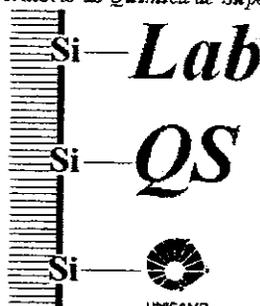




UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

Laboratório de Química de Superfície



**Filme Fino do Polieletrólito Cloreto de 3-n-Propilpiridínio
Silsesquioxano Sobre SiO₂/Al₂O₃: Preparação,
Caracterização e Aplicações**

TESE DE DOUTORADO

Aluno: *Sérgio Toshio Fujiwara*
Orientador: *Yoshitaka Gushikem*

Campinas-SP

Dezembro / 2002

I

UNIDADE	ICQ
Nº CHAMADA	
	UNICAMP
	F955f
V	EX
TOMBO BCI	53392
PROC.	124103
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$11,00
DATA	24/04/03
Nº CPD	

CMU0181086-1

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

124103

F955f

Fujiwara, Sérgio Toshio

Filme fino do polieletrólito cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano sobre SiO₂/Al₂O₃: preparação, caracterização e aplicações / Sérgio Toshio Fujiwara. -- Campinas, SP: [s.n], 2002.

Orientador: Yoshitaka Gushikem.

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

1. Hexacianoferrato. 2. Ftalocianina de cobre.
3. Ácido ascórbico. 4. Cisteína. I. Gushikem, Yoshitaka. II. Universidade Estadual de Campinas.
- III. Título.

“A falsa ciência não aumenta o nosso saber, agrava a nossa ignorância”

(Marquês de Maricá)

*“Nem mesmo toda ciência do homem lhe bastaria para conhecer a extensão de sua
ignorância”*

(Leoni Koseff)

À minha família querida.

À minha Mãe,

que sempre fez de tudo para me ajudar;

à minha irmã, avó e cunhado

pela convivência em família.

À minha Chris

que sempre esteve ao meu lado

me dando força, amor e carinho.

Dedico essa tese.

Agradecimentos

- ↪ Agradeço especialmente ao Professor Yoshitaka (um exemplo diário de competência e de amor à ciência) pela orientação, atenção, compreensão e amizade, que contribuíram, em muito, para meu crescimento profissional e pessoal.
- ↪ Aos meus companheiros de laboratório: Akira, Mauricéia, Suzana, Emerson, Sílvio, Lincoln, Gislene, Cláudia, Claudemir, Angélica, William, André, Rení, Antônio, Zeca, Eduardo, César, Almir, Alexandre, Giovanni, Rogério, Ilauro, Margarete, Liliane, Luíza, Gardênia, Oyrton, Cícero e outros; que tornaram os momentos de trabalho bem mais agradáveis e pela ajuda tanto no trabalho como fora dele.
- ↪ À Neusa, pelo apoio técnico, pela dedicação e amizade.
- ↪ Aos professores Cláudio Airoldi, José de Alencar Simoni e Aécio Pereira Chagas pela experiência transmitida.
- ↪ A todos os técnicos e servidores do Instituto de Química sem os quais não seria possível realizar este trabalho.
- ↪ Ao pessoal da CPG e da biblioteca do Instituto.
- ↪ À FAPESP pelo suporte financeiro e pela bolsa concedida.

Muito Obrigado!!!

Resumo

Título: “Filme Fino do Polieletrólito Cloreto de 3-n-Propilpiridínio Silsesquioxano Sobre SiO₂/Al₂O₃: Preparação, Caracterização e Aplicações”.

Autor: Sérgio Toshio Fujiwara.

Orientador: Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem.

Recentemente foi preparado e caracterizado, no Laboratório de Química de Superfície, um polímero contendo grupos 3-n-propilpiridínio ligados a um esqueleto de silsesquioxano, SiPy⁺Cl⁻. Este polieletrólito apresenta como principais características: alta capacidade de troca iônica, solubilidade em água e excelente propriedade de filmogênia (capacidade de formar filmes). O polieletrólito recebeu o nome de piridion e foi utilizado para modificar a superfície da SiO₂/Al₂O₃. O filme do polímero aderiu fortemente a superfície do substrato devido à formação da ligação ≡Al-O-Si (Al presente na superfície da SiO₂/Al₂O₃) e apresentou capacidade de troca iônica igual a 1,04 mmol g⁻¹. O material obtido foi designado, SiAl-SiPy⁺Cl⁻.

Através do estudo das isotermas de adsorção dos íons metálicos (Fe³⁺, Cu²⁺ e Zn²⁺) em soluções etanólicas, verificou-se a alta eficiência do material na adsorção desses cátions. A espectroscopia de espalhamento Raman revelou que esses cátions são adsorvidos na superfície do SiAl-SiPy⁺Cl⁻ na forma de complexos aniônicos MCl₄ⁿ⁻. O SiAl-SiPy⁺Cl⁻ foi então, aplicado na pré-concentração de íons metálicos de soluções etanólicas apresentando resultados muito satisfatórios.

O polieletrólito, SiPy⁺Cl⁻, foi também utilizado para imobilizar a ftalocianina de cobre (II) tetrasulfonada sobre a superfície da SiO₂/Al₂O₃. O composto obtido foi analisado por

espectroscopia eletrônica e espectroscopia de absorção atômica. O material foi incorporado em um eletrodo de pasta de carbono e suas propriedades eletroquímicas, tal como, catalisar a eletrooxidação do ácido ascórbico, foram estudadas através das técnicas de voltametria de pulso diferencial, voltametria cíclica e cronoamperometria.

Como o composto $\text{SiAl-SiPy}^+\text{Cl}^-$ apresentou boa quantidade de cloretos ionizáveis ($1,04 \text{ mmol.g}^{-1}$) foram adsorvidos sobre o mesmo, através de um processo de troca iônica, os ânions hexacianoferrato, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, e nitroprussiato, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$. Os materiais sintetizados foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia de absorção atômica. Os materiais foram incorporados em eletrodos de pasta de carbono e suas propriedades eletroquímicas foram estudadas através das técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria. Estes eletrodos apresentaram a capacidade de eletrocatalisar à oxidação da cisteína.

Abstract

Title: "Thin Film of 3-n-Propylpyridiniumsilsesquioxane Chloride Polymer On $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: Preparation, Characterization and Applications".

Author: Sérgio Toshio Fujiwara.

Supervisor: Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem.

Recently was prepared and characterized, in the Laboratory of Surface Chemistry, a polymer containing 3-n-propylpyridinium groups bonded to a silsesquioxane framework, SiPy^+Cl^- . This polymer presents as main characteristics: high ionic exchange capacity, solubility in water and excellent property of making films. The polymer was designed piridion and was used to modify the surface of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. The resulting polymer film was strongly adhered to the surface by means of $\equiv\text{Al-O-Si}$ bonding (where $\equiv\text{Al}$ stands for Al_2O_3 grafted on SiO_2 surface) and presented an ion exchange capacity of 1.04 mmol.g^{-1} . The obtained material was designated, $\text{SiAl-SiPy}^+\text{Cl}^-$.

By studying the adsorption isotherms of ions (Fe^{3+} , Cu^{2+} and Zn^{2+}) in ethanol solutions, it was verified the high efficiency of the material ($\text{SiAl-SiPy}^+\text{Cl}^-$) in the adsorption of those ions. The Raman scattering spectra showed that ions are adsorbed as anionic complexes (MCl_4^{n-}). The $\text{SiAl-SiPy}^+\text{Cl}^-$ was used to preconcentrate metal ions from ethanol solutions and presented very satisfactory results.

Copper (II) tetrasulphophthalocyanine was encapsulated in a 3-n-propylpyridiniumsilsesquioxane chloride polymer, SiPy^+Cl^- , immobilized on the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ surface. The obtained material was analyzed by electronic absorption spectroscopy and atomic absorption spectroscopy. This material was then incorporated in a carbon paste electrode and its electrochemical properties were studied by using pulse differential voltammetry, cyclic voltammetry

and chronoamperometry techniques. The obtained electrode was very stable and presented the property to electrocatalyze the oxidation of ascorbic acid, being applied in real samples determinations.

The ions hexacyanoferrate, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, and pentacyanonitrosylferrate, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ was also immobilized on SiAl-SiPy⁺Cl⁻. The obtained materials were analyzed by atomic absorption spectroscopy and infrared absorption spectroscopy. The materials were incorporated in carbon paste electrodes and their electrochemistry properties were studied by cyclic voltammetry and chronoamperometry techniques. Both electrodes electrocatalyzed the cysteine oxidation in a considerable low potential.

Curriculum Vitae

1 – Pós Graduação

1.1 – Doutorado em Química, na área de Química Inorgânica, pela Universidade Estadual de Campinas – Unicamp (cursando desde do 2º Semestre de 1998).

1.2 – Mestrado em Química, na área de Química Inorgânica, pela Universidade Estadual de Campinas – Unicamp. Dissertação defendida em 27 de agosto de 1998, intitulada: “*Ftalocianina de cobalto (II) coordenada a 3-n-propilimidazol sílica gel: Preparação e propriedades*”.

2 – Formação Superior

2.1 – Bacharelado em Química Tecnológica pela Universidade Estadual de Campinas – Unicamp (1991 – 1996).

3 – Trabalhos publicados

3.1 – Fujiwara, S. T. ; Pêsoa, C. A. ; Gushikem, Y. ; “*Copper (II) Tetrasulphophthalocyanine Entrapped in a Propylpyridiniumsilsesquioxane Polymer Immobilized on a SiO₂/Al₂O₃ Surface: Use for Electrochemical Oxidation of Ascorbic Acid*”, Anal. Lett. **2002**, 35, 1117.

3.2 – Dias, S. L. P. ; Fujiwara, S. T. ; Gushikem, Y. ; Bruns, R. E. ; “*Methylene Blue Immobilized on Cellulose Surfaces Modified with Titanium Dioxide and Titanium Phosphate: Factorial Design Optimization of Redox Properties*”, J. Electroanal. Chem. **2002**, 531, 141.

3.3 – Fujiwara, S. T. ; Gushikem, Y. ; “*Adsorption of FeCl₃ , CuCl₂ and ZnCl₂ on 3-n-Propylpyridiniumsilsesquioxane Chloride Polymer Thin Film Adsorbed on Al₂O₃ Coated Silica Gel*”, Colloid Surface A **2001**, 178, 135.

- 3.4 – Fujiwara, S. T. ; Gushikem, Y. ; “Cobalt (II) Phthalocyanine Bonded to 3-n-propylimidazole Immobilized on Silica Gel Surface: Preparation and Electrochemical Properties”, J. Braz. Chem. Soc. **1999**, 10 , 389.
- 3.5 – Fujiwara, S. T. ; Pêsoa, C. A. ; Gushikem, Y. ; “Hexacyanoferrate Ion Entrapped in Propylpyridiniumsilsesquioxane Chloride Polymer Thin Film Adsorbed on Al₂O₃ Coated Silica Gel: Use for Electrochemical Oxidation of Cysteine ”, Electrochim. Acta, submetido.
- 3.6 – Gushikem, Y. ; Fujiwara, S. T. ; Alfaya, A. A. S. ; Kurihara, L. A. ; Alfaya, R. V. S.; Castro, S. C. ; “Preparation and Characterization of SiO₂/SnO₂ Mixed Oxide Obtained by the Sol-Gel Processing Method. Application as Electrochemical Sensor for Ascorbic Acid”, J. Braz. Chem. Soc., submetido.
- 3.7 – Ribeiro, E. S. ; Dias, S. L. P. ; Fujiwara, S. T. ; Gushikem, Y. ; Bruns, R. E.; “Electrochemical Study and Complete Factorial Design of Toluidine Blue Immobilized on the binary oxide SiO₂/Sb₂O₃”, J. Appl. Electrochem., submetido.

4 – Trabalhos apresentados em congressos e simpósios

- 4.1 – Fujiwara, S. T. ; Pessoa, C. A. ; Gushikem, Y. ; “ Estudos eletroquímicos do [Fe(CN)₆]⁴⁻ imobilizado sobre SiO₂/Al₂O₃ através do cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano”, **5284 FP**, XV Congresso da Sociedade Ibero-Americana de Electroquímica, Évora-Portugal, 2002.
- 4.2 – Fujiwara, S. T. ; Pessoa, C. A. ; Gushikem, Y. ; “Pentacyanonitrosylferrate ion immobilized on propylpyridiniumsilsesquioxane chloride film adsorbed on SiO₂/Al₂O₃: Electrochemical oxidation of cysteine”, **EI 007**, XI Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry (Joint Brazilian/Italian Inorganic Chemistry Meeting), Ouro Preto-MG, 2002.
- 4.3 – Fujiwara, S. T. ; Pessoa, C. A. ; Gushikem, Y. ; “Ftalocianina de cobre (II) imobilizada sobre SiO₂/Al₂O₃ através do cloreto de 3-n-propilpiridínio silsequioxano: Determinação de ácido

- ascórbico”, **QM 137**, 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG; 2002.
- 4.4 – Dias, S. L. P. ; Fujiwara, S. T. ; Gushikem, Y. ; Bruns, R. E. ; “Azul de metileno imobilizado na superfície da celulose modificada com TiO_2 e $Ti(HPO_4)_2$: Otimização das propriedades redox do corante”, **QM 077**, 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG, 2002.
- 4.5 – Gushikem, Y. ; Fujiwara, S. T. ; Kurihara, L. A. ; Alfaya, R. V. S. ; Alfaya, A. A. S. ; Castro, S. C. ; “Preparação do xerogel SiO_2/SnO_2 e sua aplicação como sensor eletroquímico para ácido ascórbico”, IX Encontro de Química da Região Sul, Londrina-PR, 2001.
- 4.6 – Kurihara, L. A. ; Fujiwara, S. T. ; Gushikem, Y. ; “Preparação e caracterização do compósito celulose/alumínio”, **E – 300**, IX Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp, Campinas-SP, 2001.
- 4.7 – Fujiwara, S. T. ; Alfaya, A. A. S. ; Gushikem, Y. ; “Íons Cu^{+2} adsorvidos sobre o xerogel SnO_2/SiO_2 : Determinação eletroquímica de ácido L-ascórbico”, **EQ 04**, 11º Encontro Nacional de Química Analítica, Campinas-SP, 2001.
- 4.8 – Fujiwara, S. T. ; Gushikem, Y. ; “Estudos eletroquímicos da ftalocianina de cobre(II) tetrasulfonada imobilizada sobre a SiO_2/Al_2O_3 através do polieletrólito cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano”, **QT 610**, XL Congresso Brasileiro de Química, Recife-PE, 2000.
- 4.9 – Fujiwara, S. T. ; Gushikem, Y. ; “Adsorção de $Fe(III)$, $Cu(II)$ e $Zn(II)$ de soluções etanólicas pelo polieletrólito cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano sobre SiO_2/Al_2O_3 ”, **QM 017**, 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG, 2000.
- 4.10 – Fujiwara, S. T. ; Gushikem, Y. ; “Cobalt(II) phthalocyanine bonded to 3-n-propylimidazole immobilized grafted on silica gel surface: preparation and electrochemical property”, 50th International Society Electrochemistry Meeting, Pavia-Itália, 1999.

4.11 – Fujiwara, S. T. ; Gushikem, Y. ; *“Filme fino do polieletrólito cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano sobre SiO₂/Al₂O₃”*, **QM 041**, 22^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG, 1999.

4.12 – Fujiwara, S. T. ; Gushikem, Y. ; *“Ftalocianina de Cobalto (II) coordenada a 3-n-propilimidazol sílica gel: Preparação e Propriedades”*, **QI 130**, 21^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG, 1998.

4.13 – Fujiwara, S. T. ; Gushikem, Y. ; Olsina, R. A. ; *“Imobilização de 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-(dietilamino) fenol sobre sílica gel”*, **QI 177**, 18^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu-MG, 1995.

5 – Atividades Didáticas

5.1 – Participação no Programa de Estágio Docente I (Docência Plena) em “QI 542 – Química Inorgânica Experimental II”, coordenada pela Prof. Dr. Claudio Airoidi, realizada no 1^o semestre de 2002.

5.2 – Participação no Programa de Estágio Docente II (Apoio à Docência) em “QA 111 – Química Analítica I”, coordenada pela Prof^a. Dr^a Maria Izabel M. S. Bueno, realizada no 1^o semestre de 2001.

5.3 – Monitoria em “QG 564 – Química Orgânica e Inorgânica Experimental”, coordenada pela Prof^a. Dr^a. Inês Valéria Pagotto Yoshida, realizada no 1^o semestre de 1998.

5.4 – Monitoria em “QG 107 – Química I (Biologia)” , coordenada pelo Prof. Dr. José Augusto R. Rodrigues, realizada no 1^o semestre de 1996.

5.5 – Monitoria no programa “Seu Colégio na Unicamp”, realizada no dia 18/08/1995.

5.6 – Monitoria no programa “Seu Colégio na Unicamp”, realizada no dia 10/09/1993.

6 – Atividades Complementares

- 6.1 – Iniciação Científica financiada pelo CNPq de agosto/92 a agosto/93 - trabalho: *“Desenvolvimento de técnicas de preparação e caracterização dos materiais”*, orientação: Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem.
- 6.2 – Iniciação Científica financiada pelo CNPq de agosto/93 a agosto/94 - trabalho: *“Monocamadas de óxidos metálicos imobilizados sobre sílica gel”*, orientação: Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem.
- 6.3 – Iniciação Científica financiada pelo CNPq de agosto/94 a agosto/95 - trabalho: *“Imobilização de 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-(dietilamino) fenol sobre sílica gel: Adsorção de íons”*, orientação: Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem.
- 6.4 – Corretor da prova de Química na 2º fase do Vestibular da Unicamp 2001, no período de 17 a 31 de janeiro de 2001.
- 6.5 – Corretor da prova de Química na 2º fase do Vestibular da Unicamp 2002, no período de 16 a 31 de janeiro de 2002.
- 6.6 – Participação na XII Reunião Anual de Usuários do LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron), no período de 04 a 05 de fevereiro de 2002.

Índice Geral

Índice de Figuras.....	XXV
Índice de Tabelas.....	XXXI
Principais Siglas e Abreviaturas.....	XXXIII
1. Introdução.....	1
1.1 Polieletrólito cloreto de 3-n-propilpirídínio silsesquioxano sobre SiO ₂ /Al ₂ O ₃	1
1.2 Espécies mediadoras de elétrons imobilizadas sobre a SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , através do polieletrólito cloreto de 3-n-propilpirídínio silsesquioxano, para a construção de eletrodos quimicamente modificados.....	4
1.2.1 Ftalocianinas metálicas.....	4
1.2.2 Íon hexacianoferrato.....	5
1.2.3 Íon nitroprussiato.....	6
1.3 Eletrodos quimicamente modificados (EQMs).....	7
1.3.1 Eletrodos de pasta de carbono modificados com sílica gel.....	10
1.3.2 Técnicas eletroquímicas utilizadas para o estudo de eletrodos quimicamente modificados.....	11
1.3.2.1 Voltametria Cíclica.....	11
1.3.2.2 Voltametria de Pulso Diferencial.....	13
1.3.2.3 Cronoamperometria.....	15
2 Objetivos.....	16
3 Parte Experimental.....	17
3.1 Preparação da matriz sílica-alumina.....	17

3.2 Preparação do piridion (SiPy^+Cl^-).....	17
3.3 Preparação do composto sílica-alumina/piridion ($\text{SiAl-SiPy}^+\text{Cl}^-$).....	17
3.4 Caracterização dos materiais.....	18
3.4.1 Análises químicas.....	18
3.4.2 Área superficial.....	19
3.4.3 Espectroscopia na região do infravermelho.....	19
3.4.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear.....	19
3.4.5 Microscopia eletrônica de varredura.....	20
3.5 Adsorção dos íons metálicos Fe^{+3} , Zn^{+2} e Cu^{+2} sobre a superfície do composto $\text{SiAl-SiPy}^+\text{Cl}^-$	20
3.6 Pré-concentração de íons metálicos de soluções etanólicas.....	21
3.7 Imobilização da ftalocianina de cobre (II) tetrasulfonada (CuPcTS^4) sobre a SiAl através do SiPy^+Cl^-	23
3.8 Imobilização dos íons hexacianoferrato, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, e nitroprussiato, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, sobre a $\text{SiAl-SiPy}^+\text{Cl}^-$	24
3.9 Preparação dos eletrodos de pasta de carbono.....	25
3.10 Medidas eletroquímicas.....	26
3.10.1 Cronoamperometria.....	27
3.10.1.1 Determinação amperométrica de ácido ascórbico.....	28
3.10.1.2 Determinação amperométrica de cisteína.....	29
4 Resultados e Discussão.....	30
4.1 Síntese da sílica modificada com óxido de alumínio (SiAl).....	30
4.2 Preparação do composto sílica-alumina/piridion ($\text{SiAl-SiPy}^+\text{Cl}^-$).....	32
4.3 Adsorção de íons metálicos de soluções etanólicas pelo composto $\text{SiAl-SiPy}^+\text{Cl}^-$	37

4.3.1	Isotermas de adsorção.....	37
4.3.2	Pré-concentração de íons metálicos de soluções etanólicas no compósito SiAl-SiPy ⁺ Cl ⁻	42
4.4	Imobilização da CuPcTS ⁺ sobre a SiAl através do polieletrólito SiPy ⁺ Cl ⁻	44
4.4.1	Estudos de voltametria cíclica e pulso diferencial.....	47
4.4.2	Eletrooxidação do ácido ascórbico.....	49
4.4.3	Cronoamperometria.....	54
4.5	Imobilização dos íons dos hexacianoferrato, [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ , e nitroprussiato, [Fe(CN) ₅ NO] ²⁻ , sobre a SiAl-SiPy ⁺ Cl ⁻	57
4.5.1	Estudos de voltametria cíclica.....	60
4.5.2	Eletrooxidação da cisteína.....	68
4.5.3	Cronoamperometria.....	75
5	Conclusões.....	81
6	Referências bibliográficas.....	83

Índice de Figuras

Figura 01 – Cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano.....	02
Figura 02 – Ligação do piridion na matriz SiO ₂ /Al ₂ O ₃	03
Figura 03 – Ftalocianina de cobre(II) tetrasulfonada (CuPcTS ⁴⁻).....	05
Figura 04 – Interface eletrodo-solução para um EQM.....	07
Figura 05 – Oxidação eletrocatalítica do substrato pelo EQM.....	08
Figura 06 – Voltamograma cíclico típico de espécies redox em solução e os principais parâmetros obtidos a partir deste.....	13
Figura 07 – Voltametria de pulso diferencial (a) Curva potencial – tempo. (b) Perfil da curva de corrente versus potencial.....	14
Figura 08 – Esquema de pré-concentração dos íons metálicos pelos compostos.....	22
Figura 09 – Esquema do eletrodo de pasta de carbono.....	26
Figura 10 – Esquema da cela de três eletrodos.....	27
Figura 11 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da matriz SiAl (a) e a correspondente imagem de EDS para alumínio (b). A ampliação utilizada foi de 500 vezes.....	31
Figura 12 – Espectro na região do infravermelho do composto SiAl-SiPy ⁺ Cl ⁻	33
Figura 13 – Espectro de RMN de ¹³ C do composto SiAl-SiPy ⁺ Cl ⁻	34
Figura 14 – Espectros de RMN de ²⁹ Si : (a) SiAl e (b) SiAl-SiPy ⁺ Cl ⁻	35
Figura 15 – Espectros de RMN de ²⁷ Al : (a) SiAl e (b) SiAl-SiPy ⁺ Cl ⁻	36
Figura 16 – Isotherma de adsorção de MCl _x sobre a superfície do composto SiAl-SiPy ⁺ Cl ⁻ (O)FeCl ₃ , (Δ)ZnCl ₂ e (■)CuCl ₂	38
Figura 17 – Gráfico de log K vs χ _M : (O)FeCl ₃ , (Δ)ZnCl ₂ e (■)CuCl ₂	40

Figura 18 – Espectros Raman de: (a) SiAl-SiPy ⁺ Cl ⁻ , (b) (SiAl-SiPy ⁺) ₂ ZnCl ₄ ²⁻ e (c) SiAl-SiPy ⁺ FeCl ₄ ⁻	42
Figura 19 – Esquema da CuPcTS ⁴⁻ ligada ao piridion.....	45
Figura 20 – Espectro eletrônico da: (a) CuPcTS ⁴⁻ em solução aquosa (1x10 ⁻⁴ mol dm ⁻³), (b) SiAl/SiPy/CuPc(1), (c) SiAl/SiPy/CuPc(2) e (d) SiAl/SiPy/CuPc(3) imersos em CCl ₄	46
Figura 21 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com os eletrodos modificados com SiAl-SiPy ⁺ Cl ⁻ (a-varredura anódica, <u>a</u> -varredura catódica) e SiAl/SiPy/CuPc(1) (b-varredura anódica, <u>b</u> -varredura catódica). As setas indicam a direção da varredura de potencial.....	48
Figura 22 – Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando eletrodos modificados com SiAl-SiPy ⁺ Cl ⁻ (a) e SiAl/SiPy/CuPc(1) (b) em solução 0,5mol dm ⁻³ de KCl na presença de 2,3x10 ⁻³ mol dm ⁻³ de ácido ascórbico, pH 3,5 com velocidade de varredura de 20 mV s ⁻¹	50
Figura 23 – Influência do pH da solução no potencial de eletrooxidação do ácido ascórbico, utilizando o eletrodo modificado com SiAl/SiPy/CuPc em solução 0,5 mol dm ⁻³ de KCl e 1,67x10 ⁻³ mol dm ⁻³ de ácido ascórbico.....	51
Figura 24 – Variação da densidade de corrente anódica na eletrooxidação do ácido ascórbico após sucessivas varreduras de potencial.....	52
Figura 25 – Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando o eletrodo modificado com SiAl/SiPy/CuPc em solução 0,5 mol dm ⁻³ de KCl, na presença de 1x10 ⁻³ mol dm ⁻³ de ácido úrico (UA) em pH 3,5. Na presença de 1x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ de ácido ascórbico (H ₂ AA) (b) e ausência de ácido ascórbico (a).....	53
Figura 26 – Variação da densidade de corrente anódica vs potencial aplicado (EV vs ECS) para o eletrodo modificado com SiAl/SiPy/CuPc na presença de 3,8x10 ⁻⁴ mol dm ⁻³ de ácido	

ascórbico em solução 0,5 mol dm ⁻³ de KCl tamponada em pH 5 com tampão biftalato.....	54
Figura 27 – Cronoamperograma obtido pelo eletrodo modificado com SiAl/SiPy/CuPc após sucessivas adições de ácido ascórbico em solução 0,5 mol dm ⁻³ de KCl tamponada em pH 5 com tampão biftalato. Potencial aplicado 0,18 V vs ECS.....	55
Figura 28 – Dependência entre a variação da densidade de corrente anódica e a concentração de ácido ascórbico para o eletrodo modificado com SiAl/SiPy/CuPc.....	56
Figura 29 – Espectros na região do infravermelho para os compostos SiAl-SiPy ⁺ Cl ⁻ (a), SiAl-SiPy/FeCN (b) e SiAl-SiPy/FeCNNO (c) obtidos com resolução de 4 cm ⁻¹	59
Figura 30 – Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando os eletrodos modificados com (a) SiAl-SiPy ⁺ Cl ⁻ e (b) SiAl-SiPy/FeCN em solução 0,5 mol dm ⁻³ de KCl, pH 7 e velocidade de varredura de 20mV s ⁻¹	61
Figura 31 – Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando os eletrodos modificados com (a) SiAl-SiPy ⁺ Cl ⁻ e (b) SiAl-SiPy/FeCNNO em solução 0,5 mol dm ⁻³ de KCl, pH 7 e velocidade de varredura de 20mV s ⁻¹	62
Figura 32 – Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura para o eletrodo modificado com SiAl-SiPy/FeCN em solução 0,5 mol dm ⁻³ de KCl e pH 7. (a) 10mV s ⁻¹ , (b) 20mV s ⁻¹ , (c) 30mV s ⁻¹ , (d) 40mV s ⁻¹ , (e) 50mV s ⁻¹ e (f) 60mV s ⁻¹	63
Figura 33 – Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura para o eletrodo modificado com SiAl-SiPy/FeCNNO em solução 0,5 mol dm ⁻³ de KCl e pH 7. (a) 10mV s ⁻¹ , (b) 20mV s ⁻¹ , (c) 30mV s ⁻¹ , (d) 40mV s ⁻¹ , (e) 50mV s ⁻¹ e (f) 60mV s ⁻¹	64

- Figura 34** – Relação entre as densidades de corrente de pico anódico e catódico (j_{pa} e j_{pc}) e a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$). Para os eletrodos modificados com SiAl-SiPy/FeCN (a) e com SiAl-SiPy/FeCNNO (b).....65
- Figura 35** – Estabilidade dos eletrodos modificados com SiAl-SiPy/FeCN (a) e com SiAl-SiPy/FeCNNO (b). Relação entre as densidades de corrente de pico anódico e catódico (j_{pa} e j_{pc}) e o número de ciclos em solução 0,5 mol dm⁻³ de KCl e $v = 20\text{mV s}^{-1}$66
- Figura 36** – Influência do pH do eletrólito no potencial médio, E_m , dos eletrodos modificados com SiAl-SiPy/FeCN (a) e SiAl-SiPy/FeCNNO (b) em solução 0,5 mol dm⁻³ de KCl e $v = 20\text{mV s}^{-1}$68
- Figura 37** – Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando o eletrodo modificado com SiAl-SiPy/FeCN na ausência (a), presença de $1,23 \times 10^{-3}$ (b) e $2,53 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ cisteína (c). Eletrólito suporte solução 0,5 mol dm⁻³ de KCl tamponada em pH 7 com tampão TRIS e $v = 20\text{mV s}^{-1}$70
- Figura 38** – Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando o eletrodo modificado com SiAl-SiPy/FeCNNO na ausência (a), presença de $1,23 \times 10^{-3}$ (b) e $2,53 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ cisteína (c). Eletrólito suporte solução 0,5 mol dm⁻³ de KCl tamponada em pH 7 com tampão TRIS e $v = 20\text{mV s}^{-1}$71
- Figura 39** – Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando o eletrodo modificado com SiAl-SiPy/FeCN na presença de $2,31 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ de cisteína em diferentes valores de pH, eletrólito suporte solução 0,5 mol dm⁻³ de KCl e $v = 20\text{mV s}^{-1}$73
- Figura 40** – Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando o eletrodo modificado com SiAl-SiPy/FeCNNO na presença de $2,31 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ de cisteína em diferentes valores de pH, eletrólito suporte solução 0,5 mol dm⁻³ de KCl e $v = 20\text{mV s}^{-1}$74

