



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA
LABORATÓRIO DE QUÍMICA DE SUPERFÍCIE – LabQS



**MATERIAL CARBONO CERÂMICO CONDUTOR $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{C}$ -grafite:
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES**

EDUARDO MARAFON

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química, da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS.

Orientador: Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem

Campinas / SP
Dezembro / 2008

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

M323m	<p>Marafon, Eduardo. Material carbono cerâmico condutor SiO₂/ZrO₂/C-grafite: síntese, caracterização e aplicações / Eduardo Marafon. -- Campinas, SP: [s.n], 2008.</p> <p style="text-align: center;">Orientador: Yoshitaka Gushikem.</p> <p style="text-align: center;">Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p style="text-align: center;">1. Carbono cerâmico. 2. Sensores eletroquímicos. 3. Sol-gel. 4. SiO₂/ZrO₂/C-grafite. I. Gushikem, Yoshitaka. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.</p>
-------	--

Título em inglês: SiO₂/ZrO₂/C-graphite conducting carbon ceramic material: synthesis characterization and application

Palavras-chaves em inglês: Carbon ceramic, Electrochemical sensors, Sol-gel, SiO₂/ZrO₂/C-graphite

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Yoshitaka Gushikem (orientador), Ubirajara Pereira Rodrigues Filho (IQ-USP-São Carlos), Reni Ventura da Silva Alfaya (UEL-Londrina), Fernando Aparecido Sígoli (IQ-UNICAMP), Lauro Tatsuo Kubota (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 15/12/2008

*Aos meus queridos pais Fátima e
Firmino, à minha irmã Patrícia, ao meu
irmão Marcio e à minha avó Josefa.*

Aos quais amo tanto!

AGRADECIMENTOS

A Deus por toda proteção dada a mim durante todo esse tempo.

Agradecimentos especiais ao Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem pela orientação, compreensão, dedicação, apoio e amizade. Pelos ótimos churrascos na sua casa, sempre nos acolhendo de um modo tão carinhoso.

Aos meus pais Fátima e Firmino, minha avó Josefa, meu irmão Marcio, minha irmã Patrícia e ao meu cunhado Alessandro pela compreensão por minhas faltas, e por todo amor, carinho, dedicação a mim oferecidos em todos os momentos, mesmo com a distância. Muito do que eu sou hoje, devo a vocês. Amo vocês.

Ao Prof. Dr. Lauro T. Kubota pelas sugestões, dicas e ensinamentos de eletroquímica.

Ao Prof. Dr. Richard Landers do Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP e a Rita C. G. Vinhas pela ajuda nos experimentos de XPS.

Aos professores do Instituto de Química pelos ensinamentos.

Aos colegas de Laboratório: Alane, Almir, Alzira, André, Andréa, Angélica, Prof. Dr. Cajá, Camila, Prof. Dr. Cláudio Aioldi, Denise, Dey, Edson, Elaine, Fábio, Fernando, Flávio, Giovane, HÉRICA, Ilauro, Jackeline, Júlio, KALINE, Leliz, Margarete, Maurício Mangueira, Mauricio Melo, Natália, D. Neuza, Nilton, Ricardo, Rodrigo, Suzana, Syed, Thaís, Tiago, Victor e Viva pela amizade e pelos momentos descontraídos no laboratório.

À técnica do laboratório D. Neuza pela amizade, pela força, incentivo e organização do laboratório.

Às amigas de Campinas Denise, Hérica, Juliana, Kaline, Lucy, Mariana e Thaís pelos almoços de finais de semana, pelas idas ao teatro, cinema, Swingers, Hopi Hari ... vocês fizeram toda a diferença durante esse período em Campinas.

Agradecimentos especiais à Hérica por me agüentar nas aulas de dança de salão, à Kaline e à Mari pelos tantos bons momentos que passamos juntos durante todo esse tempo. Obrigado por tudo cats. Amo vocês!

Ao Júlio pela amizade, por estar sempre disposto a conversar e me dar forças para continuar esta longa jornada... Obrigado também por tornar o ambiente do laboratório mais descontraído com suas *performances* divertidíssimas, pelos fervos e bafos ... te admiro muito cara.

Aos técnicos e atletas da equipe de natação da UNICAMP (USSR – Unicamp Swimming Society Reloaded) pela amizade, pela excelente qualidade dos treinos e pelos momentos de descontração nos treinos, nas competições e no bandeirão.

À D. Maria, que foi uma mãe pra mim em Campinas, sempre dizendo lindas palavras, e a todos os coelgas que passaram pela república (Aquiles, Edson, Heron, Kristerson, Marcio, Mario, Ricardo, Rodrigo, Sávio, Sebastião e Tiago), pela amizade e convívio durante esse tempo. Aquiles, por estar sempre me incentivando e me acordando as 6 h da manhã para ir na academia, pelas horas e horas de bate-papo na república, altos bafos e pelos ótimos almoços nos finais de semana na república, mesmo você me explorando na cozinha.

Aos meus amigos de Londrina Anna, Nayara, Nilton, Rodrigo e Solange que, mesmo distantes, sempre estiveram me apoiando. Obrigado pela amizade e pelos momentos de lazer durante todo esse tempo. Anna, obrigado por tirar minhas dúvidas de ingles e me mostrar o mundo das fotografias, foram horas e horas comentando fotos no *flickr* e algumas saídas em Londrina para tirarmos fotos, mesmo você me matando de vergonha, foram ótimos momentos.

Ao Charles, meu amigo suíço por ter me cedido seu computador para que eu pudesse terminar de escrever e corrigir esse trabalho em Brasília e em Dourados. Obrigado pela amizade, por estar sempre me incentivando a terminar esse trabalho, pelos passeios na Suíça e em São Paulo e pelos bate-papos descontraídos no *msn*.

Aos colegas João, Joilson, Luciana, Madalena, Marco, Mateus, Milton, Paulo e Sílvia, que de alguma forma contribuíram para a execução deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Campinas pela oportunidade.

Aos técnicos do IQ / UNICAMP e IFGW / UNICAMP pelo auxílio nas análises.

Aos funcionários do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pelos treinamentos e pela oportunidade de operação dos microscópios eletrônicos.

Aos funcionários da Coordenadoria de Pós-Graduação: André, Bel e Rodrigo pelo atendimento atencioso.

À FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pela bolsa de Doutorado Direto concedida (Processo 04/00919-5).

A todos, meus mais sinceros agradecimentos.

CURRÍCULO

1. Dados pessoais

Nome: Eduardo Marafon
Data de Nascimento: 23/01/1982
Estado civil: Solteiro
Nacionalidade: Brasileiro
E-mail: marafon@iqm.unicamp.br;

2. Formação Acadêmica

2000 – 2004: Bacharelado em Química (Química Tecnológica)
Universidade Estadual de Londrina (UEL)

3. Produção Científica

3.1 Patente

3.1.1 **MARAFON, E.**; LUCHO, A. M. S.; FRANCISCO, M. S. P.; LANDERS, R.; GUSHIKEM, Y.; Processo de preparação do material cerâmico eletricamente condutor SiO₂/ZrO₂/C-grafite e material cerâmico eletricamente condutor SiO₂/ZrO₂/C-grafite. Patente Brasileira 0506395-7.

3.2 Artigo publicado

3.2.1 **MARAFON, E.**; KUBOTA, L. T.; GUSHIKEM, Y.; *FAD modified SiO₂/ZrO₂/C ceramic electrode for electrocatalytic reduction of bromated and iodate*. J. Solid State Electrochem. 13 (2009) 377.

3.2.2 **MARAFON, E.**; LUCHO, A. M. S.; FRANCISCO, M. S. P.; LANDERS, R.; GUSHIKEM, Y.; *Thin film of copper hexacyanoferrate dispersed on a surface of a conducting carbon ceramic material SiO₂/ZrO₂/C-graphite. Characteristics and electrochemical studies*. J. Braz. Chem. Soc. 17 (2006) 1605.

3.3 Comunicações apresentadas em congresso

3.3.1 **MARAFON, E.**; PEREIRA, V. R.; KUBOTA, L. T.; GUSHIKEM, Y.; *Sensors based on flavin adenine dinucleotide modified SiO₂/ZrO₂/C-graphite carbon ceramic electrode*. 10th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, 17 a 21 de junho de 2007, Berlin, Alemanha.

- 3.3.2 **MARAFON, E.**; GUSHIKEM, Y.; *Estudo de cristalização de ZrO_2 no material carbono cerâmico $SiO_2/ZrO_2/C$ -grafite preparado pelo método sol-gel.* 30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 31 de maio a 03 de junho de 2007, em Águas de Lindóia, SP – Brasil.
- 3.3.3 **MARAFON, E.**; GUSHIKEM, Y.; *Morphological study of copper hexacyanoferrate thin film dispersed on the $SiO_2/ZrO_2/C$ -graphite carbon ceramic electrode.* V Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 5^o Simpósio Brasileiro de Eletrocerâmicas, 08 a 12 de outubro de 2006, Florianópolis, SC – Brasil.
- 3.3.4 **MARAFON, E.**; KUBOTA, L. T.; GUSHIKEM, Y.; *Electrocatalytic reduction of persulfate by flavin adenin dinucleotide adsorbed on $SiO_2/ZrO_2/C$ -grafite carbon ceramic electrode.* XIII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 03 a 06 de setembro de 2006, Fortaleza, CE – Brasil.
- 3.3.5 **MARAFON, E.**; GUSHIKEM, Y.; LUCHO, A. M. S.; FRANCISCO, M. S. P.; LANDERS, R.; *Thin film of copper hexacyanoferrate dispersed on a surface of a conducting carbon ceramic material $SiO_2/ZrO_2/C$ -grafite. Characteristics and electrochemical studies.* XIII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 03 a 06 de setembro de 2006, Fortaleza, CE – Brasil.
- 3.3.6 **MARAFON, E.**; GUSHIKEM, Y.; KUBOTA, L. T.; *Comportamento Eletroquímico de Flavina Adenina Dinucleotídeo adsorvida em $SiO_2/ZrO_2/C$ -grafite.* 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 19 a 22 de maio de 2006, Águas de Lindóia, SP –Brasil. Apresentação oral.
- 3.3.7 **MARAFON, E.**; LUCHO, A. M. S.; GUSHIKEM, Y.; *Utilização do Material Carbono Cerâmico $SiO_2/ZrO_2/C$ -grafite, Preparado pelo Método Sol-Gel, como substrato base para construção de sensores eletroquímicos.* XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 4 a 7 de dezembro de 2005, Londrina, PR – Brasil. Apresentação oral.
- 3.3.8 **MARAFON, E.**; GUSHIKEM, Y.; *Sensors Based on Carbon Ceramic Materials.* International Conference Analytical Chemistry and Chemical Analysis, 12 a 18 de setembro de 2005, Kiev, Ucrânia.
- 3.3.9 **MARAFON, E.**; FRANCISCO, M. S. P.; GUSHIKEM, Y.; *$SiO_2/ZrO_2/C$ -Graphite Carbon Ceramic Composite: Sol-Gel Synthesis and Textural Characterization.* XX Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, Brazilian Journal of Morphological Sciences, 28 a 31 de agosto de 2005, Águas de Lindóia, SP – Brasil.

- 3.3.10 **MARAFON, E.**; LUCHO, A. M. S.; FRANCISCO, M. S. P.; GUSHIKEM, Y.; *Síntese e caracterização de SiO₂/Grafite/ZrO₂ obtido pelo método sol-gel. Utilização de Cu₂[Fe(CN)₆] como uma sonda eletroquímica.* 28^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 30 de maio a 02 de junho de 2005, Poços de Caldas, MG – Brasil.
- 3.3.11 **MARAFON, E.**; FRANCISCO, M. S. P.; MARONEZE, C. M.; CARDOSO, W.S.; GUSHIKEM, Y.; *Materiais compósitos carbonocerâmico grafite/SiO₂-MO₂ (M = Zr, Ti e Sn): síntese via método sol-gel, estudo da dispersão da grafite e do óxido metálico.* 15^a Reunião Anual dos Usuários do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS, 21 e 22 de fevereiro de 2005, Campinas, SP – Brasil.
- 3.3.12 **MARAFON, E.**; ALVES, J. C.; SCARMINIO, I. S.; SILVA, E. C.; *Estudo dos Interferentes Al, Fe, Ca e pH sobre o Eletrodo Seletivo de Fluoreto Utilizando Planejamento Fatorial.* XII Encontro Anual de Iniciação Científica, 2003, Foz do Iguaçu, PR – Brasil.
- 3.3.13 **MARAFON, E.**; PIRES, E. O.; ALVES, J. C.; PINESE, J. P. P.; SILVA, E. C.; *Geoquímica do flúor nas águas superficiais do município de Itambaracá: Uma contribuição ao estudo das anomalias hidrogeoquímica no Norte do Paraná.* XII Encontro Anual de Iniciação Científica, 2003, Foz do Iguaçu, PR – Brasil.
- 3.3.14 **MARAFON, E.**; ALVES, J. C.; *Identificação de anomalias hidrogeoquímicas pela determinação da composição química da água subterrânea na região de Itambaracá-Pr.* XI Encontro anual de Iniciação Científica, 2002, Maringá, PR – Brasil.
- 3.3.15 **MARAFON, E.**; PIRES, E. O.; ALVES, J. C.; PINESE, J. P. P.; LICHT, O. A. B.; *Características geoquímicas naturais da água de abastecimento público da porção extremo norte do estado do Paraná, Brasil.* XLI Congresso Brasileiro de Geologia – A Geologia e o Homem, 2002, João Pessoa, PB – Brasil.
- 3.3.16 **MARAFON, E.**; ALVES, J. C.; PINESE, J. P. P.; CAYRES, V. P.; MORITA, M. C.; *Determinação de flúor em água subterrânea para identificação de anomalia hidrogeoquímica no município de Itambaracá-Pr* IX Encontro de Química da Região Sul – A Química e os Recursos Naturais, 2001, Londrina, PR – Brasil.

4. Outros

- 4.1 I Seminário de Química Forense, 13 a 17 de outubro de 2008, Instituto Nacional de Criminalística, Brasília / DF.
- 4.2 I Seminário de Perícias sobre Poluição, 12 a 16 de maio de 2008, Instituto Nacional de Criminalística, Brasília / DF.
- 4.3 Curso de Formação Profissional de Perito Criminal Federal, 30 de julho a 14 de dezembro de 2007, Academia Nacional de Polícia, Brasília / DF.
- 4.4 Minicurso sobre Química Forense realizado durante a 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 30 de maio a 02 de junho de 2005, Poços de Caldas, MG – Brasil.
- 4.5 Workshop Materiais Porosos - Obtenção, Caracterização e Aplicações. 2004, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP.
- 4.6 55ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, SBPC, 2003, Recife, PE - Brasil
- 4.7 XVIII Semana de Química da Universidade Estadual de Londrina, UEL, 2002.
- 4.8 III Seminário de Integração Científica do Departamento de Bioquímica. 2001. Universidade Estadual de Londrina, UEL.
- 4.9 XVII Semana de Química da Universidade Estadual de Londrina, UEL, 2000.

