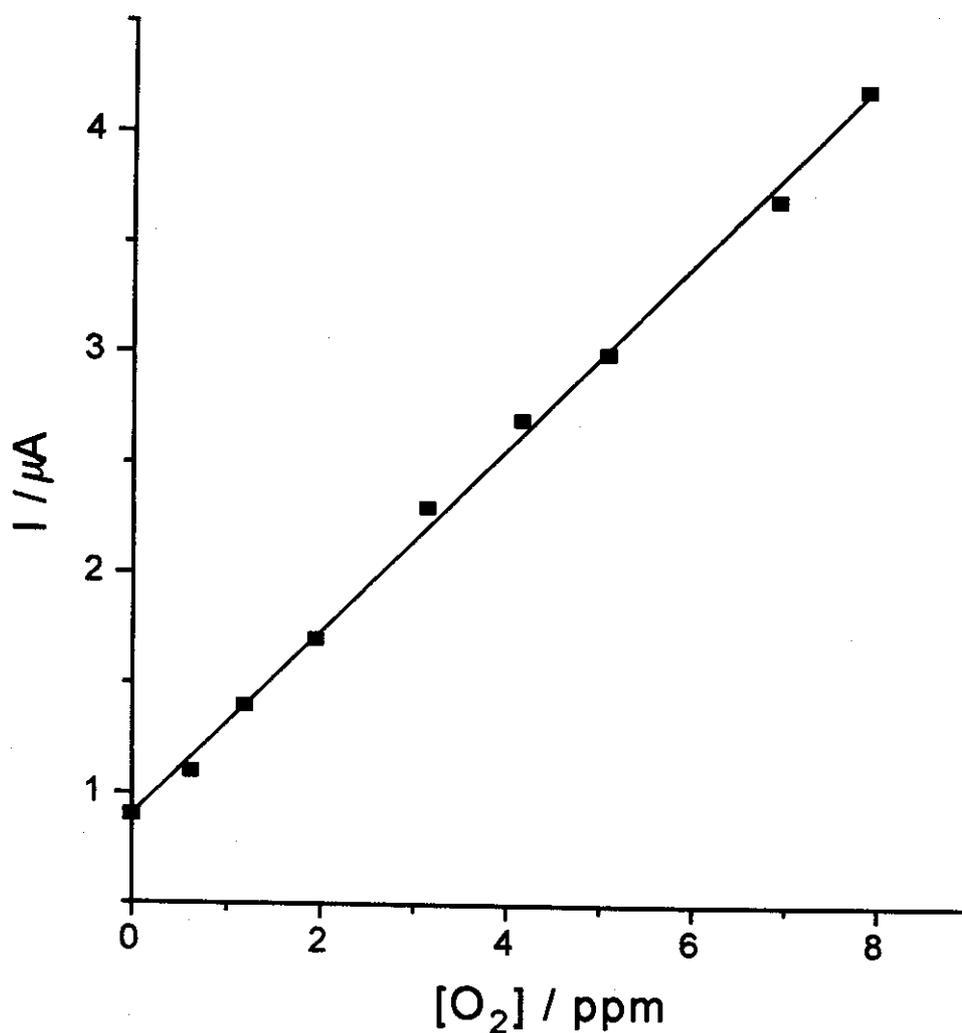


Figura 27: Gráfico da corrente de redução de O_2 pelo eletrodo de $SiO_2/ZrO_2/[Ru(edta)H_2O]$ versus a concentração de oxigênio. Potencial aplicado: -250 mV. Eletrólito suporte: NaCl 1M, pH 4,5.

(dpr) foi obtido a partir dos resultados de oito medidas para uma mesma amostra, utilizando-se o seguinte cálculo:

$$\text{dpr} = \frac{\sqrt{\frac{\sum(X_i - \bar{X})^2}{n}}}{\bar{X}} \cdot 100$$

onde X_i são os valores de corrente medidos, \bar{X} a média dos valores obtidos e n o número de dados. Foi encontrado valor de $\text{dpr} = 2,7\%$.

O material é bastante estável. Após um ano de armazenamento o mesmo manteve suas propriedades. Quando testado em uso contínuo, um mesmo eletrodo manteve sua resposta durante 240 horas. Após esse tempo é necessário renovação da superfície. Entretanto esse tempo é bastante longo se comparado com o eletrodo de Clark, onde substituição da membrana é necessário após um tempo em torno de 48 horas.