- Figura 41** – Estabilidade dos eletrodos modificados com SiAl-SiPy/FeCN (a) e com SiAl-SiPy/FeCNNO (b) na presença de $2,31 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de cisteína. Relação entre as densidades de corrente de pico anódico e catódico (j_{pa} e j_{pc}) e o número de ciclos em solução $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de KCl tamponada em pH 7 com tampão TRIS e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$75
- Figura 42** – Variação da densidade de corrente anódica vs potencial aplicado (EV vs ECS) para os eletrodos modificados com SiAl-SiPy/FeCN (■) e com SiAl-SiPy/FeCNNO (O) na presença de $4,8 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de cisteína. Eletrólito suporte: solução $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de KCl tamponada em pH 7 com tampão TRIS e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$76
- Figura 43** – Cronoamperograma obtido utilizando o eletrodo modificado com SiAl-SiPy/FeCN, após sucessivas adições de $250 \mu\text{dm}^{-3}$ de cisteína $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em 10 cm^{-3} de solução $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de KCl tamponado em pH 7 com tampão TRIS. Potencial aplicado $0,17 \text{ V}$ vs ECS.....77
- Figura 44** – Cronoamperograma obtido utilizando o eletrodo modificado com SiAl-SiPy/FeCNNO, após sucessivas adições de $250 \mu\text{dm}^{-3}$ de cisteína $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em 10 cm^{-3} de solução $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de KCl tamponado em pH 7 com tampão TRIS. Potencial aplicado $0,23 \text{ V}$ vs ECS.....78
- Figura 45** – Dependência entre a variação da densidade de corrente anódica e a concentração de cisteína para o eletrodo modificado com SiAl-SiPy/FeCN.....79
- Figura 46** – Dependência entre a variação da densidade de corrente anódica e a concentração de cisteína para o eletrodo modificado com SiAl-SiPy/FeCNNO.....80

Índice de Tabelas

Tabela 01 - Quantidades de reagentes utilizados na preparação dos compostos e resultados das análises.....	23
Tabela 02 – Deslocamentos químicos observados nos espectros de RMN de ^{29}Si do substrato (SiAl) e do composto SiAl-SiPy $^+\text{Cl}^-$	35
Tabela 03 – Adsorção de MCl_x por SiAl-SiPy $^+\text{Cl}^-$ de uma solução etanólica e valores de log K obtidos na Figura 16.....	40
Tabela 04 – Valores da pré-concentração dos íons metálicos de soluções etanólicas pelo composto SiAl-SiPy $^+\text{Cl}^-$	43
Tabela 05 – Determinação de ácido ascórbico em tabletes de vitamina C de diversos fornecedores, utilizando o eletrodo modificado com SiAl/SiPy/CuPc e o método padrão.....	57
Tabela 06 – Potenciais médios (E_m vs ECS) e a diferença entre os potenciais de picos (ΔE) para os eletrodos modificados com SiAl-SiPy/FeCN e com SiAl-SiPy/FeCNNO em diferentes íons do eletrólito suporte com a concentração de $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. No estudo dos ânions, os respectivos sais de potássio foram utilizados, enquanto, que para o estudo dos cátions foram utilizados os cloretos.....	67

Principais Siglas e Abreviaturas

AA – Ácido dehidroascórbico

C – Eletrodo de carbono vítreo

CPMAS – Polarização cruzada com rotação em ângulo mágico

CuPcTS⁴⁻ - Ftalocianina de cobre (II) tetrasulfonada

CV – Voltametria cíclica

dpip – 2,6 - diclorofenolindofenol

DPV – Voltametria de pulso diferencial

$E_{1/2}$ – Potencial médio

E_m – Potencial médio

E_p – Potencial de pico

E_{pa} – Potencial de pico anódico

E_{pc} – Potencial de pico catódico

ΔE_p – Diferença entre os potenciais de pico

ECS – Eletrodo de calomelano saturado (0,242V vs EPH)

EDS – Energia dispersiva de raio-X

EDTA – Ácido etilenodiaminotetracético

EPH – Eletrodo padrão de hidrogênio

EPM – Eletrodo de pasta de carbono

EQM – Eletrodo quimicamente modificado

FIA – Análise de injeção em fluxo

H₂AA – Ácido ascórbico

HCF – Hexacianoferrato

I_{pa} – Corrente de pico anódico

I_{pc} – Corrente de pico catódico

j_p – Densidade de corrente de pico

j_{pa} – Densidade de corrente de pico anódico

j_{pc} – Densidade de corrente de pico catódico

Δj_{pa} – Diferença de densidade de corrente de pico anódico

Med_{ox} – Mediador oxidado

Med_{red} – Mediador reduzido

NPV – Voltametria de pulso normal

Ox – Espécie oxidada

Pt – Eletrodo de platina

Red – Espécie reduzida

RMN – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

S_{BET} – Área superficial específica obtida pelo método BET com a técnica de multipontos

SiAl – SiO₂/Al₂O₃ (Sílica-alumina)

SiPy⁺Cl⁻ – Polieletrólito cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano

SiAl-SiPy⁺Cl⁻ – Polieletrólito cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano imobilizado sobre a sílica-alumina

SiAl-SiPy/FeCN – Íon hexacianoferrato imobilizado sobre a sílica-alumina modificada com polieletrólito cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano

SiAl-SiPy/FeCNNO – Íon nitroprussiato imobilizado sobre a sílica-alumina modificada com polieletrólito cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano

SiAl/SiPy/CuPc – Ftalocianina de cobre (II) imobilizada sobre a sílica-alumina através do polieletrólito cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano

Subst_{ox} – Substrato oxidado

Subst_{red} – Substrato reduzido

TMS - Tetrametilsilano

TRIS – Tris(hidroximetil)metanamida

UA – Ácido úrico

v – velocidade de varredura

1 – Introdução.

1.1 – Polieletrólito cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano sobre SiO₂/Al₂O₃.

Recentemente foi preparado, no Laboratório de Química de Superfície, um polieletrólito constituído de cloreto de 3-n-propilpiridínio ligado a uma estrutura de silsesquioxano com elevada capacidade de troca aniônica [1]. O polieletrólito em questão apresenta excelentes características de filmogénia (formação de filmes) sobre superfícies planas de Pt ou vidro [2]. Devido a estas propriedades (filmogénia e solubilidade) é extremamente atrativo que tal substância, cuja estrutura é representada abaixo (Figura 01), possa ser dispersa em superfícies como a sílica porosa, aumentando assim a resistência mecânica do polieletrólito e possibilitando a obtenção de um bom trocador aniônico. Estudos semelhantes realizados com a sílica gel funcionalizada com íon piridínio, preparado em duas etapas: 1) reação de 3-cloro-n-propiltrimetoxissilano com sílica gel e 2) reação do produto resultante com piridina, já foram divulgados em publicações anteriores [3-8]. Os materiais obtidos por esta técnica mostraram sempre um grau de funcionalização relativamente baixo, além de envolver procedimentos de síntese relativamente trabalhosos e dispendiosos.

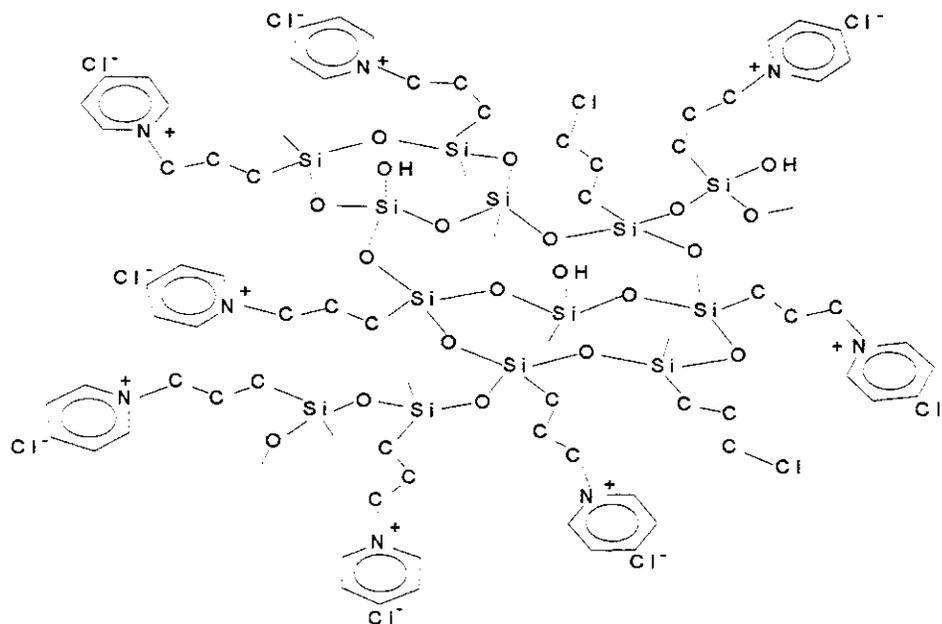


Figura 01 – Cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano.

Apesar da propriedade filmogênica do polieletrólito (doravante designado piridion) a efetividade da aderência, levando em consideração a facilidade maior ou menor de lixiviamento em meio aquoso, depende do substrato e como ele foi previamente tratado. Em estudos preliminares, o polieletrólito foi imobilizado sobre a superfície da sílica gel, entretanto, os resultados obtidos não foram muito satisfatórios. Observou-se que nesse substrato o polieletrólito lixiviava na presença de água. A escolha da sílica previamente recoberta com filme fino de Al_2O_3 , cujo processo de preparação foi recentemente relatado [9], deve-se ao fato que aparentemente, um maior grau de aderência é conseguido partindo da superfície previamente modificada. Isto se deve ao fato de uma possível formação da ligação, Al-O-Si, que aparentemente se forma quando o solvente água contendo o piridion é evaporado sob aquecimento brando em linha de vácuo. O esquema de ligação química é mostrado na Figura 02.

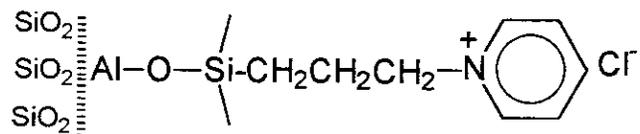
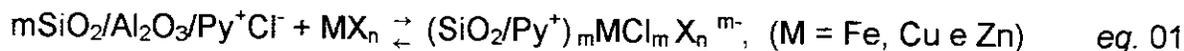


Figura 02 - Ligação do piridion na matriz $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

A habilidade do íon cloreto em formar complexo aniônico com íons metálicos ao ser adsorvido na superfície do íon piridínio, já foi bastante investigada no passado [5]. A reação consiste basicamente de:



Devido a essa habilidade de adsorver íons metálicos na forma de complexos aniônicos, o piridion pode ser utilizado para a remoção de íons metálicos de uma solução etanólica. Uma grande concentração de íons metálicos tais como ferro, zinco e cobre no etanol produzido para fins carburantes podem induzir a corrosão das partes metálicas do veículo em contato com o combustível [10-13].

A alta concentração de íons cloretos do piridion permite a obtenção de materiais que podem imobilizar, através de um processo de troca iônica, uma grande quantidade de ânions de interesse, como ftalocianinas, porfirinas, nitroprussiatos e hexacianoferratos. Essas espécies geralmente são utilizadas na construção de eletrodos quimicamente modificados (EQMs) e aplicadas nas

determinações eletroquímicas de substâncias como ácido ascórbico, cisteína, hidrazina, peróxido de hidrogênio, tiosulfato e oxigênio [14-24].

1.2 – Espécies mediadoras de elétrons imobilizadas sobre a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, através do polieletrólito cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano, para a construção de eletrodos quimicamente modificados.

1.2.1 – Ftalocianinas metálicas.

A descoberta das ftalocianinas ocorreu acidentalmente em 1907, quando Braun e Tcherniac após aquecerem uma solução alcoólica de o-cianobenzamida, obtiveram como subproduto a ftalocianina na forma de precipitado azul. Por volta de 1930, Linstead e colaboradores sintetizaram muitas ftalocianinas metálicas e relataram que o ligante ftalocianina consiste de quatro unidades de isoindol e tem um sistema altamente conjugado [25].

As ftalocianinas metálicas são conhecidas há muito tempo como catalisadores homogêneos e heterogêneos para uma grande variedade de reações químicas, onde o metal do complexo funciona como centro redox. Portanto, se a ftalocianina metálica for presa adequadamente numa superfície condutora (tal como um eletrodo) pode-se observar uma atividade catalítica para várias reações eletroquímicas. Devido a esse fato elas são extensivamente utilizadas na construção de eletrodos quimicamente modificados [14-17]. Uma ftalocianina metálica muito utilizada na construção de EQMs é a ftalocianina de cobre(II), Figura 03, e seus derivados [18].

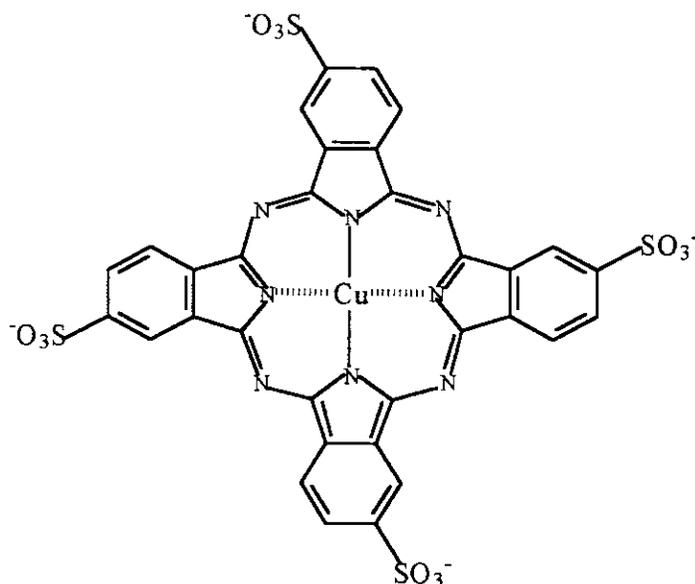


Figura 03 – Ftalocianina de cobre(II) tetrasulfonada (CuPcTS^4).

1.2.2 – Íon hexacianoferrato.

Apesar de a história da química dos hexacianoferratos (HCF) datar de 1704 com o descobrimento do azul da Prússia, $\text{Fe}^{+3}_4[\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]_3$, apenas recentemente as características eletroquímicas desses compostos tem sido estudadas [26]. Desde o primeiro trabalho versando sobre a modificação da superfície de eletrodos com azul da Prússia tem havido um crescente interesse nas propriedades eletrocatalíticas do azul da Prússia e seus análogos [20-22, 27-31].

Os hexacianoferratos mais utilizados na modificação de eletrodos são os hexacianoferratos polinucleares de metais de transição, devido à alta reversibilidade eletroquímica, à seletividade ao

transporte de íons e a estabilidade que estes compostos apresentam. De maneira geral esses compostos apresentam em sua fórmula o íon hexacianoferrato, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, ligado a um metal de transição.

Dentre os sensores baseados em filmes de HCF, destacam-se aqueles modificados com filmes de $\text{Fe}^{+3}[\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]_3$ para catalisar a redução ou oxidação de hidrazina [19], tiosulfato [21], persulfato [20] e peróxido de hidrogênio [22].

O íon hexacianoferrato, sem o metal de transição, também é utilizado na modificação de eletrodos, onde o eletrodo modificado foi capaz de eletrocatalisar a oxidação do ácido ascórbico [23,24].

1.2.3 – Íon nitroprussiato.

O íon nitroprussiato, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, tem sido objeto de vários estudos em função as suas propriedades químicas e eletroquímicas [32-39]. O grande interesse nestes complexos, se deve ao fato dos íons cianetos fornecerem uma grande estabilidade aos íons de metais de transição e devido à presença do ligante NO, que é muito eletrofílico, possibilitando a reação do íon com aminas e tióis [38, 40-44].

O $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ também pode ser utilizado na formação de compostos polinucleares de metais de transição, como os hexacianoferratos. Estes compostos podem formar um filme homogêneo sobre a superfície de eletrodos metálicos e aplicados na eletrocatalise de espécies como o ácido ascórbico e peróxido de hidrogênio [45,46].

1.3 – Eletrodos quimicamente modificados (EQMs).

O termo eletrodo quimicamente modificado foi introduzido por Murray e colaboradores em 1975 para designar eletrodos com espécies quimicamente ativas, deliberadamente imobilizadas em suas superfícies, com o objetivo de pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução [47,48]. O resultado consiste em bloquear o acesso direto ao eletrodo, inibindo alguns processos na superfície do eletrodo e promovendo outros. A modificação pode, portanto, ser uma ajuda importante na obtenção de uma maior seletividade, e daí sua importância em determinações analíticas [49].

Os eletrodos quimicamente modificados são muito úteis em situações onde as espécies a serem analisadas requerem a aplicação de altos sobrepotenciais para sofrerem processo redox em eletrodos convencionais (Pt, C), havendo dessa forma um aumento do efeito de interferentes, através da oxidação ou redução de outras espécies presentes no meio e também do próprio solvente. Os EQMs oferecem a vantagem de abaixar este sobrepotencial e aumentar a velocidade de certas reações eletroquímicas, aumentando dessa forma a sua sensibilidade e seletividade [50].

Na Figura 04, demonstra-se a interface eletrodo/solução para um EQM na presença apenas da solução de eletrólito suporte.

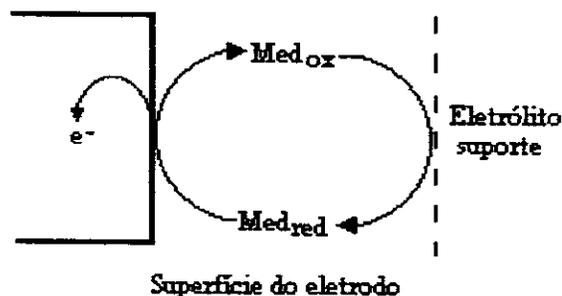


Figura 04 – Interface eletrodo-solução para um EQM.

Realizando-se a varredura na direção de potenciais mais positivos ocorre a oxidação da espécie reduzida presente na superfície do eletrodo. Quando a varredura de potencial é invertida (na direção de potenciais mais negativos) esta pode ser então novamente reduzida.

No processo eletrocatalítico promovido por EQMs a oxidação ou redução de um determinado substrato, que apresenta uma reação eletroquímica lenta à superfície do eletrodo, é mediada por um sistema redox ($\text{Med}_{\text{ox}}/\text{Med}_{\text{red}}$) que pode trocar elétrons mais rapidamente com o eletrodo e o substrato, reduzindo o sobrepotencial de ativação da reação (potencial adicional ao potencial formal E° do substrato, necessário para vencer a barreira da energia de ativação da eletrólise em um determinado tipo de material do eletrodo) [51]. A redução deste sobrepotencial aumenta a seletividade da medida, pois permite a aplicação de potenciais de operação mais baixos. Sendo a especificidade inversamente proporcional a magnitude do potencial aplicado, ficando assim reduzida ou praticamente eliminada a possibilidade que potenciais de eletrólise de outras espécies presentes no meio sejam atingidos.

O processo de transferência de carga eletrocatalítica para uma molécula do substrato sendo oxidado pelo mediador, o qual é subsequentemente re-oxidado na superfície do eletrodo é representado na Figura 05. O processo inverso, a redução do substrato, também pode ocorrer.

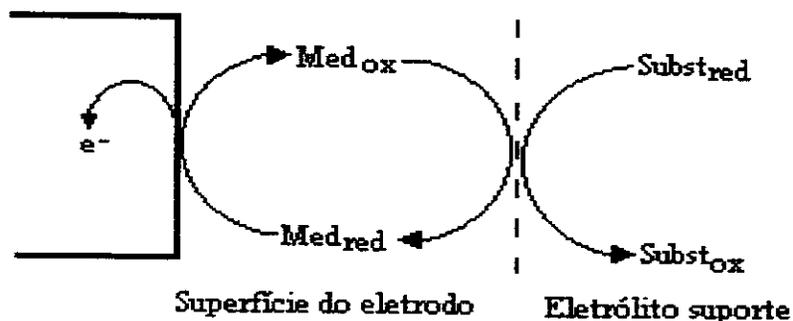


Figura 05 – Oxidação eletrocatalítica do substrato pelo EQM.

Existem diferentes tipos de eletrodos quimicamente modificados. Entre eles, os eletrodos de carbono, tanto carbono pirolítico [52-58] como vítreo [59-62], podem ser modificados por adsorção de espécies eletroativas e também através de ligações covalentes entre estas e grupos da superfície do eletrodo. Esta é a técnica mais simples de se modificar a superfície de um eletrodo, entretanto ela apresenta a desvantagem da espécie imobilizada apresentar uma baixa estabilidade na superfície do eletrodo, pois sendo a adsorção, um fenômeno de equilíbrio, o processo de dessorção poderá ocorrer.

Também tem sido efetuada a modificação de eletrodos usando-se polímeros [63,64]. Estes polímeros podem apresentar o centro redox como parte da sua estrutura (polímero redox) [65-67], ou serem usados como adsorventes da espécie eletroativa, através de adsorção por troca iônica ou ligações covalentes [68,69]. Tanto os eletrodos de carbono como os eletrodos metálicos têm sido modificados por polímeros.

Uma outra classe de eletrodos quimicamente modificados muito importante é a dos eletrodos de pasta de carbono (EPC) [70-74]. Os eletrodos de pasta de carbono foram desenvolvidos na década de 50 por Adams [75]. O objetivo inicial era a obtenção de eletrodos com superfície facilmente renovável e com possibilidade de aplicação em potenciais positivos onde os eletrodos de mercúrio não podiam ser usados devido à oxidação do material do eletrodo.

Os eletrodos de pasta de carbono são formados por uma mistura de grafite em pó e um líquido orgânico, o qual é imiscível em contato com soluções aquosas. O líquido orgânico serve para manter a pasta de carbono consistente, preencher as cavidades entre as partículas de grafite e “isolar” o grafite do contato com soluções aquosas [76,77].

Os eletrodos preparados à base de pasta de carbono oferecem versatilidade, baixa corrente de fundo, baixo ruído, baixo custo, modificação conveniente, facilidade de renovação da superfície, além da possibilidade de miniaturização. Devido a essas propriedades, os eletrodos a base de pasta de carbono apresentam um extensivo uso em eletroanálise [77-79].

A principal desvantagem dos eletrodos de pasta de carbono é a falta de estabilidade estrutural do *bulk* e da superfície, especialmente quando eles são explorados por um longo período de tempo ou na presença de solventes orgânicos na solução. Um outro aspecto a considerar é que, em geral, os eletrodos de pasta de carbono são caracterizados pela falta de reprodutibilidade. Na maioria dos casos, o grafite e aglutinante são misturados manualmente fornecendo muitas vezes um material não homogêneo, podendo ser difícil reproduzir as pastas [77].

1.3.1 – Eletrodos de pasta de carbono modificados com sílica gel.

O uso de sílicas modificadas para a construção de eletrodos quimicamente modificados somente foi possível devido ao desenvolvimento dos eletrodos de pasta de carbono. As sílicas contendo a espécie eletroativa adsorvida em sua superfície são incorporadas à pasta. Através da construção destes eletrodos é possível a caracterização destes sistemas pelo estudo do comportamento eletroquímico das espécies adsorvidas. Devido à capacidade de adsorção de um número bastante variado de espécies eletroativas pela sílica gel modificada, um grande número de eletrodos modificados pode ser obtido.

O desenvolvimento de eletrodos modificados a base de sílica gel é bastante recente. Este se iniciou lentamente em 1989/90 e desde então tem crescido exponencialmente, segundo levantamento realizado por Walcarius [80]. A variedade de materiais a base de sílica juntamente com a química de sua superfície implica um grande potencial para aplicação desses materiais em eletroquímica. A sílica apresenta propriedades bastante atrativas tais como capacidade de adsorção, química ácido-base e estabilidade térmica. Tais propriedades podem ser vantajosamente exploradas, por exemplo, no acúmulo de espécies eletroativas na sua superfície, antes da sua detecção eletroquímica.

Além disso, a superfície da sílica pode ser modificada com uma grande variedade de grupos funcionais, levando a um considerável enriquecimento das suas propriedades superficiais. A alta área superficial das sílicas sintéticas, quando combinadas à sua química de superfície, torna esse material bastante útil como suporte para vários catalisadores.

Sílicas quimicamente modificadas têm atraído considerável atenção devido à vantajosa combinação das propriedades intrínsecas da matriz inorgânica à reatividade dos modificadores. Para a construção de eletrodos, mais especificamente eletrodos de pasta de carbono, as sílicas quimicamente modificadas são modificadores atrativos, porque permitem introduzir na interface eletrodo-solução uma grande variedade de espécies tanto orgânicas como inorgânicas, as quais ficam ligadas à matriz de sílica, prevenindo dessa forma o seu desprendimento do eletrodo para solução, dando origem a eletrodos bem mais estáveis em relação aos eletrodos de pasta de carbono usuais.

1.3.2 – Técnicas eletroquímicas utilizadas para o estudo de eletrodos quimicamente modificados.

1.3.2.1 – Voltametria Cíclica.

Atualmente a voltametria cíclica (CV) é provavelmente uma das técnicas eletroanalíticas mais versáteis para o estudo de espécies eletroativas em solução ou imobilizadas sobre eletrodos, fornecendo informações tanto quantitativas quanto qualitativas sobre o sistema. Esta versatilidade combinada com a facilidade de medida tem resultado num extensivo uso da voltametria cíclica nos campos da eletroquímica, química inorgânica e bioquímica. O voltamograma resultante é análogo

a um espectro convencional, o qual fornece informações de uma determinada espécie como função de uma varredura de potencial. A técnica consiste em submeter um eletrodo, denominado eletrodo de trabalho, a um potencial de forma de onda triangular (sinal de excitação). O voltamograma cíclico é obtido através da medida de corrente neste eletrodo durante a varredura de potencial. A corrente pode ser considerada o sinal de resposta à aplicação deste potencial [81,82].

Geralmente em um experimento de voltametria cíclica, são utilizados três eletrodos: o eletrodo de trabalho, no qual a reação de interesse está localizada num potencial aplicado, medido relativamente a um eletrodo de referência (os mais utilizados são o eletrodo de calomelano saturado e o eletrodo de Ag/AgCl) no qual não há fluxo de corrente, sendo o circuito completo por um eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo, normalmente um fio de platina.

Em um voltamograma cíclico típico, os principais parâmetros de interesse medidos são os valores dos potenciais de pico anódico e catódico, E_{pa} e E_{pc} respectivamente, as correntes de pico anódico e catódico, I_{pa} e I_{pc} respectivamente e a diferença entre os potenciais de pico $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$. O potencial de pico médio pode ser obtido através da média entre os potenciais de pico [$E_m = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$]. Um voltamograma cíclico típico para espécies redox em solução, que apresentam comportamento controlado por difusão, está demonstrado na Figura 06 [81,82].

Observa-se que quando o potencial se torna positivo o suficiente para que ocorra a oxidação da espécie na superfície do eletrodo, E_{pa} (que depende da espécie), há um aumento da corrente anódica, I_{pa} (proporcional à concentração da espécie) até atingir um máximo. Como a concentração da espécie reduzida na interface eletrodo/solução nesta etapa torna-se muito pequena, observa-se um decréscimo significativo da corrente após ter sido atingido o máximo, pois o passo determinante vem a ser agora a difusão da espécie eletroativa ao eletrodo. Quando invertida a varredura de potencial, no sentido catódico (para potenciais mais negativos), a espécie

é então reduzida observando-se um aumento da corrente catódica, I_{pc} , a um determinado potencial, E_{pc} .

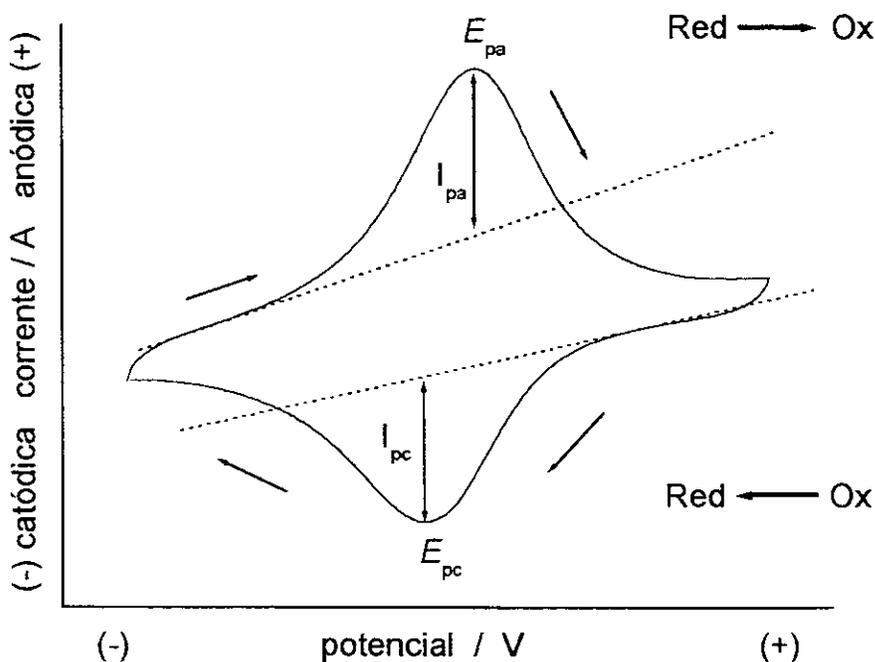


Figura 06 – Voltamograma cíclico típico de espécies redox em solução e os principais parâmetros obtidos a partir deste.

