



SERGIO BITENCOURT ARAÚJO BARROS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL CERÂMICO
CONDUTOR SiO_2/C MODIFICADO COM FTALOCIANINA DE
NÍQUEL(II) E DO COMPÓSITO CERÂMICO $\text{SiO}_2\text{-NiO}$: APLICAÇÃO NA
CONSTRUÇÃO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS**

**CAMPINAS
2013**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

SERGIO BITENCOURT ARAÚJO BARROS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL CERÂMICO
CONDUTOR SiO_2/C MODIFICADO COM FTALOCIANINA DE
NÍQUEL(II) E DO COMPÓSITO CERÂMICO $\text{SiO}_2\text{-NiO}$: APLICAÇÃO NA
CONSTRUÇÃO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS**

**TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIAS.**

ORIENTADOR: PROF. DR. YOSHITAKA GUSHIKEM

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA
POR SERGIO BITENCOURT ARAÚJO BARROS, E ORIENTADA PELO PROF.DR. YOSHITAKA
GUSHIKEM.**

Assinatura do Orientador

**CAMPINAS
2013**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR ANTONIO ANASTACIO - CRB8/7942 -
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

Barros, Sergio Bitencourt Araújo (1982-).

B278S Síntese e caracterização de material cerâmico condutor SiO₂/C modificado com ftalocianina de níquel(II) e do compósito cerâmico SiO₂-NiO: aplicação na construção de sensores eletroquímicos / Sergio Bitencourt Araújo Barros. – Campinas, SP: [s.n.], 2013.

Orientador: Yoshitaka Gushikem.

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

1. Carbono cerâmico. 2. Ftalocianina de níquel. 3. SiO₂-NiO. 4. Sol-gel. 5. Sensor. I. Gushikem, Yoshitaka. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Synthesis and characterization of SiO₂/C conductive ceramic material modified with nickel (II) phthalocyanine and SiO₂-NiO ceramic composite: application in the construction of electrochemical sensors

Palavras-chave em inglês:

Carbono ceramic

Nickel phthalocyanine

SiO₂-NiO

Sol-gel

Sensor

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Yoshitaka Gushikem [Orientador]

Emerson Schwingel Ribeiro

Leliz Ticona Arenas

Lauro Tatsuo Kubota

André Luiz Barboza Formiga

Data de defesa: 26/06/2013

Programa de pós-graduação: Química

Resultados? Mas é claro que eu já consegui um monte de resultados!
Hoje eu sei de mil coisas que não funcionam.
(Thomas Edison)

Dedico esta Tese...

À minha família: meus pais José de Ribamar e Marli e meus irmãos Francisco, Marcela e Valmor pelo amor, apoio, amizade e dedicação concedidos, essenciais para que eu conseguisse me fortalecer e vencer esse desafio.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem, meu orientador, por ter me acolhido e pela paciência, confiança, ensinamentos, motivação e sabedoria concedida.

Ao Prof. Auro Atsushi Tanaka da UFMA, pela orientação e acesso ao laboratório LELQ da UFMA e a todos os membros do grupo que me acolheram no período em que realizei experimentos no laboratório.

Ao Prof. Dr. Richard Lander do Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP e a Rita C.G. Vinhas pela ajuda e realização das análises de XPS.

Ao amigos do Laboratório de Química de Superfícies pelo companherismo: Thiago Canevari, Hérica, Camila, Mirian, Natália Fattori, Bruno, Jacqueline e, em especial a Leliz pelos ensinamentos, incentivo e amizade, ao Abdur pela amizade e colaboração e ao grande amigo Lucas que me incentivou e me ajudou na realização desse trabalho.

Aos amigos do laboratório: Ana Lúcia (*in memorian*), Ramon, Vaeudo, Adriana, Ricardo, Cléo, Júlio, Luelc, Amanda, Syed, Adnan, Maurício, Ali Riaz, Cíntia, Luiz Carlos, Luiz Pereira e Fozia pela boa convivência, incentivo e apoio.

Aos amigos piauienses que contribuíram enormemente em momentos difíceis, bem como de alegria, tornando tudo mais fácil: Sol, Lucas, Flamys, Samuel, Thiaguin, Nêgo Chico (Chicão), Michel, Lenilson, Lilia, Irlene, Eva, Gleyguestone, Elidiane entre outros não citados, mas a quem sou igualmente grato.

Aos meus pais, irmãos e a Thays Torres por todo amor, carinho, incentivo, crença e apoio.

Ao Prof. Dr. Edilson V. Benvenuti do Instituto de Química da UFRGS pela presteza na realização de medidas de análise textural no momento que precisei.

À todos os professores do Instituto de Química da UNICAMP pelos ensinamentos concedidos e sugestões que contribuíram para a aperfeiçoamento do trabalho e de minha visão de mundo como um todo.

Aos técnicos, em especial a Dona Alice e ao Sr. Nestor.

À CAPES pela bolsa concedida, tão importante nos primeiros anos do doutorado.

À CPG pela ajuda, em especial a Bel.

E a Deus que em sua infinita bondade e sabedoria me capacitou, me deu saúde, me inspirou e me fortaleceu em cada momento...fundamentando-me para que eu chegasse tão longe...

A todos, meus mais sinceros agradecimentos.

Currículo Vitae

1. Dados pessoais

Nome: Sergio Bitencourt Araújo Barros

Data de Nascimento: 14/04/1982

Estado Civil: Solteiro

e-mail: bitencourtquimica@yahoo.com.br

2. Formação Acadêmica (Graduação e Pós Graduação)

Graduação: Licenciatura Plena em Química, Universidade Federal do Piauí 2002-2005 (UFPI), Teresina, PI, Brasil.

Mestrado: Mestrado em Físico-Química, Universidade Federal do Piauí 2006-2008 (UFPI), Teresina, PI, Brasil.

Título: Título: Caracterização Eletroquímica e Aplicação de Filmes Automontados de Goma do Cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) com Polianilina Modificada

Orientador: Profa. Dra. Carla Eiras

Doutorado: Doutorado em Química Inorgânica, Universidade Estadual de 2008-2013 Campinas (UNICAMP), Campinas, SP, Brasil.

Título: Síntese e Caracterização de Material Cerâmico Condutor SiO₂/C Modificado com Ftalocianina de Níquel(II) e do Compósito Cerâmico SiO₂-NiO: Aplicação na Construção de Sensores Eletroquímicos

Orientador: Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem

3. Trabalhos Apresentados em Congressos

S.B.A. Barros, A. Rahim, A.A. Tanaka, Y. Gushikem. *Imobilização In Situ de ftalocianina de níquel em carbono cerâmico mesoporoso SiO₂/C e seu uso na determinação eletroquímica de dopamina*. In: XX Congresso da Sociedade Iberoamericana de Eletroquímica (SIBAE), Fortaleza, CE, 2012.

S.B.A. Barros, C.M.L. Souza, J.R. Santos Jr., C. Eiras. *Desenvolvimento de nanocompósitos eletroativo com goma do cajueiro: caracterização e*

aplicação na detecção de dopamina. In: XX Congresso da Sociedade Iberoamericana de Eletroquímica (SIBAE), Fortaleza, CE, 2012.

A. Rahim, L.S.S. Santos, S.B.A. Barros, L.T. Kubota, Y. Gushikem. *Mesoporous carbon ceramic SiO₂/C prepared by sol-gel method and modified with manganese phthalocyanine (MnPc) and used as an electrochemical sensor for the oxidation of Nitrite.* In: 6th International Workshop "Characterization of Porous Materials" (CPM-6), Delray Beach, Florida, USA, 2012.

S.B.A. Barros, A.A. Tanaka, Y. Gushikem. *Estudo da cinética de adsorção de flavina adenina dinucleotídeo em eletrodo carbono cerâmico SiO₂/TiO₂/grafite preparado pelo método sol-gel.* In: 51º Congresso Brasileiro de Química (CBQ), São Luis, MA, 2011.

A. Rahim, S.B.A. Barros, L.T. Arenas, Y. Gushikem. *In situ immobilization of cobalt phthalocyanine on the mesoporous carbon ceramic SiO₂/C prepared by the sol gel process: application as an oxalic acid sensor.* In: X Meeting SBPMat, Gramadao, RS, 2011.

F.A.A. Barros, S.B.A. Barros, *A Formação Continuada de professores de Química da cidade de Teresina: a proximidade com as Instituições de Ensino Superior.* In: Seminário Nacional de Administração Educacional, Teresina, PI, 2010.

S.B.A. Barros, L.T. Arenas, A. Rahim, Y. Gushikem. *Effect of HF in the preparation of carbon-ceramic materials by sol-gel process.* In: 11th International Conference on Advanced Materials ICAM, Rio de Janeiro, RJ, 2009.

S.B.A. Barros, C.M.L. Souza, J.R. Santos Jr., V. Zucolotto, C. Eiras. *Electrochemical characterization of electroactive nanocomposites containing cashew gum (Anacardium occidentale L) and modified polyaniline.* In: 11th International Conference on Advanced Materials ICAM, Rio de Janeiro, RJ, 2009.

4. Artigos completos publicados em periódicos

A. Rahim, S.B.A. Barros, L.T. Arenas, Y. Gushikem, *In situ immobilization of cobalt phthalocyanine on the mesoporous carbon ceramic SiO₂/C prepared by*

the sol gel process. Evaluation as an electrochemical sensor for oxalic acid, Electrochimica Acta 56 (2011) 1256-1261.

A. Rahim, S.B.A. Barros, L.T. Kubota, Y. Gushikem, *SiO₂/C/CuPc as a biomimetic catalyst for dopamine monooxygenase in the development of an amperometric sensor*, Electrochimica Acta 56 (2011) 10116-10121.

S.B.A. Barros, C.M.S. Leite, A.C.F. De Brito, J.R. Dos Santos Jr., V. Zucolotto, C. Eiras, *Multilayer Films Electrodes Consisted of Cashew Gum and Polyaniline Assembled by the Layer-by-Layer Technique: Electrochemical Characterization and Its Use for Dopamine Determination*, International Journal of Analytical Chemistry 2012 (2012) 1-10, doi:10.1155/2012/923208

S.B.A. Barros, A. Rahim, A.A. Tanaka, R. Landers, Y. Gushikem, *In situ immobilization of nickel(II) phthalocyanine on mesoporous SiO₂/C carbon ceramic matrices prepared by the sol-gel method: use in the simultaneous voltammetric determination of ascorbic acid and dopamine*, Electrochimica Acta 87 (2013) 140–147.

A. Rahim, L.S.S. Santos, S.B.A. Barros, L.T. Kubota, Y. Gushikem, *Dissolved O₂ sensor based on Cobalt (II) phthalocyanine immobilized in situ on electrically conducting carbon ceramic mesoporous SiO₂/C material*, Sensors and Actuators B 177 (2013) 231–238.

5. Atuação Profissional

2005-2006 Laboratório de Análise de Combustíveis, LAPETRO, Brasil.
Vínculo: Bolsista; Enquadramento Funcional: Técnico do Espectrômetro de Absorção Atômica.

2007-2007 Universidade Estadual do Piauí, UESPI, Brasil.
Vínculo: Professor Substituto. / Disciplinas Ministradas: Química Orgânica III, 60h; Química Instrumental, 90h.

2008-2008 Universidade Federal do Piauí, UFPI, Brasil.
Vínculo: Professor Substituto. / Disciplinas Ministradas: Elementos de Química, 90h; Química Geral, 90h.

2009-2011 Instituto Federal do Maranhão, IFMA, Brasil.
Vínculo: (Serv. Púb.) Professor Efetivo, Dedicção exclusiva. /

Disciplinas Ministradas: Química para Cursos Técnicos e Química Inorgânica I para Licenciatura Plena em Química.

2011-atual Universidade Federal do Piauí, UFPI, Brasil.

Vínculo: (Serv. Púb.) Professor Efetivo, Dedicção exclusiva. / Disciplinas Ministradas: Química para as Ciências Biológicas, 60h; Fundamentos de Química Orgânica, 60h; Introdução a Metodologia Científica, 60h.

RESUMO

Título: *Síntese e caracterização de material cerâmico condutor SiO₂/C modificado com ftalocianina de níquel(II) e do compósito cerâmico SiO₂-NiO: aplicação na construção de sensores eletroquímicos*

Este trabalho apresenta a síntese, caracterização e aplicação de matrizes cerâmicas condutoras SiO₂/C morfologicamente e texturalmente diferentes e do compósito cerâmico microporoso SiO₂-NiO não modificado e modificado com hidróxido de níquel. Assim, três materiais carbono cerâmicos SiO₂/C com diferentes porosidades foram preparados pelo método sol-gel, usando como catalisador HNO₃, HF e HNO₃/HF, sendo as áreas superficiais (S_{BET}) dos produtos obtidos determinadas como 246, 201 e 356 m² g⁻¹, respectivamente. Os materiais foram caracterizados usando isoterma de adsorção-dessorção de N₂, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas de condutividade. As matrizes SiO₂/C foram usadas como suporte para imobilização *in situ* de ftalocianina de Ni(II) (NiPc) em suas superfícies. Medidas de XPS foram usadas para determinar as razões atômicas Ni/Si dos materiais modificados com NiPc. Eletrodos de disco rígido preparados a partir das matrizes SiO₂/C modificadas com NiPc foram testados como sensores para dopamina. O eletrodo modificado preparado usando HNO₃ mostrou excelente atividade catalítica para determinação simultânea de ácido ascórbico (H₂AA) e dopamina (DA), com sensibilidade de 53,02 e 104,17 μA mmol dm⁻³, respectivamente. Numa segunda etapa, um compósito SiO₂-NiO preparado pelo método sol-gel foi calcinado a 673 K e caracterizado por infravermelho, difração de raios X, isoterma de adsorção-dessorção de N₂, MEV, microscopia eletrônica de transmissão, XPS e condutividade. O material obtido mostrou-se

microporoso e microestruturalmente caracterizado pela formação de nanopartículas de NiO, na fase cristalina cúbica, bem distribuídas na matriz de sílica amorfa. Eletrodos do compósito microporoso SiO₂-NiO apresentaram um bom desempenho na oxidação eletrocatalítica de H₂AA, exibindo alta sensibilidade (61,57 μA mmol dm⁻³), baixo limite de detecção (8,54 μmol dm⁻³) e longo tempo de estabilidade. Um sensor não enzimático sensível e seletivo para detecção de glicose foi preparado a partir do eletrodo SiO₂-NiO modificado com hidróxido de níquel na fase estrutural α-Ni(OH)₂. Os resultados obtidos para o eletrodo SiO₂-NiO modificado com hidróxido mostraram a viabilidade da aplicação do material no desenvolvimento de um sensor amperométrico altamente sensível a glicose.

ABSTRACT

Title: Synthesis and characterization of SiO₂/C conductive ceramic material modified with nickel(II) phthalocyanine and SiO₂-NiO ceramic composite: application in the construction of electrochemical sensors

This work presents the synthesis, characterization and application of SiO₂/C conductive ceramic matrices morphologically and texturally different and of microporous SiO₂-NiO ceramic composite unmodified and modified with nickel hydroxide. Thus three SiO₂/C carbon ceramic materials with different porosities were prepared by the sol-gel method, using HNO₃, HF, and HNO₃/HF as catalyst and the surface areas (S_{BET}) of products were determined as 246, 201, and 356 m² g⁻¹, respectively. The materials were characterized using N₂ adsorption-desorption isotherms, scanning electron microscopy (SEM), and conductivity measurements. The SiO₂/C matrices were used as supports for the in situ immobilization of Ni(II) phthalocyanine (NiPc) on their surfaces. XPS was used to determine the Ni/Si atomic ratios of the NiPc-modified materials. Pressed disk electrodes were prepared with the NiPc-modified matrices, and tested as sensors for dopamine. The electrode prepared using HNO₃ showed excellent catalytic activity for the simultaneous determination of ascorbic acid (H₂AA) and dopamine (DA), with sensitivities of 5.02 and 104.17 μA mmol dm⁻³, respectively. In a second step, a SiO₂-NiO composite prepared by the sol-gel method was calcined at 673 K and characterized by infrared spectroscopy, X-ray diffraction, N₂ adsorption-desorption isotherms, SEM, transmission electron microscopy, XPS, and conductivity. The material obtained was found to be microporous and microstructurally characterized by the formation of NiO nanoparticles in the

cubic crystalline phase, well distributed in the amorphous silica matrix. Electrodes of the microporous SiO₂-NiO composite showed a good performance in the electrocatalytic oxidation of H₂AA, exhibiting high sensitivity (61.57 μA mmol dm⁻³), low detection limit (8.54 μmol dm⁻³), and long term stability. A sensitive and selective nonenzymatic glucose sensor was prepared from the SiO₂-NiO electrode modified with nickel hydroxide in the structural phase α-Ni(OH)₂. The results obtained for the SiO₂-NiO modified electrode showed the viability of applying the material in developing a highly sensitive amperometric glucose sensor.

ÍNDICE

LISTA DE TABELAS	xxiii
LISTA DE FIGURAS	xxv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. O Método Sol-Gel no Processamento de Materiais Cerâmicos	2
1.2. Óxido de Níquel e Hidróxido de Níquel	6
1.3. Sensores Eletroquímicos e Eletrodos Carbono Cerâmicos (ECCs) ..	9
1.4. Metaloftalocianinas	12
1.5. Dopamina, Ácido Ascórbico e Glicose	14
2. OBJETIVOS	17
3. PARTE EXPERIMENTAL	19
3.1. Reagentes utilizados	19
3.2. Preparação das matrizes SiO₂/C-grafite pelo método sol-gel	20
3.2.1. Síntese <i>in situ</i> de ftalocianina de Ni(II) nos poros das matrizes SiO ₂ /C-grafite	21
3.3. Preparação do compósito cerâmico microporoso SiO₂-NiO pelo método sol-gel	22
3.4. Caracterização dos Materiais	23
3.4.1. Área superficial específica e distribuição de tamanho de poros	23
3.4.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises de emissão de raios-X (EDS)	24
3.4.3. Espectroscopia de reflectância difusa	24

3.4.4. Espectroscopia de infravermelho.....	24
3.4.5. Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X	25
3.4.6. Propriedades elétricas	25
3.5. Preparo dos eletrodos de trabalho.....	26
3.6. Medidas eletroquímicas e Aplicação dos materiais	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
4.1. IMOBILIZAÇÃO <i>In Situ</i> DE FTALOCIANINA DE NÍQUEL(II) SOB MATRIZES CARBONO CERÂMICAS MESOPOROSAS SiO₂/C PREPARADAS PELO MÉTODO SOL-GEL: USO NA DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA SIMULTÂNEA DE ÁCIDO ASCÓRBICO E DOPAMINA	29
4.1.1. Caracterização das matrizes SiO ₂ /C	29
4.1.1.1. Imagens de microscopia.....	29
4.1.1.2. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio.....	31
4.1.1.3. Condutividade	34
4.1.1.4. Geração in situ de NiPc nas matrizes SiO ₂ /C	34
4.1.1.5. Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS).....	36
4.1.2. Medidas eletroquímicas	39
4.1.2.1. Oxidação eletroquímica de DA na superfície dos ECCs modificados com NiPc	39
4.1.2.2. Oxidação eletrocatalítica de DA e H ₂ AA sob a superfície do eletrodo SGN/NiPc	41
4.1.2.3. Efeito do pH na eletrooxidação de DA e H ₂ AA sobre eletrodo SGN/NiPc.....	43

4.1.2.4. Efeito da velocidade de varredura na eletrooxidação de DA e H ₂ AA sobre eletrodo SGN/NiPc.....	45
4.1.2.5. Identificação de DA na presença de H ₂ AA sobre a superfície do eletrodo SGN/NiPc	46
4.1.2.6. Determinação simultânea de DA e H ₂ AA usando eletrodo SGN/NiPc.....	48
4.2. SÍNTESE DO COMPÓSITO CERÂMICO MICROPOROSO SiO₂-NiO PELO MÉTODO SOL-GEL: USO COMO SENSOR ELETROQUÍMICO	54
4.2.1. Caracterização do material SiO ₂ -NiO	54
4.2.1.1. Espectroscopia de infravermelho.....	54
4.2.1.2. Difração de raios X	55
4.2.1.3. Área superficial específica e distribuição de poros	56
4.2.1.4. Microscopia eletrônica de varredura.....	57
4.2.1.5. Microscopia eletrônica de transmissão	59
4.2.1.6. Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X.....	62
4.2.1.7. Condutividade do disco prensado	65
4.2.2. Eletrooxidação de Ácido Ascórbico usando Eletrodo do Compósito Cerâmico Microporoso SiO ₂ -NiO	66
4.2.2.1. Caracterização eletroquímica e propriedades eletrocatalíticas do compósito SiO ₂ -NiO.....	66
4.2.2.1. Aplicação do eletrodo SiO ₂ -NiO na determinação de ácido ascórbico em Tabletes de Vitamina C	76

4.2.3. Aplicação do Eletrodo Cerâmico Microporoso SiO ₂ -NiO Modificado com Hidróxido de Níquel na Detecção de Glicose em Meio Alcalino.....	77
4.2.3.1. Caracterização do eletrodo SiO ₂ -NiO modificado com hidróxido de níquel.....	77
4.2.3.2. Oxidação eletrocatalítica de glicose na superfície do eletrodo cerâmico SiO ₂ -NiO modificado com hidróxido de níquel.....	80
5. CONCLUSÕES	89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características dos reagentes utilizados.....	19
Tabela 2: Dados de XPS para os materiais SGN/NiPc, SGF/NiPc e SGNF/NiPc.....	38
Tabela 3: Parâmetros analíticos para determinação simultânea de H ₂ AA e DA para vários eletrodos modificados.....	52
Tabela 4: Determinação de H ₂ AA e DA em amostras feitas com solução fisiológica.	53
Tabela 5: XPS para o óxido misto SiO ₂ -NiO.....	64
Tabela 6: Performance comparativa de diferentes eletrodos para determinação de ácido ascórbico.	73
Tabela 7: Determinação de ácido ascórbico em amostras comerciais.....	76
Tabela 8: Comparação do eletrodo SiO ₂ -NiO modificado proposto com outros eletrodos previamente reportados para detecção de glicose.	86
Tabela 9: Determinação de glicose em amostras feitas em solução fisiológica.	88

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Diagrama de Bode para as diferentes formas estruturais do hidróxido de níquel.....8
- Figura 2:** Rotas de sínteses de MPCs para precursores típicos de ftalonianina, além dos espectros eletrônicos da ftalocianina (a) metalada e (b) não metalada.13
- Figura 3:** Esquema do (I) pastilhador usado na preparação dos discos cerâmicos e do (II) eletrodo de disco rígido, sendo (a) disco do material cerâmico, (b) carbono grafite em pó, (c) fio de cobre e (d) tubo de vidro.....27
- Figura 4:** Esquema da célula eletroquímica, sendo (1) entrada de N₂, (2) injeção do analito, (3) eletrodo auxiliar, (4) eletrodo de referência e (5) o eletrodo de trabalho.....28
- Figura 5:** Micrografias eletrônicas de varredura das matrizes cerâmicas condutoras (a) SGN, (b) SGNF e (c) SGF.30
- Figura 6:** Imagens de MEV de (a) SGN, (b) SGNF e (c) SGF; Imagens EDS: mapeamento de C para (d) SGN, (e) SGNF e (f) SGF.31
- Figura 7:** Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ para (a) SGN, (b) SGF e (c) SGNF, juntamente com as correspondentes curvas de distribuição de tamanho de poros (inserções).....32
- Figura 8:** Espectros de reflectância difusa para os materiais (a) SGN/NiPc, (b) SGF/NiPc e (c) SGNF/NiPc.....35
- Figura 9:** Espectros de fotoelétrons de raios-X das regiões de Ni 2p_{3/2} das matrizes carbono cerâmicas modificadas (a) SGN/NiPc, (b) SGF/NiPc e (c) SGNF/NiPc.....37
- Figura 10:** (a) Voltamogramas de pulso diferencial registrados para os três ECCs modificados com NiPc usando 1,27 x 10⁻³ mol dm⁻³ de DA. (b) Curvas

de calibração obtidas usando os três ECCs modificados com NiPc para determinação de dopamina a diferentes concentrações.40

Figura 11: Voltamogramas de pulso diferencial de $1,27 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de H_2AA e $1,27 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de DA, em solução $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de KCl (pH 5,0), usando (a) eletrodo SGN e, (b) eletrodo SGN/NiPc.....42

Figura 12: Efeito do pH no (a) potencial de pico, (b) corrente de pico para oxidação e (c) a separação dos potenciais de picos de oxidação (ΔE_p) para oxidação de $9,80 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ H_2AA e $5,93 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ DA em $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de KCl por DPV.....44

Figura 13: Relação linear entre as (a) i_{pa} versus $v^{1/2}$, (b) $\log i_{pa}$ versus $\log v$ e curva (c) da $(i_{pa}/v^{1/2})$ versus $\log v$, obtidas a partir de voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de varredura ($5\text{--}100 \text{ mV s}^{-1}$) usando o eletrodo SGN/NiPc na presença de $1,27 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de H_2AA e DA.....45

Figura 14: Voltamogramas de pulso diferencial de DA na presença de $0,7 \text{ mmol dm}^{-3}$ de H_2AA , registrados usando eletrodo SGN/NiPc em $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de KCl (pH 5). Concentrações de DA (de a a n): $1,00 \times 10^{-4}$, $2,00 \times 10^{-4}$, $2,98 \times 10^{-4}$, $3,97 \times 10^{-4}$, $4,95 \times 10^{-4}$, $5,93 \times 10^{-4}$, $6,90 \times 10^{-4}$, $7,87 \times 10^{-4}$, $8,84 \times 10^{-4}$, $9,80 \times 10^{-4}$, $1,08 \times 10^{-3}$, $1,17 \times 10^{-3}$ e $1,27 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. A inserção mostra a curva de calibração para DA.47

Figura 15: Voltamogramas de pulso diferencial registrados para diferentes concentrações de H_2AA e DA, usando o eletrodo SGN/NiPc em solução $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de KCl (pH 5). Concentrações de DA (de a a m): $4,00 \times 10^{-5}$, $1,00 \times 10^{-4}$, $2,00 \times 10^{-4}$, $2,98 \times 10^{-4}$, $3,97 \times 10^{-4}$, $4,95 \times 10^{-4}$, $5,93 \times 10^{-4}$, $6,90 \times 10^{-4}$, $7,87 \times 10^{-4}$, $8,84 \times 10^{-4}$, $9,80 \times 10^{-4}$, $1,08 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Concentrações de H_2AA (de a a m): $9,00 \times 10^{-5}$, $2,00 \times 10^{-4}$, $3,97 \times 10^{-4}$, $5,93 \times 10^{-4}$, $7,87 \times 10^{-4}$, $9,80 \times 10^{-4}$, $1,17 \times 10^{-3}$, $1,36 \times 10^{-3}$, $1,55 \times 10^{-3}$, $1,74 \times 10^{-3}$, $1,92 \times 10^{-3}$ e $2,11$

x 10 ⁻⁴ mol dm ⁻³ . A inserção mostra as curvas de calibração para H ₂ AA e DA.	49
Figura 16: Espectros de infravermelho para (a) SiO ₂ e (b) SiO ₂ -NiO, calcinados a 673 K.	54
Figura 17: Difratoograma de raios X do material cerâmico SiO ₂ -NiO calcinado a 673 K.	56
Figura 18: Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ para SiO ₂ -NiO, calcinado a 673 K, e sua respectiva curva de distribuição de tamanho de poros (inserção).	57
Figura 19: Microscopias eletrônicas de varredura para o material cerâmico microporoso SiO ₂ -NiO ampliadas (a) 200x, (b) 10.000x e, (c) e (d) 40.000x.	58
Figura 20: Imagem de MEV (a) e imagens EDS do mapeamento de Si (b) e Ni (c) para o material compósito SiO ₂ -NiO.	59
Figura 21: Micrografias de transmissão do material SiO ₂ -NiO obtidas após sua calcinação a 673 K em diferentes regiões e magnitudes (a) e (b). Inserção: imagem HR-TEM da estrutura de uma nanopartícula de NiO imersa na matriz de sílica.	60
Figura 22: Distribuição de tamanho de nanopartículas de NiO, dispersas na matriz de SiO ₂	62
Figura 23: Espectro de fotoelétrons de raios-X das regiões de (a) O 1s, (b) Si 2p (b) e Ni 2p (c) para o material SiO ₂ -NiO.	63
Figura 24: Voltamogramas de pulso diferencial de 1,0 x 10 ⁻³ H ₂ AA, em pH 7,0 (tampão BRB) e 0,5 mol dm ⁻³ KCl. Velocidade de varredura 10 mV s ⁻¹ . Eletrodo de (a) SiO ₂ e (b) SiO ₂ -NiO.	67
Figura 25: Voltamogramas cíclicos obtidos a diferentes velocidades de varredura (5 a 100 mV s ⁻¹) para o eletrodo SiO ₂ -NiO (a), em 2,0 x 10 ⁻³ mol	

dm^{-3} H_2AA , pH 5,0 (tampão BRB em $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de KCl). Relação entre (b) i_{pa} versus v , (c) $\log i_{\text{pa}}$ versus $\log v$ e (d) $i_{\text{pa}}/v^{1/2}$ versus v69

Figura 26: Efeito do pH da solução sob a variação de diferentes E° de pico anódico (■) e i_{pa} (●) para o eletrodo $\text{SiO}_2\text{-NiO}$, obtido por voltametria cíclica, em $1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ de H_2AA em $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de KCl com soluções tampão BRB com pH 3,0–8,0 (O pH da solução de AA foi ajustada para o mesmo valor do pH da solução de KCl). 71

Figura 27: (a) Voltamogramas de pulso diferencial com eletrodo $\text{SiO}_2\text{-NiO}$, em pH 7,0 (tampão BRB em $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl) a velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , contendo diferentes concentrações de H_2AA : $0,0$; $9,98 \times 10^{-5}$; $1,99 \times 10^{-4}$; $2,98 \times 10^{-4}$; $3,97 \times 10^{-4}$; $4,95 \times 10^{-4}$; $5,93 \times 10^{-4}$; $7,87 \times 10^{-4}$; $9,80 \times 10^{-4}$; $1,17 \times 10^{-3}$; $1,36 \times 10^{-3}$; $1,55 \times 10^{-3}$; $1,74 \times 10^{-3}$; $1,92 \times 10^{-3}$ e $2,11 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. (b) Gráfico da corrente de pico eletrocatalítica como uma função da concentração de H_2AA72

Figura 28: Voltamogramas de pulso diferencial do eletrodo (a) SiO_2 e (b) $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ em $7,87 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ de H_2AA , $1,99 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ de DA e $1,99 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ de UA em pH 7,5 (tampão BRB em $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de KCl). Velocidade de varredura 10 mV s^{-1}75

Figura 29: (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ em soluções aquosa a $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de NaOH para vários números de ciclos (2-60 ciclos) à velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . (b) Corrente de pico anódica em função do número de ciclos empregado.78

Figura 30: (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ modificado com hidróxido de níquel em soluções aquosa a $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de NaOH para várias velocidades de varredura ($10\text{-}100 \text{ mV s}^{-1}$). (b) Gráficos das correntes de picos anódica e catódica versus a velocidade de varredura.79

- Figura 31:** Voltamogramas cíclicos do eletrodo SiO₂-NiO modificado com hidróxido de níquel na ausência (a) e na presença de 5,86 x 10⁻⁴ mol dm⁻³ de glicose (b) em 0,1 mol dm⁻³ NaOH. Velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹...81
- Figura 32:** (a) Voltamogramas cíclicos obtidos a diferentes velocidades de varredura (10 – 100 mV s⁻¹) para o eletrodo SiO₂-NiO modificado com hidróxido de níquel na na presença de 9,62 x 10⁻⁴ mol dm⁻³ de glicose em 0,1 mol dm⁻³ NaOH; (b) Relação entre *i*_{pa} *versus* *v*^{1/2}.....83
- Figura 33:** (a) Curva de cronoamperométria do eletrodo SiO₂-NiO modificado sob sucessivas adições de glicose em solução aquosa 0,1 mol dm⁻³ de NaOH a um potencial aplicado de +0,46 V vs. SCE. (b) Curva de calibração obtida para várias concentrações de glicose.84
- Figura 34:** Interferência de H₂AA, DA e UA na determinação de glicose na superfície do eletrodo SiO₂-NiO modificado em solução aquosa 0,1 mol dm⁻³ de NaOH a um potencial aplicado de +0,46 V vs. SCE.85

1. INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos são designados como compostos inorgânicos, não metálicos e insolúveis em água, formados por átomos de elementos metálicos com átomos de elementos semimetálicos ou de ametais, ligados quimicamente entre si por meio de ligações iônicas e/ou covalentes. Exemplos destes materiais são os nitretos (nitreto de silício – Si_3N_4) [1], os carbetos (carbeto de silício – SiC) [2], os silicatos (silicato de zircônio – ZrSiO_4) [3], os óxidos simples (alumina – Al_2O_3) [4] e óxidos multicomponentes ou mistos (óxido misto $\text{RuO}_2\text{-SiO}_2$) [5], entre outros. Dentre os materiais cerâmicos citados, os óxidos têm sido intensamente investigados nas últimas décadas, devido a grande possibilidade de aplicações destes que vão desde catálise, revestimento de proteção de materiais, óptica, fotocatálise e sensores [6, 7].