A resposta manteve-se constante em uma faixa de pH bastante ampla, desde pH 2,0 até 6,5, a mesma faixa usada para a adsorção do complexo.

Substituindo-se a água coordenada ao rutênio por piridina, como descrito anteriormente no item 3.2.3, ocorre perda da resposta electrocatalítica. Isso indica que o mecanismo da electrocatálise envolve coordenação do O_2 ao metal.

O eletrodo de $SiO_2/ZrO_2/[Ru(edta)H_2O]$ foi testado para determinação de oxigênio em amostra natural. Foi coletada uma amostra de água do lago do Campus da Unicamp. A calibração do eletrodo foi feita de maneira semelhante ao eletrodo de Clark, ou seja, foi medida a corrente catalítica em solução saturada com argônio (0% de O_2) e em solução saturada com oxigênio (100% de O_2). A corrente obtida pela leitura da amostra foi transformada em percentagem de saturação, devido ao eletrodo apresentar linearidade na relação corrente *versus* $[O_2]$, e a percentagem de saturação transformada em

concentração pela fórmula apresentada no item 2.8. A concentração de O₂ determinada foi comparada com o resultado obtido pela análise pelo eletrodo de Clark. Foi encontrado 2,10±0,06 ppm para a SiO₂/ZrO₂/[Ru(edta)H₂O] e 2,30±0,06 ppm para o eletrodo de Clark. Houve, portanto, boa correlação.

3.2.6) Estudos com eletrodo de disco rotatório (EDR)

A reação de redução de oxigênio pode ocorrer por diferentes mecanismos, sendo que os produtos obtidos podem ser peróxido de hidrogênio ou água¹³⁷⁻¹⁴⁰. Se ocorrer redução por dois elétrons o produto obtido é peróxido de hidrogênio (equação 16), e se for redução por quatro elétrons o produto é água (equação 17).

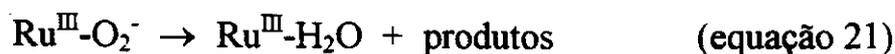
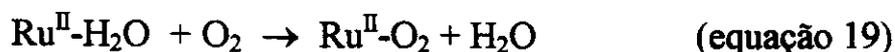


Através de estudos com eletrodo de disco rotatório é possível determinar o número de elétrons transferidos em uma reação de eletrocatalise. Isso é feito aplicando-se a equação de Koutech-Levich para um processo controlado por difusão^{64,65}. Estudos desse tipo foram realizados para determinar o número de elétrons transferidos na reação de redução de oxigênio pelo eletrodo de SiO₂/ZrO₂/[Ru(edta)H₂O].

Entretanto, foi observado que neste caso o processo não é controlado por difusão. Na Figura 28 estão representadas as curvas de polarização em estado estacionário para o processo com velocidades de rotação do eletrodo rotatório de 0 e 400 rpm. Pode ser observado que não ocorre aumento da

corrente de redução quando o eletrodo rotatório é girado. Em velocidades de rotação (ω) mais altas as correntes permanecem as mesmas até potencial de -350 mV, onde ocorre a redução pela $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]$. Em potenciais mais negativos é observado aumento das correntes com o aumento de ω , pelo fato de que a redução do oxigênio pelo grafite é controlada por difusão.

Esse comportamento é devido ao fato de que existe uma outra etapa no processo que é mais lenta que a difusão do oxigênio até a superfície do eletrodo. Essa etapa pode ser a coordenação do O_2 ao $[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ ou a transferência de elétrons para a molécula de O_2 após a coordenação. Estes processos estão representados nas equações 19 e 20, juntamente com o esquema do provável mecanismo da redução.



Na curva b da Figura 28 é observado um máximo em -250 mV e posteriormente um decréscimo da corrente. Esse não era o comportamento esperado. Na curva c (Figura 28) está representada a curva que normalmente é obtida em processos eletrocatalíticos usando-se eletrodo de disco rotatório. Estas curvas normalmente apresentam platôs de corrente, pelo fato de que o potencial necessário para catalizar o processo já foi atingido e a migração do substrato até o eletrodo é rápida porque ocorre por convecção, como discutido no item 1.2.