RESUMO

TÍTULO: MATERIAL CARBONO CERÂMICO CONDUTOR $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{C}$ -GRAFITE: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES

AUTOR: EDUARDO MARAFON

ORIENTADOR: PROF. DR. YOSHITAKA GUSHIKEM

PALAVRAS-CHAVE: MÉTODO SOL-GEL, MATERIAL CARBONO CERÂMICO, SENSORES ELETROQUÍMICOS, HEXACIANOFERRATO DE COBRE, FLAVINA ADENINA DINUCLEOTÍDEO,

O MATERIAL CARBONO CERÂMICO CONDUTOR $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{C}$ -GRAFITE FOI PREPARADO PELO MÉTODO SOL-GEL EM DUAS COMPOSIÇÕES: (A) SZC30 ($\text{SiO}_2 = 50 \%$, $\text{ZrO}_2 = 20 \%$, $\text{C} = 30 \%$) E (B) SZC20 ($\text{SiO}_2 = 60 \%$, $\text{ZrO}_2 = 20 \%$, $\text{C} = 20 \%$) EM % m/m, CARACTERIZADO E UTILIZADO PARA PREPARAR ELETRODOS. O MATERIAL CARBONO CERÂMICO FOI AQUECIDO NAS TEMPERATURAS DE 400, 600, 800 E 1000 °C, EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO, E FOI VERIFICADO QUE O MESMO APRESENTA ALTA ESTABILIDADE TÉRMICA, VERIFICANDO-SE A CRISTALIZAÇÃO DE ZrO_2 EM 1000 °C, NA FASE TETRAGONAL, ENQUANTO QUE SiO_2 PERMANECE AMORFO. A ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DOS MATERIAIS CARBONO CERÂMICO SZC20 E SZC30 COMO PREPARADOS, FORAM RESPECTIVAMENTE 45 E 12 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, ENQUANTO QUE EM TEMPERATURAS ACIMA DE 600 °C, DEVIDO AO COLAPSO DOS POROS, A ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DOS MATERIAIS DIMINUEM PARA 3 E 4 $\text{m}^2 \text{cm}^{-1}$. AS IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO MOSTRARAM QUE AS NANOPARTÍCULAS DE GRAFITE ESTÃO BEM DISPERSAS NO INTERIOR DA MATRIZ DE $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$, SENDO RESPONSÁVEIS PELA ELEVADA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DOS MATERIAIS CARBONO CERÂMICO SZC 20 E SZC30 PENSADOS NA FORMA DE DISCOS, 4 E 18 S cm^{-1} , RESPECTIVAMENTE. COM O MATERIAL SZC30 FORAM PREPARADOS ELETRODOS E OS MESMOS FORAM MODIFICADOS COM HEXACIANOFERRATO(II) DE COBRE (CuHCF) E FLAVINA ADENINA DINUCLEOTÍDEO (FAD). A ESPESSURA DO FILME DE CuHCF

FORMADO SOBRE A SUPERFÍCIE DO ELETRODO SZC30 FOI ESTIMADA COMO SENDO 101 nm, E ELE APRESENTOU BOA ESTABILIDADE QUÍMICA E BAIXA RESISTÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA. O ELETRODO SZC30 MODIFICADO COM FAD MOSTROU SER EFICIENTE NAS REAÇÕES DE REDUÇÃO ELETROCATALÍTICA DE ÍONS BROMATO E IODATO, EM SOLUÇÃO AQUOSA. A ELETROREDUÇÃO DE AMBOS OS ÍONS OCORREU NUM POTENCIAL DE $-0,41$ V vs. ELETRODO DE CALOMELANO SATURADO. OS EXPERIMENTOS DE CRONOAMPEROMETRIA MOSTRARAM QUE O ELETRODO CARBONO CERÂMICO MODIFICADO COM FAD APRESENTA POTENCIAL PARA SER EMPREGADO COMO SENSOR AMPEROMÉTRICO PARA DETERMINAÇÃO DE BROMATO E IODATO, APRESENTANDO LIMITES DE DETECÇÃO DE 2,3 E 1,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$, RESPECTIVAMENTE.

ABSTRACT

TITLE: SiO₂/ZrO₂/C-GRAPHITE CONDUCTING CARBON CERAMIC MATERIAL: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATIONS

AUTHOR: EDUARDO MARAFON

SUPERVISOR: PROF. DR. YOSHITAKA GUSHIKEM

KEYWORDS: SOL-GEL METHOD, CARBON CERAMIC MATERIAL, ELECTROCHEMICAL SENSORS, COPPER HEXACYANOFERRATE, FLAVIN ADENINE DINUCLEOTIDE

SiO₂/ZrO₂/C-GRAPHITE WAS PREPARED BY THE SOL-GEL METHOD IN TWO COMPOSITIONS: (A) SZC30 (SiO₂ = 50 %, ZrO₂ = 20 %, C = 30 %) E (B) SZC20 (SiO₂ = 60 %, ZrO₂ = 20 %, C = 20 %) IN % m/m, CHARACTERIZED AND USED TO PREPARE ELECTRODES. THE CARBON CERAMIC MATERIAL WAS THERMALLY TREATED AT 400, 600, 800 AND 1000 °C IN NITROGEN ATMOSPHERE, AND IT WAS OBSERVED THAT IT PRESENTS HIGH THERMAL STABILITY AND THE CRYSTALLIZATION OF ZrO₂ OCCURRED AT 1000 °C IN TETRAGONAL PHASE, WHILE SiO₂ REMAINED AMORPHOUS. THE SPECIFIC SURFACE AREA OF SZC20 AND SZC30 THE CARBON CERAMIC MATERIALS WAS, RESPECTIVELY, 45 AND 12 m² g⁻¹, AS PREPARED. FOR MATERIALS TREATED AT TEMPERATURES HIGHER THAN 600 °C, DUE TO THE COLLAPSE OF THE POROUS, SPECIFIC SURFACE AREA OF THE MATERIALS DECREASE TO 3 AND 4 m² g⁻¹. HIGH RESOLUTION TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY MICROGRAPHS SHOWED THAT THE GRAPHITE NANOPARTICLES ARE WELL DISPERSED INSIDE DE SiO₂/ZrO₂ MATRIX, AND THESE NANOPARTICLES ARE RESPONSIBLE FOR THE HIGH ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF PRESSED DISKS OF CARBON CERAMIC MATERIALS, 4 AND 18 S cm⁻¹, RESPECTIVELY. THE SZC30 MATERIAL WAS USED TO PREPARE ELECTRODES AND THEY WERE MODIFIED WITH COPPER HEXACYANOFERRATE(II) (CuHCF) AND FLAVIN ADENINE DINUCLEOTIDE (FAD). THE THICKNESS OF THE CuHCF FILM WAS ESTIMATED AS 101 nm, PRESENTING GOOD CHEMICAL STABILITY AND LOW CHARGE

TRANSFER RESISTANCE. FAD MODIFIED SZC30 CARBON CERAMIC ELECTRODE WAS EFFICIENT FOR ELECTROCATALYTIC REDUCTION OF BROMATE AND IODATE IONS, IN AQUEOUS SOLUTION. THE ELECTROREDUCTION OF BOTH IONS OCCURRED AT A PEAK POTENTIAL OF - 0,41 V vs. SATURATED CALOMEL ELECTRODE. THE CRONOAMPEROMETRY EXPERIMENTS SHOWED THAT FAD MODIFIED SZC30 CARBON CERAMIC ELECTRODE CAN BE USED AS AN AMPEROMETRIC SENSOR FOR BROMATE AND IODATE, PRESENTING DETECTION LIMIT OF 2,3 AND 1,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$, RESPECTIVELY.

LISTA DE ABREVIATURAS

TEOS: tetraetilortosilicato

SZC: SiO₂/ZrO₂/C-grafite

SZC20: SiO₂/ZrO₂/C-grafite (60 % m/m, 20 % m/m, 20 % m/m)

SZC30: SiO₂/ZrO₂/C-grafite (50 % m/m, 20 % m/m, 30 % m/m)

CuHCF: hexacianoferrato(II) de cobre

FAD: Flavina Adenina Dinucleotídeo

SZC30/CuHCF: SiO₂/ZrO₂/C-grafite modificado com hexacianoferrato(II) de cobre

SZC30/FAD: SiO₂/ZrO₂/C-grafite modificado com flavina adenina dinucleotídeo

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

LNLS: Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

LME: Laboratório de Microscopia Eletrônica

EDS: Análise de Emissão de Raios X

HRTEM: Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

XPS: Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

ECS: Eletrodo de Calomelano Saturado

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	XIX
ÍNDICE DE TABELAS	XXII
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	6
3. EXPERIMENTAL.....	7
3.1. Praparação do material carbono cerâmico SiO ₂ /ZrO ₂ /C-grafite	7
3.2. Tratamento térmico	7
3.3. Área Superficial Específica	8
3.4. Difração de Raios X	8
3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	8
3.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)	9
3.7. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)	9
3.8. Condutividade Elétrica	10
3.9. Prepração do eletrodo	10
3.10. Imobilização de hexacianoferrato de cobre	11
3.11. Imobilização de Flavina Adenina Dinucleotídeo (FAD)	12
3.12. Medidas eletroquímicas	12
4. RESULTADOS	13
4.1. Caracterização	13
4.1.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução	15
4.1.2. Difração de Raios X	19
4.1.3. Filme de hexacianoferrato(II) de cobre sobre a superfície de SZC	23
4.1.4. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X	29
4.2. Estudos eletroquímicos	35
4.2.1. Filme de CuHCF sobre a superfície de SZC	35
4.2.2. FAD adsorvida sobre a superfície de SZC	45
4.2.2.1. Estudo da redução eletrocatalítica de bromato e iodato	50

5. CONCLUSÕES	60
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Eletrodo de trabalho construído com o material SZC30	11
Figura 2 – Área superficial específica para as amostras SZC20 e SZC30 aquecidas em diferentes temperaturas.	14
Figura 3(A) – Imagem obtida por HRTEM para o material SZC20. As franjas apresentadas dentro do círculo são devido aos planos cristalinos da grafite. D = distância interplanar e r = raio da esfera da nanopartícula.	16
Figura 3(B) – Imagem de HRTEM obtida por contraste de massa para o material SZC20 aquecido a 1000 °C. As esfereas escuras são nanocristalitos de ZrO ₂ , enquanto que as claras são devido as nanopartículas de C-grafite.	17
Figura 3(C) – Imagem de HRTEM para SZC20 aquecido a 1000 °C, mostrando duas partículas com diferentes distâncias interplanares.....	18
Figura 4(A) – Difrátogramas de raios X para SZC20 aquecido em diferentes temperaturas. ● grafite e • ZrO ₂	20
Figura 4(B) – Difrátogramas de raios X para SZC30 aquecido em diferentes temperaturas. ● grafite e • ZrO ₂	21
Figura 5(A) – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da superfície de eletrodo SZC30.....	25
Figura 5(B) – Espectro de EDS obtido por microscopia eletrônica de varredura da superfície do eletrodo SZC30.....	26
Figura 5(C) – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da superfície de eletrodo SZC30/CuHCF.....	27
Figura 5(D) – Espectro de EDS obtido por microscopia eletrônica de varredura da superfície do eletrodo SZC30/CuHCF.....	28
Figura 6(A) - Espectro de XPS para K 2p no material SZC30/CuHCF.....	31
Figura 6(B) - Espectro de XPS para O1s no material SZC30/CuHCF.....	32
Figura 6(C) - Espectro de XPS para Fe2p no material SZC30/CuHCF.....	33
Figura 6(D) - Espectro de XPS para N1s no material SZC30/CuHCF.....	34
Figura 7 - Curvas de voltametria cíclica para SZC30/CuHCF obtidos em KCl 1,0 mol L ⁻¹ em velocidades de varredura de 5 a 100 mV s ⁻¹	35

Figura 8 - Voltamogramas cíclicos para o eletrodo carbono cerâmico SZC30/CuHCF obtidos em diferentes eletrólitos suportes 1,0 mol L ⁻¹ a 10 mV s ⁻¹ . (a) NH ₄ ⁺ , (b) K ⁺ , (c) Na ⁺ e (d) Li ⁺	39
Figura 9(A) - Diagrama de Bode para o eletrodo SZC30 obtido em KCl 1,0 mol L ⁻¹ . Potencial aplicado de 0,69 V (ECS).....	41
Figura 9(B) - Diagrama de Bode para o eletrodo SZC30/CuHCF obtidos em KCl 1,0 mol L ⁻¹ . Potencial aplicado de 0,69 V (ECS).....	42
Figura 10 – Diagrama de Nyquist para SZC30/CuHCF obtido em KCl 1,0 mol L ⁻¹ . A figura inserida mostra o diagrama na faixa de alta frequência e o semi-círculo simulado. Potencial aplicado de 0,69 V versus ECS.....	43
Figura 11 - Diagrama de Bode experimental (círculos e quadrados abertos) e simulado (linha) para SZC30/CuHCF, obtidos em KCl 1,0 mol L ⁻¹ e potencial aplicado de 0,69 V vs. ECS.....	44
Figura 12 - Estrutura de flavina adenina dinucleotídeo.....	45
Figura 13 - Voltamogramas cíclicos para (A) SZC30 e (B) SZC30/FAD obtidos em KCl 0,1 mol L ⁻¹ livre de oxigênio, pH 5,0 e velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹	46
Figura 14(A) - Voltamogramas cíclicos para SZC30/FAD obtidos em KCl 0,1 mol L ⁻¹ , velocidade de varredura de 5 mV s ⁻¹ em diferentes pH.....	48
Figura 14(B) – Influência do pH sobre o potencial médio, Em, para SZC30/FAD obtidos em KCl 0,1 mol L ⁻¹ e velocidade de varredura de 5 mV s ⁻¹	49
Figura 15(A) – Voltamogramas cíclicos para SZC30 (A), na ausência (a) e presença de íons [BrO ₃ ⁻] = 5,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ (b) e [IO ₃ ⁻] = 5,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ (c). Obtidos em KCl 0,1 mol L ⁻¹ , pH 3,0 a 10 mV s ⁻¹	51
Figura 15(B) – Voltamogramas cíclicos para SZC30/FAD (A), na ausência (a) e presença de íons [BrO ₃ ⁻] = 5,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ (b) e [IO ₃ ⁻] = 5,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ (c). Obtidos em KCl 0,1 mol L ⁻¹ , pH 3,0 a 10 mV s ⁻¹	52
Figura 16 – Densidade de corrente catódica em função do pH para SZC30/FAD na presença de 5.0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ de (a) BrO ₃ ⁻ e (b) IO ₃ ⁻ , obtidos em KCl 1,0 mol L ⁻¹ , com velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹ em pH 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0.....	53