Diversas técnicas têm sido utilizadas para a preparação de diferentes arquiteturas de óxidos, tais como hidrólise em chama, deposição por vapor química ou física (CVD ou PVD, respectivamente), impregnação, método sol-gel, etc. [8]. Dentre estas técnicas, a metodologia sol-gel é muito promissora, figurando como uma alternativa extremamente versátil na preparação de materiais. O grande potencial do método sol-gel consiste na possibilidade de preparar materiais que vão desde óxidos a compósitos cerâmicos com composições, porosidades, morfologias e microestruturas diferenciadas, através do ajuste de parâmetros adequados que incluem: (i) parâmetros intrínsecos, tais como a natureza dos átomos metálicos e dos grupos alquil/alcóxidos dos precursores; e (ii) parâmetros extrínsecos, como a razão hidrolítica molar ($R_w = \text{H}_2\text{O}/\text{alcóxidos}$), efeito do pH (catálise ácida ou

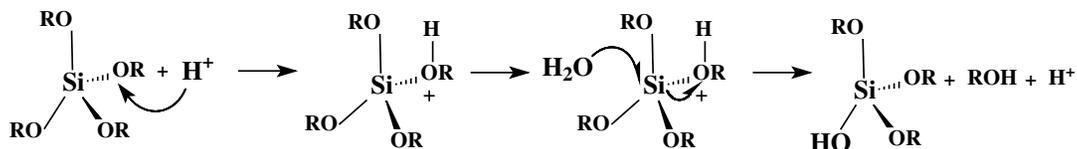
básica), concentração do solvente/precursor, natureza do solvente e temperatura de processamento, dentre outros [9, 10]. Assim, as propriedades finais dos materiais sintetizados por este método são fortemente dependentes do ajuste dos parâmetros de síntese citados acima, constituindo-se em um fator determinante para a grande amplitude de aplicações de materiais preparados por este método.

1.1. O Método Sol-Gel no Processamento de Materiais Cerâmicos

Os primeiros estudos usando o método sol-gel se deram em meados de 1800 com os trabalhos de Ebelman e Graham com sílica, estendendo-se ao processamento de materiais vítreos e cerâmicos. Contudo, apenas em 1971, Dislich demonstrou a potencialidade do método sol-gel na preparação de óxidos simples e multicomponentes [9, 11]. Entretanto, somente com o desenvolvimento das técnicas sol-gel nas duas últimas décadas é que se teve uma maior aplicação deste método na síntese de óxidos porosos com composições, morfologias e microestruturas diversificadas [8].

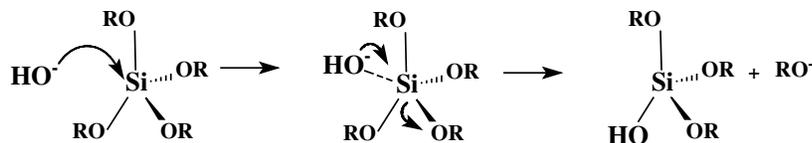
O método sol-gel consiste na síntese de uma rede polimérica inorgânica porosa por meio de reações químicas em solução à baixa temperatura. Tais reações são iniciadas pela hidrólise e condensação dos reagentes precursores em um solvente adequado, formando uma suspensão coloidal (sol), seguido da policondensação de aglomerados de oligômeros formados, que eventualmente se associam para originar um gel úmido do óxido. Através da completa remoção dos componentes líquidos do gel é produzido um “gel seco”, chamado de xerogel (secagem sob pressão normal)

ou aerogel (normalmente, secagem sob condições de fluxo supercrítico). Entre os vários tipos de precursores usados na metodologia sol-gel, que vão desde sais inorgânicos, carboxilatos, acetilacetona e alcóxidos de metais de transição e silício [9, 11], os alcóxidos são preferidos. A escolha de alcóxidos advém da alta pureza, facilidade de hidrólise devido à reatividade do metal provocada pelo grupo alcóxido OR ($R = CH_3, CH_2CH_3, \text{etc.}$), tendo OR como bons grupos abandonadores, além de poderem ser usados sozinhos ou em combinação com outros precursores para a síntese de óxidos simples e mistos, respectivamente. Alcóxidos de silício são menos reativos que alcóxidos de metais frente às reações de hidrólise e condensação, geralmente necessitando da ação catalítica de ácidos, bases ou íons F^- para seu processamento. O uso de tais condições pode levar a materiais com diferentes diâmetros de poros (d), tais como materiais microporos ($d = 0,2-2 \text{ nm}$), mesoporos ($2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$) e macroporos ($d > 50 \text{ nm}$) [12]. Em condições ácidas, a cinética da reação de hidrólise é superior à cinética de condensação, ocorrendo o contrário sob condições básicas [9, 11]. Logo, na catálise ácida, a hidrólise é iniciada com a protonação do átomo de oxigênio do alcóxido, etapa limitante, resultando num mecanismo S_N1 [13], seguido pela substituição do grupo alcóxido por água, como ilustrado a seguir:



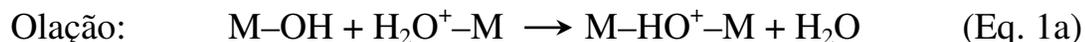
Por esta via, a condensação ocorre preferencialmente na extremidade dos oligômeros formados, resultando em polímeros, na sua maioria, lineares e materiais onde predominam microporos, com estreita distribuição de diâmetro de poros [9, 11].

Por outro lado, sob condições básicas, a hidrólise ocorre através de um mecanismo S_N2 envolvendo um átomo de silício penta-coordenado, originado pelo ataque do nucleófilo (OH⁻) diretamente ao átomo de silício, seguindo-se pelo abandono do grupo alcóxido, como representado abaixo [11, 13]:



Nesse caso, a condensação se dá preferencialmente no centro dos oligômeros, formando polímeros densos e ramificados (formação de pequenas partículas esféricas), dando materiais meso e macroporosos. Alternativamente, o mecanismo catalisado por íons F⁻ é similar ao da catálise básica, produzindo materiais com porosidades também similares [11, 13].

De forma geral, as reações envolvidas na condensação de espécies, M(OH)(OR)_{n-1}, podem ocorrer *via* olação (formação de pontes hidroxilo, M–HO⁺–M, entre dois centros metálicos, Eq. 1) e oxolação (formação de pontes oxo, M–O–M, entre dois centro metálicos, Eq. 2), devendo-se ter em mente o tipo de condensação preferencial que ocorre na catálise ácida ou básica [9]:



Do ponto de vista experimental, a obtenção de óxidos mistos obtidos utilizando a metodologia sol-gel em sistemas alcóxidos pode ser realizada por meio de duas rotas sintéticas [9]: (i) pela hidrólise numa única etapa dos alcóxidos misturados ou precursores orgânicos e inorgânicos do metal ou por meio de (ii) duas ou mais etapas com a adição sequencial de precursores mais

reativos a um outro precursor menos reativo, parcialmente hidrolisado. A segunda rota sintética é a mais utilizada no caso de óxidos mistos de silício e metais de transição. Neste caso, obtêm-se alta homogeneidade microscópica e estrutural com os heteroátomos (M_1-O-M_2) integrados na mesma matriz inorgânica, ou seja, com ausência de domínios (M_1-O-M_1) devido às diferenças de velocidade das reações de hidrólise e condensação dos precursores. Desse modo, caso um precursor se hidrolise e condense mais rapidamente do que outro haverá formação de micro ou nanopartículas distribuídas na matriz desse segundo óxido, obtendo-se um óxido misto com grande separação de fase [14]. Tal separação de fase pode ser importante na atuação do óxido em algum processo seletivo por este. Em particular, uma separação de fase em um óxido misto também pode ser obtida através da segunda rota de sintética com posterior tratamento térmico do material obtido.

Dessa forma, a metodologia sol-gel oferece a oportunidade de produzir não só materiais com alta homogeneidade, mas também materiais heterogêneos ou nanocompósitos. Após cristalização e densificação, os materiais compósitos tornam-se apropriados para inúmeras aplicações, tais como em eletrônica, como materiais estruturais, em catálise e como sensores eletroquímicos. Assim, inúmeras arquiteturas de óxidos mistos tem sido produzidas que vão desde CeO_2-MnO_x [15], TiO_2-SnO_2 [16], $CuO-ZnO$ [17], SnO_2-ZnO [18], TiO_2-SiO_2 [19], $NiO-TiO_2$ [20], $NiO-SiO_2$ [21] com aplicações das mais variadas.

Alternativamente, compósitos cerâmicos condutores tem sido produzidos através do método sol-gel pela combinação de óxidos que oferecem certa rigidez, tais como SiO_2 , com materiais carbonáceos, como os nanotubos de carbono ou carbono grafite [22]. Estes materiais, também

chamados de materiais carbono cerâmicos, possuem ampla aplicação como substratos para imobilização de mediadores de elétrons e, portanto, para a construção de sensores eletroquímicos com aplicação na detecção de analitos específicos.

1.2. Óxido de Níquel e Hidróxido de Níquel

Compósitos cerâmicos contendo óxido de níquel (NiO) são particularmente interessantes do ponto de vista tecnológico, devido as propriedades únicas apresentadas por este material, tais como excelente estabilidade química, bem como propriedades ópticas, elétricas e magnéticas.

O óxido de níquel, NiO, ocorre naturalmente na forma do mineral bunsenita, de estrutura cúbica. Este óxido é um material raramente estequiométrico, sendo encontrado sob duas cores diferentes dependendo da estequiometria: verde (estequiométrico) e castanho escuro (não estequiométrico). No óxido de níquel estequiométrico, os íons do níquel apresentam-se como Ni^{2+} e o ligante como O^{2-} . Porém, quando este óxido apresenta defeitos (não estequiométrico) há a possibilidade de existir íons Ni^{3+} ou a presença do ligante O^{1-} , em função da compensação de cargas no material [23]. A presença de defeitos estruturais na forma de vacâncias de níquel na rede cristalina do NiO altera a sua estrutura eletrônica. Assim, o óxido de níquel estequiométrico, apresenta-se como um material isolante a temperatura ambiente. Por outro lado, a formação de vacâncias ou “buracos” na estrutura do óxido não estequiométrico (Ni_{1-x}O), fazem desse um semicondutor do tipo-*p* [24].

Materiais preparados em conjunção com óxido de níquel vêm sendo extensivamente estudados nos últimos anos. Dessa forma, o óxido de níquel possui ampla aplicabilidade tecnológica em diversas áreas, tais como sensores de gases [25], dispositivos eletrocromicos [26], recarga de baterias de íon lítio [27], catálise [28], além de sensores eletroquímicos [29], dentre outras.

Alternativamente, níquel metálico ou mesmo óxido de níquel podem dar origem a hidróxido de níquel. O hidróxido de níquel tem sido aplicado em um grande número de dispositivos, tais como dispositivos eletrocromicos, em baterias secundárias e em eletrocatalise [30, 31]. Este pode ser preparado diretamente por meio de reações em solução aquosa envolvendo a precipitação do Ni(OH)_2 pelo uso de bases fortes (e.g., KOH ou NaOH) ou mesmo de forma mais lenta com uso de uréia, que é degradada a íons amônia e carbonato, levando a um aumento do pH do meio reacional e, desse modo, precipitando o hidróxido de níquel [32, 33]. Uma outra alternativa, consiste na formação química de estruturas do tipo $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ na superfície do óxido de níquel em meio alcalino através de varreduras cíclicas de potencial eletroquímico, formando espécies redox estáveis [34]. O hidróxido de níquel apresenta uma célula unitária do tipo brucita, empacotada na forma de lamelas ao longo do eixo cristalográfico (001), podendo existir sob duas diferentes estruturas, $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, diferenciadas pela organização das lamelas. As diferentes estruturas encontradas no hidróxido de níquel podem ser resumidas no digrama de Bode, mostrado na Figura 1 [35, 36].

A fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ possui empacotamento ordenado entre as lamelas, enquanto a fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ apresenta maior espaçamento e desordem lamelar. Dessa forma, a fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ possui maior eletroatividade com maior intensidade de corrente de pico para o par redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, além de picos

redox mais reversíveis, quando comparada com $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, devido a maior exposição dos sítios ativos do hidróxido em conjunção com a facilidade de difusão iônica [37, 38]. Sob condições de uso contínuo por voltametria cíclica, a fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ pode ser convertida a $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, com a perda de eletroatividade do eletrodo. Também pode ocorrer da fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ ser convertida irreversivelmente a fase $\gamma\text{-Ni(OH)}_2$, por meio de ciclagens a potenciais elevados [39].

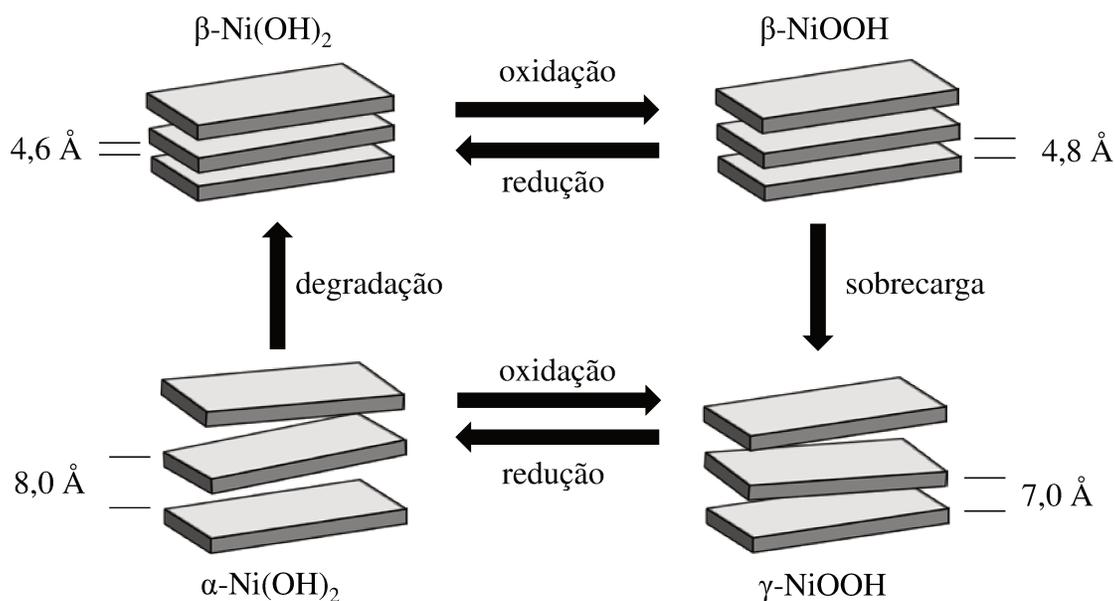


Figura 1: Diagrama de Bode para as diferentes formas estruturais do hidróxido de níquel.

Quando usado como sensor eletroquímico, o hidróxido de níquel é capaz de mimetizar enzimas, detectando analitos como, por exemplo, açúcares e NADH [40]. A capacidade do hidróxido de níquel na eletrooxidação catalítica dessas espécies orgânicas advém da presença de orbitais d

semipreenchidos dos sítios de Ni^{2+} e Ni^{3+} , fazendo com que a construção de sensores eletroquímicos de hidróxido de níquel seja bastante promissora.

1.3. Sensores Eletroquímicos e Eletrodos Carbono Cerâmicos (ECCs)

Um sensor eletroquímico pode ser definido com um pequeno dispositivo que transforma uma informação química ou bioquímica, obtida de uma interação química entre o analito e o dispositivo sensor (eletrodo), em um sinal analiticamente útil [41]. Os sensores eletroquímicos possuem um sistema de reconhecimento químico (receptor), onde ocorrem reações redox na interface eletrodo/solução, gerando uma resposta que é convertida em um sinal detectável por meio de um transdutor. O sinal proveniente de um transdutor pode ser uma corrente (sensor amperométrico), uma tensão (sensor potenciométrico) ou mudanças de impedância/condutância (sensor condutimétrico) [42]. Sensores eletroquímicos destacam-se entre os métodos analíticos existentes devido à sua elevada sensibilidade, baixo limite de detecção, simplicidade experimental e baixo custo. Estes são usados em várias aplicações práticas como na análise de qualidade de produtos e monitoramento de resíduos em indústrias, em diagnósticos clínicos, além de análises ambientais [43].

Normalmente, sensores eletroquímicos de eletrodos convencionais, tal como eletrodos de carbono vítreo (GCE), platina (Pt) e ouro (Au), possuem baixa sensibilidade e alto sobrepotencial na detecção de moléculas de interesse, apresentando baixa seletividade. Uma alternativa aos eletrodos convencionais são os eletrodos quimicamente modificados (EQMs). Os EQMs

podem ser produzidos a partir de um material condutor ou semicondutor (substrato), em que, dependendo do substrato usado, pode ou não ser imobilizado espécies quimicamente ativas (mediadores de elétrons) na superfície do eletrodo com a finalidade de melhorar a reatividade e/ou seletividade deste na detecção de analitos específicos [44]. Em especial, grande interesse tem sido dado a EQMs produzidos a partir do uso de materiais cerâmicos como substratos para imobilização de mediadores de elétrons, tais como substâncias orgânicas (e.g., o azul de toluidina [45], adenina flavina dinucleotídeo, FAD, [46] e o polímero cloreto de 3-N-propilpiridínio silsesquioxano [47]), inorgânicas (e.g., hexacianoferrato de cobre [48] e óxidos [49]) e enzimas [50].

A construção de eletrodos modificados baseados em sílica porosa, preparados usando o método sol-gel, é de considerável interesse devido às aplicações em potencial desses dispositivos como sensores eletroquímicos [51, 52]. Eletrodos carbono cerâmicos (ECCs) tem recebido particular atenção [53], já que estes combinam a versatilidade do processo sol-gel de síntese (o qual permite o controle da porosidade e da área superficial do óxido) com as propriedades condutoras de materiais de carbono (carbono grafite, nanotubos de carbonos, dentre outros) dando aos ECCs vantagens sobre outros tipos de eletrodos baseados em carbono. Isto possibilita a obtenção de um eletrodo de superfície renovável, similar aos eletrodos de pasta de carbono (CPEs) [54], porém mais robusto e de alta estabilidade química, térmica e principalmente mecânica. Como os ECCs são baseados em uma matriz com porosidade controlada, os eletrodos preparados usando este substrato apresentam boa repetibilidade, quando usados como sensor eletroquímico [55].

Fundamentalmente, duas metodologias são normalmente usadas no preparo de ECCs, sendo: (i) mistura mecânica de carbono grafite com materiais óxidos e posterior compactação na forma de um disco rígido por aplicação de uma pressão adequada, como no trabalho de Canevari *et al.* [56] que preparou um ECCs a partir da mistura mecânica de grafite com $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ modificado com azul de meldola para aplicação na detecção de NADH; ou pela (ii) adição de carbono grafite ou outro material carbonáceo na etapa de hidrólise de um precursor de sílica, assim como empregado por Rahim *et al.* [57] na preparação de uma matriz cerâmica condutora SiO_2/C modificada com ftalocianina de cobalto(II) com uso na detecção de O_2 dissolvido. No último caso, além do carbono grafite também pode ser adicionado à sílica previamente hidrolisada um precursor de um elemento de transição gerando óxidos mistos carbono cerâmicos $\text{SiO}_2/\text{M}_x\text{O}_y/\text{C}$. Dessa forma, Marafon *et al.* [58] preparou um material carbono cerâmico $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{C}$ modificado com FAD e aplicou na redução eletrocatalítica de bromato (BrO^{3-}) e iodeto (IO^{3-}).

Como discutido anteriormente, a porosidade da matriz de sílica preparada pelo método sol-gel pode ser controlada com o uso de diferentes catalisadores. Os catalisadores ácidos (tais como HNO_3 ou HCl) proporcionam uma cinética de condensação lenta do precursor de sílica (tal como TEOS), o qual resulta na formação de sílica microporosa. Por outro lado, uma rápida cinética de condensação é obtida usando HF como catalisador, o qual reduz o tempo de geleificação e proporciona a formação de sílica mesoporosa [59, 60]. De acordo com Barros *et al.* [61], o controle da porosidade é de fundamental importância em ECCs, porque este altera as características do grau de dispersão e conectividade das partículas de carbono no interior da matriz de

sílica. Adicionalmente, a porosidade da matriz carbono cerâmica constitui-se num importante fator na modificação desses materiais pela incorporação de espécies eletroativas, tal como metalofteralocininas, na rede de sílica.

1.4. Metalofteralocininas

Metalofteralocininas ou fteralocininas metaladas (MPcs, M = metal de transição) são uma família de moléculas orgânicas macrocíclicas planares contando com um sistema de elétrons π altamente conjugados [62]. A síntese de MPcs envolve uma etapa de condensação dos precursores da fteralocianina (Pc) na presença de um sal do metal. Os precursores mais usados são o ácido ftálico (1) [63], a fteralonitrila (2) [64] e o anidrido ftálico (3) [65], como mostrado na Figura 2.

Na Figura 2 é mostrado o espectro de UV-vis típico para fteralocininas metaladas (curva “a” em linha tracejada) e para a fteralocianina livre de metal (curva “b” em linha cheia). As transições eletrônicas π - π do HOMO e LUMO ($a_{1u} \rightarrow e_g$) dos anéis da fteralocianina dão origem a banda Q na região por volta de 670 nm. Como pode ser visto na Figura 2, a fteralocianina não metalada apresenta duas bandas Q, enquanto a fteralocianina metalada apresenta apenas uma única banda Q. Esse comportamento é devido ao fato que o nível de energia e_g (LUMO) não é degenerado para a fteralocianina não metalada [66]. Por outro lado, a metalação de uma fteralocianina faz com que o nível e_g torne-se degenerado. Portanto, somente uma única transição eletrônica do nível a_{1u} ocorre para a fteralocianina metalada, resultando em um aumento de simetria de D_{2h} para D_{4h} [66]. Em cerca de 490 nm é observado uma banda relativa a transferência de carga do metal (M) para o ligante (L) ou o contrário. Ademais, a banda B ou Soret é observada em regiões próximas a 350 nm,

sendo o resultado de transições eletrônicas π dos níveis mais internos do LUMO ($a_{2u}/b_{1u} \rightarrow e_g$) [67, 68].

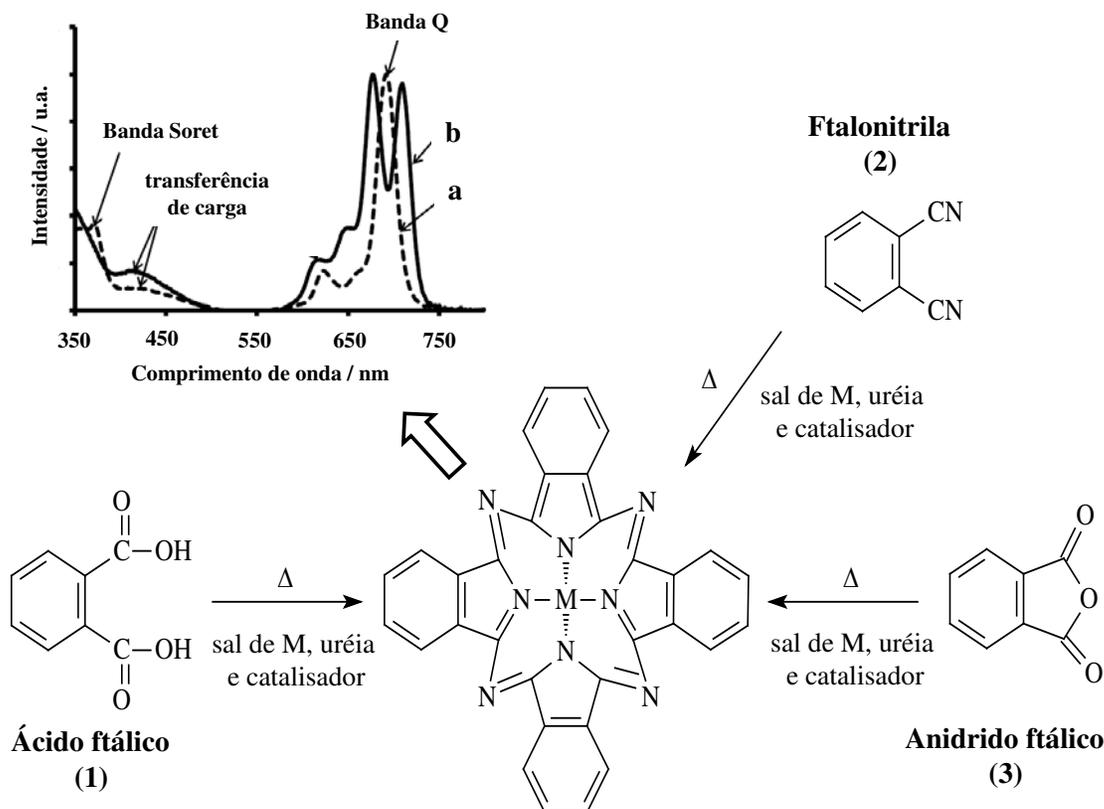


Figura 2: Rotas de sínteses de MPcs para precursores típicos de ftalonianina, além dos espectros eletrônicos da ftalocianina (a) metalada e (b) não metalada.

Metaloftalocianinas tem ampla aplicação em vários áreas como óptica não linear, eletrônica molecular e fabricação de sensores eletroquímicos [69]. A utilidade dessas moléculas complexas deriva de suas atrativas propriedades, incluindo alta estabilidade química, térmica e mecânica [70-73]. Além disso, MPcs podem atuar como catalisadores em uma grande variedade de reações químicas [73] e, geralmente são usadas para detectar analitos tais

como oxigênio dissolvido [74], óxido nítrico [75, 76], cisteína [77], nitrito [78, 79], ácido oxálico [80, 81], ácido ascórbico [82] e dopamina [83].

1.5. Dopamina, Ácido Ascórbico e Glicose

A dopamina (3,4-diidroxifenil-etilamina, DA) é um importante neurotransmissor do sistema nervoso central de mamíferos. O excesso ou deficiência de DA pode resultar em desordens cerebrais tais como Esquizofrenia e mal de Parkinson [84, 85], resultando numa necessidade de técnicas hábeis para detectar DA em amostras biológicas. A determinação eletroquímica de DA pela oxidação direta usando eletrodos usuais é dificultada, principalmente devido à co-oxidação de ácido ascórbico (H_2AA) a potenciais similares aos da DA. Muitos esforços têm sido feitos para resolver o problema, usando uma variedade de eletrodos modificados [86-88].

O ácido ascórbico, mais conhecido como vitamina C, apresenta-se como uma molécula de grande importância no ciclo da vida, tratando-se de antioxidante natural, também atuando na prevenção contra o câncer e aumento da imunidade. O H_2AA é um composto hidrossolúvel, presente em frutas, vegetais e tecidos animais não podendo ser sintetizado pelo organismo humano. A deficiência de ácido ascórbico no organismo humano resulta em sintomas de escorbuto, sangramento gengival e assim por diante. Em contraste, seu excesso no organismo pode levar a formação de pedras nos rins, diarreia e convulsão estomacal [89]. A determinação quantitativa da concentração de H_2AA em solução aquosa é essencial no monitoramento da qualidade de alimentos, fármacos e vegetais. Sua concentração em amostras pode ser determinada facilmente por meio de várias técnicas, tais como titulação com agentes oxidantes, como iodo ou 2,6-diclorofenolindofeno, por

cromatografia líquida [90], além da espectroscopia na região do UV-Visível [91]. Entretanto, estes procedimentos tradicionais de determinação do H₂AA necessitam de uma etapa de pré tratamento antes da medida, consumindo tempo e requerendo equipamentos caros. Alternativamente, a detecção eletroquímica desse analito usando eletrodos modificados possui várias vantagens como baixo custo, alta sensibilidade, baixo limite de detecção e resposta rápida [92]. Além disso, com uso de eletrodos modificados é possível se obter seletividade na detecção do H₂AA na presença de moléculas biológicas interferentes, normalmente presentes em algumas análises, como a dopamina e o ácido úrico.

A glicose é um carboidrato de suma importância para o organismo, visto que a partir desse monossacarídeo é adquirida energia necessária para a realização de várias reações em nosso corpo. Níveis excessivos de glicose no sangue estão associados a problemas como obesidade, além de complicações neurais, cardiovasculares, insuficiência renal e dificuldade de cicatrização muito comum em pacientes com diabetes [93]. Assim, o monitoramento de glicose na indústria de alimentos e em diagnósticos clínicos é de fundamental importância, sendo comumente realizado por sensores específicos. Sensores eletroquímicos enzimáticos baseados na imobilização da enzima glicose oxidase em uma grande diversidade de substratos têm sido desenvolvidos com esta finalidade [94]. Porém, estes sensores apresentam baixa estabilidade e perda de atividade enzimática durante o processo de imobilização [95], afetando drasticamente a sensibilidade e reprodutibilidades destes sensores. Ademais, outro problema consiste na grande interferência causada pelo H₂AA, DA e ácido úrico presentes em amostras de sangue. Uma alternativa em relação a esses materiais tem sido o desenvolvimento de sensores não

enzimáticos para detecção de glicose. Estes sensores são basicamente fundamentados em formas estruturais, tais como óxidos, hidróxidos e nanoestruturas, derivadas principalmente de metais como o Zn, Au, Ru, Cu, Mn, Co, Pd e Ni [96, 97].

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como principal objetivo preparar materiais cerâmicos pelo método sol-gel e usá-los na fabricação de sensores eletroquímicos, sendo dividido em duas etapas.

✚ Primeira Etapa: Preparar três diferentes tipos de materiais carbono cerâmicos SiO_2/C empregando HNO_3 , HF ou HNO_3/HF como catalisadores em um processo sol-gel em duas etapas.

- Avaliar a morfologia, estrutura de poros e propriedades mecânicas das três diferentes matrizes carbono cerâmicas;
- Sintetizar ftalocianina de níquel(II), NiPc, *in situ* nos poros das matrizes carbono cerâmicas.
- Usar os materiais obtidos a partir da imobilização de NiPc nas matrizes cerâmicas ($\text{SiO}_2/\text{C}/\text{NiPc}$) para fabricar eletrodos de disco rígido e empregá-los na determinação voltamétrica de DA. Usar o eletrodo mais sensível dessa análise na determinação simultânea de DA e H_2AA .

✚ Segunda Etapa: Sintetizar o compósito microporoso $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ pelo método sol-gel.

- Caracterizar o material $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ por espectroscopia de infravermelho, difração de raios X, área superficial, espectroscopia de fotoelétrons de raios-X, condutividade e por microscopia de varredura e transmissão;
- Usar o material compósito $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ na construção de um eletrodo carbono cerâmico e aplica-lo na detecção de ácido ascórbico
- Empregar o material compósito $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ como substrato para o crescimento, em meio alcalino, de hidróxido de níquel em sua

Objetivos

superfície, para posterior aplicação como sensor não enzimático na detecção de glicose.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes utilizados

A Tabela 1 resume as características dos reagentes utilizados neste trabalho. Estes foram usados como recebidos, sem prévia purificação. Com exceção dos produtos comerciais, todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

Tabela 1: Características dos reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula	Procedência	Pureza
Tetraetilortosilicato (TEOS)	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$	Aldrich	>98%
Grafite	C	Aldrich	>99,99%
Acetato de níquel(II) tetraidratado	$\text{Ni}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sigma	>99%
Ftalonitrila	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2$	Fluka	>98%
Nitrato de níquel(II) hexaidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	>99%
Dopamine	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$	Sigma	>99%
Ácido ascórbico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	Merck	>99%
Ácido úrico	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$	Merck	>99%
Glicose anidra	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	Synth	>99%
Solução Fisiológica	Solução de NaCl	Arboeto	-
Ácido nítrico	HNO_3	Nuclear	>70%*
Ácido fluorídrico	HF	Vetec	>48%
Ácido clorídrico	HCl	Synth	>37%
Ácido fosfórico	H_3PO_4	Synth	>98%
Ácido acético	CH_3COOH	Nuclear	>99,9%

Parte Experimental

Ácido bórico	H ₃ BO ₃	Merck	>99,8%
Hidróxido de sódio	NaOH	Synth	>97,0%
Hidróxido potássio	KOH	Vetec	>96%
Cloreto de potássio	KCl	Vetec	>99%
Cloreto de sódio	NaCl	Vetec	>98%
Cloreto de cálcio	CaCl ₂	Synth	>98%
Sulfato de magnésio	MgSO ₄	Merck	>99%
Diidrogenofosfato de potássio	KH ₂ PO ₄	Aldrich	>99%
Iodo	I ₂	Synth	>98%
Iodeto de potássio	KI	Synth	>96%
Tiosulfato de sódio pentaidratado	Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O	Merck	>97%
Carbonato de sódio	Na ₂ CO ₃	Ecibra	>98%
Dicromato de potássio	K ₂ Cr ₂ O ₇	Merck	>98%
Amido	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	Carlo Erba	>95%
Tabletes efervescentes de Vitamina C	-	Redoxon [®] , Cewin [®] , Cenevit [®]	-

* Teor solubilizado em água.