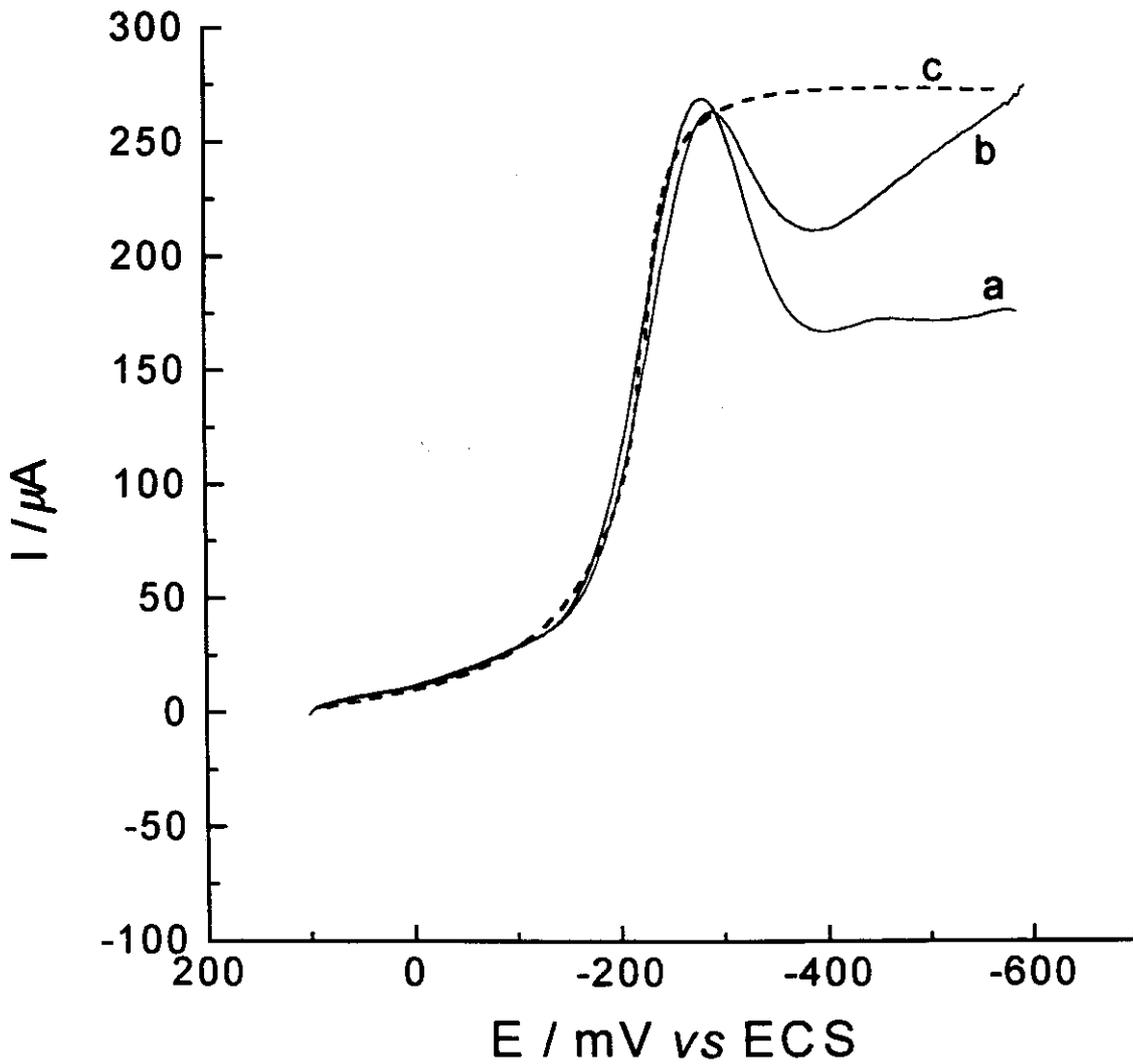


Figura 28: Curvas de polarização obtidas para $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]$ em solução saturada com O_2 . Velocidade de rotação do eletrodo: 0 (a) e 400 rpm (b). A curva c representa a curva teoricamente esperada.

Esse comportamento observado pode ser explicado usando-se a teoria de Marcus¹⁴¹⁻¹⁴⁵. Esta teoria relaciona a constante de velocidade (k) de reações de transferência de elétrons com a energia livre da reação (ΔG), que é função do potencial aplicado. Pelas teorias clássicas a relação $\ln k$ em função de ΔG é linear, ou seja, com o aumento da energia livre da reação ocorre aumento da velocidade. Pela teoria de Marcus esta relação é quadrática, ou seja, $\ln k$ aumenta até um certo valor de ΔG e depois apresenta um decréscimo.

