

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**



1150024965



T/UNICAMP P882n

**"NOVOS SENSORES QUÍMICOS PREPARADOS COM SÍLICA GEL  
MODIFICADA COM O ÍON PIRIDÍNIO"**

**Tese de Doutorado**

**Lilian de Lourdes Lorencetti Prado**

**Orientador**

**Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem**

**Campinas  
1995**



C.M.00071971-2

UNICAMP	IQ
T/UNICAMP	
P882m	
24965	
433195	
R\$ 11,00	
24/06/95	
Nº 000	

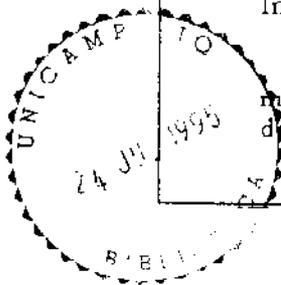
**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP**

Prado, Lillian de Lourdes Lorencetti  
P882m Novos sensores químicos preparados com sílica gel modi-  
ficada com o ion piridínio / Lillian de Lourdes Lorencetti  
Prado. -- Campinas, SP : [s.n.], 1995.

Orientador: Yoshitaka Gushikem.

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

1. Ion piridínio. 2. Sílica modificada. 3. Sensores qui-  
micos. I. Gushikem, Yoshitaka. II. Universidade Estadual  
de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

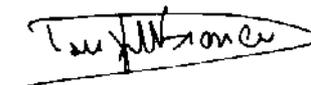


## Banca Examinadora

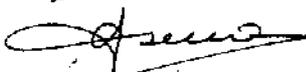
Prof.Dr. Yoshitaka Gushikem (Orientador)



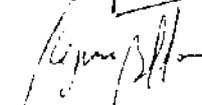
Prof. Dr. Douglas Wagner Franco (USP-SC)



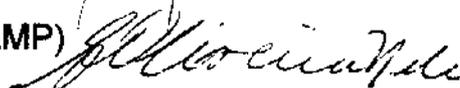
Prof. Dr. Osvaldo Antonio Serra (USP-RP)



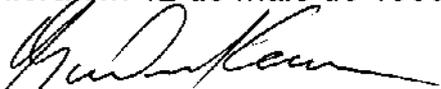
Profa. Dra. Regina Buffon (UNICAMP)



Prof. Dr. Graciliano de O. Neto (UNICAMP)



Este exemplar corresponde à  
redação final da tese de doutorado, defendida  
por Lillian Lourdes Lorencetti Prado e aprovada  
pela comissão julgadora em 12 de maio de 1995



Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem  
(Presidente da banca)

*Ao Ademir e ao Gabriel*

*pelo carinho, incentivo e amor...*

*Em especial agradeço ao Prof. Yoshitaka  
Pela amizade, atenção e confiança depositadas em minha pessoa.  
Pela liberdade de trabalho e pelo incentivo que me possibilitaram  
crescer pessoalmente e profissionalmente.*

## **Agradecimentos**

Aos amigos do laboratório e do Instituto de Química, pela extensiva amizade e companheirismo durante estes anos, pelo incentivo nos momentos de dificuldade e pela alegre convivência.

Ao Prof. Nivaldo Bacan, pelas medidas de Absorção Atômica de Fe, Cu e Co.

À Profa. Maria Izabel e à Helena, pelas análises de Fluorescência de raio-X de Sn.

Ao Prof. Graciliano de Oliveira Neto, pela colaboração na obtenção e interpretação das medidas potenciométricas.

Ao Prof. Lauro Kubota, pela ajuda valiosa em todos os estudos eletroquímicos.

À Neusa, pelo apoio técnico, pela dedicação e amizade.

Ao Airton e ao Everaldo, pela confecção das figuras.

Aos funcionários do Instituto, que me proporcionaram todas as facilidades para a realização deste trabalho.

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

## **Formação Acadêmica**

Graduação: Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas.  
Instituto de Química de Araraquara - UNESP - SP - 1982.

Mestrado: Mestre em Ciências - Físico Química.  
Instituto de Física e Química de São Carlos - USP - SP - 1989.

## **Trabalhos publicados e submetidos desta tese.**

Lilian L. Lorencetti, Yoshitaka Gushikem. "Cyclic voltametry study of hexacyanoferrate complex immobilized on silica gel surface chemically modified with pyridinium ion". Journal of the Brazilian Chemical Society, 4 (1993) 88.

Lilian L. Lorencetti, Yoshitaka Gushikem, Lauro T. Kubota, Graciliano de Oliveira Neto and João R. Fernandes. "Potentiometric study using silica gel chemically modified with pyridinium ion as membrane for  $\text{ClO}_4^-$  ion". Mikrochimica Acta, no prelo.

## **Resumos apresentados em Congressos**

Yoshitaka Gushikem, Lilian L. Lorencetti. "Eletron mediator property of hexacyanoferrate supported on silica gel surface". 16a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Caxambu, MG. 25 a 29 de maio de 1993.

Lilian L. Lorencetti and Yoshitaka Gushikem. "Cyclic voltametry study of hexacyanoferrate complex immobilized on silica gel surface chemically modified with pyridinium ion" (anais). Congresso Latino Americano de Química Inorgânica em Santiago de Compostela-Espanha. Setembro de 1993.

Lilian L. Lorencetti, Yoshitaka Gushikem, Lauro T. Kubota, Graciliano de Oliveira Neto e João R. Fernandes. "Íon piridínio imobilizado em sílica gel: uma nova membrana para íon perclorato". 17a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química / VII Simpósio Nacional de Química Inorgânica - Caxambu, MG. 24 a 27 de maio de 1994.

## RESUMO

### "Novos sensores químicos preparados com sílica gel modificada com o íon piridínio".

A sílica gel, com área superficial específica de  $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e diâmetro médio de poros de 6 nm, foi organofuncionalizada com o íon piridínio. Reagiu-se a sílica com 3-cloropropiltrimetoxisilano e piridina, usando como solvente o  $\text{CCl}_4$ . A quantidade de íons cloreto disponíveis para reações de troca iônica foi de  $0,36 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ .

O espectro na região de infravermelho da sílica modificada (daqui para frente designada como  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ ) confirmou a presença dos grupos funcionais na superfície da mesma, com bandas de absorção na região de  $1489$  e  $1635 \text{ cm}^{-1}$ .

A  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  foi utilizada para a reação de troca iônica com ferrocianeto/ferricianeto de potássio, e a substituição dos íons  $\text{Cl}^-$  pelos íons  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  resultou nas espécies químicas designadas como  $(\text{SiPy}^+)_n[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{n-}$  ( $n=3,4$ ).

Os espectros na região de infravermelho dos complexos adsorvidos apresentaram duas bandas de absorção em  $2037$  e  $2110 \text{ cm}^{-1}$  para  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  e uma banda em  $2110 \text{ cm}^{-1}$  para  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Os espectros eletrônicos apresentaram bandas de transferência de carga em  $23800 \text{ cm}^{-1}$ , características de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  adsorvidos. A  $(\text{SiPy}^+)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  mediou a transferência de elétrons do ácido ascórbico ao eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado com este material, no potencial de  $0,2 \text{ V}$  vs SCE em  $\text{KCl}$   $1 \text{ M}$  como eletrólito suporte. A corrente eletrocatalítica gerada no potencial anódico foi proporcional à concentração de ácido ascórbico numa faixa de  $0,25 \times 10^{-3}$  a  $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

A  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  foi também modificada com o complexo macrocíclico ftalocianina de  $\text{Co}(\text{II})$  tetrassulfonada ( $\text{CoTSPc}^{4-}$ ) por uma reação de troca iônica, resultando na espécie  $(\text{SiPy}^+)_4\text{CoTSPc}$ . O espectro eletrônico mostrou bandas de absorção em  $610$  e  $670 \text{ nm}$ , características de espécie monomérica adsorvida. Os experimentos de voltametria cíclica efetuados com o material, preso na superfície de um eletrodo de pasta de carbono, apresentaram potenciais de oxidação na região de  $0,8$  e  $0,2 \text{ V}$  vs SCE, característicos das espécies  $\text{Co}^{+2}/\text{Co}^{+3}$  adsorvidas, e em  $-0,5 \text{ V}$  para as espécies  $\text{Co}^{+2}/\text{Co}^{+1}$  presentes na superfície do material modificado.

Uma propriedade da  $(\text{SiPy}^+)_4\text{CoTSPc}$  foi a oxidação eletrocatalítica de hidrazina, ácido oxálico, cisteína e glutatona na superfície do eletrodo em potenciais de  $0,75$ ,  $0,70$ ,  $0,63$  e  $0,73 \text{ V}$ , respectivamente. Os valores da

corrente electrocatalítica foram proporcionais à concentração numa faixa de  $0,40 \times 10^{-4}$  a  $1,96 \times 10^{-4}$ ;  $0,40 \times 10^{-3}$  a  $1,57 \times 10^{-3}$ ;  $1,96 \times 10^{-4}$  a  $10,7 \times 10^{-4}$  e  $2,00 \times 10^{-4}$  a  $15,3 \times 10^{-4}$  mol.l<sup>-1</sup>, respectivamente, para estes substratos. Estudos de amperometria para os substratos citados, mostraram uma resposta linear da corrente para uma faixa de concentração de  $0,99 \times 10^{-4}$  a  $5,66 \times 10^{-4}$ ;  $1,88 \times 10^{-4}$  a  $1,98 \times 10^{-3}$ ;  $1,96 \times 10^{-3}$  a  $13,4 \times 10^{-3}$  e  $1,96 \times 10^{-3}$  a  $13,5 \times 10^{-3}$  mol.l<sup>-1</sup>, respectivamente.

A SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> foi modificada com NaClO<sub>4</sub> resultando na espécie SiPy<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, que foi presa na extremidade de um eletrodo composto de grafite/araldite/epoxi, sendo utilizada como um sensor potenciométrico para íons ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Obteve-se uma resposta linear do eletrodo com a concentração na faixa de  $1,0 \times 10^{-2}$  a  $1,0 \times 10^{-3}$  mol.l<sup>-1</sup> do íon ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

# TÍTULO: " New chemical sensors prepared with silica gel modified with piridinium ion"

## Abstract

Silica gel having specific surface area of  $500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  and average pore diameter of 6 nm, was functionalized with piridinium ion by reacting 3-chloropropyltrimetoxysilane with pyridine in  $\text{CCl}_4$ . The amount of  $\text{Cl}^-$  ion available for reaction of ionic exchange was  $0.36 \text{ mmol.g}^{-1}$ .

The infrared spectra of the silica modified (hereafter denoted as  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ ) showed the functional groups absorption bands at 1489 and  $1635 \text{ cm}^{-1}$  on the surface.

By an ion exchange reaction  $\text{Cl}^-$  was replaced by  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  resulting in the species  $(\text{SiPy}^+)_n[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{n-}$  ( $n = 3, 4$ ). The infrared spectra of complex adsorbed showed two absorption bands in  $2037$  and  $2110 \text{ cm}^{-1}$  for  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  and at  $2110 \text{ cm}^{-1}$  for  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . The electronic spectrum showed one band at  $23800 \text{ cm}^{-1}$ , assigned to a M-L charge transfer of  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{n-}$  in the surface.

The  $(\text{SiPy}^+)_n[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{n-}$  was able to mediate electron transfer between the solution containing ascorbic acid and the carbon paste electrode, chemically modified with this material, at the potential of 0.2 V vs SCE in KCl 1.0 M as the supporting electrolyte. The magnitude of the anodic peak current showed a linear relationship against the ascorbic acid concentration in the range of  $0.25 \times 10^{-3}$  to  $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ .

$\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  was modified with the macrocyclic complex Co(II) tetrasulfoftalocianine ( $\text{CoTSPc}^{4-}$ ) by ion exchange reaction, resulting in the species  $(\text{SiPy}^+)_4\text{CoTSPc}$ . The electronic spectrum showed absorption bands at 610 and 670 nm, which are due to the monomeric species on the surface. The samples  $(\text{SiPy}^+)_4\text{CoTSPc}$  showed the oxidation potentials at 0.8 and 0.2 V, characteristic redox couple of  $\text{Co}^{+2}/\text{Co}^{+3}$  adsorbed and at -0.5 V of  $\text{Co}^{+2}/\text{Co}^{+1}$  on the surface of the modified material.  $(\text{SiPy}^+)_4\text{CoTSPc}$  was able to mediate electron transfer between the electrode and the solution containing hidrazine, oxalic acid, cysteine and glutathione on the electrode surface at the potentials of 0.75, 0.70, 0.63 and 0.73 V vs SCE, respectively. The magnitude of the anodic current was proportional to the concentration in the range  $0.40 \times 10^{-4}$  -  $1.96 \times 10^{-4}$ ;  $0.40 \times 10^{-3}$  -  $1.57 \times 10^{-3}$ ;  $1.96 \times 10^{-4}$  -  $10.7 \times 10^{-4}$  and  $2.00 \times 10^{-4}$  -  $15.3 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ , respectively.

The amperometric studies showed a linear relationship of the currents against the substrate concentrations in the range of  $0.99 \times 10^{-4}$  -  $5.66 \times 10^{-4}$ ;  $1.88 \times 10^{-4}$  -  $1.98 \times 10^{-3}$ ;  $1.96 \times 10^{-3}$  -  $13.4 \times 10^{-3}$  and  $1.96 \times 10^{-3}$  -

$13.5 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ , for hydrazine, oxalic acid, cysteine and glutathione, respectively.

Chloride ion was replaced by  $\text{ClO}_4^-$  and the resulting species,  $\text{SiPy}^+\text{ClO}_4^-$ , adsorbed on composite electrode epoxy/graphite was used as potentiometric sensor for  $\text{ClO}_4^-$  ion. Response in the concentration range between  $10^{-2}$  and  $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  was obtained.

## Índice

Resumo	i
Abstract	iii
Índice	
Introdução Geral.	1
Objetivos.	3
<b>Capítulo I:</b> Modificação da superfície da sílica gel com o ion piridínio.	
1. Considerações gerais sobre a sílica gel.	6
2. Parte Experimental, Resultados e Discussões.	8
2.1. Ativação da superfície da sílica gel.	8
2.2. Organofuncionalização da sílica gel com o ion piridínio (SiPy <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ).	8
2.3. Determinação do grau de funcionalização.	9
2.4. Determinação da área superficial.	10
3. Referências Bibliográficas.	11
<b>Capítulo II:</b> Estudos de voltametria cíclica do complexo hexacianoferrato imobilizado na superfície da SiPy <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> .	14
1. Introdução.	
1.1. Eletrodos quimicamente modificados.	14
1.2. Eletrocatalise de eletrodos quimicamente modificados.	17
1.3. Aspectos gerais da voltametria cíclica.	18
2. Parte Experimental.	21
2.1. Modificação da superfície através da adsorção de Sn(IV) em monocamadas.	21
2.2. Análise elementar do Sn(IV) adsorvido.	22
2.3. Isotermas de troca iônica dos ânions hexacianoferratos.	22
2.4. Espectros eletrônicos do material imobilizado.	23
2.5. Espectros na região de infravermelho da SiPy <sup>+</sup> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-/4-</sup> .	23
2.6. Estudos de voltametria cíclica.	23
3. Resultados e Discussões.	24
3.1. Adsorção de Sn(IV) em monocamadas.	24
3.2. Imobilização dos ânions [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-/4-</sup> na superfície da SiPy <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> .	24

3.3. Isotermas de troca iônica.	25
3.4. Espectro eletrônico do material imobilizado.	26
3.5. Espectro na região de infravermelho da $\text{SiPy}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ .	27
3.6. Estudos de voltametria cíclica.	28
3.6.1. Características do material.	28
3.6.2. Efeito do eletrólito suporte.	32
3.6.3. Propriedades mediadoras de elétrons.	34
4. Referências Bibliográficas.	36

**Capítulo III. Estudos eletroquímicos da ftalocianina de Co(II) tetrassulfonada adsorvida na superfície da  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ .**

1. Introdução.	38
1.1. Espectro eletrônico das M-ftalocianinas.	39
1.2. Metaloftalocianinas como catalisadores em reações eletroquímicas.	40
2. Parte Experimental.	42
2.1. Adsorção de CoTSPc na superfície da $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ .	42
2.2. Determinação da quantidade de Co(II) presente na superfície da $(\text{SiPy}^+)_4\text{CoTSPc}$ .	42
2.3. Preparação do eletrodo de carbono.	43
2.4. Espectro eletrônico da CoTSPc adsorvida na $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ .	43
3. Resultados e Discussões.	44
3.1. Espectro eletrônico da $(\text{SiPy}^+)_4\text{CoTSPc}$ .	44
3.2. Estudo electrocatalítico da $(\text{SiPy}^+)_4\text{CoTSPc}$ .	45
3.2.1. Voltametria cíclica da $(\text{SiPy}^+)\text{CoTSPc}$ .	45
3.2.2. Voltametria de pulso diferencial da $(\text{SiPy}^+)\text{CoTSPc}$ .	48
3.2.3. Propriedades mediadoras de elétrons da $(\text{SiPy}^+)_4\text{CoTSPc}$ .	49
a) Eletroxidação de hidrazina.	50
b) Eletroxidação de ácido oxálico.	55
c) Eletroxidação de cisteína.	57
d) Eletroxidação de glutatona.	58
3.3. Cronoamperometria da $(\text{SiPy}^+)_4\text{CoTSPc}$ .	61
3.3.1. Desempenho da resposta do eletrodo de $(\text{SiPy}^+)_4\text{CoTSPc}$ na presença de substratos.	62
4. Referências Bibliográficas.	68

<b>Capítulo IV: Estudo potenciométrico usando a sílica gel modificada com o íon piridínio como membrana para íons <math>\text{ClO}_4^-</math>.</b>	
1. Introdução.	73
2. Parte Experimental.	74
2.1. Modificação da sílica gel.	74
2.2. Confeção do eletrodo de trabalho.	75
2.3. Determinação das curvas potenciométricas.	75
2.4. Determinação do coeficiente de seletividade potenciométrico.	75
3. Resultados e Discussões.	76
3.1. Determinação da curva de calibração.	76
3.2. Efeito do íon interferente.	78
3.3. Efeito do pH.	80
4. Referências Bibliográficas.	81
Conclusões.	84
Apêndices.	
1. Curva potenciométrica obtida na presença de $\text{NaSCN}$ .	85
2. Curva potenciométrica obtida na presença de $\text{NaIO}_4$ .	86
3. Curva potenciométrica obtida na presença de $\text{NaNO}_3$ .	87
4. Curva potenciométrica obtida na presença de $\text{NaBr}$ .	88
5. Curva potenciométrica obtida na presença de $\text{NaIO}_3$ .	89
6. Curva potenciométrica obtida na presença de $\text{NaCl}$ .	90
7. Curva potenciométrica obtida na presença de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .	91

## Índice de Figuras e Tabelas

### Capítulo II. Estudo de voltametria cíclica do complexo hexacianoferrato imobilizado na superfície da SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>.

Figura 1: Voltamograma cíclico para uma espécie eletroativa em solução.	19
Figura 2: Voltamograma cíclico de um material eletroativo imobilizado.	20
Figura 3: Oxidação esquemática de um substrato num eletrodo modificado.	21
Figura 4: Isotermas de troca iônica do [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-/4-</sup> em SiPy <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> em solução aquosa a 298 K.	25
Figura 5: Coeficiente de distribuição do [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-/4-</sup> como função da concentração de KCl.	26
Figura 6: Espectro de UV-visível da SiPy <sup>+</sup> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-/4-</sup> .	27
Figura 7: Espectro de FT-IR da sílica funcionalizada (a), da SiPy <sup>+</sup> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> (b) e SiPy <sup>+</sup> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> (c).	28
Figura 8: Voltamogramas cíclicos de: (A) SiPy <sup>+</sup> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> e (B) SiPy <sup>+</sup> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> em SnO <sub>2</sub> .	29
Figura 9: Correntes de pico vs número de ciclos redox para SiPy <sup>+</sup> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> .	30
Figura 10: Voltamogramas cíclicos para SiPy <sup>+</sup> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> a várias velocidades de varredura: 5, 10, 20, 50 e 100 mV.s <sup>-1</sup> .	31
Figura 11: Potencial médio do par Fe <sup>++</sup> /Fe <sup>+++</sup> na superfície contra a concentração de NaCl (mol.l <sup>-1</sup> ) para SiPy <sup>+</sup> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> .	32
Figura 12: Voltamogramas cíclicos para SiPy <sup>+</sup> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> obtido em: 1,0 mol.l <sup>-1</sup> de NaCl (linha cheia) e 1,0 mol.l <sup>-1</sup> de NaClO <sub>4</sub> (linha pontilhada). Velocidades de varredura para ambos os eletrólitos: 10 mV.s <sup>-1</sup> .	33
Figura 13: Voltamograma cíclico para SiPy <sup>+</sup> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> na presença de ácido ascórbico. (1) ausência de H <sub>2</sub> AA; (2 à 5) adições sucessivas de H <sub>2</sub> AA. Concentração do eletrólito suporte NaCl = 0,7 mol.l <sup>-1</sup> ; velocidade de varredura = 10 mV.s <sup>-1</sup> . Figura inserida: I <sub>p</sub> <sup>a</sup> vs concentração de ácido ascórbico.	35
Tabela I: Parâmetros de voltametria cíclica obtidos para (SiPy <sup>+</sup> )[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-/4-</sup> .	31

**Capítulo III.** Estudo eletroquímico da ftalocianina de Co(II) tetrasulfonada adsorvida na superfície da SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>.

- Figura 1: Estrutura de uma metaloftalocianina tetrasulfonada. 38
- Figura 2: Espectro de UV da (SiPy<sup>+</sup>)<sub>4</sub>CoTSPc. 44
- Figura 3: Voltamograma cíclico da (SiPy<sup>+</sup>)<sub>4</sub>CoTSPc na faixa de potencial positiva, em KCl 1 mol.l<sup>-1</sup> (velocidade de varredura: 20 mV.s<sup>-1</sup>). 46
- Figura 4: Voltamograma cíclico da (SiPy<sup>+</sup>)<sub>4</sub>CoTSPc na faixa de potencial negativa, em KCl 1 mol.l<sup>-1</sup> (velocidade de varredura = 20 mV.s<sup>-1</sup>). 46
- Figura 5: Voltamograma cíclico da (SiPy<sup>+</sup>)<sub>4</sub>CoTSPc à várias velocidades de varredura: 10, 20, 50, 100, 200, 500 mV.s<sup>-1</sup>.  
Figura inserida: I<sub>p</sub> vs velocidade de varredura. 48
- Figura 6: Voltametria de pulso diferencial para a CoTSPc adsorvida na SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> obtida na varredura anódica.  
Amplitude do pulso: 50 mV.  
Velocidade de varredura: 20 mV.s<sup>-1</sup>. 49
- Figura 7: Voltamograma cíclico para (SiPy<sup>+</sup>)<sub>4</sub>CoTSPc em KCl 1,0 mol.l<sup>-1</sup>, obtido após sucessivas adições de sulfato de hidrazina.  
Figura inserida: I<sub>p</sub><sup>a</sup> vs [N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]<sub>x</sub>10<sup>4</sup>/ mol.l<sup>-1</sup>. 51
- Figura 8: Voltamogramas cíclicos da (SiPy<sup>+</sup>)<sub>4</sub>CoTSPc na presença de 2,0x10<sup>-3</sup> mol.l<sup>-1</sup> de hidrazina em KCl 1,0 mol.l<sup>-1</sup>.  
Velocidade de varredura: 20 mV.s<sup>-1</sup>.  
Linha cheia: ciclo inicial; linha pontilhada: após 35 ciclos. 53
- Figura 9: Influência do pH da solução na (SiPy<sup>+</sup>)<sub>4</sub>CoTSPc na presença de 2,0x10<sup>-3</sup> mol.l<sup>-1</sup> de hidrazina em KCl 1,0 mol.l<sup>-1</sup>. 54
- Figura 10: Voltametria de pulso diferencial da (SiPy<sup>+</sup>)<sub>4</sub>CoTSPc na presença de: (A) 25 ml de KCl 1,0 mol.l<sup>-1</sup>;  
(B) [N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>] = 7,9x10<sup>-5</sup> mol.l<sup>-1</sup>;  
(C) [N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>] = 1,6x10<sup>-4</sup> mol.l<sup>-1</sup>;  
(D) [N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>] = 3,1x10<sup>-4</sup> mol.l<sup>-1</sup>.  
Velocidade de varredura: 20 mV.s<sup>-1</sup>. 55
- Figura 11: Voltamograma cíclico para (SiPy<sup>+</sup>)CoTSPc obtido após sucessivas adições de ácido oxálico.  
Figura inserida, I<sub>p</sub><sup>a</sup> vs [C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub>]<sub>x</sub>10<sup>3</sup>/mol.l<sup>-1</sup>. 56
- Figura 12: Voltamograma cíclico para (SiPy<sup>+</sup>)<sub>4</sub>CoTSPc em KCl 1,0mol.l<sup>-1</sup>, obtido após sucessivas adições de cisteína.  
Figura inserida: I<sub>p</sub><sup>a</sup> vs [HSCH<sub>2</sub>CH(NH<sub>2</sub>)CO<sub>2</sub>H]<sub>x</sub>10<sup>4</sup>/mol.l<sup>-1</sup>. 57

- Figura 13: Voltamograma cíclico para  $(\text{SiPy}^+)_4\text{CoTSPc}$  em  $\text{KCl } 1,0\text{mol.l}^{-1}$ , obtido após sucessivas adições de glutatona.  
 Figura inserida:  $I_p^a$  vs  $[\text{GSH}] \times 10^4 / \text{mol.l}^{-1}$ . 59
- Figura 14: Fórmula estrutural da glutatona na forma reduzida. 60
- Figura 15: Cronoamperometria das seguintes superfícies em  $\text{KCl } 1,0\text{mol.l}^{-1}$ : grafite puro (---),  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  (—),  $(\text{SiPy}^+)_4\text{CoTSPc}$  (- - -) na ausência de substratos. 61
- Figura 16: (a) Resposta cronoamperométrica para  $(\text{SiPy}^+)_4\text{CoTSPc}$  na presença de hidrazina em  $\text{KCl } 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ .  $E = 0,75 \text{ V vs SCE}$ .  
 (b) Estabilidade do sinal  
 (c) Tempo de resposta do eletrodo  
 (d)  $I(\mu\text{A})$  vs  $[\text{N}_2\text{H}_4\text{SO}_4] / \text{mmol.l}^{-1}$ . 63
- Figura 17: (a) Resposta cronoamperométrica para  $(\text{SiPy}^+)_4\text{CoTSPc}$  na presença de ácido oxálico em  $\text{KCl } 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ .  $E = 0,70 \text{ V vs SCE}$ .  
 (b) Estabilidade do sinal  
 (c) Tempo de resposta do eletrodo  
 (d)  $I(\mu\text{A})$  vs  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] / \text{mol.l}^{-1}$ . 64
- Figura 18: (a) Resposta cronoamperométrica para  $(\text{SiPy}^+)_4\text{CoTSPc}$  na presença de cisteína em  $\text{KCl } 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ .  $E = 0,65 \text{ V vs SCE}$ .  
 (b)  $I(\mu\text{A})$  vs  $[\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}] / \text{mol.l}^{-1}$ . 65
- Figura 19: (a) Resposta cronoamperométrica para  $(\text{SiPy}^+)_4\text{CoTSPc}$  na presença de glutatona em  $\text{KCl } 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ .  $E = 0,73 \text{ V vs SCE}$ .  
 (b)  $I(\mu\text{A})$  vs  $[\text{GSH}] / \text{mol.l}^{-1}$ . 66
- Tabela I : Dados de medidas cronoamperométricas para os substratos estudados. 67

#### Capítulo IV. Estudo potenciométrico usando sílica gel modificada com o íon piridínio como membrana para íons $\text{ClO}_4^-$ .

- Figura 1. Curva de calibração para o eletrodo de  $\text{SiPy}^+\text{ClO}_4^-$  obtido pelo método das soluções separadas. 77
- Figura 2. Resposta do eletrodo de  $\text{SiPy}^+\text{ClO}_4^-$  com o pH da solução.  $[\text{ClO}_4^-] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ . 80
- Tabela 1 : Valores calculados de  $K^{\text{Pot}}$  e  $K_s$ . 79

## Introdução Geral

Eletrodos modificados com filmes de polímeros ou óxidos metálicos têm sido usados para imobilizar complexos metálicos aniônicos eletroativos por meio de um processo de troca iônica<sup>1-5</sup>.

Estes sistemas têm sido investigados para determinar o mecanismo de transporte de cargas na cobertura e com o propósito de catalisar ou mediar reações redox entre o eletrodo e um substrato no eletrólito<sup>6</sup>.

Quando um complexo como o  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  é usado, ele permanece na cobertura do filme, ligado por uma interação eletrostática<sup>7-10</sup>. Em muitos destes sistemas, uma limitação principal surge do fato que: i) a quantidade do complexo metálico eletroativo na cobertura é dependente do pH, e ii) pode ocorrer um lixiviamento das espécies eletroativas da superfície do filme.

Com o propósito de minimizar a perda das espécies eletroativas devido a variações no pH, a piridina usada como cobertura num filme de 4-vinilpiridina foi transformada no íon piridínio<sup>11</sup>.

Neste trabalho, a sílica gel tendo alta área superficial e quimicamente modificada com o íon piridínio, foi usada como cobertura para incorporar e reter fortemente as espécies eletroativas  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ .

Para diminuir a resistência elétrica interna da matriz de sílica, os grupos  $\equiv\text{SiOH}$  que não reagiram foram cobertos com óxido de Sn(IV), segundo um processo já descrito em trabalho anterior<sup>12</sup>.

A grande vantagem em usar tal material para prender as espécies eletroativas é a alta estabilidade química e a alta capacidade de troca mostrada pelo cloreto de n-propilpiridínio covalentemente ligado à superfície da sílica gel<sup>13,14</sup>.

Esta propriedade apresentada pelo íon piridínio imobilizado permitiu ancorar o complexo macrocíclico ftalocianina de cobalto(II) tetrassulfonada, também por meio de uma reação de troca iônica.

As ftalocianinas de Co são conhecidas há muito tempo como catalisadores homogêneos e heterogêneos para uma grande variedade de reações químicas. O macrocíclico funciona como catalisador redox no qual o estado de oxidação do complexo metálico varia durante o ciclo catalítico<sup>15</sup>.

Devido à alta estabilidade química do íon piridínio imobilizado na superfície da sílica gel, ele tem sido usado como substrato para prender espécies eletroativas, com a vantagem deste substrato interferir muito pouco nas propriedades redox das espécies eletroativas devido à interação do grupo orgânico fixo e o contraíon móvel ser de natureza eletrostática. A interação entre a molécula adsorvida e a superfície do eletrodo pode fazer com que os potenciais redox difiram daqueles observados em solução homogênea<sup>15-18</sup>.

Muitos trabalhos têm registrado que a ftalocianina de cobalto(II) tetrassulfonada em solução aquosa coexiste em equilíbrio entre as formas

monomérica e dimérica e a quantidade de cada espécie depende da concentração na solução, isto é, em soluções concentradas há uma predominância da forma dimérica<sup>19,20</sup>. No presente caso, o espectro das espécies adsorvidas mostra a predominância de espécies monoméricas<sup>21</sup>, embora a concentração do complexo na superfície seja muito maior que a observada na fase de solução, na qual a predominância das espécies monoméricas é observada. Esta informação é importante porque os potenciais de oxidação do Co(II)/Co(III) são sensíveis à natureza da agregação da CoTSPc.<sup>22</sup>

Neste trabalho foram realizados estudos de voltametria cíclica e cronoamperometria usando eletrodos de pasta de carbono modificados com este complexo. A oxidação eletrocatalítica de substratos como hidrazina, cisteína, ácido oxálico e glutatona pela espécie eletroativa imobilizada foi também estudada, com a vantagem destes substratos serem oxidados em potenciais mais baixos que os normalmente requeridos para esses compostos (>1,0 V vs SCE).

Os estudos de voltametria cíclica efetuados com a CoTSPc incorporadas em eletrodos de pasta de carbono apresentaram uma onda anódica fraca em aproximadamente 800 mV, sendo portanto necessário confirmar a existência do pico anódico correspondente ao Co(II)/Co(III); isto foi feito através da técnica de voltametria de pulso diferencial.

Como era de interesse estudar qual a espécie responsável pela mediação de elétrons na reação de oxidação, ou seja, a espécie monomérica ou a dimérica, uma solução de hidrazina foi adicionada à cela de reação<sup>23</sup>.