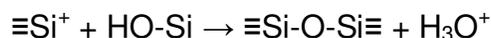
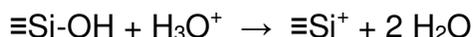
Figura 17 – Gráfico de densidade de corrente catódica em função da concentração de íons (A) BrO_3^- e (B) IO_3^- , obtidos a partir de experimentos de cronoamperometria. Potencial aplicado – 0,410 V vs ECS, pH 4,0 em KCl 0,1 mol L ⁻¹	54
Figura 18(A) – Corrente em função do tempo para experimento de cronoamperometria com o eletrodo SZC30/FAD adicionando íons bromato à solução de KCl 0,1 mol L ⁻¹	55
Figura 18(B) – Corrente em função do tempo para experimento de cronoamperometria com o eletrodo SZC30/FAD adicionando íons iodato à solução de KCl 0,1 mol L ⁻¹	56
Figura 19(A) – Gráfico de I_p/v^2 vs. v para o eletrodo SZC30 modificado com FAD, contendo $5,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ de bromato. Experimentos realizados em solução de KCl 0,1 mol L ⁻¹ em pH 4,0.....	58
Figura 19(B) – Gráfico de I_p/v^2 vs. v para o eletrodo SZC30 modificado com FAD, contendo $5,0 \times 10^{-3}$ mol L ⁻¹ de iodato. Experimentos realizados em solução de KCl 0,1 mol L ⁻¹ em pH 4,0.....	59

ÍNDICE DE TABELAS

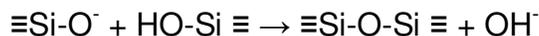
Tabela 1 - Dados da composição química, área superficial específica e condutividade elétrica para os materiais SZC20 e SZC30, como preparados	13
Tabela 2 – Dados de difração de raios X para os materiais SZC20 e SZC30, aquecidos a 1000 °C	23
Tabela 3 – Energias de ligação e concentração atômica na superfície dos eletrodos modificados com CuHCF, obtidos por XPS	29
Tabela 4 – Resultados dos experimentos de amperometria para SZC30/FAD	57

1. INTRODUÇÃO

O método sol-gel, reportado pela primeira vez há 150 anos, contitui-se de multiplas reações utilizando precursores alcóxidos, gerando produtos sólidos, tais como vidros e óxidos cerâmicos [1]. Neste processo, um precursor alcóxido, tal como $M(OR)_4$, é hidrolisado, levando-se a formação de ligações M-OH. O silanol resultante sofre condensação formando uma rede inorgânica tridimensional. Estas reações, resumidas no esquema 1, são fortemente afetadas por fatores como pH da solução, tipo de alcóxido precursor, tipo e concentração de solventes, temperatura e catalisador [2]. Abaixo de ph de carga nula (pH = 2) a velocidade da transformação sol-gel é proporcional a concentração de H_3O^+ :

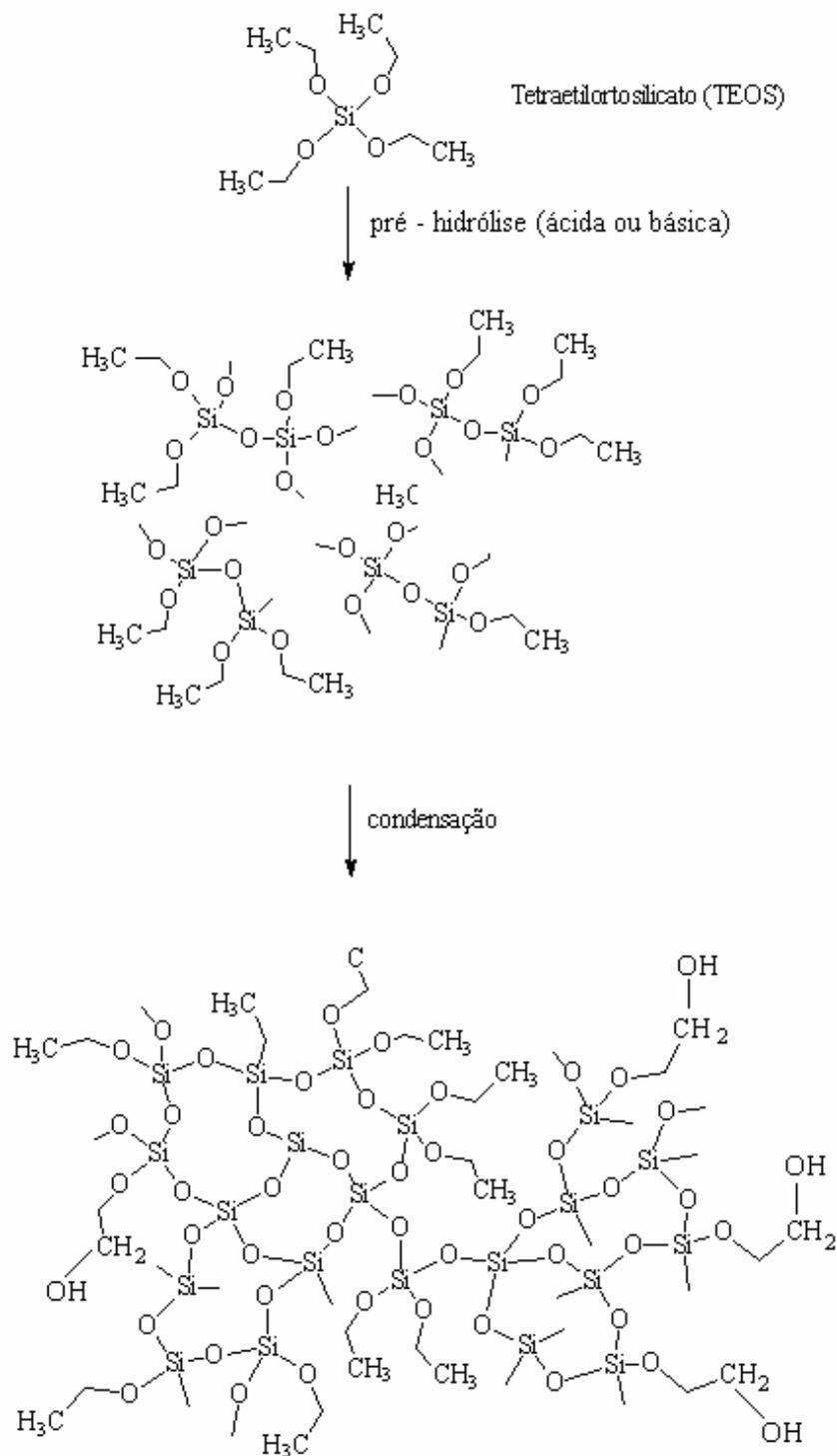


Entre pH 2 e 7 a reação de condensação é sensível à catálise básica:



Acima de pH 7, a polimerização è extremamente rápida, levando à formação de partículas com diâmetro de 2 nm em poucos minutos. Na ausência de eletrólito as partículas coloidais apresentam elevada densidade de cargas superficiais que impedem a agregação por repulsão eletrostática. Em meio ácido, obtem-se preferencialmente géis poliméricos, enquanto que em condições

alcalinas é possível preparar géis particulados (coloidais) ou físicos a partir do ajuste da força iônica [3].



Esquema 1 – Esquema simplificado das reações do método sol-gel.

Controlando estas variáveis, os materiais sintetizados pelo método sol-gel podem ser produzidos para inúmeras aplicações, incluindo eletrônica, óptica, métodos de separação, catálise e sensores [4].

Um dos atrativos de se utilizar o método sol-gel para produzir materiais para aplicação em sensores é que, devido à baixa temperatura de síntese, é possível fazer a incorporação de moléculas orgânicas nos substratos através de *doping* ou *grafting*. O primeiro envolve o trapeamento físico das moléculas sensíveis no interior do substrato, enquanto que o segundo envolve o ancoramento de moléculas através de ligação covalente [5]. Devido a essa característica, biossensores têm sido amplamente produzidos contendo enzimas, uma vez que a estrutura da sílica é um excelente suporte para as enzimas, mantendo sua atividade biológica [6].

Os óxidos mistos com dois ou mais componentes, produzidos pelo método sol-gel, apresentam a vantagem de combinar a resistência mecânica e a estabilidade térmica da SiO_2 , com as propriedades reativas de ZrO_2 . Por exemplo, a incorporação de ZrO_2 na matriz de SiO_2 melhora a estabilidade térmica e a resistência química em solução alcalina, além de promover a geração de propriedades superficiais ácidas ausentes nos óxidos puros [7]. A sílica-zircônia, designada $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$, obtida via processo sol-gel, apresenta propriedades importantes, entre as quais podemos destacar: o elevado grau de dispersão e homogeneidade das partículas de ZrO_2 na matriz de SiO_2 , e o caráter ácido de Brønsted e de Lewis [8-10].

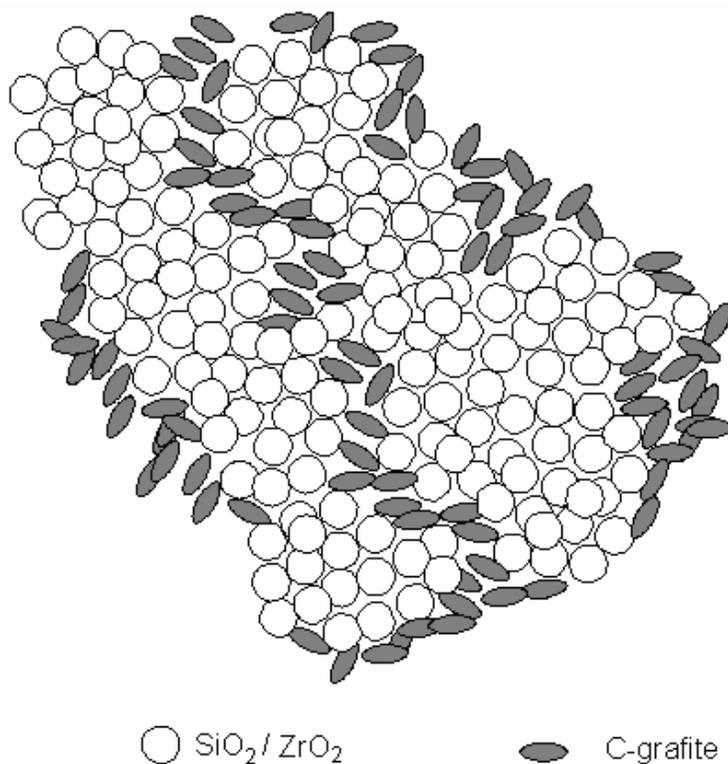
Este óxido misto tem sido aplicado em diversas áreas como catalisadores heterogêneos [11,12], membrana para separar água de solventes orgânicos [13,14] e substrato base para imobilização de espécies eletroativas, o que permite empregá-lo na construção de dispositivos eletroquímicos, tais como sensores e biossensores [15]. Porém, um problema apresentado por estes óxidos mistos é que apresentam elevada resistência elétrica, limitando a utilização deste tipo de material para construção de eletrodos.

Para tornar o material condutor e utilizá-lo para construção de eletrodos, normalmente tem se preparado eletrodos de pasta de carbono, em que

$\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ é misturado mecanicamente com grafite e a aglutinação dos componentes é conseguida através da adição de óleo de parafina. Normalmente, a pasta obtida apresenta problemas de reprodutibilidade nas preparações, são pouco resistentes do ponto de vista mecânico, além de apresentarem uma baixa condutividade elétrica. A utilização de um material com essas características para construção de sensores eletroquímicos torna-se, portanto, limitada.

Para contornar este problema de condutividade elétrica, partículas de grafite são incorporadas no interior do óxido misto, apresentando alto grau de dispersão, fornecendo um material com propriedades elétricas melhoradas.

Uma ilustração de como devem estar dispersas as partículas na matriz é apresentada no esquema 2:



Esquema 2 - Distribuição idealizada das partícula na matriz $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Grafite}$.

No esquema 2, o material idealizado apresenta uma dispersão homogênea das partículas, e principalmente as de grafite devem apresentar uma boa conectividade para aumentar a condutividade elétrica do material.

Materiais com características semelhantes ao descrito no esquema 2, designados como materiais carbono cerâmico, têm sido preparados pelo método sol-gel [16-18] e seu uso como substrato para suportar espécies eletroativas tem atraído grande interesse nos últimos anos [19-27].

2. OBJETIVOS

Obter um material com elevada condutividade elétrica, reprodutibilidade nas preparações, química e mecanicamente resistentes, com os componentes altamente e homogeneamente dispersos no volume do material, por meio da preparação de um novo material carbono cerâmico $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{C}$ -grafite, bem como investigar algumas propriedades desse material através de: determinação de área superficial específica, difração de raios X, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, medidas de condutividade elétrica pelo método de quatro pontas, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.

Numa segunda fase, utilizar o material na preparação de eletrodos, sendo esses modificados com espécies eletroativas como hexacianoferrato(II) de cobre e flavina adenina dinucleotídeo, com o objetivo de estudar reações electrocatalíticas sobre a superfície desses eletrodos modificados. Esses estudos eletroquímicos serão realizados através das técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica, voltametria cíclica e amperometria.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Preparação do material carbono cerâmico SiO₂/ ZrO₂/C-grafite

O material carbono cerâmico, SZC30, foi preparado pelo método sol – gel de acordo com a patente depositada [28]: 4,30 mL de solução de HCl 3,50 mol L⁻¹ foram adicionados a 76,0 mL de solução de TEOS (tetraetilortosilicato; Aldrich) – etanol 1:1 (v/v). Esta solução foi agitada com agitador magnético durante 3 h a 60 °C. Após a pré – hidrólise do TEOS, 15,0 mL de tetrabutóxido de zircônio (Aldrich) e 3,00 mL de solução de HCl 3,50 mol L⁻¹ foram adicionados à mistura. A mistura resultante foi agitada por mais 3 h. Finalmente, 6,00 g de grafite em pó (Fluka, área superficial 6 m² g⁻¹ e tamanho de partículas menor que 100 µm) foram adicionados à mistura e deixou – se agitando por 8 h à temperatura ambiente. O solvente foi lentamente evaporado a 60 °C até a formação do gel, e a seguir o solvente remanescente foi evaporado a 120 °C, obtendo um xerogel. O material carbono-cerâmico foi cuidadosamente triturado e lavado várias vezes com água deionizada e etanol e finalmente seco sob vácuo a 70 °C por 2 h. Para preparar um material contendo uma diferente quantidade de SiO₂ e grafite, o mesmo procedimento foi repetido iniciando com adição de 5,20 mL de solução de HCl 3,50 mol L⁻¹ em 92,0 mL de uma mistura TEOS – etanol 1:1 (v/v), e utilizando 4,00 g de grafite em pó .

3.2 Tratamento térmico

As amostras foram tratadas termicamente em um forno tubular EDGCON 5P, permanecendo durante 8 h em atmosfera de nitrogênio, nas temperaturas de 400, 600, 800 e 1000 °C. A velocidade de aquecimento utilizada foi de 20 °C min⁻¹.