1.3.2.2 – Voltametria de Pulso Diferencial.

As técnicas de pulso foram desenvolvidas inicialmente para o eletrodo gotejante de mercúrio, sendo o objetivo sincronizar os pulsos de potencial com o crescimento da gota e reduzir a contribuição da corrente capacitiva na medida da corrente no fim da vida da gota. Depois de aplicar um pulso de potencial, a corrente capacitiva extingue-se mais rapidamente do que a

corrente faradaica; assim, a corrente é medida no fim do pulso. Este tipo de medida tem como vantagem o aumento da sensibilidade. Em eletrodos sólidos há uma vantagem adicional, pois se evita a adsorção de íons da solução deixando o eletrodo livre para as reações redox [49].

A voltametria de pulso diferencial (DPV) é um tipo de voltametria de pulso, na qual o potencial base é aumentado entre os pulsos e a corrente é medida antes da aplicação do pulso e no fim do mesmo, registrando-se a diferença entre as duas correntes. A onda potencial – tempo está mostrada na Figura 7a. Como a voltametria de pulso diferencial é uma técnica diferencial, a resposta é semelhante à primeira derivada de um voltamograma diferencial, isto é, um pico (Figura 7b). O potencial de pico, E_p , pode ser identificado como sendo aproximadamente o potencial médio, E_m , (ou $E_{1/2}$). Com o aumento da irreversibilidade, E_p afasta-se de E_m , ao mesmo tempo em que aumenta a largura do pico e a sua altura diminui. Em eletrodos sólidos, melhores respostas são obtidas com a voltametria de pulso diferencial do que a voltametria de pulso normal (NPV), especialmente quando compostos orgânicos estão envolvidos na reação [49].

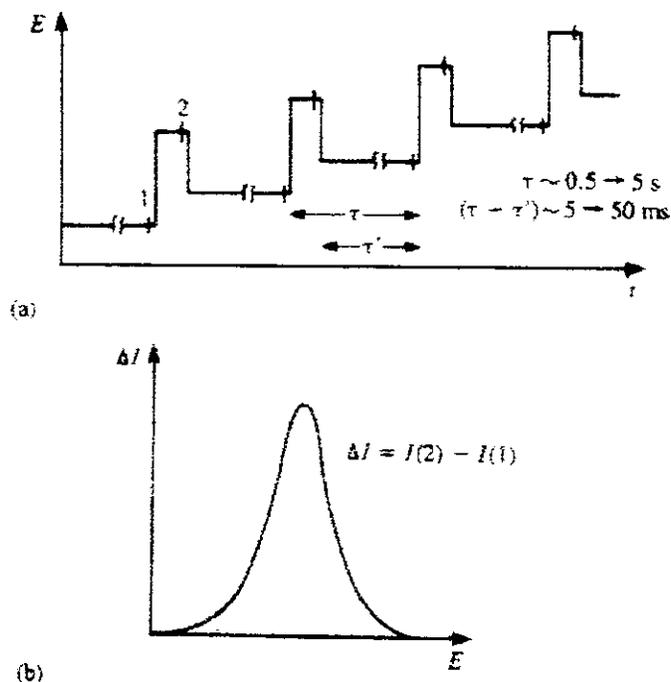


Figura 07 – Voltametria de pulso diferencial (a) Curva potencial – tempo. (b) Perfil da curva de corrente versus potencial.

1.3.2.3 – Cronoamperometria.

O estudo da variação da resposta da corrente com o tempo, sob controle potencioestático, chama-se de cronoamperometria [49].

Na cronoamperometria com o potencial constante, a corrente que flui através do eletrodo de trabalho é monitorada em função do tempo, num potencial fixo onde ocorre a reação redox do substrato de interesse. Em sistemas onde a espécie eletroativa encontra-se adsorvida sobre a superfície do eletrodo, como no caso dos eletrodos quimicamente modificados, quando aplicado um potencial fixo, ocorre a redução ou oxidação total do mediador, a corrente então estabiliza-se a um valor constante (ou próximo de zero). Quando adicionada à cela eletroquímica a espécie (substrato) a qual deseja-se determinar, observa-se uma variação de corrente devido ao processo catalítico. Se a corrente observada apresentar uma correlação linear com a concentração do substrato, tal eletrodo modificado pode ser utilizado como sensor amperométrico [49,83].

2 – Objetivos

O projeto tem como objetivo a imobilização do polieletrólito cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano (designado piridion) sobre a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, obtendo dessa maneira um composto com alta capacidade de troca iônica e boa estabilidade, que será utilizado na adsorção e pré-concentração de íons metálicos de soluções etanólicas.

O composto obtido pela imobilização do piridion sobre a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ possui alta concentração de íons cloretos, permitindo dessa maneira a imobilização, através de um processo de troca iônica, de uma grande quantidade de espécies de interesse. Portanto, espécies como a ftalocianina de cobre tetrasulfonada, o íon nitroprussiato e o íon hexacianoferrato serão imobilizados sobre a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ através do piridion. Os compostos obtidos serão utilizados na construção de eletrodos de pasta de carbono e aplicados nas determinações eletroquímicas de substâncias como ácido ascórbico e cisteína.

3 – Parte Experimental

3.1 – Preparação da matriz sílica-alumina (SiAl).

O óxido de alumínio foi imobilizado sobre a superfície da sílica gel pela imersão de 70 g de sílica gel (Aldrich, $S_{\text{BET}} = 500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, previamente ativada) em solução $0,14 \text{ mol dm}^{-3}$ de isopropóxido de alumínio em tolueno seco. A suspensão foi refluxada em atmosfera de nitrogênio por 24 h. A mistura foi filtrada em atmosfera de nitrogênio, lavada com etanol seco e aquecida sobre vácuo ($0,13 \text{ Pa}$ ou 10^{-3} Torr) para eliminação do solvente. Além disso, o sólido foi imerso em água bidestilada para promover a hidrólise das ligações Al-O-R que não reagiram. A suspensão foi filtrada e o sólido obtido foi finalmente seco em linha de vácuo ($0,13 \text{ Pa}$ ou 10^{-3} Torr) na temperatura de 398 K.

3.2 – Preparação do piridion (SiPy⁺Cl⁻).

A preparação do piridion foi realizada de acordo com o método [1]. A estrutura proposta deste polímero encontra-se na página 2.

3.3 – Preparação do composto sílica-alumina/piridion (SiAl-SiPy⁺Cl⁻).

Foram adicionados em 25 cm^3 de uma solução de SiPy⁺Cl⁻ (6% em água) 5 g de sílica-alumina, SiAl, previamente preparada, a mistura foi agitada por alguns segundos e então o

solvente foi retirado em linha de vácuo (0,13 Pa ou 10^{-3} Torr). A seguir o produto foi lavado com solução de HCl 10^{-3} mol dm^{-3} , seco em linha de vácuo (0,13 Pa ou 10^{-3} Torr) e então lavado com etanol seco e novamente seco em linha de vácuo (0,13 Pa ou 10^{-3} Torr), obtendo-se um sólido creme, o SiAl-SiPy⁺Cl⁻.

3.4 – Caracterização dos materiais.

3.4.1 – Análises químicas.

Para determinar a quantidade de óxido de alumínio incorporado sobre a superfície de sílica, primeiramente realizou-se a abertura da SiAl através da digestão a quente em água régia. O processo de digestão consiste na adição de água régia ao recipiente, contendo a amostra, seguido de aquecimento e evaporação do ácido até quase a secura. Esse processo foi repetido 20 vezes e na última etapa de evaporação do ácido adiciona-se água deionizada para a diluição do mesmo. Após a digestão, a suspensão foi filtrada em papel de filtro e adicionou-se ao sobrenadante 20 cm^3 de NH_4OH concentrado em banho de gelo, para a formação de $\text{Al}(\text{OH})_3$. O precipitado formado foi calcinado a 1197 K por 9 h e a quantidade de óxido de alumínio incorporado à superfície da sílica foi determinada.

A quantidade de cloreto ionizado, isto é, capacidade de troca iônica do SiAl-SiPy⁺Cl⁻ foi determinada através de uma titulação potenciométrica, onde o composto é deixado em contato com uma solução de HNO_3 0,1 mol dm^{-3} e uma alíquota do sobrenadante é titulado com solução de AgNO_3 0,01 mol dm^{-3} utilizando como eletrodo de referência o eletrodo de calomelano com ponte salina de KNO_3 saturado e o eletrodo indicador de cloreto.

3.4.2 – Área superficial.

A área superficial específica da matriz SiAl e do composto SiAl-SiPy⁺Cl⁻, foram determinadas pelo método B.E.T., utilizando-se da técnica multiponto e do equipamento Flowsorb II 2300 da Micromeritics. O gás utilizado foi uma mistura de N₂ e He.

3.4.3 – Espectroscopia na região do infravermelho.

Os espectros na região do infravermelho das amostras foram obtidas em pastilhas de KBr (2% em peso), com resolução de 4 cm⁻¹ e o equipamento utilizado foi um espectrofotômetro Bomem FT-IR série MB. Os espectros foram registrados após 40 acumulações.

3.4.4 – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear.

Os espectros de RMN de ¹³C, ²⁹Si e de ²⁷Al dos sólidos foram obtidos à temperatura ambiente em um espectrômetro Bruker AC 300P, sob as condições abaixo:

CP-MAS ¹³C: uma sequência de pulsos com tempo de contato de 5 ms com um intervalo entre os pulsos de 3 s, e um tempo de aquisição de 155 ms foram usados. O tetrametilsilano, TMS, foi usado como referência para calibrar a escala de deslocamento químico.

CP-MAS ²⁹Si: uma sequência de pulsos com tempo de contato de 2,5 ms com um intervalo entre os pulsos de 1 s, e um tempo de aquisição de 106 ms foram usados. Os deslocamentos químicos foram medidos com relação ao TMS.

MAS/HPDEC ^{27}Al : uma sequência de pulsos, com intervalo entre os pulsos de 0,5 s, e um tempo de aquisição de 12 ms foram utilizados. Os deslocamentos químicos das amostras foram calibrados contra uma solução externa de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 1 mol dm^{-3} em HNO_3 0,1 mol dm^{-3} .

3.4.5 – Microscopia eletrônica de varredura.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas pela dispersão das amostras sobre uma fita condutora de dupla face fixada sobre um suporte de grafite. As amostras foram recobertas com um filme condutor de grafite utilizando-se a técnica de deposição em um metalizador Balzers, modelo MED 020. O microscópio eletrônico utilizado foi um JEOL JSM T-3000 conectado a um detector de elétrons secundários da Noran, série II e a uma microssonda TRACOR da Northern para analisar a energia dispersiva de raio-X (EDS).

3.5 – Adsorção dos íons metálicos Fe^{+3} , Zn^{+2} e Cu^{+2} sobre a superfície do composto $\text{SiAl-SiPy}^+\text{Cl}^-$.

As isotermas de adsorção dos íons metálicos foram obtidas de soluções etanólicas a 298 K, através da técnica de batelada. Os sólidos pesando aproximadamente 0,1 g foram agitados, durante 3 h, em 50 cm^3 de solução etanólica do metal – FeCl_3 , ZnCl_2 e CuCl_2 – (a várias concentrações).

As quantidades de íons metálicos adsorvidos, N_f , foram determinadas através da diferença entre a quantidade do metal adicionado, N_a , e a quantidade do metal que permaneceu na solução após alcançar o equilíbrio de adsorção, N_s , aplicando a equação $N_f = (N_a - N_s) / m$, onde m é a

massa dos sólidos adsorvidos. A determinação foi feita por titulação complexométrica, usando EDTA 0,01 mol dm⁻³ como titulante, para os metais Zn e Cu, e para o caso do Fe foi utilizada a técnica de espectroscopia de absorção atômica.

Os sólidos obtidos após a adsorção dos íons metálicos foram analisados por espectroscopia de espalhamento Raman.

Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos colocando-se as amostras puras em tubos capilares. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro FTIR DA-08, da Bomen, equipado com acessório para espectroscopia Raman com excitação a 1,064 µm de um laser Nd YAG.

3.6 – Pré-concentração de íons metálicos de soluções etanólicas.

Uma coluna de acrílico, com 10 mm de comprimento e 5 mm de diâmetro interno, foi ocupada com aproximadamente 1 g do composto SiAl-SiPy⁺Cl⁻ e conectado a um esquema representado pela Figura 08.

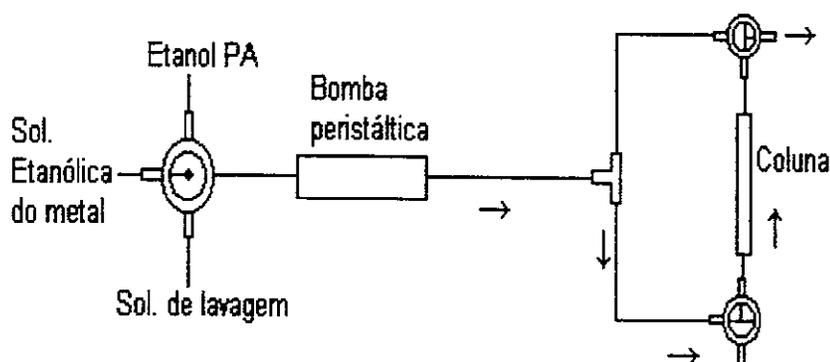


Figura 08 – Esquema de pré-concentração dos íons metálicos pelos compostos.

Através da bomba peristáltica percolou-se pela coluna etanol PA. Em seguida foi percolada soluções etanólicas contendo FeCl_3 , ZnCl_2 e CuCl_2 (concentrações em torno de $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) ao fluxo constante de aproximadamente $0,45 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ por um tempo determinado.

Após a pré-concentração o sentido do fluxo através da coluna foi invertido para efetuar a lavagem da coluna. A solução de lavagem consistiu de uma mistura etanol e água na proporção 4:1 (v/v) para o Cu^{+2} . Os demais íons metálicos, devido à alta tendência a hidrólise em fase aquosa, foram eluídos com uma mistura etanol e solução de ácido clorídrico na proporção 4:1 (v/v). No caso do Zn^{+2} e Fe^{+3} as concentrações das soluções de ácido clorídrico foram de $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ e $10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ respectivamente.

As quantidades de íons metálicos adsorvidos pelos compostos na coluna foram determinadas analisando as soluções obtidas no processo de lavagem por espectroscopia de absorção atômica e a pré-concentração foi realizada em triplicada. O aparelho utilizado foi um espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer Model 5100.

3.7 – Imobilização da ftalocinina de cobre(II) tetrasulfonada (CuPcTS⁴⁻) sobre a SiAl através do SiPy⁺Cl⁻.

Primeiramente efetuou-se a reação (em meio aquoso) da CuPcTS⁴⁻ com o SiPy⁺Cl⁻ em diferentes proporções (Tabela 01), onde o grupo sulfônico foi trocado com o cloreto da superfície do polieletrólito SiPy⁺Cl⁻. Aqueceu-se a suspensão em banho maria a 50 °C, adicionou-se 5 g de SiAl, aqueceu-se a suspensão formada até a secura (eliminação do solvente), lavou-se o sólido formado várias vezes com água desmineralizada e secou-se em linha de vácuo (0,13 Pa ou 10⁻³ Torr).

Tabela 01 - Quantidades de reagentes utilizados na preparação dos compostos e resultados das análises.

Materiais Sintentizados	CuPcTS⁴⁻ adicionada /mmol	SiPy⁺Cl⁻ adicionado /mmol	CuPcTS⁴⁻ imobilizada em SiAl/SiPy/CuPc^a /μmol g⁻¹	Área Superficial /m² g⁻¹
SiAl/SiPy/CuPc(1)	0,07	0,28	8	334
SiAl/SiPy/CuPc(2)	0,35	1,40	32	382
SiAl/SiPy/CuPc(3)	0,70	2,80	44	395

^a Foram utilizados aproximadamente 5g de SiAl em todas as preparações.

Foram obtidos sólidos de coloração azul e homogêneos, que serão denominados SiAl/SiPy/CuPc(1), SiAl/SiPy/CuPc(2) e SiAl/SiPy/CuPc(3).

A quantidade de CuPcTS⁴⁻ adsorvida foi determinada por espectroscopia de absorção atômica, utilizando um espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer Model 5100. A curva de calibração foi obtida utilizando-se soluções padrões na faixa de 0,5 ppm a 5 ppm de Cu⁺² em

solução de HNO_3 $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. A abertura das amostras de SiAl/SiPy/CuPc foi realizada através da digestão a quente em ácido nítrico concentrado. Após a digestão, as suspensões foram filtradas e os sobrenadantes (contendo Cu^{+2}) recolhidos em balões volumétricos e os volumes completados com solução de HNO_3 $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

A área superficial específica dos compostos SiAl/SiPy/CuPc foi determinada pelo método BET e os compostos foram caracterizados por espectroscopia eletrônica. Os espectros eletrônicos do complexo imobilizado sobre a matriz foram obtidos com as SiAl/SiPy/CuPc suspensas em tetracloreto de carbono, utilizando-se um espectrofotômetro HP – 8452A Diode Array e uma cela de quartzo de 1mm de caminho ótico. O composto SiAl-SiPy⁺Cl⁻ suspenso em tetracloreto de carbono foi utilizado como branco. Já no caso da CuPcTS⁴⁻ pura, o espectro eletrônico foi obtido dissolvendo-se esta em água desmineralizada e utilizou-se uma cela de quartzo com 1cm de caminho ótico e água desmineralizada como branco.

3.8 – Imobilização dos íons hexacianoferrato, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, e nitroprussiato, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, sobre a SiAl-SiPy⁺Cl⁻.

Em 0,5 g de SiAl-SiPy⁺Cl⁻ foram adicionados 10 cm^{-3} de solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. A suspensão obtida foi agitada, deixada em repouso por 1h, filtrada em funil de placa porosa, lavada repetidas vezes com água desmineralizada e seca em linha de vácuo ($0,13 \text{ Pa}$ ou 10^{-3} Torr). O mesmo procedimento foi realizado na imobilização do $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ sobre a SiAl-SiPy⁺Cl⁻.

Os materiais obtidos com a imobilização do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e do $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ serão designados respectivamente SiAl-SiPy/FeCN e SiAl-SiPy/FeCNNO.

As quantidades de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica, utilizando um espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer Model 5100. A curva de calibração foi obtida utilizando-se soluções padrões na faixa de 0,5 ppm a 5 ppm de Fe^{+3} em solução de HCl $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. A abertura das amostras de SiAl-SiPy/FeCN e SiAl-SiPy/FeCNNO foi realizada através da digestão a quente em ácido clorídrico concentrado. Após a digestão, a suspensão foi filtrada e o sobrenadante recolhido em balão volumétrico de 50 cm^3 e o volume completado com solução de HCl $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. O espectro na região do infravermelho foi obtido através de pastilhas de KBr (2% em massa). O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro Bomem FT-IR série MB.

3.9 – Preparação dos eletrodos de pasta de carbono.

A pasta de carbono foi preparada através da mistura dos materiais obtidos (SiAl/SiPy/CuPc, SiAl-SiPy⁺Cl⁻, SiAl-SiPy/FeCN ou SiAl-SiPy/FeCNNO) com grafite (*Fluka*) na proporção 1:1 (m/m) e uma gota de óleo mineral (Nujol). Esta foi colocada na extremidade do eletrodo de pasta de carbono (tubo de vidro com diâmetro interno de 0,5 cm, contendo no seu interior um disco de platina e um fio platina para contato elétrico de modo a formar uma cavidade de 0,2 cm na sua extremidade, conforme indicado na Figura 09).

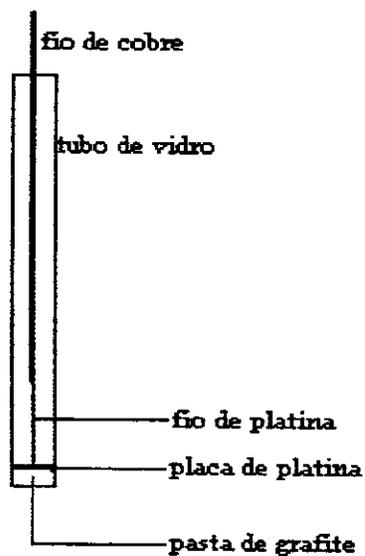


Figura 09 – Esquema do eletrodo de pasta de carbono

3.10 – Medidas Eletroquímicas.

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em uma cela de 10 cm³ utilizando-se um sistema de três eletrodos (Figura 10) contendo: eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência, contra eletrodo de platina e o eletrodo de pasta de carbono como eletrodo de trabalho.

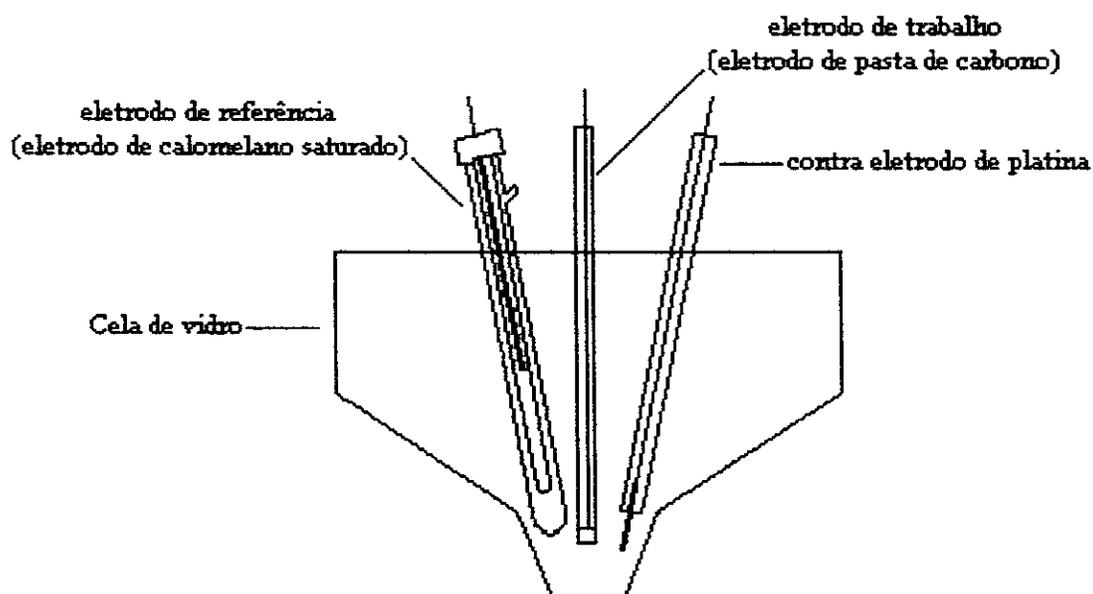


Figura 10 – Esquema da cela de três eletrodos.

As medidas de voltametria de pulso diferencial e voltametria cíclica foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 20.

Foram utilizados vários eletrólitos suportes em diferentes valores de pH. Os valores de pH foram ajustados com soluções de HCl ou KOH. Também foram utilizados como eletrólito suporte soluções tampões de biftalato (pH 5,0) e de tris(hidroximetil)metanamida, TRIS, (pH 7,0).

3.10.1 – Cronoamperometria.

Os experimentos de cronoamperometria foram realizados com a mesma aparelhagem do item 3.10.

3.10.1.1 – Determinação amperométrica de ácido ascórbico.

O melhor potencial a ser aplicado na cronoamperometria foi determinado adicionando a cela eletroquímica (contendo solução de KCl $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ tamponado em pH 5,0 com biftalato) uma determinada quantidade de ácido ascórbico e verificando se a variação de corrente anódica em diferentes potenciais aplicados.

Para obtenção da curva cronoamperométrica, foi preparada uma solução padrão de ácido ascórbico $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. Na cela eletroquímica (contendo 10 cm^{-3} de solução de KCl $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ tamponado em pH 5,0 com biftalato) foram adicionadas sucessivas alíquotas de $100 \mu\text{dm}^{-3}$ da solução padrão, aplicando-se um potencial fixo de $0,18 \text{ V}$ vs ECS para o eletrodo modificado com SiAl/SiPy/CuPc.

As amostras reais (tabletes de vitamina C 1g e 0,5g efervescente) de diferentes fornecedores (designadas aqui tabletes A, B e C) foram obtidas no comércio. Os tabletes efervescentes foram dissolvidos em água e o volume ajustado para 100 cm^{-3} .

Os cronoamperogramas foram obtidos pela adição sucessivas de alíquotas de $50 \mu\text{dm}^{-3}$ da solução dos tabletes na cela eletroquímica contendo 10 cm^{-3} da solução de KCl $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ tamponado em pH 5,0 com biftalato. O gráfico de corrente contra o tempo observado foi comparado com o obtido para a solução padrão de ácido ascórbico.

A quantidade de ácido ascórbico, em tabletes de vitamina C, também foi determinado utilizando o reagente 2,6-diclorofenolindofenol (dPIP), método padrão recomendado para a determinação de vitamina C [84,85].

3.10.1.2 – Determinação amperométrica de cisteína.

O melhor potencial a ser aplicado na cronoamperometria foi determinado adicionando a cela eletroquímica (contendo solução de KCl $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ tamponado em pH 7,0 com solução tampão TRIS) uma determinada quantidade de cisteína e verificando a variação de corrente anódica em diferentes potenciais aplicados.

Para obtenção da curva cronoamperométrica, foi preparada uma solução padrão de cisteína $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. Na cela eletroquímica (contendo 10 cm^{-3} de solução de KCl $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ tamponado com solução tampão TRIS a pH 7,0) foram adicionadas sucessivas alíquotas de $250 \mu\text{dm}^{-3}$ da solução padrão, aplicando-se um potencial fixo de 0,17 e 0,23V vs ECS para os eletrodos modificados com SiAl-SiPy/FeCN e com SiAl-SiPy/FeCNNO, respectivamente.

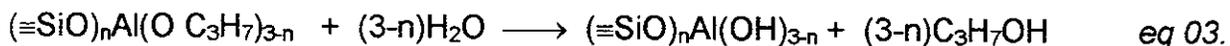
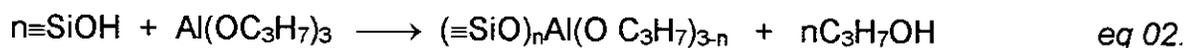
4 – Resultados e Discussão

4.1 – Síntese da sílica modificada com óxido de alumínio (SiAl).

A sílica gel é uma matriz porosa amorfa de composição $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Sua estrutura consiste em uma rede tridimensional de grupos SiO_4 tetraédricos interligados. Na sua superfície existem dois tipos de grupos: silanol (Si-OH) e siloxano (Si-O-Si). O comportamento químico da sílica gel é determinado pelos grupos silanóis, estes grupos permitem a adsorção física de várias substâncias e também reações químicas com moléculas orgânicas e inorgânicas [86,87].

A modificação da sílica gel com o óxido de alumínio ocorre através da reação dos grupos silanóis da sílica gel, previamente ativada a 373 K, com isopropóxido de alumínio em tolueno seco, sob atmosfera de nitrogênio.

A reação de modificação da superfície da sílica gel pode ser expressa pelas seguintes equações:

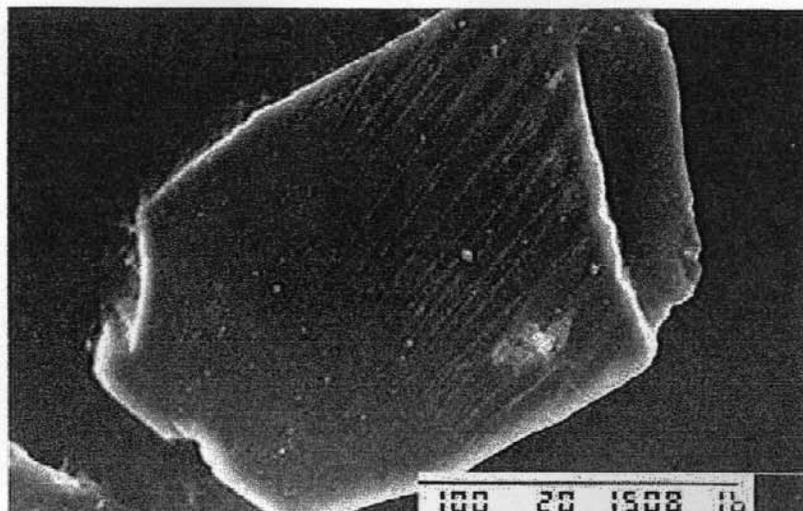


onde $\equiv\text{SiOH}$ representa os grupos silanóis da superfície da sílica gel.

A sílica gel modificada, $(\equiv\text{SiO})_n\text{Al}(\text{OH})_{3-n}$, será doravante representada como SiAl.

As análises químicas mostram que a SiAl incorporou 1,2% em massa de alumínio sobre a sílica, o que corresponde a 0,44 mmol g^{-1} e o valor da área superficial específica foi de 361 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

A Figura 11 mostra a imagem de microscopia eletrônica de varredura para a SiAl (Figura 11a) e a correspondente imagem do mapeamento de alumínio por energia dispersiva de raio-X, EDS (Figura 11b).



(a)



(b)

Figura 11 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da matriz SiAl (a) e a correspondente imagem de EDS para alumínio (b). A ampliação utilizada foi de 500 vezes.

A imagem do mapeamento de alumínio mostra que estes átomos, dentro da ampliação utilizada, estão bem dispersos sobre a superfície da matriz. A linha de emissão do Al, observada como pontos brancos, está a 1,475 keV [88].

4.2 – Preparação do composto sílica-alumina/piridion (SiAl-SiPy⁺Cl⁻).

O composto SiAl-SiPy⁺Cl⁻ apresentou o valor de 233 m² g⁻¹ como área superficial específica. O decréscimo de área superficial observado em relação a SiAl (361 m² g⁻¹) se deve provavelmente ao bloqueamento dos poros da SiAl pelo piridion após a modificação.