3.2. Preparação das matrizes SiO₂/C-grafite pelo método sol-gel

As matrizes SiO₂/C-grafite (SG) foram preparadas por um processo sol-gel em duas etapas, usando TEOS e três diferentes catalisadores: (i) HNO₃, (ii) HF e (iii) uma mistura de HNO₃ e HF, adicionados em diferentes etapas da síntese. As matrizes obtidas foram designadas como SGN, SGF e SGNF, respectivamente. Uma razão de 1:1 (w/w) entre SiO₂/C-grafite foi usada para a preparação dos três materiais carbono cerâmicos. A matriz SGN foi preparada em duas etapas. A primeira envolveu a pré-hidrólise pela adição de 4,8 mL de uma solução aquosa 3,48 mol dm⁻³ de HNO₃ em 50 mL de uma solução 1:1

(v/v) de TEOS e etanol. A solução resultante foi agitada continuamente sob refluxo por 3 horas. Na segunda etapa, a solução foi resfriada a temperatura ambiente e, então, foram adicionados 4,0 mL de água deionizada juntamente com 3,3 g de C-grafite a esta solução, sob contínua agitação. A mistura foi sonicada até a gelificação do material, o qual ocorreu após 2 horas. Para a matriz SGF, somente 4,0 mL de água deionizada foi adicionada a mistura de TEOS/etanol na etapa de pré-hidrólise, seguindo-se pela adição de 4,0 mL de água deionizada e 0,5 mL de HF (48%) na etapa final. As condições reacionais (tempo de duração, temperatura e agitação) foram as mesmas daquelas usadas para a preparação de SGN. A matriz SGNF foi preparada pela adição de HNO₃ na etapa de pré-hidrólise, seguido pela adição de HF usando as mesmas quantidade e condições descritas para SGN e SGF. Para SGF e SGNF, o tempo requerido para geleificação sob sonicação foi cerca de 20 minutos.

Os materiais obtidos (SGN, SGF e SGNF) foram armazenados a temperatura ambiente por cerca de uma semana, até a completa evaporação do solvente. Os xerogéis resultantes foram pulverizados e imersos separadamente em 60 mL de HCl 2,0 mmol dm⁻³, agitados por 40 minutos e, então, filtrados e lavados com água deionizada. Estes materiais foram então lavados cuidadosamente com etanol absoluto por 3 horas em um extrator Soxhlet e, subsequentemente secos a 393 K sob vácuo dinâmico (~0,15 Pa de pressão) para completa remoção do solvente.

3.2.1. Síntese *in situ* de ftalocianina de Ni(II) nos poros das matrizes SiO₂/C-grafite

Ftalocianina de níquel (II), NiPc, foi sintetizada *in situ* nos poros das matrizes carbono cerâmicas SiO₂/C-grafite, como previamente descrito para

um material similar [98]. Brevemente, 1,0 g de SiO₂/C-grafite foi imerso em 10 mL de 0,02 mol dm⁻³ de acetato de níquel(II) tetraidratado (Ni(OAc)₂.4H₂O), sob contínua agitação por 30 minutos, seguido pelo aquecimento da mistura em banho de glicerina a 343 K até o solvente ser evaporado completamente. O sólido seco, designado como SiO₂/C/Ni(II), foi pesado e misturado em igual quantidade a ftalonitrila, seguindo-se do aquecimento da mistura em uma ampola a 473 K por 3 horas para formar o complexo NiPc. A ftalocinina de níquel(II) não confinada nos poros da matriz, juntamente de alguma ftalonitrila que não reagiu, foram removidos da superfície do sólido pela lavagem com etanol absoluto em extrator Soxhlet. O sólido foi então aquecido a 383 K sob vácuo dinâmico (~0,15 Pa de pressão) para a total evaporação do solvente. Os materiais SiO₂/C/NiPc obtidos nesta síntese foram designados como SGN/NiPc, SGF/NiPc e SGNF/NiPc, dependendo da matriz carbono cerâmica usada.

3.3. Preparação do compósito cerâmico microporoso SiO₂-NiO pelo método sol-gel

O óxido misto sílica-níquel foi preparado pela adição de 3,2 mL H₂O e 0,4 mL de HCl concentrado a 50 mL de solução 1:1 (v/v) de TEOS e etanol. A mistura foi agitada por 3 h a 353 K. Após a etapa de pré-hidrólise, 1,798 g de Ni(NO₃)₂.6H₂O e 15 mL de etanol anidro foi adicionados e, então, a mistura foi agitada por 2 horas a temperatura ambiente. Adicionalmente, 5,2 mL de H₂O e 0,4 mL de HCl concentrado foram adicionados ao sistema e a mistura resultante foi agitada por mais 4 horas a temperatura ambiente. O sistema foi então mantido sob agitação por 18 horas para lenta evaporação do solvente a 333 K até a formação do gel. O xerogel obtido foi pulverizado e então

submetido a um tratamento térmico dividido em duas etapas, usando um forno tubular, sob constante de fluxo de ar: (i) aquecimento a 393 K por 2 horas, a uma taxa $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, seguindo-se da (ii) calcinação a 673 K por 30 min, a uma taxa de aquecimento de $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$. O material resultante foi lavado com solução aquosa $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ de HCl, água destilada, etanol e então seco sob vácuo dinâmico a 373 K por 5 horas. O material obtido foi designado como $\text{SiO}_2\text{-NiO}$.

3.4. Caracterização dos Materiais

3.4.1. Área superficial específica e distribuição de tamanho de poros

Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio dos materiais previamente tratados foram obtidas no ponto de ebulição do nitrogênio líquido usando um analisador de adsorção-dessorção de gás automatizado Autosorb (Quantachrome Instruments, USA), bem como um analisador Tristar II 3020 Kr (Micromeritics Instruments, USA). Antes das análises, todas as amostras foram previamente degaseificadas sob alto vácuo (5×10^{-3} Torr) durante cerca de 12 horas, submetidas a uma temperatura de 423 K (matrizes carbono cerâmicas SiO_2/C) e 393 K (compósito cerâmico $\text{SiO}_2\text{-NiO}$). A área superficial específica dos xerogéis foi determinada usando o método multiponto BET (Brunauer, Emmett e Teller) [99]. O volume e distribuição do tamanho de poros foram obtidos usando o método BJH (Barret, Joyner e Halenda) [100].

3.4.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises de emissão de raios-X (EDS)

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram registradas por meio de um microscópio JEOL JSM 6360LV operando a 20 kV, equipado com uma microsonda da NORAN Instruments para realizar mapeamento elementar dos materiais analisados por meio de espectroscopia de raios-X de energia dispersiva (EDS). As amostras dos materiais (~1 mg) foram dispersas sob uma fita condutora dupla face (3M Electrical Division, Brazil), fixadas em um suporte de alumínio e, então, revestidas com uma camada de ouro usando um sistema de metalização Bal-Tec MD20.

3.4.3. Espectroscopia de reflectância difusa

A técnica de reflectância difusa foi utilizada para se obter o espectro eletrônico da ftalocianina de Ni(II) sintetizada *in situ* dentro dos poros das três matrizes carbono cerâmicas SiO₂/C, preparadas em diferentes condições de síntese. O equipamento usado para análise foi um espectrofotômetro Cary 5G UV/Vis. Sulfato de bário foi usado como amostra referência. A função Kubelka–Munk foi usada para análise do espectro de reflectância difusa.

3.4.4. Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) dos materiais analisados foram obtidos em um espectrofotômetro da Bomem, série MB, a temperatura ambiente numa faixa entre 4000 e 500 cm⁻¹. Os

espectros foram registrados a uma resolução de 2 cm^{-1} e uma média espectral de 40 varreduras foi tirada para cada amostra. Pastilhas com aproximadamente 1% em massa de cada um dos materiais em KBr seco foram usadas nas análises.

3.4.5. Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X

Os espectros de fotoelétrons de raios-X (XPS) dos materiais pulverizados, fixados sob um suporte de aço com fita adesiva dupla face, foram obtidos a uma pressão de $2,6 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ usando um espectrômetro McPherson ESCA-36. A fonte de raios-X foi equipada com um ânodo de Al $K\alpha$ (1486,6 eV), operada a 10 kV e 15 mA, com uma passagem de energia de 40 eV. As energias de ligação foram calibradas contra o nível Si 2p (103,5 eV). A pressão durante as medidas foi sempre menor do que $2 \times 10^{-8} \text{ Mbar}$.

3.4.6. Propriedades elétricas

Para avaliar as propriedades elétricas dos materiais estudados neste trabalho, foram preparados discos a partir da prensagem dos materiais finamente divididos em pó sob uma pressão de $1,82 \times 10^7 \text{ Pa}$. Dessa forma, foram preparados discos rígidos com as seguintes composições e características geométricas: (i) para as matrizes carbono cerâmicas SiO_2/C modificadas e não modificadas com NiPc, os discos utilizados foram de 0,5 cm de diâmetro e 0,01 cm de espessura; (ii) os discos do material cerâmico $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ foram obtidos através da mistura mecânica de cada material com carbono puro em pó (proporção de 60% de material/40% C-grafite), produzindo discos rígidos de $\text{SiO}_2\text{-NiO/C}$ com 0,6 cm de diâmetro e 0,10 cm

de espessura. Os valores das condutividades elétricas (σ) dos discos preparados foram obtidos como descrito previamente [101], considerando discos circulares com dimensões laterais finitas e aplicando a equação $\sigma = (R w F_2 F_4)^{-1}$, onde R é a resistência elétrica, w é a espessura do disco e F_2 e F_4 são fatores de correção tirados da literatura (0,50 e 0,98, respectivamente) [101]. Os valores de R para os materiais estudados foram obtidos a temperatura ambiente usando um método da onda de quatro pontas, por meio de um analisador National Instruments NI PXI-1033.

3.5. Preparo dos eletrodos de trabalho

Os eletrodos de trabalho na forma de disco rígido foram preparados a partir de discos rígidos, obtidos nas condições descritas no item 3.4.6. (Figura 3.I). Assim, foram preparados discos rígidos a partir de: (i) 25 mg de cada material $\text{SiO}_2/\text{C}/\text{NiPc}$, produzindo discos com 0,5 cm de diâmetro, espessura de 0,01 cm e área geométrica de $0,20 \text{ cm}^2$. Os discos desses materiais foram imersos em parafina pura fundida a 353 K sob vácuo ($\sim 0,15 \text{ Pa}$), até que todo o gás adsorvido fosse completamente eliminado dos poros das matrizes; (ii) 38 mg da mistura mecânica de SiO_2 -NiO com carbono grafite (proporção de 60% de material para 40% grafite), obtendo-se discos com 0,6 cm de diâmetro, espessura de 0,1 cm e área geométrica de $0,28 \text{ cm}^2$. Cada disco rígido preparado foi fixado por meio de cola à base de éster cianoacrilato ao final de um tubo de vidro com a mesma área transversal de cada disco. O contato elétrico foi realizado por meio de um fio de cobre inserido dentro do tubo de vidro. Grafite puro em pó foi adicionado ao tubo para promover a conexão entre o fio de cobre e a superfície do disco rígido (Figura 3.II).

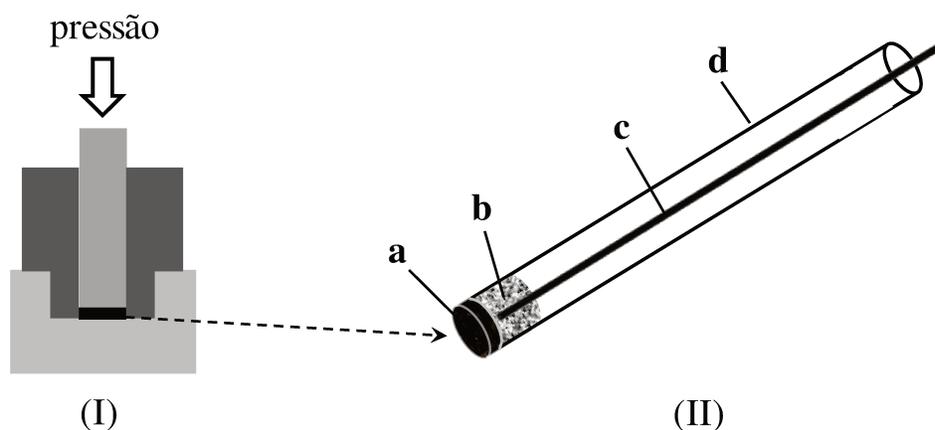


Figura 3: Esquema do (I) pastilhador usado na preparação dos discos cerâmicos e do (II) eletrodo de disco rígido, sendo (a) disco do material cerâmico, (b) carbono grafite em pó, (c) fio de cobre e (d) tubo de vidro.

3.6. Medidas eletroquímicas e Aplicação dos materiais

As medidas eletroquímicas foram realizadas usando um potenciostato-galvanostato PGSTAT-20 (Autolab), conectado a uma célula eletroquímica contendo um eletrodo de trabalho (consistindo do material preparado), um eletrodo de referência (SCE) e um contra eletrodo (fio de Pt), como ilustrado na Figura 4.

As medidas eletroquímicas dos materiais $\text{SiO}_2/\text{C}/\text{NiPc}$ foram realizadas usando 25 mL de solução de KCl $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ como eletrólito suporte, sob atmosfera de nitrogênio. O pH do eletrólito foi ajustado pela adição de soluções de KOH ou HCl . Nestas condições, os eletrodos modificados $\text{SiO}_2/\text{C}/\text{NiPc}$ foram avaliados na oxidação de dopamina (DA). O eletrodo da matriz SiO_2/C preparada com HNO_3 como catalisador e modificado com NiPc foi selecionado e aplicado na detecção simultânea de dopamina (DA) e ácido ascórbico (H_2AA).

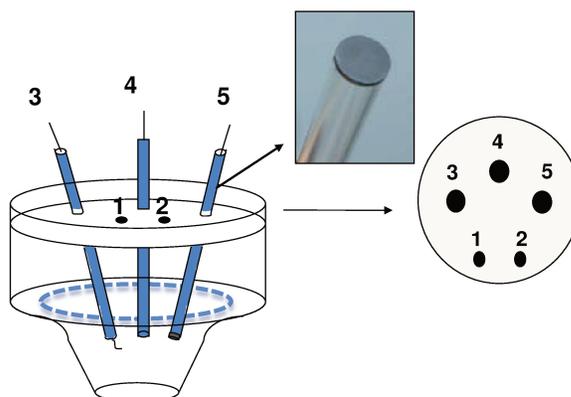


Figura 4: Esquema da célula eletroquímica, sendo (1) entrada de N_2 , (2) injeção do analito, (3) eletrodo auxiliar, (4) eletrodo de referência e (5) o eletrodo de trabalho.

O material cerâmico SiO_2-NiO foi caracterizado eletroquimicamente e seu potencial na eletrooxidação de ácido ascórbico foi avaliado. As medidas eletroquímicas foram realizadas usando 25 mL de solução tampão Britton-Robinson contendo $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de eletrólito suporte de KCl, sob atmosfera de nitrogênio e a temperatura ambiente. A aplicabilidade do eletrodo do material SiO_2-NiO na determinação voltamétrica de ácido ascórbico em tabletes comerciais efervescentes de vitamina C foi avaliada.

Adicionalmente, os eletrodos de disco rígido do material cerâmico SiO_2-NiO foram usados como substratos para o crescimento de sítios $Ni(OH)_2$ e $NiOOH$ em sua superfície através de ciclos sucessivos por voltametria cíclica (janela 0 a 0,65 V versus SCE) em solução alcalina de $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Os eletrodos cerâmicos modificados por hidróxido de níquel, obtidos através de 50 ciclos por voltametria cíclica nas condições anteriores, foram investigados na eletrooxidação de glicose.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. IMOBILIZAÇÃO *In Situ* DE FTALOCIANINA DE NÍQUEL(II) SOB MATRIZES CARBONO CERÂMICAS MESOPOROSAS SiO₂/C PREPARADAS PELO MÉTODO SOL-GEL: USO NA DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA SIMULTÂNEA DE ÁCIDO ASCÓRBICO E DOPAMINA

Três matrizes carbono cerâmicas SiO₂/C foram preparadas pelo método sol-gel, utilizando-se diferentes catalisadores (HNO₃, HF ou HNO₃/HF, sendo os materiais sintetizados designados de SGN, SGF e SGNF, respectivamente). As três matrizes preparadas foram caracterizadas e utilizados como substratos para preparação de eletrodos modificados com ftalocianina de níquel(II), para então, serem testados como sensor de dopamina.

4.1.1. Caracterização das matrizes SiO₂/C

4.1.1.1. Imagens de microscopia

As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostram diferentes morfologias para cada uma das três matrizes SiO₂/C obtidas pelo método sol-gel (Figura 5). A matriz SGN, produzida usando HNO₃ como catalisador sol-gel, apresentou uma morfologia menos rugosa que os outros dois materiais, indicando um material mais compacto e menos poroso. Uma morfologia mais áspera e granulada foi obtida usando HF como catalisador (carbono cerâmica

SGF), sugerindo um material mais poroso. O material SGNF, preparado usando uma mistura de HNO_3 e HF como catalisador, mostrou uma morfologia intermediária aquelas de SGN e SGF.

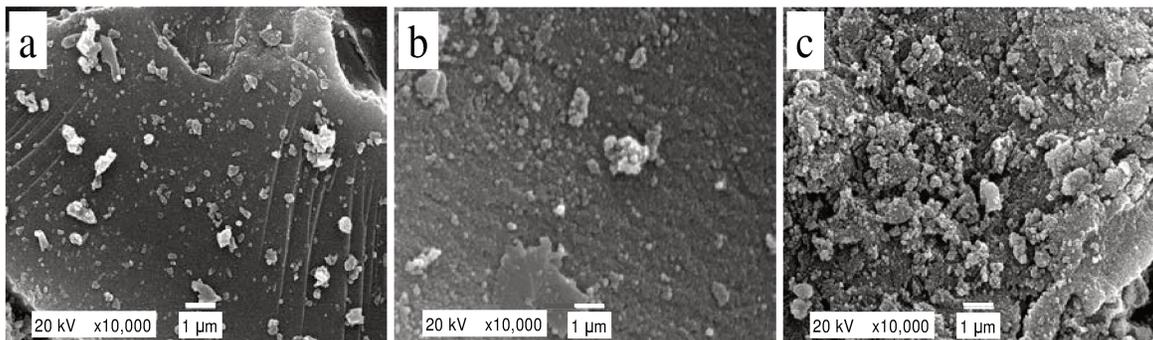


Figura 5: Micrografias eletrônicas de varredura das matrizes cerâmicas condutoras (a) SGN, (b) SGNF e (c) SGF.

Imagens obtidas por MEV com os respectivos mapeamentos de EDS para as matrizes carbono cerâmicas são apresentadas na Figura 6. Também na Figura 6 são apresentadas as imagens de EDS da distribuição de C em cada um dos três materiais preparados (zonas cinza-claro). A distribuição de pontos cinza-claros indica que não existem domínios de partículas de C, quando HF (Figura 6.f) ou a mistura de HNO_3 e HF (Figura 6.e) foram usados como catalisadores. Isto sugere que existe uma distribuição uniforme de partículas de C na rede de sílica em SGF e SGNF. Por outro lado, uma pobre dispersão de partículas de C na rede de sílica é observada quando HNO_3 foi usado como catalisador (Figura 6.d), evidenciada pela formação de domínios de carbono (regiões circulares cinza-claro na Figura 6.d) da ordem de 10 e 20 micrometros de diâmetro na matriz de sílica.

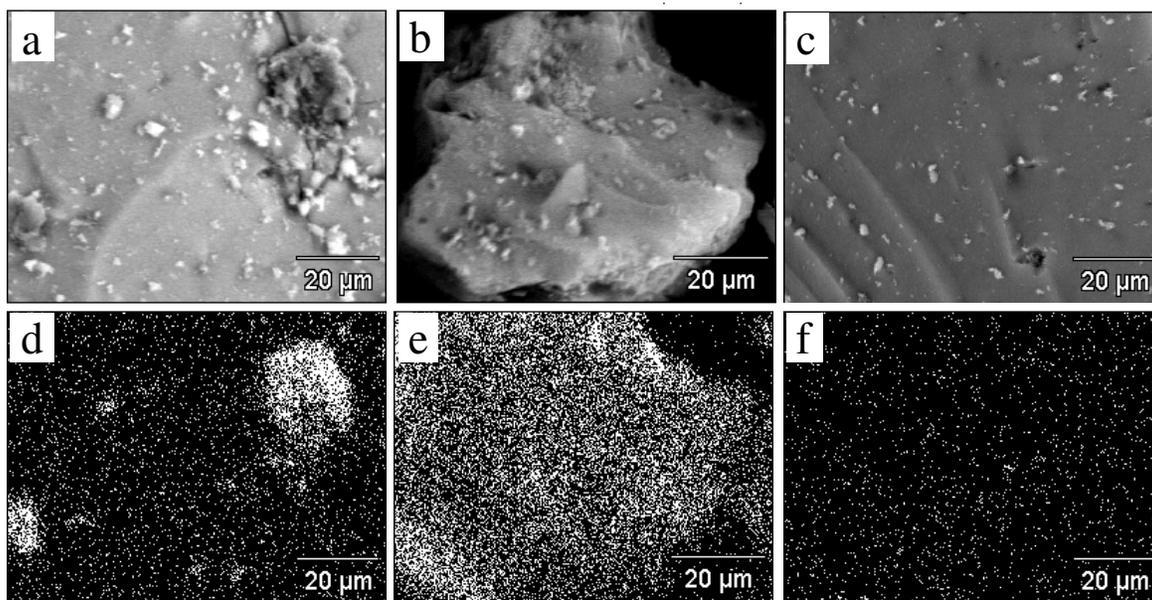


Figura 6: Imagens de MEV de (a) SGN, (b) SGNF e (c) SGF; Imagens EDS: mapeamento de C para (d) SGN, (e) SGNF e (f) SGF.

4.1.1.2. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio

O método de adsorção-dessorção de gases permite a caracterização da porosidade de materiais. Por meio de isotermas de adsorção-dessorção, obtidas da representação gráfica da adsorção-dessorção em função da pressão relativa (p/p^0) é possível tirar informações sobre a textura porosa de um dado material, constituindo-se numa ferramenta imprescindível na caracterização de materiais óxidos. Dessa forma, análises texturais dos materiais cerâmicos eletricamente condutores SiO_2/C foram realizadas.

Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para as três matrizes carbono cerâmicas, preparadas com diferentes catalisadores são mostradas na Figura 7.

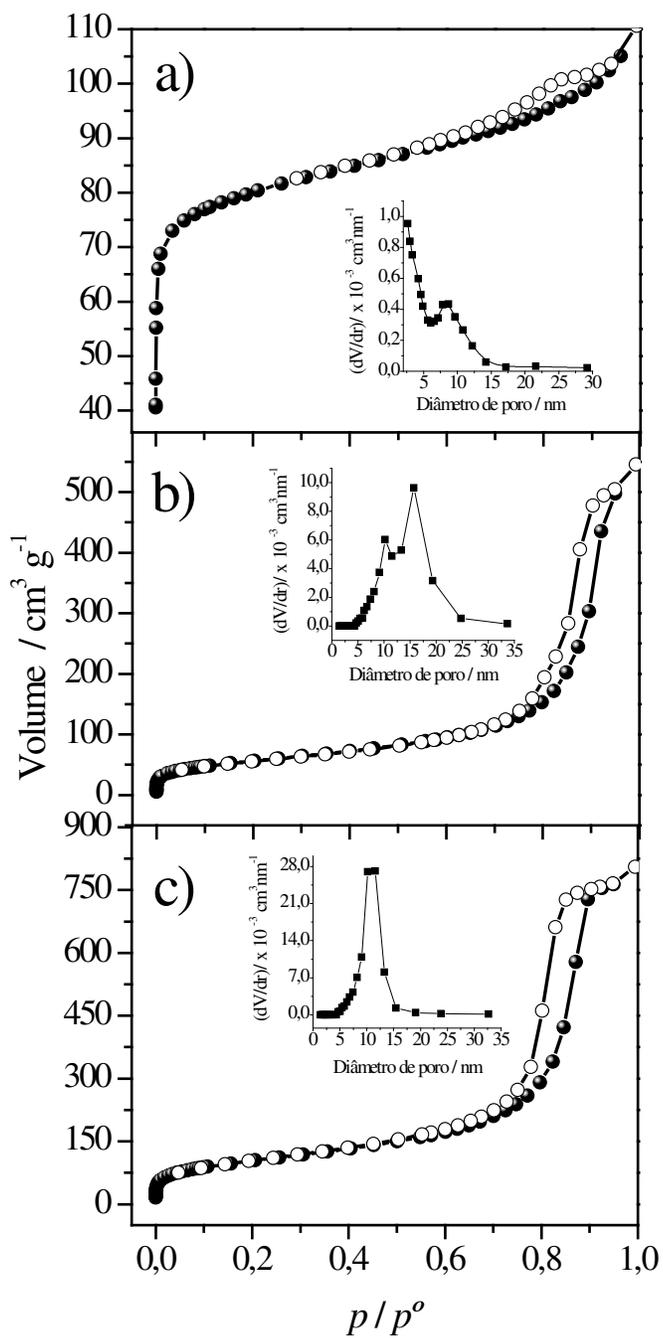


Figura 7: Isothermas de adsorção-dessorção de N₂ para (a) SGN, (b) SGF e (c) SGNF, juntamente com as correspondentes curvas de distribuição de tamanho de poros (inserções).

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ obtidas para as matrizes SGF e SGNF são do tipo IV, sugerindo a predominância de mesoporos em relação à microporos [102]. A histerese observada para esses materiais é do tipo H1, em que as curvas de adsorção e dessorção são quase paralelas. Este tipo de histerese, normalmente está associado a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas com tamanho uniforme [102]. A distribuição de poros para SGF é bimodal, com quase toda a totalidade de poros apresentando diâmetros entre 5 a 25 nm (inserção da Figura 7b). O material SGNF apresenta uma distribuição de poros monomodal com valor médio de poro em 11 nm, cuja predominância dos diâmetros dos poros está entre 5 a 15 nm (inserção da Figura 7c).

Em contraste, a isoterma de adsorção-dessorção de N₂ para SGN possui o perfil de uma curva do tipo I, indicando a predominância de microporos em relação à mesoporos (Figura 7a) [102]. Esse material apresenta uma distribuição de poros que vai desde microporosos (poros com diâmetro menor que 2 nm) a mesoporosos (poros com diâmetro entre 5 a 15 nm) (inserção da Figura 7a).

As áreas superficiais (S_{BET} , m² g⁻¹) e volumes de poros (p_v , cm³ g⁻¹) obtidas das isotermas de dessorção foram: (a) SGN, $S_{\text{BET}} = 246$, $p_v = 0,17$; (b) SGF, $S_{\text{BET}} = 201$, $p_v = 0,85$; e (c) SGNF, $S_{\text{BET}} = 356$, $p_v = 1,20$. A ligeira diferença entre as áreas superficiais específicas de SGN e SGF pode ser explicada pelo menor diâmetro e volume de poro mostrado por SGN. Tanto a S_{BET} como o p_v foram elevados para SGNF, o qual mostrou uma distribuição de tamanho de poros bem definida, e um pico do diâmetro de poro com valor intermediário a SGN e SGF.

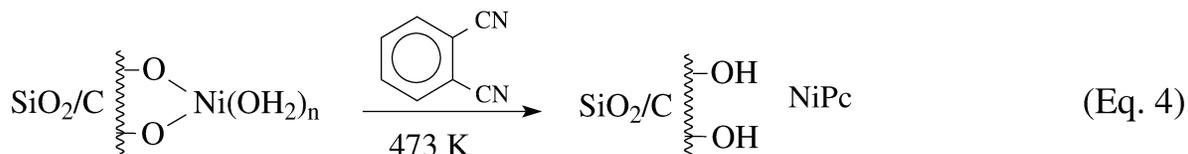
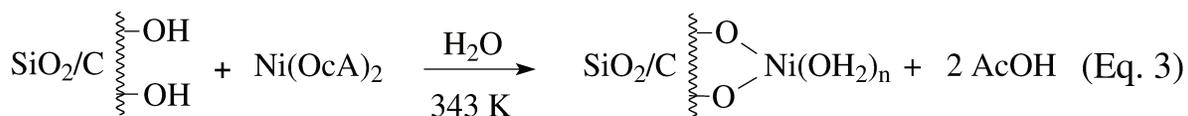
4.1.1.3. Condutividade

As condutividades obtidas para SGN, SGF e SGNF foram 0,88, 0,10 e 0,03 S cm⁻¹, respectivamente. Como Si é mais susceptível ao ataque nucleofílico do íon F⁻, a densidade eletrônica do átomo de Si formado no estado de transição é reduzida, resultando em um aumento das reações de condensação e, conseqüentemente, um decréscimo do tempo de geleificação do TEOS [60,103]. A menores tempos de geleificação, uma grande quantidade de carbono grafite pode ser aprisionada na matriz de sílica antes que estas partículas de C se depositem, o qual pode provocar um decréscimo da percolação das partículas de C no interior da sílica. Os resultados mostraram que materiais com menores tamanho de poros e com a presença de domínios de segregação de partículas de carbono grafite apresentam alta condutividade, provavelmente devido ao aumento da percolação de partículas de carbono grafite dentro da rede de sílica.

4.1.1.4. Geração *in situ* de NiPc nas matrizes SiO₂/C

A desempenho das matrizes carbono cerâmicas como eletrodos modificados foi investigado após a imobilização *in situ* de NiPc na superfície dos poros das matrizes SiO₂/C. A formação *in situ* de NiPc pode ser descrita por uma reação em duas etapas. Na primeira etapa, o Ni(II) foi ligado a superfície da matriz através da reação do acetato de níquel com grupos ácidos de Brønsted ($\equiv\text{SiOH}$) presentes na superfície da sílica, produzindo o sólido SiO₂/C/Ni(II) (Eq. 3). O Ni(II) adsorvido atuou como agente modelador para a formação do complexo de ftalocianina dentro dos poros da matriz. Numa

segunda etapa, NiPc foi formada nos poros da superfície da matriz pelo aquecimento da matriz com metal adsorvido a 473 K na presença de ftalonitrila (Eq. 4).



Os espectros de reflectância difusa UV-Vis dos materiais sólidos obtidos (SGN/NiPc, SGF/NiPc e SGNF/NiPc) revelaram duas bandas eletrônicas largas a 612 e 670 nm, designadas como bandas Q para Ni(II) sob simetria D_{4h} ligeiramente distorcida em função do confinamento das ftalocininas de níquel (II) dentro da matriz de sílica, assim como observado para outras ftalocianinas metálicas [104] (Figura 8). A banda B ou Soret pode ser observada por volta de 350 nm.

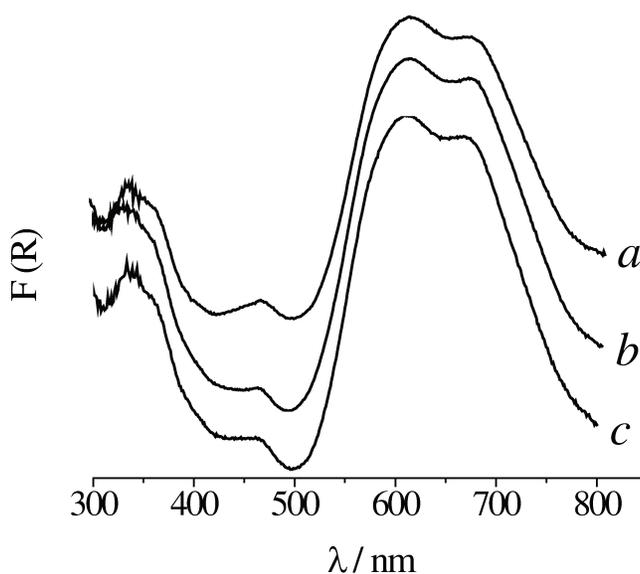


Figura 8: Espectros de reflectância difusa para os materiais (a) SGN/NiPc, (b) SGF/NiPc e (c) SGNF/NiPc.