Entretanto, para explicar este comportamento de acordo com esta teoria, mais estudos necessitam ser realizados. Esta é uma possibilidade para continuação deste trabalho.

4) CONCLUSÕES

Neste trabalho duas novas espécies eletroativas foram usadas para construção de eletrodos modificados a base de sílica gel, apresentando ótima estabilidade, com possibilidade de aplicação como sensores eletroquímicos.

O complexo $[\text{Co}(\text{sepulcrato})]^{3+}$ foi adsorvido pela sílica gel, pela sílica gel modificada com óxido de zircônio(IV) e com fosfato de zircônio(IV), entretanto, esta última matriz apresentou maior capacidade de adsorção e menor variação dos potenciais com variações de pH, concentração e natureza dos eletrólitos suportes. Através do comportamento do complexo adsorvido foi possível conhecer melhor as propriedades das superfícies estudadas. O fosfato de zircônio aumentou a capacidade de troca da sílica gel, a superfície apresentou maior acidez e também maior carga negativa.

O complexo $[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^-$ foi adsorvido pela sílica modificada com óxido de zircônio(IV) e também apresentou boa estabilidade. O sítio de coordenação do complexo permanece livre, o que permite que reações de eletrocatalise que envolvam uma etapa de coordenação ao metal como parte de mecanismo, como é o caso da redução de oxigênio, ocorram. O eletrodo de $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]$ pode ser usado para determinação de oxigênio dissolvido em solução aquosa. O mesmo apresentou grande estabilidade e resposta em uma ampla faixa de pH. O eletrodo também é bastante prático para ser usado, porque pode ser colocado diretamente em contato com a solução, devido ao baixo potencial aplicado o que limita o efeito de interferentes, e também porque apresenta superfície facilmente renovável. O processo de redução de oxigênio não é controlado por difusão, por isso não

foi possível determinar o número de elétrons transferidos e o produto final da reação.

Existem alguns aspectos do trabalho que ainda podem ser explorados. Entre estes podemos destacar estudos para conhecer melhor a estrutura do óxido de zircônio(IV) e do fosfato ligado á superfície, usando técnicas como RMN ^{21}P , XPS ou EXAFS. Também podem ser feitos estudos para se conhecer a estrutura dos complexos adsorvidos. Para o $[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^-$ podem ser usadas técnicas como Raman, XPS, EXAFS e EPR, e para o $[\text{Co}(\text{sepulcrato})]^{3+}$ XPS e EXAFS.

Os eletrodos com $[\text{Co}(\text{sepulcrato})]^{3+}$ adsorvido podem ser testado para eletrocatalisar reações de redução de algumas metaloproteínas, e em consequência como sensor para estas espécies.

O mecanismo da redução de oxigênio pela $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/[\text{Ru}(\text{edta})\text{H}_2\text{O}]^-$ pode ser melhor estudado usando-se a teoria de Marcus.

5) REFERÊNCIAS

- 1) K. Unger, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 11 (1972) 267.
- 2) R. K. Iler, "The Chemistry of Silica", John Wiley & Sons, New York, 1979.
- 3) W. C. Moreira, "Propriedades de Troca Iônica do Cloreto de Piridínio Sobre Sílica Gel", Tese de Mestrado, Instituto de Química-UNICAMP, 1986.
- 4) V. A. Tertykh e L. A. Belyakova, *Zhurnal Vses. Khim. Ob-va im. D. I. Mendeleeva*, 34(3) (1989) 107.
- 5) G. V. Kudryavtsev e S. M. Staroverov, *Zhurnal Vses. Khim. Ob-va im. D. I. Mendeleeva*, 34(3) (1989) 20.
- 6) K. M. R. Kallury, P. M. Macdonald e M. Thompson, *Langmuir*, 10 (1994) 492.
- 7) R. Kocjan, *Analyst*, 119 (1994) 1863.
- 8) E. I. S. Andreotti e Y. Gushikem, *J. Colloid Surf. Sci.*, 142 (1991) 97.
- 9) Y. Gushikem e W. C. Moreira, *Colloids Surf.*, 25 (1987) 155.
- 10) G. C. Bond, S. Flamerz e R. Sukri, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 87 (1989) 65.
- 11) L. M. Robinson, H. Lu, J. T. Hupp e D. F. Shriver, *Chem. Mater.*, 7 (1995) 43.
- 12) M. McCann, E. Mac Giolla e K. Maddock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1994) 1489.
- 13) L. Gaillon, F. Bedioui, J. Devynck e P. Battioni, *J. Electroanal. Chem.*, 347 (1993) 435.
- 14) J. Blümel, *Inorg. Chem.*, 33 (1994) 5050.
- 15) F. Quignard, A. Choplin e J. M. Basset, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1994) 2411.