A capacidade de troca, isto é, a quantidade de cloretos ionizáveis do composto SiAl-SiPy⁺Cl⁻ foi de 1,04 mmol g⁻¹. O espectro na região do infravermelho do composto (Figura 12) mostra uma banda intensa e larga em 1092 cm⁻¹ e outras duas bandas em 795 cm⁻¹ e em 465 cm⁻¹ que são atribuídas respectivamente ao modo de estiramento assimétrico e simétrico do esqueleto Si-O-Si e ao modo de deformação SiOSi do grupo Si-O-Si [89]. O espectro ainda apresenta as bandas vibracionais características do anel piridínio em 1632 e 1489 cm⁻¹, cujos valores são similares aos apresentados na literatura [3,5,90].

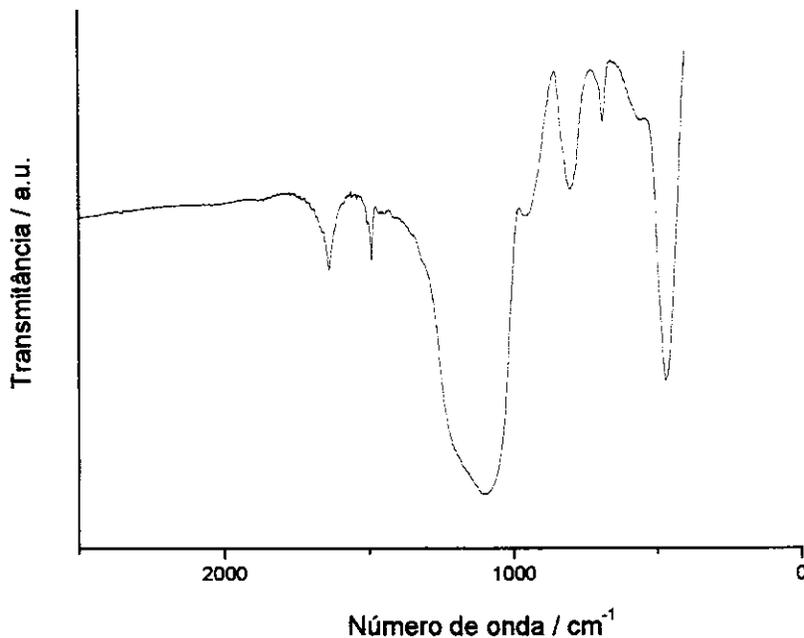


Figura 12 – Espectro na região do infravermelho do composto SiAl-SiPy⁺Cl⁻.

A Figura 13 mostra o espectro de RMN de ¹³C de estado sólido do composto SiAl-SiPy⁺Cl⁻. As seguintes atribuições dos picos de ¹³C foram feitas, com base em dados apresentados na literatura [81-94] para amostras semelhantes: 145 ppm (C_{β,γ}), 129 ppm (C_α), 63 ppm (C₃), 27 ppm (C₂) e 11 ppm (C₁) (a Figura inserida mostra a numeração dos átomos de carbono). Os picos observados em 48 e 20 ppm são devidos aos átomos de C do grupo 3-cloropropil que estão presentes no polieletrólito. Os picos marcados com asteriscos (*) são bandas laterais que devido às condições operacionais do aparelho não puderam ser eliminadas.

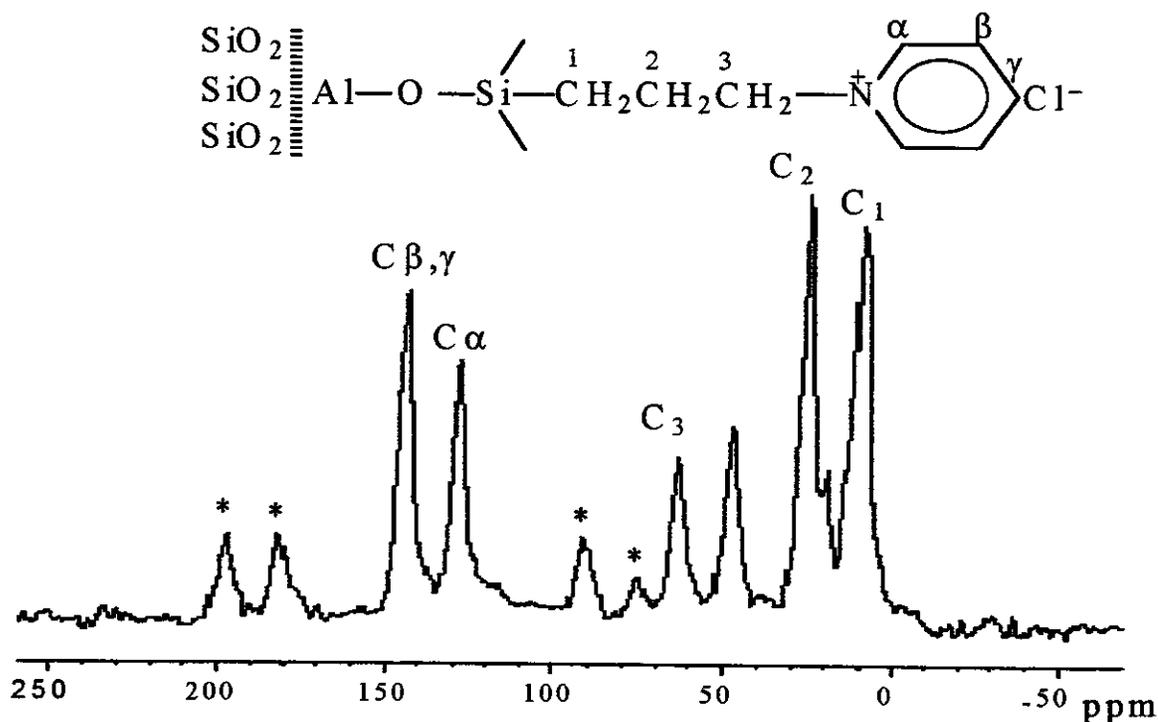


Figura 13 – Espectro de RMN de ^{13}C do composto $\text{SiAl-SiPy}^+\text{Cl}^-$.

O espectro de RMN de ^{29}Si de estado sólido do substrato, SiAl, obtido pela técnica de CPMAS, (Figura 14a) apresenta dois picos característicos em -101 e -110 ppm que podem ser atribuídos respectivamente aos grupos silanóis e siloxanos presentes na sílica gel. O espectro do compósito $\text{SiAl-SiPy}^+\text{Cl}^-$ (Figura 14b) apresenta picos que podem ser atribuídos a átomos de silício (em negrito) nos ambientes apresentados na tabela 02 [81-94].

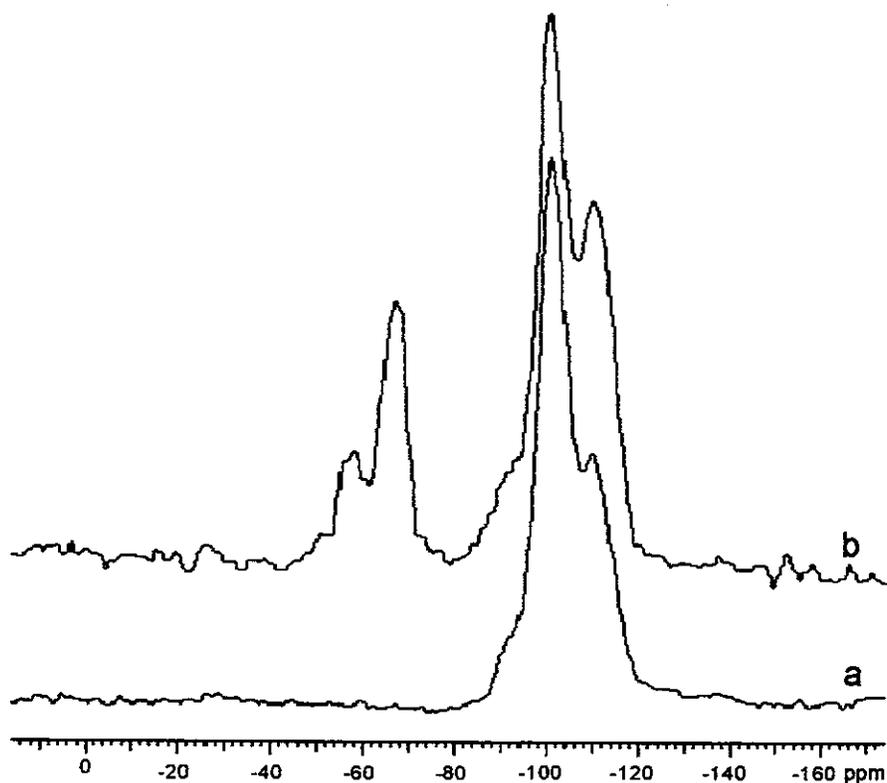


Figura 14 – Espectros de RMN de ^{29}Si : (a) SiAl e (b) SiAl-SiPy $^+\text{Cl}^-$.

Tabela 02 – Deslocamentos químicos observados nos espectros de RMN de Si^{29} do substrato (SiAl) e do composto SiAl-SiPy $^+\text{Cl}^-$.

Atribuições	δ / ppm	
	SiAl	SiAl-SiPy $^+\text{Cl}^-$
RSi(OH)(OSi \equiv) ₂	—	-58
RSi(OSi \equiv) ₃	—	-67
($\equiv\text{SiO}$) ₂ Si(OH) ₂	-92	-92
($\equiv\text{SiO}$) ₃ Si(OH)	-101	-101
($\equiv\text{SiO}$) ₄ Si	-110	-110

No espectro de RMN de ^{27}Al do substrato (Figura 15a) observamos um pico em 0 ppm o qual é atribuído ao alumínio em ambiente octaédrico. Também se observa um pico em 55 ppm que é atribuído ao alumínio em ambiente tetraédrico. No caso do composto $\text{SiAl-SiPy}^+\text{Cl}^-$ (Figura 15b), o espectro mostra dois picos em 2 e 51 ppm atribuídos ao alumínio em ambiente octaédrico e tetraédrico, respectivamente [95-97].

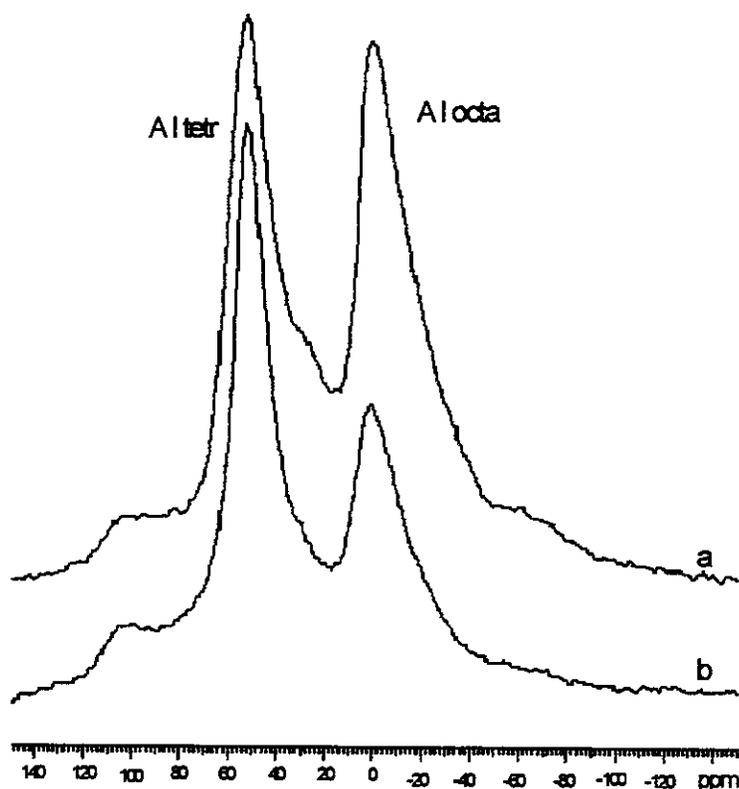


Figura 15 – Espectros de RMN de ^{27}Al : (a) SiAl e (b) SiAl-SiPy $^+\text{Cl}^-$

A adsorção do piridion também foi efetuada sobre a sílica gel e observou-se que sua aderência não foi tão efetiva como a observada sobre a SiAl. Esse fato se deve provavelmente a formação da ligação Al-O-Si que é uma ligação mais estável, indicando que o piridion se liga a matriz SiAl pelos átomos de alumínio.

4.3 – Adsorção de íons metálicos de soluções etanólicas pelo composto SiAl-SiPy⁺Cl⁻.

4.3.1 – Isotermas de adsorção.

De maneira a verificar a utilidade do material para a adsorção de íons metálicos em soluções etanólicas, as isotermas de adsorção de íons metálicos Fe⁺³, Zn⁺² e Cu⁺² foram estudadas. Estes íons podem ser encontrados no etanol usado como combustível e sua presença acima de uma certa concentração torna-se indesejável, uma vez que induzem à corrosão das partes metálicas do veículo em contato com o combustível [10-13].

Com a finalidade de se determinar a influência do tempo de adsorção, deixou-se o composto SiAl-SiPy⁺Cl⁻ sob agitação em soluções etanólicas de Fe⁺³, Zn⁺² e Cu⁺². Os resultados indicam que o equilíbrio era alcançado em 3 horas.

A Figura 16 mostra as isotermas de adsorção de FeCl₃, ZnCl₂ e CuCl₂ sobre a superfície do compósito SiAl-SiPy⁺Cl⁻.

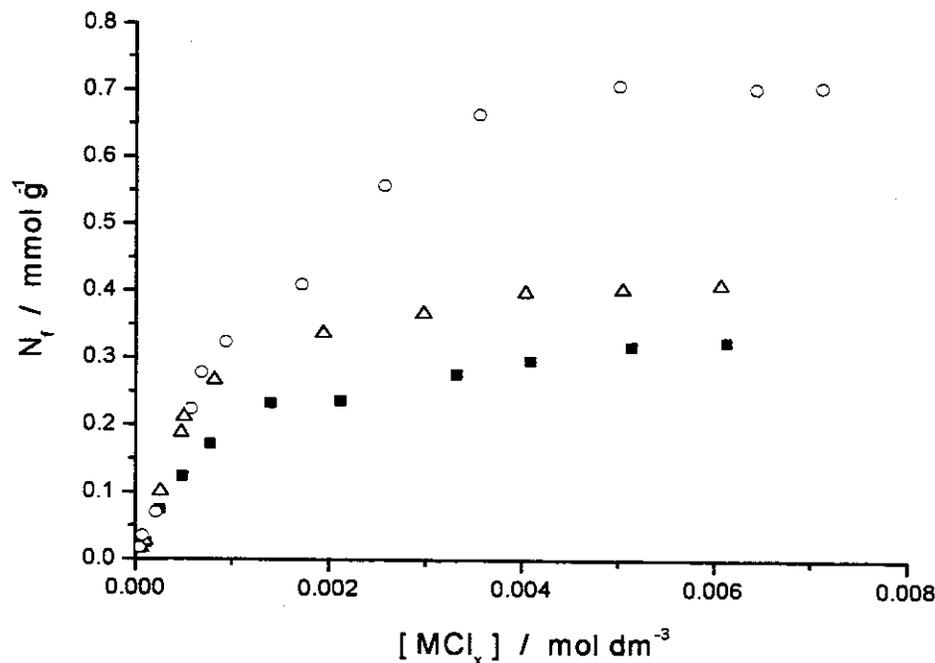
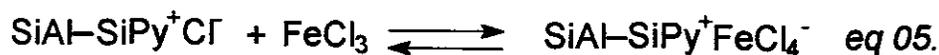


Figura 16 – Isoterma de adsorção de MCl_x sobre a superfície do composto $SiAl-SiPy^+Cl^-$ (O) $FeCl_3$, (Δ) $ZnCl_2$ e (\blacksquare) $CuCl_2$.

A quantidade de cloreto ionizado no composto $SiAl-SiPy^+Cl^-$ é $1,04 \text{ mmol g}^{-1}$. A proporção entre a quantidade de cloreto ionizado e a quantidade de metal adsorvido na condição de saturação, sugere que os cloretos metálicos são encontrados como espécies complexas aniônicas sobre a superfície da matriz. A reação de adsorção pode ser descrita pelas equações abaixo:



para $ZnCl_2$ e $CuCl_2$ e



para o $FeCl_3$.

A quantidade de espécies complexas adsorvidas deve depender da carga da espécie complexa e da afinidade da espécie $[MCl_{z+m}]^{m-}$ pela fase sólida. O efeito da magnitude da carga sobre a capacidade de adsorção é evidente. Na Tabela 03 pode ser observado que para o Fe^{+3} , o qual é adsorvido como complexo $FeCl_4^-$, o valor da capacidade de adsorção é bem maior do que para o Cu^{+2} e Zn^{+2} , os quais são adsorvidos como espécies MCl_4^{2-} . A afinidade das espécies complexas $[MCl_{z+m}]^{m-}$ pela fase sólida, baseada na reação de equilíbrio, pode ser expressa pelo coeficiente:

$$K = \frac{\chi_M}{\chi_{Cl}^m \cdot [MCl_z]}$$

onde os valores têm os seguintes significados: $\chi_M = (m \cdot n_M)/N_0$ e $\chi_{Cl} = n_{Cl}/N_0$, onde n_M e n_{Cl} são o número de moles do metal e de íon cloreto por grama de material, respectivamente, e $[MCl_z]$ é a concentração do metal na fase de solução em $mol \cdot L^{-1}$. Considerando que χ é a fração molar, então $m\chi_M + \chi_{Cl} = 1$. Os gráficos de $\log K$ vs χ_M são mostrados na Figura 17. Os valores médios dos coeficientes para cada metal, isto é, quando $\chi_M = 0,5$, não diferem significativamente, como pode ser observado na Tabela 03. As afinidades observadas dos complexos metálicos pela fase sólida indicam que este material é apropriado para processos de adsorção.

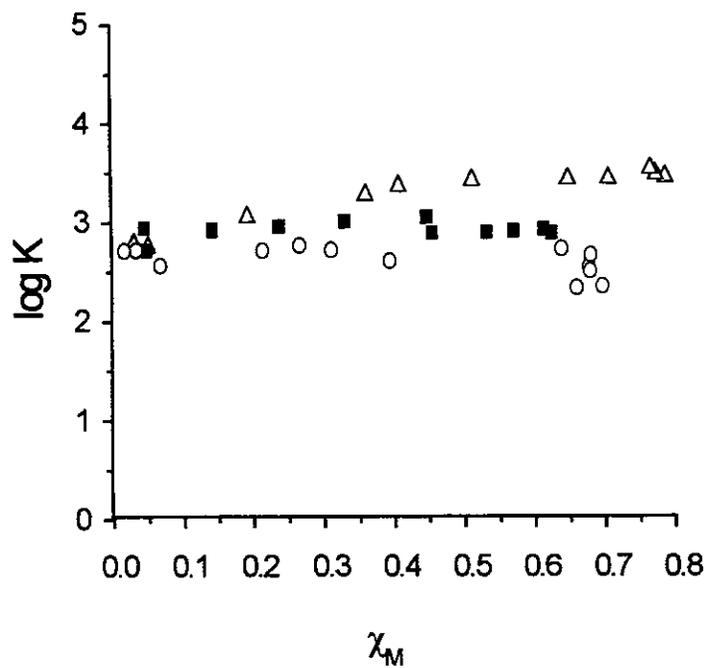


Figura 17 – Gráfico de log K vs χ_M : (O)FeCl₃, (Δ)ZnCl₂ e (■)CuCl₂.

Tabela 03 – Adsorção de MCl_x por SiAl-SiPy⁺Cl⁻ de uma solução etanólica e valores de log K obtidos na Figura 16.

Metal	$N_f^s / \text{mmol g}^{-1}$	log K
Fe	$0,74 \pm 0,01$	$2,6 \pm 0,04$
Zn	$0,43 \pm 0,01$	$3,4 \pm 0,02$
Cu	$0,34 \pm 0,01$	$3,0 \pm 0,04$

Como pode ser observado na Tabela 03, o complexo de zinco apresentou maior afinidade pela fase sólida, esse resultado é concordante com o apresentado na literatura para a adsorção, em meio etanólico, de espécies $[MCl_{z+m}]^{m-}$ pela celulose alumínio modificada com compostos nitrogenados [98].

A Figura 18 mostra os espectros de espalhamento Raman do composto SiAl-SiPy⁺Cl⁻ (Figura 18a) e de SiAl-SiPy⁺Cl⁻ com os íons Zn⁺² (Figura 18b) e Fe⁺³ (Figura 18c) adsorvidos sobre sua superfície. Todos espectros Raman apresentam as bandas em 1028 cm⁻¹ (forte) e em 648 cm⁻¹ (média), as quais são atribuídas respectivamente, ao modo de respiração do anel piridínico e a deformação no plano do mesmo anel [99]. Pode-se observar também uma banda em aproximadamente 490 cm⁻¹ que é atribuída à estrutura do silsesquixano [100]. Os espectros de espalhamento Raman para as espécies adsorvidas de Zn⁺² e Fe⁺³ mostram um pico em 274cm⁻¹ e em 331cm⁻¹, respectivamente (marcados com asterisco). Estas bandas são atribuídas ao modo de estiramento M-Cl de espécies A₁ de complexos ZnCl₄²⁻ e FeCl₄⁻ de simetria T_d [101,102].

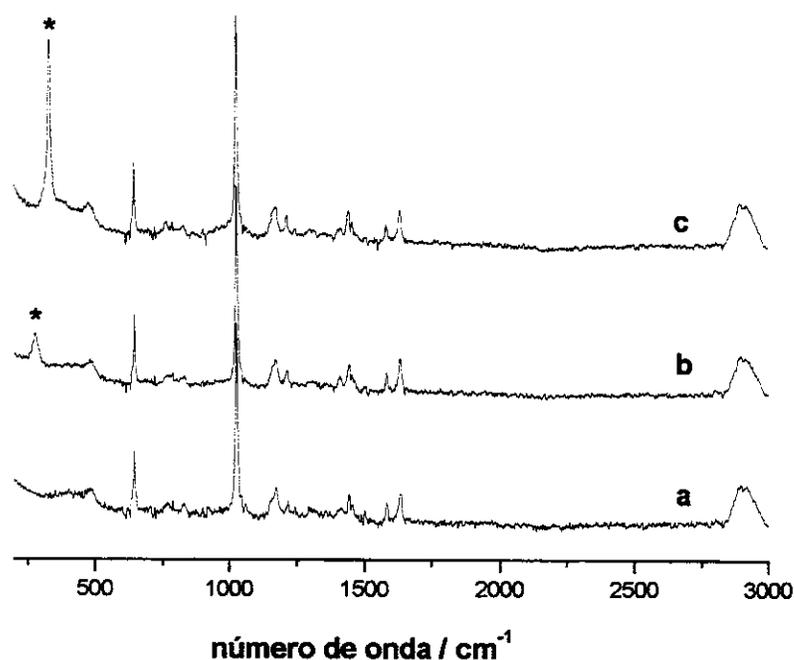


Figura 18 - Espectros Raman de: (a) $\text{SiAl-SiPy}^+\text{Cl}^-$, (b) $(\text{SiAl-SiPy}^+)_2\text{ZnCl}_4^{2-}$ e (c) $\text{SiAl-SiPy}^+\text{FeCl}_4^-$.

4.3.2 – Pré-concentração de íons metálicos de soluções etanólicas no compósito $\text{SiAl-SiPy}^+\text{Cl}^-$.

Os experimentos de pré-concentração e recuperação dos íons metálicos foram realizados em condições dinâmicas. Os resultados encontram-se na Tabela 04 e mostraram que o compósito $\text{SiAl-SiPy}^+\text{Cl}^-$, é 100% eficiente na adsorção e recuperação dos íons Fe^{+3} , Zn^{+2} e Cu^{+2} de soluções etanólicas.

Tabela 04 – Valores da pré-concentração dos íons metálicos de soluções etanólicas pelo composto SiAl-SiPy⁺Cl⁻

Ion	Concentração/ mol	Fluxo / cm ⁻³	Quantidade	Quantidade
Metálico	dm ⁻³	min ⁻¹	Adsorvida/μmol	Recuperada/μmol
Fe ⁺³	0,95x10 ⁻⁴	0,49	0,93 ± 0,01	0,93 ± 0,02
Zn ⁺²	1,07x10 ⁻⁴	0,44	0,94 ± 0,01	0,94 ± 0,02
Cu ⁺²	1,18x10 ⁻⁴	0,46	1,63 ± 0,02	1,63 ± 0,02

O processo de pré-concentração e eluição foi repetida 3 vezes com cada íon metálico e os resultados indicam o material SiAl-SiPy⁺Cl⁻ pode ser utilizado com eficiência da pré-concentração de íons metálicos de soluções etanólicas.

O processo de eluição dos íons metálicos da superfície dos compostos é muito simples, uma vez que as espécies complexas aniônicas são facilmente removidas da superfície dos compostos na forma de aquo complexos devido à competição com moléculas de água (eq 06.).



Para evitar uma extensiva hidrólise das espécies $\text{M}(\text{OH}_2)_{\text{x}}^{\text{z+}}$ resultando em hidróxidos metálicos insolúveis (os quais podem precipitar na superfície do SiAl-SiPy⁺Cl⁻) uma solução ácida foi utilizada como eluente, como descrito na parte experimental.

4.4 – Imobilização da CuPcTS⁴⁻ sobre a SiAl através do polieletrólito SiPy⁺Cl⁻.

A CuPcTS⁴⁻ ligou-se ao polieletrólito SiPy⁺Cl⁻ através de um processo de troca iônica, onde o íon cloreto do SiPy⁺Cl⁻ foi trocado pelo íon sulfônico da CuPcTS⁴⁻ formando um composto gelatinoso (de coloração azul escura) (Figura 19) que aderiu fortemente a SiAl, obtendo-se um sólido homogêneo de coloração azul (designado como SiAl/SiPy/CuPc). O composto gelatinoso também foi adsorvido sobre a sílica gel obtendo-se outro sólido homogêneo de coloração azul (designado como Si/SiPy/CuPc).

A forte aderência entre o precipitado gelatinoso e a SiAl se deve a formação da ligação Al-O-Si [103]. Essa forte aderência foi verificada deixando uma pequena quantidade de SiAl/SiPy/CuPc em solução de ácido clorídrico 0,1 mol dm⁻³ por 2 semanas. Verificou-se que não ocorreu lixiviamento da CuPcTS⁴⁻ da superfície da SiAl, comprovando a forte aderência da CuPcTS⁴⁻ na superfície da SiAl. Já no caso do Si/SiPy/CuPc observa-se que ocorre lixiviamento da CuPcTS⁴⁻ comprovando que a forte aderência do precipitado gelatinoso sobre a SiAl se deve a presença dos átomos de alumínio.

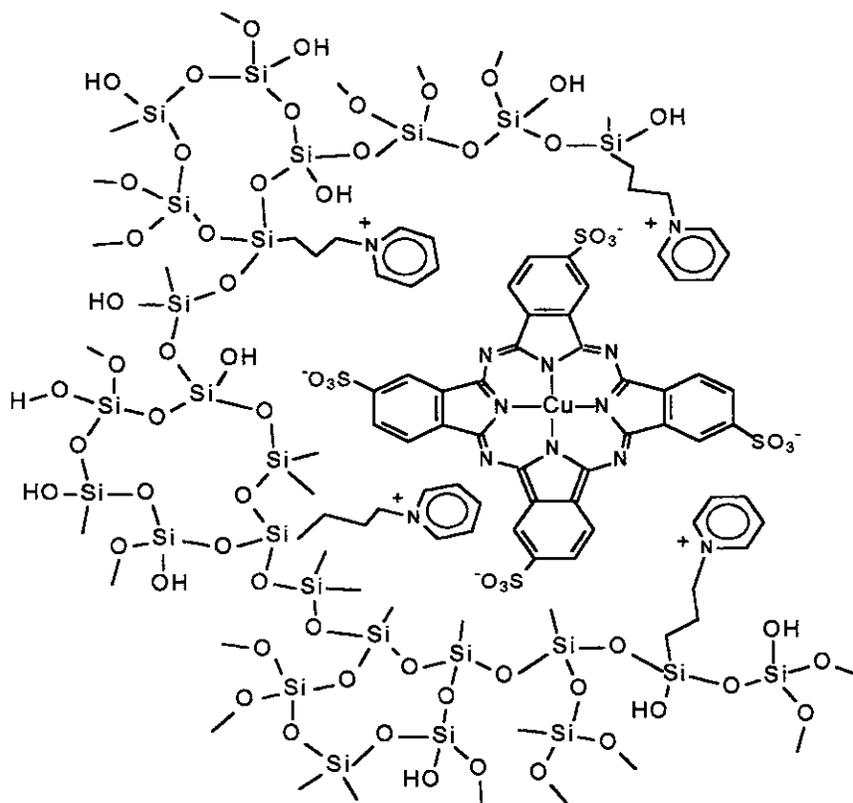


Figura 19 – Esquema da CuPcTS⁴ ligada ao piridion.

A quantidade de CuPcTS⁴ foi determinada por espectroscopia de absorção atômica e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 01.

Os espectros eletrônicos da CuPcTS⁴ em solução aquosa e dos compostos SiAl/SiPy/CuPc suspensos em tetracloreto de carbono, CCl₄, são comparados na Figura 20.