4.1.1.5. Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS)

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) é uma técnica poderosa utilizada na caracterização de superfícies de materiais. Esta técnica permite análises que vão desde a identificação e composição atômica dos elementos presentes na superfície da amostra, bem como análises que fornecem informações com respeito à natureza da ligação química (estados de oxidação e ambiente químico) de todos os elementos presentes na superfície do material. A obtenção dos espectros de XPS se dá a partir da irradiação do material por um feixe de raios X de baixa energia proveniente de uma linha de emissão de raios X (normalmente é usado $K\alpha$ do Al ou Mg) em condições de ultra alto vácuo [105]. Através da incidência dos raios X na amostra é induzida a emissão de fotoelétrons dos níveis internos dos átomos superficiais do material. Assim, o sinal da energia do fotoelétron emitida (energia de ligação dos elétrons) é detectado, obtendo-se um espectro de XPS. A energia de ligação dos elétrons é uma característica de cada elemento, podendo sofrer deslocamentos químicos dependendo da estrutura química da amostra. Portanto, a análise das energias de ligação de uma determinada amostra deve ser comparada com as energias de ligação de um padrão para que sejam avaliados os deslocamentos químicos. Os fatores mais importantes que influenciam diretamente no valor das energias de ligação dos elétrons são o estado de oxidação do elemento e seu ambiente químico. Dessa forma, o espectro de XPS de uma amostra fornece informações muito importantes a partir da avaliação dos valores de energia de ligação [106, 107].

A fim de investigar os diferentes estados químicos dos elementos ligados nas matrizes condutoras SiO_2/C modificadas com NiPc, suas

superfícies foram analisados por XPS. Os espectros de XPS e suas respectivas curvas de deconvolução do Ni $2p_{3/2}$ no nível caroço para os três materiais estudados são apresentados na Figura 9.

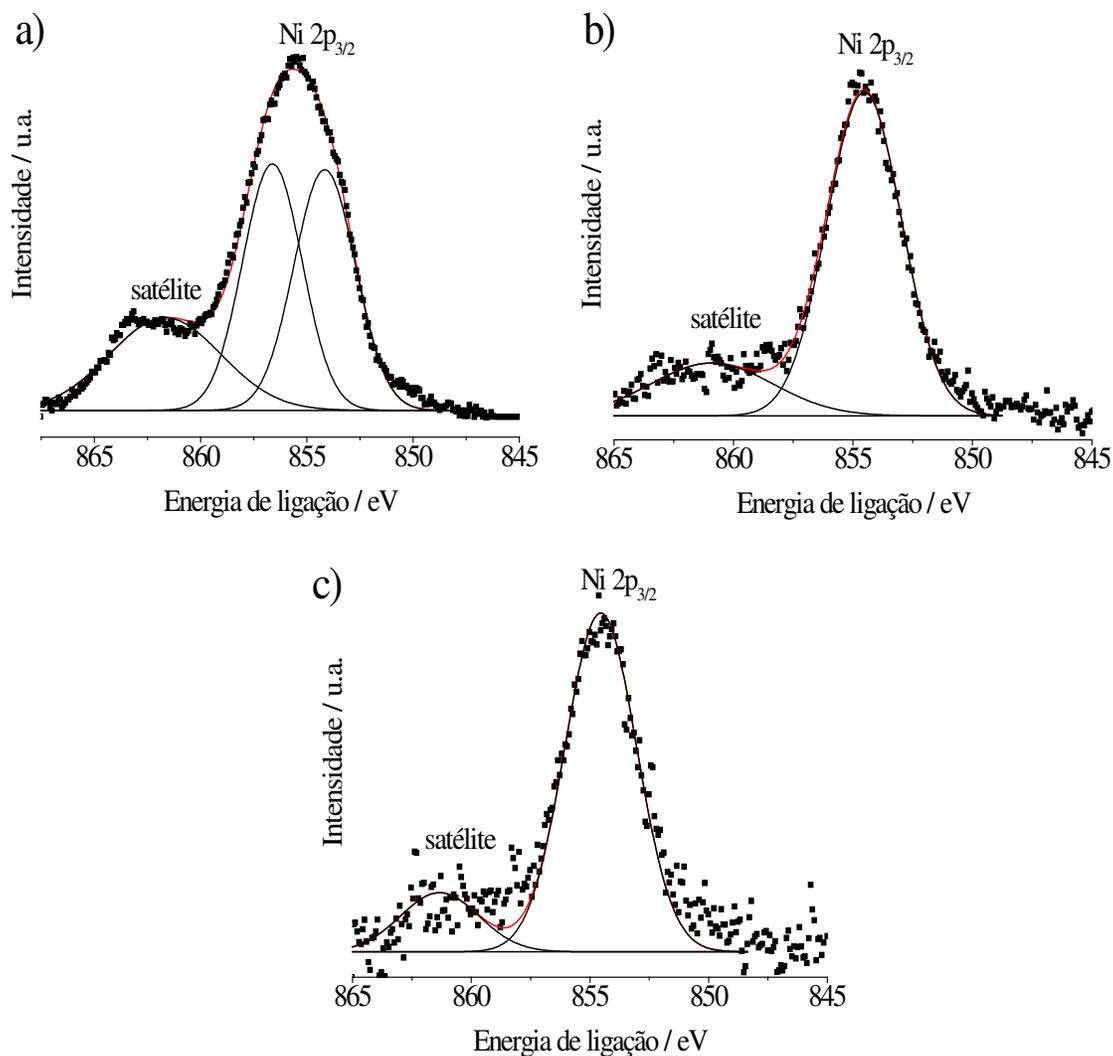


Figura 9: Espectros de fotoelétrons de raios-X das regiões de Ni $2p_{3/2}$ das matrizes carbono cerâmicas modificadas (a) SGN/NiPc, (b) SGF/NiPc e (c) SGNF/NiPc.

Os valores das energias de ligação derivadas de análises de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X para SGN/NiPc, SGF/NiPc e SGNF/NiPc, juntamente com as razões atômicas Ni/Si, são sumarizadas na Tabela 2.

Tabela 2: Dados de XPS para os materiais SGN/NiPc, SGF/NiPc e SGNF/NiPc.

amostra	Energia de ligação / eV								Razão atômica Ni/Si
	Ni 2p _{3/2}		N 1s		O 1s		Si 2p		
SGN/NiPc	854,2	856,6	399,2	403,1	530,2	533,2	101,0	103,5	0,04
SGF/NiPc	854,5		398,0	401,9	533,5		103,5		0,01
SGNF/NiPc	854,5		399,0	402,5	533,5		103,5		0,01

O espectro Ni 2p (Figura 9) das medidas de XPS das amostras analisadas compreende um pico principal de Ni 2p_{3/2} centrado em aproximadamente 854,5 eV e seus satélites em cerca de 861 eV, característicos de Ni(II) em NiPc [108]. Outros picos característicos, centrados por volta de 399 e 402 eV, relativos a energia de ligação de N 1s, foram atribuídos a átomos de nitrogênio meso e pirrólico em NiPc [108]. No espectro deconvoluído Ni 2p de SGN/NiPc, um segundo pico centrado a 856,6 eV foi observado, atribuído a NiO e Ni(OH)₂ sob a superfície de SiO₂/C [109-111]. Além dos picos referentes ao Ni 2p, dois picos de energia de ligação para O 1s em 533,2 e 530,2 eV e para o Si 2p em 103,5 e 101,0 eV também foram observados para SGN/NiPc. As energias de ligação em 533,2 eV (O 1s)

e 103,5 eV (Si 2p) são atribuídas ao oxigênio e ao silício nas ligações Si–O, Si–OH e Si–O–Si da sílica [112, 113] e estão presentes em todas as três amostras analisadas. Por outro lado, as energias de ligação em 530,2 eV (O 1s) e 101,0 eV (Si 2p), observadas para o material SGN/NiPc, estão relacionadas a formação da ligação Ni–O–Si [114], corroborando com o espectro XPS do Ni 2p_{3/2} dessa amostra. O óxido de níquel formado na superfície da sílica na matriz SGN é atribuído ao Ni(II) confinado nos microporos da rede de sílica que não reagiu com a ftalonitrila durante a síntese *in situ* da ftalocianina de Ni(II).

Adicionalmente, as razões atômicas Ni/Si obtidas por XPS sugerem que a quantidade de NiPc presente na superfície da matriz SGN é mais alta do que na superfície dos outros dois materiais.

4.1.2. Medidas eletroquímicas

4.1.2.1. Oxidação eletroquímica de DA na superfície dos ECCs modificados com NiPc

A importância da voltametria de pulso diferencial (DPV) em análises eletroquímicas quantitativas está na eliminação mais eficiente da corrente capacitiva. A sensibilidade e resolução da DPV são superiores aquela obtida usando voltametria cíclica (CV), justificando o uso desta técnica para medidas eletroquímicas no presente estudo. A Figura 10(a) mostra resultados de DPV para os eletrodos carbono cerâmicos SGN/NiPc, SGF/NiPc e SGNF/NiPc, na presença de $1,27 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ de dopamina. Ao contrário dos eletrodos SGNF/NiPc e SGF/NiPc, um pico de oxidação bem definido e estreito foi

observado para o eletrodo SGN/NiPc. Medidas de DPV para os três ECCs modificados com NiPc, usando concentrações de DA na faixa de $1,00 \times 10^{-4}$ a $1,27 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. As curvas de calibração obtidas usando os três ECCs modificados com NiPc para oxidação de DA a diferentes concentrações são mostradas na Figura 10(b).

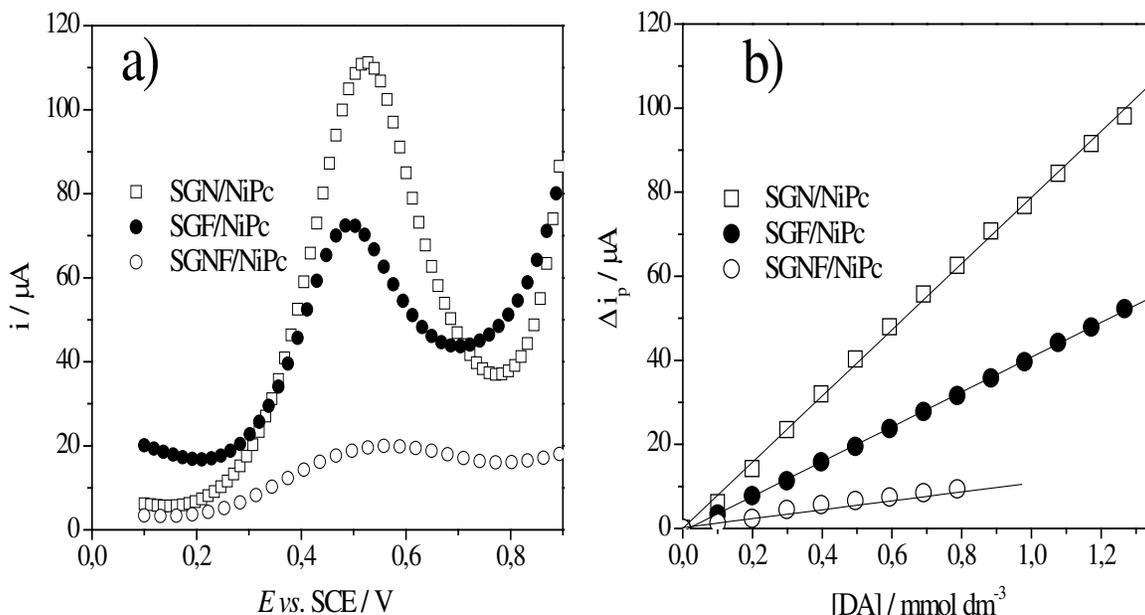


Figura 10: (a) Voltamogramas de pulso diferencial registrados para os três ECCs modificados com NiPc usando $1,27 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de DA. (b) Curvas de calibração obtidas usando os três ECCs modificados com NiPc para determinação de dopamina a diferentes concentrações.

Os eletrodos SGN/NiPc e SGF/NiPc forneceram uma correlação linear entre as correntes de pico e concentrações de DA na faixa de $1,00 \times 10^{-4}$ a $1,27 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Para o eletrodo SGNF/NiPc, uma linearidade foi observada entre as correntes de pico e concentrações de DA na faixa $1,00 \times 10^{-4}$ a $8,84 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. As seguintes equações de regressão linear foram obtidas: $i_{pa} (\mu\text{A}) = 80,32(\pm 0,78) [\text{DA}] (\text{mmol dm}^{-3}) + 0,13(\pm 0,60)$, $r = 0,999$ (SGN/NiPc);

i_{pa} (μA) = $41,39(\pm 0,23)$ [DA] (mmol dm^{-3}) - $0,65(\pm 0,17)$, $r = 0,999$ (SGF/NiPc); e i_{pa} (μA) = $10,58(\pm 0,16)$ [DA] (mmol dm^{-3}) + $0,22 (\pm 0,09)$, $r = 0,994$ (SGNF/NiPc).

O limite de detecção (LOD) foi calculado usando $3s_B/S$, onde s_B é o desvio padrão obtido da medida de 10 brancos e S é a sensibilidade da medida (inclinação da curva de calibração) [115]. Os limites de detecção (mol dm^{-3}) foram $3,50 \times 10^{-7}$, $1,77 \times 10^{-6}$ e $2,12 \times 10^{-5}$ para SGN/NiPc, SGF/NiPc e SGNF/NiPc, respectivamente.

O eletrodo SGN/NiPc apresentou maior sensibilidade ($80,32 \mu\text{A dm}^3 \text{mmol}^{-1}$) do que os outros eletrodos investigados para quantificação de DA. Este eletrodo foi então selecionado para determinação eletroquímica de DA na presença de H_2AA , bem como para determinações simultâneas de DA e H_2AA . A grande sensibilidade mostrada pelo eletrodo SGN/NiPc pode ser explicada pela alta condutividade do material SGN. Adicionalmente, medidas de XPS mostraram que há uma grande quantidade de espécies Ni(II) presentes na superfície do eletrodo SGN/NiPc. A morfologia da matriz de sílica é muito importante e exerce uma influência majoritária nas propriedades eletroquímicas de ECCs modificados com NiPc.

4.1.2.2. Oxidação eletrocatalítica de DA e H_2AA sob a superfície do eletrodo SGN/NiPc

DPV foi usada para determinação simultânea de DA na presença de H_2AA , usando o eletrodo SGN/NiPc. Uma boa separação de pico foi obtida para eletrooxidação de H_2AA e DA em solução $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de KCl (pH 5) (Figura 11).

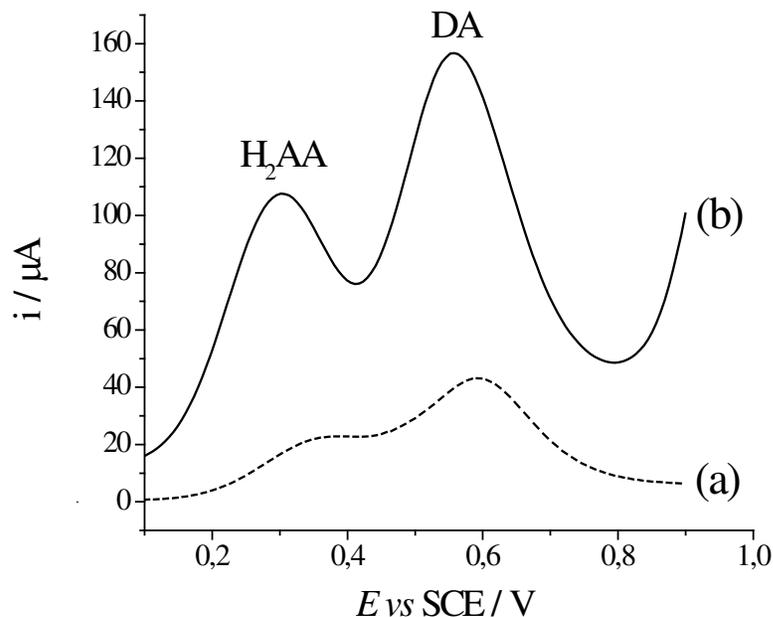


Figura 11: Voltamogramas de pulso diferencial de $1,27 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de H_2AA e $1,27 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de DA, em solução $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de KCl (pH 5,0), usando (a) eletrodo SGN e, (b) eletrodo SGN/NiPc.

A medida DPV realizada usando eletrodo SGN não modificado mostrou uma sobreposição de picos de baixa intensidade (linha pontilhada) para oxidação de H_2AA e DA (Figura 11a). Os picos largos obtidos sugerem que a cinética de transferência de elétrons é lenta na superfície do eletrodo SGN. Porém, quando o experimento foi realizado usando o eletrodo SGN/NiPc (linha sólida), dois picos bem definidos e separados com alta intensidade de corrente, foram obtidos para oxidação de H_2AA e DA (Figura 11b). A separação dos potenciais de picos em cerca de 250 mV também permite a determinação simultânea de H_2AA e DA por voltametria cíclica. A oxidação do H_2AA e DA na superfície do eletrodo SGN/NiPc pode ser explicada em termos de eletrocatalise, manifestada no decréscimo do potencial de oxidação dos analitos acompanhado por um aumento da intensidade da

corrente de oxidação. Os resultados mostram que a NiPc adsorvida na superfície de SiO₂/C desempenha um importante papel catalítico na eletrooxidação destes compostos.

4.1.2.3. Efeito do pH na eletrooxidação de DA e H₂AA sobre eletrodo SGN/NiPc

O efeito do pH foi investigado a fim de otimizar a resposta electrocatalítica do eletrodo modificado para oxidação de DA na presença de H₂AA (Figura 12). O pH da solução do eletrólito suporte tem uma influência significativa sobre os potenciais de oxidação de ambos os analitos. Medidas de DPV foram registradas usando o eletrodo SGN/NiPc em 0,5 mol dm⁻³ de KCl, a pHs de 2–9, contendo 9,80 x 10⁻⁴ e 5,93 x 10⁻⁴ mol dm⁻³ de H₂AA e DA, respectivamente.

Em elevados valores de pH, ocorre um deslocamento dos potenciais de pico de oxidação da DA ($pK_a = 8,87$) para valores mais negativos, devido ao aumento da desprotonação durante o processo de oxidação (Figura 12a). Um decréscimo dos potenciais de pico para oxidação de H₂AA foi observado entre pHs 2 e 4, seguido por um ligeiro aumento a $pH \geq 5$. O ácido ascórbico ($pK_a 4,17$) existe numa forma neutra em soluções com $pH \leq 4$, e na forma aniônica em soluções com $pH \geq 5$, o qual pode resultar em interações eletrostáticas repulsivas sobre a superfície do eletrodo modificado, já que o ponto isoeletrônico da sílica está entre o pH 2 e 3 [116] (Figura 12a). Um máximo de corrente de pico anódico para H₂AA foi obtido a $pH \sim 5$, enquanto que os valores de corrente de pico para oxidação de DA mostraram um máximo a baixos pHs, com um platô entre pHs de 4 a 6, seguido por um

progressivo decréscimo a pHs ≥ 6 (Figura 12b). Um máximo de separação dos potenciais de pico do H₂AA e DA foram obtidos a pH 5 (Figura 12c). Este valor de pH foi selecionado em todos os experimentos subsequentes a fim de maximizar a seletividade e sensibilidade do eletrodo modificado.

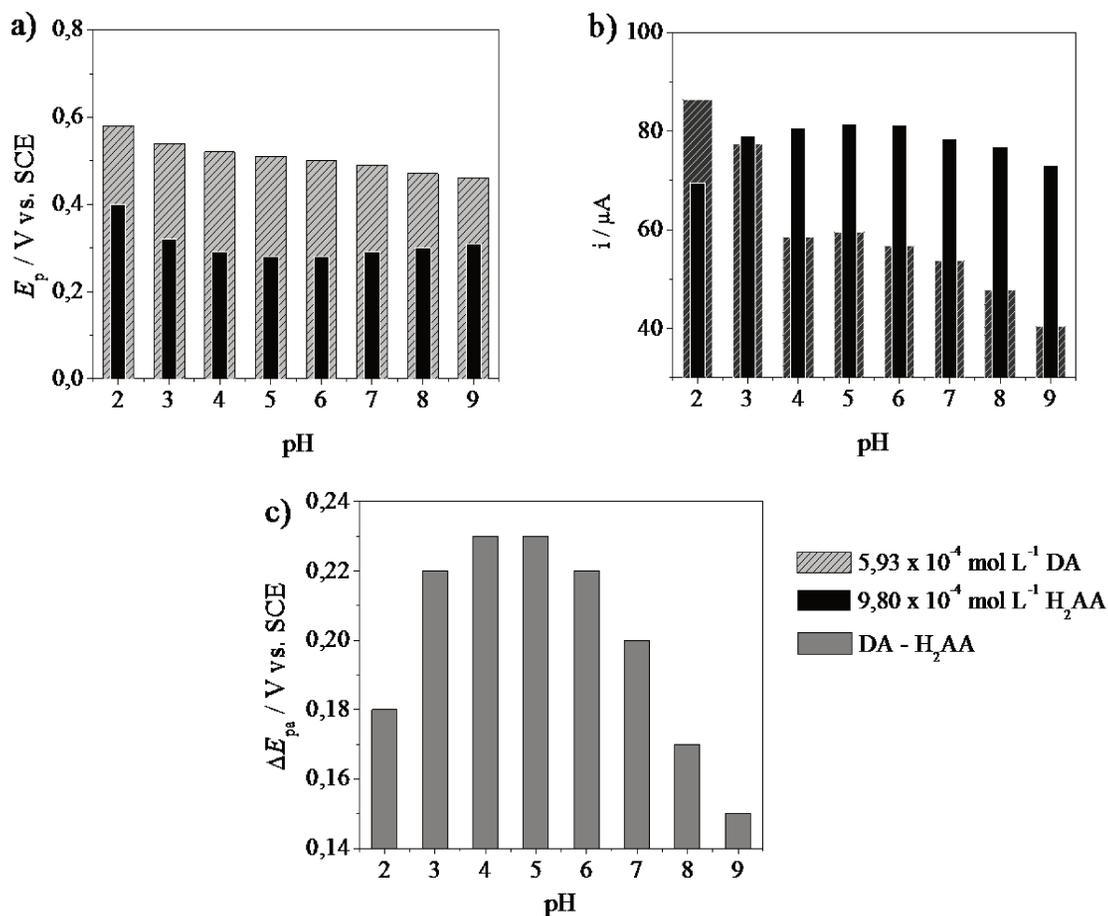


Figura 12: Efeito do pH no (a) potencial de pico, (b) corrente de pico para oxidação e (c) a separação dos potenciais de picos de oxidação (ΔE_p) para oxidação de $9,80 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{AA}$ e $5,93 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ DA}$ em $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de KCl por DPV.

4.1.2.4. Efeito da velocidade de varredura na eletrooxidação de DA e H₂AA sobre eletrodo SGN/NiPc

A influência da velocidade de varredura (v) foi avaliada por voltametria cíclica usando o eletrodo SGN/NiPc em $1,27 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de H₂AA e $1,27 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de DA, a diferentes velocidades de varredura na faixa de 5 a 100 mV s^{-1} (Figura 13).

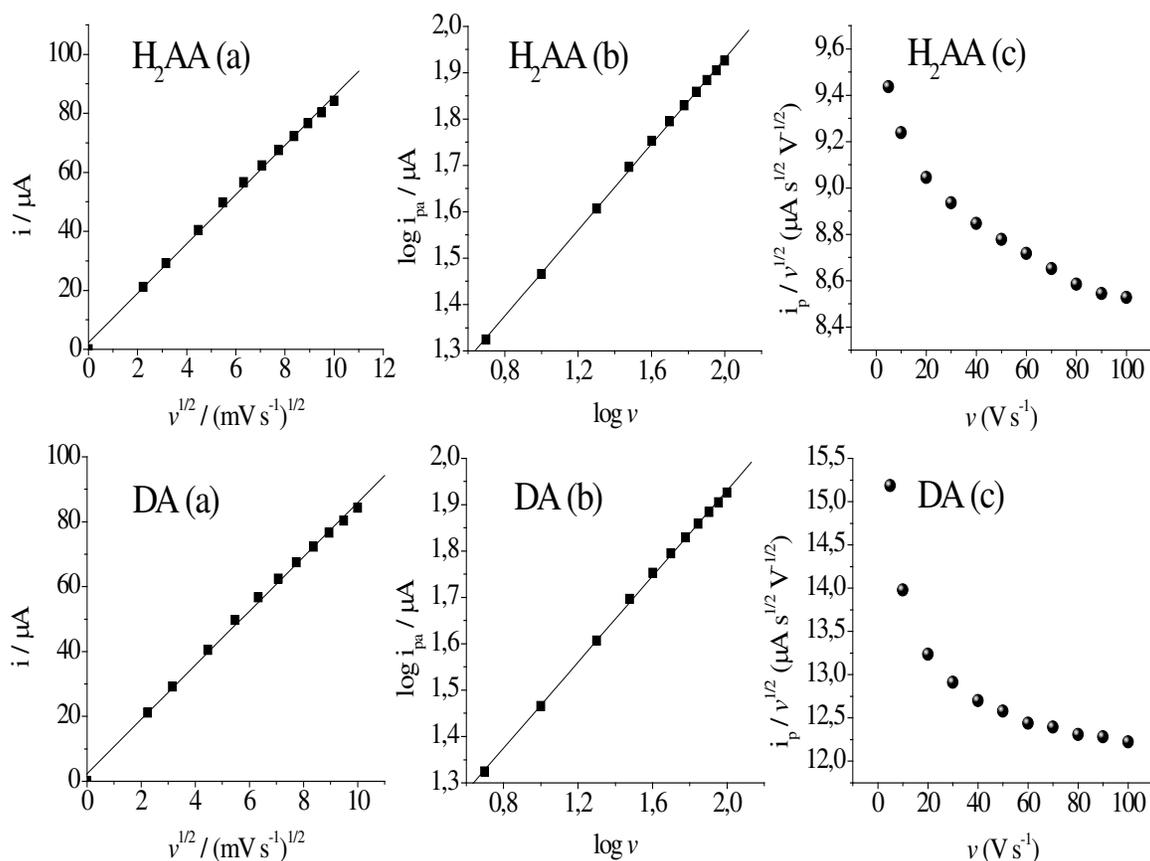


Figura 13: Relação linear entre as (a) i_{pa} versus $v^{1/2}$, (b) $\log i_{pa}$ versus $\log v$ e curva (c) da $(i_{pa}/v^{1/2})$ versus $\log v$, obtidas a partir de voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de varredura (5–100 mV s^{-1}) usando o eletrodo SGN/NiPc na presença de $1,27 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de H₂AA e DA.

Para ambos os analitos, foi encontrada uma correlação linear entre a corrente de pico anódico e a raiz quadrada da velocidade de varredura, indicativo de um processo eletródico controlado por difusão. Este tipo de comportamento é satisfatório para aplicações quantitativas, sugerindo a não ocorrência de passivação na superfície do eletrodo modificado. As seguintes equações de regressão linear foram obtidas: $i_{pa} (\mu A) = 2,32(\pm 0,85) + 8,36(\pm 0,12) v^{1/2} (V s^{-1})^{1/2}$, $r = 0,999$ (H₂AA); $i_{pa} (\mu A) = 4,74(\pm 1,31) + 11,86(\pm 0,19) v^{1/2} (V s^{-1})^{1/2}$, $r = 0,999$ (DA).

Uma correlação linear também foi encontrada entre o logaritmo das correntes de pico contra o logaritmo das velocidades de varredura, com inclinação de 0,46 e 0,43 para H₂AA e DA, respectivamente. De acordo com Bard [117], processos eletroquímicos controlados puramente por difusão possuem inclinação do gráfico entre $\log i_{pa}$ contra $\log v$ igual a 0,5. Os valores das inclinações de $\log i_{pa}$ contra $\log v$ encontrados na presença de H₂AA e DA foram próximos do valor teórico, indicando que corrente é controlada por difusão.

Adicionalmente, gráficos da corrente de pico normalizada com a raiz quadrada da velocidade de varredura ($i_{pa}/v^{1/2}$) contra a velocidade de varredura, exibem perfis característicos de um processo catalítico EC [118, 119].

4.1.2.5. Identificação de DA na presença de H₂AA sobre a superfície do eletrodo SGN/NiPc

O ácido ascórbico é o principal interferente em determinações eletroanalíticas de dopamina. A influência do aumento das concentrações de

dopamina na presença de $0,7 \text{ mmol dm}^{-3}$ de ácido ascórbico foi estudada usando o eletrodo SGN/NiPc (Figura 14). Neste experimento, somente a concentração de DA foi variada, enquanto a concentração de H_2AA permaneceu fixa. Como mostrado na Figura 14, a resposta eletroquímica de DA aumenta linearmente com a concentração. Entretanto, mudanças na concentração de DA não exercem nenhuma influência significativa sob a intensidade de corrente e potencial de pico anódico do H_2AA .

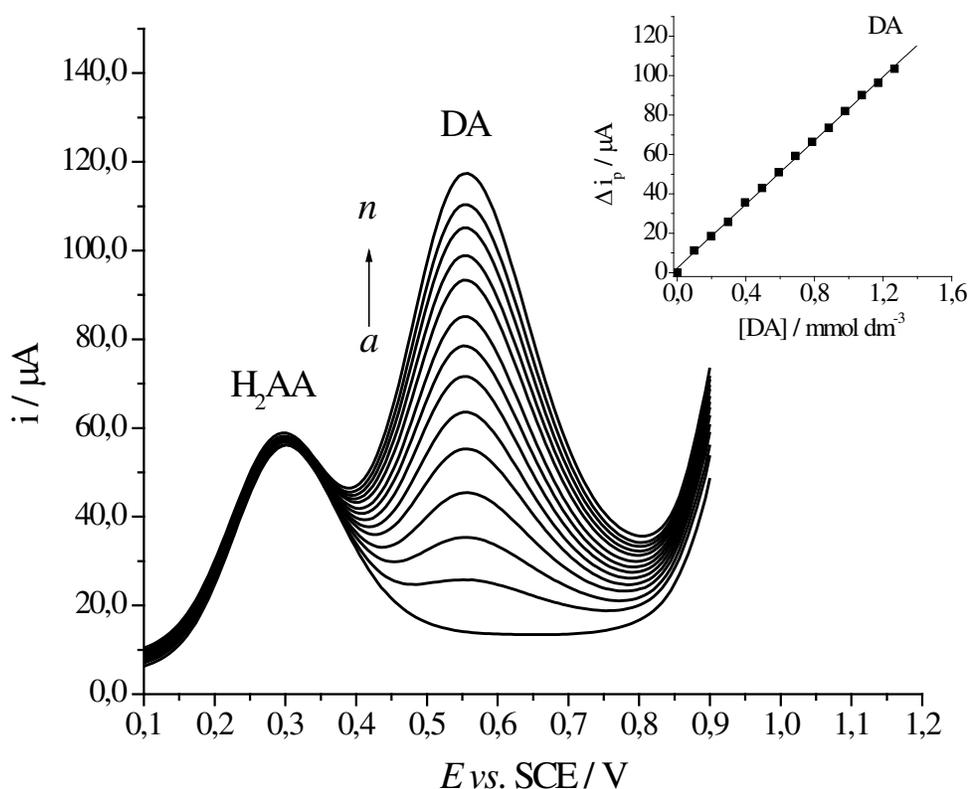


Figura 14: Voltamogramas de pulso diferencial de DA na presença de $0,7 \text{ mmol dm}^{-3}$ de H_2AA , registrados usando eletrodo SGN/NiPc em $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de KCl (pH 5). Concentrações de DA (de *a* a *n*): $1,00 \times 10^{-4}$, $2,00 \times 10^{-4}$, $2,98 \times 10^{-4}$, $3,97 \times 10^{-4}$, $4,95 \times 10^{-4}$, $5,93 \times 10^{-4}$, $6,90 \times 10^{-4}$, $7,87 \times 10^{-4}$, $8,84 \times 10^{-4}$, $9,80 \times 10^{-4}$, $1,08 \times 10^{-3}$, $1,17 \times 10^{-3}$ e $1,27 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. A inserção mostra a curva de calibração para DA.