Um estudo de cronoamperometria foi também realizado com a adição de hidrazina à cela eletroquímica, com o propósito de verificar a reprodutibilidade da intensidade de corrente e o tempo de resposta do eletrodo, assim como a faixa de resposta do eletrodo em relação à concentração de hidrazina.

A espécie eletroativa mostrou-se fortemente aderida à superfície do eletrodo e quimicamente muito estável na varredura de potencial ciclada; ela, então, foi testada também para mediar outras espécies com potenciais de oxidação acima de 1,0V, como o ácido oxálico, cisteína e glutatona. Os dois últimos, compostos que contêm o grupo -SH, são de interesse do ponto de vista biológico e ambiental<sup>24</sup>.

Com base em resultados de estudos de equilíbrio realizados anteriormente com a SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, verificou-se que trata-se de um trocador de ânions inorgânicos preferencialmente para íons ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, devido à sua alta constante de estabilidade comparada à de outros ânions<sup>13</sup>.

Considerando esta propriedade, estudou-se a possibilidade de se utilizar este material na construção de um sensor para íons perclorato, uma vez que existem poucos métodos seletivos para a determinação desse ânion.

Este trabalho também descreve o uso desta sílica como membrana de um eletrodo modificado com epoxi e grafite, e a sua influência na seletividade e estabilidade da membrana.

### Objetivos

Obter a sílica gel funcionalizada com o íon piridínio através da reação de piridina com o agente modificador 3-cloropropiltrimetoxissilano. Utilizar a sílica gel modificada com o íon piridínio para incorporar espécies eletroativas.

Verificar as propriedades eletroquímicas dos hexacianoferratos imobilizados, através de eletrodos de pasta de carbono contendo as espécies eletroativas incorporadas. Utilizar as propriedades electrocatalíticas dos hexacianoferratos para mediar a transferência de elétrons entre o eletrodo modificado e uma solução contendo ácido ascórbico.

Imobilizar o complexo macrocíclico ftalocianina de Co(II) tetrassulfonada na superfície da sílica gel modificada com o íon piridínio, através de uma reação de troca iônica, e verificar, através das técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria, usando o eletrodo de pasta de carbono com o material, a oxidação electrocatalítica de hidrazina, ácido oxálico, cisteína e glutatona.

Desenvolver um sensor potenciométrico para o ânion perclorato, misturando a sílica gel quimicamente modificada com um polímero epoxi e grafite. Estudar a seletividade química, estabilidade e o efeito do pH da solução na resposta do eletrodo.

### Referências Bibliográficas

1. J. Kwak, F.C. Anson, *Anal. Chem.*, 64 (1992) 250.
2. D. Belanger, *J. Electroanal. Chem.*, 251 (1988) 55.
3. F. Rourke, J.A. Crayston, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 89 (1993) 295.
4. L.T. Kubota, Y. Gushikem, *Electrochim. Acta*, 37 (1992) 2477.

5. E.I.S. Andreotti, Y. Gushikem, L.T. Kubota, *J. Braz. Chem. Soc.*, 3 (1992) 21.
6. N. Oyama, F.C. Anson, *J. Electroanal. Chem. Soc.*, 127 (1980) 247.
7. K. Kuo, R.W. Murray, *J. Electroanal. Chem.*, 131 (1982) 37.
8. J. Facci, R.W. Murray, *J. Electroanal. Chem.*, 124 (1981) 339.
9. J. Facci, R.W. Murray, *J. Phys. Chem.*, 85 (1981) 2870.
10. H. Mao, P.G. Pickup, *J. Electroanal. Chem.*, 265 (1989) 127.
11. N. Oyama, T. Shimomura, K. Shigehara, F.C. Anson, *J. Electroanal. Chem.*, 112 (1980) 271.
12. G.A.P. Zaldivar, Y. Gushikem, *J. Electroanal. Chem.*, 337 (1992) 165.
13. Y. Gushikem, W.C. Moreira, *Colloids Surf.*, 25 (1987) 155.
14. W. C. Moreira, Y. Gushikem, O. R. Nascimento, *J. Colloid Interface Sci.*, 150 (1992) 115.
15. J. Zagal, R.K. Sen, E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, 83 (1977) 207.
16. J. Zagal, P. Bindra, E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980) 1506
17. J. Collman, P. Denisevich, Y. Konai, M. Morrocco, C. Koval, F.C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6027.
18. A. Bettelheim, R.J. Chan, T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.*, 110 (1980) 93.
19. E.W. Abel, J.M. Pratt, R. Whelan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 509 (1976).
20. Y. Yang, J.R. Ward, R.P. Seiders, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 1765.
21. K. Kasuga, M. Tsutsuie, *Coord. Chem. Rev.*, 32 (1980) 67.
22. S. Zecevic, B. Simic-Glavski, E. Yeager, A.B.P. Lever, P.C. Minor, *J. Electroanal. Chem.*, 196 (1985) 339.

23. J. H. Zagal, *Coord. Chem. Rev.*, 119 (1992) 89.

24. S. A. Wring, J. P. Hart, L. Bracy, B. J. Birch, *Anal. Chim. Acta*, 231 (1990) 203.

## Capítulo I

### MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA SÍLICA GEL COM O ÍON PIRIDÍNIO.

#### 1. Considerações gerais sobre a sílica gel.

Nos últimos anos, um grande número de derivados da sílica tem sido preparados contendo grupos orgânicos ligados em sua superfície. Os derivados são obtidos por meio de reações da superfície com um modificador apropriado.

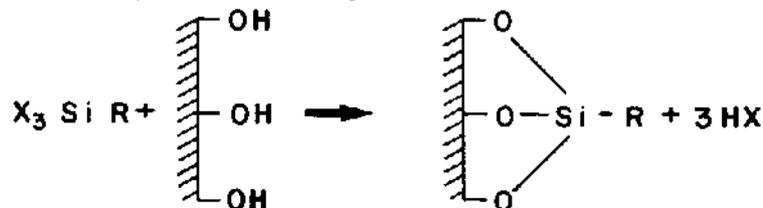
A classificação dessas espécies depende do tipo de ligação pela qual o grupo funcional está preso aos átomos de Silício na superfície. Quatro tipos podem ser distinguíveis <sup>1</sup>:

- a)  $\equiv \text{Si-OH}$  (silanol) ou  $\equiv \text{Si-O-Si} \equiv$  (siloxano);
- b)  $\equiv \text{Si-O-C} \equiv$  (alcóxido);
- c)  $\equiv \text{Si-C} \equiv$  ;
- d)  $\equiv \text{Si-N}$  .

A sílica gel ( $\text{SiO}_2$ ) é um adsorvente inorgânico que tem a propriedade de adsorver física e quimicamente espécies em sua superfície.

Os grupos silanóis presentes na superfície da sílica gel determinam o comportamento químico de sua superfície, exercendo importante função nos processos de adsorção<sup>2,3</sup> .

As modificações da superfície da sílica gel que envolvem uma reação química entre o suporte e o agente modificador através dos grupos silanóis são chamadas de silanização, e o agente modificador geralmente é um organossilano<sup>4-6</sup>, como o alcoxissilano ou clorossilano<sup>7,8</sup>. O produto da reação é uma superfície com moléculas orgânicas introduzidas que possuem grupos funcionais coordenantes<sup>9,10</sup>, conforme esquema abaixo:



onde R é o grupo funcional da molécula orgânica.

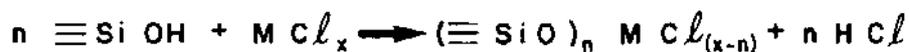
A funcionalização da superfície da sílica tem como objetivo conferir à mesma propriedades específicas, relacionadas ao tipo de compostos imobilizados à superfície<sup>11,12</sup>.

O grande interesse em se obter a sílica gel quimicamente modificada com grupos organofuncionais está relacionado com a sua resistência mecânica e térmica<sup>13,14</sup> e às suas propriedades de adsorção, seletividade, estabilidade térmica e hidrolítica, não inchamento e cinética de troca rápida<sup>15-17</sup>.

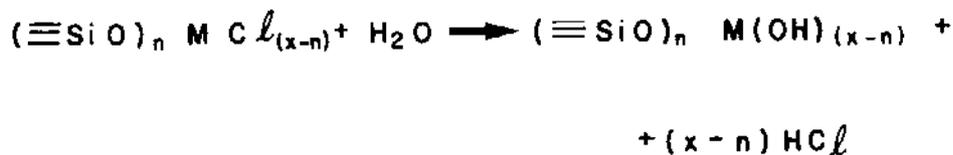
As moléculas orgânicas complexantes na superfície da sílica tornam a mesma altamente seletiva e conveniente em processos de adsorção, principalmente no que diz respeito às suas aplicações como adsorvente de soluções aquosas e não aquosas<sup>18,19</sup> e de soluções complexas como água do mar e efluentes.

Podemos destacar seu uso também em cromatografia de alta resolução, como fase estacionária de colunas cromatográficas<sup>20</sup>; nos processos catalíticos, combinando a atividade e seletividade dos catalisadores de nova geração<sup>21,22</sup>; na pré-concentração e separação de íons metálicos<sup>23</sup> e na imobilização de enzimas e proteínas<sup>24</sup>.

A modificação da superfície da sílica pode ocorrer também através de um reagente inorgânico<sup>25-27</sup> (inorganofuncionalização) como óxidos metálicos, haletos e compostos organometálicos<sup>28</sup>. Neste caso, a reação pode ser representada da seguinte forma<sup>29</sup>:



com posterior hidrólise dos cloretos residuais, ou seja:



Através deste método é possível obter óxidos altamente dispersos, com as propriedades morfológicas e estruturais do suporte e com seletividade para várias espécies em função do pH<sup>30,31</sup>.

A vantagem do uso da sílica sobre outros adsorventes inorgânicos como óxidos metálicos, zeólitas, argilas e vidros porosos, está na sua alta estabilidade, podendo ser resistente a altas pressões sem sofrer alterações em sua estrutura; é disponível comercialmente em alto grau de pureza e com dimensões de poros e áreas variadas; pode ser modificada por uma variedade de grupos sililantes<sup>32</sup>; tem pequena tendência ao inchamento, comparada a outros suportes poliméricos orgânicos, e é resistente à radiação.

## **2. Parte Experimental, Resultados e Discussões.**

### **2.1- Ativação da superfície da sílica gel.**

A modificação da superfície da sílica envolve a reação entre os grupos silanóis com o agente modificador apropriado, no caso o 3-cloropropiltrimetoxissilano .

Para que os grupos silanóis se tornem mais acessíveis ao agente modificador, é necessário a ativação da superfície da matriz, ou seja, a remoção de moléculas adsorvidas fisicamente ou ligadas por pontes de hidrogênio. Com este propósito, aproximadamente 70 g da sílica gel, com diâmetro médio de poros de 6 nm e tamanho médio das partículas entre 0,063 e 0,200 mm, foi seca em alto vácuo (aproximadamente  $10^{-4}$  mm Hg) a uma temperatura de 403 K, durante 2 horas.

### **2.2- Organofuncionalização da sílica gel com o íon piridínio (Sipy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>).**

O íon piridínio foi imobilizado na superfície da sílica gel segundo um procedimento já descrito na literatura<sup>12,19</sup>, mas com algumas modificações .

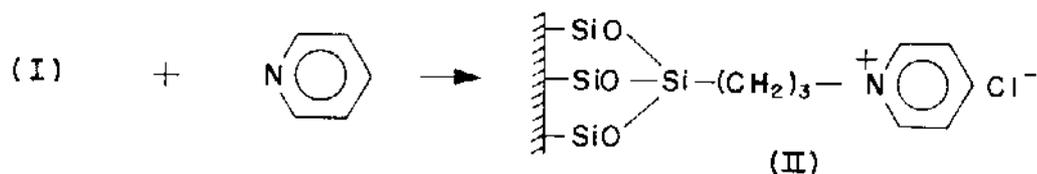
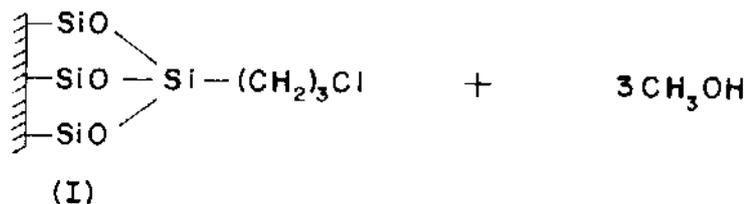
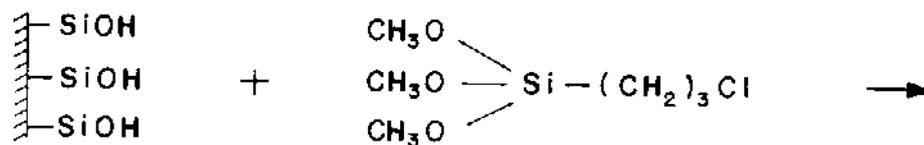
Inicialmente reagiu-se 25 mL de 3-cloropropiltrimetoxissilano com 70 g de sílica gel ativada. A mistura de reagentes foi mantida sob refluxo, com agitação, em atmosfera de Nitrogênio, durante 4 horas.

A seguir adicionou-se 200 ml de tolueno e, à mistura resultante, juntou-se 50mL de piridina. A suspensão foi refluxada durante 24 horas, sob constante agitação, em atmosfera de Nitrogênio.

O material funcionalizado foi filtrado e lavado consecutivamente com etanol, HCl 0,1M, H<sub>2</sub>O bidestilada, etanol e finalmente com éter dietílico.

O produto final foi seco a 353 K em alto vácuo, durante 8 horas.

As reações de síntese podem ser representadas da seguinte forma:



### 2.3- Determinação do grau de funcionalização.

O grau de funcionalização da  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  foi determinado mediante a análise do íon  $\text{Cl}^-$ .

Em uma solução de  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$  (10 ml) juntou-se 500 mg da sílica funcionalizada. A suspensão resultante foi agitada à temperatura ambiente durante 1 hora. A seguir a mistura foi filtrada em papel e a solução recolhida em um bécker. A análise do  $\text{Cl}^-$  nesta solução foi efetuada através da titulação potenciométrica utilizando-se uma solução padronizada de  $\text{AgNO}_3$   $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$  como titulante. As determinações foram efetuadas em triplicata.

O grau de funcionalização,  $N_0$ , foi calculado através da expressão:

$$N_0 = V_t \cdot C_t / w$$

onde:  $V_t$  é o volume do titulante,  $C_t$  a concentração do titulante e  $w$  a massa da sílica funcionalizada.

O valor de  $N_0$  encontrado foi de  $0,36 \text{ mmol.g}^{-1}$ . Este valor representa a quantidade de sítios disponíveis para a troca aniônica, ligados à superfície da sílica gel.

#### **2.4- Determinação da área superficial.**

A área superficial específica da sílica modificada foi determinada pelo método B.E.T., utilizando a técnica de multipontos. O equipamento usado foi o Micromeritics Flow Sorb 2300. O valor encontrado foi de  $320 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . A densidade superficial média de grupos ligados é  $1,1 \times 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$ .

### 3. Referências Bibliográficas.

1. K.K. Unger, "Porous Silica". Elsevier . New York. 1979.
2. A.W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", 5<sup>th</sup> Ed., Wiley , New York. 1990.
3. P. Tundo e Venturello, E. Angeletti, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 6547.
4. C. Airoidi , E.F.C. Alcântara, *Colloids Surf.*, 39 (1989) 291.
5. J.G.P. Espínola, J.M.P. Freitas, S.F. Oliveira, C. Airoidi, *Colloids Surf.*, 68 (1992) 261.
6. V. Deschler, P. Kleinschmit, P. Panster, *Angew. Chem. Int Ed. Engl.*, 25 (1986) 236.
7. V.A. Basyuk, V.I. Bogomaz, V.G. Golovaty, A.A. Chuiko, *J. Appl. Chem. USSR*, 60 (1987) 1031.
8. V.A. Tertykh , L.A. Beliakova, *Mendeleev Chem. J.*, 34 (1989) 159.
9. K.K. Unger, N. Becker , P. Roumeliotis, *J. Chromatogr.* 125 (1976) 115.
10. E.W. Abel, F.W. Pollard, P.C. Uden, G.D. Nieless, *J. Chromatogr.*, 22 (1966) 23.
11. M.R.M.C. Santos, "Imobilização de uréia, metil uréia e 1,3-dimetil uréia sobre sílica gel - síntese, caracterização, quimissorção de cátions divalentes e termoquímica" - *Tese de doutorado* - Unicamp - Campinas, SP (1992).
12. M.S. Iamamoto, "Adsorção de ânions complexos sobre a superfície da sílica quimicamente modificada com o íon piridínio " - *Tese de Doutorado* - Unicamp- Campinas, SP (1989).
13. G.V. Lisichkin, G.V. Kudryavtsev, P.N. Nesterenko, *J. Anal. Chem. USSR*, 38 (1983) 1288.
14. G.V. Kudryavtsev, S.M. Staroverov, *J. Anal. Chem. USSR*, 38 (1983) 26.

15. A.V. Gaida, S. M. Staroverov, *Mendeleev Chem. J.*, 34 (1989) 100.
16. G.V. Lisichkin, *Mendeleev Chem. J.*, 34 (1989) 1.
17. L.C. Sander, S.A. Wise, *CRC - Critical Rev. Anal. Chem.*, 18 (1987) 299.
18. C. Samara, Th. A. Kowintzis, *Anal. Chim. Acta*, 174 (1985) 305.
19. M.S. Iamamoto, Y. Gushikem, *Analyst*, 114 (1989) 983.
20. A. Foulcoult, R. Rosset, *Analisis*, 17 (1989) 485.
21. K.G. Alum, R.D. Hancock, I.V. Howell, S. Mc. Kenzie, R.C. Pitkethy P.J. Robinson, *J. Organomet. Chem.*, 87 (1975) 203.
22. A.L. Prignano, W.C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 3586.
23. P.E.Leyden, G.H. Luttrell, W.K. Nonidez, D.B. Werho, *Anal. Chem.*, 48 (1976) 67.
24. K.M.R. Kallury, W.E. Lee, M. Thompson, *Anal. Chem.*, 65 (1993) 2459.
25. S. Denofre, Y. Gushikem, C.V. Davanzo, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 28 (1991) 1295.
26. L.T. Kubota, Y. Gushikem, S. Castro, J.C. Moreira, *Colloids Surf.*, 57 (1991) 11.
27. V.B. Aleskovskii, A. Ya. Yuffa, *J. Anal. Chem. USSR*, 38 (1983) 39.
28. H.E. Fischer, S.A. King, J.B. Miller, J.Y. Yeing, J.B. Benzinger, J. Schwartz, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 4403.
29. Drago, R.S., Getty, E.E. , *J. Am. Chem. Soc.* ,110 (1988) 3311.
30. C.R.M. Peixoto, Y. Gushikem, N. Baccan, *Analyst* ,117 (1992) 1029.
31. Strelko, V.V., Khainakov, S.A., Kvashenko, A.P., Belyakov, V.N., Bortun, A.I., *J. Appl. Chem. URSS (Engl. Transl.)*, 61 (1988) 1922.

32. M.D. Mizhimitskii, Yu. A. Yuzhelevskii, *Russ. Chem. Rev.*, 56 (1987) 355.

## Capítulo II

### ESTUDO DE VOLTAMETRIA CÍCLICA DO COMPLEXO HEXACIANOFERRATO IMOBILIZADO NA SUPERFÍCIE DA SIPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>

#### 1. Introdução

##### 1.1-Eletrodos quimicamente modificados .

Basicamente, um sistema de eletrodos consiste em submeter uma fase ionicamente condutora (eletrólito) em contato com uma fase eletronicamente condutora (metal, semicondutor, material carbonáceo).

Um dos objetivos principais dos eletroquímicos é o controle da reatividade na interface eletrodo/solução, pois tal controle, quando possível, tem profundos efeitos nas áreas de eletrocatalise, corrosão, eletroanálise e na obtenção de dispositivos electrocrômicos.

Alguns pesquisadores têm proposto a modificação deliberada da superfície do eletrodo como um meio de prever e controlar suas propriedades.

Através dos diversos processos de modificação, espera-se que as propriedades fisicoquímicas do modificador sejam transferidas para a superfície do eletrodo, originando uma grande variedade na reatividade e seletividade encontradas nos sistemas químicos homogêneos, assim como a descoberta de novas interfaces.

Os métodos empregados para modificar a superfície de um eletrodo com componentes eletroquimicamente ativos consistem basicamente em incorporar o composto eletroativo em sua superfície. Entre estes citamos<sup>1</sup>:

- **Adsorção:** é a maneira mais simples de se modificar a superfície, e ocorre através de uma interação efetiva da espécie eletroativa à superfície. A maioria dos estudos se referem à adsorção de ftalocianinas e porfirinas em grafite pirolítica e carbono vítreo, sendo aplicadas em eletrocatalise e na redução de oxigênio molecular <sup>1-3</sup>.

**- Ligação covalente:**

a) **Com silanos:** embora a adsorção represente um método muito simples de modificação da superfície, ela depende de um processo de equilíbrio; então, o material pode desorver da superfície do eletrodo, dando origem a eletrodos com tempos de vida limitados, e ainda, a coberturas limitadas pela quantidade de material a ser incorporado. Devido a estas limitações, Murray <sup>4</sup> propôs um mecanismo de ataque covalente do centro redox à superfície do eletrodo baseado no uso do silano como reagente. Tais substâncias reagem com os grupos hidroxila da superfície dos eletrodos de óxidos metálicos para dar surgimento a espécies covalentemente ligadas via ligações de siloxano.

b) **Modificação de eletrodos de carbono:** apesar do carbono ser encontrado em uma variedade de formas, os estudos de modificações de eletrodos têm focado o uso do grafite pirolítico, carbono vítreo e eletrodos de pasta de carbono. Para entendermos a reatividade, precisamos reconhecer as diferenças entre eixo e plano basal. Os planos basais representam uma superfície lamelar infinita, como no grafite. Esta superfície infinita tem uma baixa densidade de sítios iônicos e uma alta densidade de elétrons  $\pi$ . Então, moléculas com grandes seções aromáticas podem interagir fortemente e dar surgimento a fortes ligações quimiossotivas.

No término do retículo há grupos funcionalizados oxigenados tais como álcoois (fenóis), ácidos carboxílicos, cetonas e anidridos. Nesta superfície, no eixo do plano terminal é que se dá a reatividade. A modificação dos eletrodos é baseada na manipulação desses grupos na superfície. Em muitos procedimentos de ativação, muitos pesquisadores têm o propósito de aumentar a densidade desses sítios. Muitas modificações têm sido feitas baseadas na exploração do conhecimento químico dos grupos que estão presentes nos eixos do plano. Um dos mais úteis é a geração de grupos ácidos pela reação do eletrodo com cloreto de tionila. O tratamento subsequente com uma espécie amino-substituída dá surgimento a uma ligação covalente via formação de uma ligação amídica <sup>1</sup>.

Eletrodos de pasta de carbono apresentam uma grande variedade de modificações <sup>2</sup>. Nesse caso, o material de interesse é misturado com o material pastoso. A maior vantagem é a regeneração do eletrodo, com muitas aplicações em eletrocatalise e eletroanálise.

**-Modificação com filmes poliméricos.**

O uso de polímeros é particularmente útil pois os sinais obtidos são geralmente bem ampliados, em coberturas de monocamadas, tornando suas medidas mais fáceis. Em aplicações catalíticas os filmes exibem alta estabilidade.

A preparação de filmes poliméricos eletroativos incluem duas categorias: i) o centro redox é parte da cadeia do polímero e é chamado

polímero redox. ii) o componente ativo é um contra-íon de um filme poli-iônico, chamado polímero trocador iônico.

Devido às grandes coberturas envolvidas, as respostas eletroquímicas são complicadas pela interação entre transporte de carga e transferência, movimentação do filme polimérico, solventes, etc., e como consequência, as respostas voltamétricas são difíceis de serem interpretadas.

A preparação de eletrodos modificados com polímeros pode empregar um polímero pré-formado contendo o centro redox, ou o centro redox pode ser incorporado a um polímero preparado previamente. Eles podem também ser gerados *in situ* pela polimerização eletroiniciada de monômeros ativos.

Os polímeros trocadores iônicos dependem da incorporação de espécies redox servindo como íons compensadores de cargas. Estes materiais podem ser preparados colocando-se um eletrodo modificado com o material polimérico trocador de íons em uma solução do íon redox por meio do qual o trocador iônico polimérico pode ser depositado com a carga compensando o íon redox anteriormente incorporado.

a) **Eletropolimerização:** é a mais versátil forma de modificação de um eletrodo. É aplicável a uma série de materiais de eletrodos como metais, semicondutores, carbono, coberturas de óxidos metálicos, etc., e a cobertura pode ser controlada através das condições de polimerização. Os compostos melhor caracterizados são vinilpiridina, vinilpiperidina, etc.<sup>5</sup>.

#### b) Polímeros trocadores iônicos:

-catiônicos: o princípio é a troca iônica pela incorporação de espécies redox<sup>1</sup>. São chamados de procedimentos por ligações eletrostáticas. Envolve a incorporação de contraíons redox ativos em um eletrodo modificado com um filme poli-iônico. Um dos problemas deste tipo de material é o pequeno coeficiente de difusão aparente ( $< 10^{-10} \text{ cm}^2$ ).

-aniônicos: os polímeros carregados anionicamente têm incorporado numerosas espécies catiônicas principalmente o Nafion, para aplicações eletrocatalíticas incluindo água e oxidação de cloreto e com o objetivo de estudar o transporte de carga e mecanismo de propagação<sup>2</sup>.

#### -Outros métodos de preparação:

Uma variedade de métodos de preparação não se incluem nas categorias citadas, mas podem ser consideradas como filmes precipitados de cianetos de metais de transição polinucleares, de fórmula geral  $M_k^A[M^B(CN)_6]$  como o azul da Prússia, que pode ser oxidado ao sal de Everitt ou reduzido a verde de Berlin<sup>6,7,8</sup>. Sua deposição em filmes condutores permite estudos em caracterização eletroquímica, estudos de transportes, reflectância, etc. Há um efeito do contraíon na resposta redox destes filmes, que tem sido descrita pela facilidade de penetração dos íons no

retículo como contra-íons compensadores de carga durante a transformação redox. Sua utilização tem sido feita em dispositivos electrocrômicos, electrocatálise, etc <sup>9-11</sup>.

Outros filmes incluem alumina com porosidade controlada, argilas<sup>12</sup> e zeólitas<sup>13</sup>, com as vantagens de suas propriedades de troca iônica.

## 1.2- Electrocatálise de eletrodos quimicamente modificados.

Electrocatálise se refere ao termo usado para uma catálise heterogênea de reações de transferência de carga ocorrendo numa interface electrodo-eletrólito.

A electrocatálise tem a finalidade de reduzir a energia de ativação de uma reação redox, produzindo um caminho de baixa energia entre reagentes e produtos <sup>14</sup>.

Um electrodo modificado pode atuar como um sítio ou substrato para uma reação eletródica; portanto, um electrodo é um electrocatalisador.

Considerando-se que os eletrodos modificados podem ser constituídos de monocamadas do material adsorvido ou podem ser multimoleculares, o centro redox na superfície pode atuar apenas como mediador de elétrons (catálise redox) ou também podem ter uma interação mais íntima entre o catalisador e o substrato (catálise química).

A eficiência faradaica de um processo catalítico expressa a relação porcentual do número de moles formados por unidade de carga elétrica transferida com relação ao valor teórico deduzido da estequiometria da reação, aplicando-se as leis de Faraday.

Esta eficiência se determina aplicando-se um potencial constante (E) ou uma corrente constante (I) na interface, durante um tempo (t), e avaliando-se a quantidade de produto formado (Q<sub>p</sub>) com uma técnica analítica apropriada (análise química, espectrofotometria, electroanálise).

A eficiência faradaica porcentual (e<sub>f</sub>) pode, então, ser expressa como:

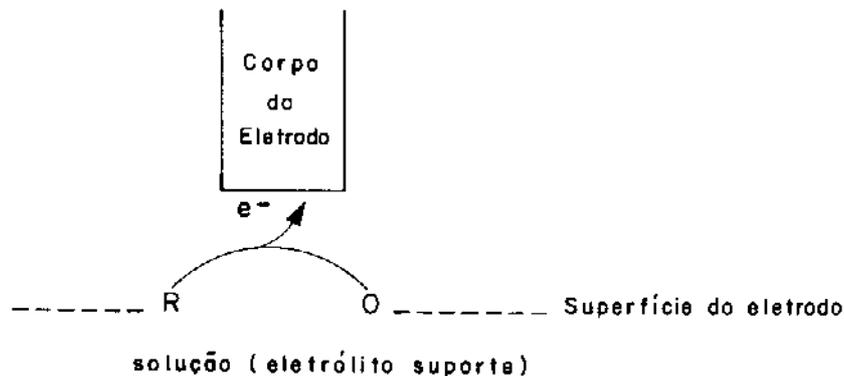
$$e_f = 100 \cdot (Q_p) / (Q_p)_{\text{teórico}}$$

onde Q é a carga transferida no tempo t:

$$Q = \int_{t=0}^{t=t} i dt$$

Quanto maior a densidade de corrente, melhor será o catalisador.

No caso dos eletrodos quimicamente modificados, com uma substância electroquimicamente ativa immobilizada na superfície, a transformação electroquímica interfacial é representada como:



onde a linha pontilhada representa a imobilização química e O e R representam as formas oxidada e reduzida da substância imobilizada. Se o esquema da ligação molecular é tal que a substância imobilizada pode direta ou indiretamente trocar elétrons com a superfície do eletrodo, este mostrará uma resposta eletroquímica para a oxidação ou redução da substância imobilizada.

O potencial termodinâmico formal,  $E^{\circ}_{\text{sup}}$ , para a reação de transferência de elétrons na superfície entre as formas O e R imobilizadas é o mesmo potencial formal das O e R dissolvidas na solução,  $E^{\circ}_{\text{sol}}$ .

### 1.3. Aspectos gerais da voltametria cíclica.

Na voltametria cíclica, um potencial é aplicado através da interface eletrodo-solução (eletrodo de trabalho) para oxidar ou reduzir espécies presentes na solução.

O voltamograma obtido, ou seja, o gráfico da corrente resultante do processo redox em função do potencial, está relacionado com a identidade química das espécies redox (posição da onda de corrente no eixo de potencial) e com sua concentração (quantidade de corrente a um dado potencial).

Em princípio, a voltametria fornece tanto ensaios quantitativos como qualitativos para espécies eletroativas<sup>15,16</sup>.

Para completar o circuito entre o fluxo de corrente, é necessário um segundo eletrodo referente ao qual o potencial é aplicado, ou seja, um eletrodo de referência, de potencial fixo; normalmente, os mais utilizados são os de Ag/AgCl e o eletrodo de calomelano saturado. Entretanto, três eletrodos são geralmente usados: o eletrodo de trabalho, no qual a reação redox de interesse está localizada num potencial aplicado, medido relativamente a um eletrodo de referência através do qual não flui corrente, com o circuito sendo completado por um eletrodo auxiliar (ou contra), normalmente um fio de platina.

Os três eletrodos são conectados através de um potenciostato, que assegura que o potencial desejado seja aplicado entre os eletrodos de trabalho e referência, e que o eletrodo auxiliar se mantenha a um potencial suficiente para conduzir a reação de oxidação ou redução apropriada, balanceando a corrente produzida no eletrodo de trabalho. Para correntes muito pequenas, da ordem de picoamperes, produzidas por ultramicroeletrodos de diâmetro menor que  $1 \mu\text{m}$ , a voltametria pode ser realizada com sistemas de dois eletrodos sem discrepância significativa do potencial de referência.

A Figura 1 representa um voltamograma cíclico genérico para uma espécie eletroativa **Ox** em solução a ser reduzida a **Red** com um potencial característico  $E_0'$ . Observamos que no potencial inicial  $E_1$  não há fluxo de corrente, ou seja, num potencial distante de  $E_0'$ , (A). À medida que a varredura caminha na direção negativa, aproximando-se de  $E_0'$ , a corrente catódica ( $I_p^c$ ) começa a aumentar (B) e continua aumentando (C) até atingir um máximo (D), depois vai decaindo (E) até atingir o limite de intervalo de potencial pré-determinado (F). A partir daí a varredura é invertida e a corrente anódica ( $I_p^a$ ) passa a ser registrada devido à re-oxidação do material<sup>2</sup>.