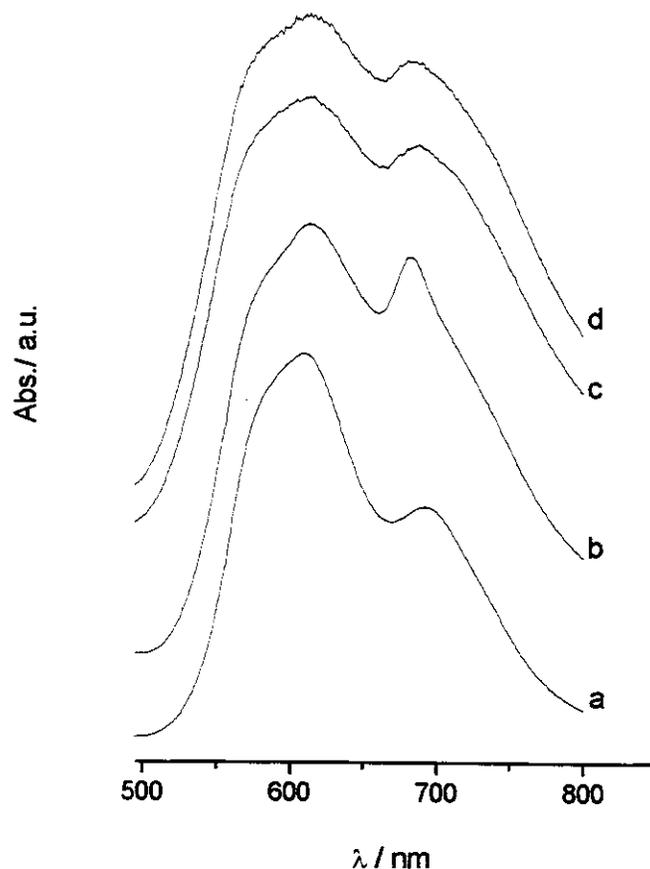


Figura 20 – Espectro eletrônico da: (a) CuPcTS^4 em solução aquosa ($1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$), (b) $\text{SiAl/SiPy/CuPc}(1)$, (c) $\text{SiAl/SiPy/CuPc}(2)$ e (d) $\text{SiAl/SiPy/CuPc}(3)$ imersos em CCl_4 .

O espectro obtido para o sólido em suspensão se deve ao fato de que o espalhamento da radiação não é observado, pois o índice de refração da sílica gel, $\eta_D = 1,45845$, é aproximadamente o mesmo observado para o CCl_4 , $\eta_D = 1,4595$ [104]. Podemos observar que não existe modificação significativa nos espectros dos sólidos quando se aumenta a quantidade de CuPcTS^4 na matriz, (b)8, (c)32 e (c)44 $\mu\text{mol g}^{-1}$, portanto pode-se concluir que não existe a

formação de agregados do complexo sobre a matriz. Esse fato é esclarecido quando são calculadas as densidades superficiais, δ (calculado por $\delta=N/S_{\text{BET}}$, onde N é o número de moles do complexo imobilizado sobre a matriz e S_{BET} é área superficial dos compostos, Tabela 01). Os valores encontrados para a densidade superficial são respectivamente $2,4 \times 10^{-12}$, $8,4 \times 10^{-12}$ e 11×10^{-12} mol cm^{-2} , mostrando que os complexos imobilizados estão altamente dispersos sobre a superfície da matriz. Portanto, a interação intermolecular que pode ocorrer com o complexo na fase condensada é consideravelmente minimizada [15,17].

4.4.1 – Estudos de voltametria cíclica e pulso diferencial.

A Figura 21 mostra os voltamogramas obtidos, através da voltametria de pulso diferencial, utilizando os eletrodos de pasta de carbono modificados com SiAl-SiPy⁺Cl⁻ (Figura 21a) e SiAl/SiPy/CuPc(1) (Figura 21b). O eletrólito suporte utilizado foi uma solução 0,5 mol dm^{-3} de KCl a pH 7 e a velocidade de varredura utilizada foi de 5 mV s^{-1} . O eletrodo modificado com SiAl-SiPy⁺Cl⁻ não apresenta picos de corrente tanto na varredura anódica como na varredura catódica, no entanto, o eletrodo modificado com SiAl/SiPy/CuPc(1) (Figura 21b) apresenta um par redox com o potencial médio, E_m ($E_m=(E_{\text{pa}}+E_{\text{pc}})/2$, onde E_{pa} e E_{pc} são potencial de pico anódico e potencial de pico catódico, respectivamente) igual a 0,082 V vs ECS que pode ser atribuído ao par redox Cu(I)/Cu(II) [105-107]. Um pequeno pico é observado, na varredura catódica, em aproximadamente -0,4 V vs ECS para ambos eletrodos modificados, o qual se deve provavelmente a redução do oxigênio sobre a pasta de carbono [108]. O aumento da concentração da CuPcTS⁴⁻ muda levemente o E_m para potenciais mais positivos: SiAl/SiPy/CuPc(2) = 0,094 V vs ECS e SiAl/SiPy/CuPc(3) = 0,098V vs ECS. Os eletrodos (com a

concentração do complexo variando de 8 a 44 $\mu\text{mol g}^{-1}$) apresentam praticamente as mesmas características, indicando que estes são preparados de maneira reprodutível.

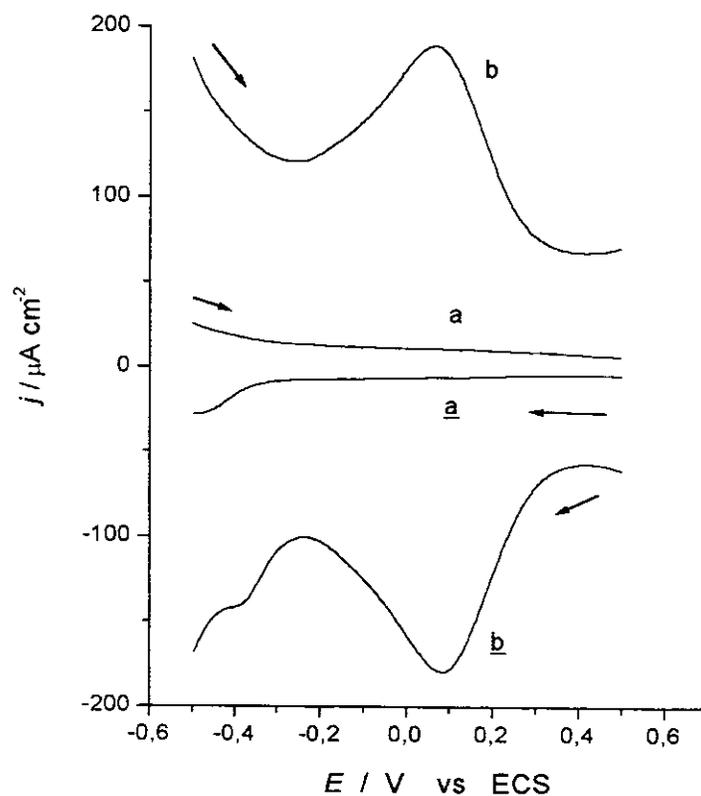


Figura 21 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com os eletrodos modificados com $\text{SiAl-SiPy}^+\text{Cl}^-$ (a-varredura anódica, a-varredura catódica) e $\text{SiAl/SiPy/CuPc}(1)$ (b-varredura anódica, b-varredura catódica). As setas indicam a direção da varredura de potencial.

4.4.2. – Eletrooxidação do ácido ascórbico.

A determinação de ácido ascórbico em soluções biológicas é de grande importância na tecnologia de gêneros alimentícios e no tratamento de certas doenças, atraindo assim um considerável interesse no desenvolvimento de técnicas analíticas mais sensíveis. Atualmente muitas técnicas de determinação de ácido ascórbico, como cromatografia líquida de alta eficiência e FIA, tem utilizado como detector sensores eletroquímicos [109].

Com o intuito de obter um sensor eletroquímico para ácido ascórbico, o eletrodo de pasta de carbono contendo CuPcTS^4 , imobilizada sobre a SiAl através do SiPy^+Cl^- , foi utilizado na eletrooxidação do ácido ascórbico.

As Figuras 22a e 22b mostram os voltamogramas cíclicos obtidos com os eletrodos modificados com SiAl-SiPy⁺Cl⁻ e SiAl/SiPy/CuPc(1), respectivamente, em solução 0,5 mol dm⁻³ de KCl com 2,3x10⁻³ mol dm⁻³ de ácido ascórbico em pH 3,5 utilizando a velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹.

Um pico anódico é observado em aproximadamente 0,18 V vs ECS para o eletrodo modificado com SiAl/SiPy/CuPc(1), como pode ser observado na Figura 21b, enquanto nenhum pico anódico definido é observado com o eletrodo modificado com SiAl-SiPy⁺Cl⁻ (Figura 22a). Resultados similares foram obtidos utilizando os eletrodos modificados com SiAl/SiPy/CuPc(2) e SiAl/SiPy/CuPc(3). A eletrooxidação do ácido ascórbico na superfície dos eletrodos de grafite e platina não modificados, ocorre em potenciais mais altos que 0,4 V vs ECS [106,110], caracterizando assim a catálise da eletrooxidação do ácido ascórbico na superfície do eletrodo de pasta de carbono modificado com SiAl/SiPy/CuPc. Em relação à magnitude de densidade de corrente anódica observou-se o maior valor (para a mesma concentração de ácido ascórbico) utilizando o eletrodo modificado com SiAl/SiPy/CuPc(1), portanto, os estudos subseqüentes foi utilizado somente o eletrodo de pasta de carbono modificado com SiAl/SiPy/CuPc(1).

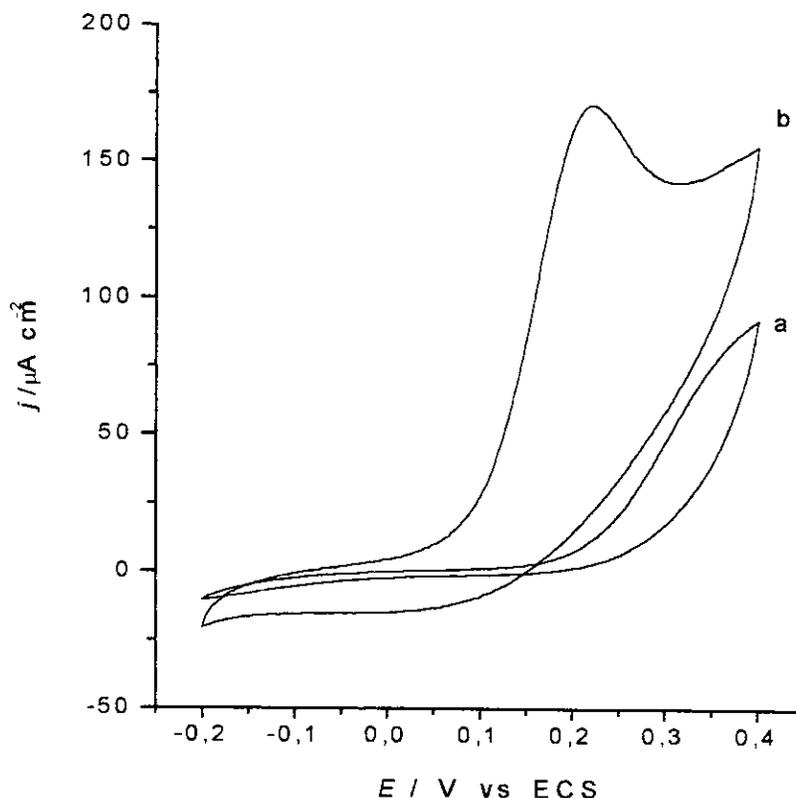
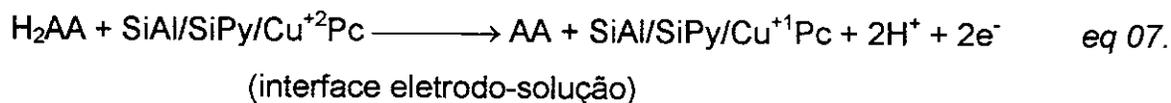
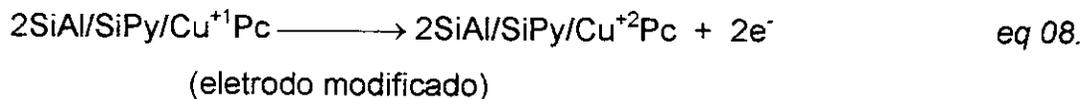


Figura 22 – Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando eletrodos modificados com SiAl-SiPy⁺Cl⁻ (a) e SiAl/SiPy/CuPc(1) (b) em solução 0,5 mol dm⁻³ de KCl na presença de 2,3x10⁻³ mol dm⁻³ de ácido ascórbico, pH 3,5 com velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹.

A reação de oxidação do ácido ascórbico, na superfície do eletrodo modificado, ocorre segundo um processo eletroquímico descrito por duas reações. Na interface eletrodo-solução o complexo de Cu⁺² imobilizado promove a eletrooxidação do ácido ascórbico, H₂AA, resultando no ácido dehidroascórbico, AA, (eq 07.) e sobre a superfície do eletrodo modificado ocorre a reoxidação eletroquímica do complexo de Cu⁺¹ (eq 08.):





A influência do pH da solução na eletrooxidação do ácido ascórbico foi investigada e mostrada na Figura 23. O potencial de pico anódico, E_{pa} , permaneceu praticamente constante entre os pH 5 e 8. Abaixo de pH 5 o potencial muda para valores mais positivos porque a espécie presente em maior quantidade nesses valores de pH é a espécie não dissociada (pKa do ácido ascórbico é 4,1 [110,111]) aumentando o potencial anódico.

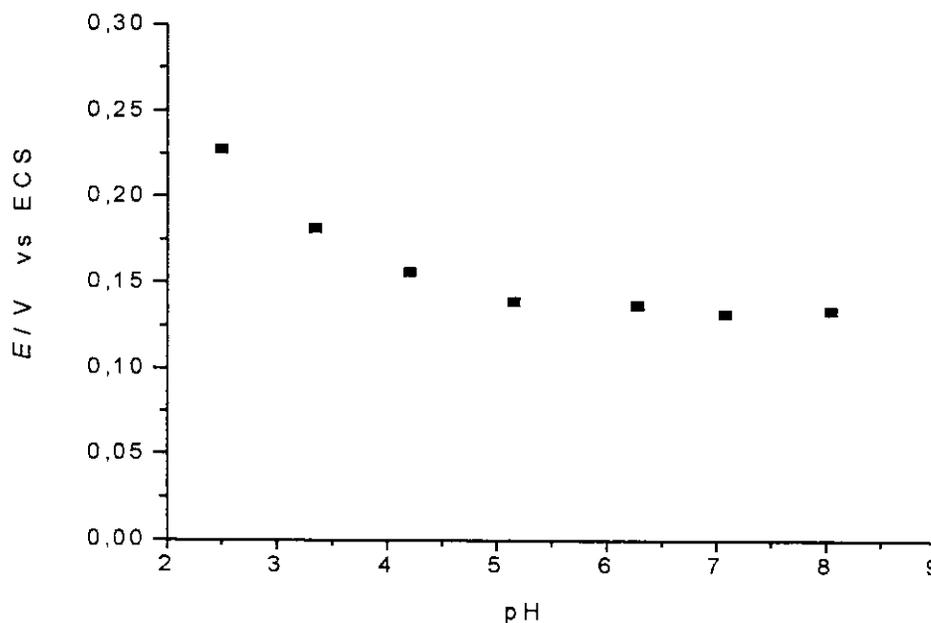


Figura 23 – Influência do pH da solução no potencial de eletrooxidação do ácido ascórbico, utilizando o eletrodo modificado com SiAl/SiPy/CuPc em solução $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de KCl e $1,67 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de ácido ascórbico.

A Figura 24 mostra que mesmo após 150 varreduras de potencial não ocorre diminuição significativa na densidade de corrente, mostrando que a CuPcTS^{4-} encontra-se fortemente aderida a superfície da SiAl. Uma explicação razoável para essa forte aderência é que, primeiramente, a

CuPcTS⁴⁻ fica oclusa na estrutura flexível do piridion (esquema da Figura 19), e na presença da SiAl os grupos silanóis livres ($\equiv\text{SiOH}$) do piridion interagem com os grupos AlOH, formando a ligação estável Si-O-Al [103]. Entretanto, se utilizarmos o SiAl-SiPy⁺Cl⁻ para a adsorção da CuPcTS⁴⁻, a adsorção não é tão eficiente e o complexo lixivia da matriz. Provavelmente, como o piridion se liga fortemente a SiAl a sua estrutura se torna menos flexível, dificultando a oclusão do complexo pelo piridion.

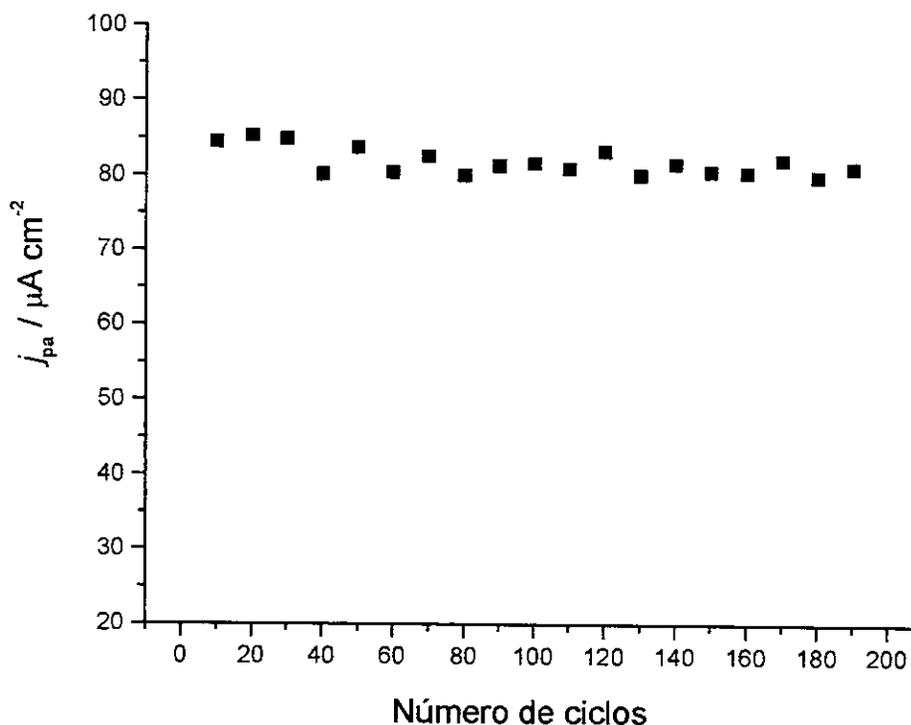


Figura 24 – Variação da densidade de corrente anódica na eletrooxidação do ácido ascórbico após sucessivas varreduras de potencial utilizando o eletrodo modificado com SiAl/SiPy/CuPc.

Usualmente o ácido úrico (UA) é um importante interferente na determinação eletroquímica do ácido ascórbico (H₂AA), portanto, torna-se necessário verificar o comportamento da eletrooxidação do ácido ascórbico pelo eletrodo modificado com SiAl/SiPy/CuPc na presença de ácido úrico. O voltamograma obtido com o eletrodo modificado na presença de ácido úrico mostra

um pico anódico em 0,45 V vs ECS devido a eletrooxidação do ácido úrico (este potencial está perto do observado na literatura para a eletrooxidação do ácido úrico sobre eletrodo de pasta de carbono não modificado [112]). Quando, ambos ácidos (ascórbico e úrico) estão presentes na cela eletroquímica com a mesma concentração (1×10^{-3} mol dm^{-3} em pH 3,5), dois distintos picos anódicos são observados, um em 0,18 V (oxidação do ácido ascórbico) e outro em 0,45 V vs ECS. Desta maneira, uma separação de picos anódicos de 0,27 V é grande o bastante para permitir para determinação amperométrica do ácido ascórbico sem a interferência do ácido úrico. Estes resultados estão apresentados na Figura 25.

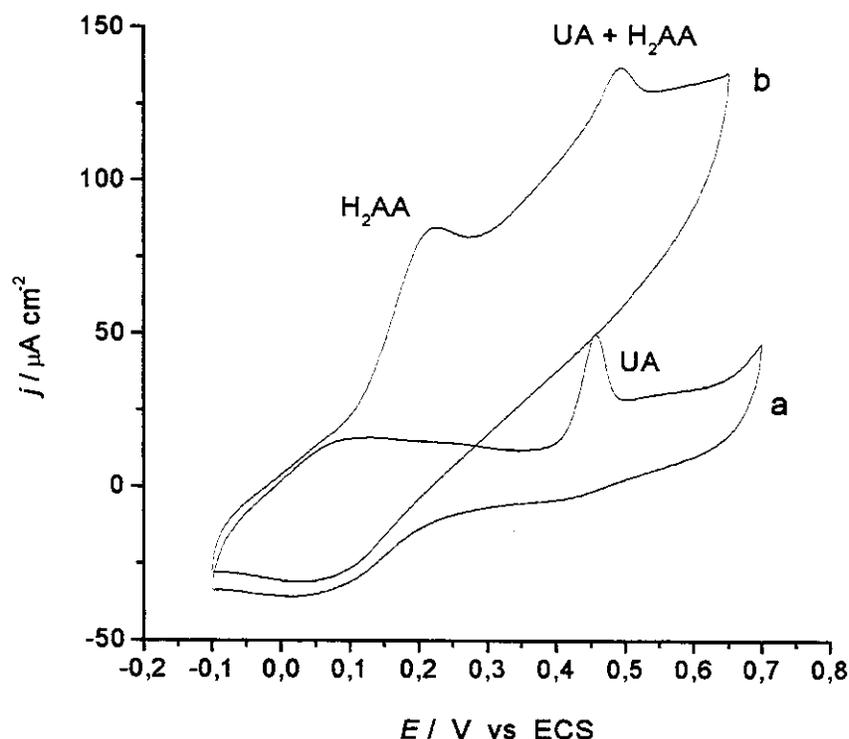


Figura 25 – Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando o eletrodo modificado com SiAl/SiPy/CuPc em solução $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de KCl, na presença de $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de ácido úrico (UA) em pH 3,5. Na presença de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido ascórbico (H_2AA) (b) e ausência de ácido ascórbico (a).

4.4.3 – Cronoamperometria.

A técnica de cronoamperometria foi empregada para verificar a potencialidade do eletrodo modificado com SiAl/SiPy/CuPc como sensor de ácido ascórbico. O potencial a ser aplicado no eletrodo foi determinado medindo-se a variação de densidade de corrente anódica em diferentes valores de potencial anódico, E_{pa} , na presença de $3,8 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3} de ácido ascórbico em uma solução $0,5$ mol dm^{-3} de KCl tamponada em pH 5 com tampão biftalato (Figura 26). Observa-se que o melhor potencial a ser aplicado na cronoamperometria é $0,18$ V, pois é nesse potencial que observamos a maior variação de densidade de corrente anódica com menor potencial aplicado.

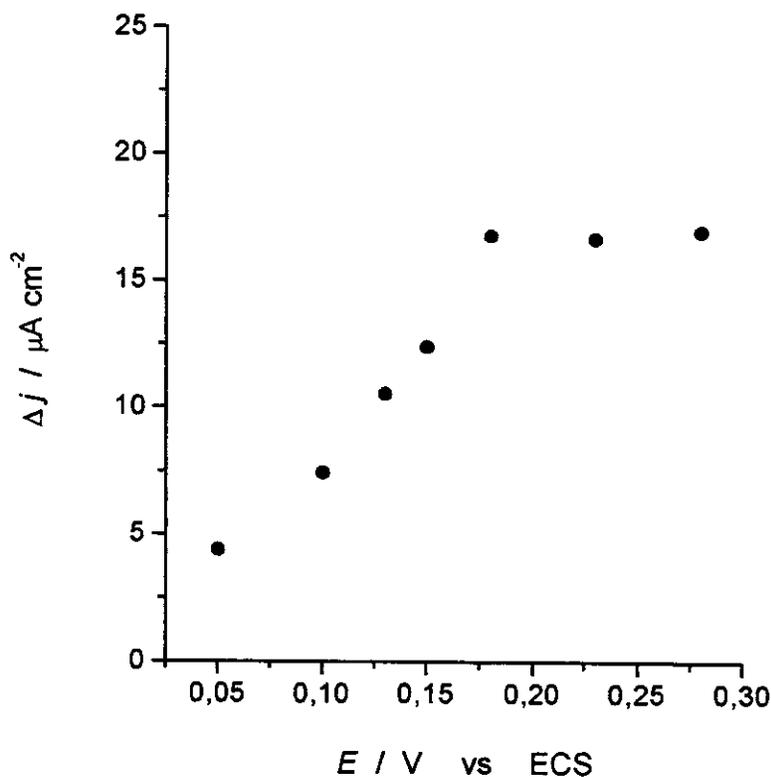


Figura 26 – Variação da densidade de corrente anódica vs potencial aplicado (E/V vs ECS) para o eletrodo modificado com SiAl/SiPy/CuPc na presença de $3,8 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3} de ácido ascórbico em solução $0,5$ mol dm^{-3} de KCl tamponada em pH 5 com tampão biftalato.

Na Figura 27, encontramos o cronoamperograma obtido pela adição de ácido ascórbico em uma cela eletroquímica num potencial fixo de 0,18 V vs ECS.

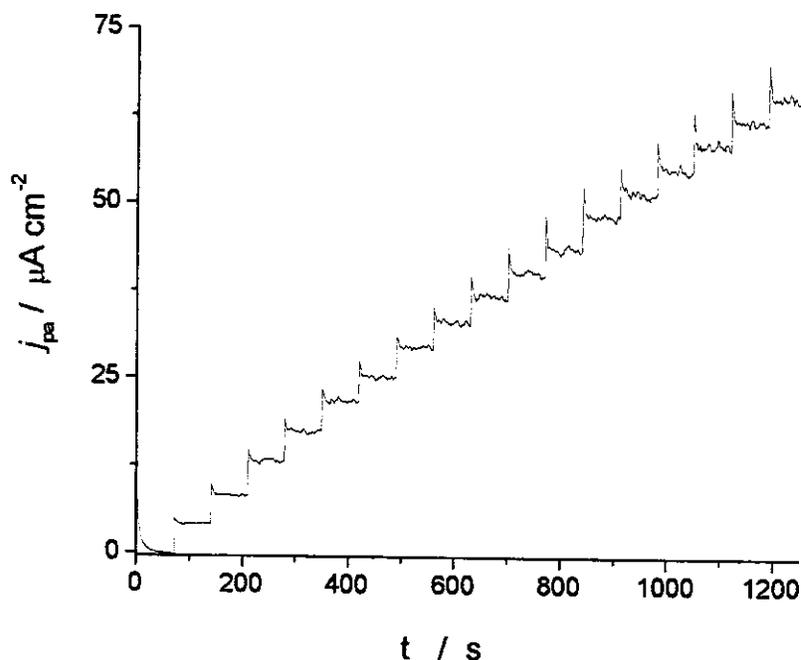


Figura 27 – Cronoamperograma obtido pelo eletrodo modificado com SiAl/SiPy/CuPc após sucessivas adições de ácido ascórbico em solução 0,5 mol dm^{-3} de KCl tamponada em pH 5 com tampão biftalato. Potencial aplicado 0,18 V vs ECS.

Através dos valores de variação da densidade de corrente anódica obtidos no cronoamperograma, em várias concentrações de ácido ascórbico, obteve-se uma curva relacionando a variação de densidade de corrente anódica com a concentração de ácido ascórbico (Figura 28). A curva experimental foi ajustada utilizando-se uma equação linear $\Delta j_{pa} = -0,09 + 44,53.[\text{H}_2\text{AA}]$, com $r = 0,999$ (onde Δj_{pa} corresponde a variação da densidade de corrente anódica em $\mu\text{A cm}^{-2}$ e $[\text{H}_2\text{AA}]$ é a concentração de ácido ascórbico em mmol dm^{-3}).

O eletrodo modificado com SiAl/SiPy/CuPc apresentou um tempo de resposta muito rápido de aproximadamente 1 s e uma larga faixa linear de resposta para determinação de ácido

ascórbico (0,1 a 1,4 mmol dm⁻³ de ácido ascórbico), com sensibilidade de 44,53 μA dm³ mmol⁻¹ cm⁻² e limite de detecção igual a 17,2 μmol dm⁻³ de ácido ascórbico.

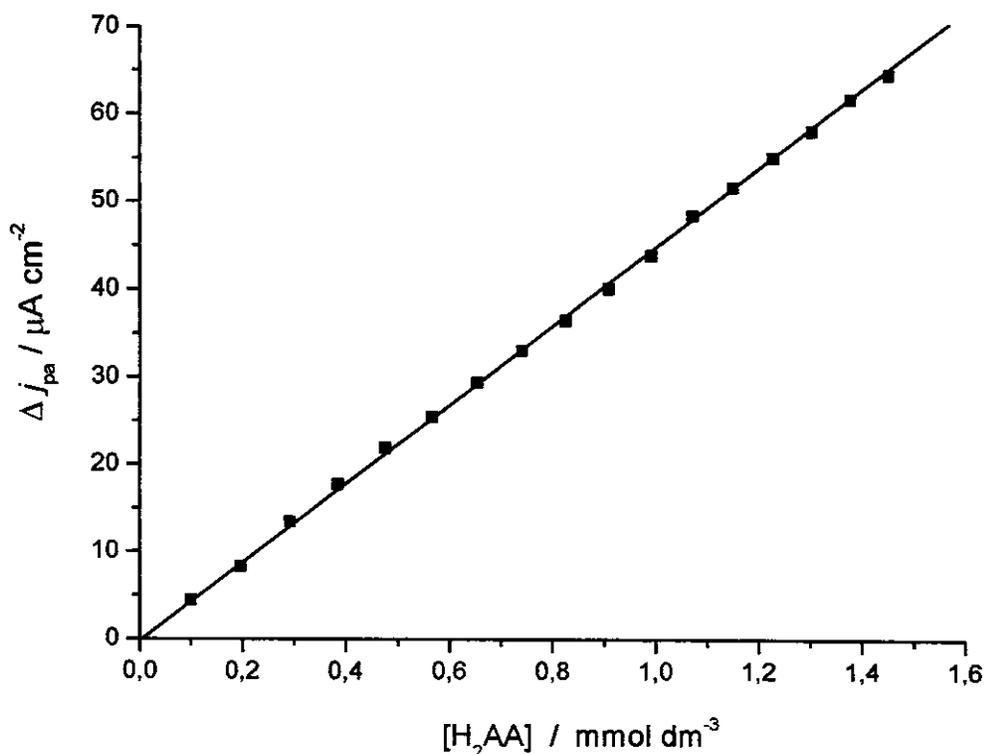


Figura 28 – Dependência entre a variação da densidade de corrente anódica e a concentração de ácido ascórbico para o eletrodo modificado com SiAl/SiPy/CuPc.