A curva de calibração para DA na presença de H₂AA é mostrada na inserção da Figura 14. Dentro da faixa de concentração de $1,00 \times 10^{-4}$ a $1,27 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, a seguinte equação de regressão linear foi obtida para a curva: $i_{pa} (\mu\text{A}) = 81,16(\pm 0,78) [\text{DA}] (\text{mmol dm}^{-3}) + 2,09(\pm 0,60)$, $r = 0,999$. O limite de detecção para DA foi $0,34 \mu\text{mol dm}^{-3}$. Este é da mesma ordem de grandeza do limite de detecção obtido para medidas de DA na presença de H₂AA usando eletrodos carbono cerâmicos de SiO₂/ZrO₂/fosfato modificado com azul de metileno [120]. Os resultados obtidos indicam claramente que a DA pode ser medida sem nenhuma interferência na presença de um grande excesso de H₂AA.

4.1.2.6. Determinação simultânea de DA e H₂AA usando eletrodo SGN/NiPc

Medidas de voltametria de pulso diferencial registradas usando o eletrodo SGN/NiPc para determinação simultânea de diferentes concentrações de H₂AA e DA em solução $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de KCl (pH 5) são mostrados na Figura 15. Dois picos anódicos bem distintos são observados a 0,30 e 0,56 V, correspondendo à oxidação de H₂AA e DA, respectivamente. Os picos anódicos aumentam linearmente com as concentrações dos analitos.

As curvas de calibração para H₂AA e DA são mostradas na inserção da Figura 15. Para H₂AA, existe uma correlação linear entre a corrente de pico anódica e concentrações na faixa de $9,00 \times 10^{-5}$ a $2,11 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, descrita pela equação de regressão linear: $i_{pa} (\mu\text{A}) = 53,02(\pm 0,54) [\text{H}_2\text{AA}] (\text{mmol dm}^{-3}) + 1,97(\pm 0,67)$, $r = 0,999$. O limite de detecção calculado para o H₂AA foi de $0,45 \mu\text{mol dm}^{-3}$ e sensibilidade de $53,02 \mu\text{A dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Similarmente, a

corrente de pico da DA mostrou uma relação linear com a concentração na faixa de $4,00 \times 10^{-5}$ a $1,08 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³. A seguinte equação de regressão linear foi obtida: $i_{pa} (\mu A) = 104,17(\pm 1,33) [DA] (\text{mmol dm}^{-3}) + 2,50(\pm 0,85)$, $r = 0,999$. O limite de detecção calculado para DA foi de $0,26 \mu\text{mol dm}^{-3}$ e sensibilidade de $104,17 \mu A \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

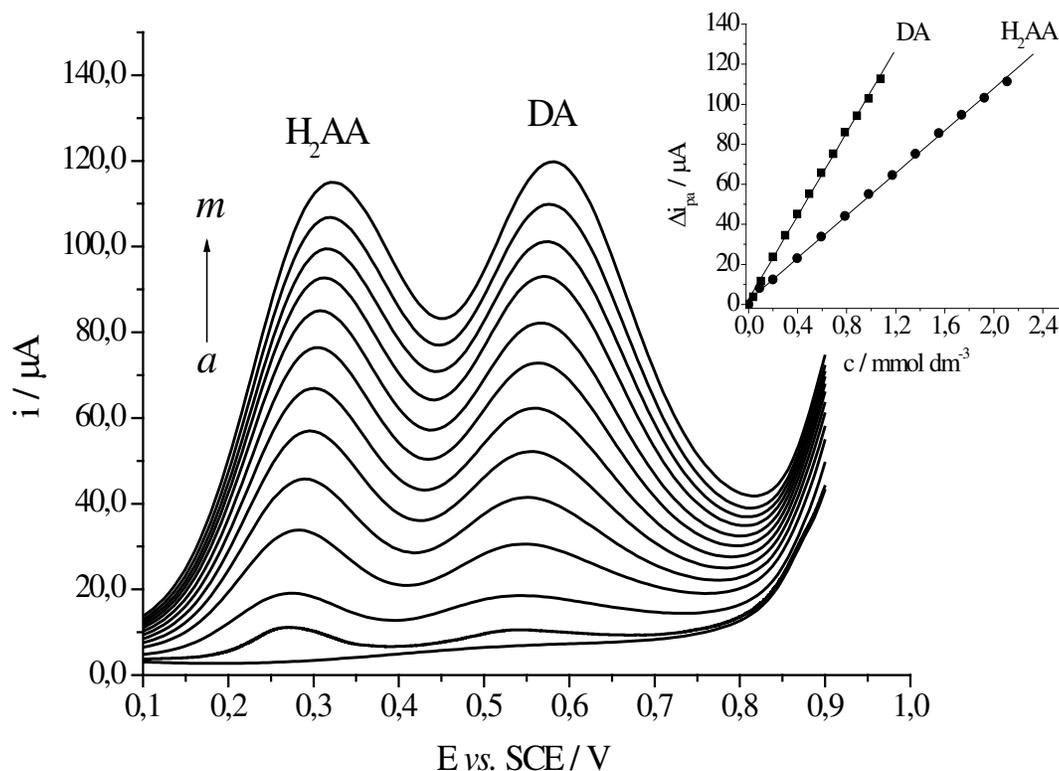


Figura 15: Voltamogramas de pulso diferencial registrados para diferentes concentrações de H₂AA e DA, usando o eletrodo SGN/NiPc em solução $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de KCl (pH 5). Concentrações de DA (de *a* a *m*): $4,00 \times 10^{-5}$, $1,00 \times 10^{-4}$, $2,00 \times 10^{-4}$, $2,98 \times 10^{-4}$, $3,97 \times 10^{-4}$, $4,95 \times 10^{-4}$, $5,93 \times 10^{-4}$, $6,90 \times 10^{-4}$, $7,87 \times 10^{-4}$, $8,84 \times 10^{-4}$, $9,80 \times 10^{-4}$, $1,08 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³. Concentrações de H₂AA (de *a* a *m*): $9,00 \times 10^{-5}$, $2,00 \times 10^{-4}$, $3,97 \times 10^{-4}$, $5,93 \times 10^{-4}$, $7,87 \times 10^{-4}$, $9,80 \times 10^{-4}$, $1,17 \times 10^{-3}$, $1,36 \times 10^{-3}$, $1,55 \times 10^{-3}$, $1,74 \times 10^{-3}$, $1,92 \times 10^{-3}$ e $2,11 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³. A inserção mostra as curvas de calibração para H₂AA e DA.

Na Tabela 3 é apresentado uma comparação dos parâmetros analíticos do eletrodo SGN/NiPc com outros eletrodos modificados reportados na literatura para determinação simultânea de H₂AA e DA por processos eletroquímicos [121-124]. O eletrodo modificado proposto apresenta um baixo limite de detecção, revelando-se um eletrodo competitivo para estas análises, quando comparado com outros eletrodos modificados.

A performance analítica do eletrodo SGN/NiPc foi ilustrada pela determinação simultânea de H₂AA e DA em amostras. Para esta finalidade, foi preparado uma série de quatro soluções testes de concentração conhecida, consistindo da mistura de DA (1,75 mmol dm⁻³) e H₂AA (17,47 mmol dm⁻³) preparada em solução fisiológica (0,9% w/v). Uma alíquota de 1,2 mL de cada solução teste foi pipetada para dentro de uma célula eletroquímica, seguindo-se pela determinação dos analitos usando o método DPV acima. As concentrações de H₂AA e DA foram calculadas dos gráficos de calibração e os resultados obtidos estão listados na Tabela 4. O eletrodo SGN/NiPc mostrou uma boa concordância com as concentrações dos analitos adicionados, constituindo-se numa característica promissora para sua aplicação na determinação simultânea de H₂AA e DA em formulações farmacêuticas.

A estabilidade e repetibilidade do eletrodo SGN/NiPc foi investigada por DPV, usando uma mistura de H₂AA a $2,11 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ e DA a $1,27 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³. Os desvios padrão relativos (R.S.D.) da corrente de pico de oxidação, usando 10 determinações sucessivas, foram de 3,67% e 3,53% para H₂AA e DA, respectivamente. Um conjunto de quatro eletrodos modificados, preparados sob condições idênticas, forneceu valores de R.S.D. de 3,45% e 3,12% para H₂AA e DA, respectivamente. Após 11 meses de uso, a resposta

de corrente do eletrodo modificado decresceu cerca de 5%. O grande tempo de estabilidade mostrado pelo eletrodo modificado foi conseguido pela lavagem e secagem deste eletrodo após cada utilização. De forma geral, os resultados demonstram que o eletrodo SGN/NiPc possui boas características em termos de estabilidade e repetibilidade.

Tabela 3: Parâmetros analíticos para determinação simultânea de H₂AA e DA para vários eletrodos modificados.

Eletrodo	Método	Faixa linear ($\mu\text{mol dm}^{-3}$)		Sensibilidade ($\mu\text{A dm}^3 \text{mmol}^{-1}$)		Limite de detecção ($\mu\text{mol dm}^{-3}$)		Referências
		H ₂ AA	DA	H ₂ AA	DA	H ₂ AA	DA	
(AuNPs@PANI/CS/GCE) ^a	DPV	20,0-1600,0	10,0-1700,0	–	–	8,0	5,0	[121]
AuNPs/(ATP-ABA) ^b /GCE	DPV	20,0-140,0	15,0-135,0	68,90	40,70	8,2	9,2	[122]
PEDOT ^c /GCE	SWV	300,0-1500,0	100,0-500,0	12,00	22,00	–	–	[123]
poli(ácido caféico)/GCE	CV	20,0-1200,0	1,0-40,0	10,70	395,10	9,00	0,40	[124]
SGN/NiPc	DPV	90,0-2110,0	40,0-1080,0	53,02	104,17	0,45	0,26	Este trabalho

^a (Nanopartículas de ouro@polianilina/quitosana/eletrodo de carbono vítreo)

^b (4-aminotiofeno – ácido 4-aminobenzóico)

^c Poli(3,4-etilenodióxi)tiofeno

Tabela 4: Determinação de H₂AA e DA em amostras feitas com solução fisiológica.

Amostra	Conteúdo adicionado		Concentração de		Concentração de	
	DA (10 ⁻⁵ mol dm ⁻³)	H ₂ AA (10 ⁻³ mol dm ⁻³)	DA encontrada (10 ⁻⁵ mol dm ⁻³)	Recuperação (%)	H ₂ AA encontrada (10 ⁻³ mol dm ⁻³)	Recuperação (%)
A	8,00	0,80	8,60	107,50	0,87	108,75
B	8,00	0,80	8,66	108,25	0,81	101,25
C	8,00	0,80	8,58	107,25	0,82	102,50
D	8,00	0,80	8,65	108,13	0,88	102,50
Média			8,62		0,85	
Desvio padrão			3,86%		3,51%	

4.2. SÍNTESE DO COMPÓSITO CERÂMICO MICROPOROSO $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ PELO MÉTODO SOL-GEL: USO COMO SENSOR ELETROQUÍMICO

4.2.1. Caracterização do material $\text{SiO}_2\text{-NiO}$

4.2.1.1. Espectroscopia de infravermelho

A técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foi usada para analisar o compósito cerâmico $\text{SiO}_2\text{-NiO}$. Os espectros FT-IR do óxido misto $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ e da SiO_2 amorfa são mostrados na Figura 16.

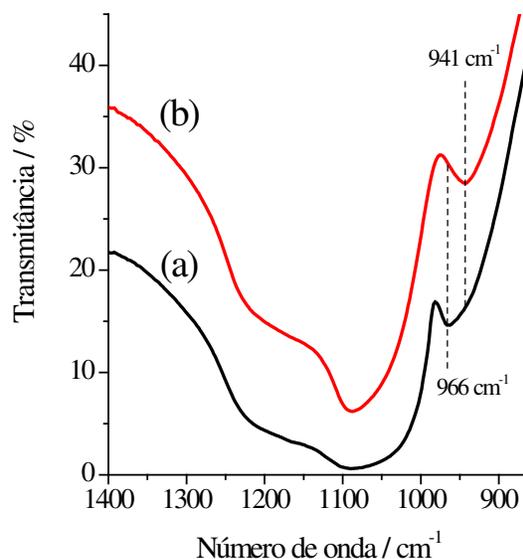


Figura 16: Espectros de infravermelho para (a) SiO_2 e (b) $\text{SiO}_2\text{-NiO}$, calcinados a 673 K.

As principais bandas de absorção para a amostra SiO₂-NiO foram similares aquelas da sílica pura e podem ser atribuídos como segue: 1200-1100 cm⁻¹ (ν_{as} Si-O-Si) e 690 cm⁻¹ (ν_s Si-O-Si) para SiO₂. A banda observada a 966 cm⁻¹ para SiO₂ (curva a, Figura 16) é atribuída ao modo de alongamento Si-O (ν SiO) dos grupos silanóis livres (\equiv Si-OH). No caso do óxido misto SiO₂-NiO, esta banda é deslocada para 941 cm⁻¹ (curva b, Figura 16), indicando a formação da ligação Si-O-Ni no óxido misto e uma forte interação entre as fases de sílica e níquel [125, 126].

4.2.1.2. Difração de raios X

A microestrutura do material SiO₂-NiO calcinada foi analisada por difração de raios X (DRX). O difratograma de raios X para a amostra SiO₂-NiO calcinada na forma de pó é mostrado na Figura 17. Os padrões de DRX obtidos sugerem a presença de áreas amorfas e também de fases NiO. A existência de picos de difração para o SiO₂-NiO a valores 2θ localizados em 37,4°, 43,6° e 63,1° no difratograma, correspondendo aos planos cristalinos (111), (200) e (220), indicam a formação da fase cristalina cúbica de face centrada (fcc) do NiO [127]. Nos padrões de DRX do compósito SiO₂-NiO, somente picos do NiO são observados, indicando que a SiO₂ no compósito é amorfa.

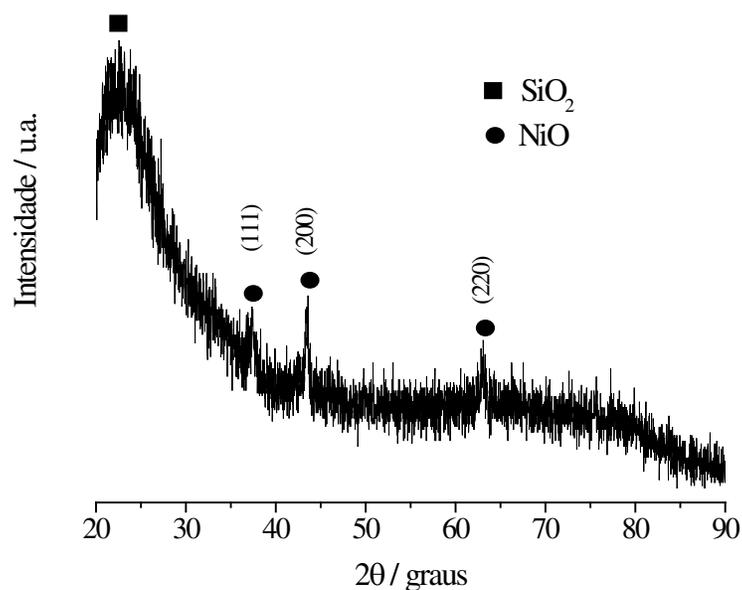


Figura 17: Difratoograma de raios X do material cerâmico $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ calcinado a 673 K.

4.2.1.3. Área superficial específica e distribuição de poros

A isoterma de adsorção-dessorção de N_2 para o óxido misto $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ calcinado a 673 K é mostrada na Figura 18. A isoterma de adsorção-dessorção para o óxido misto apresenta o perfil de uma curva do tipo I, associado a uma histerese do tipo H4, segundo definição da IUPAC [102]. Este resultado é um forte indicativo de uma estrutura microporosa para o óxido misto, onde a histerese apresentada está associada à presença de poros do tipo fenda com tamanho e/ou forma uniforme [128]. Na inserção da Figura 18 é apresentada a curva de distribuição de poros da amostra, onde se observa que quase toda a totalidade de poros apresenta diâmetros de poro menores que 3 nm, sendo que a quantidade de mesoporos para a amostra é desprezível. Esse dado indica que o material cerâmico $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ preparado é essencialmente microporoso.

A área superficial (S_{BET} , $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) obtida da curva de adsorção de N_2 foi de $62 \pm 3 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ e o volume de poros (p_v) calculado pelo BJH foi de $0,028 \pm 0,01 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$.

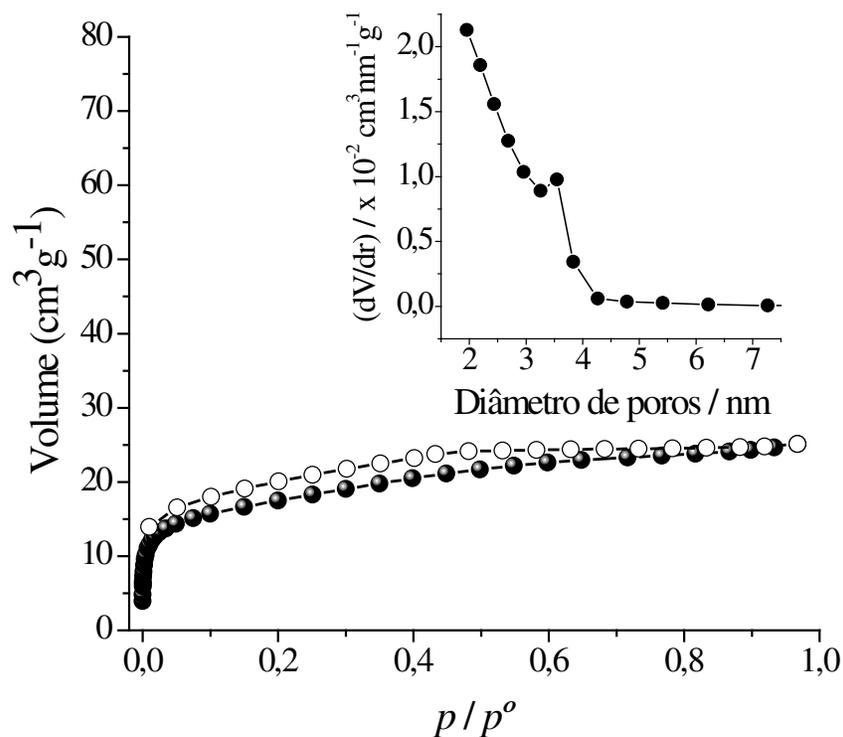


Figura 18: Isotherma de adsorção-dessorção de N_2 para $\text{SiO}_2\text{-NiO}$, calcinado a 673 K, e sua respectiva curva de distribuição de tamanho de poros (inserção).

4.2.1.4. Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), ampliadas em diversas magnificações, da superfície do compósito microporoso $\text{SiO}_2\text{-NiO}$, calcinado a 673K, são mostradas na Figura 19. Sob ampliação de 200 e 10.000 vezes é possível observar que as partículas do material apresentam tamanhos e formatos irregulares, provavelmente devido ao processo de trituração do material (Figura 19a e Figura 19b). Em altas ampliações de

imagem (40.000 vezes) é possível verificar a morfologia da superfície do compósito cerâmico $\text{SiO}_2\text{-NiO}$, onde podemos observar uma superfície pouco porosa e compacta com a presença de fissuras na forma de fendas (Figura 19c e Figura 19d), estando de acordo com os resultados de análise textural apresentados na seção 4.2.1.3.

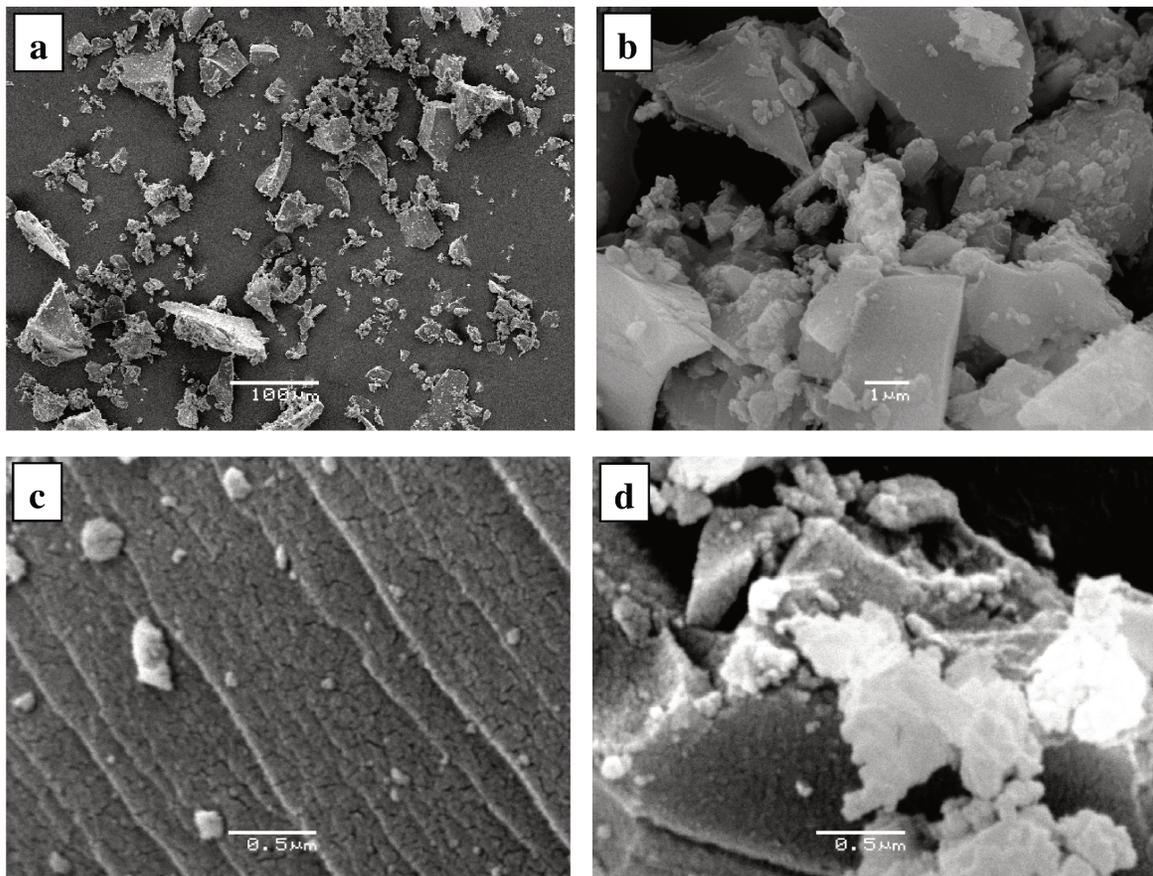


Figura 19: Microscopias eletrônicas de varredura para o material cerâmico microporoso $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ ampliadas (a) 200x, (b) 10.000x e, (c) e (d) 40.000x.

A distribuição espacial dos elementos químicos no compósito microporoso $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ foi caracterizada por energia dispersiva de raios-X (EDS). A micrografia obtida por MEV com seus respectivos mapeamentos EDS dos elementos Si e Ni (zonas cinza-claro) são mostradas na Figura 20.

Sob a magnificação utilizada, podemos observar que não há domínios dos elementos Si e Ni no material, mostrando que há uma boa dispersão de Ni no compósito microporoso SiO₂-NiO.

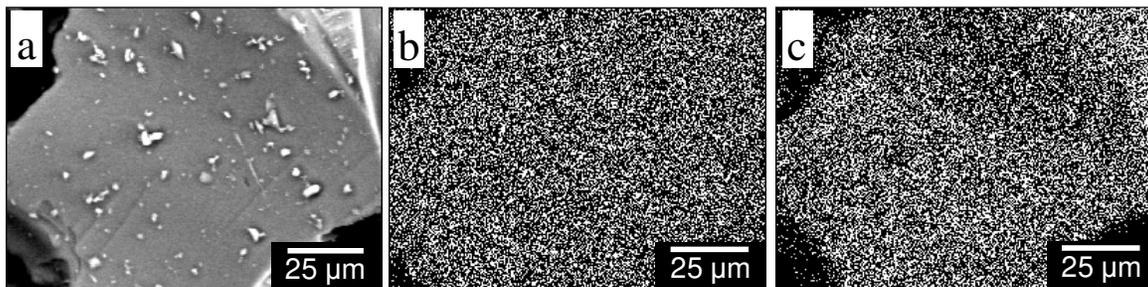


Figura 20: Imagem de MEV (a) e imagens EDS do mapeamento de Si (b) e Ni (c) para o material compósito SiO₂-NiO.

4.2.1.5. Microscopia eletrônica de transmissão

Informações a respeito da microestrutura e morfologia do material compósito microporoso SiO₂-NiO foram investigados por análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). As micrografias de transmissão de campo claro do material SiO₂-NiO, calcinado a 673 K, são mostradas na Figura 21. As imagens apresentadas neste trabalho foram selecionadas entre as várias obtidas para a amostra SiO₂-NiO, sendo que estas foram escolhidas justamente por serem as mais representativas do conjunto de imagens coletadas para o compósito cerâmico. Um exame das imagens TEM do compósito cerâmico SiO₂-NiO revela nanopartículas de NiO com perfil esférico ou quase esférico e tamanhos variáveis entre 2 a 14 nm, bem distribuídas dentro da matriz amorfa de sílica (Figura 21).

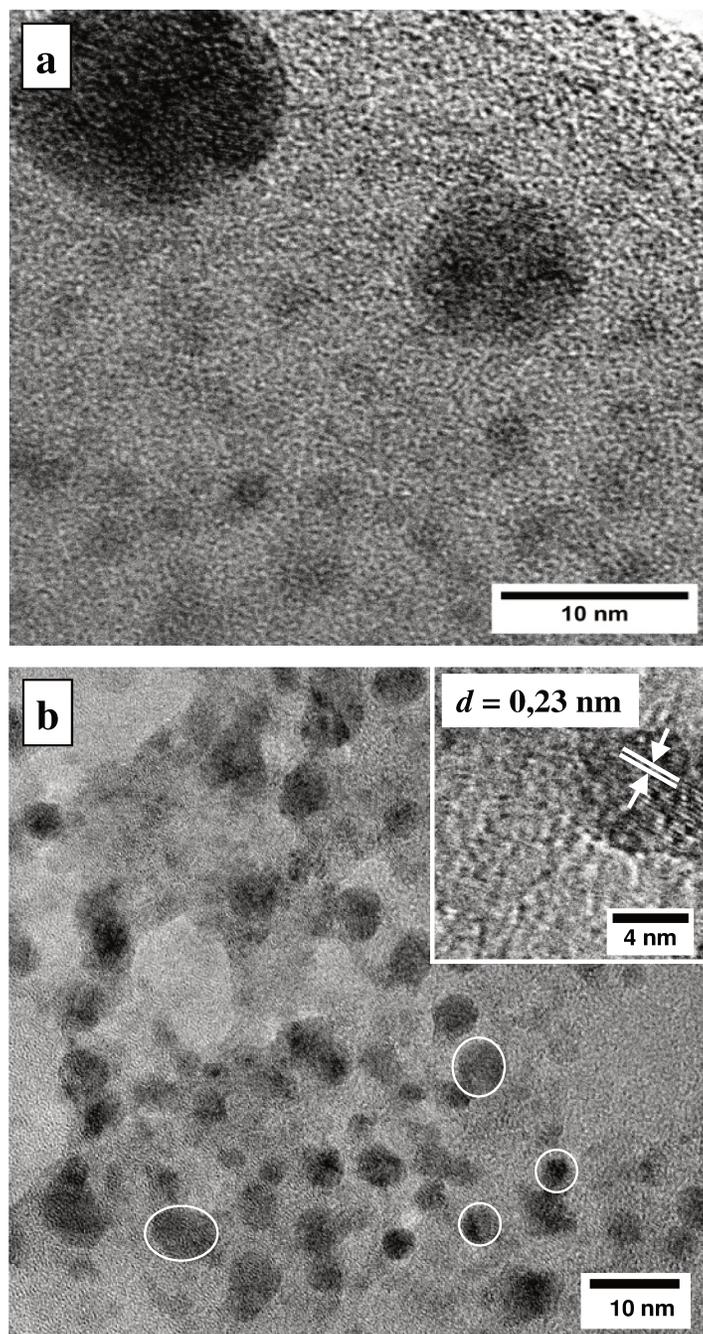


Figura 21: Micrografias de transmissão do material $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ obtidas após sua calcinação a 673 K em diferentes regiões e magnitudes (a) e (b). Inserção: imagem HR-TEM da estrutura de uma nanopartícula de NiO imersa na matriz de sílica.

Uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM), mostrada na inserção da Figura 21b, exibe a nanoestrutura de uma nanopartícula cristalina de NiO. Nessa figura é possível observar planos atômicos bem definidos, confirmando a natureza cristalina do NiO. A distância interplanar média (d) calculada entre as ranhuras apresentadas pra estrutura do NiO é de 0,23 nm. Este valor é consistente com o espaçamento d_{hkl} , característico da família de planos (111) presente na célula unitária cúbica do NiO, estando de acordo com os resultados obtidos para difração de raios X do material SiO₂-NiO.

O histograma de distribuição de tamanho de partículas, obtido através de contagem individual de cerca de 417 partículas de NiO da amostra SiO₂-NiO é apresentado na Figura 22. Uma distribuição bimodal de tamanhos de partículas de NiO foi observada na amostra SiO₂-NiO, com a grande maioria das nanopartículas de NiO com tamanho médio de partícula por volta de 3,5 nm de diâmetro.

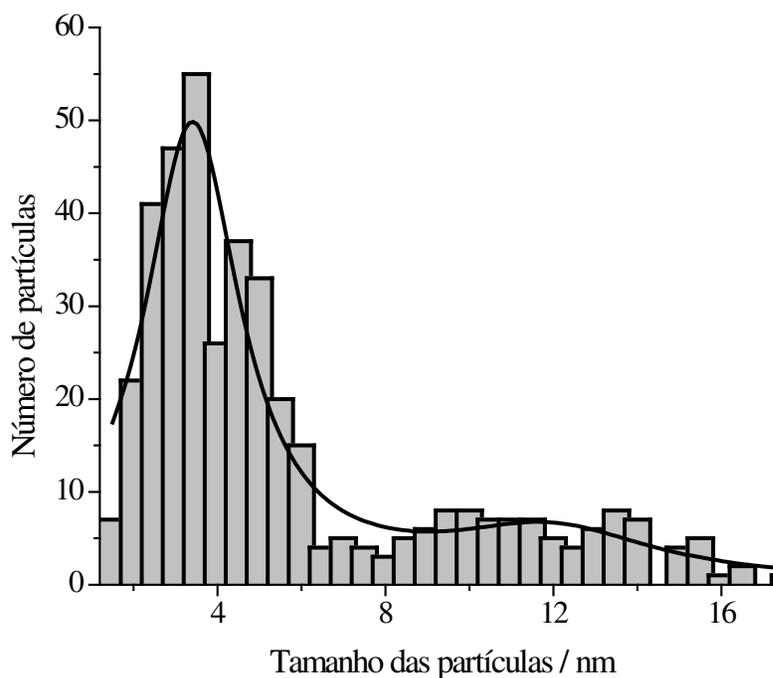


Figura 22: Distribuição de tamanho de nanopartículas de NiO, dispersas na matriz de SiO₂.

4.2.1.6. Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X

Para determinar os diferentes estados químicos dos elementos ligados, foi analisada por XPS a superfície do material cerâmico SiO₂-NiO, calcinado a 673 K. A Figura 23 mostra os espectros de XPS e suas respectivas curvas de deconvolução do O 1s, Si 2p e Ni 2p no nível caroço. Os valores de energia de ligação por XPS, largura a meia altura dos picos, das áreas sob os picos e porcentagens atômicas dos elementos são sumarizadas na Tabela 5.