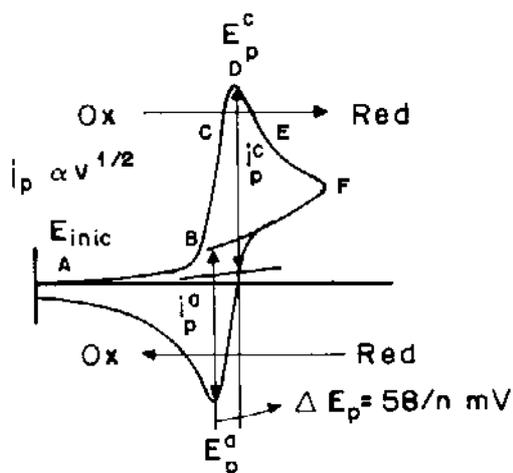


Figura 1 : Voltamograma cíclico para uma espécie eletroativa em solução.

Num voltamograma cíclico, os parâmetros medidos são os valores de potencial de pico ( $E_p^c$  e  $E_p^a$ ), de corrente ( $I_p^c$  e  $I_p^a$ ), e a diferença nos valores de potenciais de pico ( $\Delta E_p$ ). Para um sistema quimicamente reversível, isto é, onde Ox e Red são estáveis, a razão  $I_p^a/I_p^c$  será igual a um para qualquer valor de velocidade de varredura escolhida. Para um sistema

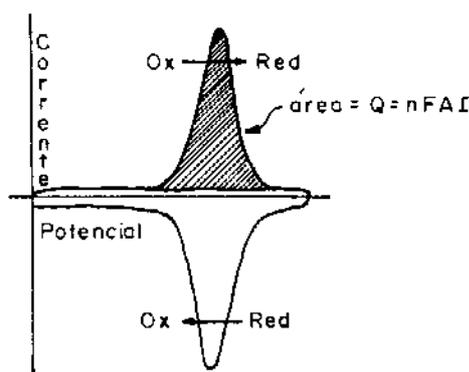
química e eletroquimicamente reversível, isto é, aquele que está em equilíbrio nemstiano, a diferença entre os valores de potencial de pico ( $\Delta E_p$ ) será  $59/n$  mV (a 25°C). O valor médio do potencial de pico é tomado como o potencial formal ( $E^0$ ) para o par redox.

A corrente de pico (em Ampéres) para espécies eletroativas em solução é dada pela equação:

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

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

No caso de um material eletroativo depositado em monocamadas na superfície do eletrodo, a análise do voltamograma é análoga à do anterior (Figura 2), porém neste caso não haverá difusão da espécie eletroativa para o eletrodo.



**Figura 2:** Voltamograma cíclico de um material eletroativo imobilizado.

A razão das correntes  $I_p^a/I_p^c$  será igual um, o valor de  $\Delta E_p$  será zero e a corrente de pico será dada por:

$$I_p = n^2 \cdot F^2 \cdot \Gamma \cdot \nu / 4 RT$$

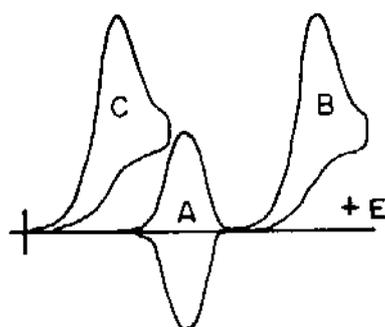
onde  $\Gamma$  ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) é a quantidade de centros redox presentes na superfície do eletrodo, que pode ser obtida da expressão:

$$\Gamma = Q / nFA$$

sendo  $Q$  a carga obtida da área da curva voltamétrica. Neste caso,  $I_p.v^{-1}$  é constante e o transporte é chamado de difusão em camada finita, sendo o transporte de massa desprezível.

A Figura 3 representa o voltamograma cíclico para a oxidação de um substrato na base do eletrodo modificado.

O eletrodo modificado exibirá uma resposta reversível (A), enquanto que a oxidação direta do substrato ocorrerá num potencial mais positivo, removido do seu potencial reversível (B). No eletrodo modificado, a oxidação do substrato (C) ocorrerá num potencial mais baixo do que a redução direta e que ainda, pode ser deslocada do equilíbrio Ox/Red, dependendo da atividade catalítica.



**Figura 3:** Oxidação esquemática de um substrato num eletrodo modificado

## 2. Parte Experimental

### 2.1- Modificação da superfície através da adsorção de Sn(IV) em monocamadas.

Para diminuir a resistência elétrica da matriz de sílica, os grupos SiOH que não reagiram na etapa de organofuncionalização, foram cobertos com óxido de Sn(IV) conforme o seguinte procedimento <sup>17</sup> : a uma suspensão de 20 g de SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> em 100 mL de tetracloreto de carbono destilado, juntou-se 15 mL de tetrabrometo de estanho. A mistura foi mantida em refluxo por 2 horas com agitação mecânica e sob atmosfera de nitrogênio a uma temperatura de 353 K. Terminada a reação, o SnBr<sub>4</sub> em excesso foi

removido por decantação na presença de nitrogênio, e o sólido foi lavado várias vezes com tetracloreto de carbono.

O produto obtido foi transferido para um funil de placa porosa onde foi lavado com álcool etílico e hidrolisado com H<sub>2</sub>O bidestilada em grande excesso.

## 2.2. Análise elementar do Sn(IV) adsorvido:

A quantidade de Sn adsorvida na superfície da SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> foi determinada por fluorescência de raio-X. Inicialmente traçou-se uma curva analítica padrão com amostras de SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> impregnadas com quantidades conhecidas de óxido de Sn. Todas as amostras eram pulverizadas e peneiradas para serem analisadas posteriormente.

## 2.3- Isotermas de troca iônica dos ânions hexacianoferratos.

A quantidade de íons [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> substituídos pelos Cl<sup>-</sup> foi determinada através de uma isoterma de troca iônica que foi obtida agitando-se 0,2 g de SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> com solução de [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> entre 0,8x10<sup>-3</sup> e 0,7x10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup> por duas horas a 298 K. A quantidade de Fe na solução sobrenadante foi determinada por espectrometria de absorção atômica.

A quantidade de íons [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> trocáveis, N<sub>f</sub>, foi calculada aplicando-se a equação:

$$N_f = (N_a - N_s) / m$$

onde N<sub>a</sub> é o número de moles inicial e N<sub>s</sub> é o número de moles de [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> em equilíbrio com a fase sólida e m é a massa do sólido.

Em outro experimento 0,2 g de SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> foi agitada em 50 mL de uma solução 1x10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> de [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> na presença do eletrólito KCl em concentrações variáveis (entre 0,1 e 1,0 mol.L<sup>-1</sup>).

Os coeficientes de distribuição (D) para Ferrocianeto e Ferricianeto na presença de concentrações variáveis de KCl foram calculados aplicando-se a equação:

$$D = N_f / C$$

onde C é a concentração de equilíbrio do  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  na fase de solução em equilíbrio com a fase sólida.

#### **2.4- Espectros eletrônicos do material imobilizado.**

Os espectros de UV-visível foram obtidos em suspensão da amostra com tetracloreto de carbono, usando-se cubeta de quartzo de 1mm de caminho óptico, pelo método de transmissão. As medidas foram efetuadas num espectrofotômetro CARY 2300, utilizando-se  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  como referência, e registradas na região entre 300 e 600 nm.

#### **2.5-Espectros de infravermelho da $\text{SiPy}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ .**

Os espectros de FT-IR da  $\text{SiPy}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  foram registrados na região de estiramento da ligação CN ( $\nu_{\text{CN}}$ ). Aproximadamente 10 mg de material foram trituradas, prensadas em forma de disco de aproximadamente  $1 \text{ cm}^2$  e levadas para o espectrofotômetro (Perkin Elmer FTIR - 1600) <sup>18</sup>.

#### **2.6-Estudos de voltametria cíclica.**

Os experimentos de voltametria cíclica do material modificado foram efetuados através de um eletrodo de pasta de carbono contendo aproximadamente 70 mg de grafite previamente tratado, 30 mg do material e uma gota de óleo de parafina (nujol) para dar consistência de pasta. Esta quantidade era colocada na extremidade de um tubo de vidro de aproximadamente 0,5 cm de diâmetro e o contato elétrico era estabelecido através de um fio de cobre.

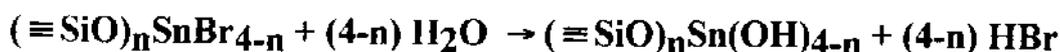
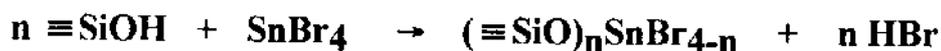
Todas as medidas foram efetuadas numa cela de três eletrodos, utilizando-se 25 mL de eletrólito suporte, um contra eletrodo de Pt e um eletrodo de calomelano saturado como referência. Os voltamogramas foram obtidos num Polarographic Analyzer / Stripping Voltmeter Mod 264 da EG & PAR com um registrador XY Mod RE 089.

### 3. Resultados e Discussões.

#### 3.1- Adsorção de Sn(IV) em monocamadas.

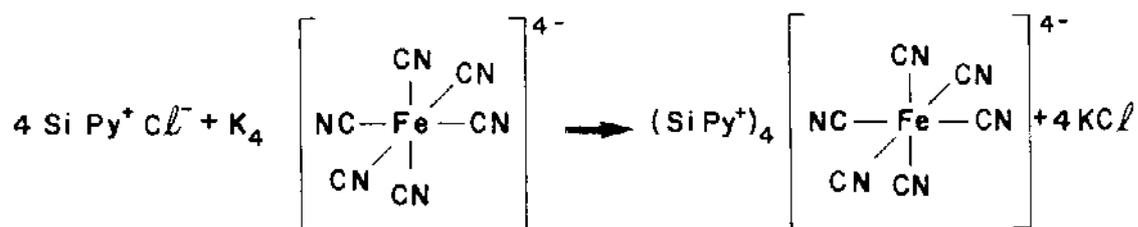
A quantidade de óxido de Sn(IV) hidratado na cobertura foi determinada por fluorescência de raio-X e o resultado obtido foi  $0,07 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$ .

A cobertura da superfície pode ser representada pela seguinte reação:



#### 3.2- Imobilização dos ânions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ na superfície da $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ .

As espécies eletroativas aniônicas  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  foram imobilizadas nas superfícies da  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  e na superfície contendo Sn através de uma reação de troca iônica:



### 3.3- Isotermas de troca iônica.

A isoterma de troca dos ions  $\text{Cl}^-$  pelos ions  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  é mostrada na Figura 4. Como podemos observar, na condição de saturação, obteve-se um valor de  $N_f = 0,090 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$  para o ferrocianeto e  $N_f = 0,15 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$  para o ferricianeto. Considerando-se que a capacidade de troca de  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  é  $0,36 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$ , as seguintes razões molares foram encontradas:

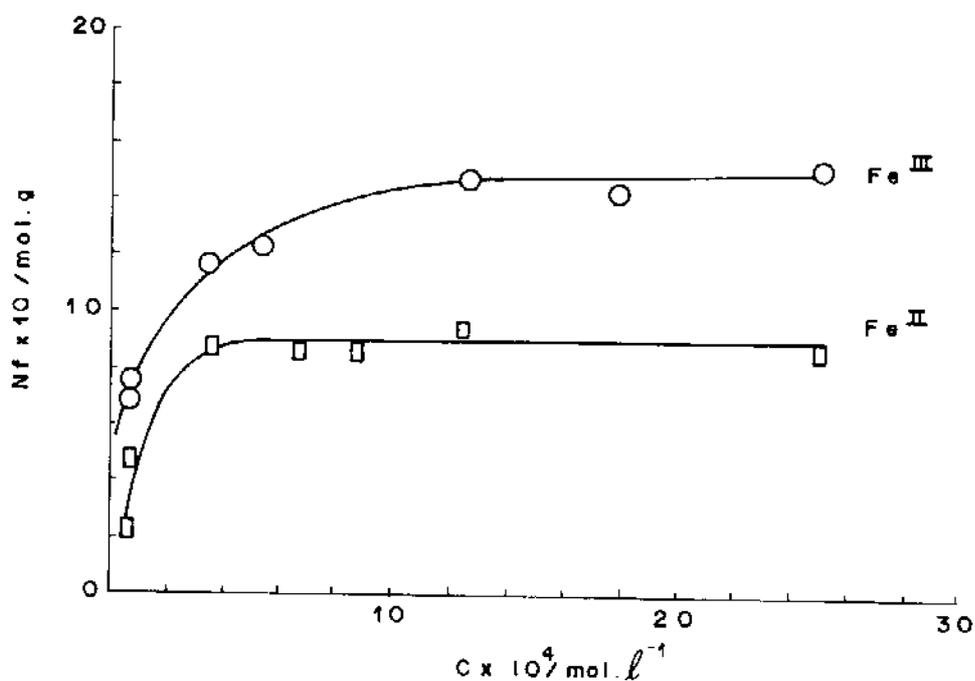
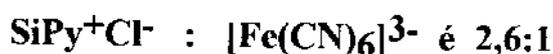
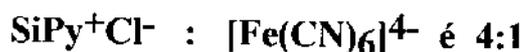


Figura 4 :Isotermas de troca do  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  em  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  em solução aquosa a 298K (○)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  ; (□)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

A isoterma de troca iônica do  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  em  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  na presença de concentrações variáveis do eletrólito suporte  $\text{KCl } 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  é mostrada na Figura 5.

As curvas A para ferrocianeto e B para ferricianeto mostram que a afinidade da  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  por ambos os ions é muito alta e que o lixiviamento do

complexo aniônico da superfície pelo eletrólito em concentrações elevadas ( $> 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ) não foi significativo.

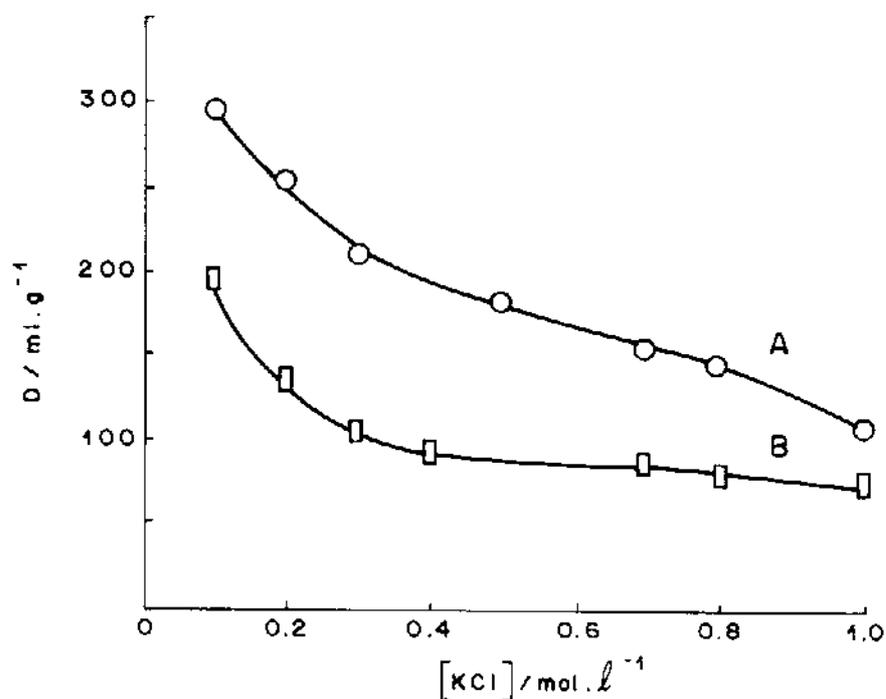


Figura 5: Coeficiente de distribuição do  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  como função da concentração de KCl. (curvaA)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ; (curvaB)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

### 3.4- Espectro eletrônico do material imobilizado.

O espectro do sistema  $\text{SiPy}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  mostrado na figura 6 , revelou uma banda de transferência de carga M-L em  $420 \text{ nm}$  para  $\text{SiPy}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , porém o sistema  $\text{SiPy}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  apresentou uma banda desdobrada nesta mesma região, o que está de acordo com os dados da literatura<sup>19</sup> em  $422 \text{ nm}$  para complexos de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

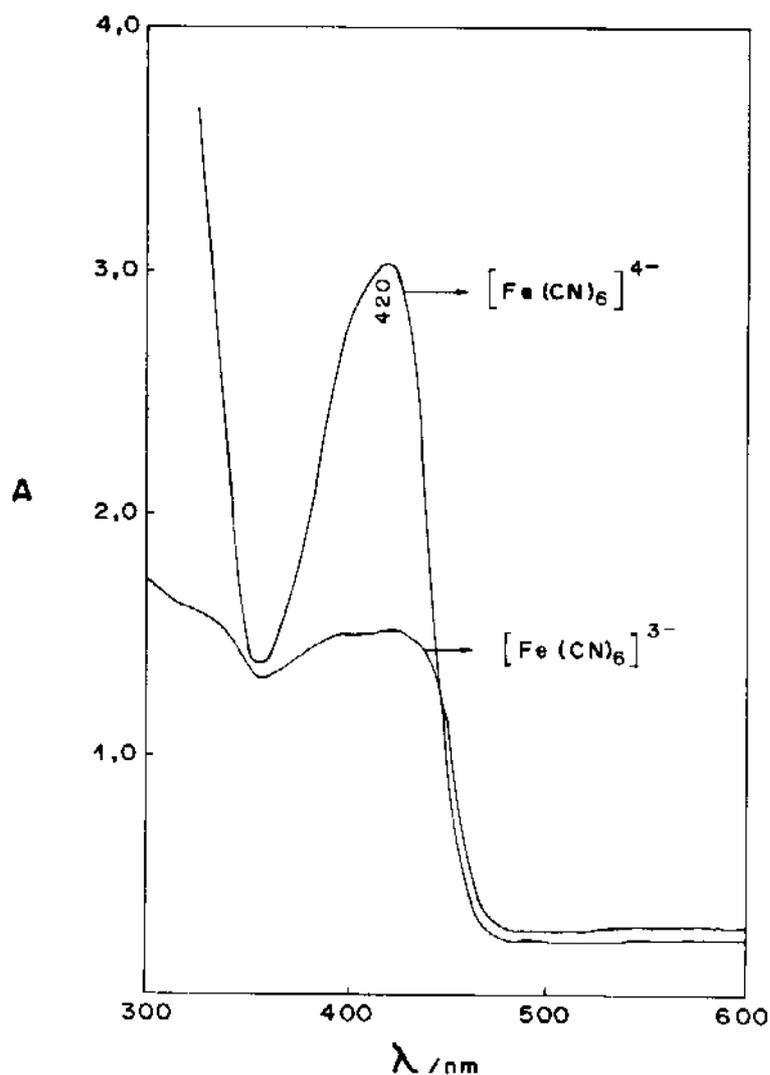
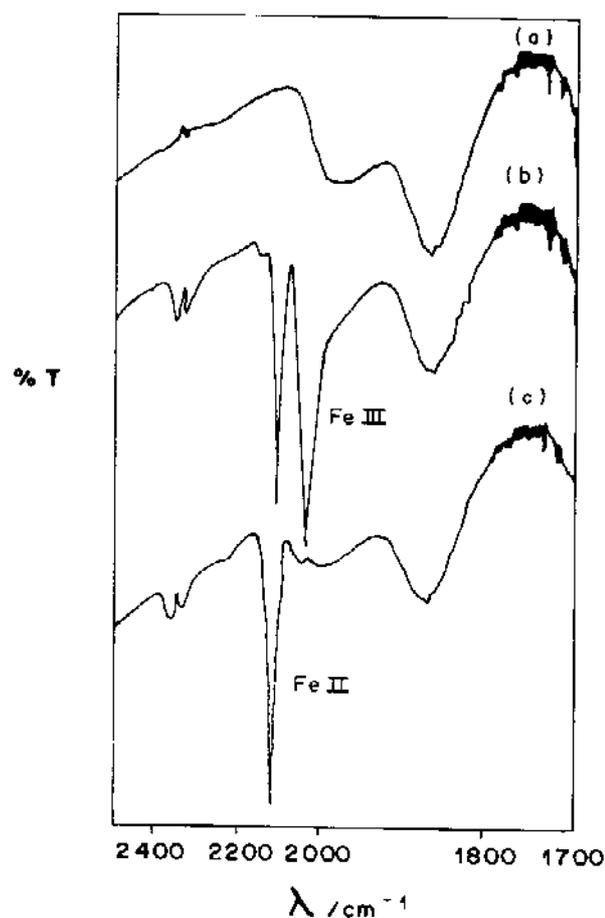


Figura 6. Espectro de UV-visível da  $\text{SiPy}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ .

### 3.5. Espectros de Infravermelho da $\text{SiPy}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ .

Os espectros de FT-IR da  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  e da  $\text{SiPy}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  estão mostrados na Figura 7. As bandas de absorção observadas para os sistemas  $\text{SiPy}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  em  $2037 \text{ cm}^{-1}$  e  $2110 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 7-b) e em  $2110 \text{ cm}^{-1}$  para  $\text{SiPy}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  (Figura 7-c) confirmam a presença do  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  adsorvido na superfície quando comparados com o espectro do material não modificado (Figura 7-a).

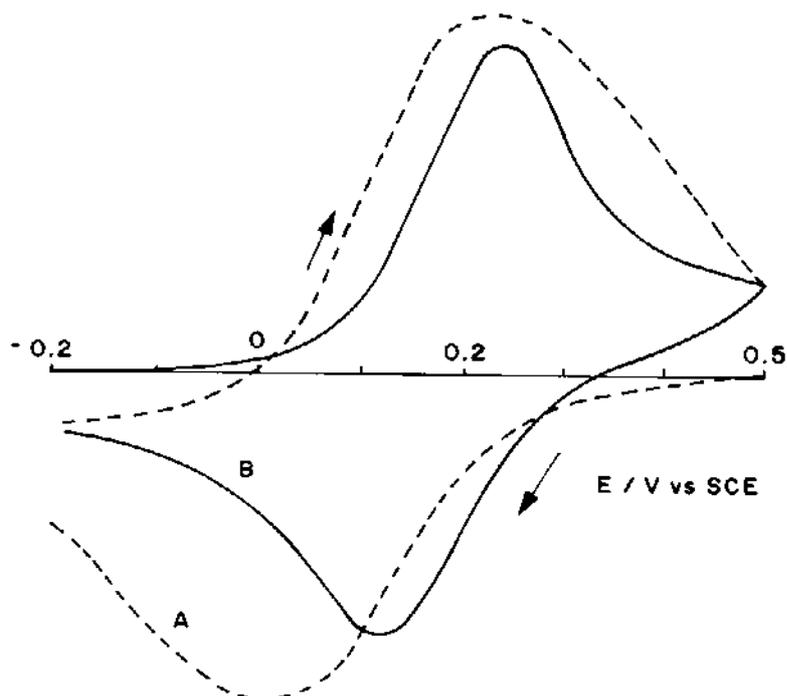


**Figura 7:** Espectro de FT-IR da sílica funcionalizada (a), da  $\text{SiPy}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (b) e  $\text{SiPy}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  (c)

### 3.6- Estudo de voltametria cíclica.

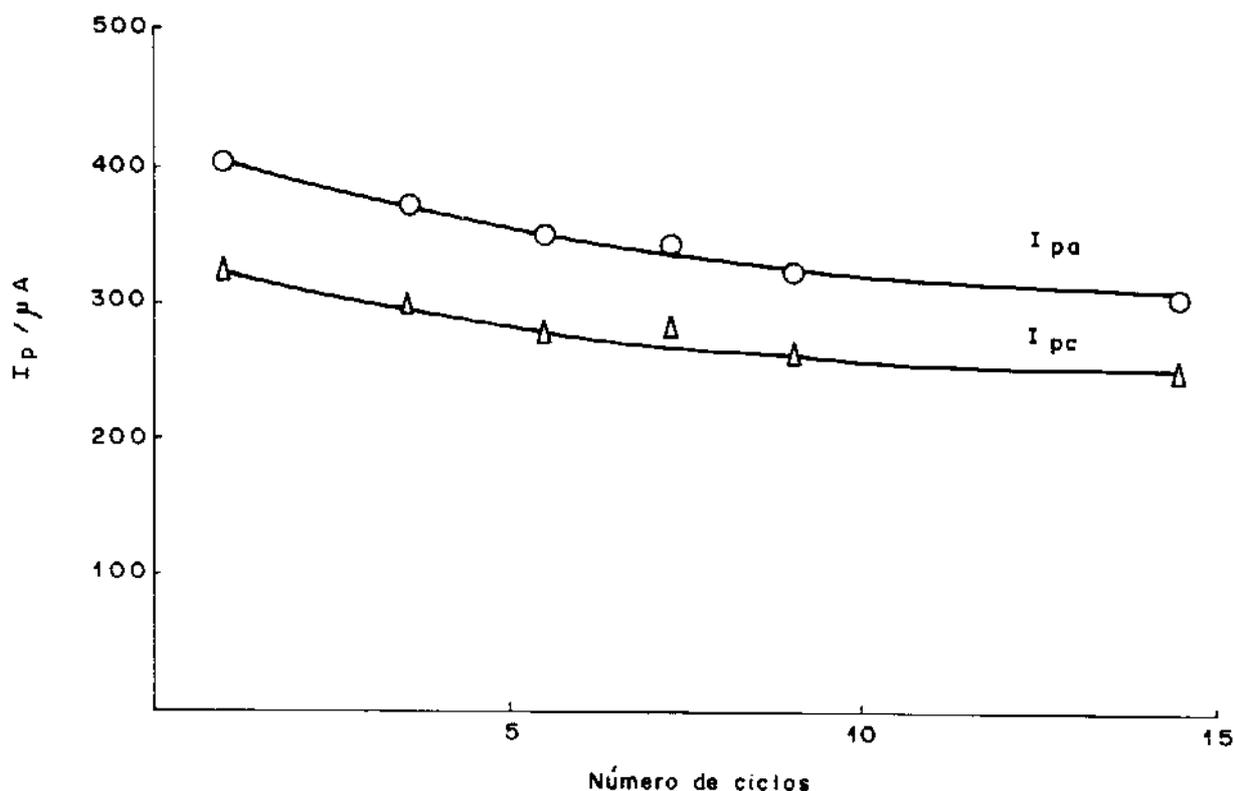
#### 3.6.1- Características do material.

O efeito do decréscimo da resistência interna da matriz pode ser observado na forma da curva corrente vs potencial comparando-se as Figuras 8A (linha pontilhada com  $\text{SiPy}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ) e 8B (linha cheia, com Sn). Pode-se notar pela diferença nos valores dos potenciais de pico ( $\Delta E = E_{p^a} - E_{p^c}$ ), onde  $E_{p^a}$  e  $E_{p^c}$  são respectivamente os potenciais de pico anódico e catódico, que  $\Delta E$  é menor para  $\text{SiPy}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  na superfície contendo Sn do que na  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ , isto é, **80 e 200 mV** respectivamente.



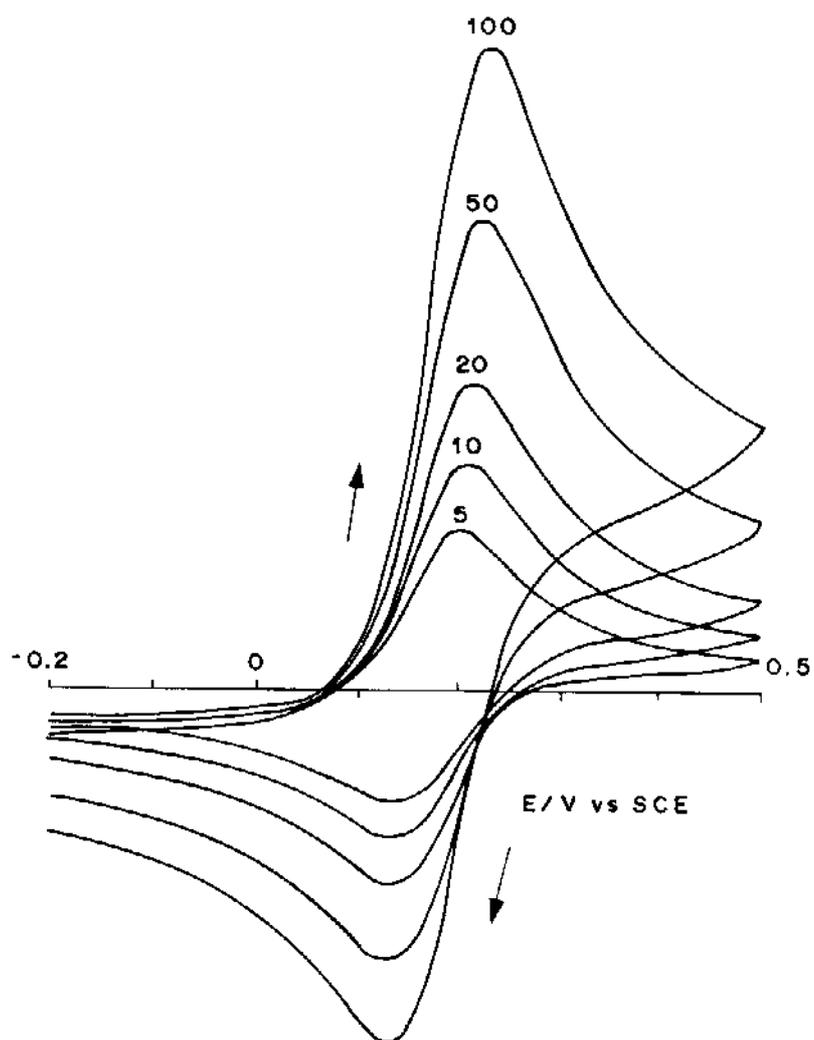
**Figura 8:** Voltamogramas cíclicos de : (A)  $\text{SiPy}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  e  
(B)  $\text{SiPy}^-[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  em  $\text{SnO}_2$ .

A espécie eletroativa foi estável sob varredura de potencial entre -0,30 e 0,50 V em  $\text{KCl } 0,7 \text{ mol.l}^{-1}$  como eletrólito suporte. As medidas de  $I_p^a$  e  $I_p^c$  foram feitas em função do tempo (Figura 9). Após 14 ciclos há um decréscimo nas correntes de pico, atribuídas a um lixiviamento das espécies por um processo de troca iônica<sup>19</sup>.



**Figura 9:** Correntes de pico vs número de ciclos redox para  $SiPy^+[Fe(CN)_6]^{4-}$ .

A variação da velocidade de varredura em  $NaCl\ 1,0\ mol.l^{-1}$  é mostrada na Figura 10 e os parâmetros são listados na tabela I. O valor do potencial de superfície  $E^0 = 172 \pm 5\ mV$  é o mesmo para íons ferrocianetos adsorvidos em outras superfícies como  $TiO_2/SiO_2$  ( $175\ mV$ <sup>20</sup>) e um pouco menor do que o do  $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$  em  $SnO_2/SiO_2$  ( $220\ mV$ <sup>17,21</sup>). A diferença nos potenciais de pico teve um ligeiro aumento quando a velocidade de varredura de potencial aumentou de 5 para  $100\ mV.s^{-1}$ . Considerando-se que a transferência eletrônica do par  $Fe^{II} / Fe^{III}$  é rápida e observando-se que o deslocamento de potencial de pico (anódico/catódico) é pequeno com o aumento da velocidade de varredura, isto indica que a matriz (eletrodo) tem pequena resistência.



**Figura 10:** Voltamogramas cíclicos para  $\text{SiPy}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  a várias velocidades de varredura: 5, 10, 20, 50 e 100  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

**Tabela I:** Parâmetros de voltametria cíclica obtidos para  $\text{Si}(\text{Py}^+)_{3/4}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  em  $\text{NaCl}$  0,7  $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  a 298K.

V $\text{mVs}^{-1}$	$I_p^a$ mA	$I_p^c$ mA	$E_p^a$ mV	$E_p^c$ mV	$E_0'$ mV
5	34	22	200	135	167
10	48	31	208	135	171
20	67	42	210	135	172
50	103	67	215	130	172
100	139	65	215	130	177

### 3.6.2- Efeito do eletrólito suporte

#### a) Concentração.

Obteve-se uma relação linear quando a concentração do eletrólito (NaCl) foi variada entre 0,1 e 1,0 mol.l<sup>-1</sup> com os valores de E<sup>o'</sup> plotados contra log [NaCl] (Figura 11). A inclinação da reta foi 47 mV, menor do que 59 mV por década de concentração de NaCl, esperado para um comportamento nernstiano.