- 16) P. A. Burke e E. I. Ko, *J. Catal.*, 129 (1991) 38.
- 17) J. M. Jehng e I. E. Wachs, *J. Mol. Catal.*, 67 (1991) 369.
- 18) S. Denofre, Y. Gushikem, S. C. Castro e Y. Kawano, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89 (1993) 1057.
- 19) L. T. Kubota, Y. Gushikem, S. C. Castro e J. C. Moreira, *Colloids Surf.*, 57 (1991) 11.
- 20) L. T. Kubota, Y. Gushikem e J. C. Moreira, *Analyst*, 116 (1991) 281.
- 21) T. Lui, M. Forissier, G. Coudurier e J. C. Vadrine, *J. Am. Chem. Soc.*, *Faraday Trans. I*, 85 (1989) 1607.
- 22) N. D. Spencer, C. J. Pereira e R. K. Grasselli, *J. Catal.*, 126 (1990) 546.
- 23) S. Yoshida, T. Igushi, S. Ishida e K. Tarama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 45 (1972) 376.
- 24) K. I. Slovetskaya, E. G. Aleshin, S. S. Goryashchenko, M. A. Alimov, T. N. Kucherova e G. A. Ashavskaya, *Kinet. Katal.*, 31 (1990) 1103.
- 25) Y. V. Plyuto, E. Stokh, I. V. Babich e A. A. Chuiko, *Kinet. Katal.*, 32 (1991) 701.
- 26) A. K. Datta, J. W. Ha, J. R. Ragalbuto, *J. Catal.*, 133 (1992) 55.
- 27) Y. Onodera, T. Iwasaki, H. Hayashi, K. Torii, *Chem. Lett.*, (1990) 1801.
- 28) M. Anpo, T. Nomura, T. Kitao, E. Giamello, M. Che, M. A. Fox, *Chem. Lett.*, (1991) 889.
- 29) A. L. Bonivard, M. A. Baltana's, *J. Catal.*, 125 (1990) 243.
- 30) R. S. Drago, E. E. Getty, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 3311.
- 31) R. S. Drago, S. C. Petrosious, C. W. Chronister, *Inorg. Chem.*, 33 (1994) 367.
- 32) V. B. Aleskovskii e A. Y. Yuffa, *Zhurnal Vses. Khim. Ob-va im. D. I. Mendeleeva*, 34(3) (1989) 29.
- 33) K. Asakura e Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 1711.

- 34) C. R. Deltcheff, M. Amirouche, G. Hervé, M. Fournier, M. Che e J. M. Tatibouet, *J. Catal.*, 126 (1990) 591.
- 35) U. Deschler, P. Kleinschmit e P. Panster, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1996) 236.
- 36) Y. Gushikem, C. R. M. Peixoto e L. T. Kubota, "New Developments in Ion Exchange. Fundamentals and Applications", eds. M. Abe, T. Kataoka e T. Suzuki, Kodansha-Elsevier, Tokyo, 1991, p.607.
- 37) C. R. M. Peixoto, Y. Gushikem e N. Baccan, *Analyst*, 117 (1992) 1029.
- 38) R. Kocjan e S. Przeslakovski, *Talanta*, 39 (1992) 63.
- 39) K. Terada, *Analytical Sci.*, 7 (1991) 187.
- 40) R. W. Stout e J. J. De Stefano, *J. Chromat.*, 326 (1985) 63.
- 41) G. Czabo, K. Offenmuller e E. Csató, *Anal. Chem.*, 60 (1988) 213.
- 42) G. A. P. Zaldivar, Y. Gushikem e L. T. Kubota, *J. Electroanal. Chem.*, 318 (1991) 247.
- 43) G. A. P. Zaldivar e Y. Gushikem, *J. Electroanal. Chem.*, 337 (1992) 165.
- 44) L. T. Kubota e Y. Gushikem, *J. Electroanal. Chem.*, 362 (1993) 219.
- 45) G. A. P. Zaldivar, Y. Gushikem, E. V. Benvenuti, S. C. de Castro e A. Vasquez, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 33.
- 46) U. P. Rodrigues Filho, Y. Gushikem, F. Y. Fujiwara, E. Stadler e V. Drago, *Struct. Chem.*, 5 (1994) 133.
- 47) S. M. C. Neiva, J. A. Santos, J. C. Moreira, Y. Gushikem, H. Vargas e D. W. Franco, *Langmuir*, 9 (1993) 2982.
- 48) E. I. S. Andreotti, Y. Gushikem e L. T. Kubota, *J. Braz. Chem. Soc.*, 3 (1992) 21.
- 49) L. L. Lorencetti e Y. Gushikem, *J. Braz. Chem. Soc.*, 4 (1993) 88.
- 50) L. T. Kubota, Y. Gushikem, J. Perez e A. A. Tanaka, *Langmuir*, 11 (1995) 1009.