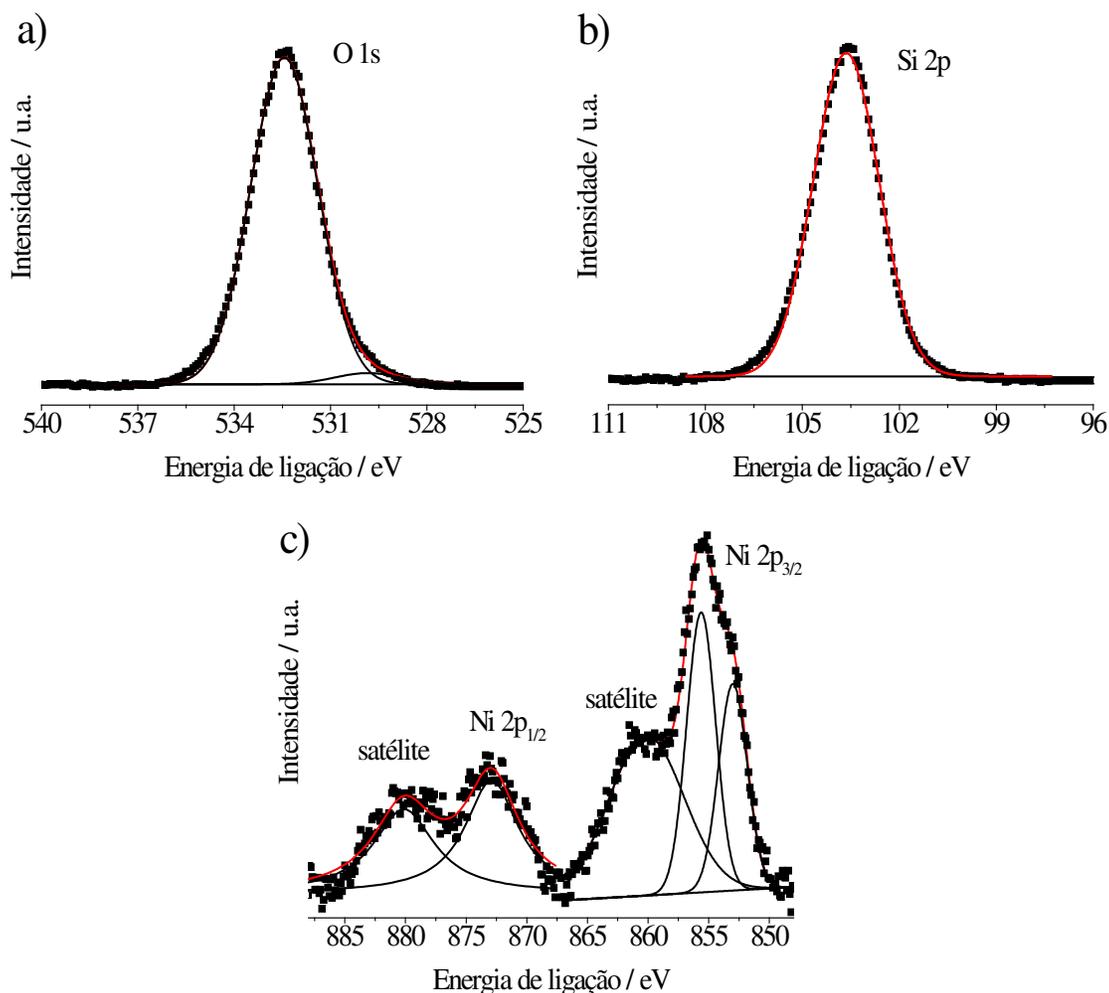


Figura 23: Espectro de fotoelétrons de raios-X das regiões de (a) O 1s, (b) Si 2p (b) e Ni 2p (c) para o material SiO₂-NiO.

O espectro deconvoluído O 1s (Figura 23a) do material SiO₂-NiO em pó consiste de dois picos com diferentes energias de ligação, indicando que os átomos de oxigênio estão envolvidos em duas ligações químicas distintas. Os picos localizados a 529,8 e 532,4 eV são atribuídos a O-Ni e O-Si, respectivamente [130, 131]. O espectro de Si 2p (Figura 23b) mostra um pico a 103,3 eV corresponde a silício nas ligações Si-O, Si-OH e Si-O-Si [129].

Tabela 5: XPS para o óxido misto SiO₂-NiO.

	Energias de ligação (eV)				
	O 1s		Si 2p	Ni 2p	
	<i>i</i>	<i>ii</i>		<i>i</i>	<i>ii</i>
SiO ₂ -NiO	529,8	532,4	103,6	853,3	855,6
	(2,4) ^a	(2,5)	(2,4)	(2,8)	(2,8)
	[3] ^b	[97]	[23]	[31]	
	{39,8} ^c		{28,3}	{0,4}	
SiO ₂ ^d		532,5	103,3		
NiO ^e	529,1			854,0	855,8

^a Largura a meia altura dos picos.

^b Área relativa dos picos.

^c Porcentagens atômicas relativas.

^d Dados referencia para energia de ligação da SiO₂ [129].

^e Dados referencia para energia de ligação do NiO [130].

O espectro Ni 2p (Figura 23c) das medidas de XPS para a amostra SiO₂-NiO compreende os picos principais de Ni 2p_{3/2} (~854 eV) e seus satélites (~860 eV), além do pico principal Ni 2p_{1/2} (~872 eV) e seu satélite (~879 eV). Os picos principais atribuídos a Ni 2p_{3/2} e Ni 2p_{1/2} sugerem a presença de NiO [130, 132]. O pico a 853.4 eV (Ni 2p_{3/2}) foi atribuído a presença de espécies Ni²⁺-OH ou devido a distorções no retículo induzidas pela presença de vacâncias de Ni²⁺ que dariam origem a íons Ni³⁺ [133, 134]. De fato, a formação de NiO a elevadas temperaturas induz o aparecimento de muitas vacâncias Ni²⁺ [135, 136], que para manter o equilíbrio de carga

próximo a essas vacâncias, alguns dos íons Ni^{2+} seriam oxidados a Ni^{3+} . Assim, cada vacância geraria dois íons Ni^{3+} [137]. De acordo com a literatura [138, 139], a presença dos íons Ni^{3+} produz uma cor castanho escuro ao NiO sintetizado. Isto confirma nossas observações, já que foi obtida uma coloração castanho escuro do óxido misto $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ após tratamento térmico a 673 K.

4.2.1.7. Condutividade do disco prensado

Tendo em vista a aplicação de materiais cerâmicos como substratos na construção de sensores eletroquímicos, a magnitude da condução elétrica nestes sólidos é significativa no desempenho dos eletrodos. A condutividade elétrica foi obtida a partir de discos da mistura mecânica de 43% de carbono puro com 57% de material cerâmico finamente dividido. O valor obtido para os discos da mistura de sílica amorfa com carbono puro SiO_2/C foi de $1,52 \pm 0,21 \text{ S cm}^{-1}$. Entretanto, quando o material cerâmico $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ calcinado a 673K foi usado na preparação dos discos de $\text{SiO}_2\text{-NiO}/\text{C}$, a condutividade aumentou para $10,61 \pm 0,29 \text{ S cm}^{-1}$. Assim, houve um aumento considerável da condutividade do disco prensado do material compósito $\text{SiO}_2\text{-NiO}$, devido principalmente a presença de nanopartículas de óxido NiO bem distribuídas na matriz de SiO_2 .

4.2.2. Eletrooxidação de Ácido Ascórbico usando Eletrodo do Compósito Cerâmico Microporoso SiO₂-NiO

4.2.2.1. Caracterização eletroquímica e propriedades eletrocatalíticas do compósito SiO₂-NiO

Em função da porosidade do material compósito SiO₂-NiO, a área efetiva (A_{ef}) do eletrodo de disco rígido obtido deste material foi determinada experimentalmente a partir da variação da velocidade de varredura (v) usando uma solução de K₃[Fe(CN)₆] como sonda redox e aplicando a equação de Randles Sevcik para processos reversíveis [140], Eq. 5.

$$i_{pa} = 2,69 \times 10^5 A_{ef} D^{1/2} n^{3/2} v^{1/2} C_o \quad (\text{Eq. 5})$$

onde, n é o número de elétrons participante na reação redox, A_{ef} é a área do eletrodo (cm²), D é o coeficiente de difusão da molécula em solução (cm² s⁻¹), C_o é a concentração da molécula sonda no seio da solução (10 mol cm⁻³), e v é a velocidade de varredura do potencial de perturbação (V s⁻¹). A partir da inclinação ($5,24 \times 10^{-3} \text{ A v}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$) de i_{pa} versus $v^{1/2}$ (dado não mostrado), na faixa de 0,01 a 0,2 V s⁻¹, o cálculo da área do eletrodo foi de 0,71 cm².

A resposta eletroquímica do eletrodo SiO₂-NiO na oxidação de ácido ascórbico (H₂AA) foi estudada. A Figura 24 mostra os voltamogramas de pulso diferencial (DPV) para o eletrodo SiO₂ (curva a, Figura 24) e para eletrodo SiO₂-NiO (curva b, Figura 24) na presença de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de H₂AA. Na ausência de H₂AA, tanto o eletrodo SiO₂ como o eletrodo SiO₂-NiO não mostram eletroatividade na região de potencial selecionado da medida (dado não mostrado). Quando comparado ao eletrodo SiO₂, o uso do

material $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ como eletrodo melhora consideravelmente a corrente de pico e a cinética de transferência de elétrons na superfície do eletrodo, promovendo o aparecimento de um pico de oxidação mais estreito em $-0,08\text{ V}$ para oxidação de H_2AA . Adicionalmente, o eletrodo $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ promove uma redução do potencial de oxidação do H_2AA para valores mais negativos em cerca de 110 mV em relação a SiO_2 . Os resultados mostram que o material $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ desempenha um importante papel catalítico na eletrooxidação do ácido ascórbico.

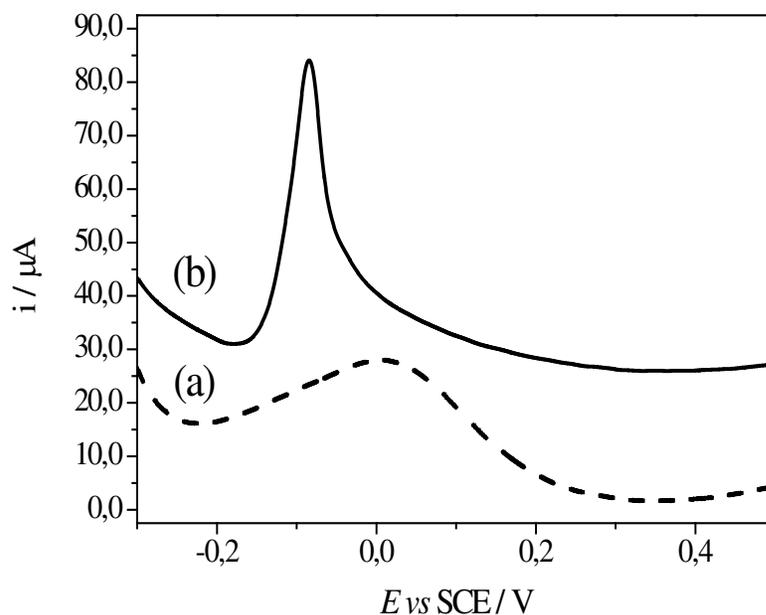


Figura 24: Voltamogramas de pulso diferencial registrado na presença de $1,0 \times 10^{-3}\text{ H}_2\text{AA}$, em pH 7,0 (tampão BRB) e $0,5\text{ mol dm}^{-3}\text{ KCl}$. Velocidade de varredura 10 mV s^{-1} . Eletrodo de (a) SiO_2 e (b) $\text{SiO}_2\text{-NiO}$.

Os voltamogramas cíclicos (CV) do eletrodo $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ a várias velocidades de varredura ($5\text{-}100\text{ mV s}^{-1}$) na presença de $2,0 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ de AA foram estudados (Figura 25a). Os resultados mostraram que a corrente de

pico anódico (i_{pa}), aumenta com a velocidade de varredura. Uma boa relação linear entre i_{pa} e $v^{1/2}$ foi obtida (Figura 25b), de acordo com a equação i_{pa} (μA) = $0,613 (\pm 0,325) + 26,034(\pm 0,195) v^{1/2} (\text{mV s}^{-1})^{1/2}$, com correlação linear, $r = 0,999$, sugerindo um processo controlado por transferência de carga difusional na superfície do eletrodo cerâmico.

Em outro tratamento, com o valor da inclinação tirado do gráfico de $\log i_{pa}$ versus $\log v$ pode ser usado para elucidar a natureza dos processos que influenciam a eletroquímica do material cerâmico microporoso $\text{SiO}_2\text{-NiO}$. Inclinações com valores de 0,5 e 1,0 referem-se a processos eletroquímicos puramente difusional e adsorptivo, respectivamente. Por outro lado, valores intermediários a 0,5 e 1,0 indicam uma mistura dos processos controlados por difusão/adsorção [141-143]. Assim, uma relação linear foi encontrada entre $\log i_{pa}$ versus $\log v$ (Figura 25c), correspondendo a seguinte equação: $\log i_{pa} = 1,42 (\pm 0,009) + 0,49 (\pm 0,005) \log v$; $r = 0,999$. O valor da inclinação de 0,49 para o pico anódico, confirma a ocorrência de eletroquímica controlada essencialmente por difusão para oxidação do H_2AA na superfície do material cerâmico $\text{SiO}_2\text{-NiO}$. O gráfico da curva normalizada da densidade de corrente ($i_{pa}/v^{1/2}$) versus a velocidade de varredura (Figura 25d) exhibe um perfil típico de um processo eletrocatalítico com uma reação eletroquímica precedendo uma reação química [144].

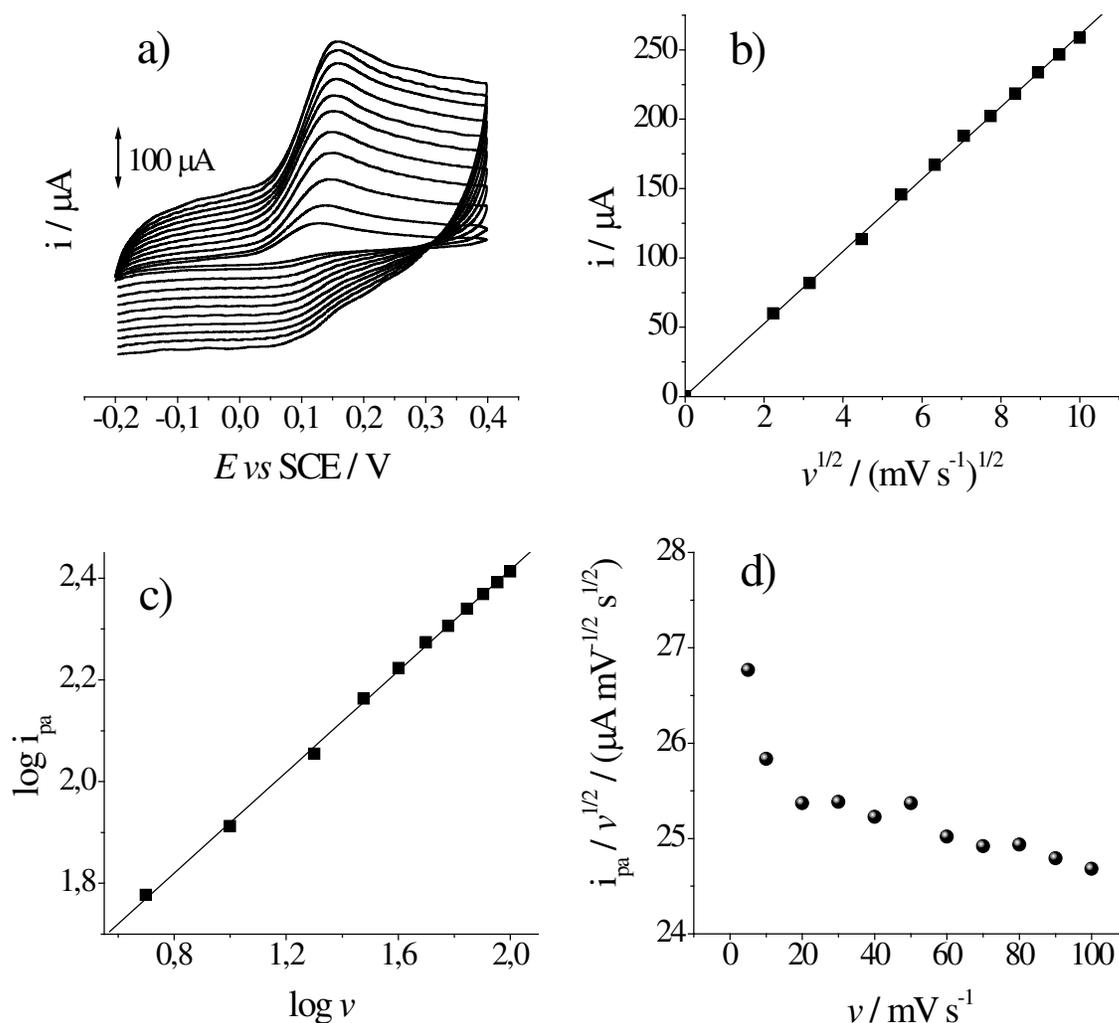


Figura 25: Voltamogramas cíclicos obtidos a diferentes velocidades de varredura (5 a 100 mV s^{-1}) para o eletrodo $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ (a), em $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{AA}$, pH $5,0$ (tampão BRB em $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de KCl). Relação entre (b) i_{pa} versus v , (c) $\log i_{\text{pa}}$ versus $\log v$ e (d) $i_{\text{pa}} / v^{1/2}$ versus v .

A influência do pH sob o potencial de meia onda e a corrente de pico de oxidação do H_2AA sob o eletrodo $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ foram investigados por voltametria cíclica (Figura 26). A resposta eletroquímica da oxidação do H_2AA na superfície do eletrodo cerâmico $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ mostrou-se dependente

da concentração hidrogeniônica do eletrólito suporte. Os potenciais de pico da eletrooxidação de H₂AA foram deslocados para valores mais negativos com o aumento nos valores de pH. O potencial de pico do H₂AA foi deslocado de 160 mV a -21 mV com respeito ao pH de 3,0 a 8,0.

Uma correlação linear entre o potencial formal, E° , para oxidação do H₂AA contra o pH da solução foi obtida, sendo a inclinação calculada $[\partial E^{\circ}/\partial \text{pH}] = -35 \text{ mV/pH}$ (Figura 26). Dependendo do número de prótons que participam no processo redox com transferência de elétrons, o E° será deslocado por $-59,2 \text{ mV/pH}$ (um elétron e 1H^+), $-29,6 \text{ mV/pH}$ (dois elétrons e 1H^+) e $0,0 \text{ mV/pH}$ (apenas transferência de elétrons e nenhum H^+) [117, 145]. O valor calculado da inclinação $[\partial E_{1/2}/\partial \text{pH}]$ para o H₂AA está próximo do esperado para uma reação eletródica dieletrônica/monoprótica ($-29,6 \text{ mV/pH}$ a 25° C), sugerindo que a reação de oxidação do H₂AA na superfície do eletrodo cerâmico microporoso SiO₂-NiO ocorre com transferência de dois elétrons e um próton, na faixa de pH de 3,0 a 8,0. O mecanismo reacional na interface eletrodo/solução pode ser escrito como segue:



(interface eletrodo/solução)

Adicionalmente, a intensidade da corrente de pico anódico aumenta sensivelmente entre pHs de 4,0 a 7,0 sendo obtido um máximo em pH 7,0 (Figura 26). Dessa forma, o pH 7,0 foi selecionado para realizar a determinação de H₂AA.

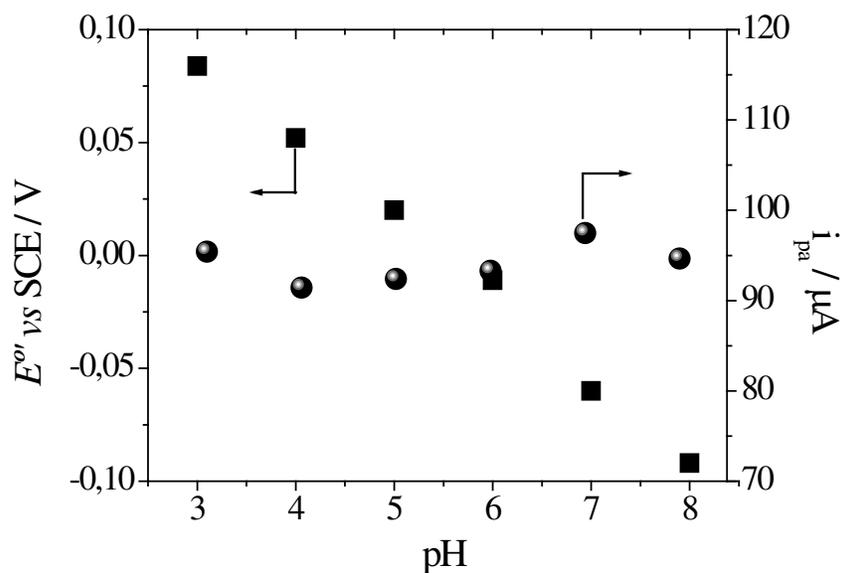


Figura 26: Efeito do pH da solução sob a variação de diferentes E'_{pa} de pico anódico (■) e i_{pa} (●) para o eletrodo SiO_2-NiO , obtido por voltametria cíclica, em $1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ de H_2AA em $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de KCl com soluções tampão BRB com pH 3,0–8,0 (O pH da solução de H_2AA foi ajustada para o mesmo valor do pH da solução de KCl).

DPV foi usada para registrar as medidas eletroquímicas da oxidação de H_2AA a diferentes concentrações na superfície do eletrodo cerâmico microporoso SiO_2-NiO , devido a grande sensibilidade e resolução obtidas por esta técnica em determinações quantitativas. As medidas DPV registradas usando o eletrodo cerâmico SiO_2-NiO para determinação de H_2AA a várias concentrações em $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl (tampão BRB, pH 7,0) são mostradas na Figura 27a. Uma correlação linear foi encontrada entre a corrente de pico anódica e as concentrações de H_2AA na faixa de $9,98 \times 10^{-5}$ a $2,11 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ (Figura 27b), descrita pela equação de regressão linear: $\Delta i (\mu A) = 0,27(\pm 0,53) + 61,57(\pm 0,46) [H_2AA] (\text{mmol dm}^{-3})$ com uma correlação linear, $r = 0,999$ para $N = 15$. O limite de detecção calculado (3 vezes o desvio padrão

do branco, dividido pela inclinação da curva de calibração) foi de $8,54 \mu\text{mol dm}^{-3}$ e a sensibilidade foi $61,57 \mu\text{A dm}^3 \text{mmol}^{-1}$.

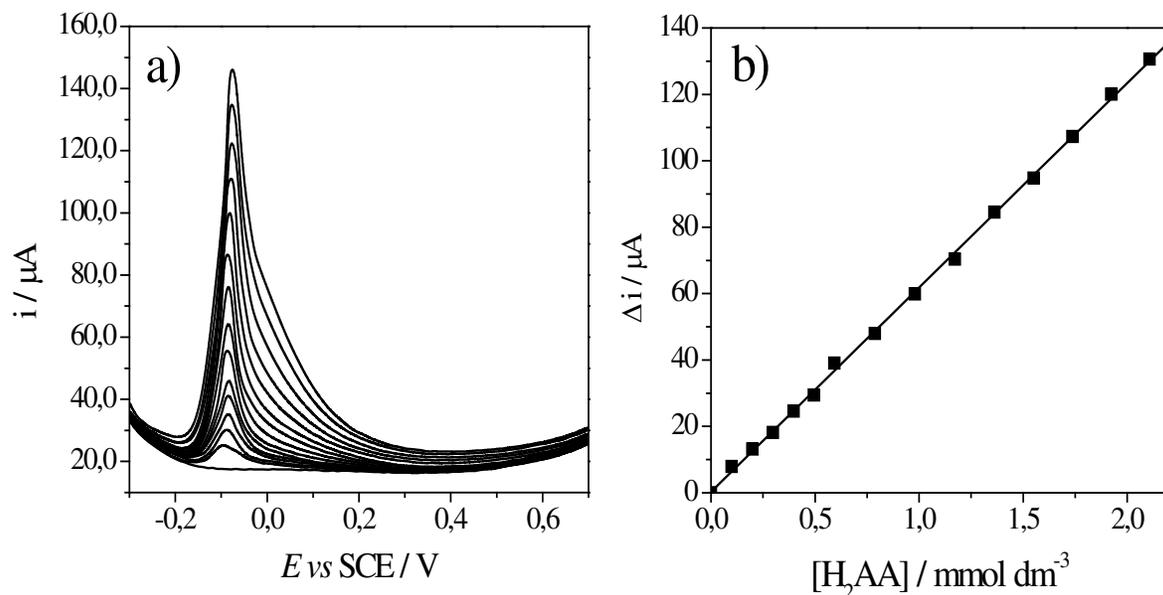


Figura 27: (a) Voltamogramas de pulso diferencial com eletrodo $\text{SiO}_2\text{-NiO}$, em pH 7,0 (tampão BRB em $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{KCl}$) a velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , contendo diferentes concentrações de H_2AA : $0,0$; $9,98 \times 10^{-5}$; $1,99 \times 10^{-4}$; $2,98 \times 10^{-4}$; $3,97 \times 10^{-4}$; $4,95 \times 10^{-4}$; $5,93 \times 10^{-4}$; $7,87 \times 10^{-4}$; $9,80 \times 10^{-4}$; $1,17 \times 10^{-3}$; $1,36 \times 10^{-3}$; $1,55 \times 10^{-3}$; $1,74 \times 10^{-3}$; $1,92 \times 10^{-3}$ e $2,11 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. (b) Gráfico da corrente de pico eletrocatalítica como uma função da concentração de H_2AA .

A Tabela 6 mostra uma comparação dos parâmetros analíticos entre eletrodos modificados previamente reportados para determinação de ácido ascórbico com o eletrodo cerâmico $\text{SiO}_2\text{-NiO}$. O eletrodo proposto apresenta um baixo limite de detecção e alta sensibilidade em relação a outros eletrodos modificados previamente reportados, revelando-se um eletrodo competitivo para esta análise.

Tabela 6: Performance comparativa de diferentes eletrodos para determinação de ácido ascórbico.

Eletrodo	Método	Faixa linear (mmol dm ⁻³)	Limite de detecção (μmol dm ⁻³)	Sensibilidade (μA dm ³ mmol ⁻¹)	Referência
Polipirrol dopado com nãfitol verde B	CV	0,24-25	110,00	7,3	[146]
GCE modificado com <i>polyXa-MWCNT</i>	LSV	10 ⁻³ -1,52	0,10	160,2	[147]
GCE modificado com SWCNT/WO ₃	CV	0,20-10,0	80,00	14,6	[148]
CPE modificado com CA-TiO ₂ MB	amperométrico	0,5-4,5	15,00	7,10	[149]
SiO ₂ /C/Nb ₂ O ₅	PDV	0,099-2,38	25,03	23,76	[150]
SiO ₂ -NiO	PDV	0,099-2,11	8,54	61,57	Este trabalho

A estabilidade e repetibilidade do eletrodo cerâmico $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ foi investigada por DPV para determinações sucessivas de $1,50 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ do ácido ascórbico em pH 7,0 (tampão BRB em $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$). O eletrodo $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ apresentou boa repetibilidade para determinações de ácido ascórbico. O desvio padrão relativo (R.S.D.) da corrente de pico por DPV para 10 determinações sucessivas de H_2AA foi 3,7%. Da mesma forma o R.S.D. para um conjunto de quatro eletrodos cerâmicos, preparados sob condições idênticas, foi de 8,6%. O tempo de vida do sensor foi maior que 7 meses, com um decréscimo da resposta de sua corrente de cerca de 5%, quando armazenado em ar e a temperatura ambiente, mostrando boa estabilidade. Além disso, este eletrodo apresenta a possibilidade de renovação de sua superfície, mostrando-se um eletrodo robusto.

A fim de avaliar a seletividade do método para determinação de H_2AA , a influência de espécies eletroativas potencialmente interferentes, tais como dopamina (DA) e ácido úrico (UA), foi investigada. A Figura 28 mostra a resposta DPV de H_2AA , DA e UA em $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$ (tampão BRB, pH 7,0). A medida DPV realizada usando o eletrodo SiO_2 mostrou uma sobreposição de picos anódicos largos de baixa intensidade (Figura 28a), sugerindo uma cinética de transferência de elétrons lenta na superfície do eletrodo. Dessa forma, concentrações de DA e UA influenciam o sinal de oxidação do H_2AA no eletrodo SiO_2 não modificado. Entretanto, quando o experimento foi realizado usando o eletrodo cerâmico $\text{SiO}_2\text{-NiO}$, três picos com alta intensidade de corrente, bem definidos e separados, foram observados (Figura 28b). A separação dos potenciais de pico de oxidação entre as espécies foi em média cerca de 150 mV. Esta separação de potenciais

de pico indica que as oxidações das espécies estudadas ocorrem de forma independente na superfície do eletrodo cerâmico microporoso $\text{SiO}_2\text{-NiO}$. Os resultados mostram que o material $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ é satisfatório para detecção seletiva de H_2AA .

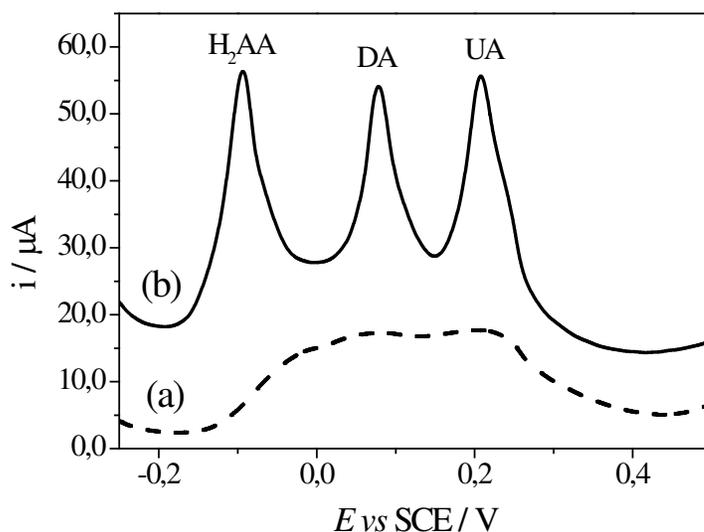


Figura 28: Voltamogramas de pulso diferencial do eletrodo (a) SiO_2 e (b) $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ em $7,87 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ de H_2AA , $1,99 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ de DA e $1,99 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ de UA em pH 7,5 (tampão BRB em $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de KCl). Velocidade de varredura 10 mV s^{-1} .

4.2.2.2. Aplicação do eletrodo SiO₂-NiO na determinação de ácido ascórbico em Tabletes de Vitamina C

A fim de avaliar a aplicabilidade do eletrodo cerâmico SiO₂-NiO, a concentração de ácido ascórbico foi determinado voltametricamente em tabletes efervescentes de vitamina C. Tabletes comerciais foram dissolvidos em 25,0 mL de água deionizada (solução A). A resposta por DPV foi obtida pela adição de alíquotas de 100 µL da solução A em uma célula eletroquímica contendo 25,0 mL de uma solução 0,5 mol dm⁻³ de KCl a pH 7,0 (tampão BRB) sob fluxo contínuo de nitrogênio. Os resultados das análises encontrados por DPV para a concentração de ácido ascórbico na formulação de vitamina C comercial foram comparados com o método de titulação iodométrica [151] e estes são apresentados na Tabela 7. O sensor apresentou uma boa concordância com o método iodométrico para determinação de ácido ascórbico, mostrando que o eletrodo pode ser usado eficientemente para determinação de ácido ascórbico em amostras comerciais.

Tabela 7: Determinação de ácido ascórbico em amostras comerciais.

Amostra comercial	Conteúdo declarado (g)	Método DPV usando o eletrodo (g)	Método padrão iodométrico (g)
Tablete A	1,0	1,025 ^a (0,897) ^b	1,034(0,808)
Tablete B	1,0	1,021(0,671)	1,018(0,375)
Tablete C	1,0	0,998(0,852)	0,999(0,747)

^a média dos valores, n = 5.

^b R.S.D.%, n = 5.

4.2.3. Aplicação do Eletrodo Cerâmico Microporoso SiO₂-NiO Modificado com Hidróxido de Níquel na Detecção de Glicose em Meio Alcalino

4.2.3.1. Caracterização do eletrodo SiO₂-NiO modificado com hidróxido de níquel

A superfície dos eletrodos cerâmicos SiO₂-NiO foram quimicamente convertidas a hidróxido de níquel através de um processo de varredura cíclica de potenciais eletroquímicos em meio alcalino usando voltametria cíclica. Os eletrodos cerâmicos SiO₂-NiO foram submetidos a ciclagem de potencial em solução aquosa 0,1 mol dm⁻³ de NaOH a uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, numa janela de potencial de 0,00 V a 0,65 V *versus* SCE. Diferentes números de ciclos entre 2 a 60 foram registrados em meio alcalino. Os correspondentes voltamogramas cíclicos são mostrados na Figura 29.

O processo de ciclagem do eletrodo SiO₂-NiO em meio alcalino a 50 mV s⁻¹ gerou o aparecimento de picos redox bem definidos, indicando a formação do par redox reversível Ni²⁺/Ni³⁺ com envolvimento de um único elétron. O processo de carga anódica favorece a formação da espécie Ni(OH)₂, gerando um potencial de pico (E_{pa}) em 0,42 V *vs* SCE. Por outro lado, o processo de carga catódica forma a espécie Ni(OOH), sendo observado um potencial de pico catódico em 0,34 V *vs* SCE. As correntes de pico do par redox das espécies eletroativas hidróxido-oxiidróxido de níquel [Ni(OH)₂/Ni(OOH)] aumentam gradualmente durante varreduras sucessivas de potencial em função do aumento da quantidade dessas espécies na

superfície do eletrodo compósito até chegar a saturação com 50 ciclos (Figura 29).