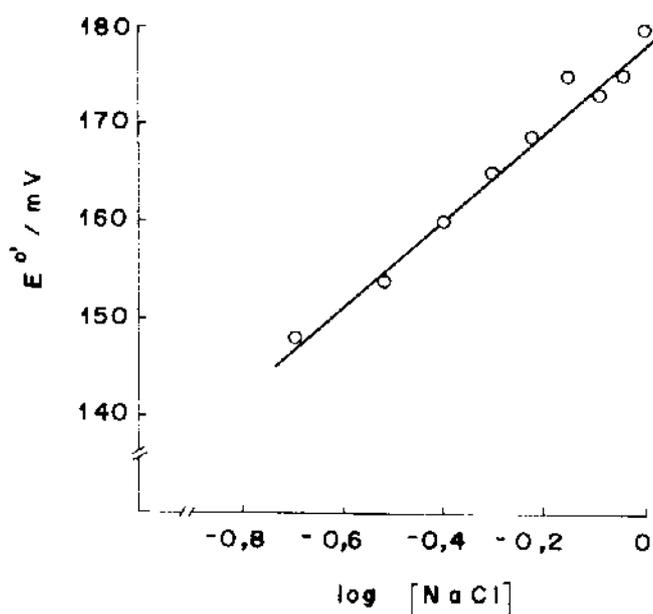
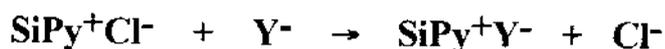


Figura 11: Potencial médio do par Fe<sup>++</sup>/Fe<sup>+++</sup> na superfície contra a concentração de NaCl (mol.l<sup>-1</sup>) para SiPy<sup>+</sup>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>.

#### b) Tipo.

A influência do ânion do eletrólito suporte no potencial de superfície também foi verificada.

Considerando-se a reação de troca:

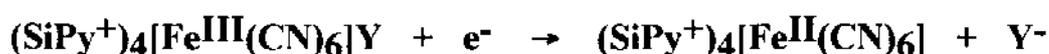


a constante de seletividade, K, pode ser definida pela equação:

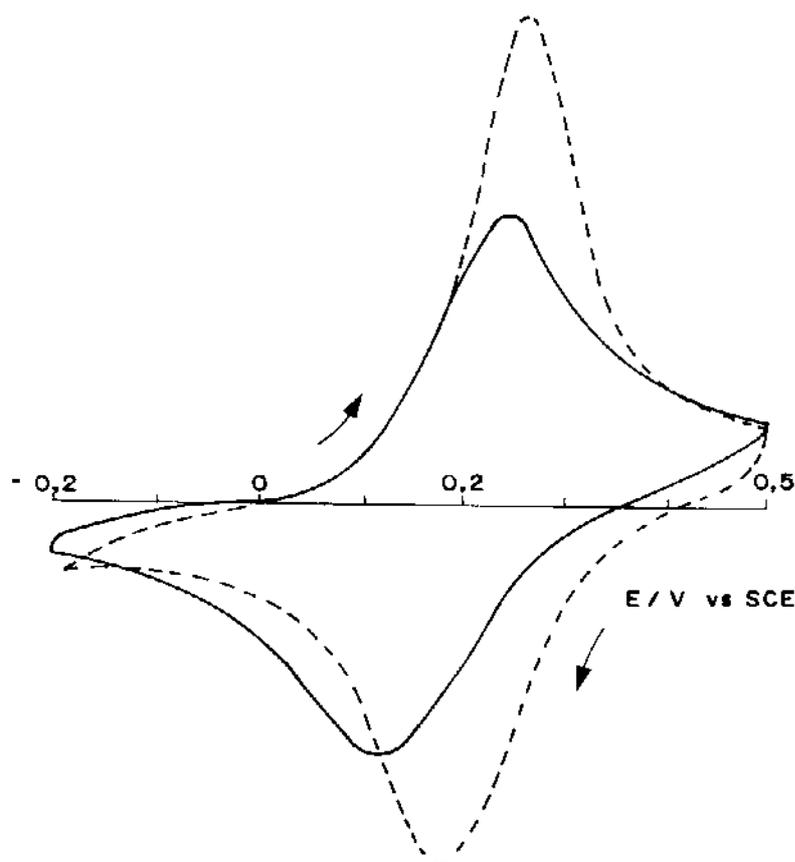
$$K = a_{\text{Y}} a_{\text{Cl}} / a_{\text{Cl}} a_{\text{Y}}$$

onde  $a_{\text{Y}}$  e  $a_{\text{Cl}}$  são as atividades de Y<sup>-</sup> e Cl<sup>-</sup> na fase sólida, e  $a_{\text{Cl}}$  e  $a_{\text{Y}}$  são as atividades de Cl<sup>-</sup> e Y<sup>-</sup> na fase de solução. Esta constante foi determinada

para uma série de ânions e foram pequenas para a maioria dos ânions estudados<sup>21,22</sup>, porém foi particularmente grande para o ânion perclorato. Então, estudou-se a influência deste ânion como eletrólito suporte no processo redox. Os voltamogramas em NaCl 1,0 mol.l<sup>-1</sup> ( $E^0_s = 170$  mV) e em NaClO<sub>4</sub> ( $E^0_s = 220$  mV) são comparados na Figura 12 e observa-se que a posição dos picos anódicos é aproximadamente a mesma, 230 mV, enquanto que os picos catódicos são observados em 123 e 190 mV para NaCl e NaClO<sub>4</sub> respectivamente. Tal influência pode ser explicada considerando-se a reação:



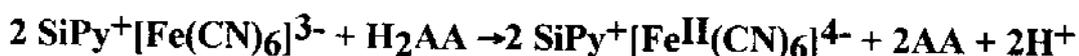
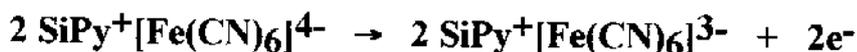
Se a afinidade de Y<sup>-</sup> pela fase sólida é alta (>K), é esperado que para este ânion a redução ocorra em potenciais mais positivos em comparação com o ânion de menor afinidade.



**Figura 12:** Voltamogramas cíclicos para SiPy<sup>+</sup>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> obtido em: 1,0 mol.l<sup>-1</sup> de NaCl (linha cheia) e 1,0 mol.l<sup>-1</sup> de NaClO<sub>4</sub> (linha pontilhada). Velocidades de varredura para ambos os eletrólitos: 10 mV.s<sup>-1</sup>.

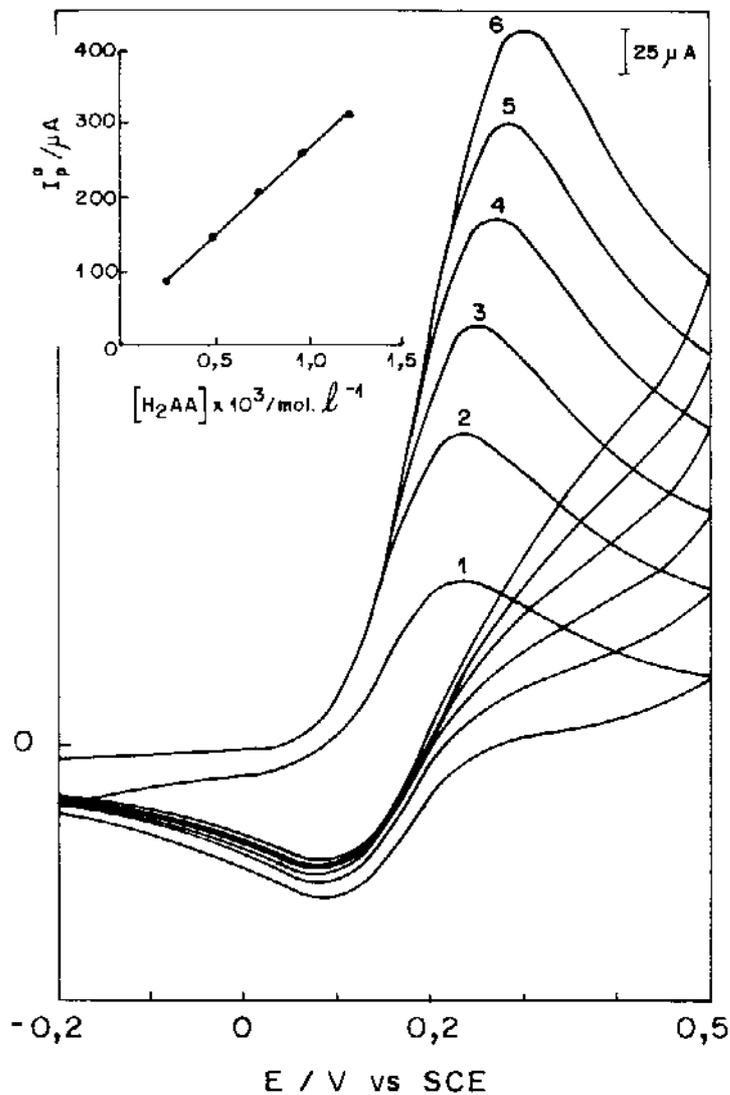
### 3.6.3- Propriedades mediadoras de elétrons.

O íon ferrocianeto, eletrostaticamente ligado a filmes finos de polímeros orgânicos presos no eletrodo, tem sido usado na oxidação electrocatalítica de ácido ascórbico<sup>22-25</sup>. As reações que ocorrem na interface do eletrodo podem ser representadas pelas equações:



onde AA é o ácido dehidroascórbico.

A primeira reação é o processo catalítico de troca de elétrons pelo qual muitos dos  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  imobilizados são oxidados pela superfície do eletrodo, e a segunda é a oxidação electrocatalítica de ácido ascórbico na fase da solução pelo  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  eletrogerado no filme. Este estudo foi efetuado no eletrodo de  $\text{SiPy}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  com o propósito de avaliar sua afinidade em mediar a oxidação electrocatalítica de ácido ascórbico. A Figura 13 mostra as ondas ciclovoltamétricas para  $\text{SiPy}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  na ausência de ácido ascórbico e as obtidas pela adição sucessiva de quantidades conhecidas de  $\text{H}_2\text{AA}$ . A magnitude de  $I_{p^a}$  subtraída da corrente de pico anódica na ausência de  $\text{H}_2\text{AA}$  é plotada contra a concentração de ácido ascórbico (figura inserida). O coeficiente de correlação da linha reta é 0,99.



**Figura 13:** Voltamograma cíclico para  $\text{SiPy}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  na presença de ácido ascórbico. (1) ausência de  $\text{H}_2\text{AA}$ ; (2 a 5) adições sucessivas de  $\text{H}_2\text{AA}$ . Concentração do eletrólito suporte  $\text{NaCl} = 0,7 \text{ mol.l}^{-1}$ ; velocidade de varredura =  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ . Figura inserida:  $I_p^a$  vs concentração de ácido ascórbico.

#### 4. Referências Bibliográficas.

1. Abruña, H.D. , *Coord. Chem. Rev.*, 86 (1988) 135.
2. A. Merz, "Topics in Current Chemistry", E. Steckhan, Ed., Springer - Verlag, Berlin Heidelberg. Vol. 152 (1990) p. 49.
3. R.L. Mc Creery, "Electroanalytical Chemistry", A.J. Bard, Ed.; Marcel Dekker. Vol. 17. New York (1991) p. 221.
4. R.W. Murray, "Electroanalytical Chemistry", A.J. Bard, Ed.; Marcel Dekker. Vol. 13. New York (1984) p. 191.
5. N. Oyama, F.C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 739.
6. K. Itaya, I. Uchida, V.D. Neff, *Acc. Chem. Res.*, 19 (1986) 162.
7. K. Itaya, T. Ataka, S. Toshima, T. Shinohara, *J. Phys. Chem.*, 86 (1982) 2415.
8. V.D. Neff, *J. Electrochem. Soc.*, 125 (1978) 886.
9. A.B. Bocarsly, S. Sinha, *J. Electroanal. Chem.*, 137 (1982) 157.
10. D. Engel, E.W. Grabner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 89 (1985) 982.
11. G. Inzett, *Acta Chim. Hung.* 122 (1986) 187.
12. P.K. Ghosh, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5691.
13. C.G. Murray, R.J. Nowak, D.R. Rolison, *J. Electroanal. Chem.*, 164 (1984) 205.
14. Southampton Electrochemistry Group "Instrumental Methods in Electrochemistry". Wiley. 1985.
15. A.J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods". Cap. 6, Wiley. New York. 1980.
16. J. Heinze, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 831.
17. G.A.P. Zaldivar, Y. Gushikem, *J. Electroanal. Chem.* 337 (1992) 165.

18. Y. Gushikem, J.C. Moreira, *J. Colloid Interface Sci.* 107 (1985) 70.
19. E.I.S. Andreotti, Y. Gushikem, L.T. Kubota, *J. Braz. Chem. Soc.* 3 (1992) 21.
20. L.T. Kubota, Y. Gushikem, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 2477.
21. P. Tundo, P. Venturello, E. Angeletti, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6551.
22. Y. Gushikem, W.C. Moreira, *Colloids Surf.* 25 (1987) 155.
23. P.W. Geno, K. Ravichandran, R. P. Baldwin, *J. Electroanal. Chem.* 183 (1985)155.
24. H. Mao, P.G. Pickup, *J. Electroanal. Chem.*, 265 (1989) 127.
25. J. Park, B.R. Shaw, *Anal. Chem.*, 61 (1989) 848.

### Capítulo III- Estudo eletroquímico da ftalocianina de Co(II) tetrassulfonada adsorvida na superfície da $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$

#### 1- Introdução.

A descoberta das ftalocianinas se deu por volta de 1907 por Brawn e Tchemiac, através do aquecimento de uma solução alcoólica de o-cyanobenzamida, com o propósito de estudar algumas de suas propriedades<sup>1</sup>. Mais tarde, em 1927, Diesbach e von der Weid tentaram preparar o-xilenodicianeto através de uma mistura de ortodibromobenzeno e cianeto cuproso por aquecimento em piridina a 200 °C. Entretanto, eles obtiveram um composto azul contendo cobre, que foi posteriormente identificado como ftalocianina de Cobre(II)<sup>2</sup>.

Nos anos anteriores a 1930, Linstead e colaboradores sintetizaram muitas metaloftalocianinas e registraram que um ligante ftalocianina consiste de quatro unidades de isoindol e tem um sistema altamente conjugado. Em 1933, pela primeira vez, ele usou o termo "ftalocianina", que vem do grego naphtha (óleo de rocha) e cyanine (azul escuro)<sup>3</sup>.

Mais tarde, Robterson e colaboradores elucidaram as estruturas das ftalocianinas e ftalocianinas de Ni(II), Cu(II) e Pt(II) usando simplesmente análises de difração de raio-X do cristal (Figura 1)<sup>4</sup>.

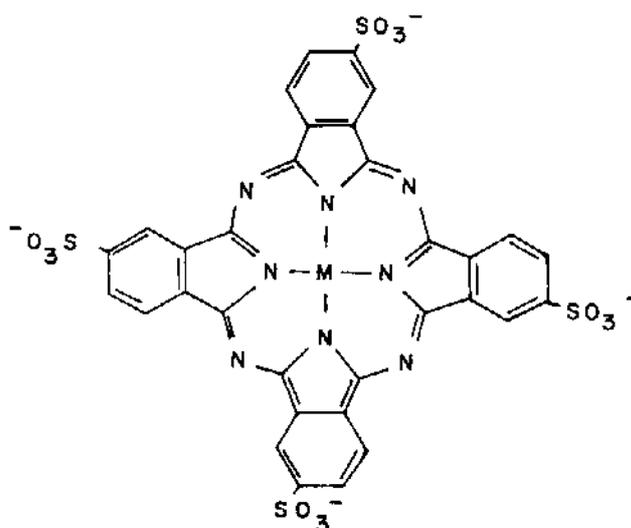


Figura 1 - Estrutura de uma metaloftalocianina tetrassulfonada.

Desde aquele tempo, têm-se desenvolvido muitos estudos em semicondutividade, fotocondutividade, reatividade fotoquímica, atividade fotossintética, luminescência e fluorescência, que são baseados no sistema altamente conjugado desses compostos<sup>5</sup>.

As metalofalocianinas mostram uma forte cor azul-verde e têm uma alta estabilidade química e térmica<sup>6</sup>; elas são extensivamente usadas como pigmentos e corantes, tendo portanto, grande importância industrial.

O grande número de trabalhos em propriedades e reatividade de complexos de ftalocianinas publicados nos últimos anos, também enfatizam o contínuo interesse de muitos pesquisadores, em especial, na bioinorgânica destes compostos. Isto porque as metalofalocianinas, apresentam a mesma estrutura geral que as metaloporfirinas de ocorrência natural. Sua similaridade estrutural com os grupos heme das hemoglobinas, sugere que as ftalocianinas de muitos metais de transição possam ser usadas como compostos modelo para produtos naturais, daí sua importância biológica<sup>7</sup>.

### 1.1- Espectro eletrônico das M-ftalocianinas

Embora as ftalocianinas de Co(II) simples sejam insolúveis na maioria dos solventes comuns, a presença de grupos sulfônicos ácidos ionizados lhes confere solubilidade em água e outros solventes.

O espectro eletrônico dos complexos ftalocianinas na região visível demonstra a existência de um equilíbrio monômero-dímero<sup>8</sup>. A associação é manifestada principalmente pela presença de novas bandas de absorção conforme aumenta a concentração do complexo em solução.

A função do íon metálico em determinar a instabilidade do dímero deve ser devido à competição entre moléculas de água e moléculas de ftalocianinas por outras, tais que as moléculas de água estão ligadas ao íon metálico central no sítio axial. Com base num simples modelo eletrostático, a separação entre os dois planos paralelos no complexo ativado é estimado ser de  $5 \text{ \AA}$ <sup>9</sup>.

As formas monoméricas e diméricas das ftalocianinas de Co(II) tetrassulfonadas, daqui em diante designada Co(II)TSPc, têm sido identificadas<sup>10</sup>, seus espectros registrados<sup>11</sup> e a constante de equilíbrio determinada<sup>12</sup>. Tal dimerização obviamente dificulta o estudo de reações envolvendo os ligantes axiais do monômero.

Este quelato de Co(II)TSPc é facilmente absorvido de soluções aquosas por resinas de troca iônica sephadex ou Amberlyst<sup>7</sup>.

A ocorrência de interações soluto-soluto em soluções aquosas contendo quelatos de metais de transição e ftalocianinas tetrassulfonadas é

um fenômeno já bem estabelecido<sup>13</sup>. Estas interações, que prevalecem em soluções aquosas, persistem quando o quelato é adsorvido de soluções aquosas em resinas. Então, o quelato existe na resina numa forma agregada mas pode estar disperso em uma distribuição de formas monoméricas e diméricas pelo tratamento do quelato na resina com soluções aquosas contendo quantidades significativas de solventes orgânicos polares, tais como dimetilformamida (DMF) ou dimetilsulfóxido (DMSO).

Um aumento da presença de DMF ou 1,4-dioxano faz com que a banda em 670 nm aumente de intensidade. Este efeito é interpretado como a formação de maiores quantidades das espécies monoméricas.

A diminuição de intensidade desta banda e a presença de uma banda alargada com um máximo em 620 nm devido ao quelato na resina, é atribuída ao surgimento de formas agregadas do complexo.

## **1.2- Metalofalocianinas como catalisadores em reações eletroquímicas.**

As metalofalocianinas e outros complexos macrocíclicos de metais de transição de estruturas similares são conhecidos há muito tempo como catalisadores homogêneos e heterogêneos para uma grande variedade de reações químicas<sup>14</sup>. Apesar de esforços consideráveis, entretanto, o mecanismo catalítico ainda não é bem conhecido.

No caso das oxidações, a reação é promovida pelo oxigênio molecular e mediada pela falocianina, que interage com a molécula a ser oxidada.

Se a metalofalocianina é presa adequadamente numa superfície condutora eletrônica, tal como um eletrodo, pode-se observar uma atividade catalítica para a reação eletroquímica.

A primeira reação estudada usando estes compostos foi a redução de oxigênio molecular. Jasinsky, em meados de 1960, registrou a atividade catalítica da falocianina de Cobalto para redução de O<sub>2</sub><sup>15</sup>. Esta descoberta levou a extensas pesquisas em muitos lugares no mundo em quelatos metálicos como possíveis eletrocatalisadores para a redução de O<sub>2</sub>, uma reação de importância tecnológica no desenvolvimento de células de combustíveis.

A grande importância das muitas investigações eletroquímicas nas metalofalocianinas tem sido obter materiais ativos que possam substituir Platina e outras substâncias caras como catalisadores do catodo de Oxigênio em células de combustível.

As metalofalocianinas constituem uma classe promissora de catalisadores e elas apresentam algumas vantagens sobre os metais e óxidos metálicos, não somente devido ao custo, mas também porque elas constituem modelos muito interessantes para estudos teóricos e experimentais, uma vez que sua ação catalítica pode ser descrita em termos de parâmetros mais definidos, tais como estrutura química, propriedades física e química, seus centros reativos podem ser identificados e sua atividade pode ser relacionada à sua atividade em algumas reações químicas que não envolvam superfície de eletrodo.

As metalofalocianinas tetrassulfonadas solúveis em água são irreversivelmente adsorvidas em superfície de grafite em soluções aquosas<sup>16</sup>.

Muitos dos trabalhos registrados na literatura têm sido direcionados, na sua maioria, às reações de redução de oxigênio, e uma menor quantidade de artigos relacionados à atividade catalítica destes quelatos metálicos em outras reações eletroquímicas. Entretanto, foi demonstrado que algumas ftalocianinas e complexos macrocíclicos semelhantes podem promover a eletro-oxidação de ácido fórmico<sup>17</sup>, CO<sup>18</sup>, SO<sub>2</sub><sup>16</sup>, ácido oxálico<sup>19</sup>, hidrogênio<sup>20</sup>, hidrazina<sup>17,22</sup>, mercapto-etanol<sup>23</sup>, cisteína<sup>24,25</sup>, hidroxilamina<sup>26</sup>, glicina, alanina e tirosina<sup>27</sup>, e a evolução de oxigênio<sup>28-30</sup>.

As metalofalocianinas também são promissoras para promover reações fotocatalíticas. Elas podem atuar como sensitizadores espectrais depositados em eletrodos semicondutores<sup>31</sup>, uma vez que sua aplicabilidade não somente envolve células combustíveis mas também dispositivos de conversão de energia solar. A variação da cor das ftalocianinas devida ao estado de oxidação do ligante macrocíclico já é conhecida há algum tempo e tem proporcionado novas investigações sobre suas aplicações em dispositivos eletrocromáticos<sup>32</sup>.

Os potenciais redox dependem de fatores tais como a natureza do complexo e seu sítio de troca, o íon metálico central, o ligante axial, par iônico, solvente e polimerização<sup>33-35</sup>.

Devido à pequena solubilidade destes complexos em água (a menos que grupos polares sejam introduzidos), alguns solventes orgânicos, tais como dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO) e dimetilacetamida (DMA) são usados frequentemente.

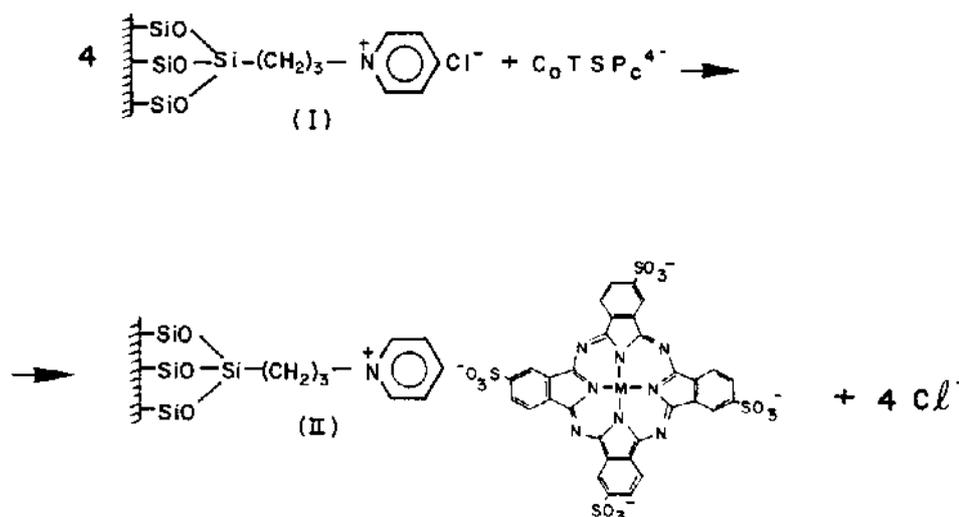
Vários estudos eletroquímicos foram também efetuados com os complexos adsorvidos ou presos a uma superfície de eletrodo. Devido à interação entre as moléculas adsorvidas e a superfície do eletrodo, os potenciais redox diferem daqueles em solução homogênea. Ainda mais, em eletrodo tal como grafite, com seus grupos funcionais atuando como o ligante axial do macrocíclico, pode exercer uma influência adicional no potencial redox<sup>36-38</sup>.

## 2- Parte Experimental.

### 2.1- Adsorção de CoTSPc na superfície da SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>

A CoTSPc foi adsorvida na superfície da sílica funcionalizada com o íon piridínio, SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, conforme o seguinte procedimento:

Aproximadamente 5 mg de CoTSPc foram dissolvidos em 50 mL de H<sub>2</sub>O bidestilada. A esta solução juntou-se 250 mg da SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> e a mistura foi agitada manualmente a temperatura ambiente. Após a troca dos íons Cl<sup>-</sup> pelos CoTSPc<sup>4-</sup>, a superfície da sílica inicialmente branca tornou-se azul. A suspensão foi filtrada, lavada com água bidestilada e seca a vácuo. O processo de troca dos íons cloretos pode ser descrito pela equação:



### 2.2- Determinação da quantidade de Co(II) presente na superfície da (SiPy<sup>+</sup>)<sub>4</sub>CoTSPc.

A amostra de (SiPy<sup>+</sup>)<sub>4</sub>CoTSPc foi digerida com HNO<sub>3</sub> concentrado (20 mL) e evaporada até um volume bem reduzido (2 mL). Depois foi filtrada em papel e diluída com HNO<sub>3</sub> 0,1 M. A quantidade de Co(II) presente na superfície foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica .

A quantidade de Co adsorvida ( $0,017 \text{ mmol.g}^{-1}$ ) foi menor do que os íons  $\text{Cl}^-$  disponíveis para a troca iônica. Neste caso a densidade média de CoTSPc adsorvida é  $0,53 \times 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$ .

### 2.3- Preparação do eletrodo de Carbono .

O eletrodo de pasta de carbono modificado com CoTSPc foi preparado de forma semelhante ao citado no Capítulo (II) .

A eletroxidação catalítica dos substratos foi estudada adicionando-se quantidades sucessivas do reagente ( $10^{-4} \text{ M}$ ) à cela voltamétrica contendo 25 ml do eletrólito suporte KCl 1,0 M pH 6, sob atmosfera de nitrogênio. Os voltamogramas cíclicos e os voltamogramas de pulso diferencial eram então registrados e os potenciais medidos, tendo um eletrodo de calomelano saturado como referência e um contra eletrodo de Pt.

Os estudos de cronoamperometria foram feitos usando o eletrodo de pasta de carbono no potencial de oxidação fixo desejado para cada substrato estudado. A curva analítica, corrente vs concentração, foi obtida adicionando-se alíquotas do reagente ( $10^{-4} \text{ M}$ ) à cela eletroquímica contendo 25 ml de KCl 1,0 M e pH 6, sob atmosfera de nitrogênio.

Um potenciostato/galvanostato da PAR 273 A (EG&G) foi usado para as medidas eletroquímicas.

### 2.4- Espectro eletrônico da CoTSPc adsorvida na $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ .

O espectro de ultravioleta do quelato CoTSPc adsorvido na superfície da  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  foi obtido em suspensão da amostra com  $\text{CCl}_4$  numa cubeta de quartzo de 1,0 mm de espessura. Este artifício é possível pois o  $\text{CCl}_4$  tem o mesmo índice de refração da sílica <sup>39</sup>.

### 3. Resultados e Discussões.

#### 3.1- Espectro eletrônico da $(\text{SiPy}^+)_4\text{CoTSPc}$ .

O espectro eletrônico da  $(\text{SiPy}^+)_4\text{CoTSPc}$  é mostrado na Figura 2. Duas bandas, uma intensa em 670 nm e outra, um ombro em 610 nm, são observadas.

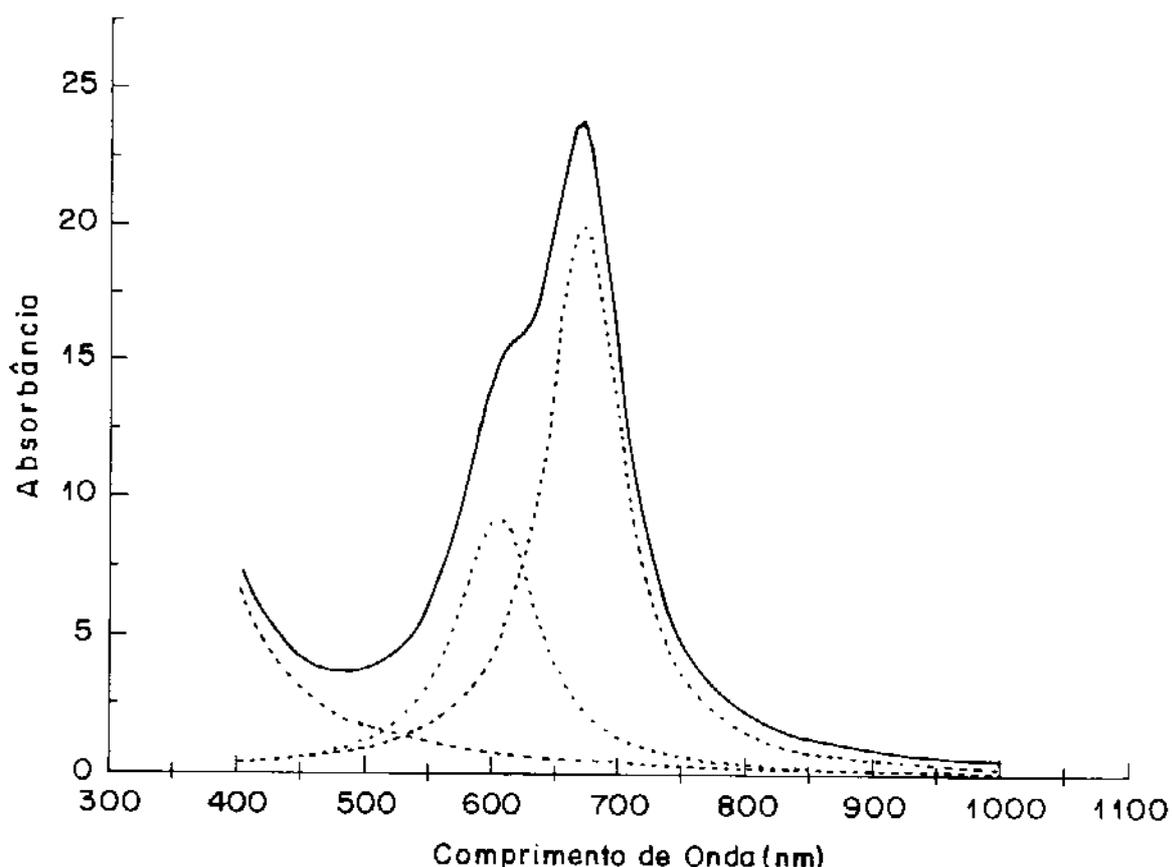


Figura 2: Espectro de UV da  $(\text{SiPy}^+)_4\text{CoTSPc}$

Muitos trabalhos têm registrado que  $\text{CoTSPc}$ , em soluções aquosas coexiste em equilíbrio entre formas monoméricas e diméricas, e a quantidade de cada espécie depende da concentração na solução, isto é, em soluções concentradas há uma predominância da forma dimérica<sup>7,10</sup>. No presente caso, o espectro das espécies adsorvidas mostra a predominância das espécies monoméricas, embora a concentração superficial do complexo seja muito

maior do que aquela observada na fase de solução da CoTSPc (aproximadamente  $10^{-7}$  M) na qual a predominância da espécie monomérica é observada. A banda em 670 nm é associada à forma monomérica, e o ombro em 610 nm, à forma dimérica. As intensidades relativas das bandas (ver as bandas Gaussianas resolvidas) são indicativas de que a concentração superficial das formas diméricas é pequena considerando que a absorvidade molar de ambas, espécies monoméricas e diméricas, é aproximadamente a mesma<sup>11</sup>.