- 51) B. G. Milagres, L. T. Kubota e G. de Oliveira Neto, *Electroanalysis*., no prelo.
- 52) L. L. L. Prado, "Novos Sensores Químicos Preparados com Sílica Gel Modificada com o Íon Piridínio", Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, 1995.
- 53) L. T. Kubota, F. Gouveia, A. N. Andrade, B. G. Milagres e G. Oliveira Neto, *Electrochim. Acta*, no prelo.
- 54) L. T. Kubota, B. G. Milagres, F. Gouveia e G. Oliveira Neto, *Anal. Letters*, no prelo.
- 55) R. W. Murray, "Electroanalytical Chemistry", A. J. Bard, Ed.; Marcel Dekker, INC. Vol. 13, New York, 1984, p. 191.
- 56) H. D. Abrüna, *Coord. Chem. Rev.*, 86 (1988) 135.
- 57) A. Merz, "Topics in Current Chemistry", E. Steckhan, Ed.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg., Vol. 152, 1990, p. 49.
- 58) R. L. McCreery, "Electroanalytical Chemistry", A. J. Bard, Ed.; Marcel Dekker, INC., Vol. 17, New York, 1991, p. 221.
- 59) R. N. Adams, *Anal. Chem.*, 30 (1958) 1576.
- 60) K. Kalcher, J. M. Kauffmann, J. Wang, I. Svancara, K. Vytras, C. Neuhold e Z. Yang, *Electroanalysis*, 7 (1995) 5.
- 61) L. Gorton, *Electroanalysis*, 7 (1995) 23.
- 62) L. L. Lorencetti, Y. Gushikem, L. T. Kubota, G. Oliveira Neto e J. R. Fernandes, *Mikrochim. Acta*, 117 (1995) 239.
- 63) L. M. Aleixo, M. F. B. Souza, O. E. S. Godinho, G. Oliveira Neto e Y. Gushikem, *Anal. Chim. Acta*, 271 (1993) 143.
- 64) A. J. Bard e L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods, Fundamental and Applications", John Wiley & Sons, New York (1980).
- 65) Southampton Electrochemistry Group, "Instrumental Methods in Electrochemistry", John Wiley & Sons, New York (1985).