3.3. Área Superficial Específica

As medidas de área superficial específica (S_{BET}) dos materiais foram obtidas pelo método BET multiponto em um aparelho Micromeritics Flowsorb II 2300 conectado a um controlador de fluxo.

3.4. Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X dos materiais na forma de pó foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD 6000, utilizando como fonte de radiação a linha de emissão do $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), com uma voltagem de aceleração de 40,0 kV e corrente de 30,0 mA. A velocidade de varredura foi de 2° (em 2θ) min^{-1} em um intervalo de 5° a 50° .

3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras foram obtidas fixando a amostra na forma de pastilha, sobre uma fita de carbono dupla face condutora aderida a um suporte de alumínio. O microscópio utilizado foi um JSM 5900LV do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, Brasil, operando com uma voltagem de aceleração de 25 kV, conectado a um detector de elétrons secundários. A análise de emissão de raios X (EDS) foi usada para o mapeamento elementar em um instrumento Noram Voyager conectado ao microscópio.

3.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HR-TEM)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM) foram obtidas em um microscópio JEOL JEM-3010 URP operando em 300 kV com resolução pontual de 0,17 nm e equipado com um detector de Raios X para nano-análises. O material na forma de pó foi ultrasonicamente suspenso em álcool isopropílico durante 10 minutos e a suspensão foi depositada em uma grade de cobre previamente coberta com uma fina camada de carbono (aproximadamente 30 Å). As imagens foram obtidas no LME do LNLS, em Campinas, Brasil.

3.7. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

As análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X foram realizadas em um analisador hemisférico HA100 VSW operado no modo de transmissão fixa (energia de 44 eV), o qual dá uma largura a meia altura de 1.8 eV para a linha de Au 4f_{7/2}. Foi utilizada a radiação K α do alumínio (1486.6 eV) como fonte de excitação. As amostras na forma de pastilha foram fixadas num porta amostra de aço inox com auxílio de uma fita do tipo dupla face. Todas as amostras foram analisadas à temperatura ambiente e a pressão foi mantida em aproximadamente 2,0 x 10⁻⁸ Torr. A calibração foi feita com base na energia de ligação do nível 1 s do carbono de hidrocarboneto em 284.6 eV. As deconvoluções foram realizadas considerando as funções gaussianas e a linha base foi corrigida por funções lineares. As razões atômicas foram calculadas pela integração das áreas sob os respectivos picos, corrigidas pelo fator de transmissão do analisador e considerando-se o caminho médio livre como função da energia cinética [29,30].

As medidas de XPS foram realizadas no Laboratório de Física de Superfície do Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas.

3.8. Condutividade elétrica

As condutividades elétricas DC dos materiais SZC20, SZC30 e grafite puro, foram medidas através do método das quatro pontas, recomendado pela norma padrão *American Society for Testing and Materials* (ASTM) [31] para medida de resistividade em materiais semicondutores. As medidas foram realizadas em um sistema quatro pontas com fonte Keithley 617, utilizando pastilhas circulares com diâmetro de 13 mm e espessura de 0,30 mm. A faixa de potencial aplicado durante a medida foi de 0,005 a 0,050 V.

3.9. Preparação do eletrodo

Um disco auto-suportado do material finamente dividido foi preparado pressionando 40,0 mg de cada material por 5 minutos à 10 ton cm^{-2} . O disco foi colado em uma das extremidades de um tubo de vidro (8 mm de diâmetro interno e 15 cm de comprimento) com cola tipo Super Bonder Gel e seco durante 24 h à temperatura ambiente. Adicionou – se ao tubo de vidro o C -grafite em pó e utilizou – se um fio de cobre para fazer o contato entre o disco do material e o potenciostato (Figura 1).

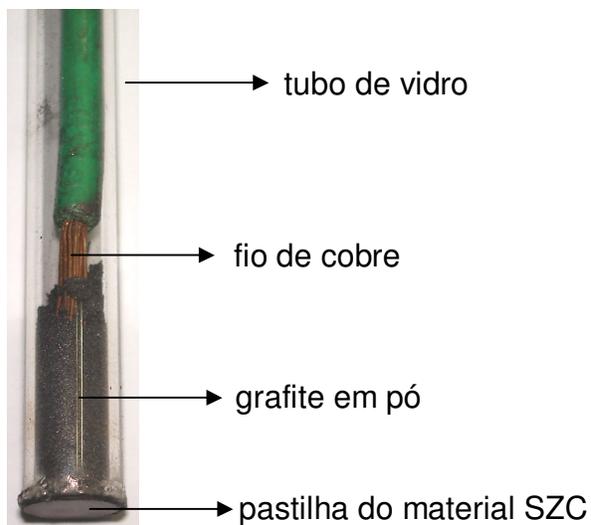


Figura 1 - Eletrodo de trabalho construído com o material SZC30.

3.10. Imobilização de hexacianoferrato(II) de cobre

O eletrodo foi imerso em aproximadamente 20 mL de uma solução de acetato de cobre(II) $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, contendo aproximadamente 100 mg de acetato de sódio. A solução ficou sob agitação durante 1 h. Em seguida o eletrodo ficou imerso por 1 h em aproximadamente 20 mL de solução de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ acidificada (pH ~ 3). O eletrodo foi lavado com água acidificada e finalmente com água deionizada.

3.11. Imobilização de flavina adenina dinucleotídeo (FAD)

A imobilização de FAD sobre a superfície do eletrodo foi realizada por imersão do eletrodo em solução aquosa de FAD $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ por 20 h. Em seguida, o eletrodo foi lavado com água deionizada. Todas as medidas eletroquímicas utilizando o eletrodo modificado com FAD foram realizadas em solução livre de O_2 , borbulhando argônio. O ajuste do pH das soluções foram realizados através da adição de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, ou NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, ambos em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

3.12. Medidas Eletroquímicas

Um potenciostato – galvanostato AUTOLAB PGSTAT 20 em conjunto com um sistema de três eletrodos e um computador para armazenamento e processamento dos dados foram utilizados para realizar as medidas de voltametria cíclica e amperometria. Um eletrodo de calomelano saturado (ECS) foi utilizado como eletrodo de referência, um fio de platina como contra-eletrodo e eletrodos do material carbono cerâmico foram utilizados como eletrodo de trabalho.

As medidas de impedância foram realizadas em um Autolab/Echochimie - PGSTAT 30. A variação de frequência foi de 100 kHz à 10 mHz (70 pontos), e foi aplicado um potencial de 0,69 V com uma amplitude de 10 mV de voltagem senoidal. Os experimentos foram realizados em solução eletrolítica de KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. O circuito equivalente foi simulado utilizando o programa FRA.

4. RESULTADOS

4.1 Caracterização

Após sintetizado, o material foi submetido a diversas análises para caracterização do mesmo. A composição química dos materiais obtidos, os valores de área superficial específica e condutividade elétrica estão mostrados na Tabela 1. A área superficial dos materiais diminui de $45,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $12,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ quando a concentração de grafite no material aumenta de 20 para 30 % (m/m), respectivamente. Essa diminuição está relacionada com a inserção das nanopartículas de grafite nos poros da matriz $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$. A condutividade elétrica aumenta de 4,0 para $18,0 \text{ S cm}^{-1}$ quando se aumenta a concentração de grafite no material, indicando que as nanopartículas de grafite estão dispersas e conectadas no interior do material, uma vez que para o material contendo 20 % (m/m) de SiO_2 e 80 % (m/m) de grafite a condutividade elétrica obtida foi de $1,0 \text{ S cm}^{-1}$ [32].

Tabela 1 - Dados da composição química, área superficial específica e condutividade elétrica para os materiais SZC20 e SZC30, como preparados.

Amostra	$\text{SiO}_2/$ % m/m	$\text{ZrO}_2/$ % m/m	Grafite / % m/m	$S_{\text{BET}} /$ $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	Condutividade / S cm^{-1}
SZC20	60	20	20	45,0	4,0
SZC30	50	20	30	12,0	18,0

A variação da área superficial específica com a temperatura para os materiais tratados termicamente entre 400 e $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, está mostrada na Figura 2. Podemos observar que para ambos os materiais, ocorre uma diminuição da área superficial conforme as amostras são aquecidas, indicando que ocorre colapso dos poros do material, através da eliminação de moléculas de água dos

grupos silanóis. Acima de 600 °C as amostras apresentam valores de área superficial específica semelhantes.

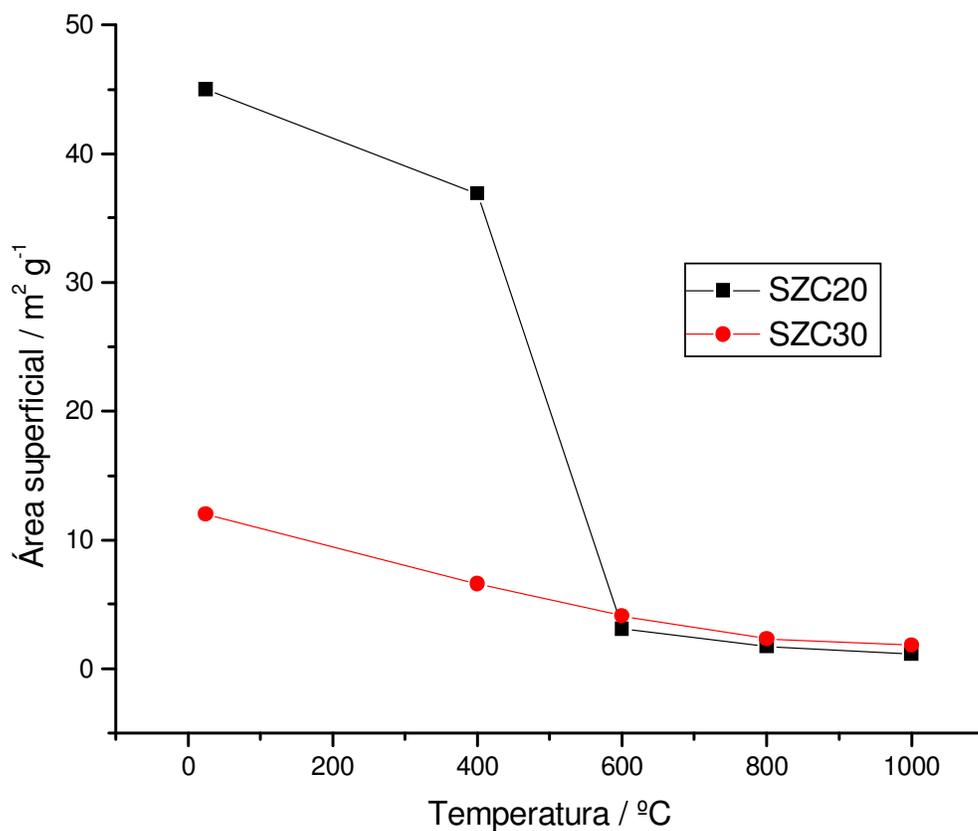


Figura 2 – Área superficial específica para as amostras SZC20 e SZC30 aquecidas em diferentes temperaturas.

4.1.1. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

A Figura 3(A) mostra a imagem de HRTEM para o composto SZC20 (nenhuma diferença pôde ser observada nas imagens entre SZC20 e SZC30). As franjas que aparecem na micrografia são devido à fase cristalina da grafite, considerando o padrão de difração de raios X e correspondem aos planos cristalográficos da grafite com distância inter-planar de 0,23 e 0,35 nm, sendo que não é esperada nenhuma cristalização referente à matriz $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ pela temperatura usada durante a síntese. As partículas de grafite foram encontradas como nanocristalitos incorporados e dispersos no interior da matriz amorfa $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$, e são responsáveis pela elevada condutividade elétrica do material.

A Figura 3(B) é uma imagem de HRTEM do material SZC20 aquecido a 1000 °C, obtida por contraste de massa, onde elementos com diferentes números atômicos produzem imagens com diferentes contrastes. Podemos observar na Figura 3(B) que após aquecer o material SZC20 a 1000 °C por 8 h, são formadas esferas de diferentes tamanhos referentes à cristalização de ZrO_2 na fase tetragonal, identificadas pelas esferas mais escuras, enquanto que as esferas mais claras são referentes às partículas de C-grafite, inseridas durante a síntese do material. A Figura 3(C) mostra uma imagem obtida em alta resolução para o material SZC20 aquecido a 1000 °C, mostrando que as partículas de ZrO_2 e C-grafite apresentam diferentes distâncias inter-planares.

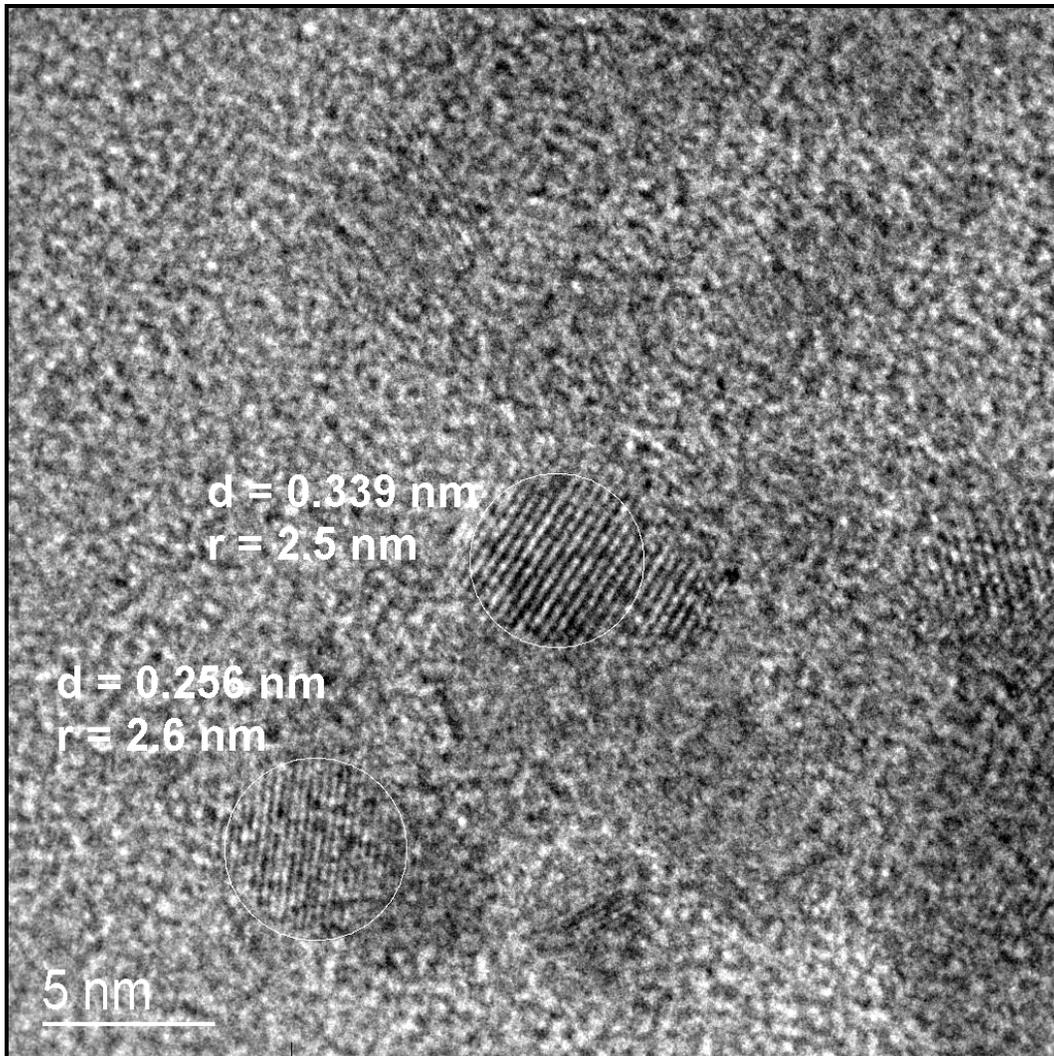


Figura 3 (A) – Imagem obtida por HRTEM para o material SZC20. As franjas apresentadas dentro do círculo são devido aos planos cristalinos da grafite. D = distância interplanar e r = raio da esfera da nanopartícula.