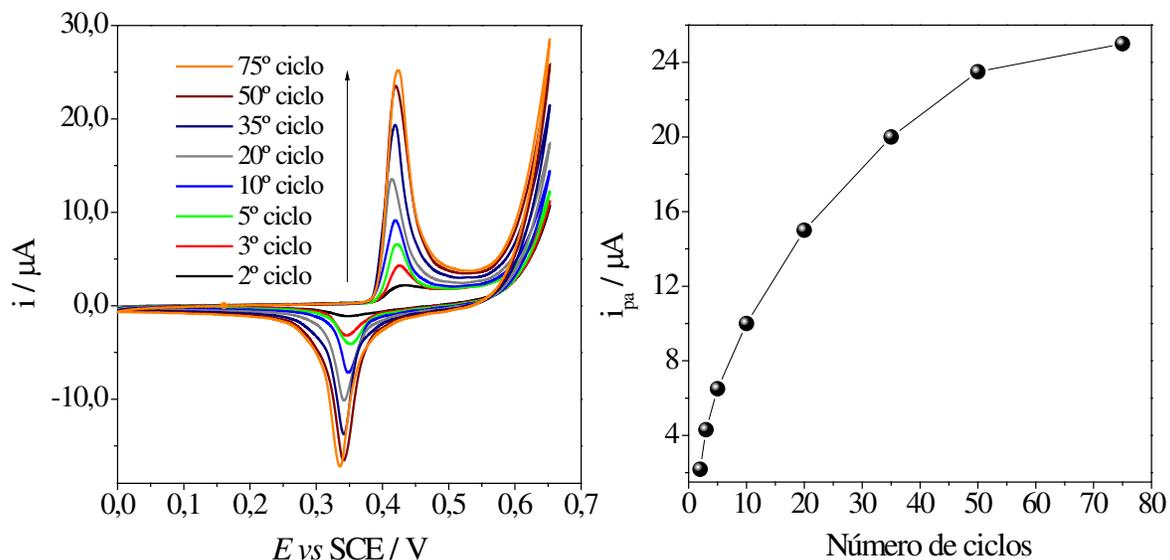


Figura 29: (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ em soluções aquosa a $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de NaOH para vários números de ciclos (2-60 ciclos) à velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . (b) Corrente de pico anódica em função do número de ciclos empregado.

Pela análise do perfil e dos potenciais dos picos redox do par $\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni(OOH)}$ obtidos em meio alcalino é possível inferir que houve a formação da fase estrutural $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ na superfície do eletrodo cerâmico $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ (Figura 29). Para análises posteriores foi utilizado os eletrodos $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ modificados com hidróxido de níquel obtidos após 50 ciclos sucessivos de varredura de potencial a 50 mV s^{-1} em solução aquosa $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de NaOH.

A carga gerada durante o processo redox do par $\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni(OOH)}$ absorvido, Q , foi determinada pela integração da área sobre uma curva de voltametria cíclica a 50 mV s^{-1} em $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de NaOH (dado não

mostrado). Através do valor da carga gerada no processo redox obtido foi estimado em $2,23 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ a concentração de espécies eletroativas na superfície do eletrodo $\text{SiO}_2\text{-NiO}$, segundo a Equação 6:

$$\Gamma = \frac{Q}{n F A} \quad (\text{Eq. 6})$$

onde, A é a área geométrica (cm^2), n é o número de elétrons envolvido na reação, F é a constante de Faraday e Γ é a concentração na superfície de espécies eletroativas (mol cm^{-2}).

O efeito da velocidade de varredura no comportamento redox de $\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni(OOH)}$ foi investigado. Voltamogramas cíclicos do eletrodo cerâmico $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ modificado com hidróxido de níquel a velocidades de varredura entre 10 a 100 mV s^{-1} foram obtidos (Figura 30).

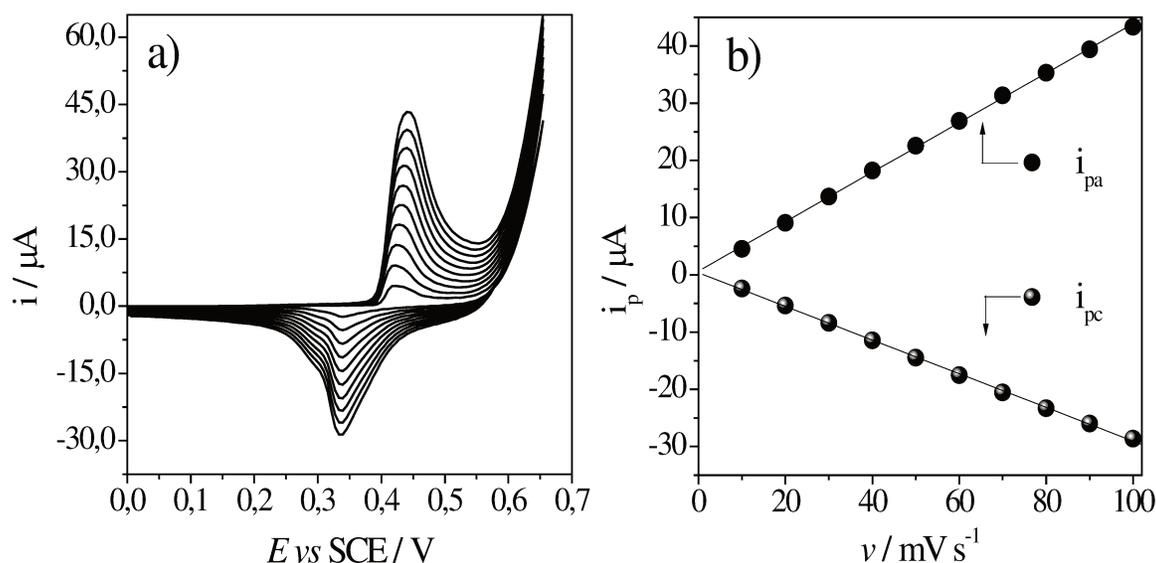


Figura 30: (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ modificado com hidróxido de níquel em soluções aquosa a $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de NaOH para várias velocidades de varredura ($10\text{-}100 \text{ mV s}^{-1}$). (b) Gráficos das correntes de picos anódica e catódica *versus* a velocidade de varredura.

Uma relação linear entre as correntes de pico anódica (i_{pa}) e catódica (i_{pc}) com a velocidade de varredura foi observada. As equações de regressão linear obtidas são: i_{pa} (μA) = $0,65(\pm 0,24) + 0,43(\pm 0,004) v$ (mV s^{-1}), $r = 0,999$; i_{pc} (μA) = $0,38(\pm 0,16) - 0,29(\pm 0,003) v$ (mV s^{-1}), $r = -0,999$. Estes resultados são consistentes com o caso ideal do aumento de corrente de pico para espécies eletroativas fortemente adsorvidas, descrito pela Equação 7 [117, 152]:

$$i_p = \left(\frac{n^2 F^2}{4 R T} \right) A \Gamma v \quad (\text{Eq. 7})$$

onde T é a temperatura, R é a constante dos gases ideais, v é velocidade de varredura (mV s^{-1}) e os outros símbolos tem sua denominação usual. Portanto, a relação linear encontrada entre as i_p versus v , sugere um processo eletroquímico confinado na superfície para a reação redox do $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}(\text{OOH})$ imobilizado na superfície do eletrodo cerâmico $\text{SiO}_2\text{-NiO}$.

4.2.3.2. Oxidação eletrocatalítica de glicose na superfície do eletrodo cerâmico $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ modificado com hidróxido de níquel

Os eletrodos $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ modificados com hidróxido de níquel foram investigados por voltametria cíclica na oxidação eletroquímica direta de glicose em meio alcalino. A atividade eletrocatalítica do eletrodo modificado para oxidação de glicose em meio alcalino é mostrado na Figura 31.

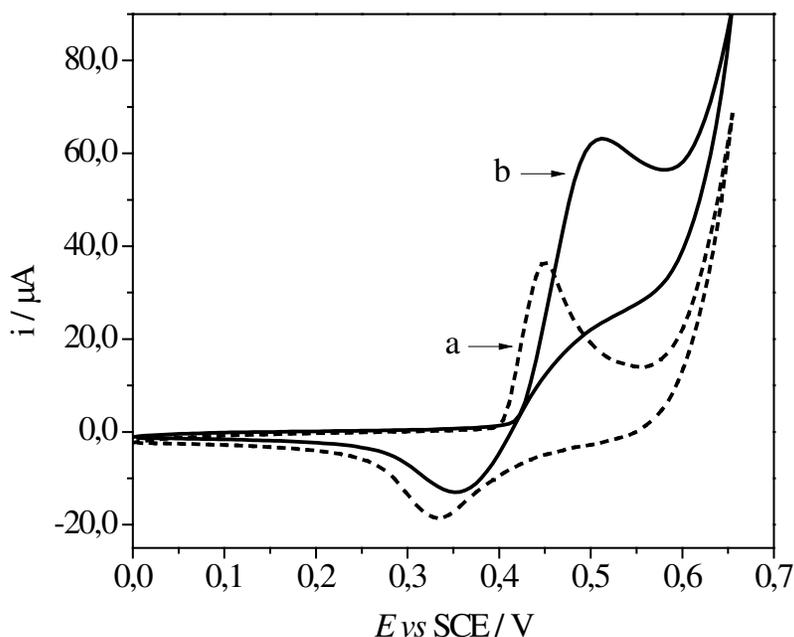


Figura 31: Voltamogramas cíclicos do eletrodo $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ modificado com hidróxido de níquel na ausência (a) e na presença de $5,86 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ de glicose (b) em $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$. Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

Na ausência de glicose (curva a, Figura 31) um par de picos redox bem definidos foi obtido para o eletrodo modificado. Sob a adição de $5,86 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ de glicose (curva b, Figura 31), a corrente de pico anódica do eletrodo modificado aumentou significativamente, enquanto a corrente de pico catódico decresceu. O aumento da corrente de pico anódico na presença de glicose se deve a produção de Ni(OH)_2 através da reação entre Ni(OOH) e glicose. Posteriormente, o Ni(OH)_2 produzido é oxidado a Ni(OOH) na superfície do eletrodo. Como indicado na literatura, a oxidação de glicose para glicolactona é catalisada pelo par redox $\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni(OOH)}$ de acordo com as reações a seguir [153]:



Assim, as espécies $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ presentes na superfície do eletrodo atuam como catalisadores na eletrooxidação da glicose. Desse modo, quando a glicose difunde para a superfície do eletrodo modificado, esta rapidamente é oxidada a glicolactona pelas espécies Ni^{3+} existentes na superfície do eletrodo modificado. Logo, ocorre um significativo aumento na corrente de pico anódica com a adição de glicose na solução aquosa de NaOH.

A influência da velocidade de varredura (v) na eletrooxidação de glicose foi avaliado por voltametria cíclica usando o eletrodo $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ modificado com hidróxido de níquel na presença de $9,62 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ de glicose, a diferentes velocidades de varredura na faixa $10\text{-}100 \text{ mV s}^{-1}$ (Figura 32a). Uma relação linear foi encontrada para a corrente de pico anódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (Figura 32b), indicando que o processo de oxidação da glicose na superfície do eletrodo modificado é controlado por difusão e que não ocorre passivação da superfície do mesmo. O deslocamento do potencial de pico anódico para valores mais positivos a maiores velocidades de varredura para oxidação de glicose é atribuído a uma limitação da transferência de elétrons na superfície do eletrodo modificado (Figura 31 e Figura 32).

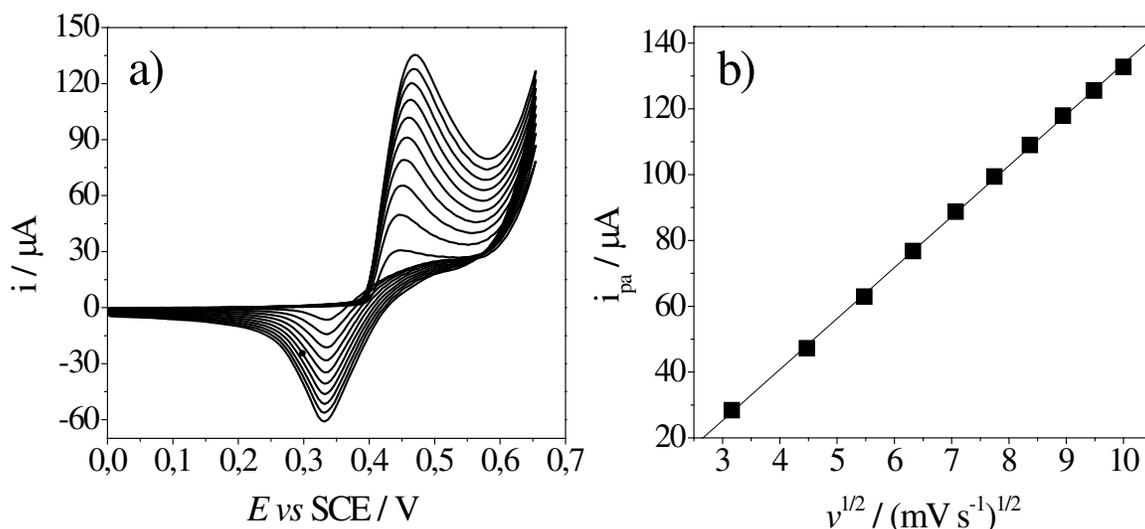


Figura 32: (a) Voltamogramas cíclicos obtidos a diferentes velocidades de varredura ($10 - 100 \text{ mV s}^{-1}$) para o eletrodo $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ modificado com hidróxido de níquel na presença de $9,62 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ de glicose em $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$; (b) Relação entre i_{pa} versus $v^{1/2}$.

A fim de avaliar o desempenho do eletrodo $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ modificado com hidróxido de níquel, este foi usado na detecção amperométrica de glicose. A Figura 33a mostra a curva cronoamperométrica obtida para o eletrodo modificado pela adição de concentrações crescentes de glicose na faixa de $6,98 \times 10^{-5} - 6,20 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, a um potencial fixo aplicado de $+0,46 \text{ V}$ em solução aquosa a $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de NaOH . O tempo de resposta nesse caso é muito rápido, cerca de 2 s para a corrente atingir o valor máximo, o qual é mais rápido do que o reportado para um biossensor baseado na imobilização da enzima glicose oxidase [154].

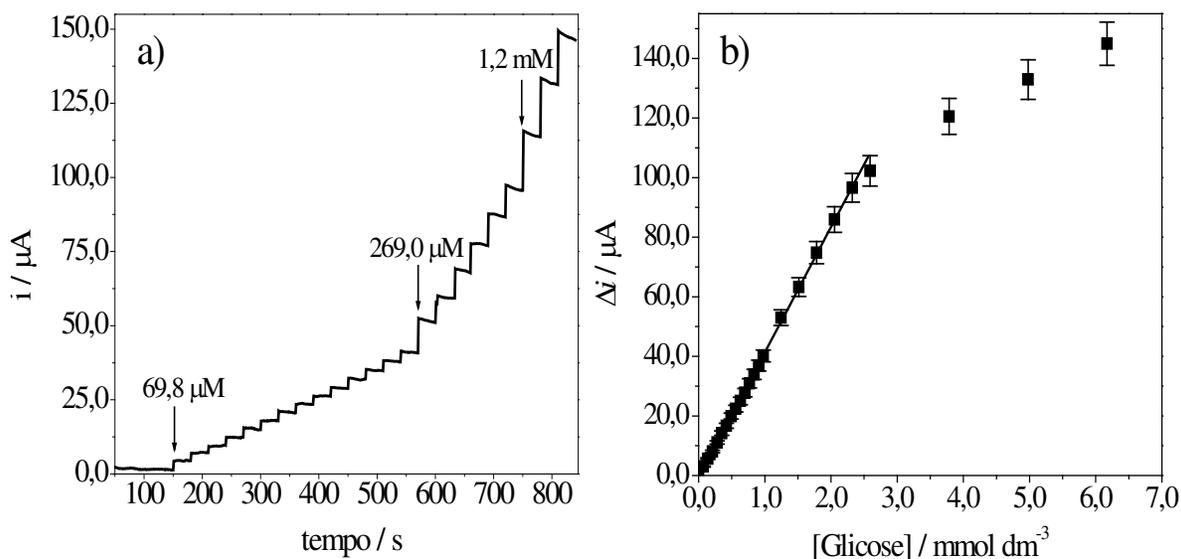


Figura 33: (a) Curva de cronoamperometria do eletrodo $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ modificado sob sucessivas adições de glicose em solução aquosa $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de NaOH a um potencial aplicado de $+0,46 \text{ V vs. SCE}$. (b) Curva de calibração obtida para várias concentrações de glicose.

A curva de calibração para glicose é mostrada na Figura 33b, onde uma correlação linear entre a corrente de oxidação e as concentrações de glicose na faixa $6,98 \times 10^{-5} - 2,32 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ foi encontrada, segundo a equação de regressão linear: $\Delta j (\mu\text{A cm}^{-2}) = 0,41(\pm 0,05) + 112,59(\pm 0,49) [\text{glicose}] (\text{mmol dm}^{-3})$, com uma correlação linear $r = 0,999$ e $N = 20$. O limite de detecção (LOD), calculado a partir da relação entre o três vezes o desvio padrão ($3s_B$) obtido da medida de 10 brancos com a inclinação da curva de calibração (S), foi de $5,3 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ com uma sensibilidade igual a $112,59 \mu\text{A dm}^3 \text{ mmol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Uma comparação entre a performance analítica de alguns sensores não enzimáticos de glicose com o eletrodo cerâmico $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ modificado com hidróxido de níquel é apresentada na Tabela 8. Como pode

ser observado, o sensor de glicose proposto apresentou um baixo limite de detecção e uma boa sensibilidade em relação a outros eletrodos modificados usados para esta análise.

Uma das grandes limitações para detecção de glicose por sensores não enzimáticos consiste na presença de interferentes como o ácido ascórbico (H_2AA), dopamina (DA) e ácido úrico (UA), inevitavelmente presentes em aplicações práticas tal como na análise de glicose em amostras de sangue. O teste de seletividade para o eletrodo SiO_2-NiO modificado com sucessivas adições das substâncias interferentes e glicose em solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de NaOH a $+0,46 \text{ V}$ é mostrado na Figura 34.

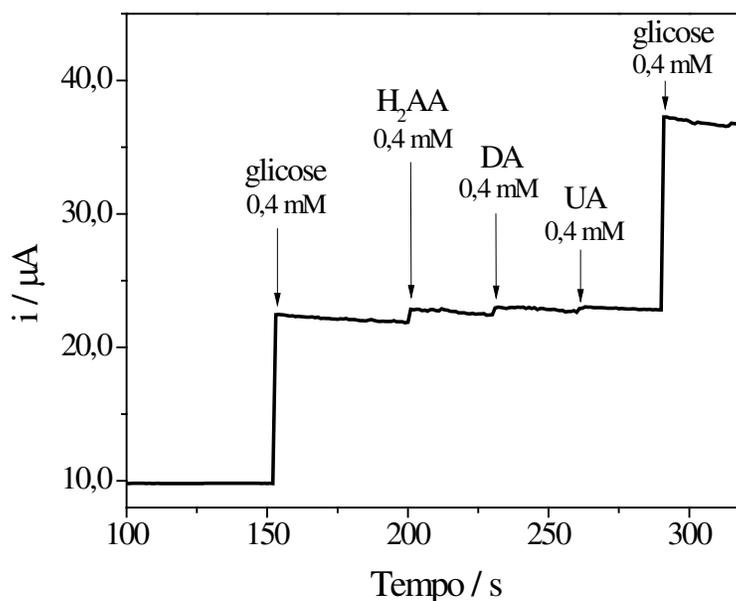


Figura 34: Interferência de H_2AA , DA e UA na determinação de glicose na superfície do eletrodo SiO_2-NiO modificado em solução aquosa $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de NaOH a um potencial aplicado de $+0,46 \text{ V vs. SCE}$.

Tabela 8: Comparação do eletrodo SiO₂-NiO modificado proposto com outros eletrodos previamente reportados para detecção de glicose.

Eletrodo modificado	Faixa linear (mmol dm ⁻³)	Limite de detecção (mol dm ⁻³)	Sensibilidade (μ A dm ³ mmol ⁻¹ cm ⁻²)	Referência
NiO-Au NBs/GCE	0,02-2,79	$6,5 \times 10^{-7}$	23,88	[155]
GOx/grafeno/quitosana/GCE	0,08-12	$2,0 \times 10^{-5}$	37,93	[156]
NiO/MWCNT/GCE	0,2-12	$1,6 \times 10^{-4}$	43,6	[157]
NiO/OMC/GCE	0,003-1	$6,5 \times 10^{-7}$	834,8	[158]
NiO/CPE	0,003-1	$3,0 \times 10^{-7}$	-	[159]
SiO ₂ -NiO	0,0698-2,32	$5,3 \times 10^{-8}$	112,59	Este trabalho

A resposta amperométrica do eletrodo cerâmico modificado após adição de $0,4 \text{ mmol dm}^{-3}$ de cada substância interferente na presença de $0,4 \text{ mmol dm}^{-3}$ de glicose foi comparada com a de $0,4 \text{ mmol dm}^{-3}$ de glicose, sendo esta razão usada como critério de seletividade do sensor. As razões para as respostas de corrente pela adição de ácido ascórbico, dopamina e ácido úrico foram 106,7%, 102,5% e 101,3%, respectivamente. Os resultados indicam que somente o ácido ascórbico interfere significativamente na detecção de glicose em amostras reais.

A estabilidade e repetibilidade do eletrodo cerâmico $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ modificado com hidróxido de níquel foi investigada por cronoamperometria. A resposta amperométrica de quatro eletrodos modificados, preparados sob condições idênticas, na presença de $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de glicose foi investigada. O desvio padrão relativo (R.S.D.) obtido para a corrente de oxidação dessas medidas foi de 6,8%. O eletrodo proposto apresentou um R.S.D. de 4,7% para 10 determinações sucessivas de $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de glicose, apresentando boa repetibilidade. Após dois meses estocado sob condições ambientes em ar, a sensibilidade do eletrodo proposto na oxidação de glicose foi avaliada, apresentando uma resposta de 93% do valor inicial. Estes resultados demonstram o longo tempo de estabilidade da fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ formada na superfície do eletrodo cerâmico $\text{SiO}_2\text{-NiO}$. Ademais, a possibilidade de renovação da superfície do eletrodo $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ modificado com hidróxido de níquel, aliado a facilidade da modificação de sua superfície em meio alcalino, fazem deste eletrodo um sensor robusto para análises de glicose.

A aplicabilidade analítica do eletrodo modificado foi avaliada pela determinação de glicose em amostras pelo método adicionado-encontrado.

Assim, uma série de três soluções testes com concentração conhecida de glicose foram preparadas em uma solução fisiológica que simula o soro sanguíneo. Para tanto, uma quantidade adequada de glicose foi adicionada em uma solução constituída de um tampão fisiológico cuja composição quantitativa corresponde aos componentes inorgânicos do soro sanguíneo: 150 mmol dm⁻³ NaCl; 5,0 mmol dm⁻³ KCl; 2,4 mmol dm⁻³ CaCl₂; 1,2 mmol dm⁻³ MgSO₄; 1,2 mmol dm⁻³ KH₂PO₄ e 25 mmol dm⁻³ NaHCO₃ [160, 161]. Alíquotas adequadas das soluções testes foram adicionadas a 25 mL de solução aquosa 0,1 mol dm⁻³ de NaOH e a resposta amperométrica da glicose foi registrada a +0,46 V vs. SCE. As concentrações foram calculadas a partir da curva de calibração e os resultados são apresentados na Tabela 9 (*N* = 3). Nessa tabela é mostrado que há um bom acordo entre as concentrações do analito adicionado com as concentrações encontradas por amperometria, indicando que os íons inorgânicos não interferem na determinação de glicose. Estes resultados mostram o potencial do eletrodo modificado proposto neste trabalho para detecção de glicose em análises de amostras reais.

Tabela 9: Determinação de glicose em amostras feitas em solução fisiológica.

Analito*	Adicionado (mmol dm ⁻³)	Encontrado (mmol dm ⁻³)	Recuperação (%)
Glicose	0,2	0,21±0,01	105
	0,5	0,53±0,01	106
	1,0	0,98±0,02	98

*Análises em triplicata foram realizadas para cada amostra.

5. CONCLUSÕES

O procedimento sol-gel, realizado usando duas etapas com diferentes catalisadores, foi empregado para fabricar três tipos de materiais carbono cerâmico (SGN, SGF e SGNF), possuindo diferentes porosidades e áreas superficiais específicas. Os procedimentos de preparação resultaram em diferentes morfologias dos materiais, e uma segregação de fase de partículas de C foi observada somente para SGN, melhorando sua condutividade quando comparado aos outros dois materiais. Ftalocianina de níquel(II), NiPc, foi imobilizada satisfatoriamente no interior dos poros das três diferentes matrizes carbono cerâmicas preparadas. Medidas de XPS revelaram uma grande razão atômica Ni/Si para SGN/NiPc, após imobilização *in situ* da ftalocianina de Ni(II) sobre a superfície das matrizes carbono cerâmicas.

As matrizes modificadas com NiPc mostraram atividade catalítica durante a oxidação de dopamina. O eletrodo SGN/NiPc forneceu uma maior sensibilidade do que os outros dois eletrodos modificados, devido a uma maior quantidade de espécies eletroativas presentes em sua superfície e a boa condutividade. Picos de oxidação voltamétrica bem definidos e separados foram obtidos usando este eletrodo, permitindo a determinação simultânea de dopamina e ácido ascórbico. Não houve interferência de ácido ascórbico, mesmo em grande excesso, durante a determinação de dopamina usando o eletrodo SGN/NiPc. O eletrodo modificado mostrou boa repetibilidade em termos tanto das determinações voltamétricas quando da preparação do eletrodo, além de fornecer respostas estáveis, sensíveis, seletivas e reproduzíveis para ácido ascórbico e dopamina após vários meses de uso.

Portanto, o eletrodo SGN/NiPc constitui-se num eletrodo robusto, possuindo considerável potencial para determinações simultâneas de dopamina e ácido ascórbico em aplicações comerciais e ambientais.

A síntese do óxido misto $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ pelo método sol-gel com posterior calcinação a 673 K, foi bem sucedida como observado pelos espectros de infravermelho. As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 e a distribuição de tamanho de poros BJH do material $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ ($S_{\text{BET}} = 62 \pm 3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) sintetizado indicaram que este é essencialmente um material microporoso. As imagens MEV mostraram a presença de fissuras na forma de fendas na superfície desse material, enquanto os mapeamentos EDS revelaram que a fase de Ni está bem distribuída no material cerâmico. Imagens TEM e HR-TEM revelaram a formação de nanopartículas de NiO bem distribuídas na matriz amorfa de SiO_2 . Os resultados de DRX validaram as observações por HR-TEM, mostrando que as nanopartículas de NiO possuem cristalinidade na fase cúbica. A formação de NiO não estequiométrico após calcinação 673 K foi comprovada por XPS. As nanopartículas de NiO melhoraram a condutividade do sólido. O material cerâmico $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ não modificado e modificado com hidróxido de níquel foi aplicado com sucesso na construção de sensores eletroquímicos específicos:

- O eletrodo do material compósito $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ mostrou boa atividade catalítica na eletrooxidação de ácido ascórbico, apresentando alta sensibilidade de $61,57 \mu\text{A mmol dm}^{-3}$ e baixo limite de detecção, $8,54 \mu\text{mol dm}^{-3}$. Adicionalmente, o eletrodo compósito $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ mostrou boa repetibilidade, fornecendo respostas estáveis, sensíveis, seletivas e reprodutíveis para oxidação de ácido ascórbico após vários meses de

uso. O eletrodo proposto foi empregado com sucesso na determinação de ácido ascórbico em amostras comerciais;

- Um eletrodo estável não enzimático, sensível e seletivo para a oxidação catalítica de glicose, foi desenvolvido a partir da modificação da superfície do compósito $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ com hidróxido de níquel ($\alpha\text{-Ni(OH)}_2$). A determinação amperométrica da glicose foi realizada a um potencial constante. O eletrodo compósito $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ modificado exibiu uma resposta rápida e alta sensibilidade ($112,59 \mu\text{A dm}^3 \text{mmol}^{-1} \text{cm}^{-2}$). Ademais, uma resposta linear de corrente foi alcançada na faixa de concentração de glicose entre $6,98 \times 10^{-5}$ a $2,32 \times 10^{-3} \text{mol dm}^{-3}$. O eletrodo compósito modificado, mostrou-se eficiente na determinação amperométrica de glicose em amostras reais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] G. Zheng, X. Yin, S. Liu, X. Liu, J. Deng, Q. Li, Improved electromagnetic absorbing properties of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC/SiO}_2$ composite ceramics with multi-shell microstructure, *Journal of the European Ceramic Society* 33 (2013) 2173.
- [2] Y. Xie, L. Cheng, L. Li, H. Mei, L. Zhang, Fabrication of laminated SiCw/SiC ceramic composites by CVI, *Journal of the European Ceramic Society* 33 (2013) 1701.
- [3] W. Jiang, Y. Feng, J. Liu, Q. Zhu, X. Xu, Preparation of ZrSiO_4/C inclusion pigments by nonhydrolytic sol-gel method combined with the process of carbon black modification, *Materials Science Forum* 745 (2013) 545.
- [4] M. Daroonparvar, M.A.M. Yajid, N.M. Yusof, M.S. Hussain, H.R.B. Rad, Formation of a dense and continuous Al_2O_3 layer in nano thermal barrier coating systems for the suppression of spinel growth on the Al_2O_3 oxide scale during oxidation, *Journal of Alloys and Compounds* 571 (2013) 205.
- [5] A. Kumar, V.K. Ramani, $\text{RuO}_2\text{-SiO}_2$ mixed oxides as corrosion-resistant catalyst supports for polymer electrolyte fuel cells, *Applied Catalysis B: Environmental* 138 (2013) 43.
- [6] S. Liu, S.-Q. Bai, Y. Zheng, K.W. Shah, M.-Y. Han, Composite Metal-Oxide Nanocatalysts, *Chem. Cat. Chem.* 4 (2012) 1462.
- [7] V. Gandhi, M. Mishra, P.A. Joshi, Titanium dioxide catalyzed photocatalytic degradation of carboxylic acids from waste water: A review, *Materials Science Forum* 712 (2012) 175.
- [8] G. Frenzer, W.F. Maier, Amorphous porous mixed oxides: Sol-gel ways to a highly versatile class of materials and catalysts, *Annu. Rev. Mater. Res.* 36 (2006) 281.
- [9] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, San Diego (1990).
- [10] H.-F. Yu, S.-M. Wang, Effects of water content and pH on gel-derived $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, *Journal of Non-Crystalline Solids* 261 (2000) 260.
- [11] D.A. Loy, Sol-Gel Processing, Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition), Academic Press, 2003, 257-276.
- [12] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption Surface Area and Porosity, (2^a ed.) Academic Press, London (1982).

- [13] Nedelec, J.M. Sol-gel processing of nanostructured inorganic scintillating materials, *Journal of Nanomaterials* (2007) 1.
- [14] A.M. Ali, R. Najmy, Structural, optical and photocatalytic properties of NiO-SiO₂ nanocomposites prepared by sol-gel technique, *Catalysis Today* 208 (2013) 2.
- [15] Z. Wang, G. Shen, J. Li, H. Liu, Q. Wang, Y. Chen, Catalytic removal of benzene over CeO₂-MnO_x composite oxides prepared by hydrothermal method, *Applied Catalysis B: Environmental* 138 (2013) 253.
- [16] S. Ponja, S. Sathasivam, N. Chadwick, A. Kafizas, S.M. Bawaked, A.Y. Obaid, S. Al-Thabaiti, S.N. Basahel, I.P. Parkin, C.J. Carmalt, Aerosol assisted chemical vapour deposition of hydrophobic TiO₂-SnO₂ composite film with novel microstructure and enhanced photocatalytic activity, *Journal of Materials Chemistry A* 1 20 (2013) 6271.
- [17] T. Witoon, T. Permsirivanich, M. Chareonpanich, Chitosan-assisted combustion synthesis of CuO-ZnO nanocomposites: Effect of pH and chitosan concentration, *Ceramics International* 39 (2013) 3371.
- [18] R.K. Sonker, A. Sharma, M. Shahabuddin, M. Tomar, V. Gupta, Low temperature sensing of NO₂ gas using SnO₂-ZnO nanocomposite sensor, *Advanced Materials Letters* 4 (2013) 196.
- [19] C. Holtzinger, B. Niparte, G. Berthomé, D. Riassetto, M. Langlet, Morphology-wettability relations in artificially structured superhydrophilic TiO₂-SiO₂ composite films, *Journal of Materials Science* 48 (2013) 3107.
- [20] M.A. Ahmed, Synthesis and structural features of mesoporous NiO/TiO₂ nanocomposites prepared by sol-gel method for photodegradation of methylene blue dye, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 238 (2012) 63.
- [21] J. Zong, Y. Zhu, X. Yang, C. Li, Confined growth of CuO, NiO, and Co₃O₄ nanocrystals in mesoporous silica (MS) spheres, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2013) 2970.
- [22] A. Salimi, S. Pourbeyram, H. Haddadzadeh, Sol-gel derived carbon ceramic composite electrode containing a ruthenium complex for amperometric detection of insulin at physiological pH, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 542 (2003) 39.
- [23] Agrawal, H.R. Habibi, R.K. Agrawal, J.P. Cronin, D.M. Roberts, R.S. Caron-Popovich, C.M. Lambert, Effect of deposition pressure on the microstructure and electrochromic properties of electron-beam-evaporated nickel oxide films, *Thin Solid Films* 221 (1992) 239.