- 66) A. Clearfield, "Inorgânic Ion Exchange Materials", CRC Press Inc. , Boca Raton, Florida, 1982.
- 67) D. Britz e G. H. Nancollas, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31 (1969) 3861.
- 68) C. B. Amphlett, L. A. McDonald e M. J. Redman, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 6 (1958) 236.
- 69) J. P. Brunelle, *Pure and Appl. Chem.*, 50 (1978) 1211.
- 70) J. B. Stankovic, S. K. Milonjic, M. M. Kopecni e T. S. Ceranic, *Colloids Surf.*, 46 (1990) 283.
- 71) J. Randon, A. Larbot, C. Guiard, L. Cot, M. Lindheimer e S. Partyka, *Colloids Surf.*, 52 (1991) 241.
- 72) S. Ardizzone, G. Bassi e G. Liborio, *Colloids Surf.*, 51 (1990) 207.
- 72) S. Ardizzone e G. Bassi, *J. Electroanal. Chem.*, 300 (1991) 585.
- 74) J. Regai, S. Tobia e M. El-Saidi, *Colloids Surf.*, 58 (1991) 363.
- 75) S. K. Milonjic, Z. E. Ilic e M. M. Kopecni, *Colloids Surf.*, 6 (1983) 167.
- 76) E. S. Boichinova e Ts. P. Tsaikov, *J. Appl. Chem. USSR*, 55 (1982) 46.
- 77) V. V. Strelko, S. A. Khainakov, A. P. Kvashenko, V. N. Belyakov e A. I. Bortum, *J. Appl. Chem. USSR*, 61 (1988) 1922.
- 78) A. K. Sen e U. C. Ghosh, *J. Indian Chem. Soc.*, 57 (1980) 103.
- 79) S. Chokkaran, R. Srinivasan, D. R. Milburn e B. H. Davis, *J. Colloid Interface Sci.*, 165 (1994) 160.
- 80) J. Zajac, M. Lindheimer e S. Partyka, *Colloids Surf.*, 98 (1995) 197.
- 81) K. A. Krauss and H. O Phillips, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 644.
- 82) C. B. Amphlett, L. A. McDonald and M. J. Redman, *Chem. Ind. (London)* (1956) 1314.
- 83) A. Clearfield, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 125.
- 84) A. Clearfield, *Eur. J. Solid State, Inorg. Chem.*, 28 (1991) 37
- 85) Y. Gushikem e E. O. Silva, *J. Braz. Chem. Soc.*, 1 (1990) 84.
- 86) D. M. Poojary e A. Clearfield, *Inorg. Chem.*, 33 (1994) 3685.

- 87) A. I. Bortun, V. N. Kryashcevkii e A. P. Kvashenko, *Ukr. Khim. Zhurnal*, 57(8) (1991) 806.
- 88) J. L. Colon, D. S. Thakur, C. Y. Yang, A. Clearfield e C. R. Martin, *J. Catal.*, 124 (1990) 148.
- 89) A. Clearfield, *J. Molec. Catal.*, 27 (1984) 251.
- 90) L. V. So, *J. Radioanal. Nuclear Chem.*, 99 (1986) 17.
- 91) L. V. So e L. Szirtes, *J. Radioanal. Nuclear Chem.*, 99 (1986) 45.
- 92) L. V. So e L. Szirtes, *J. Radioanal. Nuclear Chem.*, 99 (1986) 55.
- 93) A. M. Sargenson, *Pure Appl. Chem.*, 50 (1978) 905.
- 94) I. I. Creaser, J. MacB. Harrowfield, A. J. Herlt, A. M. Sargenson e J. Springborg, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 3181.
- 95) I. I. Creaser, R. J. Geue, J. MacB. Harrowfield, A. J. Herlt, A. M. Sargenson, M. R. Snow e J. Springborg, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 6016.
- 96) A. M. Bond, G. A. Lawrance, P. A. Lay e A. M. Sargenson, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 2010.
- 97) J. M. Harrowfield, G. A. Lawrance e A. M. Sargenson, *J. Chem. Educ.*, 62 (1985) 805.
- 98) R. J. Geue, T. W. Hambley, J. M. Harrowfield, A. M. Sargenson e M. R. Snow, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 5478.
- 99) R. V. Dubs, L. R. Gahan e A. M. Sargenson, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 2523.
- 100) I. I. Creaser, A. M. Sargenson e A.W. Zanella, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 4022.
- 101) F. Endicott, G. R. Brubaker, T. Ramasami, K. Kumar, K. Dwarakanath, J. Cassel e D. Johnson, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 3754.
- 102) A. G. Sykes, *Met. Ions Biol. Syst.*, 27(1991) 292.
- 103) H. E. Toma e R. A. Murakami, *Inorg. Chim. Acta*, 93 (1984) L33.