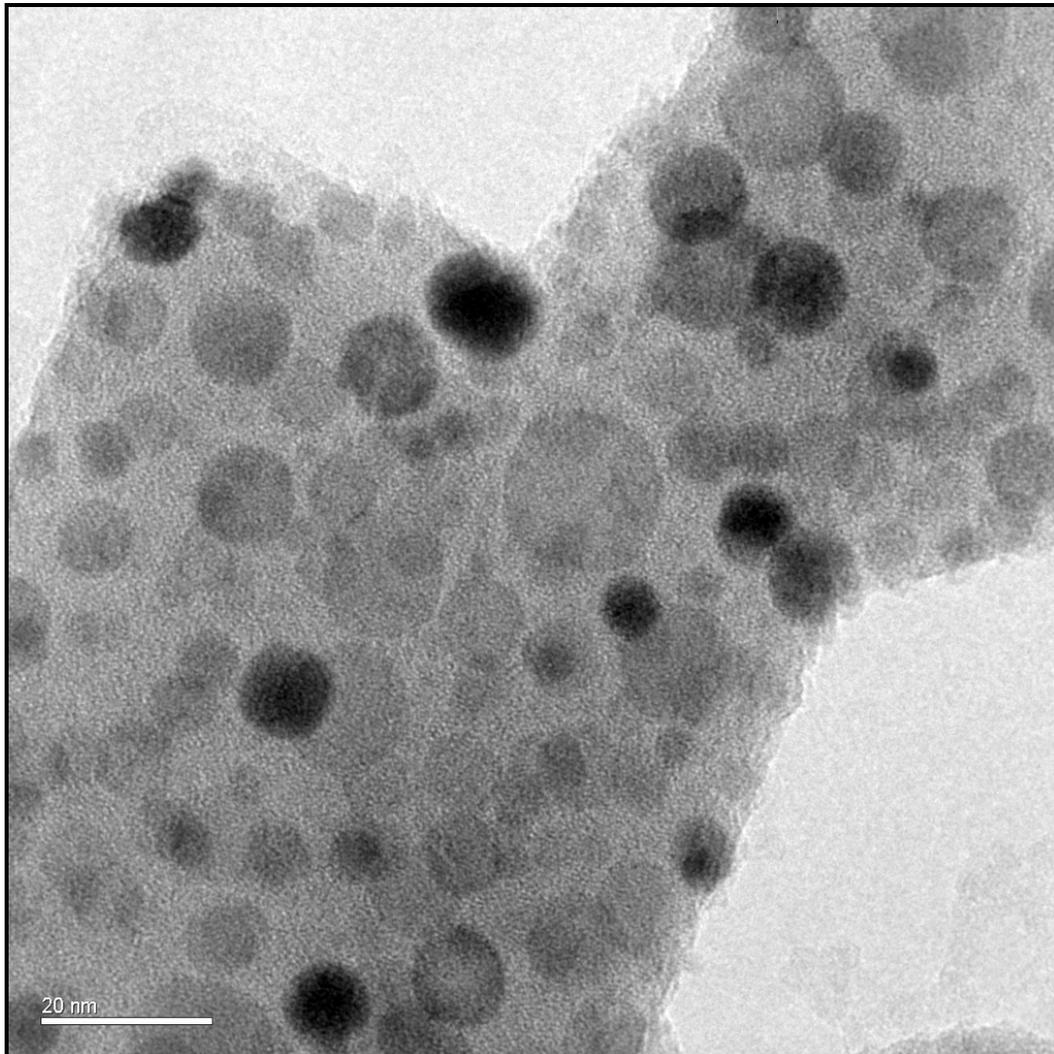


Figura 3 (B) – Imagem de HRTEM obtida por contraste de massa para o material SZC20 aquecido a 1000 °C. As esferas escuras são nanocristalitos de ZrO₂, enquanto que as claras são devido as nanopartículas de C-grafite.

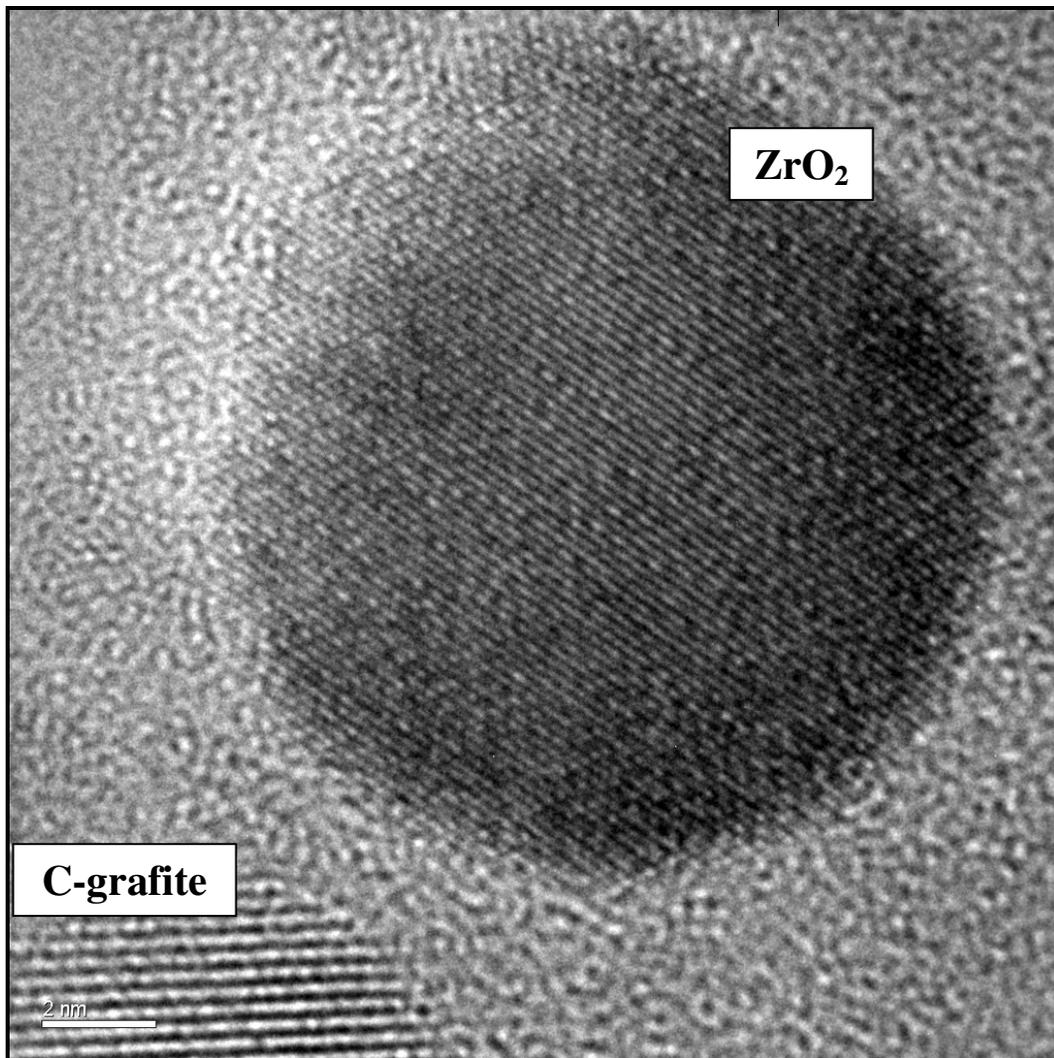


Figura 3 (C) – Imagem de HRTEM para SZC20 aquecido a 1000 °C, mostrando duas partículas (C-grafite e ZrO₂) com diferentes distâncias interplanares.

4.1.2. Difração de raios X

O estudo da estabilidade térmica do material SZC foi realizado através da difração de raios X das amostras aquecidas a diferentes temperaturas. A Figura 4(A) mostra os difratogramas de raios X obtidos para os materiais SZC20 e Figura 4(B) SZC30, respectivamente, tratados termicamente entre 25 e 1000 °C. Podemos observar que para os dois materiais, a fase SiO₂ e ZrO₂ são amorfas no material sem tratamento térmico, sendo C-grafite a única fase cristalina encontrada. Os difratogramas de raios X para as amostras aquecidas entre 400 e 800 °C, não mostraram nenhuma fase cristalina além da grafite. Para os materiais aquecidos a 1000 °C, é observado o aparecimento de picos alargados, referentes aos nanocristalitos de ZrO₂, fase tetragonal (Tabela 2) [33]. Nenhum pico referente ao SiO₂ cristalino foi observado.

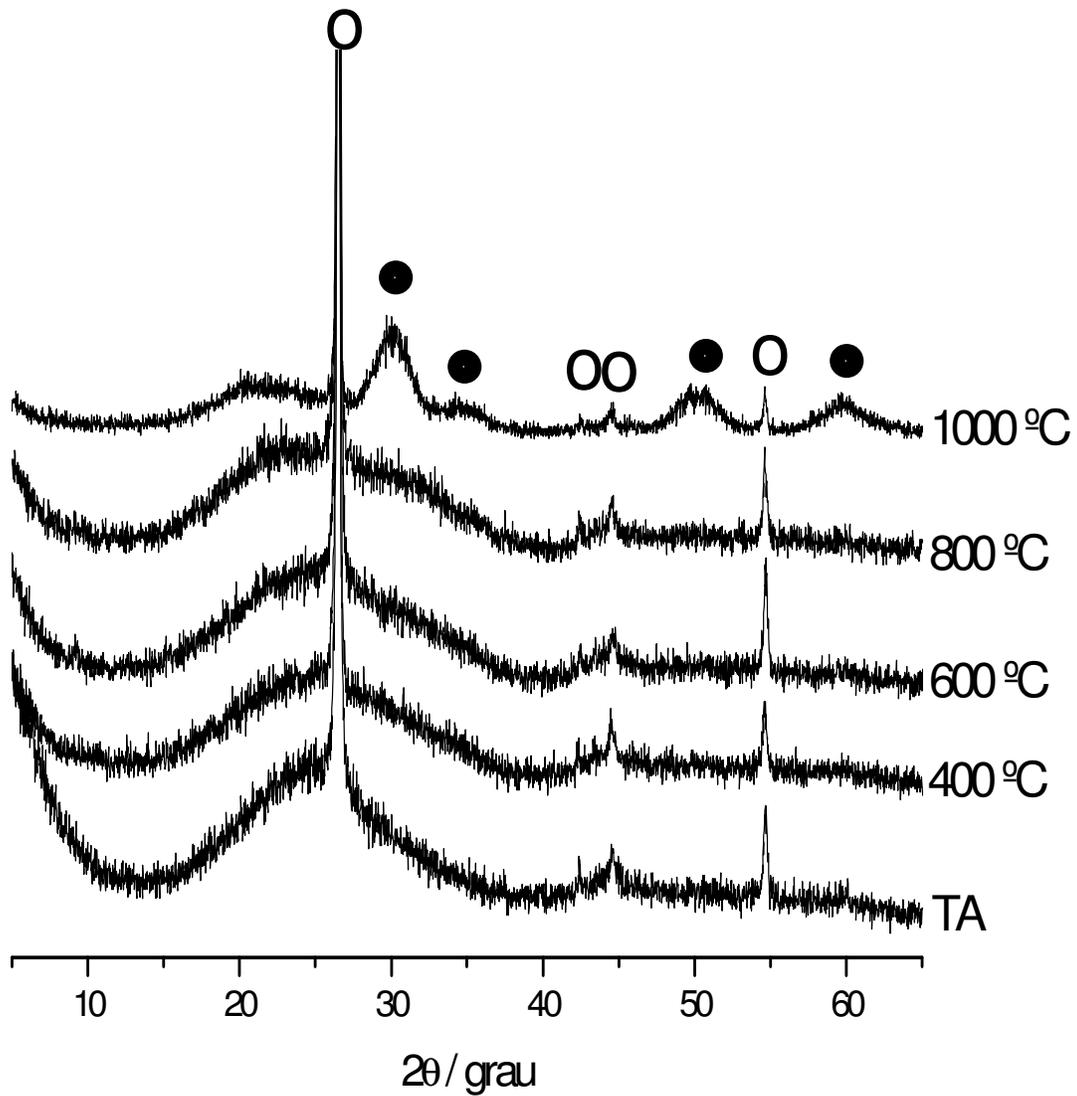


Figura 4(A) - Difratoogramas de raios X para SZC20 aquecido em diferentes temperaturas. ○ grafite e ● ZrO₂.