A predominância da forma monomérica na superfície da SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> é devida, provavelmente, à repulsão de cargas entre os grupos SO<sub>3</sub><sup>-</sup> da (SiPy<sup>+</sup>)<sub>4</sub>CoTSPc.

### **3.2. Estudo electrocatalítico da CoTSPc adsorvida na superfície da SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>.**

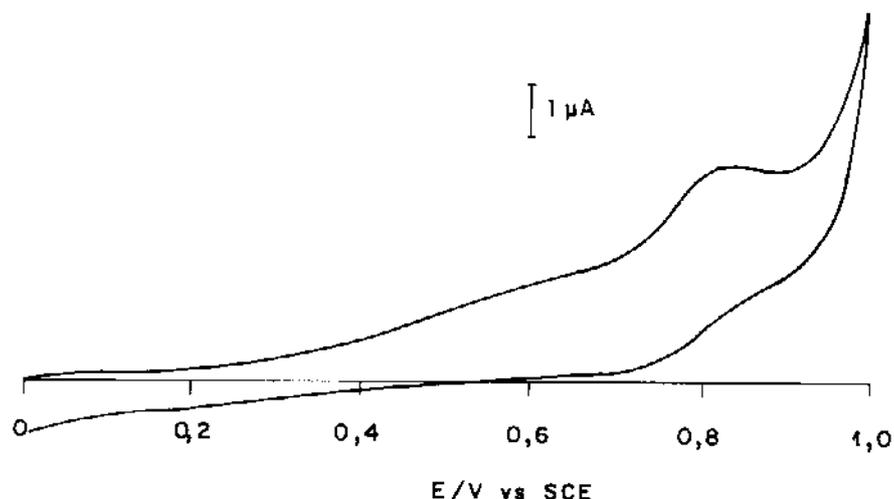
#### **3.2.1. Voltametria cíclica da CoTSPc adsorvida na superfície da SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>.**

Os experimentos de voltametria cíclica da CoTSPc adsorvida na SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> permitiram caracterizar o complexo na superfície da sílica, assim como estudar a eletroxidação de hidrazina, ácido oxálico, cisteína e glutathiona.

Os voltamogramas cíclicos do sistema (SiPy<sup>+</sup>)<sub>4</sub>CoTSPc foram obtidos em KCl 1,0 M como eletrólito suporte, uma vez que estas condições permitiram uma melhor resolução do sistema, que pode existir nos estados redox Co(I), Co(II) e Co(III)<sup>33,35,41</sup>.

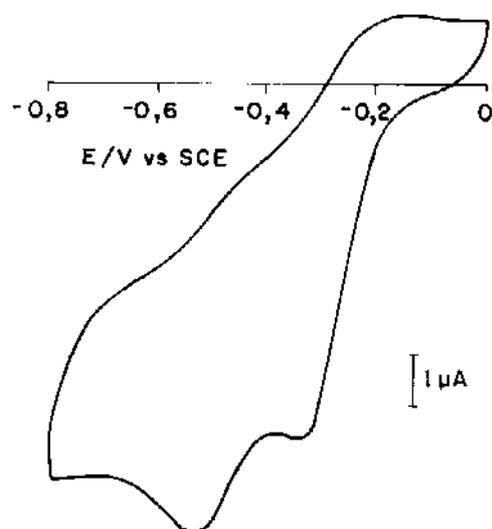
O primeiro ciclo voltamograma foi registrado na faixa de potencial compreendida entre 0 e 1,0 V (figura 3). Neste voltamograma observamos uma onda anódica na região de 0,8 V, que corresponde ao estado de oxidação do Co(II)/Co(III), conforme observado em estudos realizados anteriormente para Co(II)TSPc adsorvido em eletrodo de grafite pirolítico comum (OPG)<sup>33</sup>.

O par Co(II)/Co(III) é muito sensível à presença ou ausência de um ligante axial, porque o Co(III)Pc(-2) é muito instável na ausência de uma molécula fortemente doadora, como solvente ou ânion do eletrólito suporte.



**Figura 3** : Voltamograma cíclico da  $(\text{SiPy}^+)_4\text{CoTSPc}^{4-}$  na faixa de potencial positiva, em KCl 1 M (velocidade de varredura: 20 mV/s)

O ciclo voltamograma registrado na faixa de -0,8 a 0 V (Figura 4), nas mesmas condições que o anterior, mostra duas ondas catódicas nas regiões de -0,3 e -0,5V. A primeira corresponde à evolução do  $\text{O}_2$  do grafite<sup>42,43</sup> e a segunda, provavelmente, é devida a redução do Co(II) a Co(I).



**Figura 4**: Voltamograma cíclico da  $(\text{SiPy}^+)_4\text{CoTSPc}$  na faixa de potencial negativa, em KCl 1 M (velocidade de varredura = 20 mV/s).

A região de 0,2 V ( mais evidente na Figura 5), provavelmente, reflete a existência na superfície de várias espécies coordenadas axialmente, assim como de CoTSPc diméricas.

Observam-se, portanto, três picos bem definidos em 0,8V, 0,2 e -0,5V. Estes picos, segundo a literatura correspondem, na CoTSPc aos seguintes processos redox:

**0,8V : Co(II)/ Co(III)**

**0,2V : Co(II)/ Co(III) : para espécies agregadas**

**-0,5V: Co(II)/ Co(I)**

A redução do grupo  $\text{SO}_3^-$  ocorre na região de -1,3V <sup>14,33,44</sup>.

Estes resultados estão de acordo com os obtidos por outros autores que estudaram o comportamento ciclovoltagemétrico de Co(II)TSPc adsorvidas em grafite e em outros eletrodos de prata, de amostras em fase de solução<sup>33</sup>.

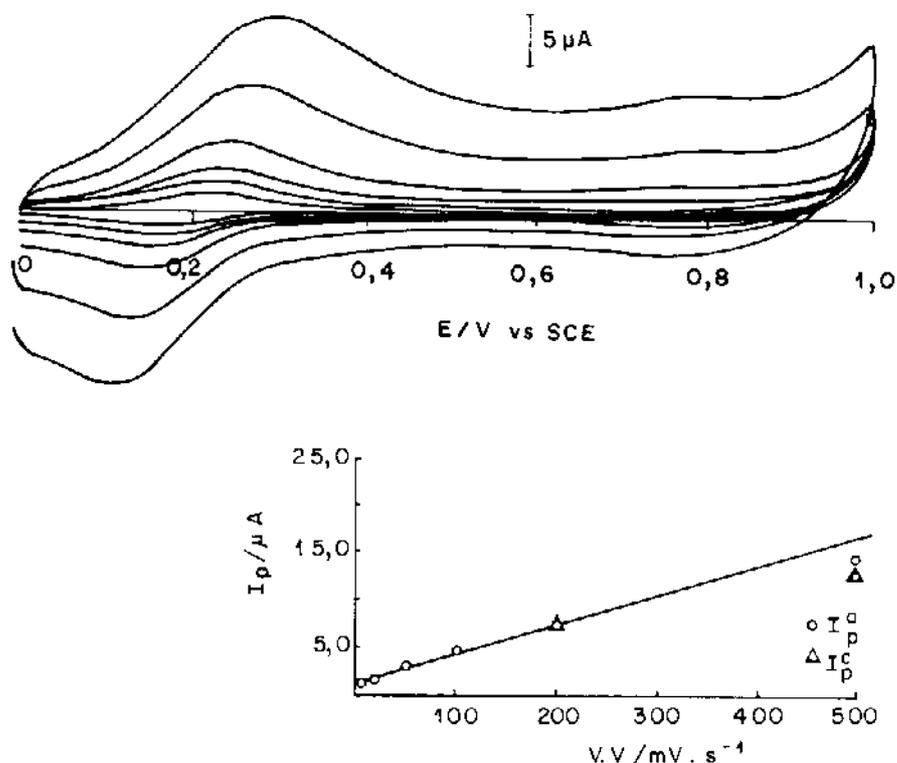
Ao contrário das FeTSPc, a CoTSPc apresenta o mesmo número de picos tanto em soluções ácidas como em soluções básicas, portanto, o pH provavelmente não interfere neste caso uma vez que o pH é 6,5.

Um estudo da variação da velocidade de varredura de potencial na região positiva (Figura 5) nos mostra um comportamento linear da corrente de pico com a velocidade de varredura na região de 0,2 V, com uma pequena separação dos potenciais de pico (Figura 5 inserida).

Os picos voltamétricos são bem definidos e apresentam boa reversibilidade. Isto se dá porque nesta região temos um maior acúmulo da substância eletroativa, pois corresponde à região onde as ftalocianinas estão dimerizadas ou agregadas. Isto nos leva a supor que temos uma diferença na estrutura da camada adsorvida, ou seja, temos sítios onde as CoTSPc estão livres e outros onde elas estão agregadas.

Esta observação vai ao encontro do resultado obtido no espectro eletrônico, onde encontramos o equilíbrio monômero-dímero<sup>45,46</sup>. As espécies monoméricas ( $\lambda=670$  nm) seriam as responsáveis pelo sinal em 0,8 V e as diméricas ( $\lambda=610$  nm) pelo sinal em 0,2 V.

Na região de 0,8 V observamos o pico do Co(II)/Co(III) somente a altas velocidades de varredura (500 mV/s). A partir daí já podemos dizer que a espécie Co(II)/Co(III) é instável e só é possível de ser observada a altas velocidades de varredura.



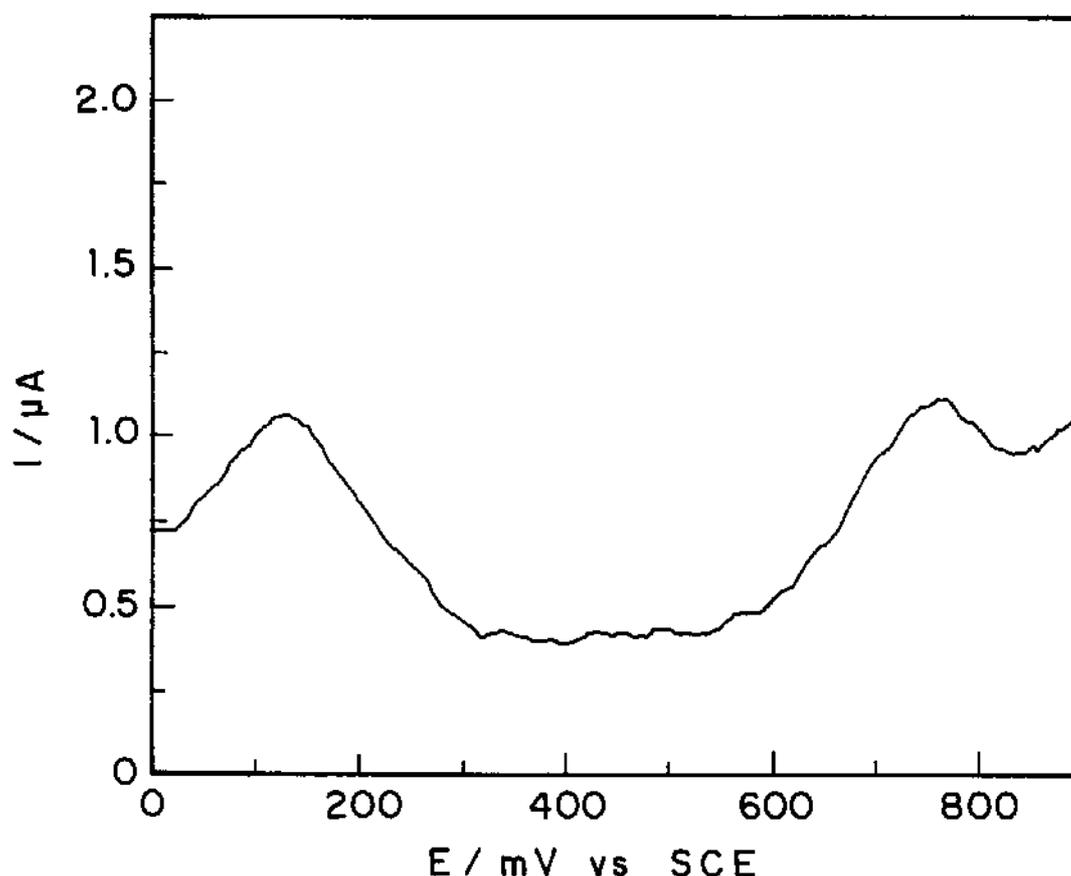
**Figura 5:** Voltamograma cíclico da  $(\text{SiPy})_4^+\text{CoTSPc}$  a várias velocidades de varredura: 10, 20, 50, 100, 200, 500 mV/s. Figura inserida:  $I_p$  vs velocidade de varredura.

A partir destes resultados e do espectro eletrônico obtido para a CoTSPc adsorvida na  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ , podemos dizer que a interação  $\pi$  entre a superfície e o adsorbato é fraca, uma vez que há uma total similaridade do espectro para complexos adsorvidos e as espécies em solução, indicando que os orbitais  $\pi$  do ligante não interagem fortemente com o metal ou superfície da sílica<sup>47</sup>.

### 3.2.2. Voltametria de pulso diferencial da CoTSPc adsorvida na superfície da $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ .

Um experimento usando a técnica de voltametria de pulso diferencial foi necessário para comprovar a existência do pico anódico correspondente à

oxidação do Co(II)/Co(III) . A Figura 6 mostra os dois picos anódicos observados em 110 e 750 mV . Os dados da literatura sugerem que o pico em menor potencial é devido a espécies diméricas da CoTSPc e o de maior potencial corresponde a espécies monoméricas .



**Figura 6:** Voltametria de pulso diferencial para a CoTSPc adsorvida na SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> obtida na varredura anódica. Amplitude do pulso: 50mV. Velocidade de varredura: 20 mV.s<sup>-1</sup>.

### 3.2.3. Propriedades mediadoras de elétrons da CoTSPc adsorvida na superfície da SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>.

Os processos eletroquímicos têm um importante papel em sistemas biológicos. Estudos de processos redox em metaloporfirinas e metalofalocianinas que imitam sistemas biológicos são importantes para elucidar o mecanismo do transporte de oxigênio na hemoglobina e mioglobina.

As ftalocianinas e porfirinas representam a única série de complexos onde se pode variar quase que exhaustivamente, via troca de substituintes, o íon

metálico, o ligante axial, o estado de spin e o número de coordenação e ainda manter a unidade básica  $MN_4$ . Análises detalhadas da variação do equilíbrio redox com cada um desses fatores produz raros ensaios na natureza da ligação metal-ligante. Tais dados são, portanto, de valor fundamental para o desenvolvimento da química de coordenação e na elucidação das funções redox (como transferência de elétrons, ligação de oxigênio) ocupadas pelos íons metálicos em sistemas biológicos<sup>48</sup>.

Os experimentos de voltametria cíclica da CoTSPc adsorvida na superfície da Si/Py na presença de hidrazina, cisteína, glutatona e ácido oxálico mostram um potencial de oxidação mais baixo que os normalmente requeridos para estes compostos (acima de 1,0 Vvs SCE).

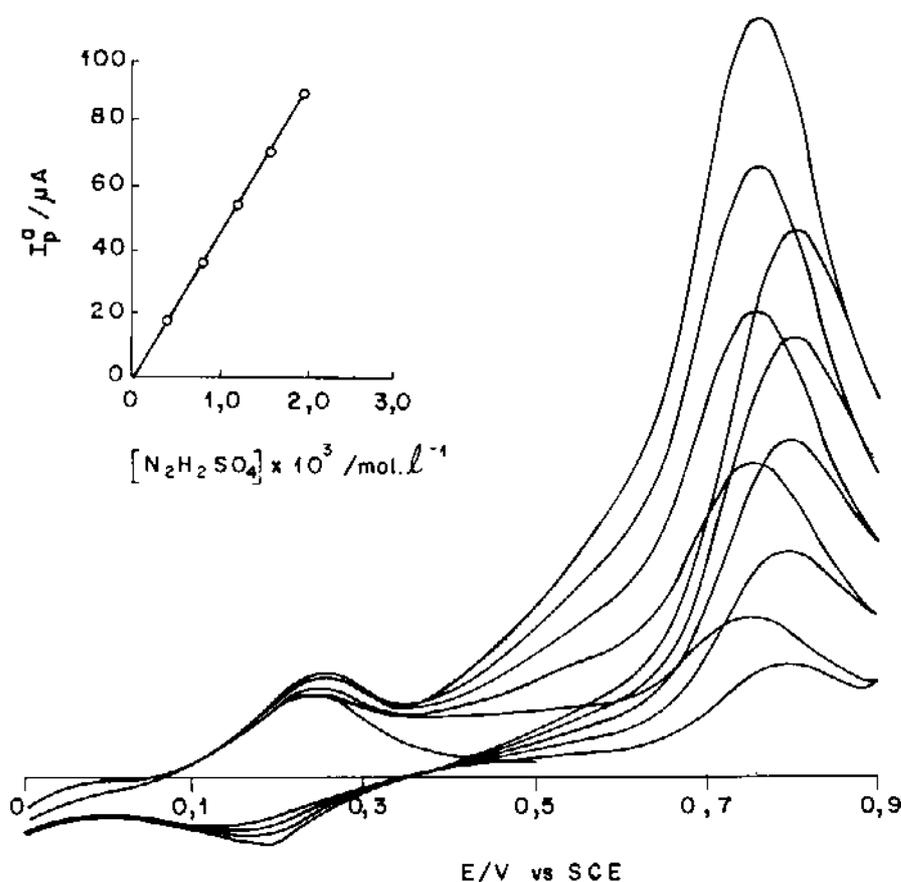
### a) Eletroxidação de hidrazina pela $(SiPy^+)_4CoTSPc$ .

A CoTSPc adsorvida na matriz de  $SiPy^+Cl^-$  mediou a transferência de elétrons entre o eletrodo e uma solução contendo hidrazina. A Figura 7 mostra os voltamogramas cíclicos registrados após sucessivas adições de hidrazina ao eletrólito suporte. A intensidade da corrente de pico anódico no potencial de 0,75 V subtraída da mesma corrente na ausência de hidrazina mostrou uma relação linear contra a concentração de hidrazina (Figura 7 inserida).

Os *dips* na corrente de pico anódico observados nestes voltamogramas cíclicos podem ser explicados devido à instabilidade do sistema Co(III)/Co(II), que à medida que o Co(II) é oxidado, o Co(III) formado é reduzido imediatamente a Co(II). Este processo é observado eletroquimicamente quando ocorre a adsorção de compostos eletroativos na superfície do eletrodo.

A hidrazina é uma molécula altamente reativa que pode ser oxidada via 4 elétrons para dar Nitrogênio molecular ( $E^\circ = 1,16$  V vs SHE)<sup>14</sup>. Sua utilização tem sido feita no anodo de células de combustível. Ela interage com ftalocianinas de metais de transição e isto foi confirmado por vários estudos espectroscópicos, incluindo IR e EPR<sup>49,50</sup>. A oxidação de hidrazina pelo ar é também catalisada por ftalocianinas metálicas e tetrassulfonadas de vários metais de transição.

A oxidação anódica de  $N_2H_4$  em soluções aquosas tem sido estudada em vários eletrodos metálicos, incluindo Hg, Ag, Pt e Ni<sup>51,52</sup> e em eletrodos de pasta de carbono modificados com ferrocianeto de Ni<sup>53</sup> e ftalocianinas de Co, Fe, Cu e Ni<sup>54</sup>. Comparativamente, a oxidação de  $N_2H_4$  em soluções não aquosas não foi tão estudada<sup>55</sup>.

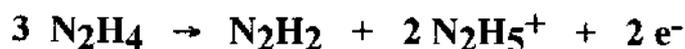


**Figura 7:** Voltamograma ciclico para  $(SiPy)^+_4CoTSPc$  em KCl 1,0 M, obtido após sucessivas adições de sulfato de hidrazina.  
 Figura inserida:  $I_p^a$  vs  $[N_2H_4SO_4] \times 10^4 / mol.l^{-1}$ .

Em soluções aquosas,  $N_2H_4$  é oxidada através de um processo de 4 elétrons, com o produto final  $N_2$ .



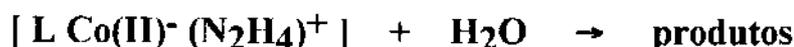
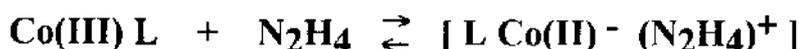
Em soluções não aquosas,  $N_2H_4$  é oxidada através de um processo de 2 elétrons, com o produto final  $N_2H_2$ .



Durante todo o processo de oxidação de  $N_2H_4$  ao produto final  $N_2$ , a ligação N-N não é quebrada<sup>55</sup>. Em soluções não aquosas, somente 1/3 de hidrazina é oxidada ao produto final  $N_2H_2$ , os outros 2/3 da hidrazina atuam como aceptores de prótons para formar íons  $N_2H_5^+$ , que são muito difíceis de oxidar.

O produto final  $N_2H_2$  é estável em soluções não aquosas, e não é oxidado além desse estágio, mas pode ser reduzido a  $N_2H_4$  novamente em -0,8 V, em eletrodo de Pt, ou -1,5 V, em eletrodo de fibra de carbono, vs SCE.

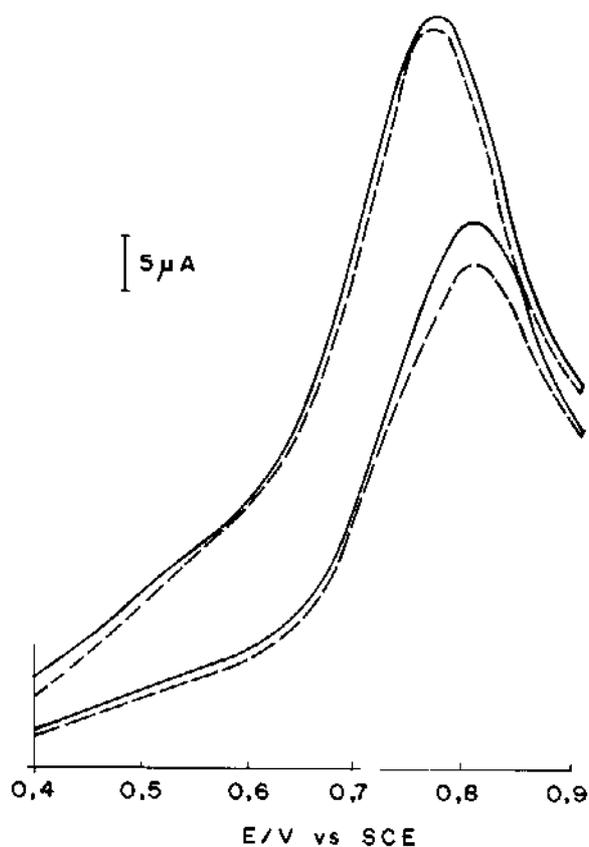
O mecanismo proposto para a reação de oxidação de hidrazina na superfície da  $(SiPy)^+_4CoTSPc$  é o seguinte<sup>14</sup> :



onde L = ftalocianina ou ftalocianina tetrassulfonada.

Segundo o mecanismo proposto para a oxidação de hidrazina na superfície da  $(SiPy)^+_4CoTSPc$ , a etapa eletroquímica, ou seja, Co(II)/Co(III), é uma etapa rápida, portanto não interfere na velocidade da reação, sendo as etapas seguintes mais lentas, que seriam as determinantes da velocidade, segundo um processo de 4 elétrons.

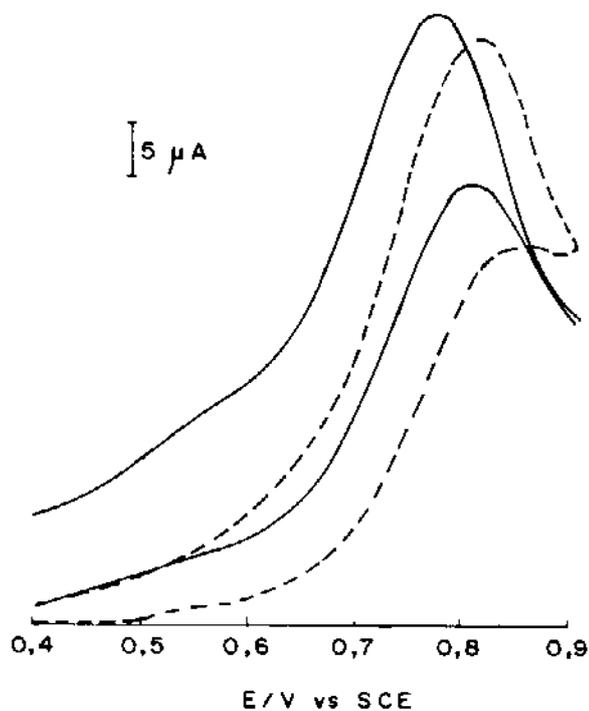
A CoTSPc não é facilmente lixiviada da superfície sob varreduras sucessivas de potencial ao longo do tempo. A figura 8 mostra os ciclovoltagemogramas do eletrodo submetido a varreduras de potencial na presença de hidrazina. Comparando o ciclo inicial (linha cheia) e o obtido após 35 ciclos (linha pontilhada), o decréscimo da intensidade de corrente anódica é praticamente desprezível.



**Figura 8:** Voltamogramas cíclicos da  $(\text{SiPy}^+)_4\text{CoTSPc}$  na presença de  $2,0 \times 10^{-3} \text{M}$  de hidrazina em  $\text{KCl } 1,0 \text{ M}$ . Velocidade de varredura:  $20 \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Linha cheia: ciclo inicial; linha pontilhada: após 35 ciclos.

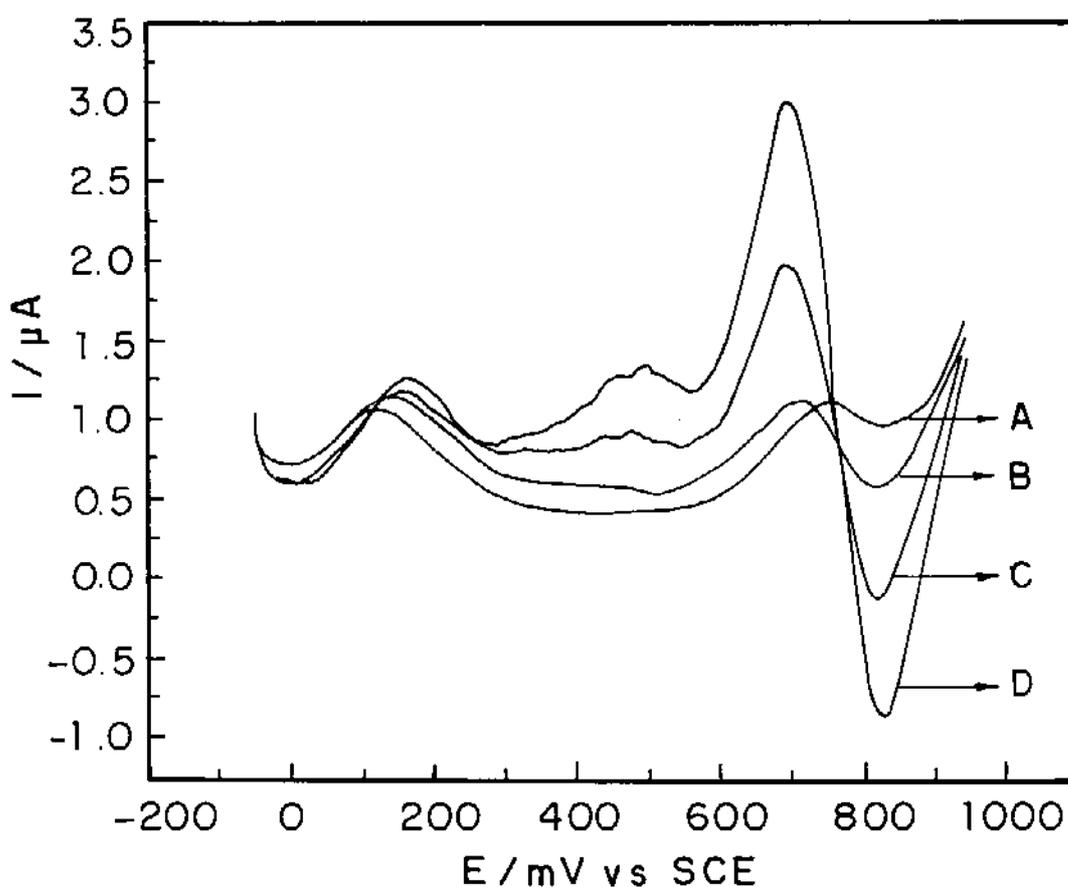
O efeito do pH da solução na corrente de pico anódica foi investigado para a  $(\text{SiPy}^+)_4\text{CoTSPc}$  na presença de uma solução de hidrazina. Somente um pequeno deslocamento da corrente de pico anódica é observado quando o pH é aumentado de 2,0 para 6,5 (Figura 9).

Deve ser notado que o pH da solução não pode ser muito alto (acima de 8,0) porque a superfície da sílica pode ser atacada por soluções alcalinas.



**Figura 9.** Influência do pH da solução na  $(\text{SiPy}^+)_4\text{CoTSPc}$  na presença de  $2,0 \times 10^{-3}$  M de hidrazina em KCl 1,0 M. Velocidade de varredura:  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Linha cheia: pH = 6,5; linha pontilhada: pH = 2,0.

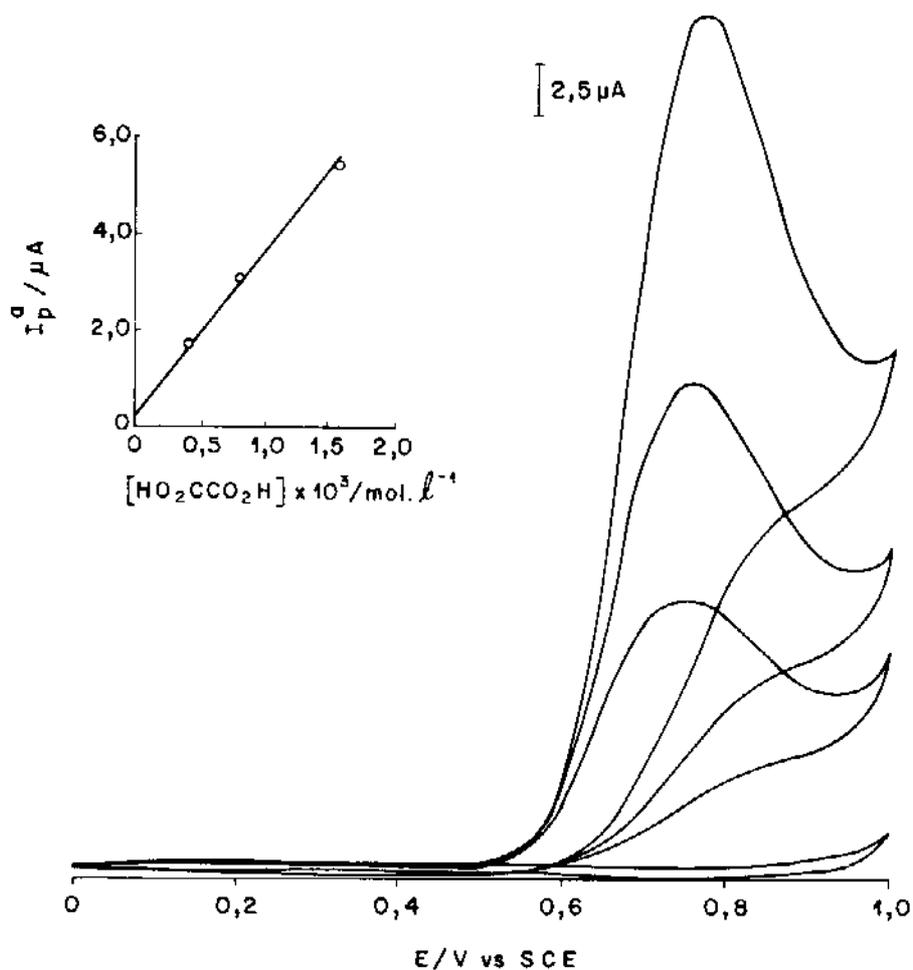
O experimento de voltametria de pulso diferencial da CoTSPc na presença de hidrazina, também mostra que a espécie responsável pelo processo de mediação na reação de oxidação é a monomérica. Conforme podemos observar há um aumento da intensidade de corrente do pico em 750 mV, quando a concentração de hidrazina é aumentada de  $7,9 \times 10^{-5}$  para  $3,1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (Figuras 10b-d), enquanto que a intensidade do pico em 110 mV permanece praticamente inalterada. Na presença de hidrazina os picos originalmente em 750 e 110 mV são deslocados para 700 e 150 mV, respectivamente.