- 104) J. R. Pladziewicz, M. A. Accola, P. Osvath e A. M. Sargenson, *Inorg. Chem.*, 32 (1993) 2525.
- 105) P. V. Bernhardt, A. M. T. Bygott, R. J. Geue, A. J. Hendry, B. R. Korybut Daszkiewicz, P. A. Lay, J. R. Pladziewicz, A. M. Sargenson e A. C. Willis, *Inorg. Chem.*, 33 (1994) 4553.
- 106) R. D. Shalders e T. W. Swaddle, 34 (1995) 4815.
- 107) M. H. Jensen, P. Osvath, A. M. Sargenson e J. Ulstrup, *J. Electroanal. Chem.*, 377 (1994) 131.
- 108) K. Shimizu, T. Matsubara e G. P. Satô, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 47 (1974) 1651.
- 109) T. Matsubara e C. Creutz, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 6255.
- 110) T. Matsubara e C. Creutz, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 1956.
- 111) H. C. Bajaj e R. van Eldik, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 4052.
- 112) H. C. Bajaj e R. van Eldik, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 1980.
- 113) H. C. Bajaj e R. van Eldik, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 2855.
- 114) K. Araki, F. N. Rein, S. G. Camera e H. E. Toma, *Trans. Met. Chem.*, 17 (1992) 535.
- 115) N. Oyama e F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.*, 88 (1978) 289.
- 116) N. Oyama e F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 1634.
- 117) N. Oyama e F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3450.
- 118) D. Chatterjee, H. C. Bajaj e A. Das, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1995) 2497.
- 119) T. Matsubara e P. C. Ford, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 1107.
- 120) R. E. Shepherd e H. Taube, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1392.
- 121) L. C. Clark, Jr. *Trans. Am. Soc. Ant. Int. Organs.*, 2 (1956) 41.
- 122) J. M. Zen e C. B. Wang, *J. Electroanal. Chem.*, 368 (1994) 251.
- 123) J. Litong, J. Ping, Y. Jiannong e F. Yuzhi, *Talanta*, 39 (1992) 145.

- 124) N. Oyama, N. Oki, H. Ohno, Y. Ohnuki, H. Matsuda e E. Tsuchida, J. Phys. Chem., 87 (1983) 3642.
- 125) M. Yuasa, T. Nagaiwa, M. Kato, I. Sekine e S. Hayashi, J. Electrochem. Soc., 142 (1995) 2612.
- 126) M. Mukaida, H. Okuno e T. Ishimori, Nippon Kagaku Zasshi, 86 (1965) 589.
- 127) J. Perez, A. A. Tanaka, E. R. Gonzalez e E. A. Ticianelli, J. Electrochem. Soc., 141 (1994) 431.
- 128) A. P. Filipov, G. A. Karpenko, Theor. Exp. Chem., 14 (1978) 333.
- 129) Manual de Operações FAC 204
- 130) V. Veselý e V. Pekárek, Talanta, 19 (1972) 219.
- 131) J. I. Bruce, L. R. Gahan, T. W. Hambley e R. Stranger, Inorg. Chem., 32 (1993) 5997.
- 132) T. M. Donlevy, L. R. Gahan, T. W. Hambley e R. Stranger, Inorg. Chem., 31 (1992) 4376.
- 133) A. B. P. Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy", 2^oed, Elsevier, New York (1984).
- 134) H. E. Toma, "Influência das Interações de Transferência de Elétrons no Comportamento dos Complexos de Pentaaminrutênio(II) e de Pentacianoferrato(II) com Ligantes Insaturados", Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo (1974).
- 135) H. E. Toma e C. Creutz, Inorg. Chem., 16 (1977) 545.
- 136) Z. Harzion e G. Navon, Inorg. Chem., 19 (1980) 2236.
- 137) R. Yeager, Electrochim. Acta, 29 (1984) 1527.
- 138) M. R. Tarasevich, A. Sadkowsky e E. Yeager, "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", Eds. B. E. Conway, J. O'M. Bockris, E. Yeager, S. U. M. Khan e R. E. White, Vol. 7, New York, 1983, p. 301.

- 139) K. Kinoshita, "Electrochemical Oxygen Technology, Wiley, New York, 1992, p. 1.
- 140) A. J. Appleby, *J. Electroanal. Chem.*, 357 (1993) 117.
- 141) R. A Marcus, *J. Chem. Phys.*, 24 (1956) 966.
- 142) R. A Marcus, *J. Chem. Phys.*, 43 (1965) 679.
- 143) P. Suppan, *Topics in Current Chemistry*, 163 (1992) 94.
- 144) J. E. Pavez, M. J. Aguirre, M. E. Vaschetto, B. A. Retamal e J. H. Zagal, XI Congresso Iberoamericano de Eletroquímica (XI CIBAE)-IX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE), (1994) 154.
- 145) J. H. Zagal, M. J. Aguirre, M. Vaschetto, B. Retamal e J. Pavez, *Bol. Soc. Chil. Quím.*, 39 (1994) 43.