O eletrodo modificado com SiAl/SiPy/CuPc foi utilizado para a determinação de ácido ascórbico em amostras reais (tabletes de vitamina C). Os resultados obtidos por amperometria representam a média de cinco determinações por amostra com um nível de confiança de 95%. A quantidade de ácido ascórbico, em tabletes de vitamina C, também foi determinado utilizando o reagente 2,6-diclorofenolindofenol (drip), método padrão recomendado para a determinação de vitamina C [84,85]. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 05.

Tabela 05 – Determinação de ácido ascórbico em tabletes de vitamina C de diversos fornecedores, utilizando o eletrodo modificado com SiAl/SiPy/CuPc e o método padrão.

Amostras	Quantidade declarada / g	Método padrão / g	Amperometria / g
A	1,0	1,038 ± 0,004	1,01 ± 0,03
B	1,0	0,989 ± 0,005	0,99 ± 0,02
C	0,5	0,476 ± 0,004	0,47 ± 0,03

Como pode ser observado na Tabela 05, os valores obtidos através do método padrão e utilizando o eletrodo de pasta de carbono modificado com SiAl/SiPy/CuPc são próximos, indicando que o SiAl/SiPy/CuPc pode ser utilizado na construção de sensor eletroquímico para ácido ascórbico.

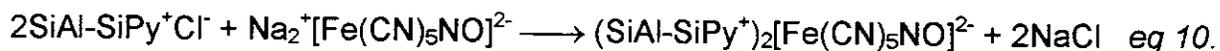
4.5 – Imobilização dos íons hexacianoferrato, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, e nitroprussiato, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, sobre a SiAl-SiPy⁺Cl⁻.

Os íons $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ foram imobilizados sobre a superfície da matriz SiAl-SiPy⁺Cl⁻ através de um processo de troca iônica.

As reações são representadas abaixo,



para o hexacianoferrato e



para o nitroprussiato.

As quantidades dos íons adsorvidos sobre a $\text{SiAl-SiPy}^+\text{Cl}^-$ foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica e os valores encontrados foram de 223 e 417 $\mu\text{mol g}^{-1}$ de material sintetizado para $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ respectivamente. A maior concentração do íon nitroprussiato sobre a $\text{SiAl-SiPy}^+\text{Cl}^-$ é explicado pela menor valência desse íon.

O sólido obtido na imobilização do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ tem coloração amarela e homogênea e será denominado SiAl-SiPy/FeCN . Já no caso da imobilização do $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ o sólido obtido tem coloração bege e homogênea e será denominado SiAl-SiPy/FeCNNO .

Os espectros na região do infravermelho da $\text{SiAl-SiPy}^+\text{Cl}^-$, SiAl-SiPy/FeCN e SiAl-SiPy/FeCNNO estão representados na Figura 29. O espectro na região do infravermelho para o $\text{SiAl-SiPy}^+\text{Cl}^-$ (Figura 29a) já foi discutido no item 4.1. No espectro do composto SiAl-SiPy/FeCN observa-se, além das bandas apresentadas pelo $\text{SiAl-SiPy}^+\text{Cl}^-$, uma banda em 2045 cm^{-1} (Figura 29b) que é atribuído ao estiramento da ligação CN. A posição dessa banda é a mesma que foi encontrada para o $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, indicando que a interação do ânion complexo com a superfície do $\text{SiAl-SiPy}^+\text{Cl}^-$ é de natureza eletrostática. Uma forte interação deveria mudar a frequência do estiramento CN para regiões de maior energia [96,113-115]. O espectro do material SiAl-SiPy/FeCNNO (Figura 29c) apresenta a banda atribuída ao estiramento da ligação CN em 2145 cm^{-1} (região de maior energia). Esse deslocamento se deve a presença do grupo NO que enfraquece a retrodoação de elétrons π entre o metal e o ligante CN, aumentando a frequência da ligação CN. O espectro também apresenta uma banda em 1929 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento da ligação NO [99,116-119].

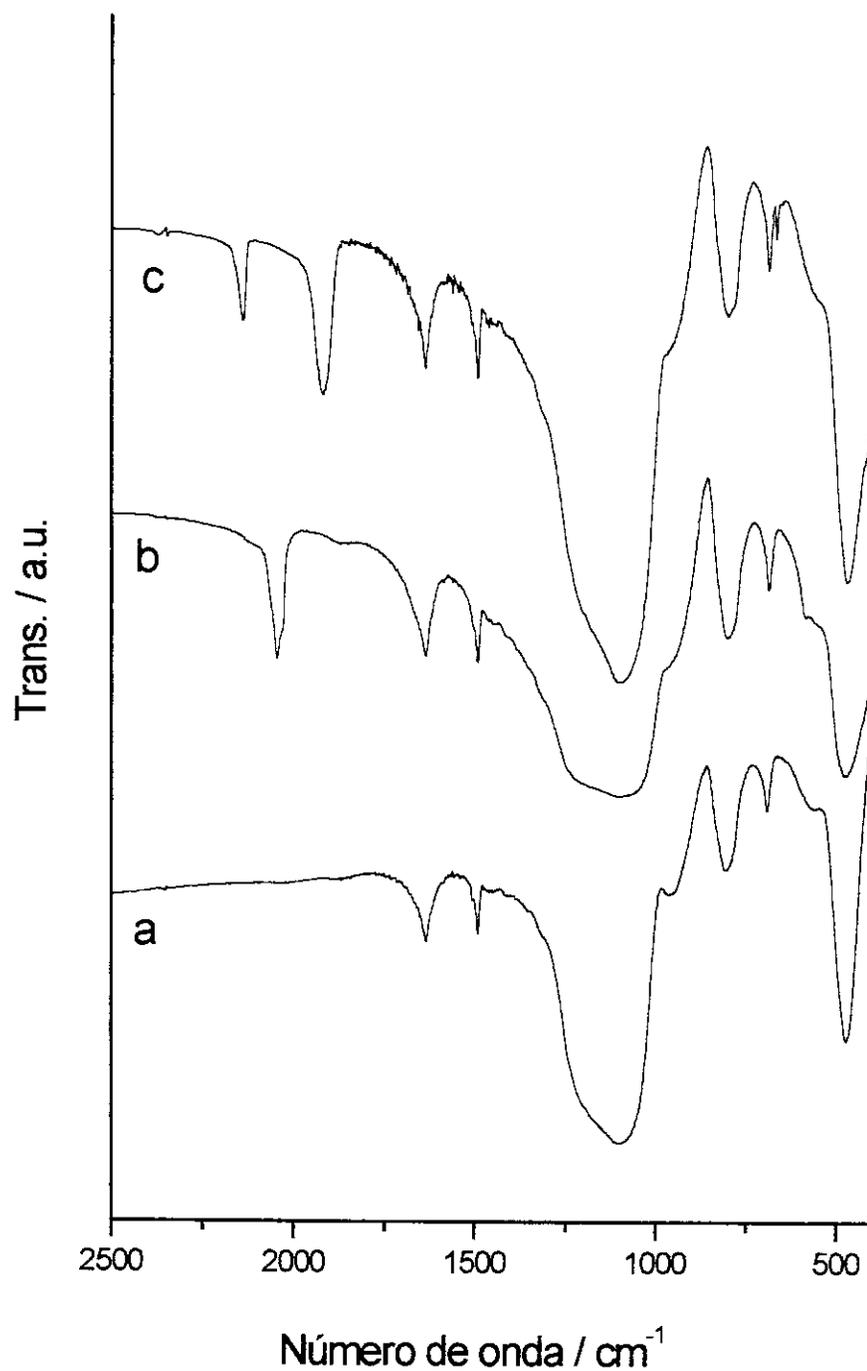


Figura 29 – Espectros na região do infravermelho para os compostos SiAl-SiPy⁺Cl⁻ (a), SiAl-SiPy/FeCN (b) e SiAl-SiPy/FeCNNO (c) obtidos com resolução de 4 cm⁻¹.

4.5.1 – Estudos de Voltametria cíclica.

Foram construídos três eletrodos de pasta de carbono modificados com os respectivos materiais, SiAl-SiPy⁺Cl⁻, SiAl-SiPy/FeCN e SiAl-SiPy/FeCNNO, e através da técnica de voltametria cíclica, realizaram-se varreduras cíclicas entre os potenciais -0,1V e 0,4V vs ECS.

O voltamograma cíclico obtido utilizando-se o eletrodo de pasta de carbono modificado com SiAl-SiPy⁺Cl⁻ (Figura 30a e 31a) não apresentou resposta redox. Entretanto, ao se utilizar o eletrodo modificado com SiAl-SiPy/FeCN (Figura 30b), observamos um par de picos bem definidos com o potencial médio, E_m , igual a 0,152V vs ECS, sendo $E_m = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$, onde E_{pa} e E_{pc} são respectivamente os potenciais de pico anódico e catódico. O eletrodo modificado com SiAl-SiPy/FeCNNO (Figura 31b) apresentou um voltamograma similar, com o potencial médio igual a 0,158V vs ECS. A maior densidade de corrente observada, em comparação a obtida com o eletrodo modificado com SiAl-SiPy/FeCN, se deve a maior quantidade de espécie eletroativa adsorvida no SiAl-SiPy/FeCNNO.

Os valores encontrados para os potenciais médios estão próximos aos observados na literatura para o processo redox do par Fe^{2+}/Fe^{3+} do hexacianoferrato [24,113,120]. Como pode ser observado o potencial médio dos eletrodos modificados com SiAl-SiPy/FeCN e SiAl-SiPy/FeCNNO são próximos indicando que o ligante NO tem pouca interferência no processo redox do par Fe^{2+}/Fe^{3+} presente no íon $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$.

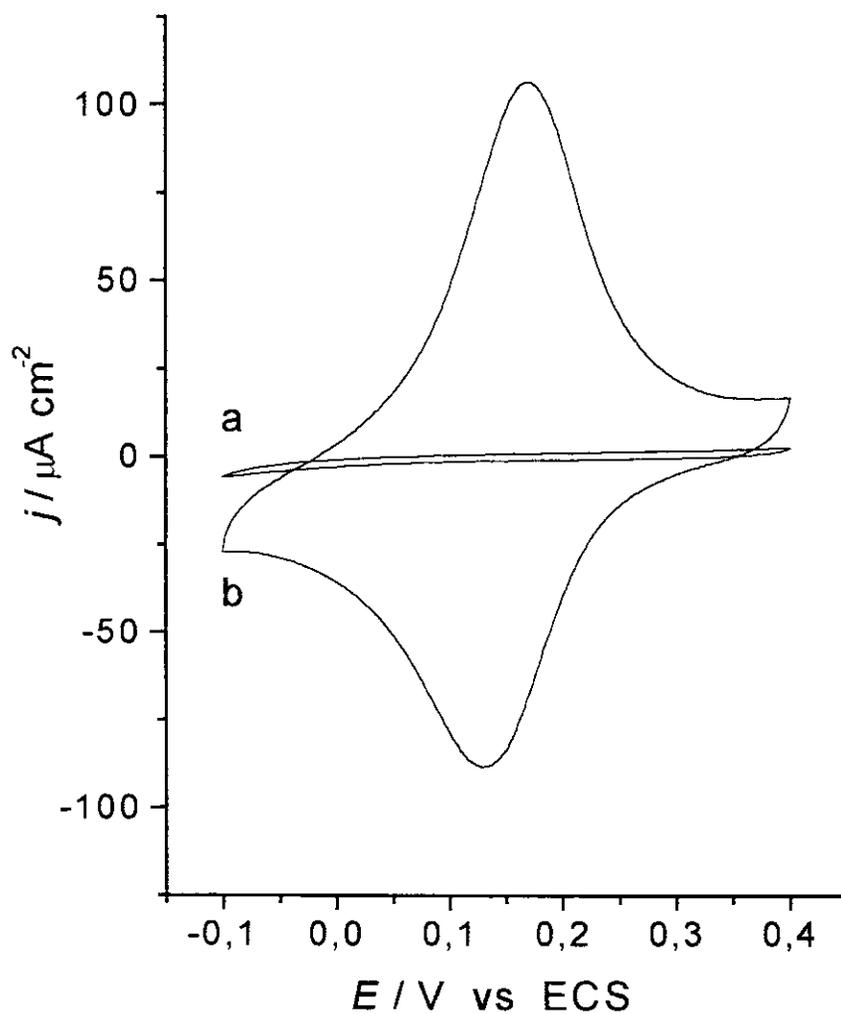


Figura 30 – Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando os eletrodos modificados com (a) SiAl-SiPy⁺Cl⁻ e (b) SiAl-SiPy/FeCN em solução $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de KCl, pH 7 e velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} .

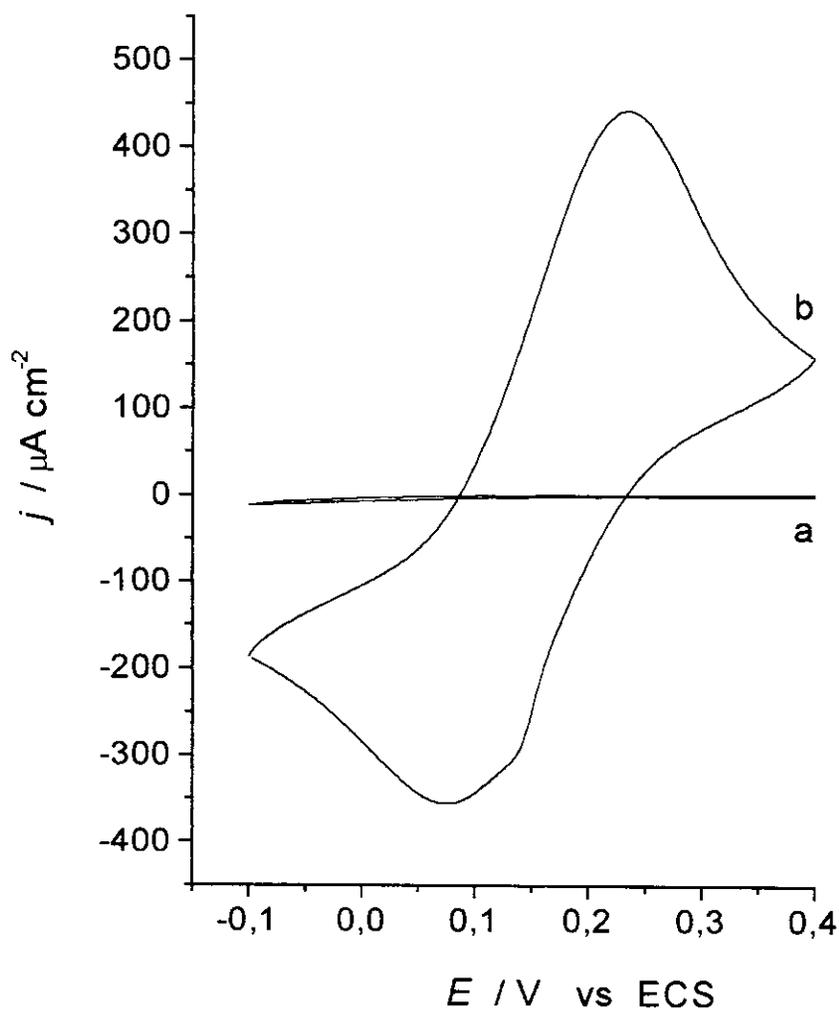


Figura 31 – Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando os eletrodos modificados com (a) SiAl-SiPy⁺Cl⁻ e (b) SiAl-SiPy/FeCNNO em solução 0,5 mol dm⁻³ de KCl, pH 7 e velocidade de varredura de 20mV s⁻¹.

Nas figuras 32 e 33, estão apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura (v) para os eletrodos modificados com SiAl-SiPy/FeCN e SiAl-SiPy/FeCNNO, respectivamente.

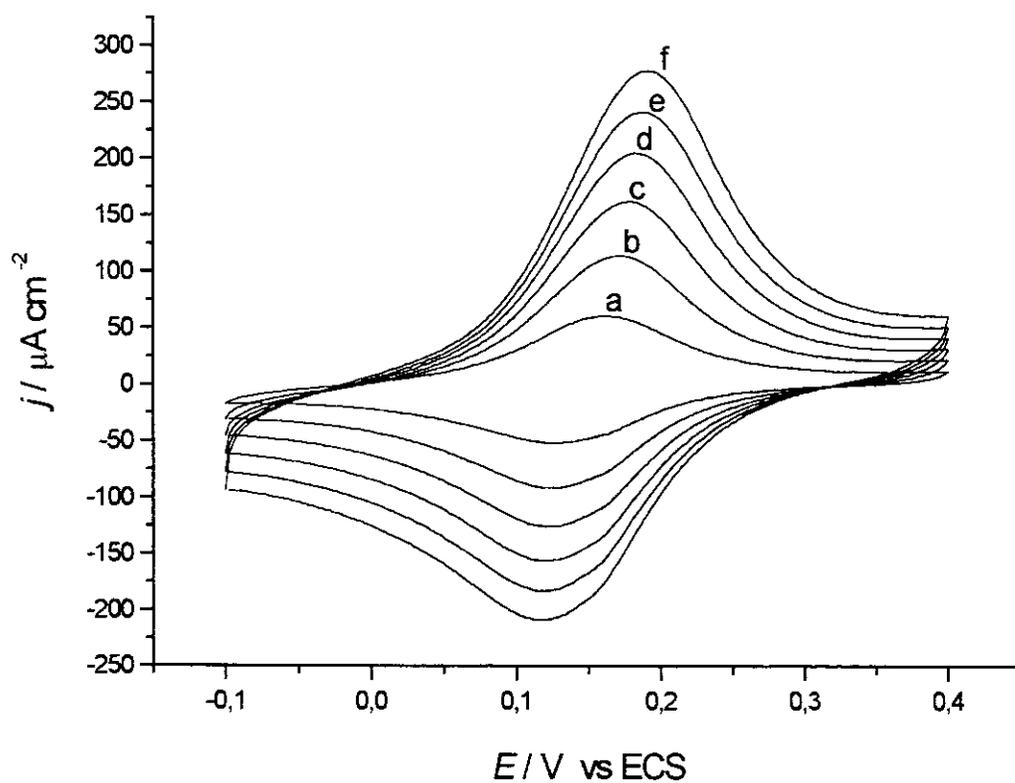


Figura 32 – Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura para o eletrodo modificado com SiAl-SiPy/FeCN em solução $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de KCl e pH 7. (a) 10 mV s^{-1} , (b) 20 mV s^{-1} , (c) 30 mV s^{-1} , (d) 40 mV s^{-1} , (e) 50 mV s^{-1} e (f) 60 mV s^{-1} .

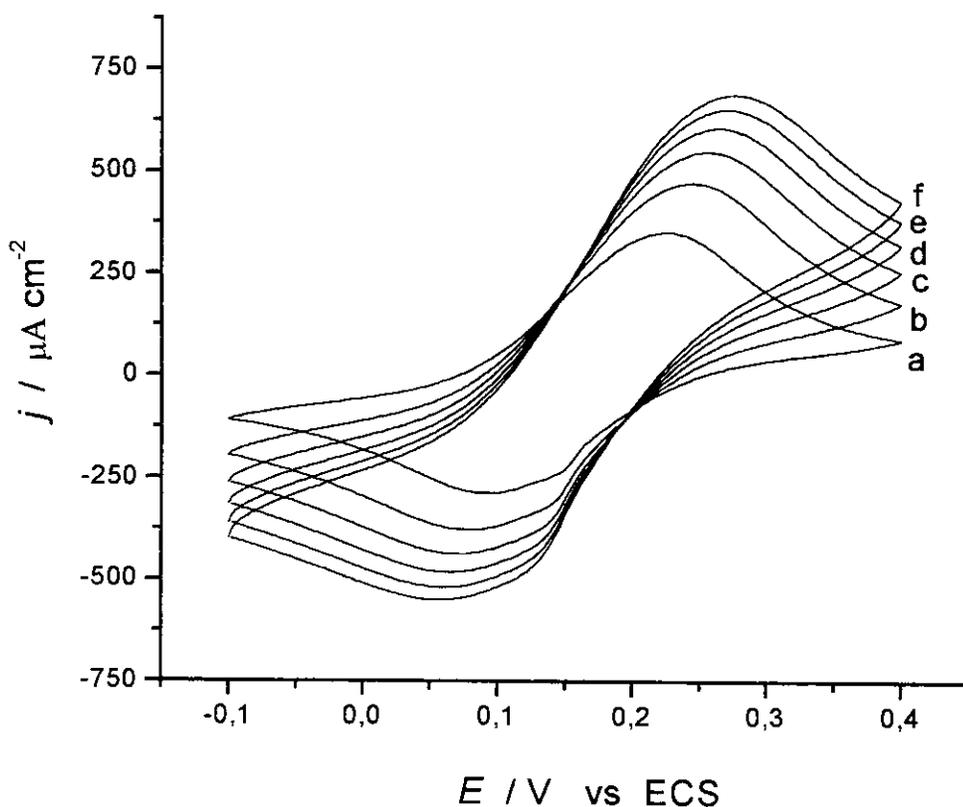


Figura 33 – Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura para o eletrodo modificado com SiAl-SiPy/FeCNNO em solução $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de KCl e pH 7. (a) 10 mV s^{-1} , (b) 20 mV s^{-1} , (c) 30 mV s^{-1} , (d) 40 mV s^{-1} , (e) 50 mV s^{-1} e (f) 60 mV s^{-1} .

As densidades de corrente de pico apresentam uma relação linear com a raiz quadrada da velocidade de varredura, j_p vs $v^{1/2}$ (Figura 34), indicando um comportamento similar ao difusional e não de espécie eletroativa adsorvida (relação linear entre j_p e $v^{1/2}$) [121]. Tal comportamento poderia levar a conclusão de que a espécie eletroativa está sendo lixiviada da superfície da matriz durante o processo redox. Entretanto, submetendo-se os eletrodos a 120 ciclos redox em solução $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de KCl, não foi observado o decréscimo das densidades de corrente, indicando que

as espécies apresentam-se fortemente adsorvidas na superfície da matriz (Figura 35). Dessa forma, a linearidade da relação j_p vs $v^{1/2}$ deve ser decorrente ao movimento dos íons do eletrólito suporte através da interface eletrodo-solução durante o processo redox para compensação de carga. Este comportamento foi observado para a maioria dos eletrodos de pasta de carbono modificados com sílica contendo espécies eletroativas adsorvidas [122].

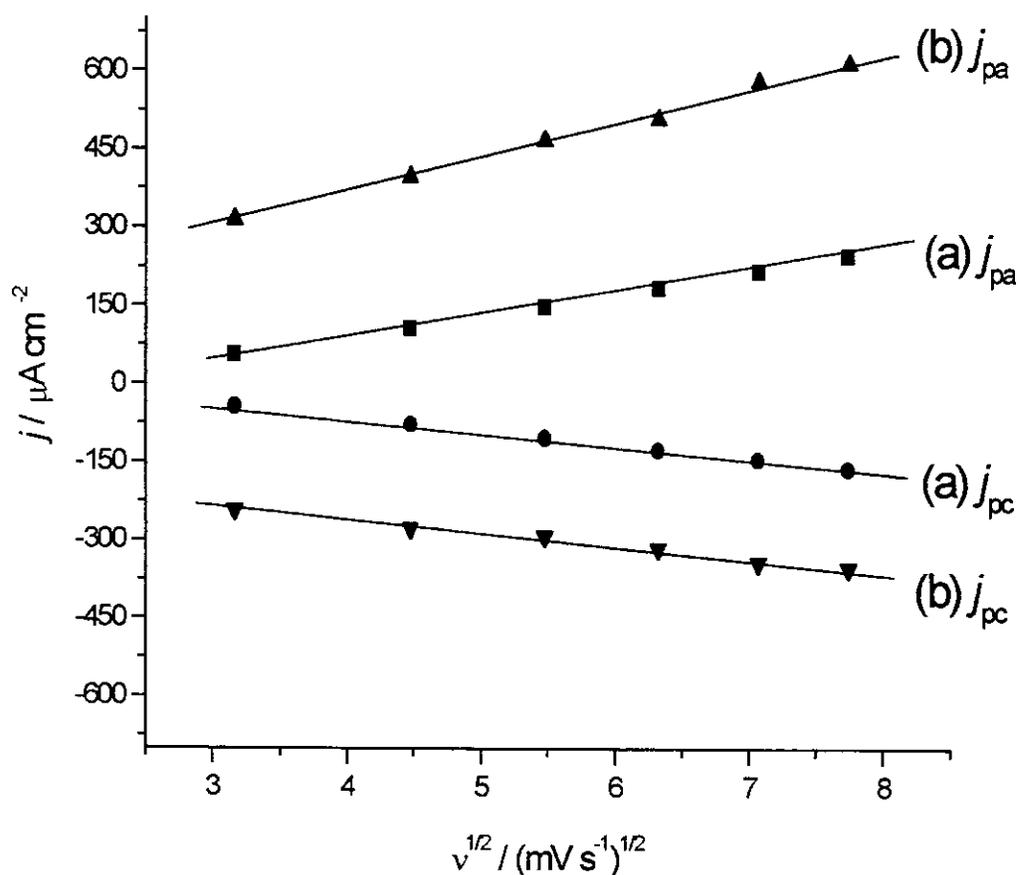


Figura 34 – Relação entre as densidades de corrente de pico anódico e catódico (j_{pa} e j_{pc}) e a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$). Para os eletrodos modificados com SiAl-SiPy/FeCN (a) e com SiAl-SiPy/FeCNNO (b).

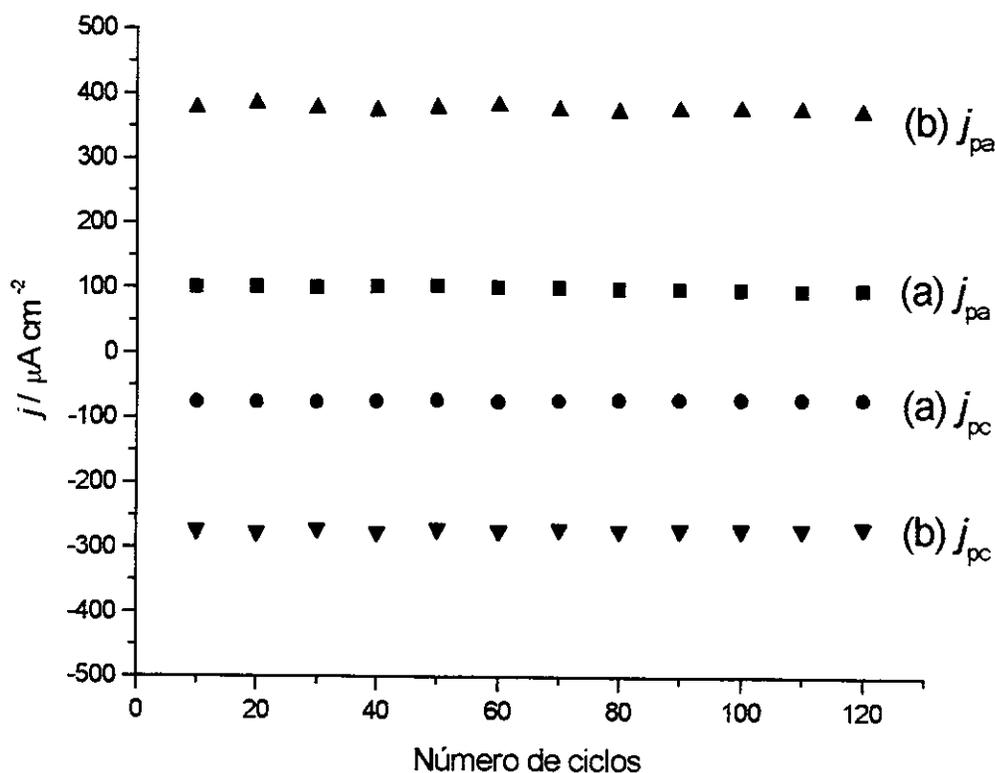


Figura 35 – Estabilidade dos eletrodos modificados com SiAl-SiPy/FeCN (a) e com SiAl-SiPy/FeCNNO (b). Relação entre as densidades de corrente de pico anódico e catódico (j_{pa} e j_{pc}) e o número de ciclos em solução 0,5 mol dm^{-3} de KCl e $v = 20mV s^{-1}$.

A natureza do cátion e ânion do eletrólito suporte não afetou de maneira significativa os potenciais médios e a diferença entre os potenciais de pico, $\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$, os quais permaneceram praticamente constantes. Isto indica que estes íons difundem livremente através da interface eletrodo-solução e não interagem com as espécies imobilizadas sobre a SiAl-SiPy⁺Cl⁻. Os resultados obtidos estão na Tabela 06. O efeito do pH da solução do eletrólito na resposta eletroquímica dos eletrodos também foi investigado e está representado na Figura 36. Observou-

se que na faixa de pH 2 a 9,5, não houve variação significativa nos valores de potenciais médios. Estes permaneceram praticamente constante em torno de 0,148V e 0,161V vs ECS para os eletrodos modificados com SiAl-SiPy/FeCN e com SiAl-SiPy/FeCNNO, respectivamente.

Tabela 06 – Potenciais médios (E_m vs ECS) e a diferença entre os potenciais de picos (ΔE) para os eletrodos modificados com SiAl-SiPy/FeCN e com SiAl-SiPy/FeCNNO em diferentes íons do eletrólito suporte com a concentração de $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. No estudo dos ânions, os respectivos sais de potássio foram utilizados, enquanto, que para o estudo dos cátions foram utilizados os cloretos.