- [24] I.C. Faria, *Tese de doutorado: Eletrocromismo em Filmes Finos de Óxidos de Níquel*, IFGW/UNICAMP, Campinas, 1997.
- [25] H. Steinebach, S. Kannan, L. Rieth, F. Solzbacher, H₂ gas sensor performance of NiO at high temperatures in gas mixtures, *Sensors and Actuators B* 151 (2010) 162.
- [26] Y. Ren, W.K. Chim, L. Guo, H. Tanoto, J. Pan, S.Y. Chiam, The coloration and degradation mechanisms of electrochromic nickel oxide, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 116 (2013) 83.
- [27] A. Kumar Rai, L. Tuan Anh, C.-J. Park, J. Kim, Electrochemical study of NiO nanoparticles electrode for application in rechargeable lithium-ion batteries, *Ceramics International* 39 (2013) 6611.
- [28] Hassan, F. Lopez-Linares, N.N. Nassar, L. Carbognani-Arambarri, P. Pereira-Almao, Development of a support for a NiO catalyst for selective adsorption and post-Adsorption catalytic steam gasification of thermally converted asphaltenes, *Catalysis Today* 207 (2013) 112.
- [29] N.Q. Dung, D. Patil, H. Jung, J. Kim, D. Kim, NiO-decorated single-walled carbon nanotubes for high-performance nonenzymatic glucose sensing, *Sensors and Actuators, B: Chemical* 183 (2013) 381.
- [30] Y. Sato, Secondary batteries – nickel systems/memory effect, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (2009) 534.
- [31] Danaee, M. Jafarian, F. Forouzandeh, F. Gobal, Kinetic studies of glucose electrocatalytic oxidation on GC/Ni electrode, *International Journal of Chemical Kinetics* 44 (2012) 712.
- [32] D.S. Hall, C. Bock, B.R. MacDougall, The electrochemistry of metallic Nickel: Oxides, hydroxides, hydrides and alkaline hydrogen evolution, *Journal of the Electrochemical Society* 160 (2013) F235.
- [33] Y.L. Zhao, J.M. Wang, H. Chen, T. Pan, J.Q. Zhang, C.N. Cao, Different additives-substituted α -nickel hydroxide prepared by urea decomposition, *Electrochimica Acta* 50 (2004) 91.
- [34] M. Vidotti, C.D. Cerri, R.F. Carvalhal, J.C. Dias, R.K. Mendes, S.I.C. Torresi, L.T. Kubota, Nickel hydroxide electrodes as amperometric detectors for carbohydrates in flow injection analysis and liquid chromatography, *J. Electroanal. Chem.* 636 (2009) 18.
- [35] A.K. Shukla, S. Venugopalan, B. Hariprakash, Nickel-based rechargeable batteries, *Journal of Power Sources* 100 (2001) 125.
- [36] F. Hahn, B. Beden, M.J. Croissant, C. Lamy, *In situ* UV visible reflectance spectroscopic investigation of the nickel electrode-alkaline solution interface, *Electrochimica Acta* 31 (1986) 335.

- [37] N. Sac-Epee, M.R. Palacin, A. Delahaye-Vidal, Y. Chabre, J.-M. Tarascon, Evidence for Direct γ - NiOOH \leftrightarrow β - Ni(OH)₂ Transitions during Electrochemical Cycling of the Nickel Hydroxide Electrode, *Journal of the Electrochemical Society* 145 (1998) 1434.
- [38] S. Motupally, M. Jain, V. Srinivasan, J.W. Weidner, The role of oxygen at the second discharge plateau of nickel hydroxide, *Journal of the Electrochemical Society* 145 (1998) 34.
- [39] M. Vidotti, R. Torresi, S.I.C. De Torresi, Eletrodos modificados por hidróxido de níquel: um estudo de revisão sobre suas propriedades estruturais e eletroquímicas visando suas aplicações em eletrocatalise, electrocromismo e baterias secundárias, *Quim. Nova* 33 (2010) 2176.
- [40] V. Ganesh, S. Farzana, S. Berchmans, Nickel hydroxide deposited indium tin oxide electrodes as electrocatalysts for direct oxidation of carbohydrates in alkaline medium, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 9890.
- [41] C.M. Brett, Electrochemical sensors for environmental monitoring. Strategy and examples, *Pure Appl. Chem.* 73 (2001) 1969.
- [42] A.M.O. Brett, C.M.A. Brett, Electroquímica, Princípios, Métodos, e Aplicações, Oxford: Oxford University Press, Oxford (1996).
- [43] L. He, C.-S. Toh, Recent advances in analytical chemistry – A material approach, *Analytica Chimica Acta* 556 (2006) 1.
- [44] A.-E. Radi, Recent updates of chemically modified electrodes in pharmaceutical analysis, *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening* 13 (2010) 728.
- [45] M.A.U. Martines, D.R. Do Carmo, G.R. De Castro, L. Caetano, Electrochemical study of o-toluidine blue impregnated in mesoporous silica channels, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 59 (2011) 188.
- [46] E.V. Milsom, H.R. Perrott, L.M. Peter, F. Marken, Redox processes in mesoporous oxide membranes: layered TiO₂ phytate and TiO₂ flavin adenine dinucleotide films, *Langmuir* 21 (2005) 9482.
- [47] A.M.S. Lucho, F.L. Pissetti, Y. Gushikem, Al₂O₃-coated 3-N-propylpyridinium chloride silsesquioxane polymer film: Preparation and electrochemical property study of adsorbed cobalt tetrasulfophthalocyanine, *Journal of Colloid and Interface Science* 275 (2004) 251.
- [48] R.E. Sabzi, S. Zare, K. Farhadi, G. Tabrizvand, Electrocatalytic oxidation of dopamine at sol-gel carbon composite electrode chemically

- modified with copper hexacyanoferrate, *Journal of the Chinese Chemical Society* 52 (2005) 1079.
- [49] C.M. Maroneze, R.C.S. Luz, R. Landers, Y. Gushikem, SiO₂/TiO₂/Sb₂O₅/graphite carbon ceramic conducting material: Preparation, characterization, and its use as an electrochemical sensor, *Journal of Solid State Electrochemistry* 14 (2010) 115.
- [50] W. Zhao, Y. Ni, Q. Zhu, R. Fu, X. Huang, J. Shen, Innovative biocompatible nanospheres as biomimetic platform for electrochemical glucose biosensor, *Biosensors and Bioelectronics* 44 (2013) 1.
- [51] A. Walcarius, Electroanalysis with pure, chemically modified, and sol-gel derived silica-based materials, *Electroanalysis* 13 (8–9) (2001) 701.
- [52] Walcarius, M.M. Collinson, Analytical chemistry with silica sol-gels: traditional routes to new materials for chemical analysis, *Annual Review of Analytical Chemistry* 2 (2009) 121.
- [53] L. Rabinovich, O. Lev, Sol-gel derived composite ceramic carbon electrodes, *Electroanalysis* 13 (4) (2001) 265.
- [54] Svancara, K. Vytras, K. Kalcher, A. Walcarius, J. Wang, Carbon paste electrodes in facts, numbers, and notes: a review on the occasion of the 50-years jubilee of carbon paste in electrochemistry and electroanalysis, *Electroanalysis* 21 (2009) 7.
- [55] C.M. Maroneze, L.T. Arenas, R.C.S. Luz, E.V. Benvenutti, R. Landers, Y. Gushikem, Meldola blue immobilized on a new SiO₂/TiO₂/graphite composite for electrocatalytic oxidation of NADH, *Electrochimica Acta* 53 (12) (2008) 4167.
- [56] T.C. Canevari, R.C.G. Vinhas, R. Landers, Y. Gushikem, SiO₂/SnO₂/Sb₂O₅ microporous ceramic material for immobilization of Meldola's blue: Application as an electrochemical sensor for NADH, *Biosensors and Bioelectronics* 26 (2011) 2402.
- [57] A. Rahim, L.S.S. Santos, S.B.A. Barros, L.T. Kubota, Y. Gushikem, Dissolved O₂ sensor based on cobalt(II) phthalocyanine immobilized in situ on electrically conducting carbon ceramic mesoporous SiO₂/C material, *Sensors and Actuators, B: Chemical* 177 (2013) 231.
- [58] E. Marafon, L.T. Kubota, Y. Gushikem, FAD-modified SiO₂/ZrO₂/C ceramic electrode for electrocatalytic reduction of bromate and iodate, *Journal of Solid State Electrochemistry* 13 (2009) 377.
- [59] V. Loryuenyong, T. Muanghom, T. Apinyanukul, P. Rutthongjan, Synthesis of templated mesoporous silica nanoparticles under base catalysis, *Advances in Applied Ceramics* 110 (2011) 335.

- [60] L. Li, B. Yalcin, B.N. Nguyen, M.A.B. Meador, M. Cakmak, Flexible nanofiberreinforced aerogel (xerogel) synthesis, manufacture, and characterization, *Applied Materials and Interfaces* 11 (2009) 2491.
- [61] S.B.A. Barros, A. Rahim, A.A. Tanaka, L.T. Arenas, R. Landers, Y. Gushikem, In situ immobilization of nickel(II) phthalocyanine on mesoporous SiO₂/C carbon ceramic matrices prepared by the sol-gel method: Use in the simultaneous voltammetric determination of ascorbic acid and dopamine, *Electrochimica Acta* 87 (2013) 140.
- [62] G. La Torre, T. Torres, Synthesis and characterization of highly conjugated unsymmetrically substituted phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 1 (1997) 221.
- [63] M. P. Somashekarappa, J. Keshavayya, S. Sampath, Self-assembled molecular films of tetraamino metal (Co, Cu, Fe) phthalocyanines on gold and silver. Electrochemical and spectroscopic characterization, *Pure Appl. Chem.* 74 (2002) 1609.
- [64] N. Achar, K. S. Lokesh, Studies on tetra-amine phthalocyanines, *J. Organomet. Chem.* 689 (2004) 3357.
- [65] P. Gregory, Steamrollers, sports cars and security: Phthalocyanine Progress Through the Ages, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 3 (1999) 468.
- [66] M. Stillman, J. Mack and N. Kobayashi, Theoretical aspects of the spectroscopy of porphyrins and phthalocyanines, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 6 (2002) 296.
- [67] T. Nyokong, H. Isago, The renaissance in optical spectroscopy of phthalocyanines and other tetraazaporphyrins, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 8 (2004) 1083.
- [68] S. Khene, D. A. Geraldo, C. A. Togo, J. Limson, T. Nyokong, Synthesis, electrochemical characterization of tetra- and octa-substituted dodecyl-mercapto tin phthalocyanines in solution and as self-assembled monolayers, *Electrochim. Acta* 54 (2008) 183.
- [69] U. Salan, A. Altındal, A.R. Ozkaya, B. Salih, O. Bekaroglu, Photovoltaic and electrocatalytic properties of novel ball-type phthalocyanines bridged with four dicumarol, *Dalton Transactions* 41 (2012) 5177.
- [70] C.G. Bezzu, M. Helliwell, B.M. Kariuki, N.B. McKeown, Synthesis and Crystal structure of a novel phthalocyanine-calixarene conjugate, *Porphyrins Phthalocyanines Journal* 15 (2011) 686.
- [71] H.-F. Cui, K. Zhang, Y.-F. Zhang, Y.-L. Sun, J. Wang, W.-D. Zhang, J.H.T. Luong, Immobilization of glucose oxidase into a nanoporous

- TiO₂ film layered on metallophthalocyanine modified vertically-aligned carbon nanotubes for efficient direct electron transfer, *Biosensors and Bioelectronics* 46 (2013) 113.
- [72] T. Nyonkong, Effects of substituents on the photochemical and photophysical properties of main group metal phthalocyanines, *Coordination Chemistry Reviews* 251 (2007) 1707.
- [73] J.H. Zagal, S. Griveau, J.F. Silva, T. Nyokong, F. Bedioui, Metallophthalocyaninebased molecular materials as catalysts for electrochemical reactions, *Coordination Chemistry Reviews* 254 (2010) 2755.
- [74] L.S.S. Santos, R. Landers, Y. Gushikem, Application of manganese(II) phthalocyanine synthesized in situ in the SiO₂/SnO₂ mixed oxide matrix for determination of dissolved oxygen by electrochemical techniques, *Talanta* 85 (2011) 1213.
- [75] A. Zheng, X. Liu, D. Zhou, S. Hu, Sensing of nitric oxide using a glassy carbon electrode modified with an electrocatalytic film composed of dihexadecyl hydrogen phosphate, platinum nanoparticles, and acetylene black, *Microchimica Acta* 176 (2012) 49.
- [76] A.P. Gutierrez, S. Griveau, C. Richard, A. Pailleret, S.G. Granados, F. Bedioui, Hybrid materials from carbon nanotubes, nickel tetrasulfonated phthalocyanine and thin polymer layers for the selective electrochemical activation of nitric oxide in solution, *Electroanalysis* 21 (2009) 2303.
- [77] E.F. Perez, L.T. Kubota, A.A. Tanaka, G. Oliveira Neto, Anodic oxidation of cysteine catalysed by nickel tetrasulphonated phthalocyanine immobilized on silica gel modified with titanium (IV) oxide, *Electrochimica Acta* 43 (12–13) (1998) 1665.
- [78] Z.H. Wen, T.F. Kang, Determination of nitrite using sensors based on nickel phthalocyanine polymer modified electrodes, *Talanta* 62 (2) (2004) 351.
- [79] T.C. Canevari, R.C.S. Luz, Y. Gushikem, Electrocatalytic determination of nitrite on a rigid disk electrode having cobalt phthalocyanine prepared in situ, *Electroanalysis* 20 (7) (2008) 765.
- [80] J. Arguello, H.A. Magosso, R.R. Ramos, T.C. Canevari, R. Landers, V.L. Pimentel, Y. Gushikem, Structural and electrochemical characterization of a cobalt phthalocyanines bulk-modified SiO₂/SnO₂ carbon ceramic electrode, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 1948.
- [81] A. Rahim, S.B.A. Barros, L.T. Arenas, Y. Gushikem, In situ immobilization of cobalt phthalocyanine on the mesoporous carbon

- ceramic SiO₂/C prepared by the sol–gel process. Evaluation as an electrochemical sensor for oxalic acid, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 1256.
- [82] K. Wang, J.-J. Xu, K.-S. Tang, H.-Y. Chen, Solid-contact potentiometric sensor for ascorbic acid based on cobalt phthalocyanine nanoparticles as ionophore, *Talanta* 67 (2005) 798.
- [83] A. Rahim, S.B.A. Barros, L.T. Kubota, Y. Gushikem, SiO₂/C/Cu(II)phthalocyanine as a biomimetic catalyst for dopamine monooxygenase in the development of an amperometric sensor, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 10116.
- [84] T. Łuczak, Preparation and characterization of the dopamine film electrochemically deposited on a gold template and its applications for dopamine sensing in aqueous solution, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 5725.
- [85] X.Q. Lin, L. Zhang, Simultaneous determination of dopamine and ascorbic acid at glutamic acid modified graphite electrode, *Analytical Letters* 34 (2001) 1585.
- [86] A. Salimi, H. MamKhezri, R. Hallaj, Simultaneous determination of ascorbic acid, uric acid and neurotransmitters with a carbon ceramic electrode prepared by sol–gel technique, *Talanta* 70 (2006) 823.
- [87] B. Habibi, M.H. Pournaghi-Azar, Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid by use of a MWCNT modified carbon-ceramic electrode and differential pulse voltammetry, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 5492.
- [88] K.-H. Xue, F.-F. Tao, W. Xu, S.-Y. Yin, J.-M. Liu, Selective determination of dopamine in the presence of ascorbic acid at the carbon atom wire modified electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 578 (2005) 323.
- [89] G. Hua, Y. Guo, Q. Xue, S. Shao, A highly selective amperometric sensor for ascorbic acid based on mesopore-rich active carbon-modified pyrolytic graphite electrode, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 2799.
- [90] Z. Liu, Q. Wang, L. Mao, R. Cai, Highly sensitive spectrofluorimetric determination of ascorbic acid based on its enhancement effect on a mimetic enzyme-catalyzed reaction, *Analytica Chimica Acta* 413 (2000) 167.
- [91] T.P. Ruiz, C.M. Lozano, V. Tomas, J. Fenol, Fluorimetric determination of total ascorbic acid by a stopped-flow mixing technique, *Analyst* 126 (2001) 1436.

- [92] P. Kalimuthu, S.A. Jone, Selective determination of 3,4-dihydroxyphenylacetic acid in the presence of ascorbic and uric acids using polymer film modified electrode, *Journal of Chemical Sciences* 123 (2011) 349.
- [93] C.L. Rohlffing, H.-M. Wiedmeyer, R.R. Little, J.D. England, A. Tennill, D.E. Goldstein, Defining the relationship between plasma glucose and HbA1c: Analysis of glucose profiles and HbA1c in the Diabetes Control and Complications Trial, *Diabetes Care* 25 (2002) 275.
- [94] N.K. Sarkar, S.K. Bhattacharyya, High electro-catalytic activities of glucose oxidase embedded one-dimensional ZnO nanostructures, *Nanotechnology* 24 (2013) 1.
- [95] N. Vasylieva, S. Marinesco, Enzyme immobilization on microelectrode biosensors, *Neuromethods* 80 (2013) 95.
- [96] C.-L. Sun, W.-L. Cheng, T.-K. Hsu, C.-W. Chang, J.-L. Chang, J.-M. Zen, Ultrasensitive and highly stable nonenzymatic glucose sensor by a CuO/graphene-modified screen-printed carbon electrode integrated with flow-injection analysis, *Electrochemistry Communications* 30 (2013) 91.
- [97] P. Si, Y. Huang, T. Wang, J. Ma, Nanomaterials for electrochemical non-enzymatic glucose biosensors, *RSC Advances* 3 (2013) 3487.
- [98] M. Toledo, A.M.S. Lucho, Y. Gushikem, In situ preparation of Co phthalocyanine on a porous silica gel surface and the study of the electrochemical oxidation of oxalic acid, *Journal of Materials Science* 39 (2004) 6851.
- [99] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938) 309.
- [100] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms, *Journal of the American Chemical Society* 73 (1951) 373.
- [101] E.M. Giroto, I.A. Santos, Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente, *Química Nova* 25 (2002) 639.
- [102] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations IUPAC 1984), *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.

- [103] T.N.M. Bernards, M.J. Bommel, J.A.J. Jansen, The effect of HF in a two-step sol-gel process of TEOS, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 13 (1998) 749.
- [104] S. Ray, S. Vasudevan, Encapsulation of cobalt phthalocyanine in zeolite-y: evidence for nonplanar geometry, *Inorganic Chemistry* 42 (2003) 1711.
- [105] F.J. Szalkowski, The characterization of surfaces by electron spectroscopy, *Journal of Colloid And Interface Science* 58 (1977) 199.
- [106] A.F. Carley, Surface Analysis: X-ray Photoelectron Spectroscopy, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (2^a Ed.), 2001, 8991-8996.
- [107] C.C. Chusuei, D.W. Goodman, X-Ray Photoelectron Spectroscopy, *Encyclopedia of Physical Science and Technology* (3^a Ed.), 2003, 921-938.
- [108] J. Ahlund, K. Nilson, J. Kjeldgaard, S. Berner, N. Martensson, C. Puglia, B. Brena, M. Nyberg, Y. Luo, The electronic structure of iron phthalocyanine probed by photoelectron and x-ray absorption spectroscopies and density functional theory calculations, *Journal of Chemical Physics* 125 (2006) 034709.
- [109] S.F. Moya, R.L. Martins, M. Schmal, Monodispersed and nanostructured Ni/SiO₂ catalyst and its activity for non oxidative methane activation, *Applied Catalysis A* 396 (2011) 159.
- [110] C. Huo, H. Yang, Attachment of nickel oxide nanoparticles on the surface of palygorskite nanofibers, *Journal of Colloid and Interface Science* 384 (2012) 55.
- [111] T.L. Barr, An ESCA study of the termination of the passivation of Elemental metals, *Journal of Physical Chemistry* 82 (1978) 1801.
- [112] P. Carniti, A. Gervasini, M. Marzo, Dispersed NbOx catalytic phases in silica matrixes: Influence of niobium concentration and preparative route, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 14064.
- [113] J. Jian-Jun, D.-M. Zhou, H.-Q. Fang, H.-Y. Chen, The electrochemical copolymerization of 3,4-dihydroxybenzoic acid and aniline at microdisk gold electrode and its amperometric determination for ascorbic acid, *Talanta* 45 (1998) 851.
- [114] D. Briggs, M.P. Seah, Practical Surface Analysis, 2nd ed., Vol. 1, John Wiley & Sons, 1993; T.L. Barr, An ESCA study of the termination of the passivation of Elemental metals, *Journal of Physical Chemistry* 82 (1978) 1801.

- [115] IUPAC, Recommendations for the definition, estimation and use of the detection limit, *Analyst* 112 (1987) 199.
- [116] M. Etienne, A. Quach, D. Grosso, L. Nicole, C. Sanchez, A. Walcarius, Molecular transport into mesostructured silica thin films: electrochemical monitoring and comparison between p6m, P6 3//WWIC, and Pm3n structures, *Chemistry of Materials* 19 (2007) 844.
- [117] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals Applications*, John Wiley, New York (1980).
- [118] M. Mazloum-Ardakani, Z. Taleat, Investigation of electrochemistry behavior of hydroxylamine at glassy carbon electrode by indigocarmine, *International Journal of Electrochemical Science* 4 (2009) 694.
- [119] N. Nasirizadeh, H.R. Zare, Differential pulse voltammetric simultaneous determination of noradrenalin and acetaminophen using a hematoxylin biosensor, *Talanta* 80 (2009) 656.
- [120] J. Argüello, V.L. Leidens, H.A. Magosso, R.R. Ramos, Y. Gushikem, Simultaneous voltammetric determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid by methylene blue adsorbed on a phosphorylated zirconia-silica composite electrode, *Electrochimica Acta* 54 (2008) 560.
- [121] L. Yang, S. Liu, Q. Zhang, F. Li, Simultaneous electrochemical determination of dopamine and ascorbic acid using AuNPs@polyaniline core-shell nanocomposites modified electrode, *Talanta* 89 (2012) 136.
- [122] L. Zhang, X. Jiang, Attachment of gold nanoparticles to glassy carbon electrode and its application for the voltammetric resolution of ascorbic acid and dopamine, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 583 (2005) 292.
- [123] V.S. Vasantha, S.-M. Chen, Electrocatalysis and simultaneous detection of dopamine and ascorbic acid using poly(3,4-ethylenedioxy)thiophene film modified electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 592 (2006) 77.
- [124] N.B. Li, W. Ren, Q. Luo, Simultaneous voltammetric measurement of ascorbic acid and dopamine on poly(caffeic acid)-modified glassy carbon electrode, *Journal of Solid State Electrochemistry* 12 (2008) 693.
- [125] F.L. Pissetti, M.S.P. Francisco, R. Landers, Y. Gushikem, Phosphoric acid adsorbed on silica-ceria matrix obtained by sol-gel method: Studies of local structure, texture and acid property, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 18 (2007) 976.

- [126] S.C. Laha, P. Mukherjee, S.R. Sainkar, R. Kumar, Cerium containing MCM-41-type mesoporous materials and their acidic and redox catalytic properties, *Journal of Catalysis* 207 (2002) 213.
- [127] T. Sreethawong, S. Chavadej, S. Ngamsinlapasathian, S. Yoshikawa, A modified sol-gel process-derived highly nanocrystalline mesoporous NiO with narrow pore size distribution, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 296 (2007) 222.
- [128] Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Vem Turelli, Surface area and pore texture of catalysts, *Catalysis Today* 41 (1998) 207.
- [129] K.H.A. Bogart, V.M. Donnelly, Composition of trench sidewalls and bottoms for SiO₂-masked Si(100) etched in Cl₂ plasmas, *Journal of Applied Physics* 87 (2000) 8351.
- [130] K.S. Kim, R.E. Davis, Electron spectroscopy of the nickel-oxygen system, *J. Electron Spectrosc.* 73 (1972) 251.
- [131] P. Carniti, A. Gervasini, M. Marzo, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 14064.
- [132] M.A. Peck, M.A. Langell, Comparison of Nanoscaled and Bulk NiO Structural and Environmental Characteristics by XRD, XAFS, and XPS. *Chem. Mater.* 24 (2012) 4483.
- [133] V. Biju, M. Abdu Khadar, Electronic structure of nanostructured nickel oxide using Ni 2p XPS analysis, *Journal of Nanoparticle Research* 4 (2002) 247.
- [134] Solsona, P. Concepción, S. Hernández, B. Demicol, J.M.L. Nieto, Oxidative dehydrogenation of ethane over NiO-CeO₂ mixed oxides catalysts, *Catalysis Today* 180 (2012) 51.
- [135] S. Yueyan, Z. Zhiyang, Y. Xiaoji, Electrochromic properties of NiO_xH_y thin films, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 71 (2002) 51.
- [136] Sasi, K.G. Gopchandran, *Nanotechnology* 18 (2007) 1.
- [137] S.R. Jiang, P.X. Yan, B.X. Feng, X.M. Cai, J. Wang, The response of a NiO_x thin film to a step potential and its electrochromic mechanism, *Materials Chemistry and Physics* 77 (2003) 384.
- [138] M. Kitao, K. Izawa, K. Urabe, T. Komatsu, S. Kuwano, S. Yamada, Preparation and Electrochromic Properties of RF-Sputtered NiO_x Films Prepared in Ar/O₂/H₂ Atmosphere, *Japanese Journal of Applied Physics* 33 (1994) 6656.
- [139] J. Shi, E. Wu, A fast and facile synthesis of mesoporous nickel oxide, *Microporous and Mesoporous Materials* 168 (2013) 188.
- [140] S. Hrapovic, Y. Liu, K.B. Male, J.H.T. Luong, Electrochemical Biosensing Platforms Using Platinum Nanoparticles and Carbon Nanotubes, *Analytical Chemistry* 76 (2004) 1083.

- [141] P.M. Ndangili, A.N. Jijana, R.A. Olowu, S.N. Mailu, F.R. Ngece, A. Williams, T.T. Waryo, P.G.L. Baker, E.I. Iwuoha, Impedimetric Response of a Label-Free Genosensor Prepared on a 3-Mercaptopropionic Acid Capped Gallium Selenide Nanocrystal Modified Gold Electrode, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 1438.
- [142] J. D. K. Gosser, *Cyclic Voltammetry: simulations and Analysis of Reaction Mechanisms*. VCH Publishers Inc., Newyork (1993).
- [143] D.K.J. Gosser, *Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reation machanisms*. [S.l.]: New York (1993).
- [144] S. M. Golabi, H. R. Zare, Electrocatalytic oxidation of hydrazine at a chlorogenic acid (CGA) modified glassy carbon electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 465 (1999) 168.
- [145] J. Fei, K. Wu, L. Yi, J. Li, Low potential amperometric determination of ascorbic acid at a single-wall carbon nanotubes-dihexadecyl hydrogen phosphate composite film modified electrode, *Bulletin of the Korean Chemical Society* 26 (2005) 1403.
- [146] A. Mohadesi, M.A. Taher, Electrochemical behavior of Naphthol green B doped in polypyrrole film and its application for electrocatalytic oxidation of ascorbic acid, *Sens. Actuators B* 123 (2007) 733.
- [147] K.-C. Lin, P.-C. Yeh, S.-M. Chen, Electrochemical Determination of Ascorbic Acid Using Poly(Xanthurenic Acid) and Multi-Walled Carbon Nanotubes, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 12752.
- [148] K.S. Ngai, W.T. Tan, Z. Zainal, R.B.M. Zawawi, M. Zidan, Electrochemical Oxidation of Ascorbic Acid Mediated by Single-Walled Carbon Nanotube/Tungsten Oxide Nanoparticles Modified Glassy Carbon Electrode, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 4210.
- [149] A.A. Hoffmann, S.L.P. Dias, J.R. Rodrigues, F.A. Pavan, E.V. Benvenuti, E.C. Lima, Methylene Blue Immobilized on Cellulose Acetate whit Titanium Dioxide: na Application as Sensor for Ascorbic Acid, *J. Braz. Chem. Soc.* 19 (2008) 943.
- [150] L.T. Arenas, P.C.M. Villis, J. Arguello, R. Landers, E.V. Benvenuti, Y. Gushikem, Niobium oxide dispersed on a carbon-ceramic matrix, SiO₂/C/ Nb₂O₅, used as an electrochemical ascorbic acid sensor, *Talanta* 83 (2010) 241.
- [151] C.R. Silva, J.A. Simoni, C.H. Collins, P.L.O. Volpe, Ascorbic Acid as a Standard for Iodometric Titrations. An Analytical Experiment for General Chemistry, *J. Chem. Educ.* 76 (1999) 1421.

- [152] E. Laviron, General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 101 (1979) 19.
- [153] L.-M. Lu, L. Zhang, F.-L. Qu, H.-X. Lu, X.-B. Zhang, Z.-S. Wu, S.-Y. Huan, Q.-A. Wang, G.-L. Shen, R.-Q. Yu, A nano-Ni based ultrasensitive nonenzymatic electrochemical sensor for glucose: Enhancing sensitivity through a nanowire array strategy, *Biosensors and Bioelectronics* 25 (2009) 218.
- [154] C.Y. Deng, J.H. Chen, X.L. Chen, C.H. Xiao, L.H. Nie, S.Z. Yao, Direct electrochemistry of glucose oxidase and biosensing for glucose based on boron-doped carbon nanotubes modified electrode, *Biosensors and Bioelectronics* 23 (2008) 1272.
- [155] Y. Ding, Y. Liu, J. Parisi, L. Zhang, Y. Lei, A novel NiO–Au hybrid nanobelts based sensor for sensitive and selective glucose detection, *Biosensors and Bioelectronics* 28 (2011) 393.
- [156] X. Kang, J. Wang, H. Wu, I.A. Aksay, J. Liu, Y. Lin, Glucose Oxidase-graphene-chitosan modified electrode for direct electrochemistry and glucose sensing, *Biosensors and Bioelectronics* 25 (2009) 901.
- [157] M. Shamsipur, M. Najafi, M.-R.M. Hosseini, Highly improved electrooxidation of glucose at a nickel(II) oxide/multi-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrode, *Bioelectrochemistry* 77 (2010) 120.
- [158] L. Luo, F. Li, L. Zhu, Y. Ding, Z. Zhang, D. Deng, B. Lu, Nonenzymatic glucose sensor based on nickel(II) oxide/ordered mesoporous carbon modified glassy carbon electrode, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 102 (2013) 307.
- [159] X. Cheng, S. Zhang, H.Y. Zhang, Q.J. Wang, P.G. He, Y.Z. Fang, Determination of carbohydrates by capillary zone electrophoresis with amperometric detection at a nano-nickel oxide modified carbon paste electrode, *Food Chemistry* 106 (2008) 830.
- [160] R.D. O'Neill, Microvoltammetric Techniques and Sensors for Monitoring Neurochemical Dynamics In Vivo - A Review, *Analyst* 119 (1994) 767.
- [161] L. G. Shaidarova, I. A. Chelnokova, A. V. Gedmina, G. K. Budnikov, Simultaneous Voltammetric Determination of Dopamine and Ascorbic Acid at an Electrode Modified with the Gold–Palladium Binary System, *Journal of Analytical Chemistry* 64 (2009) 36.