**Figura 10:** Voltametria de pulso diferencial da  $(\text{SiPy}^+)_4\text{CoTSPc}$  na presença de : (A) 25 ml de KCl 1,0 M; (B)  $[\text{N}_2\text{H}_4\text{SO}_4] = 7,9 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ; (C)  $[\text{N}_2\text{H}_4\text{SO}_4] = 1,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  e (D)  $[\text{N}_2\text{H}_4\text{SO}_4] = 3,1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Altura do pulso: 50 mV. Velocidade de varredura:  $20 \text{ mV.s}^{-1}$

### b) Eletroxidação do ácido oxálico pela $(\text{SiPy}^+)_4\text{CoTSPc}$ .

O ácido oxálico foi eletrocatalisado na superfície da  $(\text{SiPy}^+)_4\text{CoTSPc}$  na região de potencial de 0,7 V (Figura 11).



**Figura 11:** Voltamograma cíclico para  $(\text{SiPy})_4\text{CoTSPc}$  obtido após sucessivas adições de ácido oxálico. Figura inserida,  $I_p^a$  vs  $[\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2] \times 10^3 / \text{mol.l}^{-1}$ .

A oxidação do ácido oxálico ocorre conforme a seguinte reação:



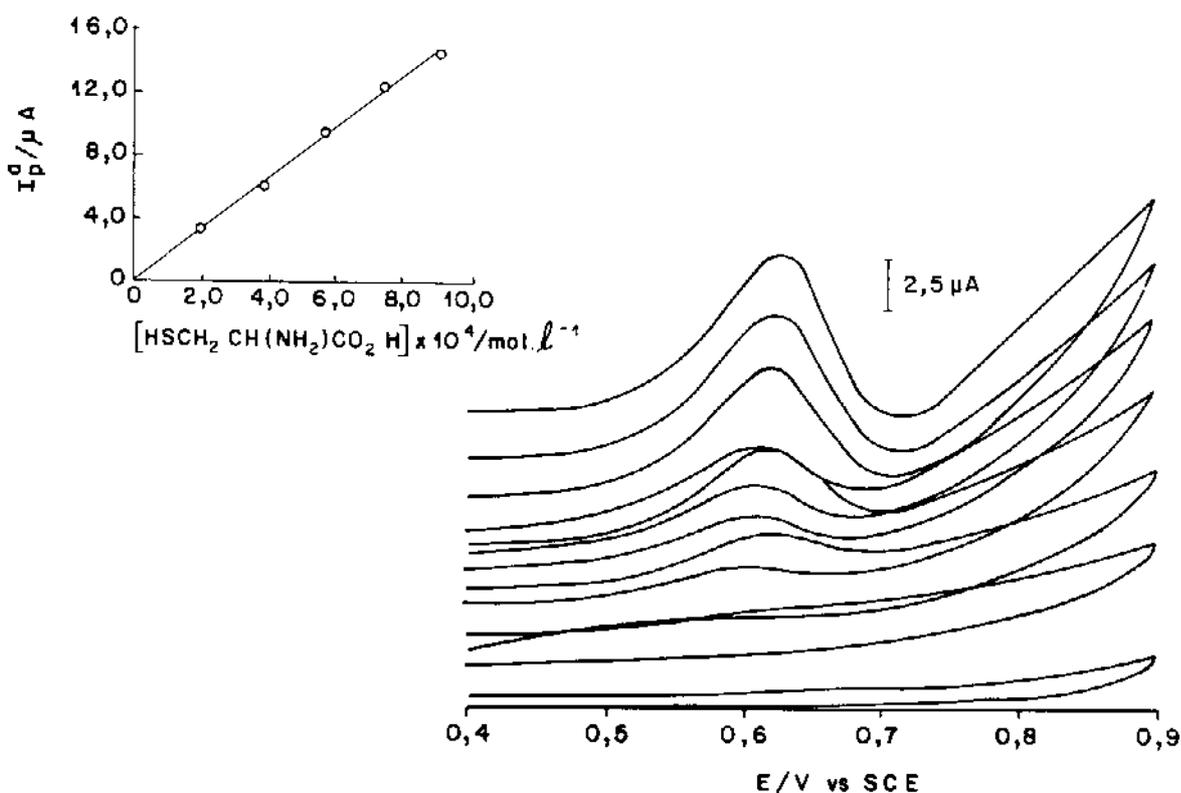
O ácido oxálico e vários  $\alpha$ -ceto ácidos (pirúvico, fenil pirúvico,  $\alpha$ -ceto butírico,  $\alpha$ -ceto glutárico e  $\alpha$ -ceto isocapróico), exibiram um comportamento electrocatalítico em eletrodos quimicamente modificados com pasta de carbono contendo ftalocianina incorporada na mistura<sup>56</sup>, ou em superfície de acetato de celulose modificada com ftalocianina de Co<sup>57</sup>.

Todos estes  $\alpha$ -ceto ácidos sofrem oxidação em eletrodos de carbono não modificados em potenciais mais positivos do que 1,2 V vs Ag/AgCl, mas dão picos anódicos substanciais entre 0,75 e 0,90 V vs SCE em superfícies contendo ftalocianina de Co.

O interesse do comportamento do eletrodo modificado na presença do ácido oxálico está na determinação desses  $\alpha$ -ceto ácidos em meios fisiológicos tais como urina e sangue, pois trata-se de um ensaio clínico para o diagnóstico das condições de numerosas doenças humanas .

### c) Eletroxidação de cisteína pela $(\text{SiPy}^+)_4\text{CoTSPc}$ .

A CoTSPc adsorvida na matriz de  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  também serviu para mediar a transferência de elétrons entre o eletrodo e uma solução contendo cisteína<sup>58-63</sup>. O gráfico da quantidade de corrente de pico anódica subtraída da mesma corrente na ausência de cisteína, no potencial de 0,63 V, contra a concentração de cisteína é mostrado na figura 12.



**Figura 12** : Voltamograma cíclico para  $(\text{SiPy}^+)_4\text{CoTSPc}$  em KCl 1,0 M, obtido após sucessivas adições de cisteína.

Figura inserida:  $I_p^a$  vs  $[\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}] \times 10^4 / \text{mol.L}^{-1}$ .

O ciclovoltagemograma mostra um aumento da corrente electrocatalítica na região de 0,63 V; isto pode ser devido aos sítios livres permitirem o acesso da substância a ser catalisada com maior facilidade do que os substratos anteriores, uma vez que a electrocatálise é extremamente dependente do ligante axial <sup>61-63</sup>.

O estudo da actividade catalítica de CoTSPc na oxidação de cisteína é interessante devido à similaridade da estrutura da CoTSPc com aquelas enzimas de ocorrência natural iguais à vitamina B<sub>12</sub> e seus derivados. A vitamina B<sub>12</sub> tem papel importante em muitas reacções de oxidação-redução, activando grupos -SH e S-S<sup>64</sup>.

A CoTSPc é também um eficiente catalisador homogêneo para oxidação de 1 elétron de cisteína pelo ar<sup>65</sup>.

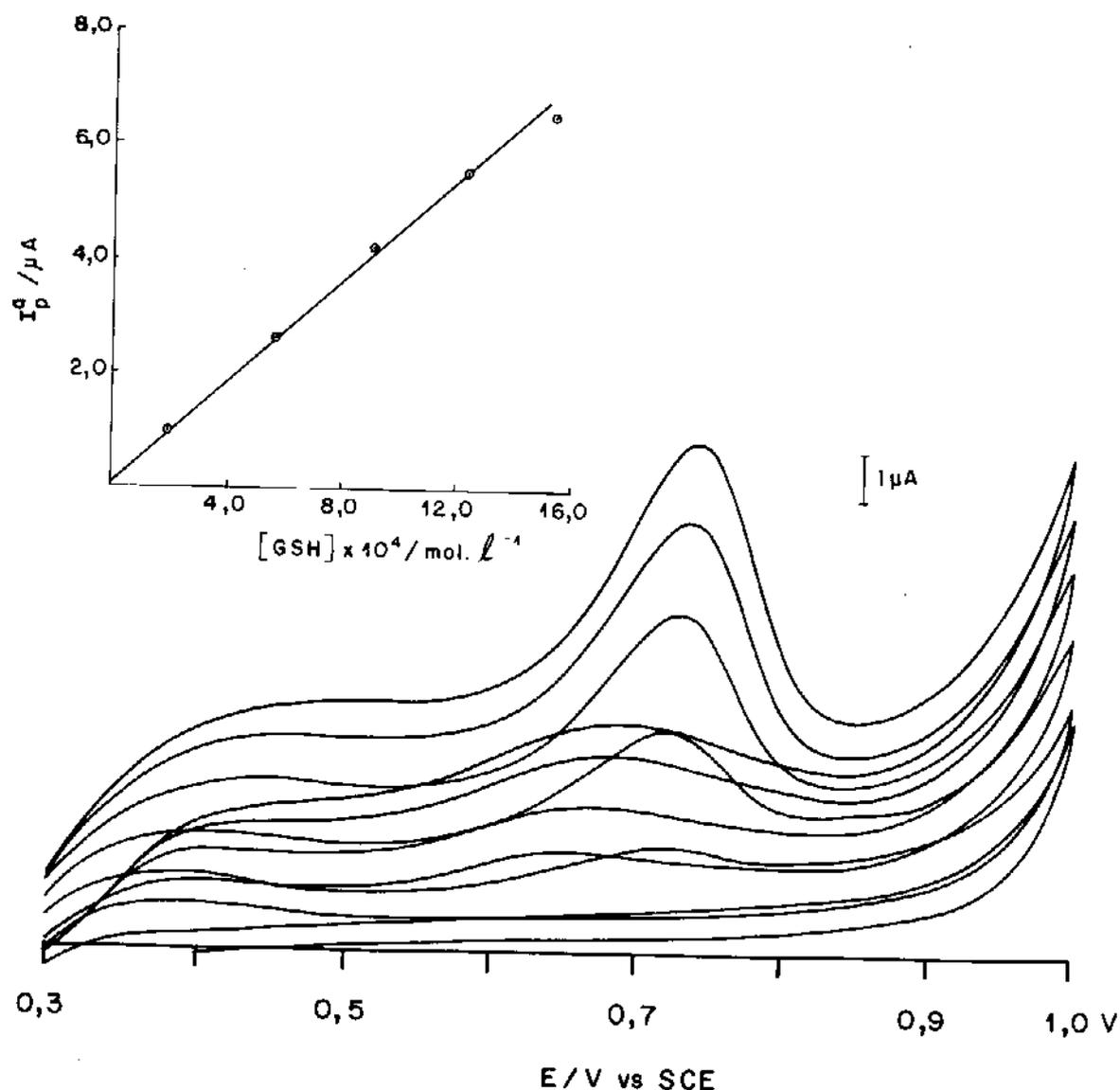
Reacção de oxidação da cisteína .



#### d) Eletroxidação de glutathiona pela (SiPy)<sup>+</sup><sub>4</sub>CoTSPc.

A glutathiona foi electrocatalisada na superfície da (SiPy)<sup>+</sup><sub>4</sub>CoTSPc conforme mostra a Figura 13. A correlação linear da concentração de glutathiona no potencial de 0,73 V vs SCE é mostrada na Figura 13 inserida.

A reacção de oxidação da glutathiona na superfície da (SiPy)<sup>+</sup><sub>4</sub>CoTSPc obedece o mesmo mecanismo já descrito para a cisteína.



**Figura 13:** Voltamograma cíclico para  $(\text{SiPy})_4\text{CoTSPc}$  em  $\text{KCl}$   $1,0 \text{ M}$ , obtido após sucessivas adições de glutationa.  
 Figura inserida:  $I_p^a$  vs  $[\text{GSH}] \times 10^4 / \text{mol.L}^{-1}$ .

A glutationa [N-(N-L- $\gamma$ -glutamil-L-cisteinil)glicina] existe na natureza na forma oxidada (GSSG) e na forma reduzida (GSH) (figura 14), e é o maior tiol intracelular encontrado nos mamíferos<sup>66</sup>. É um importante fator na manutenção da integridade das células vermelhas do sangue e é também um importante cofator em outros processos biológicos tais como catabolismo, metabolismo e transporte. Ela é essencial para a síntese de proteínas e ácidos nucleicos e tem um importante papel na desintoxicação de radicais livres,

peróxidos e drogas metabólicas. Os níveis de circulação normais de GSH são  $3,35 \mu\text{M}$  no plasma <sup>67</sup> e  $1,02 \text{ mM}$  no sangue total <sup>68</sup>. As variações na concentração de GSH em tecidos biológicos podem ser usadas como um indicio para certas doenças .

Tanto a GSH como a GSSG são eletroativas para uma variedade de métodos eletroanalíticos que têm sido desenvolvidos para sua detecção. Os métodos baseados em eletrodos de mercúrio tem se mostrado indesejáveis devido à sua possível toxicidade e instabilidade; o carbono sózinho usualmente requer grandes potenciais de trabalho, sendo também impróprio. Os eletrodos que se apresentaram mais promissores foram os de pasta de carbono<sup>69,70</sup>, e os compósitos de resina epoxy e grafite <sup>71-73</sup>, contendo um electrocatalisador, que são desenvolvidos com o propósito de reduzir o sobrepotencial para a determinação de GSH.

Observamos que o potencial de oxidação da GSH foi maior do que o observado para a cisteína, apesar das duas espécies terem o mesmo grupo SH sofrendo a oxidação. Isto pode ser explicado pelo tamanho da molécula de GSH, que por ser maior, tem maior dificuldade de acesso ao sítio electrocatalítico para sofrer oxidação do que a cisteína, que é uma molécula mais simples.

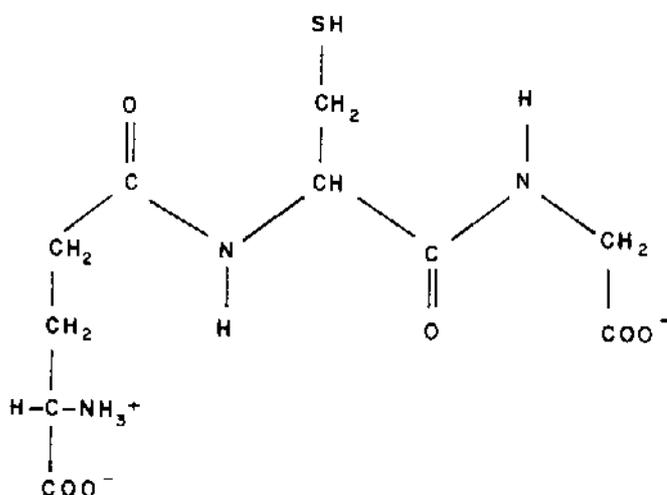


Figura 14: Fórmula estrutural da glutathiona na forma reduzida.

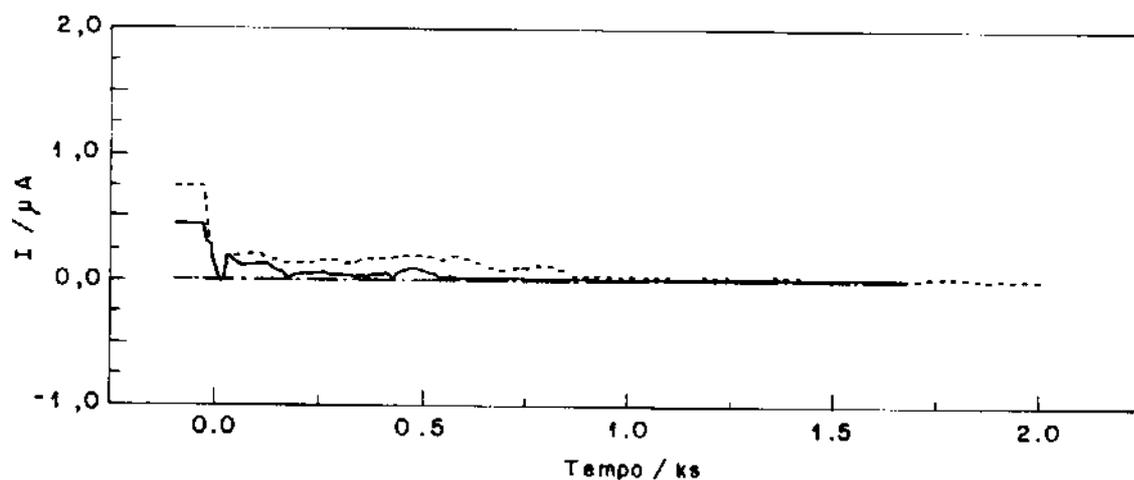
### 3.3- Cronoamperometria da CoTSPc na superfície da SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> na presença de hidrazina, cisteína, ácido oxálico e glutatona.

Os cronometodos são métodos eletroanalíticos nos quais a dependência de um sinal elétrico é medida em função do tempo. Os parâmetros elétricos medidos podem ser: **corrente** (cronoamperometria), no qual o processo é iniciado por um pulso de potencial; ou pode ser **potencial** (cronopotenciometria), no qual o processo é iniciado por um pulso de corrente.

A cronoamperometria, a potencial constante, é a classe de medidas eletroanalíticas nas quais a medida da corrente que flui através do eletrodo indicador é monitorada continuamente, em função do tempo, a um potencial fixo onde ocorre a reação redox do substrato de interesse.

Quando o pulso de potencial é aplicado ao sistema, na ausência do substrato, ocorre um decaimento da corrente devido à oxidação de substâncias eletroativas na superfície do eletrodo<sup>74</sup>.

A figura 15 mostra este tipo de comportamento para os eletrodos de grafite puro, SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> e (SiPy)<sup>+</sup><sub>4</sub>CoTSPc na ausência de substratos.



**Figura 15:** Cronoamperometria para as seguintes superfícies em KCl 1,0 M: grafite puro (---), SiPy<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> (—) e (SiPy)<sup>+</sup><sub>4</sub>CoTSPc (---) na ausência de substratos.

A equação fundamental da cronoamperometria é a equação de Cottrell:

$$I_d = z F A c D^{1/2} \pi^{-1/2} t^{-1/2}$$

onde : z = número de elétrons envolvidos,  
F = constante de Faraday,  
A = área do eletrodo,  
c = concentração,  
D = coeficiente de difusão das espécies.

para um controle de difusão linear de corrente em um eletrodo estacionário.

A cronoamperometria, além do significado analítico, é uma técnica útil para medidas de coeficientes de difusão, velocidades de processos de eletrodos, parâmetros de adsorção e velocidades de reações acopladas.

### **3.3.1- Desempenho da resposta do eletrodo de (SiPy)<sup>+</sup><sub>4</sub>CoTSPc na presença do substrato<sup>75,77</sup>.**

A curva de calibração do eletrodo na presença de hidrazina é mostrada na Figura 16. O potencial anódico escolhido para as medidas de corrente de uma solução de hidrazina foi de 0,75 V vs SCE, que corresponde ao potencial de pico registrado no voltamograma cíclico.

A resposta da corrente foi registrada para uma série de adições do substrato sobre a corrente inicialmente estabilizada na presença do eletrólito suporte .

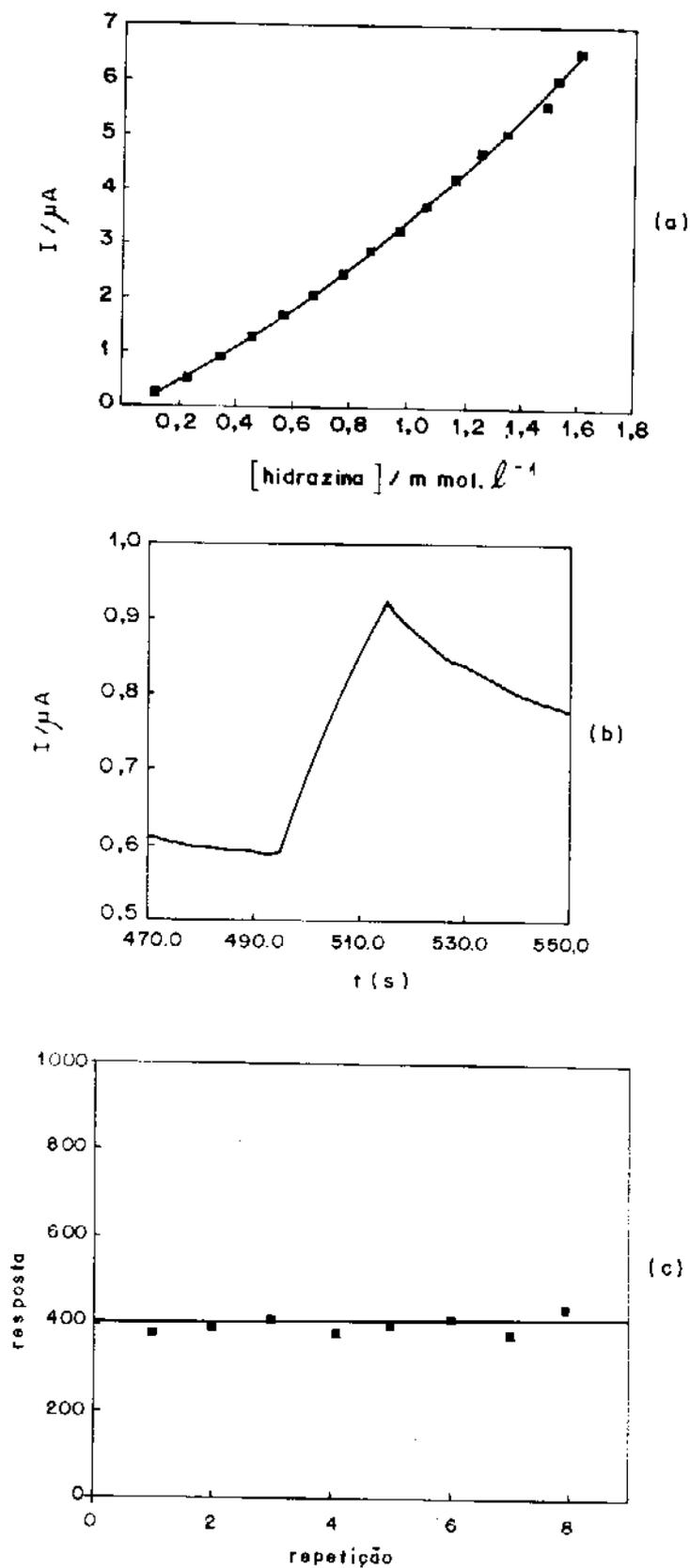
A intensidade de corrente como função da concentração de hidrazina foi estudada na faixa de  $1,0 \times 10^{-4}$  a  $1,6 \times 10^{-3}$  M (Figura 16 a). A curva observada foi ajustada pela equação:  $I = 8,91x^2 + 2,65x - 0,118$ , onde I é a corrente (em  $\mu$ A) e x é a concentração (em mol.L<sup>-1</sup>). O coeficiente de correlação foi r=0,999 neste caso.

Os coeficientes de variação para os pulsos de corrente obtidos no período das adições foi de 2,0% ( n= 5).

A Figura 16 b ilustra o tempo de resposta rápido do eletrodo (10,5s), que é limitado inicialmente pelo tempo tomado para que um pequeno volume do substrato se dissipe na solução.

A Figura 16 c mostra a estabilidade do eletrodo, assim como a boa precisão do sinal para sucessivas adições do substrato ao eletrólito suporte.

Para os outros substratos estudados, ou seja: ácido oxálico (Figura 17), cisteína (Figura 18) e glutatona (Figura 19), procedeu-se da mesma maneira, sendo que os resultados estão resumidos na Tabela I.

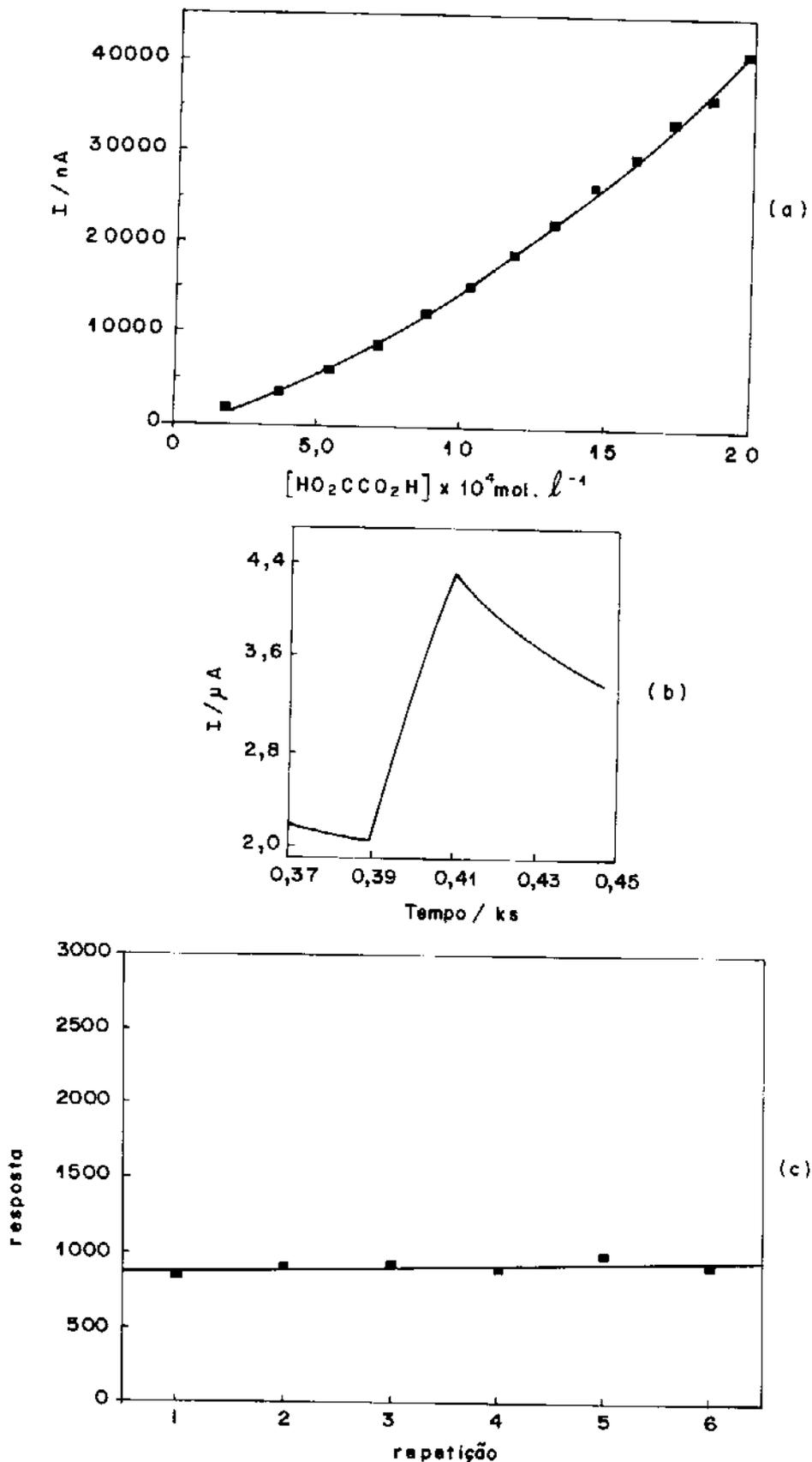


**Figura 16:** Resposta cronoamperométrica para  $(\text{SiPy})^+_4\text{CoTSPc}$  na presença de hidrazina em  $\text{KCl}$  1,0 M.  $E = 0,75$  V vs SCE.

(a)  $I$  ( $\mu\text{A}$ ) vs  $[\text{N}_2\text{H}_4\text{SO}_4]/\text{mmol.L}^{-1}$ .

(b) Tempo de resposta do eletrodo.

(c) Estabilidade do sinal.

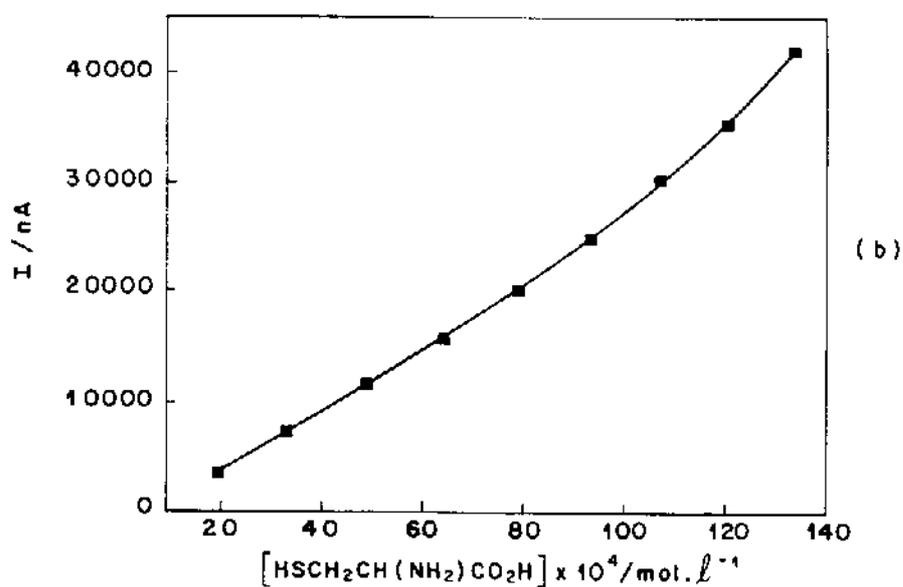
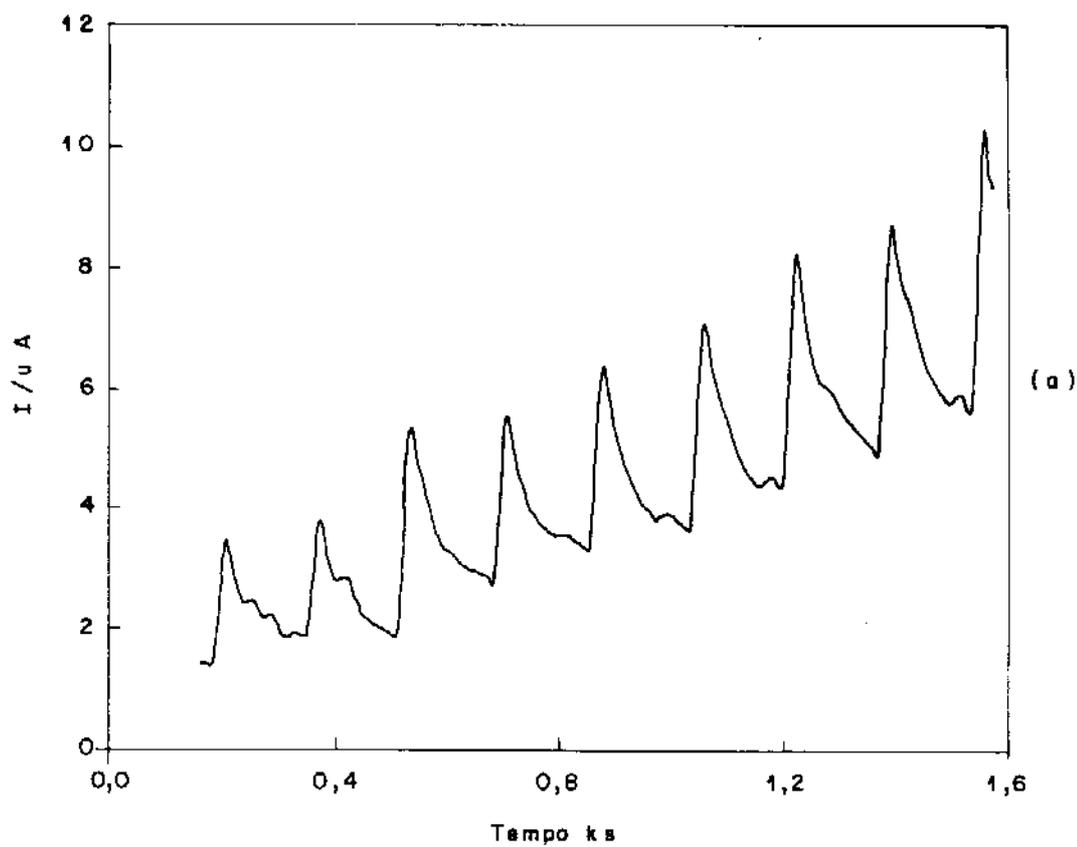


**Figura 17:** Resposta cronoamperométrica para  $(SiPy)_4CoTSPc$  na presença de ácido oxálico em  $KCl$  1,0 M.  $E = 0,70$  V vs SCE.