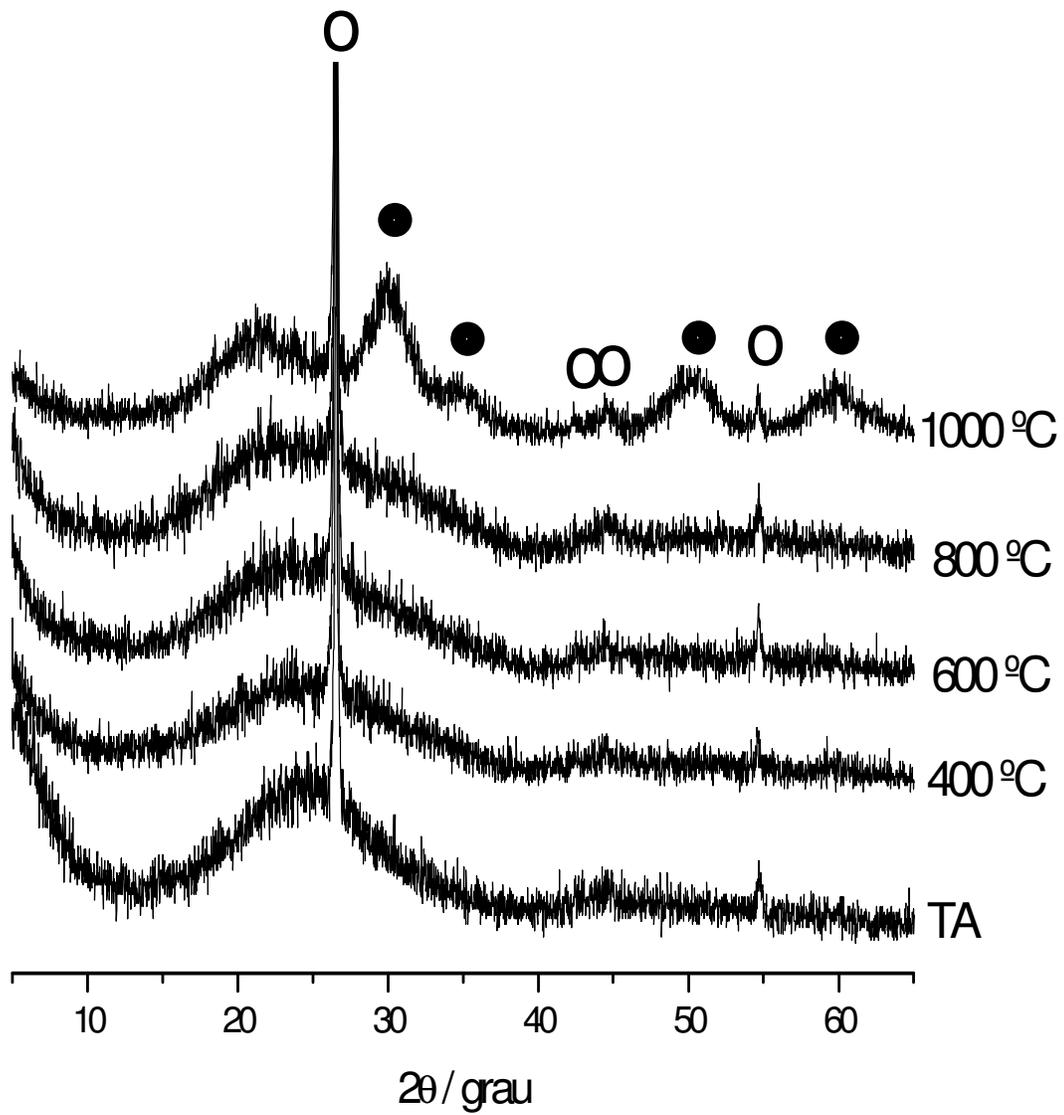


Figura 4(B) – Difratoformas de raios X para SZC30 aquecido em diferentes temperaturas. ○ grafite e ● ZrO₂.

O fato de observar que o processo de cristalização de ZrO_2 se inicia próximo à $1000\text{ }^\circ\text{C}$, indica que as partículas do óxido metálico possuem baixa mobilidade térmica, e é uma evidência de que essas partículas estão altamente confinadas na matriz de SiO_2 , sendo que para ZrO_2 puro o processo de cristalização ocorre em temperaturas mais baixas, $550\text{ }^\circ\text{C}$ [34]. O tamanho médio dos cristalitos de ZrO_2 e da C-grafite foram calculadas utilizando a Equação de Scherrer [35] (Equação 1) como sendo aproximadamente 10 nm , valor comparável com os valores obtidos por HRTEM.

$$D = \frac{0,94 \cdot \lambda}{\varepsilon_{1/2} \cdot \cos \theta} \quad \text{Eq. 1}$$

onde: D é o tamanho médio dos cristais; θ é o ângulo de difração utilizada (graus); λ é o comprimento de onda da radiação (\AA); $\varepsilon_{1/2}$ é a largura à meia altura da difração (graus).

Tabela 2 – Dados de difração de raios X para os materiais SZC20 e SZC30, aquecidos a 1000 °C.

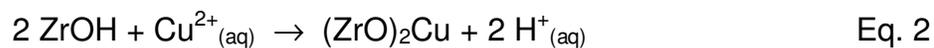
Componente	SZC20 2θ / grau	SZC30 2θ / grau	hkl	2θ / grau padrão
Grafite	26,5	26,5	002	26,4 ^a
Grafite	42,5	42,4	100	42,2 ^a
Grafite	44,6	44,5	101	44,4 ^a
Grafite	54,6	54,6	004	54,5 ^a
ZrO ₂	29,9	29,8	101	29,8 ^b
ZrO ₂	34,9	34,9	110	34,9 ^b
ZrO ₂	49,6	49,7	112	49,5
ZrO ₂	59,7	59,6	211	59,4

^a [36]

^b [33]

4.1.3. Filme de hexacianoferrato(II) de cobre sobre a superfície de SZC

A adsorção de íons Cu²⁺ na superfície de SZC pode ocorrer principalmente devido aos sítios ácidos de Brønsted (ZrOH e SiOH) de acordo com a seguinte reação:



Em contato com solução ácida de $K_4[Fe(CN)_6]$, os íons Cu^{2+} reagem com $[Fe(CN)_6]^{4-}$ para formar um filme de hexacianoferrato(II) de cobre e potássio de composição $K_{4-2n}Cu_n[Fe(CN)_6]$ na superfície de SZC [37].

A Figura 5 mostra imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície dos eletrodos: Figura 5(A), e Figura 5(C) SZC30/CuHCF, juntamente com o espectro de EDS correspondente (Figuras 5(B) e 5(D)). Dentro da magnificação utilizada, podemos observar que a rugosidade da superfície do eletrodo SZC aumenta após modificação com o filme de CuHCF. Os espectros de EDS nos mostram a presença dos elementos no material do eletrodo, sendo que essa microanálise nos permite observar a ausência e presença de determinados elementos, porém não se obtém informações sobre a forma desses elementos (íon, complexo, etc) ou seus estados de oxidação. Para obter mais informações sobre a forma dos elementos na superfície do material, a técnica de XPS foi utilizada.

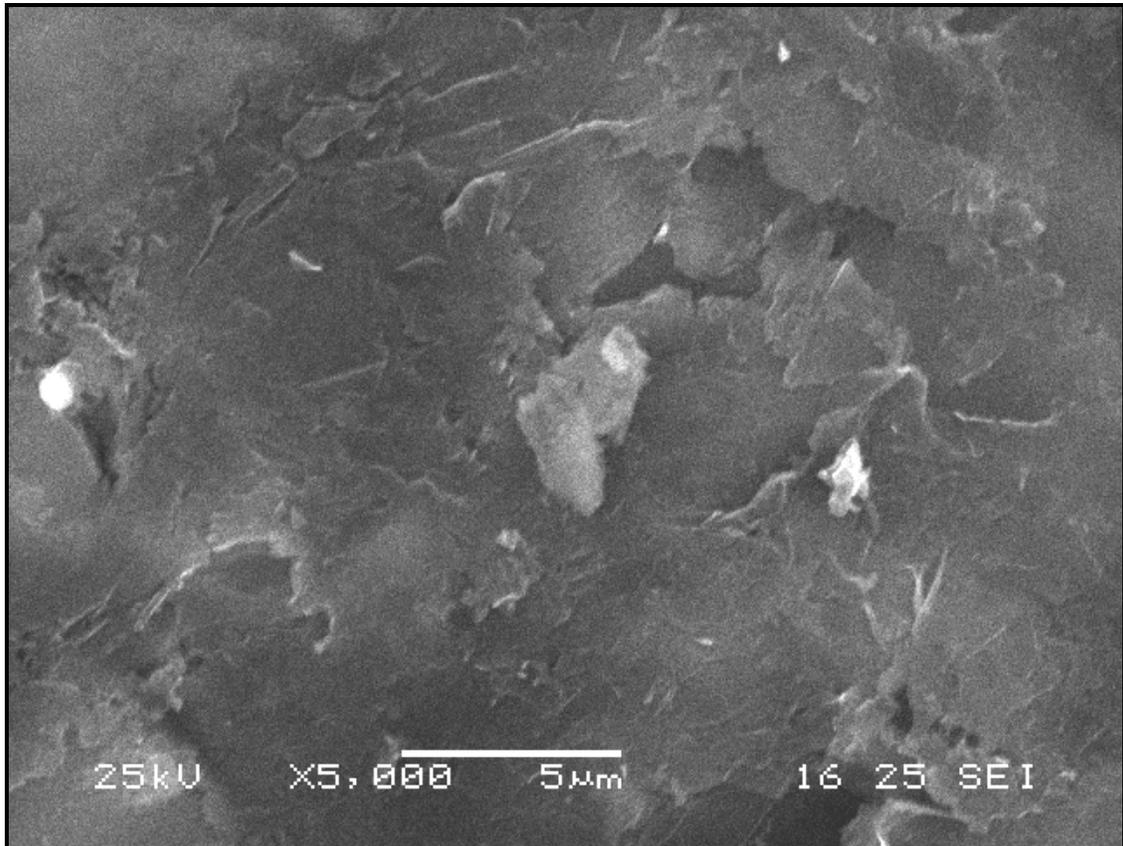


Figura 5(A) - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da superfície de eletrodo SZC30.

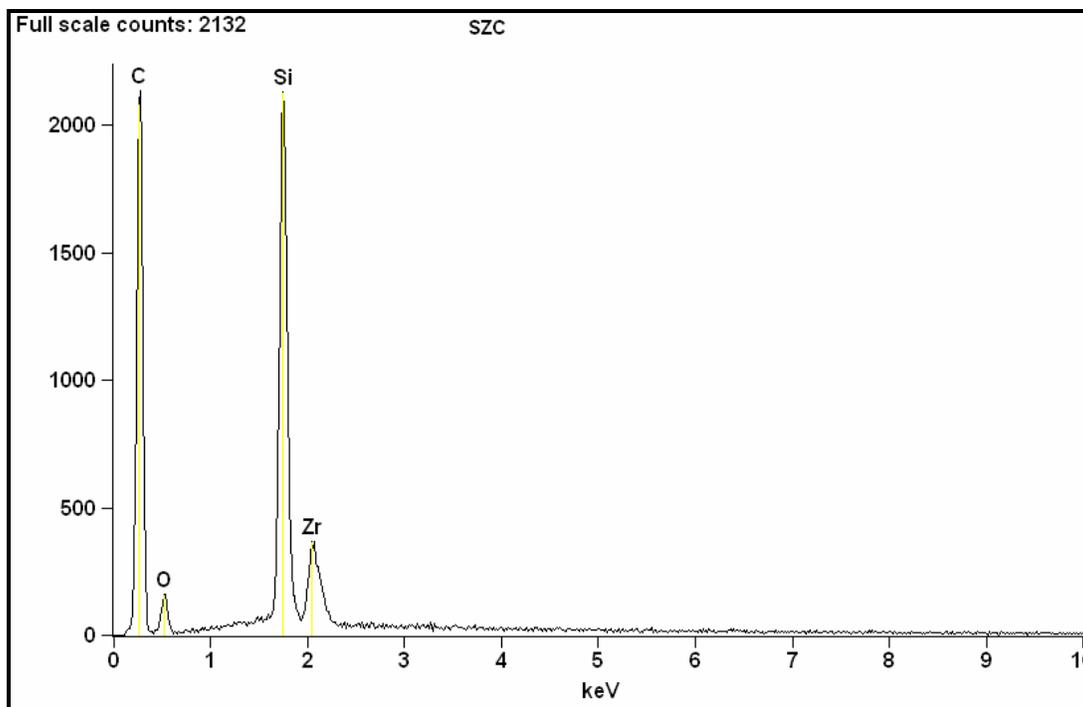


Figura 5(B) - Espectro de EDS obtido por microscopia eletrônica de varredura da superfície do eletrodo SZC30.

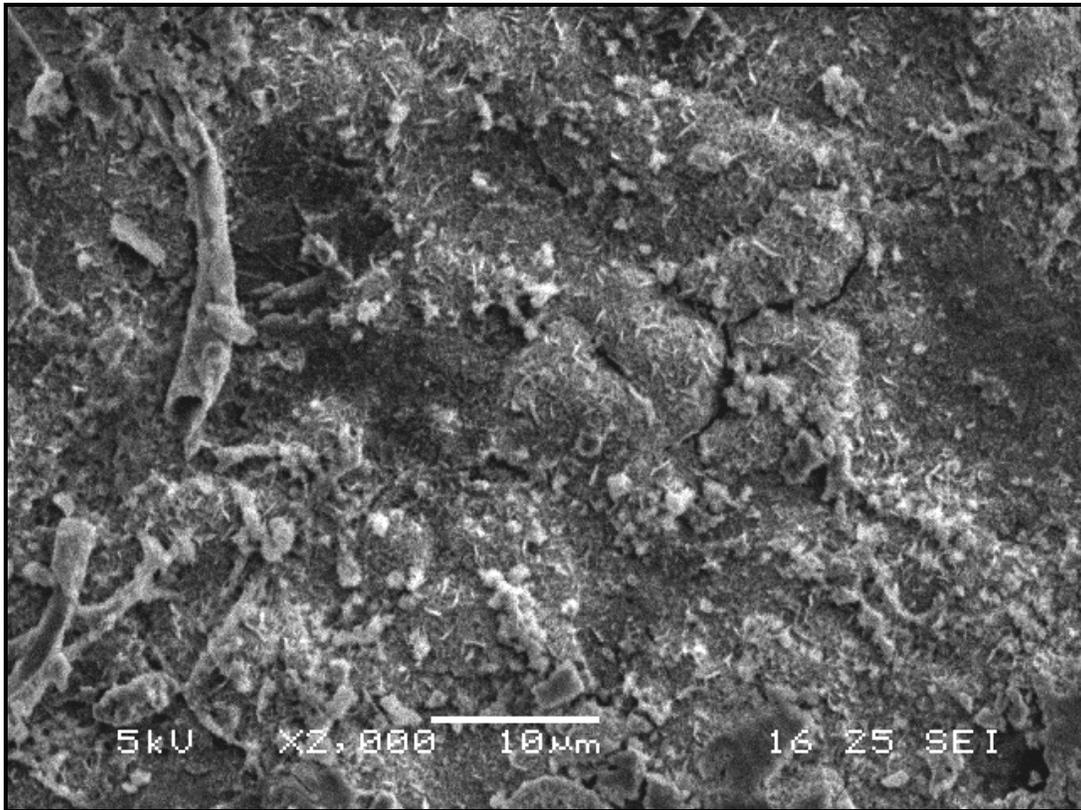


Figura 5(C) - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da superfície de eletrodo SZC30/CuHCF.