	Cátions	E_m (V)	ΔE (V)	Ânions	E_m (V)	ΔE (V)
Eletrodo	K^+	0,152	0,039	Cl^-	0,152	0,039
modificado com	Na^+	0,148	0,042	NO_3^-	0,152	0,043
SiAl-SiPy/FeCN	NH_4^+	0,151	0,041	SO_4^{2-}	0,153	0,039
Eletrodo	K^+	0,158	0,159	Cl^-	0,158	0,159
Modificado com	Na^+	0,154	0,158	NO_3^-	0,156	0,161
SiAl-SiPy/FeCNNO	NH_4^+	0,157	0,160	SO_4^{2-}	0,159	0,159

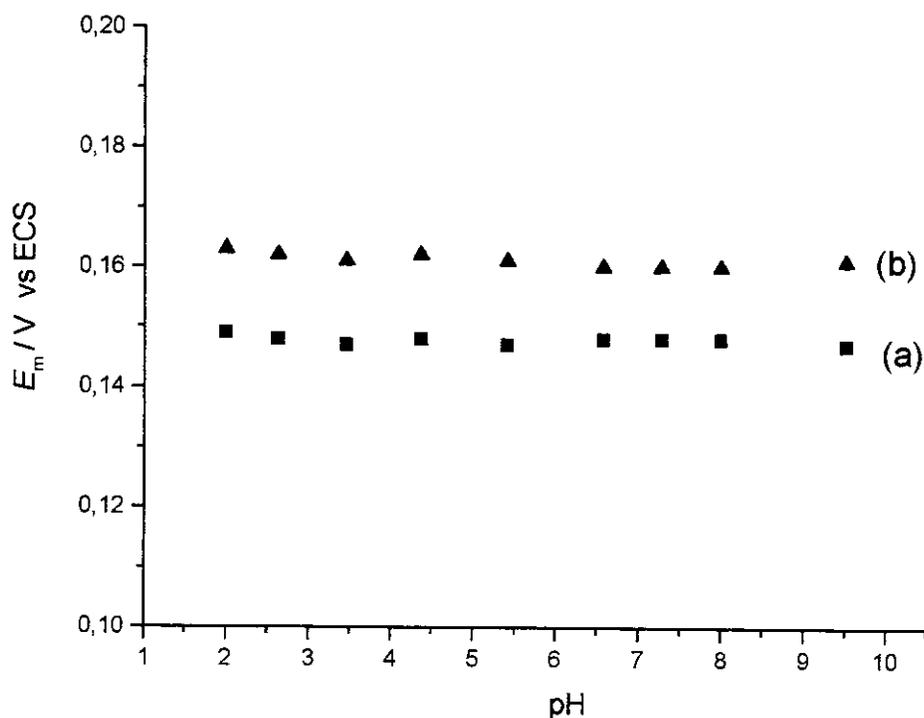


Figura 36 – Influência do pH do eletrólito no potencial médio, E_m , dos eletrodos modificados com SiAl-SiPy/FeCN (a) e SiAl-SiPy/FeCNNO (b) em solução $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de KCl e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

4.5.2 – Eletrooxidação da cisteína.

O aumento de níveis de cisteína pode ser um fator de risco cardiovascular e níveis alterados de cisteína estão relacionados a inúmeras condições patológicas como mutações gênicas, doenças neurodegenerativas (doença de Alzheimer, Parkinson) e neuromotoras. Assim, o desenvolvimento de novas tecnologias com a finalidade de quantificação de cisteína em plasma e urina são úteis no diagnóstico de diversas doenças [123].

Dessa forma, a atividade electrocatalítica do SiAl-SiPy/FeCN e do SiAl-SiPy/FeCNNO foram verificadas utilizando-se a cisteína como substrato.

A electrooxidação da cisteína na superfície de eletrodos não modificados geralmente ocorre em altos potenciais. Por exemplo, sobre o eletrodo de carbono vítreo a electrooxidação ocorre em potencial acima de 1V vs ECS. A utilização de eletrodos modificados possibilita a electrooxidação da cisteína em potenciais mais baixos, um exemplo é o trabalho de Perez e colaboradores, no qual é descrito um eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina tetrasulfonada de Ni(II) imobilizada sobre sílica, o qual catalisou a electrooxidação da cisteína em 0,5V vs ECS [16].

As Figuras 37 e 38, mostram os voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos modificados respectivamente com SiAl-SiPy/FeCN e com SiAl-SiPy/FeCNNO, na ausência de cisteína (Figuras 37a e 38a), na presença de $1,23 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} de cisteína (Figuras 37b e 38b) e na presença de $2,53 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} de cisteína (Figuras 37c e 38c). O eletrólito suporte utilizado foi uma solução 0,5 mol dm^{-3} de KCl tamponado em pH 7 com tampão TRIS. Pode ser observado que na presença de cisteína ocorreu um aumento da densidade de corrente de pico anódico em torno de 0,17V e 0,23V vs ECS para os eletrodos modificados com SiAl-SiPy/FeCN e com SiAl-SiPy/FeCNNO, respectivamente. Esse aumento de densidade de corrente indica que os íons $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ estão promovendo a electrooxidação da cisteína em potenciais mais baixos do que os obtidos por outros eletrodos modificados encontrados na literatura [16,18,28,70,124,125].

Não foi observada nenhuma alteração da densidade de corrente para o eletrodo modificado com SiAl-SiPy⁺Cl⁻ na presença de cisteína, reforçando a hipótese que são os íons $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, imobilizados sobre a matriz, que promovem a catálise da electrooxidação da cisteína.

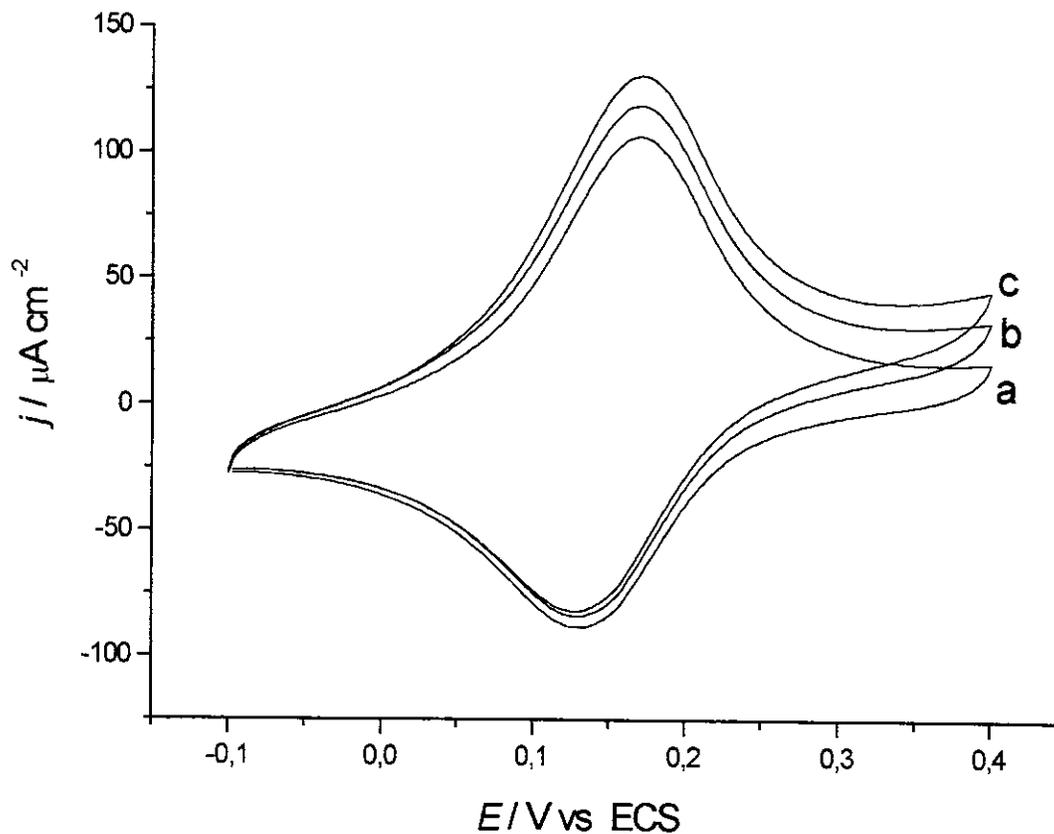


Figura 37 – Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando o eletrodo modificado com SiAl-SiPy/FeCN na ausência (a), presença de $1,23 \times 10^{-3}$ (b) e $2,53 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} cisteína (c). Eletrólito suporte solução $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de KCl tamponada em pH 7 com tampão TRIS e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

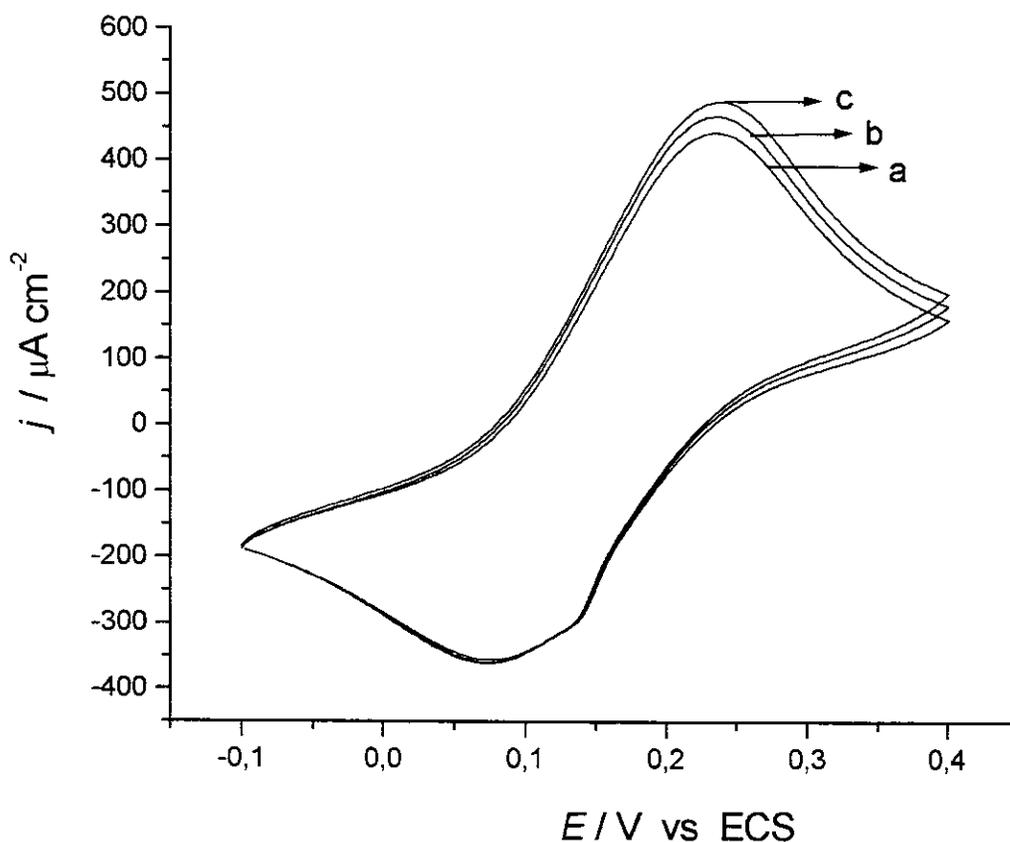
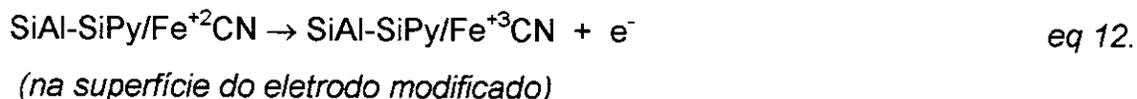
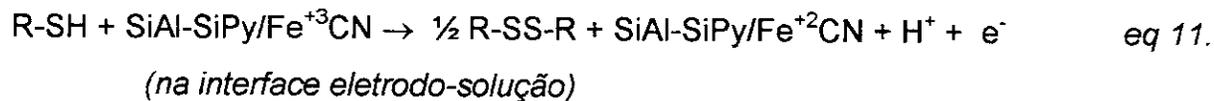


Figura 38 – Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando o eletrodo modificado com SiAl-SiPy/FeCNNO na ausência (a), presença de $1,23 \times 10^{-3}$ (b) e $2,53 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} cisteína (c). Eletrólito suporte solução 0,5 mol dm^{-3} de KCl tamponada em pH 7 com tampão TRIS e $v = 20 \text{mV s}^{-1}$.

O processo de eletrooxidação da cisteína na superfície dos eletrodos modificados pode ser descrito por duas reações: primeiramente uma que ocorre na interface eletrodo-solução que consiste da oxidação da cisteína (R-SH) a cistina (R-SS-R) promovido pelo Fe^{+3} presente nos eletrodos modificados com SiAl-SiPy/FeCN e com SiAl-SiPy/FeCNNO (eq 11.) e em seguida outra

na superfície do eletrodo na qual o Fe^{+2} é reoxidado a Fe^{+3} (eq 12.) como mostrado nas eq 11. e eq 12. para o eletrodo modificado com SiAl-SiPy/FeCN.



Processo similar é observado para o eletrodo modificado com SiAl-SiPy/FeCNNO.

Mecanismo semelhante foi proposto por Zhang e colaboradores na eletrooxidação da cisteína na superfície de um eletrodo de vidro modificado com Nafion e hexacianoferrato de índio [28].

A influência do pH do meio na eletrooxidação da cisteína nos eletrodos modificados com SiAl-SiPy/FeCN (Figura 39) e com SiAl-SiPy/FeCNNO (Figura 40) foi verificada e observou-se, nos dois eletrodos modificados, que conforme o pH do meio decresce a densidade de corrente de pico anódico diminui, isso pode ser explicado através da eq 11., na qual observa-se que quanto maior a concentração de íons H^+ mais difícil é a eletrooxidação da cisteína a cistina, portanto, menor a densidade de corrente anódica.

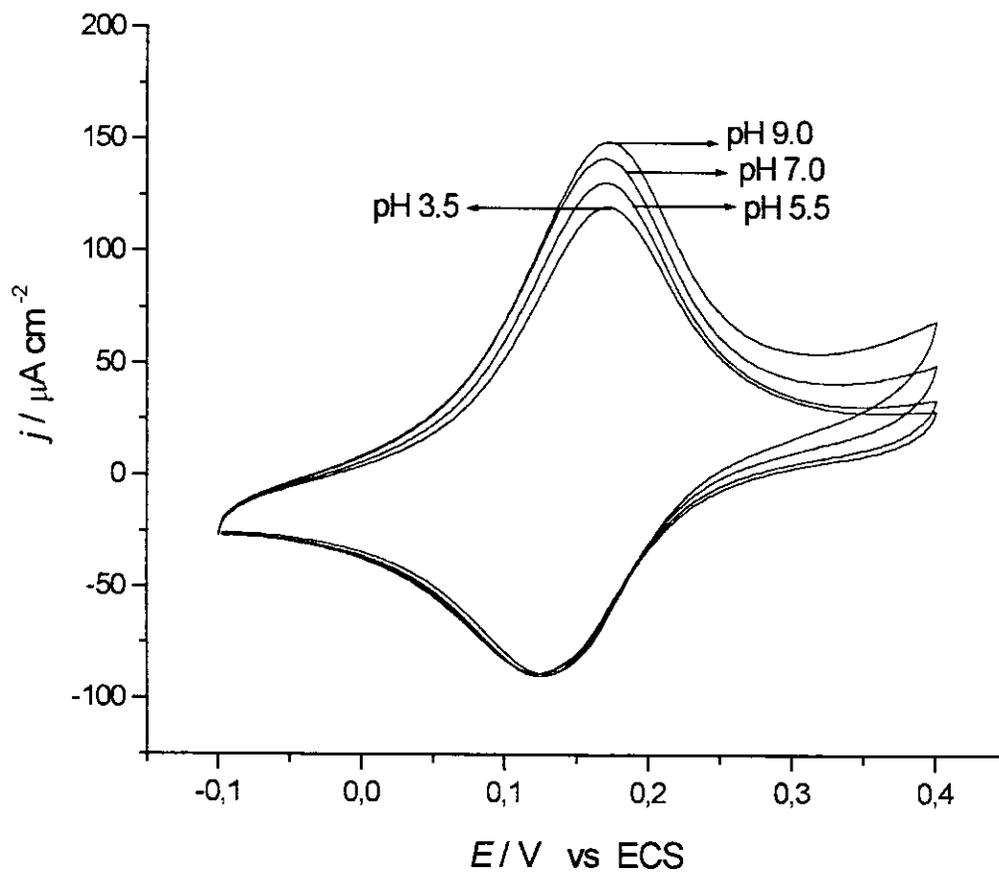


Figura 39 – Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando o eletrodo modificado com SiAl-SiPy/FeCN na presença de $2,31 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de cisteína em diferentes valores de pH, eletrólito suporte solução $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de KCl e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

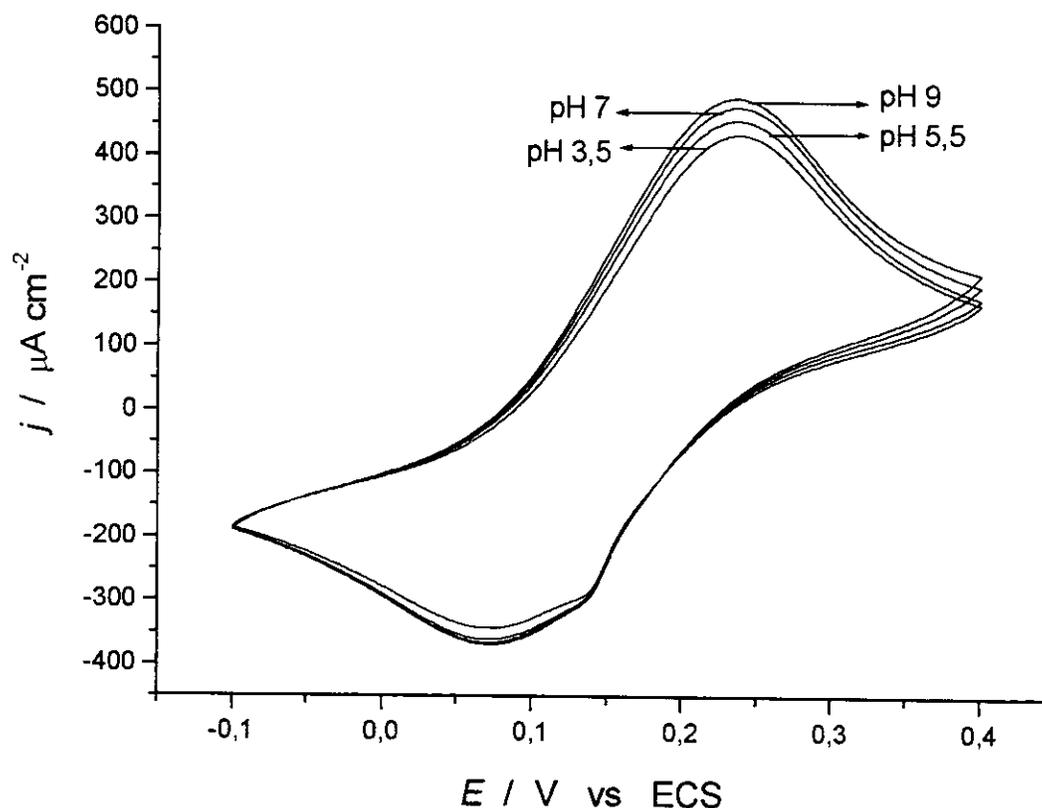


Figura 40 – Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando o eletrodo modificado com SiAl-SiPy/FeCNNO na presença de $2,31 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de cisteína em diferentes valores de pH, eletrólito suporte solução $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de KCl e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

A estabilidade dos eletrodos na presença da cisteína foi verificada medindo-se os valores da densidade de corrente em função do número de ciclos redox, realizados na presença de $2,31 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de cisteína, em solução $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de KCl tamponada em pH 7 com tampão TRIS e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ (Figura 41).

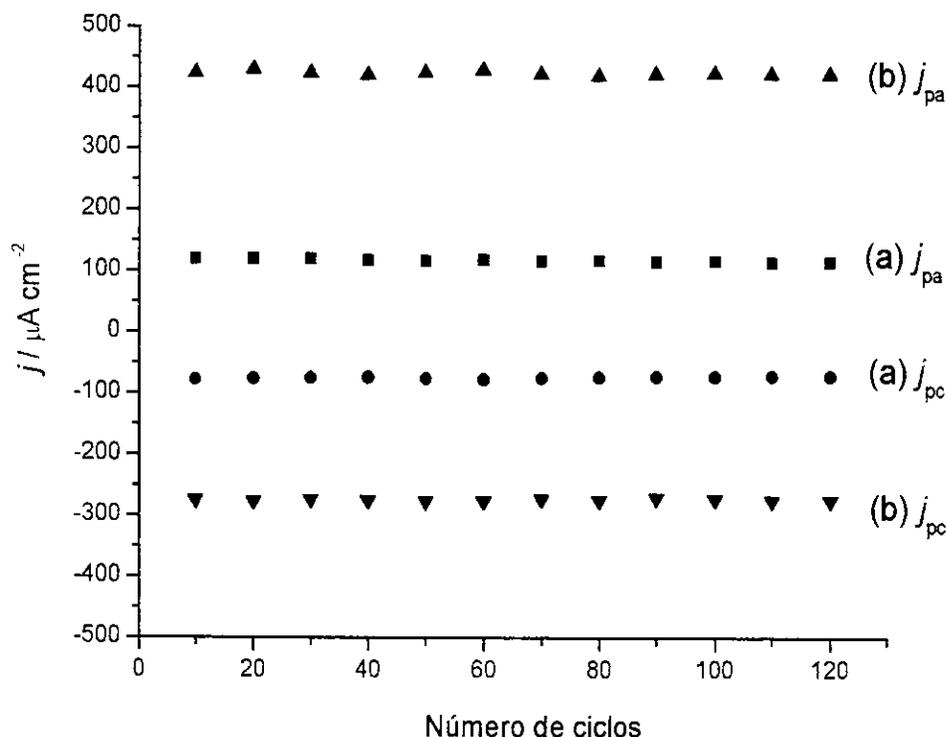


Figura 41 – Estabilidade dos eletrodos modificados com SiAl-SiPy/FeCN (a) e com SiAl-SiPy/FeCNNO (b) na presença de $2,31 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de cisteína. Relação entre as densidades de corrente de pico anódico e catódico (j_{pa} e j_{pc}) e o número de ciclos em solução $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de KCl tamponada em pH 7 com tampão TRIS e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Verificou-se que os eletrodos apresentam boa estabilidade na eletrooxidação da cisteína até 120 ciclos, o que é ótimo para um eletrodo de superfície renovável como o eletrodo de pasta de carbono.

4.5.3 – Cronoamperometria.

A técnica de cronoamperometria foi empregada para verificar a potencialidade dos eletrodos modificados com SiAl-SiPy/FeCN e com SiAl-SiPy/FeCNNO como sensores de cisteína.

O potenciais a serem aplicados nos eletrodos foram determinados medindo-se as variações de densidade de corrente anódica em diferentes valores de potenciais anódico, E_{pa} , na presença de $4,8 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de cisteína em uma solução $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de KCl tamponada em pH 7 com tampão TRIS (Figura 42). Observa-se que os melhores potenciais a serem aplicados na cronoamperometria são 0,17 e 0,23V vs ECS para os eletrodos modificados com SiAl-SiPy/FeCN e com SiAl-SiPy/FeCNNO, respectivamente, pois são nesses potenciais que observamos a maior variação da densidade de corrente anódica com menor potencial aplicado.

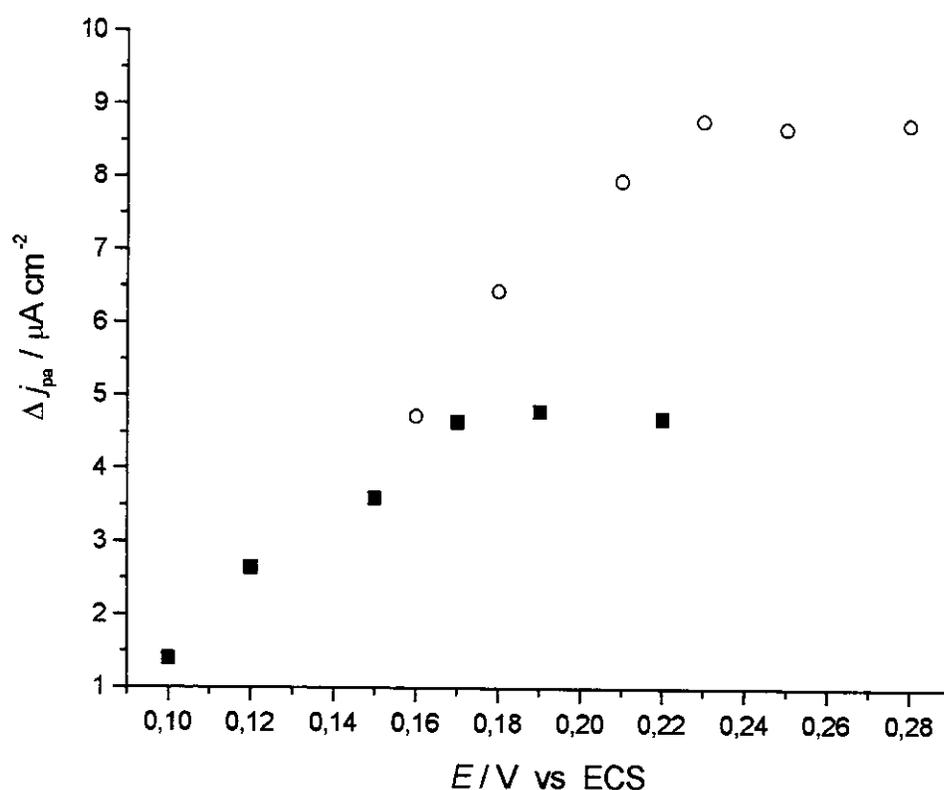


Figura 42 – Variação da densidade de corrente anódica vs potencial aplicado (E/V vs ECS) para os eletrodos modificados com SiAl-SiPy/FeCN (■) e com SiAl-SiPy/FeCNNO (○) na presença de $4,8 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de cisteína. Eletrólito suporte: solução $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de KCl tamponada em pH 7 com tampão TRIS e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Nas Figuras 43 e 44, estão apresentados os cronoamperogramas obtidos pela adição de cisteína em uma cela eletroquímica num potencial fixo de 0,17 e 0,23V vs ECS para os eletrodos modificados com SiAl-SiPy/FeCN e com SiAl-SiPy/FeCNNO, respectivamente.

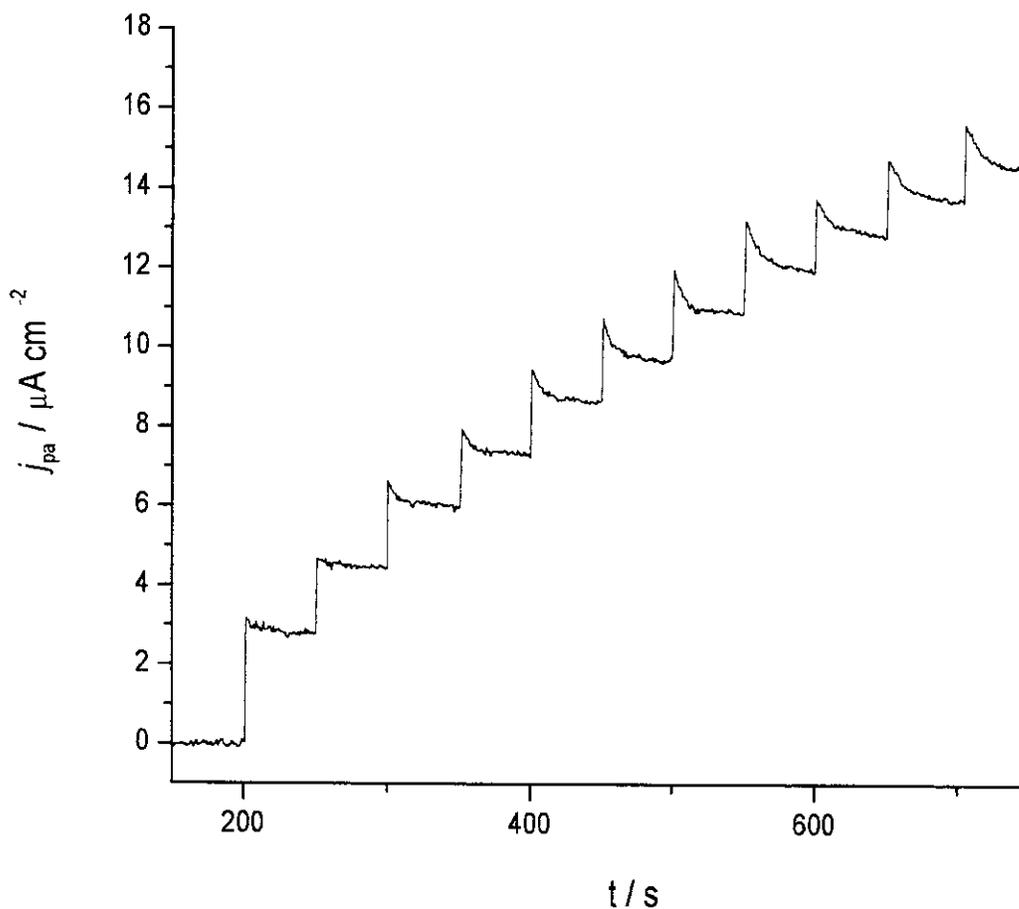


Figura 43 – Cronoamperograma obtido utilizando o eletrodo modificado com SiAl-SiPy/FeCN, após sucessivas adições de $250 \mu\text{dm}^{-3}$ de cisteína $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em 10 cm^{-3} de solução $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de KCl tamponado em pH 7 com tampão TRIS. Potencial aplicado 0,17V vs ECS.