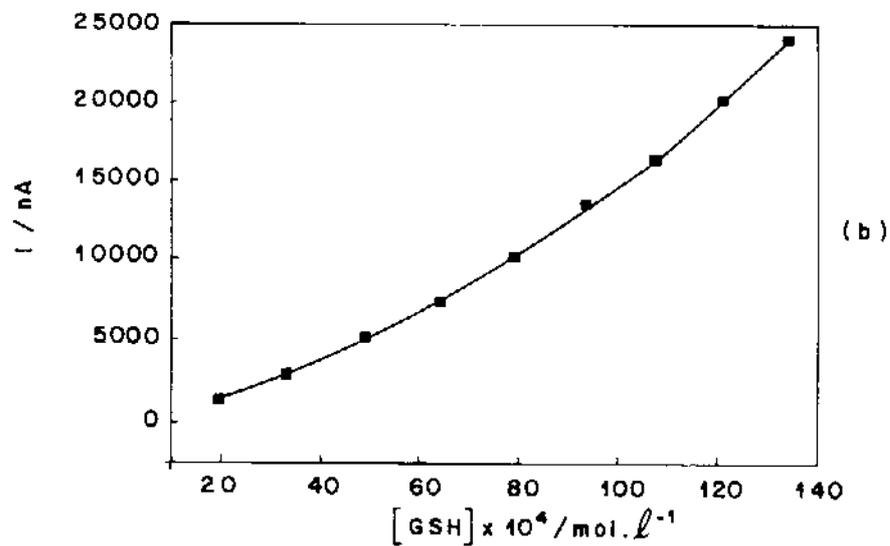
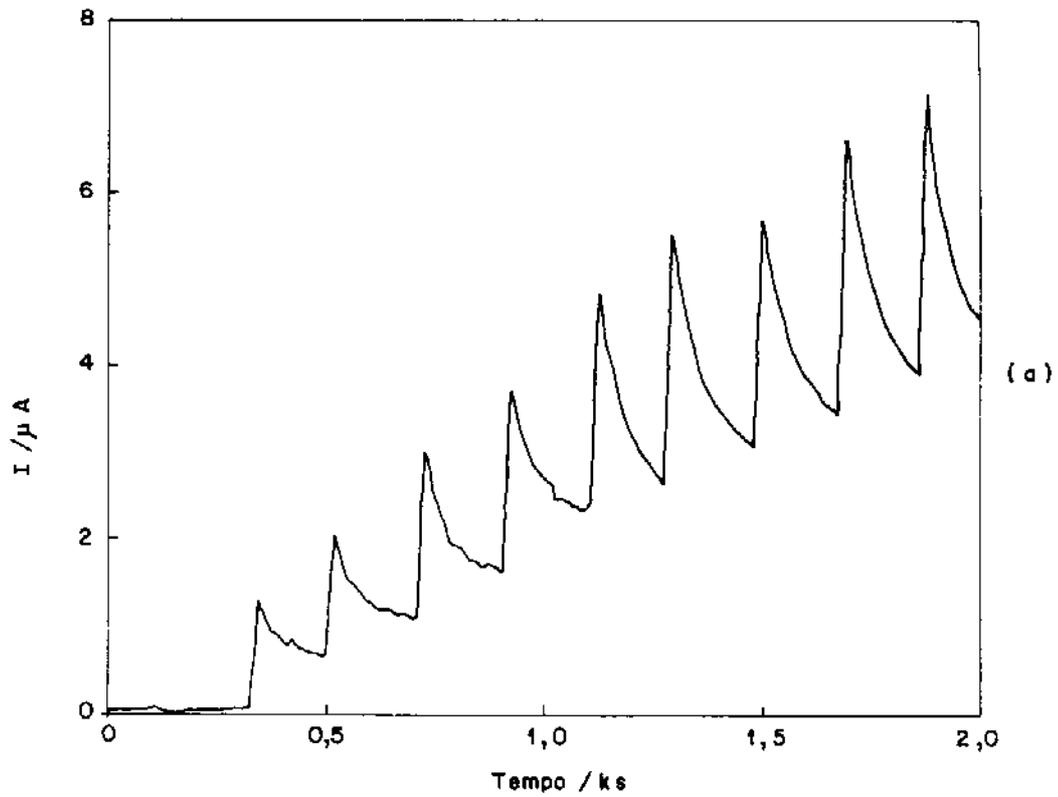
(a)  $I(\mu A)$  vs  $[H_2C_2O_4] / \text{mol.}l^{-1}$ .

(b) Tempo de resposta do eletrodo.

(c) Estabilidade do sinal.



**Figura 18:** (a) Resposta cronoamperométrica para  $(\text{SiPy})_4\text{CoTSPc}$  na presença de cisteína em  $\text{KCl } 1,0 \text{ M}$ .  $E = 0,65 \text{ V vs SCE}$ .  
 (b)  $I(\mu\text{A})$  vs  $[\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}]/\text{mol.l}^{-1}$ .



**Figura 19:** (a) Resposta cronoamperométrica para  $(\text{SiPy})_4^+\text{CoTSPc}$  na presença de glutatona em  $\text{KCl } 1,0 \text{ M}$ .  $E = 0,73 \text{ V vs SCE}$ .  
 (b)  $I(\mu\text{A})$  vs  $[\text{GSH}]/\text{mol} \cdot \ell^{-1}$ .

**Tabela I:** Dados de medidas cronopotométricas para os substratos estudados.

Substrato	Equação das curvas	r	Faixa de Concentração (mol.L <sup>-1</sup> )	Desvio Padrão (%)	Tempo de Resposta (s)	n (n° de pontos)	potencial de oxidação(V)
<b>hidrazina</b>	a = 8,91 b = 2,65 c = -0,118	0,999	0,99 x 10 <sup>-3</sup> a 5,66 x 10 <sup>-4</sup>	2,0	20,0	5	0,75
<b>ácido oxálico</b>	a = 5,473 x 10 <sup>9</sup> b = 1,026 x 10 <sup>7</sup> c = -897,40	0,999	1,88 x 10 <sup>-4</sup> a 1,98 x 10 <sup>-3</sup>	5,7	20,0	5	0,70
<b>cisteína</b>	a = 1,042 b = 162,75 c = 494,97	0,999	1,96 x 10 <sup>-3</sup> a 13,4 x 10 <sup>-3</sup>	3,2	28,4	4	0,65
<b>glutamina</b>	a = 0,84101 b = 67,036 c = -148,53	0,999	1,96 x 10 <sup>-3</sup> a 13,5 x 10 <sup>-3</sup>	7,2	17,8	3	0,73

#### 4- Referências Bibliográficas:

1. A. Braun, J. Tcherniac, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 40 (1907) 2709.
2. H. de Diesbach, E. von der Weid, *Helv. Chim. Acta*, 10 (1927) 886.
3. E.E. Dent, R.P. Linstead, A.R. Lowe, *J. Chem. Soc.*, (1934) 1033.
4. R.P. Linstead, J.M. Robertson, *J. Chem. Soc.*, (1936) 1195.
5. A.B.P. Lever, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 7 (1965) 27.
6. F.H. Moser, A. L. Thomas, *J. Chem. Ed.* 41 (1964) 245.
7. A. Skorobogaty, T.D. Smith, *J. Mol. Catal.*, 16 (1982) 131.
8. K. Kasuga, M. Tsutsuie, *Coord. Chem. Rev.*, 32 (1980) 67.
9. P.D.W. Boyd, T.D. Smith, *J. Chem. Soc.*, (1972) 839.
10. F. Cariati, F. Morazzoni, C. Busetto, *J. Chem. Soc. ,Dalton Trans.*, (1976) 496.
11. Y.C. Yang, J.R. Ward, R.P. Seiders, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 1765.
12. E.W. Abel, J.M. Pratt, R. Whelan, *J. Chem. Soc. ,Dalton Trans.*, (1976) 509.
13. J.A. De Bolfo, T.D. Smith, J.F. Boas, J.R. Pilbrow, *J. Chem. Soc. , Faraday Trans. ,* 72 (1976) 481.
14. J.H. Zagal, *Coord. Chem. Rev.*, 119 (1992) 89.
15. R. Jasinski, *Nature*, 201 (1964) 1212.
16. M.R. Tarasevich, A. Sadkowski, E. Yeager, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, vol. 7, Plenum Press (1983) 301.
17. H. Jahnke, M. Schönborn, G. Zimmermann, *Top. Curr. Chem.*, '61 (1976) 133.

18. J.F. van Baar, J.A.R. van Veen, J.M. van der Eijk, T.J. Peters, N. de Wit, *Electrochim. Acta*, 27 (1982) 1315.
19. S. Meshitzuka nad K. Tamaru, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 73 (1977) 236.
20. Siemens, A. G., U.S. Patent 3, 585, 079, 1971.
21. Bosch, R., U.S. Patent 3, 617, 388, 1971.
22. J. Zagal, S. Lira, S. Ureta-Zañartu, *J. Electroanal. Chem.*, 210 (1986) 95.
23. J. Zagal, C. Páez, *Electrochim. Acta*, 34 (1989) 243.
24. J. Zagal, C. Fierro, R. Rosas, *J. Electroanal. Chem.* 119 (1981) 403.
25. M.K. Halbert, R.P. Baldwin, *Anal. Chem.*, 57 (1985) 591.
26. J. Zagal, E. Villar, S. Ureta-Zañartu, *J. Electroanal. Chem.*, 135 (1982) 343.
27. Z. Wang ,D. Pang, *J. Electroanal. Chem.*, 283 (1990) 349.
28. M. Dieng, O. Contamin, M. Savey, *Electrochim. Acta*, 33 (1988) 121.
29. R. Jiang, S. Dong, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 1227.
30. P.A. Bernstein, A.B.P. Lever, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 608.
31. C.A. Melendres, A. Feng, *J. Electrochem. Soc.* , 130 (1983) 811.
32. H. Djellab, F. Dalard, *J. Electroanal. Chem.*, 221 (1987) 105.
33. S. Zecevic, B. Simic - Glavski, E. Yeager, A.B.P. Lever, P.C. Minor, *J. Electroanal. Chem.*, 196 (1985) 339.
34. A.B.P. Lever, J.P. Wilshire, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 1145.
35. A.B.P. Lever, J.P. Wilshire, *Can. J. Chem.*, 54 (1976) 2514.
36. J. Zagal, R.L. Sen, E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, 83 (1977) 207.

37. J. Zagal, P. Bindra, E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 1506.
38. J. Collman, P. Denisevich, Y. Konai, M. Marrocco, C. Koval, F.C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6027.
39. Y. Gushikem, J. C. Moreira, *J. Colloid Interface Sci.*, 107 (1985) 70.
40. Filipov, A.P. Karpenko, G.A., *Theor. Exp. Chem.*, 14 (1978) 333.
41. P. Day, H.A.O. Hill, M.G. Prince, *J. Chem. Soc.*, 90 (1968) 670.
42. K. Stulik, *Electroanalysis*, 4 (1992) 829.
43. K.M. Korfhage, K. Ravichandran, R.P. Baldwin, *Anal. Chem.*, 56 (1984) 1514.
44. J. Zagal, M. Páez, A.A. Tanaka, J.R. Santos Jr., C.A. Linkouss, *J. Electroanal. Chem.*, 339 (1992) 13.
45. L.D. Rollmann, R.T. Iwamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1454.
46. Z.A. Schelly, R.D. Farina, E.M. Eyring, *J. Phys. Chem.*, 74 (1970) 617.
47. B.Z. Nikolic, R.R. Adzic, E.B. Yeager, *Electroanal. Chem.*, 103 (1979) 281.
48. A.B.P. Lever, P.C. Minor, *Can. J. Chem.*, (1980).
49. F. Steinbch, M. Zobel, *J. Chem. Soc. , Faraday Trans. ,* 82 (1979) 113.
50. J.J. Cookson, T.D. Smith, J.F. Boas, P.R. Hicks, J. R. Pilbrow, *J. Chem. Soc. ,Dalton Trans. ,* (1977) 109.
51. J.A. Harizon, Z.A. Khan, *J. Electroanal. Chem.*, 26 (1970) 1.
52. M. Petek, S. Bruckenstein, *J. Electroanal. Chem.*, 47 (1973) 329.
53. C. Lin, A.B. Bocarsly, *J. Electroanal. Chem.*, 300 (1991) 325.
54. J. Zagal, E. Munoz, S.V. Zanartu, *Electrochim. Acta*, 10 (1982) 1373.
55. B. Wang, X. Cao, *Electroanalysis*, 4 (1992) 719.

56. L.M. Santos, R.P. Baldwin, *Anal. Chem.*, 58 (1986) 848.
57. J. Wang, T. Golden, R. Li, *Anal. Chem.*, 60 (1988) 1642.
58. M.K. Halbert, R.P. Baldwin, *Anal. Chem.* 57 (1985) 591.
59. D.J. Cookson, T.D. Smith, J. F. Boas, P.R. Hicks, J. R. Pilbrow, *J. Chem. Soc. , Dalton Trans.* ,(1977) 109.
60. A.P. Hong, S.D. Boyce, M.R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.*, 23 (1989) 533.
61. X. Qi., R.P. Baldwin, H. Li, T.F. Guarr, *Electroanalysis*, 3 (1991) 119.
62. X. Huang, W. Th. Kok, *Anal. Chim. Acta*, 273 (1993) 245.
63. J.H. Zagal, P. Herrera, *Electrochim. Acta*, 30 (1985) 449.
64. J.L. Peel, *J. Biol. Chem.*, 237 (1962) 264.
65. J.H. Zagal, C. Fierro, R. Rozas, *Electroanal. Chem.*, 119 (1981) 403.
66. A. Meister, *J. Biol. Chem.*, 263 (1988) 205.
67. J.D. Adams, J.N. Johannessen, J.P. Bacon, *Clin. Chem.*, 33 (1987) 1675.
68. S. Curello, C. Ceconi, A. Cargnoni, A. Cornacchiari, R. Ferrari, A. Albertini, *Clin. Chem.*, 33 (1987) 1448.
69. S.A. Wring, J.P. art, B.J. Birch, *Analyst*, 114 (1989) 1563.
70. M.K. Halbert, R.P. Baldwin, *J. of Chromatography*, 345 (1985) 43.
71. S.A. Wring, J.P. Hart, B.J. Birch, *Analyst*, 114 (1989) 1571.
72. S.A. Wring, J.P. hart, B.J. Birch, *Talanta*, 38 (1991) 1257.
73. S.A. Wring, J.P. Hart, L. Bracey, B.J. Birch, *Anal. Chim. Acta*, 231 (1990) 203.

74. J.A. Plambeck, in "Electroanalytical Chemistry": Basic Principles and Applications". Wiley, New York, 1982.

75. J.P. Hart, I.C. Hartley, *Analyst*, 119 (1994) 259.

76. M.A.T. Gilmartin, J.P. Hart, B.J. Birch, *Analyst*, 119 (1994) 243.

77. E.G. Cookeas, C.E. Efstathiou, *Analyst*, 119 (1994) 1607.

## Capítulo IV- Estudo potenciométrico usando sílica gel modificada com o íon piridínio como membrana para íons $\text{ClO}_4^-$ .

### 1. Introdução

As resinas epoxy constituem uma importante e versátil classe de materiais, caracterizados pela excelente resistência química à corrosão, boa adesão a vários outros materiais, propriedades isolantes para eletricidade e facilidade de fabricação. A incorporação de cargas produz propriedades tais como força e resistência à abrasão e a altas temperaturas. Em consequência, estes materiais têm mostrado uma boa margem de aplicação como coberturas, adesivos, moldagens ou encapsulantes para a proteção de dispositivos eletrônicos, etc. A adição de pós de natureza metálica ou carbonácea aumenta a condutividade elétrica e térmica dos epóxidos, promovendo materiais compósitos que combinam a alta condutividade dos metais com a facilidade do processamento dos plásticos, sendo aplicados na indústria de componentes eletrônicos <sup>1,2</sup>.

As resinas epoxi<sup>2</sup> são produzidas pela ciclopólimerização de compostos epóxidos como fenóis e a adição de um endurecedor catalítico ou um agente co-reativo, tal como poliaminas, que promovem uma ligação cruzada posterior entre os grupos epóxidos residuais. Em adição aos -O- e aos grupos epóxidos, os produtos finais contêm grupos NH ou OH, que podem reagir posteriormente e ter uma certa finalidade nas propriedades destes materiais.

No campo dos eletrodos íon seletivos, os epóxidos não condutivos, mais usualmente Araldite, foram usados durante os anos 1970 para a aglomeração de sais inorgânicos na construção de membranas sensíveis a cátions ou ânions, aplicadas em eletrodos íon-seletivos com uma solução interna e um eletrodo de referência<sup>3-10</sup>. Os epóxidos não condutivos são usados também na construção de eletrodos íon seletivos como um cimento para fixar a proteção final do cabo ao topo dos eletrodos de urushi<sup>11</sup> e outros eletrodos de estado sólido<sup>12</sup>, para manter membranas cristalinas na extremidade dos eletrodos<sup>13</sup>, ou com propósitos similares. Os epóxidos condutivos contendo metais têm sido usados também para fixar um cabo interno para pressionar discos ou placas usadas como membranas.

Os epóxidos têm sido usados também na impregnação de eletrodos de grafite<sup>14</sup> e na preparação de eletrodos voltamétricos<sup>15-19</sup>, para a construção de sensores amperométricos de enzimas e biosensores<sup>20-24</sup>.

Com base em resultados de estudos de equilíbrio realizados anteriormente com a  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  <sup>25</sup>, verificou-se que trata-se de um trocador de

ânions inorgânicos<sup>26</sup>, preferencialmente pelos íons  $\text{ClO}_4^-$ , devido à sua alta constante de estabilidade comparada à de outros ânions estudados.

Considerando esta propriedade, estudou-se a possibilidade de se utilizar este material na construção de um sensor para íons perclorato, uma vez que existem poucos métodos seletivos para a determinação deste ânion na literatura<sup>27-32</sup>, sendo a maioria deles, métodos potenciométricos que empregam uma membrana<sup>27-29</sup>, eletrodos de contato sólido<sup>20,31</sup> e métodos HPLC<sup>32</sup>. Então, a possibilidade de usar este material para preparar uma membrana mais seletiva para este ânion parece ser muito atrativa, uma vez que um eletrodo ion-seletivo para perclorato pode ser muito importante na determinação de íons perclorato presentes em complexos, explosivos e propelentes sólidos.

Este capítulo descreve o uso desta sílica como membrana de um eletrodo modificado com epoxi e grafite, e a sua influência na seletividade e estabilidade da membrana com variações de pH.

## 2. Parte Experimental

### 2.1- Modificação da sílica gel.

Estudos anteriores de reações de troca entre cloreto do íon piridínio preso na superfície da sílica gel e vários ânions mostraram uma alta seletividade deste pelo íon  $\text{ClO}_4^-$ <sup>26,33,34</sup>.

A reação de troca iônica dos íons  $\text{Cl}^-$  pelos íons  $\text{ClO}_4^-$  foi obtida agitando-se 100 mg de  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  com 50 mL de solução de  $\text{NaClO}_4$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . O sólido foi filtrado e lavado com água bidestilada para eliminar todo o excesso de íons na superfície, e então, seco ao ar.

A reação pode ser expressa da seguinte forma:



## **2.2. Confeção do eletrodo de trabalho.**

O eletrodo foi preparado misturando 1,0 g de grafite com 1,2 g de epóxido (28% do endurecedor e 72 % de resina). A mistura resultante foi colocada na extremidade de um tubo de vidro de aproximadamente 1 cm de diâmetro interno, contendo uma camada de  $\text{SiPy}^+\text{ClO}_4^-$  (aproximadamente 1 mm de espessura) na face externa. A face oposta da superfície do eletrodo foi coberta com uma camada de prata coloidal e o contato elétrico foi feito com um fio de cobre.

## **2.3. Determinação das curvas potenciométricas.**

As medidas potenciométricas foram efetuadas em um potenciômetro Radelkis, modelo OP-271, sensível a 0,1 mV, com um eletrodo de referência de dupla junção modelo Radelkis OP-082-OP, de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  3 mol.L<sup>-1</sup> com  $\text{NaNO}_3$  como solução externa.

## **2.4. Determinação do coeficiente de seletividade potenciométrico.**

Na determinação experimental dos valores de  $K^{\text{Pot}}$ , utilizou-se o método da interferência fixa<sup>35</sup> que consiste em se determinar a curva de calibração do eletrodo na presença do íon interferente. Para isto, preparou-se 100 mL de uma solução de  $\text{NaClO}_4$  contendo uma quantidade fixa do interferente a ser estudado, na concentração de  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>. Esta solução era colocada na bureta de pistão e, a partir de um volume inicial de 20 mL da solução do íon interferente, adicionava-se alíquotas de 0,02 mL da solução da bureta.

### 3. Resultados e Discussões.

#### 3.1- Determinação da curva de calibração.

O potencial  $E$  gerado na superfície do eletrodo é o resultado da soma dos seguintes potenciais<sup>36</sup>:

$$E = E_{\text{memb}} + \Sigma E_j + (E_1 - E_2)$$

onde:  $E_{\text{memb}}$  é o potencial devido à resistência da matriz (sílica, epoxi e grafite),  $\Sigma E_j$  é o potencial de junção líquida e  $E_1 - E_2$  corresponde à diferença de potencial entre a parte externa e interna da membrana, respectivamente.

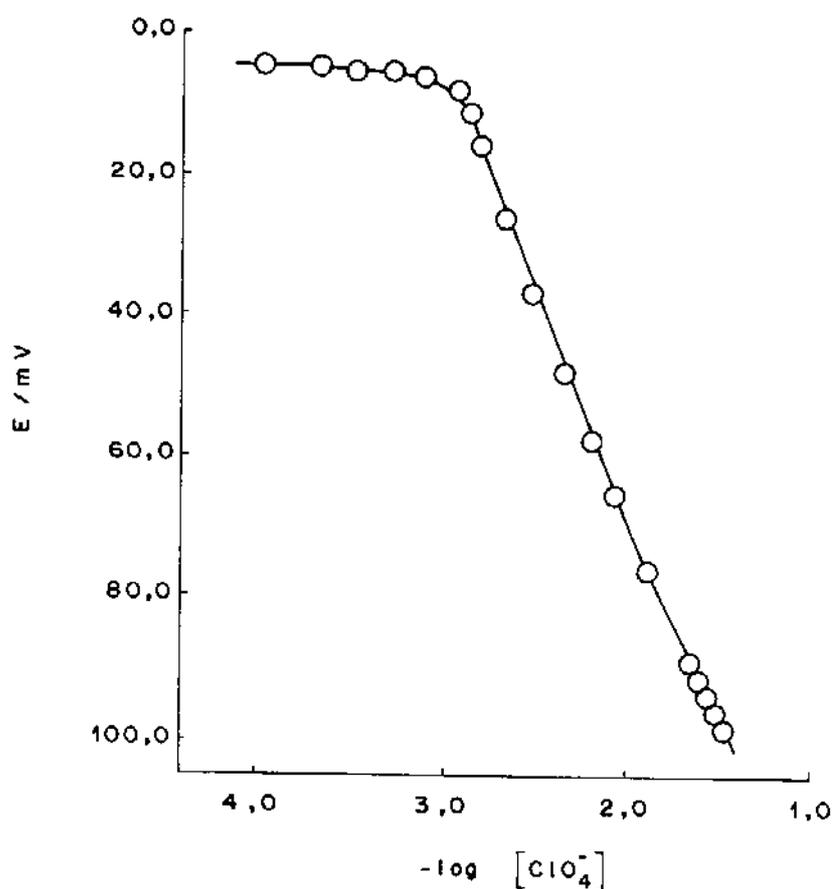
Considerando que o  $E_{\text{memb}}$  e  $\Sigma E_j$  não variam durante as medidas, a equação pode ser escrita como:

$$E = E' + \Delta E$$

onde  $\Delta E$  é o potencial da interface da membrana gerado pelo gradiente de concentração.

Com o propósito de obter uma curva analítica, os eletrodos foram avaliados usando soluções de  $\text{NaClO}_4$  nas concentrações variando de  $10^{-1}$  a  $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . Após determinar a sensibilidade, a resposta do eletrodo foi estudada pela adição sucessiva de uma solução padrão de  $\text{NaClO}_4$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

A resposta foi linear com a concentração de  $\text{ClO}_4^-$  variando entre  $1,0 \times 10^{-2}$  e  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  (Figura 1).



**Figura 1.** Curva de calibração para o eletrodo de  $\text{SiPy}^+\text{ClO}_4^-$  obtido pelo método das soluções separadas.

A equação da linha reta que corresponde à resposta do eletrodo como uma função da concentração do íon primário, foi:  $y = -64,9x - 199,6$ , com  $r = 0,998$ . A inclinação foi 65 mV, maior, portanto, que 59 mV requerido para um comportamento nernstiano. Neste caso, deve ser lembrado que o coeficiente de atividade varia conforme varia a concentração do íon primário<sup>37</sup>. O limite de resposta do eletrodo foi  $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Foi observado que na ausência do ionoforo o eletrodo não apresentou resposta nernstiana.

### 3.2-Efeito do íon interferente.

Um eletrodo íon seletivo tem uma resposta que é exclusivamente devida ao íon primário, sobretudo a baixas concentrações do íon interferente.

Aumentando a concentração do íon interferente, a interferência normalmente torna-se significativa.

O coeficiente que mede esta interferência é dado pelo coeficiente de seletividade potenciométrico,  $K^{pot}_{y,x}$ , onde  $y$  é o íon primário ( $ClO_4^-$  no presente caso) e  $x$  é o íon interferente.

Este coeficiente é definido como<sup>35</sup>:

$$K^{pot}_{y,x} = (a_y)^{z_x} / (a_x)^{z_y}$$

onde  $a_y = 18 / z_y$ ,  $a_x$  é a atividade do íon interferente, e  $z_x$  e  $z_y$  são as cargas dos íons interferente e primário, respectivamente.

Na Tabela I são listados os valores de  $K^{pot}$  para vários ânions interferentes estudados.

A maior interferência é mostrada pelo ânion  $SCN^-$ , com um coeficiente de 0,91.

A ordem de decréscimo do  $K^{pot}$  é:



Podemos observar que há uma boa correlação entre  $K^{pot}$  e a constante de seletividade calculada para a reação de troca:

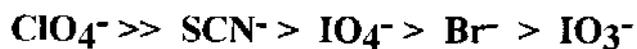


e definida como<sup>33</sup>:

$$K_s = \chi_{X^-} a_{Cl^-} f_{X^-} / \chi_{Cl^-} a_{X^-} f_{Cl^-}$$

onde  $\chi_{X^-}$  e  $\chi_{Cl^-}$  são as frações molares dos íons na fase sólida, e  $f_{X^-}$  e  $f_{Cl^-}$  são os coeficientes de atividade na fase sólida.

Nós observamos que o íon primário tem maior afinidade na fase sólida e a ordem de decréscimo do  $K_s$  é:



Para determinações potenciométricas envolvendo o ânion periodato, a literatura descreve o uso de versões comerciais do eletrodo de perclorato<sup>38</sup>. Neste caso, nós observamos que o eletrodo não é seletivo para o ânion periodato ( $K^{\text{pot}} = 0,33$ ). Este valor é próximo ao de um eletrodo similar com o íon 3,4-diazobicyclo[2,2,2]octano, i.e.,  $\text{SiDABCO}^+\text{ClO}_4^-$ <sup>39</sup>.

As curvas potenciométricas obtidas na presença dos interferentes estudados constam dos apêndices no final desta tese.

**Tabela I** - Valores calculados de  $K^{\text{pot}}$  e  $K_s$

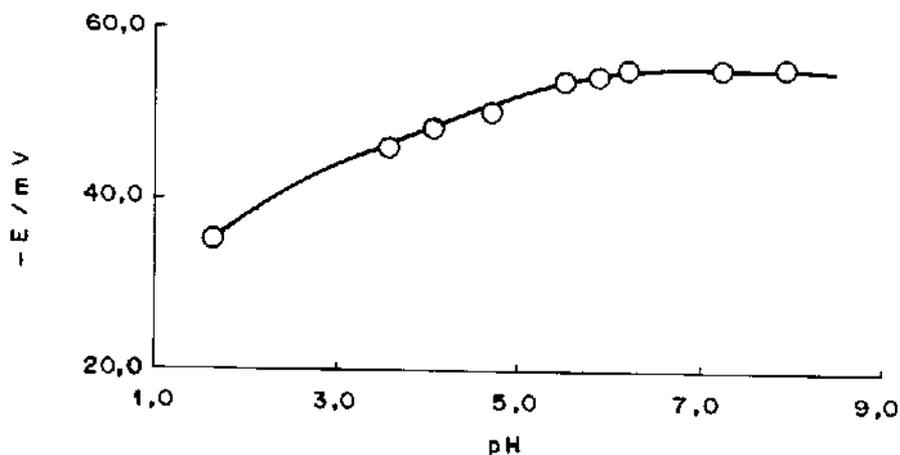
Ions	$K^{\text{pot}}$	$K_s$ (a)
$\text{ClO}_4^-$	-	18,0
$\text{SCN}^-$	0,91	3,2
$\text{IO}_4^-$	0,33	0,57
$\text{NO}_3^-$	0,28	-
$\text{Br}^-$	0,21	0,42
$\text{IO}_3^-$	0,20	0,056
$\text{Cl}^-$	0,15	-
$\text{SO}_4^{2-}$	0,00	-

(a) ref. 36

### 3.3-Efeito do pH

O pH da solução pode ter influência significativa na resposta nernstiana do eletrodo ion-seletivo<sup>40</sup>. O pH da solução de NaClO<sub>4</sub> foi variado entre 1,2 a 8,0 e o potencial do eletrodo de SiPy<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> foi medido.

A Figura 2 mostra a resposta de E/mV vs pH. Entre pH 1,2 e 5,5, o potencial varia lentamente, possivelmente devido à adsorção do H<sup>+</sup> pela matriz a baixos valores de pH<sup>41</sup>, e acima de pH 5,5 se mantém praticamente constante.



**Figura 2.** Resposta do eletrodo de SiPy<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> com o pH da solução. [ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>] = 1,0x10<sup>-3</sup>mol.L<sup>-1</sup>.

#### 4. Referências Bibliográficas.

1. A. A. S. C. Machado, *Analyst*, 119 (1994) 2263.
2. Epoxy Resins, Chemistry and Technology, ed. May, C.A., Marcel Dekker, New York, (1988).
3. S. K. Srivastava, A. K. Jain, S. Agrawal, R. P. Singh, *J. Electroanal. Chem.*, 90 (1978) 291.
4. S. K. Srivastava, A. K. Jain, S. Agrawal, R. P. Singh, *Talanta*, 25 (1978) 157.
5. A. K. Jain, S. K. Srivastava, R. P. Singh, S. Agrawal, *Anal. Chem.*, 51 (1979) 1093.
6. S.K. Srivastava, A. K. Jain, S. Agrawal, R. P. Singh, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 29 (1979) 379.
7. A. K. Jain, S. Agrawal, R. P. Singh, *Anal. Lett.*, 12 (1979) 995.
8. A. K. Jain, R. P. Singh, S. Agrawal, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 302 (1980) 407.
9. A. K. Jain, R. P. Singh, C. Bala, *Anal. Lett.*, 15 (1982) 1557.
10. S. Agrawal, M. Abe, *Analyst*, 108 (1983) 712.
11. K. Hiroy, S. Wakida, T. Tanaka, A. Kawahara, M. Yamane, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 326 (1987) 362.
12. T. Katsu, K. Togawa, Y. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56 (1983) 3446.
13. M. Trojanowicz, *Anal. Chim. Acta*, 114 (1980) 293.
14. K. Sykut, L. Cukrowski, E. Cukrowska, *J. Electroanal. Chem.*, 115 (1980) 137.
15. J. Wang, *Anal. Chem.*, 53 (1981) 2280.
16. F. Falat, H. Y. Cheng, *J. Electroanal. Chem.*, 157 (1983) 393.
17. R. C. Ewing, M. Weber, J. Werth, *J. Anal. Chem.*, 57 (1985) 933.