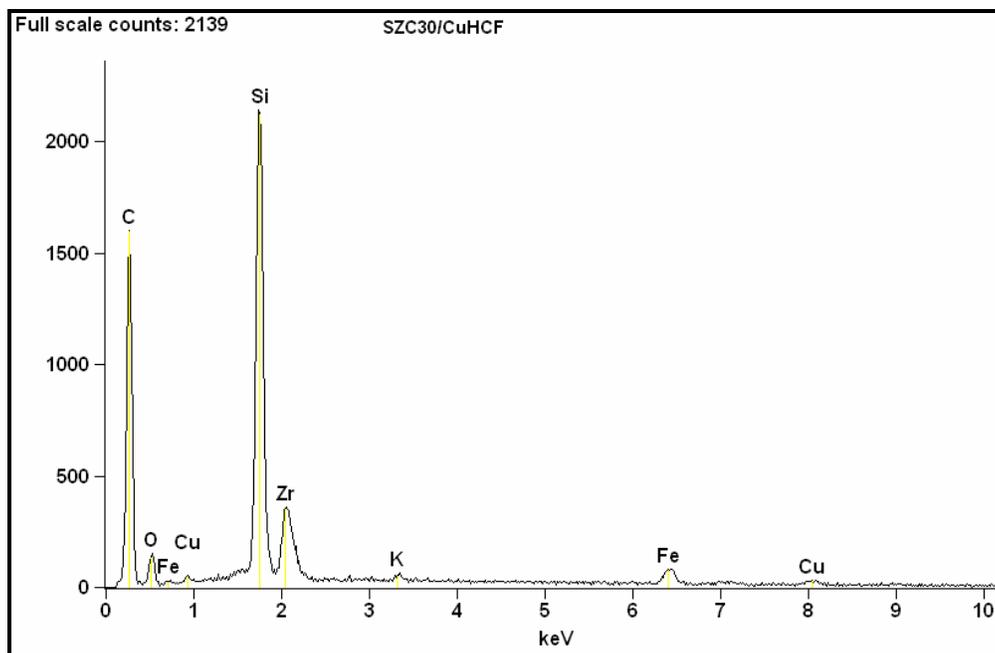


Figura 5(D) - Espectro de EDS obtido por microscopia eletrônica de varredura da superfície do eletrodo SZC30/CuHCF.

4.1.4. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

As análises químicas da superfície do eletrodo modificado com CuHCF e os respectivos valores de energias de ligação determinados por XPS estão apresentados na Tabela 3. A razão atômica Cu/Fe para ambas as amostras foi 0,6 e N/Fe foi 6 para SZC20/CuHCF e 7 para SZC30/CuHCF. Estes valores estão de acordo com o esperado considerando o erro associado às medidas (entre 10 e 20 %).

Tabela 3 - Energias de ligação e concentração atômica na superfície dos eletrodos modificados com CuHCF, obtidos por XPS.

Amostra	Energia de ligação / eV			Concentração / % atômica		
	Fe 2p _{3/2}	Cu 2p _{3/2}	N 1s	Fe	Cu	N
SZC20/CuHCF	707.6	931.8	397.0	1.3	0.8	7.8
SZC30/CuHCF	707.9	932.0	397.3	1.6	0.9	11.5

Os íons potássio também foram detectados na superfície dos eletrodos modificados, mostrado na Figura 6 (A). A energia de ligação em 292 eV é referente a K 2p_{3/2} e em (BE) 296 eV refere-se ao K 2p_{1/2}. Esses íons são incorporados dentro da estrutura do CuHCF durante o processo de formação do filme na superfície e não são adsorvidos fisicamente, sendo detectados mesmo após lavagem dos discos com água deionizada. A porcentagem atômica de potássio na superfície foi de 0,6 % para SZC20 e 0,7 % para SZC30. Outros picos de interesse que não estão mostrados na Tabela 3 são Zr 3d_{5/2} observado para SZC20/CuHCF e SZC30/CuHCF em 182,2 e 182,1 eV, respectivamente. Para ZrO₂, este pico é observado em 182,2 eV [38].

No espectro de XPS do O 1s (Figura 6(B)), podemos observar três picos para SZC30/CuHCF. As energias de ligação do O 1s para SiO₂ são observadas em 532.7 e 532.8 eV, e do O 1s para ZrO₂ são observados em 529.5 e 529.1 eV, para SZC20 e SZC30 respectivamente [9]. O terceiro pico na Figura 6(B) é devido à presença de água intersticial presente no filme de CuHCF [39,40].

No espectro de XPS da região do Fe 2p (Figura 6(C)) para SZC30/CuHCF, são observados dois picos, em 708 eV referente a componente 2p_{3/2} de Fe(II) e 710 eV para 2p_{3/2} de Fe(III), coordenados aos grupos ciano [40,41].

No espectro de XPS do N 1s podemos observar três componentes (Figura 6(D)): o pico mais intenso em 397 eV é devido ao nitrogênio do grupo ciano coordenado com o metal de transição, o pico em 399 eV pode ser atribuído a nitrogênios amídico e/ou imínico. Como o filme não contém estas espécies químicas, elas provavelmente são resultados de produtos de degradação e o pico menos intenso pode ser devido à formas protonadas dos produtos de degradação já mencionados. Sob irradiação prolongada suas formações não podem ser descartadas devido à destruição parcial da estrutura zeolítica e conseqüentemente reação dos grupos –CN com água intersticial [40].

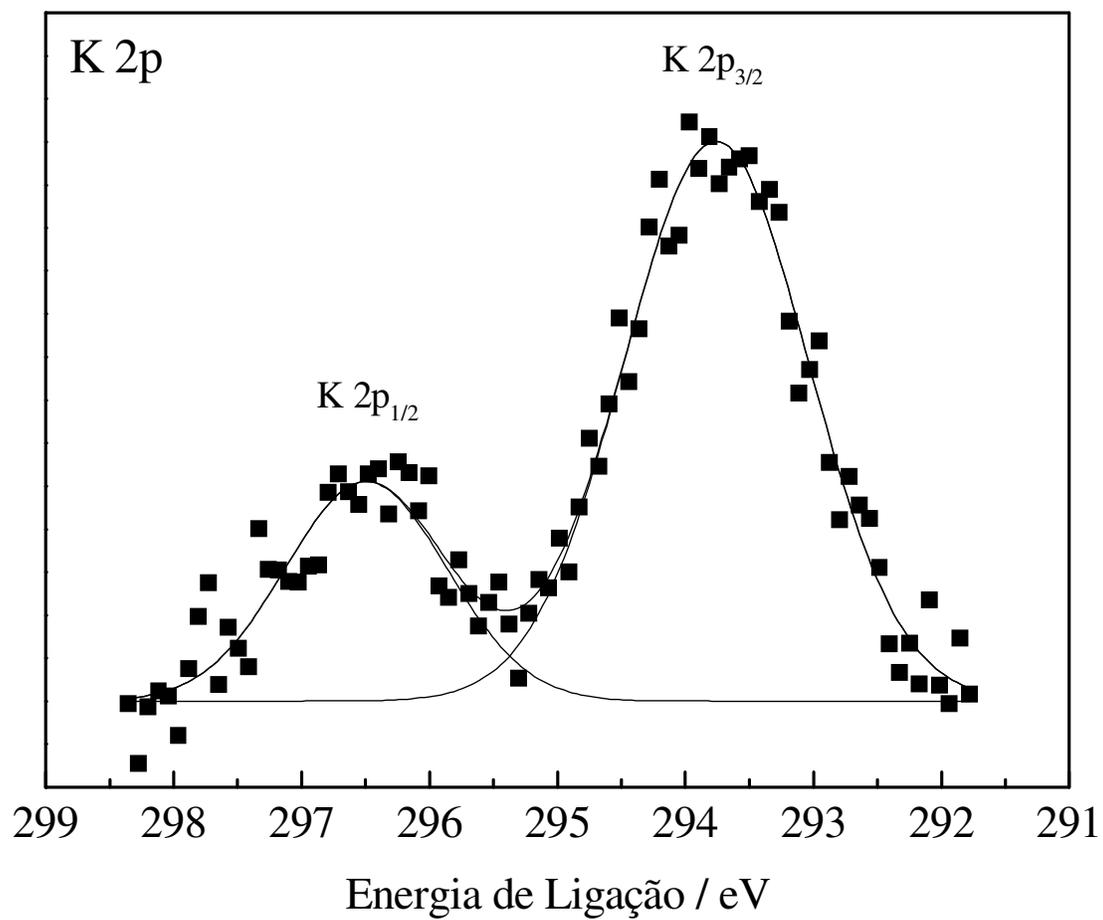


Figura 6(A) - Espectro de XPS para K 2p no material SZC30/CuHCF.

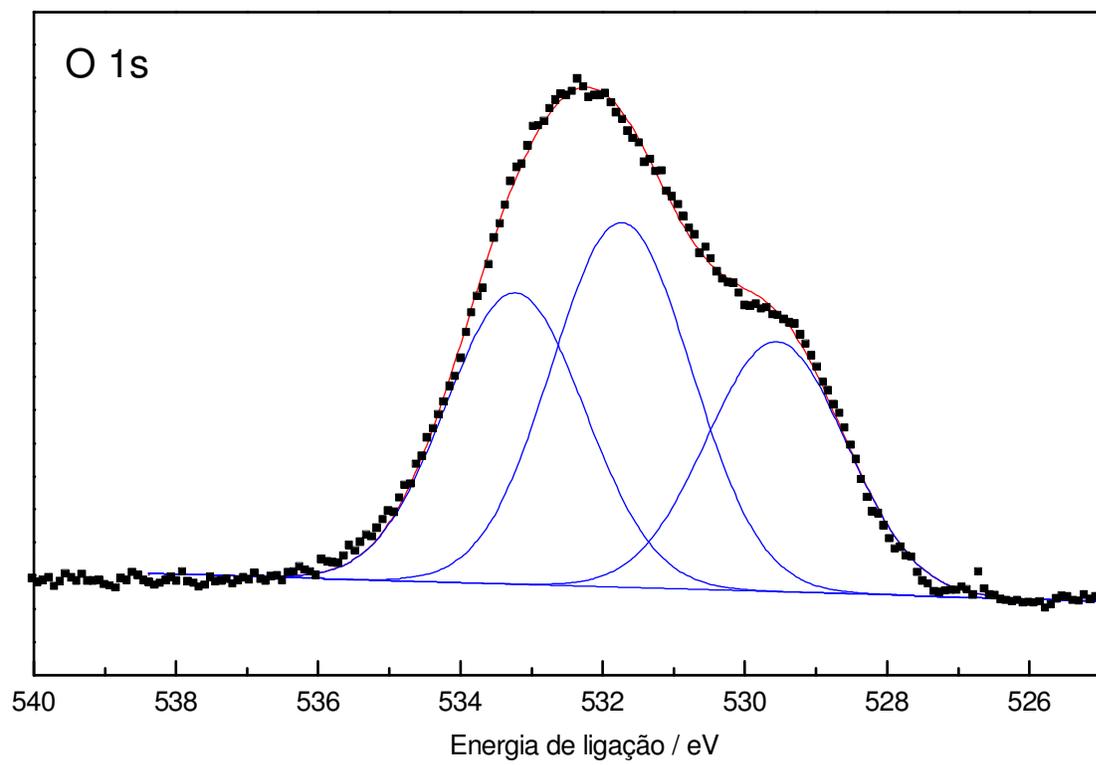


Figura 6(B) - Espectro de XPS para O1s no material SZC30/CuHCF.

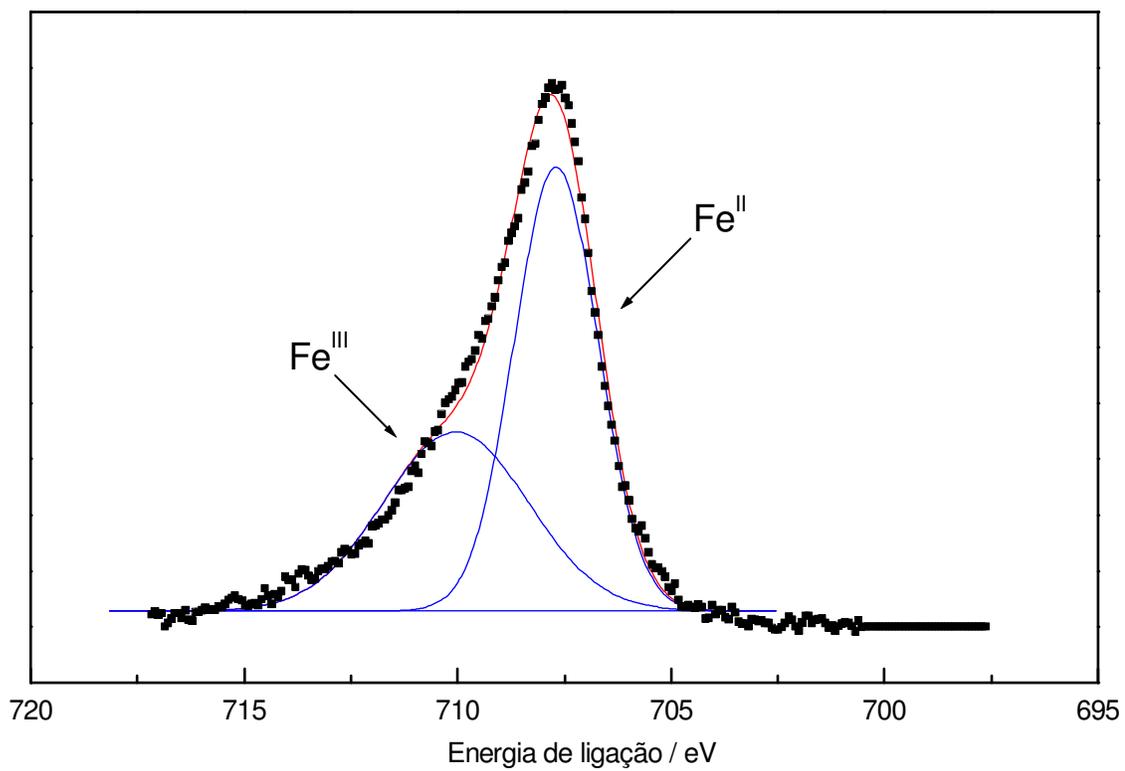


Figura 6(C) - Espectro de XPS para Fe2p no material SZC30/CuHCF.