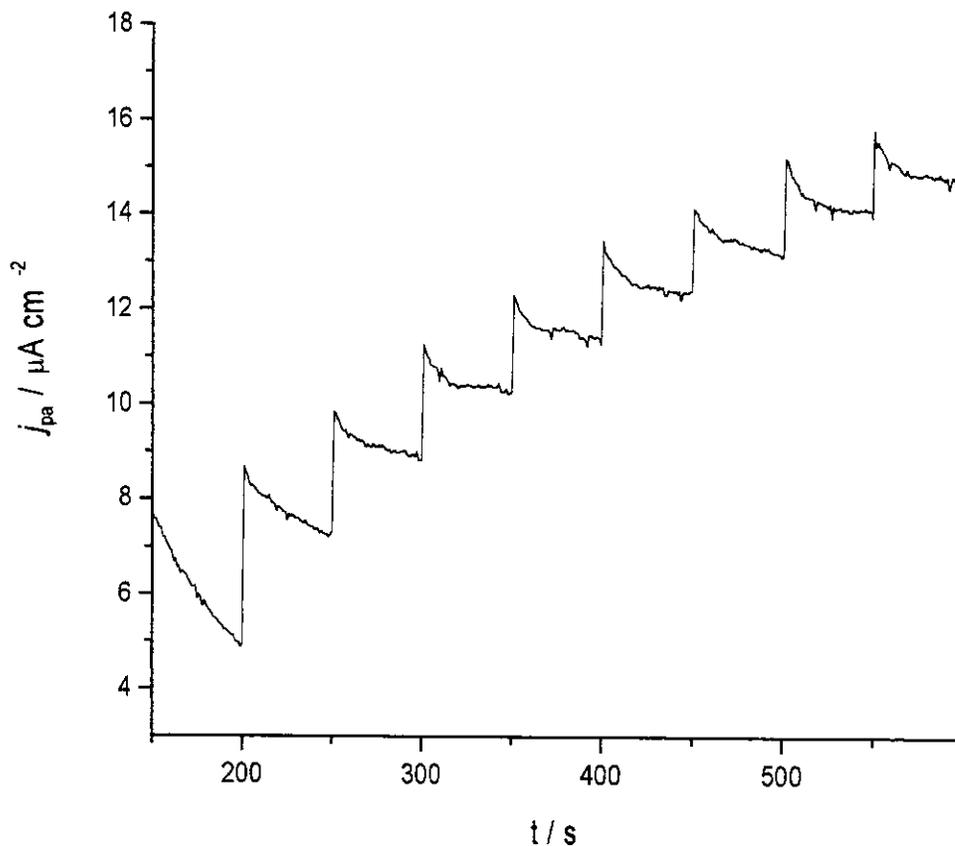


Figura 44 – Cronoamperograma obtido utilizando o eletrodo modificado com SiAl-SiPy/FeCNNO, após sucessivas adições de $250 \mu\text{dm}^{-3}$ de cisteína $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ em 10 cm^{-3} de solução $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de KCl tamponado em pH 7 com tampão TRIS. Potencial aplicado $0,23\text{V}$ vs ECS.

Através dos valores da variação da densidade de corrente anódica obtidos nos cronoamperogramas, para os eletrodos modificados, em várias concentrações de cisteína foram construídas curvas relacionando a variação da densidade de corrente anódica com a concentração de cisteína (Figuras 45 e 46).

A curva experimental obtida utilizando o eletrodo modificado com SiAl-SiPy/FeCN (Figura 45) apresentou uma extensa faixa linear de resposta ($0,24$ a $1,67 \text{ mmol dm}^{-3}$ de cisteína) e foi ajustada utilizando-se a seguinte equação linear $\Delta j_{pa} = 1,32 + 0,62 \cdot [\text{cisteína}]$, com um coeficiente

de correlação $r = 0,999$ (onde Δj_{pa} corresponde à variação da densidade de corrente anódica em $\mu\text{A cm}^{-2}$ e $[\text{cisteína}]$ é a concentração de cisteína em mmol dm^{-3}). A sensibilidade do eletrodo foi de $0,62 \mu\text{A dm}^3 \text{mmol}^{-1} \text{cm}^{-2}$ e limite de detecção de $65,5 \mu\text{mol dm}^{-3}$ de cisteína.

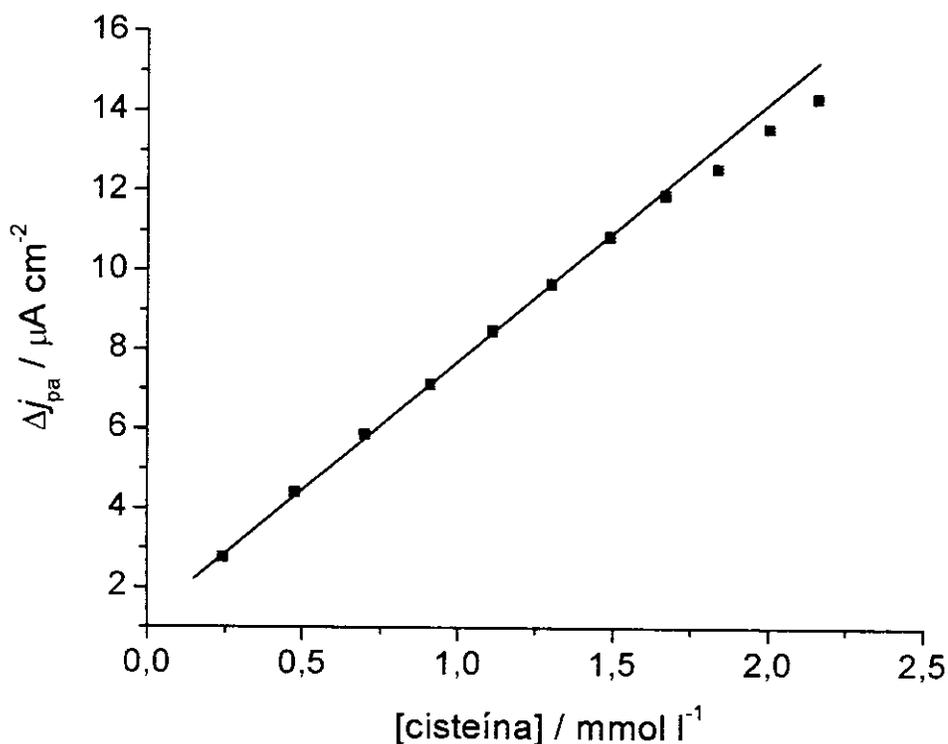


Figura 45 – Dependência entre a variação da densidade de corrente anódica e a concentração de cisteína para o eletrodo modificado com SiAl-SiPy/FeCN.

O eletrodo modificado com SiAl-SiPy/FeCNNO apresentou uma curva experimental (Figura 46) com uma larga faixa linear de resposta ($0,48$ a $1,49 \text{ mmol dm}^{-3}$ de cisteína) e foi ajustada utilizando-se a seguinte equação linear $\Delta j_{pa} = 6,43 + 0,54 \cdot [\text{cisteína}]$, com um coeficiente de correlação $r = 0,999$. A sensibilidade do eletrodo foi de $0,54 \mu\text{A dm}^3 \text{mmol}^{-1} \text{cm}^{-2}$ e limite de detecção de $39 \mu\text{mol dm}^{-3}$ de cisteína.

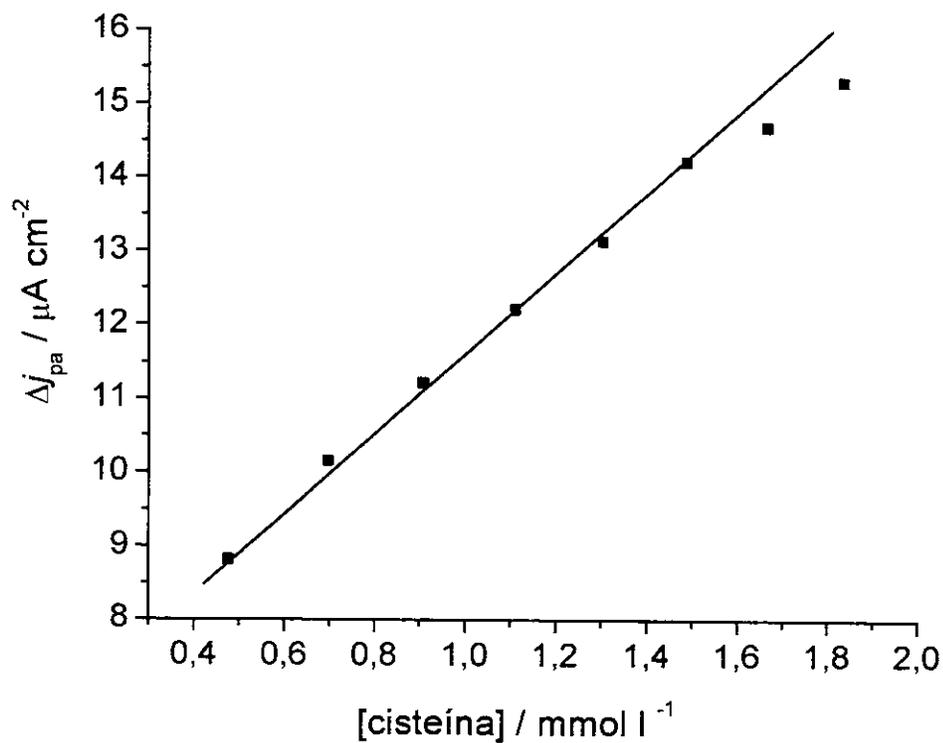


Figura 46 – Dependência entre a variação da densidade de corrente anódica e a concentração de cisteína para o eletrodo modificado com SiAl-SiPy/FeCNNO.

O tempo de resposta, de ambos eletrodos, na eletrooxidação da cisteína foi muito rápido, em torno de 1 s.

5 – Conclusões

A imobilização do piridion sobre a superfície da SiAl se mostrou mais eficaz que a imobilização sobre a sílica gel, essa maior estabilidade se deve a presença dos átomos de alumínio que promovem a formação das ligações Si-O-Al. Essa maior aderência do piridion sobre a superfície da SiAl forma um composto com boa capacidade de troca, que foi utilizado com eficiência na adsorção de íons metálicos em soluções etanólicas. Os espectros de espalhamento Raman mostraram que a adsorção dos íons metálicos sobre o SiAl-SiPy⁺Cl⁻ ocorre com a formação de espécies tetraédricas MCl₄ⁿ⁻. O composto SiAl-SiPy⁺Cl⁻ mostrou ótimos resultados na pré-concentração de íons metálicos de soluções etanólicas, indicando que o material pode ser utilizado com sucesso em etapas de pré-concentração de determinações analíticas de metais.

A ftalocianina tetrasulfonada de Cu(II) foi imobilizada com eficiência sobre a superfície da SiAl através do piridion. O material foi utilizado na construção de um eletrodo de pasta de carbono que apresentou um par redox com E_m igual a 0,082V vs ECS, atribuído ao par redox Cu(I)/Cu(II) da ftalocianina. Esse eletrodo apresentou a capacidade de catalisar a eletrooxidação do ácido ascórbico. A resposta do eletrodo, na presença de ácido ascórbico, se mostrou bastante estável até 150 varreduras e não foi influenciada pelo pH do meio entre os pH 5 e 8. O ácido úrico não influenciou de maneira significativa a eletrooxidação do ácido ascórbico pelo eletrodo modificado com SiAl/SiPy/CuPc, permitindo a determinação amperométrica do ácido ascórbico em tabletes efervescentes de vitamina C. Os resultados obtidos foram comparados com os obtidos pelo método padrão e estes se mostraram bastante similares, indicando que o material SiAl/SiPy/CuPc pode ser utilizado na construção de um sensor para ácido ascórbico.

Os íons hexacianoferrato e nitroprussiato também foram imobilizados com eficiência sobre a superfície do SiAl-SiPy⁺Cl⁻. Os eletrodos modificados com SiAl-SiPy/FeCN e com SiAl-

SiPy/FeCNNO apresentaram E_m igual a 0,152 e 0,158V vs ECS, respectivamente. A resposta dos eletrodos permaneceu estável em vários pH do meio e em vários eletrólitos suportes. Os eletrodos modificados apresentam a capacidade de catalisar a eletrooxidação da cisteína, e através da técnica de cronoamperometria foram obtidas curvas que relacionam a variação da densidade de corrente anódica com a concentração de cisteína. Os resultados obtidos demonstraram que os materiais SiAl-SiPy/FeCN e SiAl-SiPy/FeCNNO são eficientes na catálise da eletrooxidação da cisteína.

6 – Referências Bibliográficas

- [1] – Alfaya, R. V. S.; Gushikem, Y.; Alfaya, A. A. S.; Fabrication of a polyelectrolyte adhesion to e.g. metals consists of combination of a specific chloride with a silsesquioxane structure to increase performance. Patent BR9803053-A, February 20, 2001.
- [2] – Alfaya, R. V. S.; Gushikem, Y.; *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, 213, 438.
- [3] – Gushikem, Y.; Moreira, W. C.; *Colloids Surf.* **1987**, 25, 155.
- [4] – Yamamoto, M. S.; Gushikem, Y.; *Quimica Nova* **1988**, 11, 402.
- [5] – Yamamoto, M. S.; Gushikem, Y.; *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, 129, 162.
- [6] – Yamamoto, M. S.; Gushikem, Y.; *Analyst* **1989**, 114, 983.
- [7] – Lorencetti, L. L.; Gushikem, Y.; Neto, G. O.; Kubota, L. T.; Fernandes, J. R.; *Mikrochim. Acta* **1995**, 117, 239.
- [8] – Prado, L. L. L.; Gushikem, Y.; *J. Braz. Chem Soc.* **1993**, 4, 88.
- [9] – Prado, L. L. L.; Nascente, P. A. P.; Castro, S. C.; Gushikem, Y.; "Materials Research Society 1997 Fall Meeting", USA, p. 534, 1997.
- [10] – Moreira, J. C. ; Gushikem, Y. ; *Anal. Chim. Acta* **1995**, 176, 263.
- [11] – Tanaka, D. K. ; Wolyniec, S. ; "Proceedings of IXth National Seminar on Corrosion, 1982 , Brazil". Abraco, Rio de Janeiro.
- [12] – Marino, L. ; Crnkovic, O. R. ; Spinelli, D. ; "Proceedings of IXth National Seminar on Corrosion, 1982 , Brazil". Abraco, Rio de Janeiro.
- [13] – Bruning, I. M. R. A. ; Malm, E. B. ; *Bol. Tec. Petrobras* **1980**, 25, 217.
- [14] – Zagal, J. H. ; *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 119, 89.
- [15] – Fujiwara, S. T. ; Gushikem, Y. ; *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, 10, 389.
- [16] – Perez, E. F. ; Kubota, L. T. ; Tanaka, A. A. ; Neto, G. O. ; *Electrochim. Acta* **1998**, 43, 1665.

- [17] – Ribeiro, E. S. ; Gushikem, Y. ; *Electroanalysis* **1999** , 11 , 1280.
- [18] – Zhang, S. ; Sun, W. L. ; Xian, Y. Z. ; Zhang, W. ; Jin, L. T. ; Yamamoto, K. ; Tao, S. ; Jin, J. ; *Anal. Chim. Acta* **1999** , 399 , 213.
- [19] – Scharf, U. ; Grabner, E. W. ; *Electrochim. Acta* **1996** , 41, 233.
- [20] – Oliveira, M. F. ; Mortimer, R. J. ; Stradiotto, N. R. ; *Microchem. J.* **2000** , 64, 155.
- [21] – Chen, S. M. ; *J. Electroanal. Chem.* **1996** , 417, 145.
- [22] – Garjonyte, R. ; Malinauskas, A. ; *Sens. Actuators B* **1998** , 46, 236.
- [23] – Jaffari, S. A. ; Turner, A. P. F. ; *Biosens. Bioelectron.* **1997** , 12, 1.
- [24] – Alfaya, R. V. S. ; Gushikem, Y. ; Alfaya, A. A. S. ; *J. Braz. Chem. Soc.* **2000** , 11, 281.
- [25] – Kasunga, K. ; Tsutsui, M. ; *Coord. Chem. Rev.* **1980** , 32, 67.
- [26] – Mattos, I. L. ; Gorton, L. ; *Quim. Nova* **2001** , 24, 200.
- [27] – Chen, S. M. ; *Electrochim. Acta* **1998** , 43, 3359.
- [28] – Zhang, S. ; Sun, W. L. ; Zhang, W. ; Qi, W. Y. ; Jin, L. T. ; Yamamoto, K. ; Tao, S. ; Jin, J. ; *Anal. Chim. Acta* **1999** , 386, 21.
- [29] – Lin, M. S. ; Shih, W. C. ; *Anal. Chim. Acta* **1999** , 381, 183.
- [30] – Shi, G. ; Lu, J. ; Xu, F. ; Sun, W. ; Jin, L. ; Yamamoto, K. ; Tao, S. ; Jin, J. ; *Anal. Chim. Acta* **1999** , 391, 307.
- [31] – Cataldi, T. R. I. ; Benedetto, G. E. ; Bianchini, A. ; *Electroanalysis* **1998** , 10, 1163.
- [32] – Carapuça, H. M. ; Simão, J. E. J. ; Fogg, A. G. ; *Analyst* **1996** , 121, 1801.
- [33] – Bowden, W. L. ; Bonnar, P. ; Brown, D. B. ; Geiger Jr., W. E. ; *Inorg. Chem.*, **1977** , 16, 41.
- [34] – Carapuça, H. M. ; Filipe, O. M. S. ; Simão, J. E. J. ; Fogg, A. G. ; *J. Electroanal. Chem.* **2000** , 480, 84.
- [35] – Kathó, Á. ; Beck, M. T. ; *Anal. Lett.* **1993** , 26, 73.
- [36] – Glidewell, C. ; Musgrave, V. A. J. ; *Inorg. Chim. Acta* **1989** , 167, 253.
- [37] – Laios, I. D. ; Pardue, H. L. ; *Anal. Chem.* **1993** , 65, 1903.

- [38] – Doctorovich, F. ; Trápani, C. ; *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 4635.
- [39] – Butler, A. R. ; Glidewell, C. ; *Chem. Soc. Rev.* **1987**, 16, 361.
- [40] – Butler, A. R. ; Glidewell, C. ; Reglinski, J. ; Waddon, A. ; *J. Chem. Res. S.* **1984**, 9, 279.
- [41] – Butler, A. R. ; Calsy-Harrison, A. M. Glidewell, C. ; *Polyhedron* **1988**, 7, 1197.
- [42] – Dózsa, L. ; Kormos, V. ; Beck, M. T. ; *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 84, 69.
- [43] – Morando, P. J. ; Borghi, E. B. ; Schteingart, L. M. ; Blesa, M. A. ; *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1981**, 2, 435.
- [44] – Antal, K. ; Bányai, I. ; Beck, M. T. ; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 6, 1191.
- [45] – Pourmaghi-Azar, M. H. ; Razmi-Nerbin, H. ; *J. Electroanal. Chem.* **2000**, 488, 17.
- [46] – Pourmaghi-Azar, M. H. ; Razmi-Nerbin, H. ; *Electroanalysis* **2000**, 12, 209.
- [47] – Souza, M. F. B. ; *Quim. Nova* **1997**, 60, 302.
- [48] – Moses, P. R. ; Wier, P. ; Murray, R. W. ; *Anal. Chem.* **1975**, 47, 1882.
- [49] – Brett, A. M. O. ; Brett, C. ; “Electroquímica – Princípios, Métodos e Aplicações”, Ed. Almedina, Coimbra, 1996.
- [50] – Bard, A. J. ; *J. Chem. Educ.* **1983**, 60, 302.
- [51] – Wring, S. A. ; Hart, J. P. ; *Analyst* **1992**, 117, 1215.
- [52] – Zecevic, S. ; Glavaski, B. S. ; Yeager, E. ; Lever, A. B. P. ; Minor, P. C. ; *J. Electroanal. Chem.* **1985**, 196, 339.
- [53] – Zagal, J. H. ; Villar, E. ; Zanartu, S. U. ; *J. Electroanal. Chem.* **1982**, 135, 343.
- [54] – Zagal, J. H. ; Lira, S. ; Zanartu, S. U. ; *J. Electroanal. Chem.* **1986**, 210, 95.
- [55] – Zagal, J. H. ; Páez, M. ; Tanaka, A. A. ; Santos, J. R. J. ; Linkous, C. A. ; *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 339, 13.
- [56] – Zagal, J. H. ; Fierro, C. ; Rozas, R. ; *J. Electroanal. Chem.* **1981**, 119, 403.
- [57] – Zagal, J. H. ; Sen, R. K. ; Yeager, E. ; *J. Electroanal. Chem.* **1977**, 83, 207.
- [58] – Dryhurst, G. ; McAllister, D. L. ; *Anal. Chim. Acta* **1974**, 72, 209.

- [59] – Li, H. ; Guarr, T. F. ; *J. Electroanal. Chem.* **1991** , 317 , 189.
- [60] – Qi, X. ; Baldwin, R. P. ; Li, H. ; Guarr, T. F. ; *Electroanalysis* **1991** , 3 , 119.
- [61] – Huang, X. ; Kok, W. T. ; *Anal. Chim. Acta* **1993** , 273 , 245.
- [62] – Böttger, B. ; Schindewolf, U. ; Avila, J. L. ; Amaro, R. R. ; *J. Electroanal. Chem.* **1997** , 432 , 139.
- [63] – Li, J. Z. ; Wu, X. C. ; Yuan, R. ; Lin, H. G. ; Yu, R. Q. ; *Analyst* **1994** , 119 , 1363.
- [64] – Wang, J. ; Golden, T. ; Li, R. ; *Anal. Chem.* **1988** , 60 , 1642.
- [65] – Ryabov, A. ; Kurova, V. S. ; Goral, V. N. ; Reshetova, M. D. ; Razumiene, J. ; Simkus, R. ; Laurinavicius, V. ; *Chem. Mat.* **1999** , 11 , 600.
- [66] – Okawa, Y. ; Nagano, M. ; Hirota, S. ; Kobayashi, H. ; Ohno, T. ; Watanabe, M. ; *Biosen. Bioelectron.* **1999** , 14 , 229.
- [67] – Koide, S. ; Yokoyama, K. ; *J. Electroanal. Chem.* **1999** , 468 , 193.
- [68] – Rover, L. R. ; Fernandes, J. C. B. ; Oliveira Neto, G. ; Kubota, L. T. ; *J. Electroanal. Chem.* **2000** , 481 , 34.
- [69] – Cosnier, S. ; *Biosen. Bioelectron.* **1999** , 14 , 443.
- [70] – Halbert, M. K. ; Baldwin, R. P. ; *Anal. Chem.* **1985** , 57 , 591.
- [71] – Tolbert, A. M. ; Baldwin, R. P. ; Santos, L. M. ; *Anal. Letters* **1989** , 22 , 683.
- [72] – Oungpipat, W. ; Alexander, P. W. ; Southwell-Keely, P. ; *Anal. Chim. Acta* **1995** , 309 , 35.
- [73] – Pandey, P. C. ; Upadhyay, S. ; Pathak, H. C. ; Pandey, C. M. D. ; *Anal. Lett.* **1998** , 31 , 2327.
- [74] – Malinauskas, A. ; Ruzgas, T. ; Gorton, L. ; *J. Electroanal. Chem.* **2000** , 484 , 55.
- [75] – Adams, R. N. ; *Anal. Chem.* **1958** , 30 , 1576.
- [76] – Kulys, J. ; Gorton, L. ; Dominguez, E. ; Emnéus, J. ; Jarskog, H. ; *J. Electroanal. Chem.* **1994** , 372 , 49.
- [77] – Gorton, L. ; *Electroanalysis* **1995** , 7 , 23.
- [78] – Kalcher, K. ; *Electroanalysis* **1990** , 2 , 419.

- [79] – Kissinger, P. T. ; *Electroanalysis* **1992** , 4 , 359.
- [80] – Walcarius, A. ; *Electroanalysis* **1998** , 10 , 1217.
- [81] – Bard, A. J. ; Faulkner, L. R. ; “Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications” , John Wiley & Sons , New York , 1980.
- [82] – Kissinger, P. T. ; Heineman, W. R. ; *J. Chem. Educ.* **1983**, 60, 702.
- [83] – Plambeck, J. A. ; “Electroanalytical Chemistry: Basic Principles and Applications”, John Wiley & Sons, New York, 1982.
- [84] – Karayannis , M. I. ; *Anal. Chim. Acta* **1975**, 76, 121.
- [85] – Lindquist, J. ; *Analyst* **1975** , 100 , 339.
- [86] – Iler, R. K. ; “The Chemistry of Silica”, John Wiley & Sons, New York, 1979.
- [87] – Gushikem, Y. ; Moreira, J. C. ; *J. Colloid Interface Sci.* **1985**, 107, 70.
- [88] – Robison, J. W. ; “Handbook of Spectroscopy” , v 1 ,CRC press, Cleveland, 1974.
- [89] – Kawano, Y. ; Denofre, S. ; Gushikem, Y. ; *Vibr. Spectrosc.* **1994**, 7, 293.
- [90] – Iamamoto, M. S.; Gushikem, Y. ; *J. Colloid Interface Sci.* **1990**, 134, 275.
- [91] – Yan , J. J. ; El-Nahhal, I. M. ; Maciel, G. E. ; *J. Non-Cryst. Solids* **1996** , 204, 105.
- [92] – Albert, K. ; Brindle, R. ; Schmid, J. ; Buszewski, B. ; Bayer, E. ; *Chromatographia* **1994**, 38, 283.
- [93] – Maciel, G. E. ; Sindorf, D. W. ; Bartuska, V. J. ; *J. Chromatogr.* **1981**, 205, 438.
- [94] – Yang, J. J. ; El-Nahhal, I. M. ; Chuang, I. S. ; Maciel, G. E. ; *J. Non-Cryst. Solids* **1997** , 209, 19.
- [95] – Stone, W. E. E. ; El Shafei, G. M. S. ; Sanz, J. ; Selim, S. A. ; *J. Phys. Chem.* **1993**, 97 , 10127.
- [96] – Lartiges, B. S. ; Bottero, J. Y. ; Derrendinger, L. S. ; Humbert, B. ; Tekely, P. ; Suty, H. ; *Langmuir* **1997**, 13, 147.

- [97] – Xu, T. ; Kob, N. ; Drago, R. S. ; Nicholas, J. B. ; Haw, J. F. ; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12231.
- [98] – Lazarin, A. M. ; Landers, R. ; Kholin, Y. V. ; Gushikem, Y. ; *J. Colloid Interface Sci.* , no prelo.
- [99] – Dollish, F. R. ; Fateley, W. G. ; Bentley, F. F. ; "Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds", Wiley-Interscience Publication, New York, 1974.
- [100] – Jehng, J. M. ; Hu, H. ; Gao, X. ; Wachs, I. E. ; *Catal. Today* **1996**, *28*, 335.
- [101] – Nakamoto, K. ; "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" , 3^a ed., Wiley-Interscience Publication, New York, 1978 , 138.
- [102] – Avery, J. S. ; Burbridge, C. D. ; Goodgame, D. M. ; *Spectrochim. Acta* **1968**, *24A*, 1721.
- [103] – Fujiwara, S. T. ; Gushikem, Y. ; Alfaya, R. V. S. ; *Colloids Surf. A* **2001**, *178*, 135.
- [104] – Filippov, A. P. ; Karpenko, G. A. ; *Theor. Exp. Chem.* **1978**, *14*, 333.
- [105] – Gao, Z. Q. ; Zhang, Y. M. ; Tian, M. L. ; Zhao, Z. F. ; *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *358*, 161.
- [106] – Ivaska, A. ; Gao, Z. Q. ; Zha, T. X. ; Wang, G. Q. ; Li, P. B. ; Zhao, Z. F. ; *Talanta* **1993**, *40*, 399.
- [107] – Borgo, C. A. ; Ferrari, R. T. ; Colpini, L. M. S. ; Costa, C. M. M. ; Baesso, M. L. ; Bento, A. C. ; *Anal. Chim. Acta* **1999**, *385*, 103.
- [108] – Pessoa, C. A. ; Gushikem, Y. ; *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *477*, 158.
- [109] – Sano, A. ; Kuwayama, T. ; Furukawa, M. ; Takitani, S. ; Nakamura, H. ; *Anal. Sci.* **1995** , *11* , 405.
- [110] – Mushran, S. P. ; Agrawal, M. C. ; *J. Sci. Ind. Res. India* **1977** , *36* , 274.
- [111] – Lide, D. R. ; "Analytical Chemistry. In CRC Handbook of Chemistry and Physics", 78th ed., CRC Press LLC: Boca Raton, 1997; 8 / 50.
- [112] – Miland, E. ; Ordieres, A. J. M. ; Blanco, P. T. ; Smyth, M. R. ; Fágáin, C. Ó. ; *Talanta* **1996**, *43*, 785.
- [113] – Kubota, L.T. ; Gushikem, Y. ; *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 2477.

- [114] – Zaldivar, G. A. P. ; Gushikem, Y. ; *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 337, 165.
- [115] – Da Cunha, L. J. V. ; Andreotti, E. I. S. ; Gushikem, Y. ; *J. Braz. Chem. Soc.* **1995**, 6, 271.
- [116] – Estrin, D. A. ; Baraldo, L. M. ; Slep, L. D. ; Barja, B. C. ; Olabe, J. A. ; Paglieri, L. ; Corongiu, G. ; *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3897.
- [117] – Baraldo, L. M. ; Bessega, M. S. ; Rigotti, G. E. ; Olabe, J. A. ; *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5890.
- [118] – Baraldo, L. M. ; Forlano, P. ; Parise, A. R. ; Slep, L. D. ; Olabe, J. A. ; *Coordin. Chem. Rev.* **2001**, 219, 881.
- [119] – Macartney, D. H. ; *Rev. Inorg. Chem.* **1988**, 9, 101.
- [120] – Zaldivar, G. A. P. ; Gushikem, Y. ; Kubota, L. ; *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 318, 247.
- [121] – Kissinger, P. T. ; Heineman, W. R. ; *J. Chem. Educ.* **1983**, 60, 702.
- [122] – Kubota, L. T. ; Gushikem, Y. ; Perez, J. ; Tanaka, A. A. ; *Langmuir* **1995**, 11, 1009.
- [123] – Kaniowska, E. ; Chwatko, G. ; Glowacki, R. ; Kubalczyk, P. Bald. E. ; *J. Chromatogr. A* **1998**, 769, 27.
- [124] – Sekota, M. ; Nyokong, T. ; *Electroanalysis* **1997**, 9, 1257.
- [125] – Zen, J. ; Kumar, A. S. ; Chen, J. ; *Anal. Chem.* **2001**, 73, 1169.