18. H. P. Henriques, A. G. Fogg, *Analyst*, 110 (1985) 79.
19. J. Wang, T. Golden, K. Varughese, I. El-Rayes, *Anal. Chem.*, 61 (1989) 508.
20. F. Céspedes, E. F. Martinez, J. Bartroli, S. Alegret, *Anal. Chim. Acta*, 273 (1993) 409.
21. F. Céspedes, E. F. Martinez, S. Alegret, *Anal. Chim. Acta*, 284 (1993) 21.
22. J. Wang, M. Ozsoz, *Electroanalysis*, 2 (1990) 647.
23. V. Wollenberger, J. Wang, M. Ozsoz, E. R. González, F. Scheller, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 26 (1991) 287.
24. J. Wang, E. R. González, M. Ozsoz, *Electroanalysis*, 4 (1992) 539.
25. M. S. Iamamoto, Y. Gushikem, *J. Colloid Interface Sci.* 129(1989) 162.
26. M. S. Iamamoto, Y. Gushikem, *Analyst*. 114 (1989) 983.
27. K. Hiiro, A. Kawahara, T. Tanaka, *Anal. Chim. Acta*, 110 (1979) 321.
28. M. Kataoka, T. Kambara, *J. Electroanal. Chem.* 73 (1976) 279.
29. J. L. F. Lima, A. A. S. C. Machado, *Rev. Port. Quim.* 20 (1978) 70.
30. Z. S. Alagova, N. V. Roshdestvenskaya, G. A. Khripun, O. K. Stefanova, *J. Appl. Chem. (URSS)* (1990) 2445.
31. E. Wang, K. Ohashi, S. Kamata, *Anal. Sci.* (1991) 755.
32. P. Batjoens, H. F. De Brabander, L. T. Kindt, *Anal. Chim. Acta*, 275 (1993) 335.
33. Y. Gushikem, W. C. Moreira, *Colloids Surf.*, 25 (1987) 155.
34. P. Tundo, P. Venturello, E. Angeletti, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 6547.
35. P. L. Bailey in: "Analysis with Ion Selective Electrodes", Hyden & Son, (1980).

36. J. A. Plambeck, in: "Electroanalytical Chemistry: Basic Principles and Applications". Wiley, New York, (1982).
37. R. G. Bates, *Pure Appl. Chem.* (1973) 407.
38. C. H. Efstathiou, T. P. Hadjiioannou, *Anal. Chem.* (1975) 47.
39. J. R. Fernandes, L. T. Kubota, Y. Gushikem, G. Oliveira Neto, *Anal. Letters*, 26 (1993) 2555.
40. J. Liu, Y. Masuda, E. Sekido, *Analyst*, 155 (1990) 1089.
41. W. C. Moreira, Y. Gushikem, O. R. Nascimento, *J. Colloid Interface Sci.*, 150 (1992) 115.

## Conclusões

A alta afinidade do  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  pela  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  permitiu produzir um eletrodo no qual a espécie eletroativa foi fortemente aderida ao contra-íon covalentemente ligado à superfície.

A monocamada de espécies eletroativas ancoradas (densidade superficial de  $0,17 \text{ moléc.nm}^{-2}$ ) foi quimicamente muito estável e eletrocatalisou a oxidação de ácido ascórbico.

A vantagem em usar este eletrodo foi a perda de atividade praticamente desprezível após vários ciclos redox. Este resultado indicou que a  $(\text{SiPy}^+)_{3/4}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  pode ser usada para fabricar um sensor para ácido ascórbico.

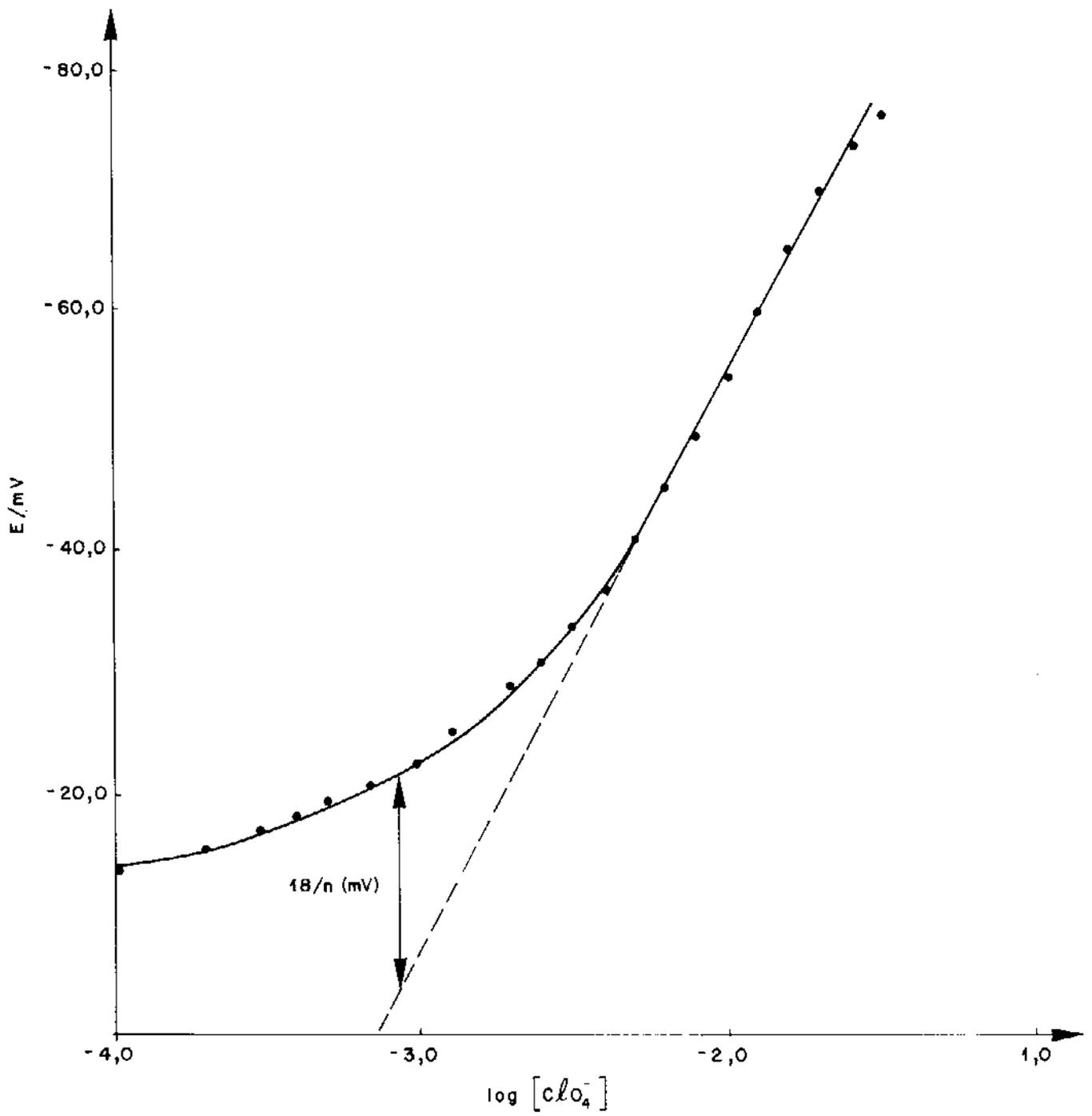
A resposta do eletrodo para as soluções de hidrazina, ácido oxálico, cisteína e glutatona nas concentrações de  $10^{-4} \text{ M}$ , indicam que a CoTSPc imobilizada na  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  é um material potencialmente útil para preparar um sensor eletroquímico. A espécie eletroativa é fortemente aderida à superfície e é muito estável quimicamente na faixa de potencial ciclada.

O caráter da interação CoTSPc e  $\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$  é de natureza eletrostática e então, a propriedade redox do complexo não é afetada. A natureza do substrato pode ser muito importante na determinação do potencial anódico quando o pH da solução é variado, mas, no presente caso ele foi pouco afetado porque o íon piridínio imobilizado comporta-se similarmente à fase "bulk", isto é, ele é um eletrólito forte.

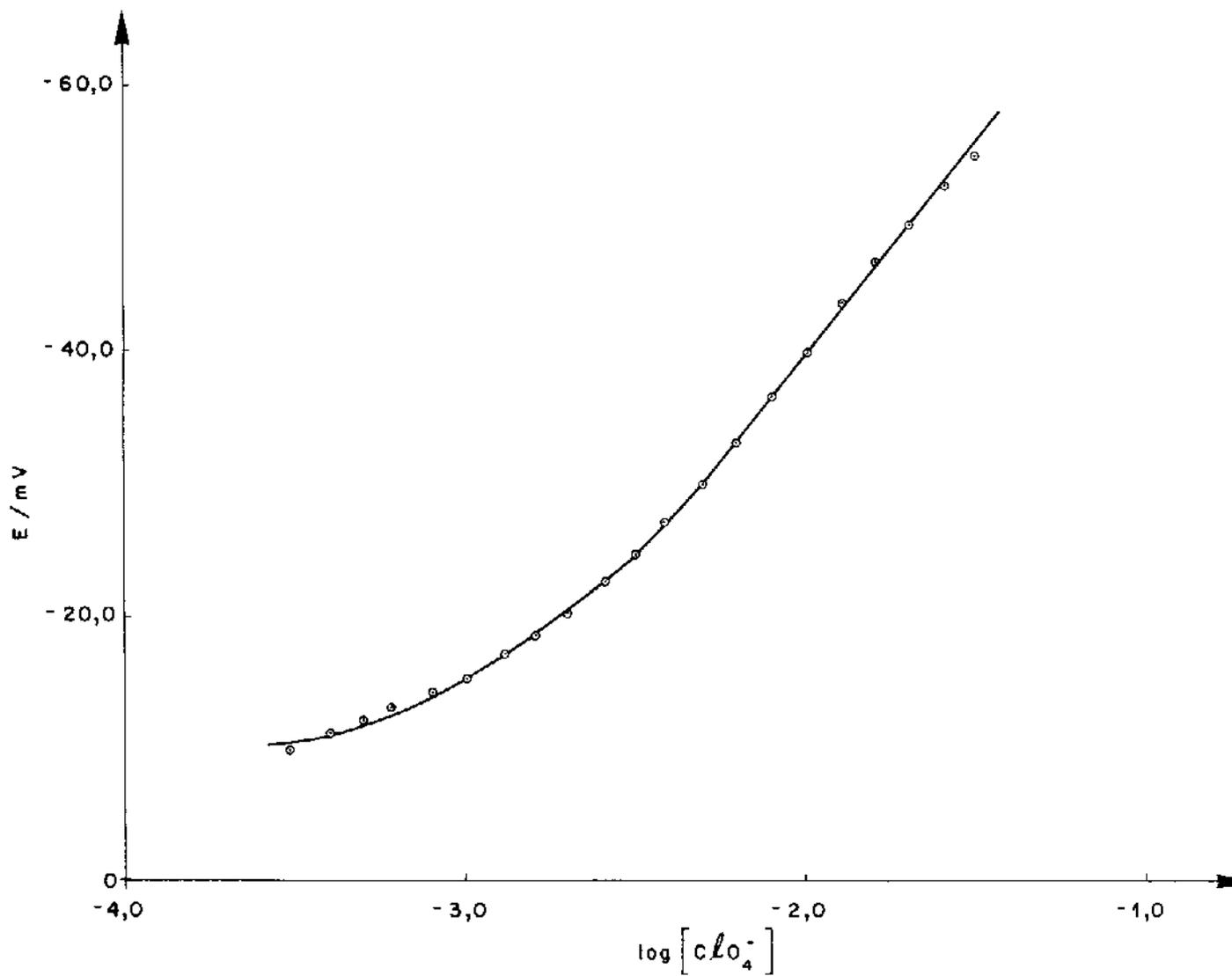
A estrutura da CoTSPc adsorvida mostrou ser um fator importante na determinação do potencial redox para as espécies eletroativas. Neste caso, como a interação superficial é apenas de troca iônica, isto permitiu um espalhamento das CoTSPc adsorvidas sendo que as espécies monoméricas são as responsáveis pela eletrocatalise dos substratos estudados.

A amperometria também mostrou ser uma técnica eletroanalítica muito útil para analisar materiais de eletrodos para biossensores. A excelente seletividade e estabilidade apresentada pelos eletrodos modificados com CoTSPc caracterizam o material como um bom sensor amperométrico, com a vantagem da superfície promover a resposta de solutos (ou analitos) cuja oxidação direta (ou redução) não é cineticamente favorecida.

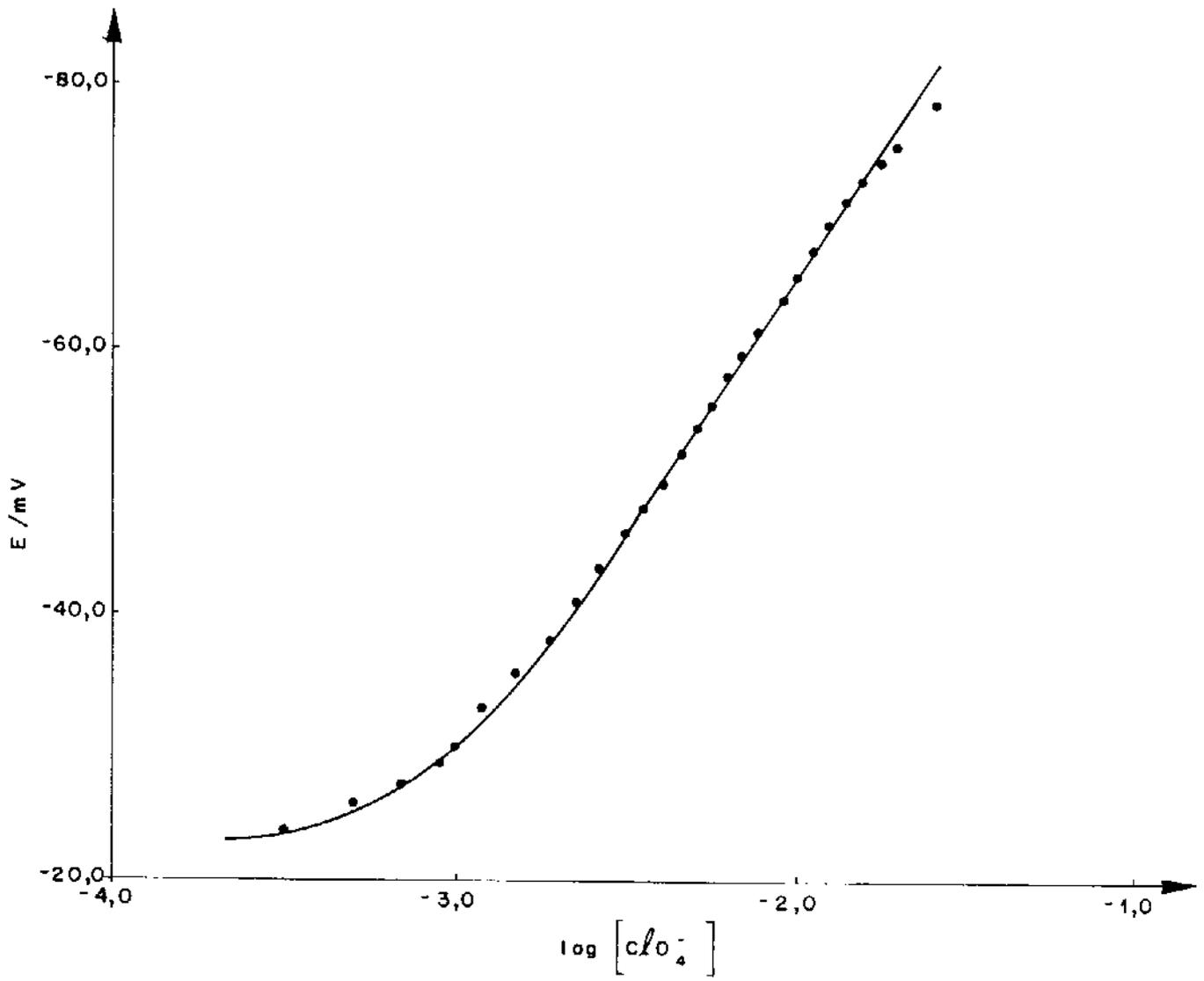
O eletrodo feito com  $\text{SiPy}^+\text{ClO}_4^-$  foi muito seletivo ao íon perclorato, obedecendo a mesma ordem de interferência que a constante de seletividade ( $K^S$ ) anteriormente estudada neste laboratório, sendo que somente o íon  $\text{SCN}^-$  apresentou uma interferência significativa. O presente eletrodo apresentou uma boa performance e uma estabilidade química consideravelmente alta, mostrando que este tipo de material pode constituir uma nova classe de compostos para fabricação de sensores potenciométricos.



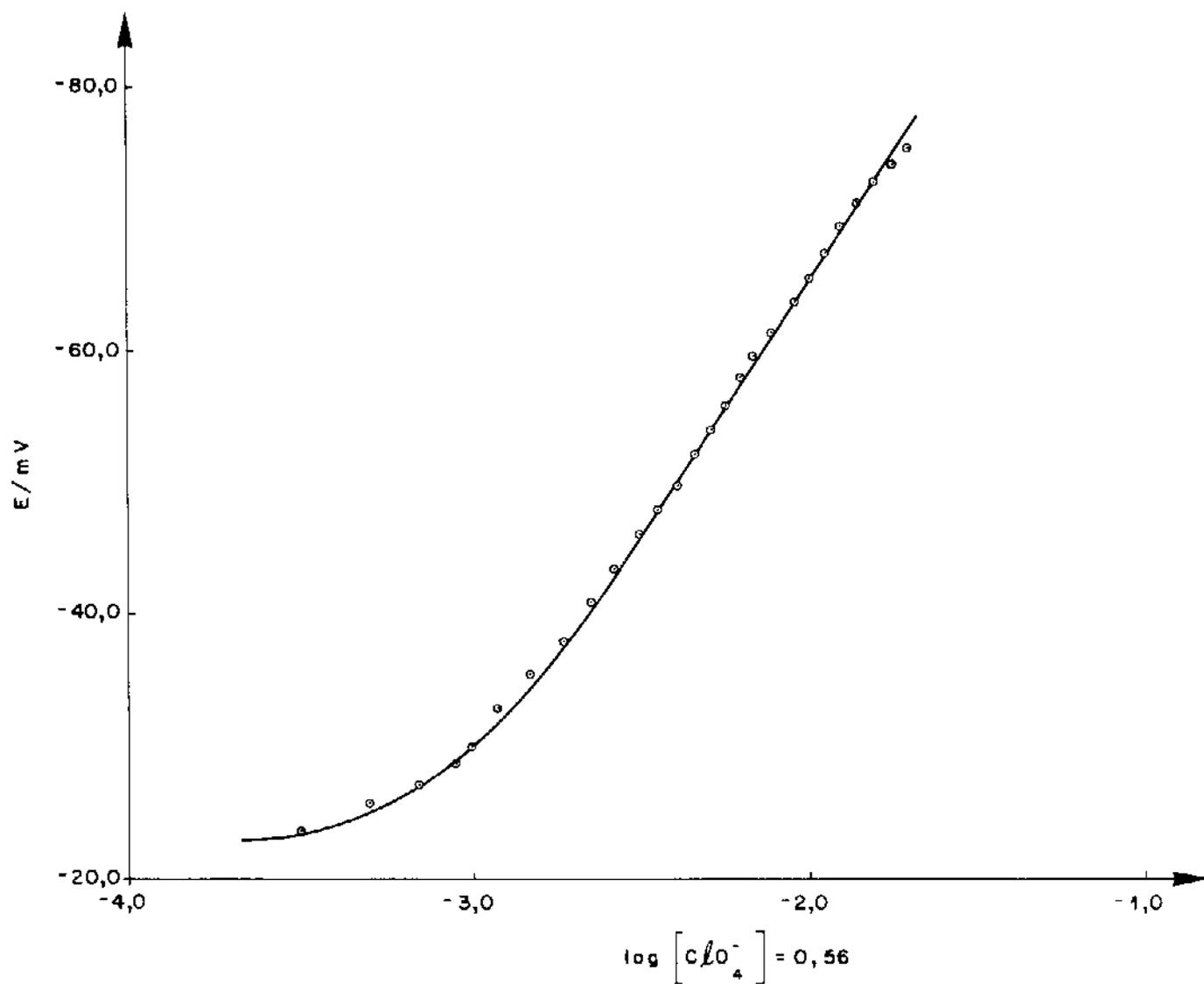
Apêndice 1: Curva potenciométrica obtida na presença de NaSCN.



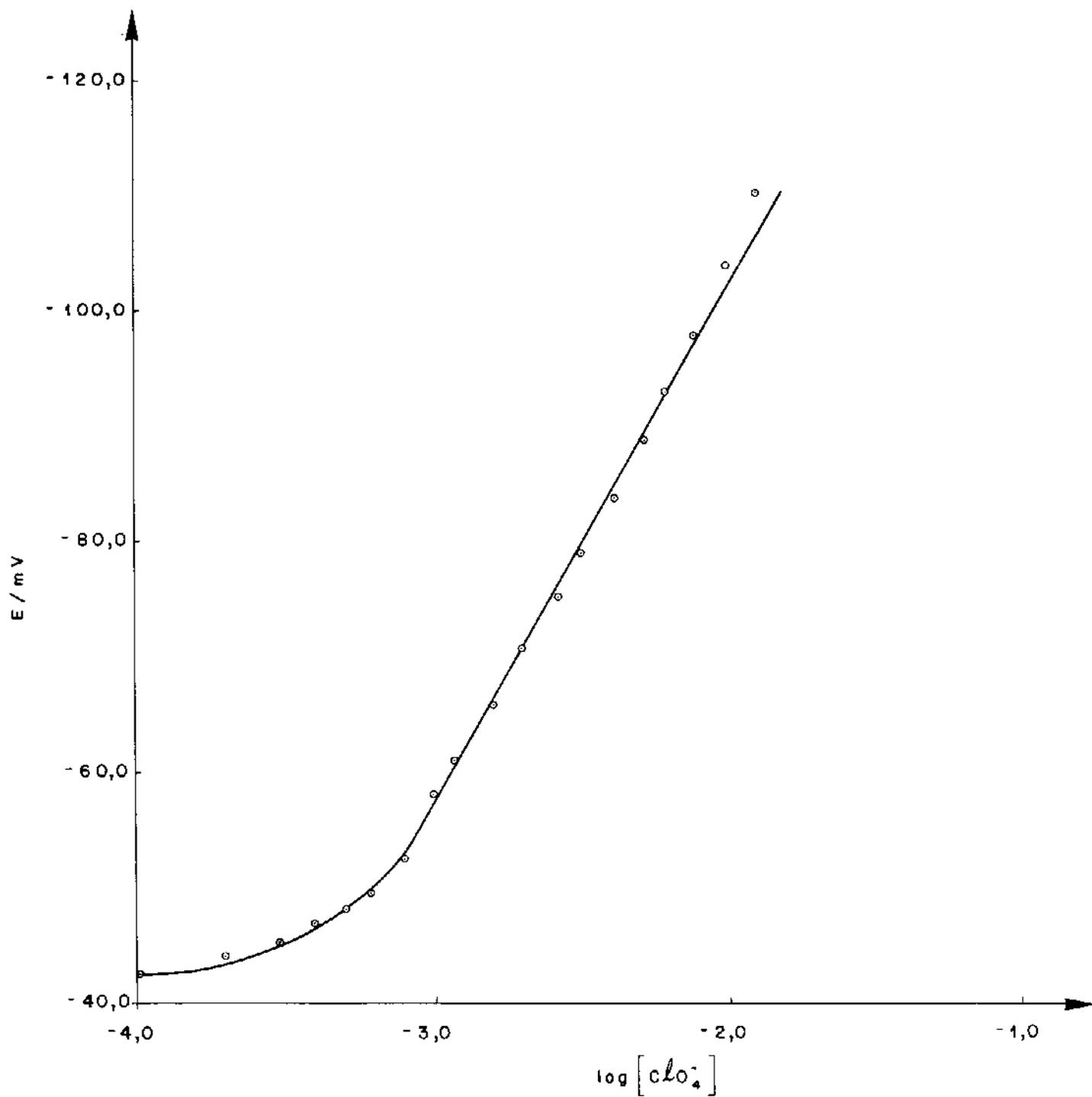
Apêndice 2: Curva potenciométrica obtida na presença de  $NaIO_4$ .



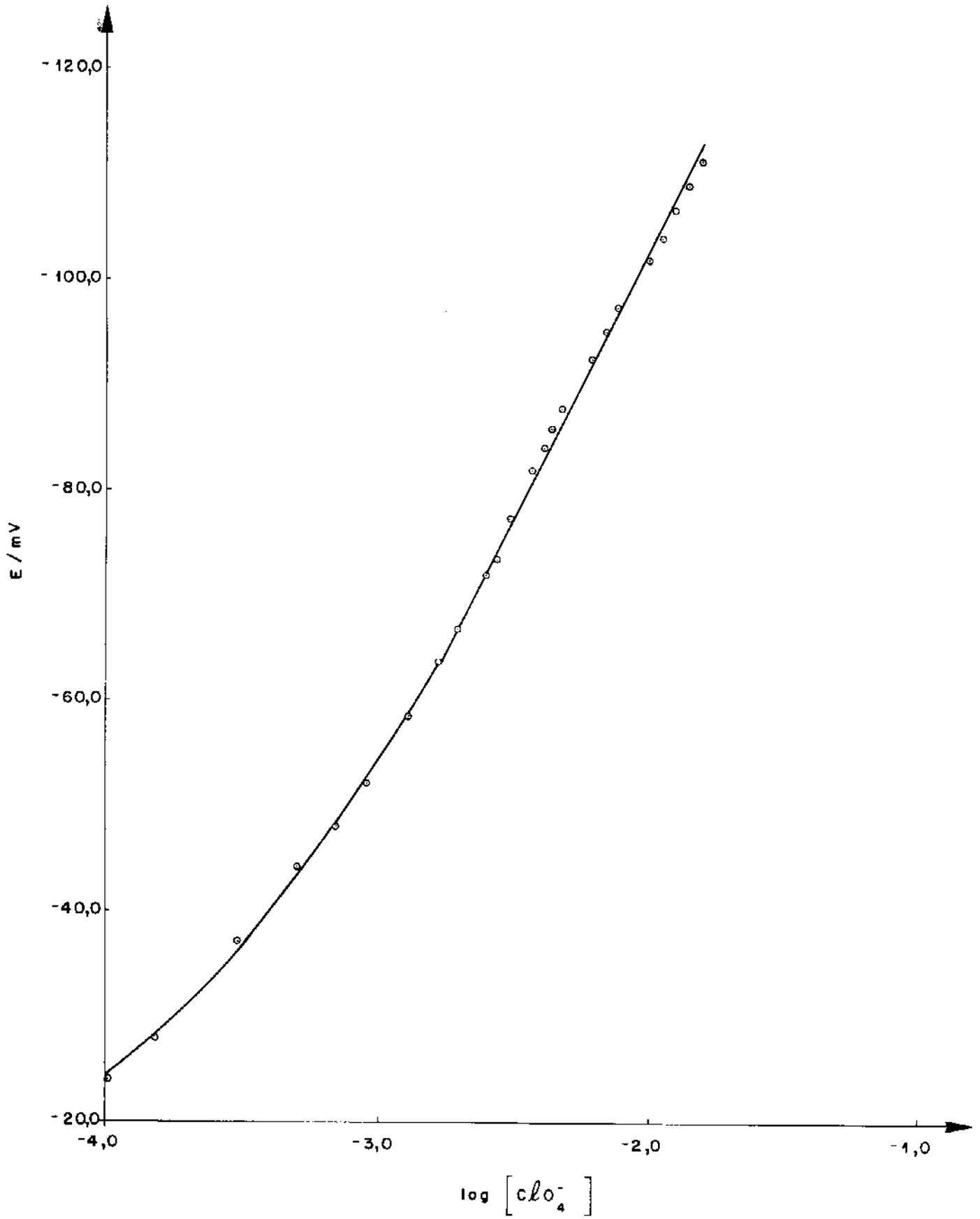
Apêndice 3: Curva potenciométrica obtida na presença de  $NaNO_3$ .



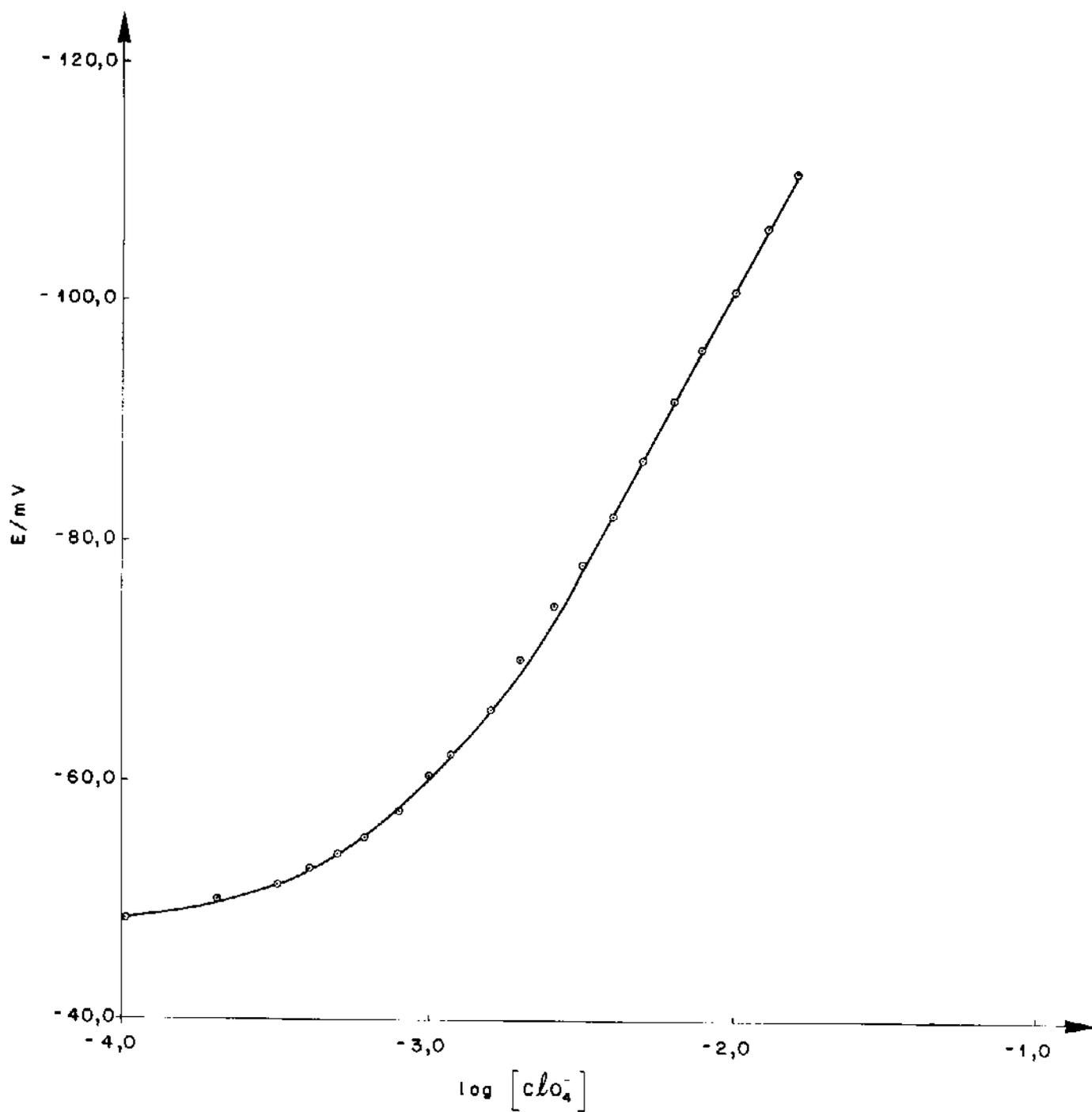
Apêndice 4: Curva potenciométrica obtida na presença de NaBr.



Apêndice 5: Curva potenciométrica obtida na presença de  $\text{NaIO}_3^-$ .



Apêndice 6: Curva potenciométrica obtida na presença de NaCl.



**Apêndice 7:** Curva potenciométrica obtida na presença de  $Na_2SO_4$ .