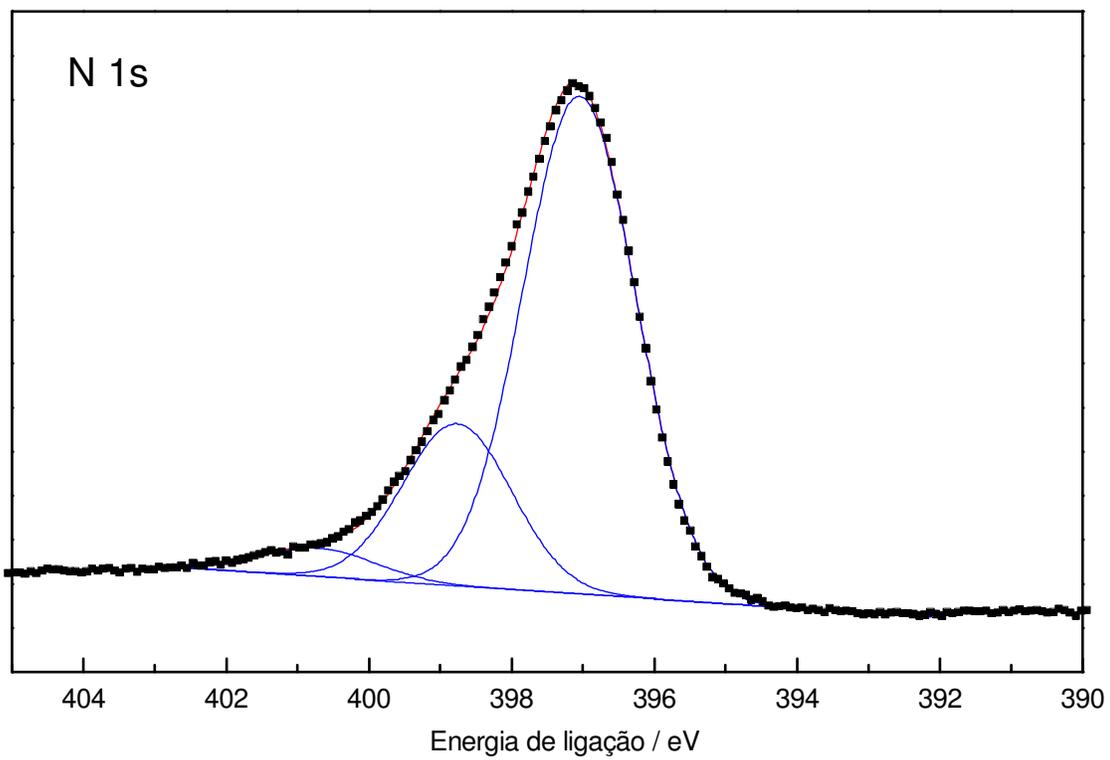


Figura 6(D) - Espectro de XPS para N1s no material SZC30/CuHCF.

4.2. Estudos eletroquímicos

4.2.1. Filme de CuHCF sobre a superfície de SZC

A Figura 7 mostra curvas de voltametria cíclica para SZC30/CuHCF na faixa de potencial entre 0,3 e 1,0 V e velocidade de varredura entre 5 e 100 mV s^{-1} . Um par redox bem definido com potencial médio, $E_m = 0,69 \text{ V}$ ($E_m = (E_{pa} + E_{pc})/2$, onde E_{pa} e E_{pc} são os potenciais de pico anódico e catódico, respectivamente), é observado em KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. O potencial médio encontrado é próximo aos valores para CuHCF imobilizados em diferentes substratos [42-44].

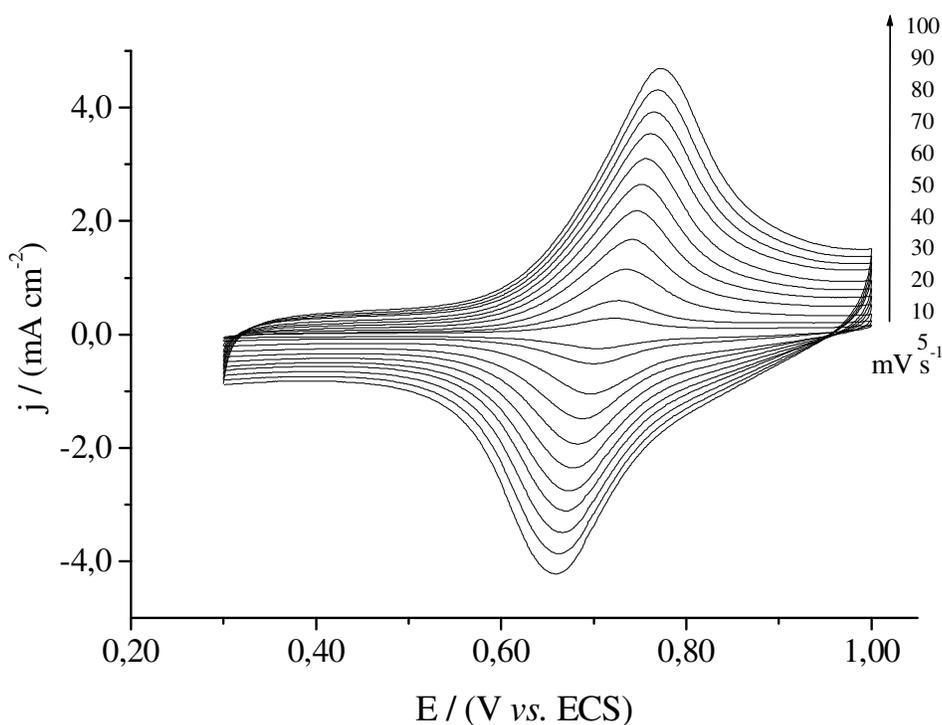
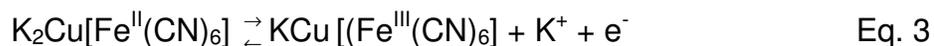


Figura 7 - Curvas de voltametria cíclica para SZC30/CuHCF obtidos em KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em velocidades de varredura de 5 a 100 mV s^{-1} .

A reação redox para o processo mostrado na Figura 7 pode ser escrito como:



A separação de picos anódica e catódica, ΔE_p , é dependente da velocidade de varredura, aumentando de $\Delta E_p = 0,017 \text{ V}$ para velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} para $\Delta E_p = 0,11 \text{ V}$ para 100 mV s^{-1} , indicando que a cinética de transferência de elétron e difusão de íons K na estrutura do CuHCF para manter a eletroneutralidade [45] é influenciada pela velocidade de varredura.

A espessura, d , do filme de CuHCF na superfície do eletrodo foi estimado aplicando a equação [46]:

$$d = \frac{C}{nFA} \times \frac{l^3 N_0}{4} \quad \text{Eq. 4}$$

onde C é o valor da carga integrada sob o voltamograma cíclico, l é o comprimento da célula unitária (10 \AA), F é a constante de Faraday, A é a área geométrica do eletrodo, N_0 é o número de Avogadro e n é o número de elétrons envolvido no processo redox. Considerando que o número de átomos de Fe por célula unitária é 4, a espessura do filme foi estimada como sendo 101 nm . Deve ser lembrado que esse valor obtido é uma estimativa, já que o processo utilizado para formação do filme de CuHCF não nos permite obter um filme com distribuição espacial controlada [47].

A concentração de espécies eletroativas na superfície, Γ_c , pode ser estimada como sendo aproximadamente $4.96 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ pela seguinte equação [48]:

$$Q = n F A \Gamma_c \quad \text{Eq. 5}$$

onde Q é a carga obtida pela integração da área do pico anódico, A é a área geométrica da superfície do eletrodo e os outros símbolos têm seus significados usuais.

Também foi calculada a concentração de centros ativos (C_{Fe}) no filme de CuHCF na superfície do eletrodo, através da equação 6:

$$C_{Fe} = \frac{n_{Fe}}{V} \quad \text{Eq. 6}$$

onde V é o volume total ocupado pelo filme de CuHCF e n_{Fe} é o número de átomos de Fe, que pode ser calculado através da seguinte relação:

$$n_{Fe} = Q \times \frac{1 \text{ mol de } e^-}{96500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol de Fe}}{1 \text{ mol de } e^-} = 3,37 \times 10^{-8} \text{ mol de Fe} \quad \text{Eq. 7}$$

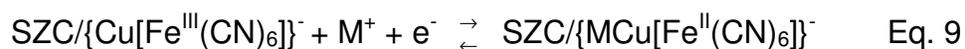
onde Q a carga ($3,25 \times 10^{-3} \text{ C}$) integrada sobre a curva anódica no voltamograma cíclico da Figura 7, para velocidade de varredura igual a 5 mV s^{-1} . Assumindo que cada cela unitária possui 4 átomos de Fe e que o comprimento da cela é de 10 \AA

(= 10^{-7} cm) [49], podemos calcular o volume do filme de CuHCF na superfície do eletrodo.

$$V = n_{Fe} \times \frac{6,02 \times 10^{23} \text{ átomos de Fe}}{1 \text{ mol de Fe}} \times \frac{1 \text{ cela unitária}}{4 \text{ átomos de Fe}} \times \frac{(10^{-7} \text{ cm})^3}{1 \text{ cela unitária}} = 5,10 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \quad \text{Eq. 8}$$

O valor da concentração de centros ativos calculado através das relações acima foi $6,6 \times 10^{-3} \text{ mol Fe cm}^{-3}$. Este valor é muito próximo ao valor encontrado na literatura ($6,64 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$) [45], mostrando que os filmes de CuHCF estão compactados de maneira muito semelhante.

A Figura 8 mostra os voltamogramas cíclicos para SZC30/CuHCF obtidos em diferentes eletrólitos suportes (KCl, NaCl, LiCl e NH_4Cl). Sabendo-se que o filme de CuHCF apresenta uma estrutura zeolítica, e que as cavidades dessas estruturas são ocupadas por cátions monovalentes (M^+) [50], podemos observar que ocorre uma seletividade para certos íons, impedindo que estes se movam para dentro e para fora da cavidade durante o processo redox para manter a neutralidade do processo, de acordo com a seguinte equação:



Os íons amônio e potássio hidratados têm diâmetros de 0,24 nm [51] e podem entrar na cavidade da estrutura (diâmetro da cavidade zeolítica é 0,32 nm [52] para gerar uma corrente faradáica durante os ciclos eletroquímicos (Figuras 8(a) e 8(b)). Cátions com um diâmetro maior do que o diâmetro da cavidade zeolítica não podem entrar na estrutura, assim o processo redox é bloqueado, já que o transporte de carga é afetado. Isto pode ser visto nos voltamogramas cíclicos obtidos em NaCl e LiCl (Figuras 8(c) e 8(d)), sendo que

estes possuem diâmetro do íon hidratado de 0.36 nm e 0.42 nm, respectivamente [51]. As respostas observadas são devido à difusão dificultada para dentro e para fora da cavidade.

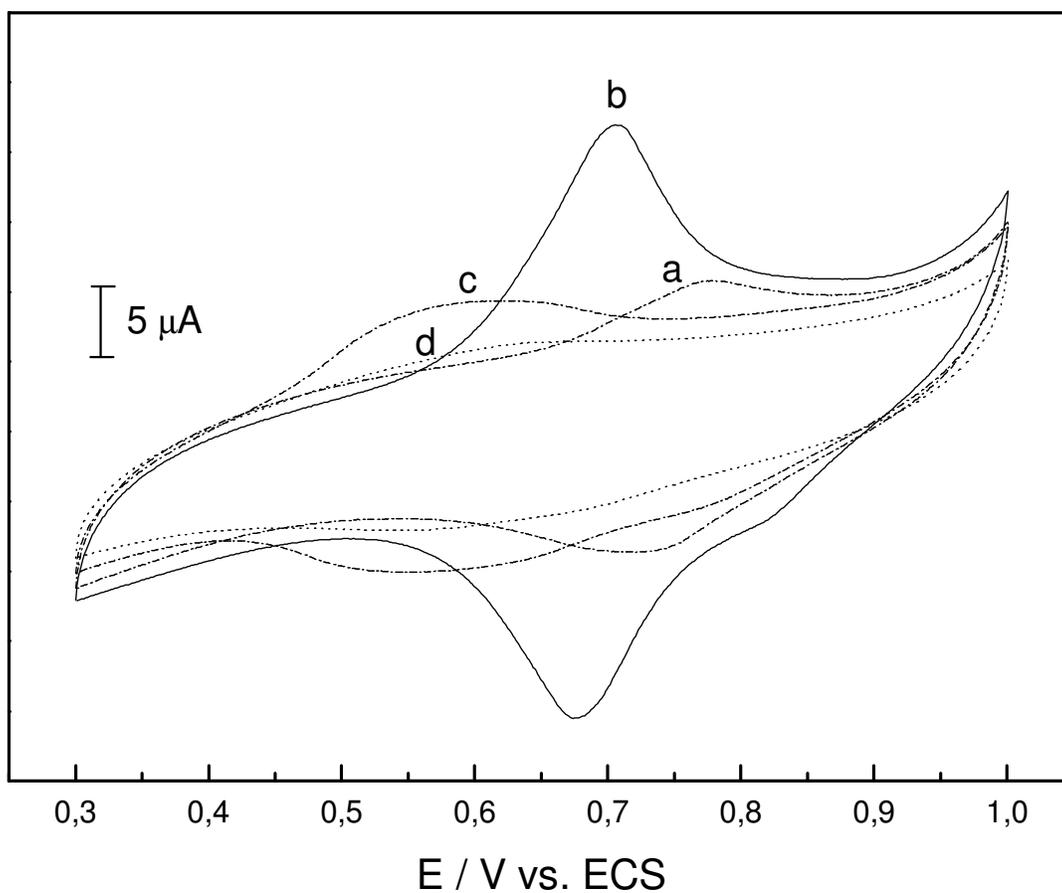


Figura 8 - Voltamogramas cíclicos para o eletrodo carbono cerâmico SZC30/CuHCF obtidos em diferentes eletrólitos suportes 1,0 mol L⁻¹ a 10 mV s⁻¹. (a) NH₄⁺, (b) K⁺, (c) Na⁺ e (d) Li⁺.

Os voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes concentrações de KCl mostram uma correlação linear de E_m vs. $\log [K^+]$ (coeficiente de correlação linear, $r = 0,999$ para $n = 6$) com coeficiente angular da reta igual a 0,059 V por

década de concentração K^+ , indicando um processo Nernstiano. Assumindo que a espécie eletroativa é $KCu[Fe^{II}(CN)_6]^-$ e considerando o processo redox:



E a reação de equilíbrio:



Temos que:

$$E_m = E^s + \frac{RT}{nF} \ln[K^+] \quad \text{Eq. 12}$$

onde $E^s = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \beta$, e β é a constante de equilíbrio da reação representada na equação 11.

Para investigar os processos capacitivos e difusionais que ocorrem na superfície do material, experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados. O comportamento eletroquímico para os eletrodos carbono cerâmico SZC30 e SZC30/CuHCF estão mostrados na Figura 9(A). Os resultados estão apresentados na forma do diagrama de Bode, no intervalo de frequência entre 100 kHz e 10 mHz. O resultado obtido para o eletrodo SZC30 apresenta somente uma constante de tempo em baixas frequências com ângulo de fase de aproximadamente 70° , indicando um comportamento resistivo

influenciado pelo processo de difusão do eletrólito nos poros do eletrodo. O diagrama para o eletrodo SZC30/CuHCF (Figura 9(B) pode ser interpretado contendo duas constantes de tempo. A primeira, em altas frequências, foi relacionado com processo capacitivo (transferência de carga) para o sistema $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, enquanto a segunda, em menores frequências, atribuída a um processo resistivo incluindo processo de difusão no interior dos poros.

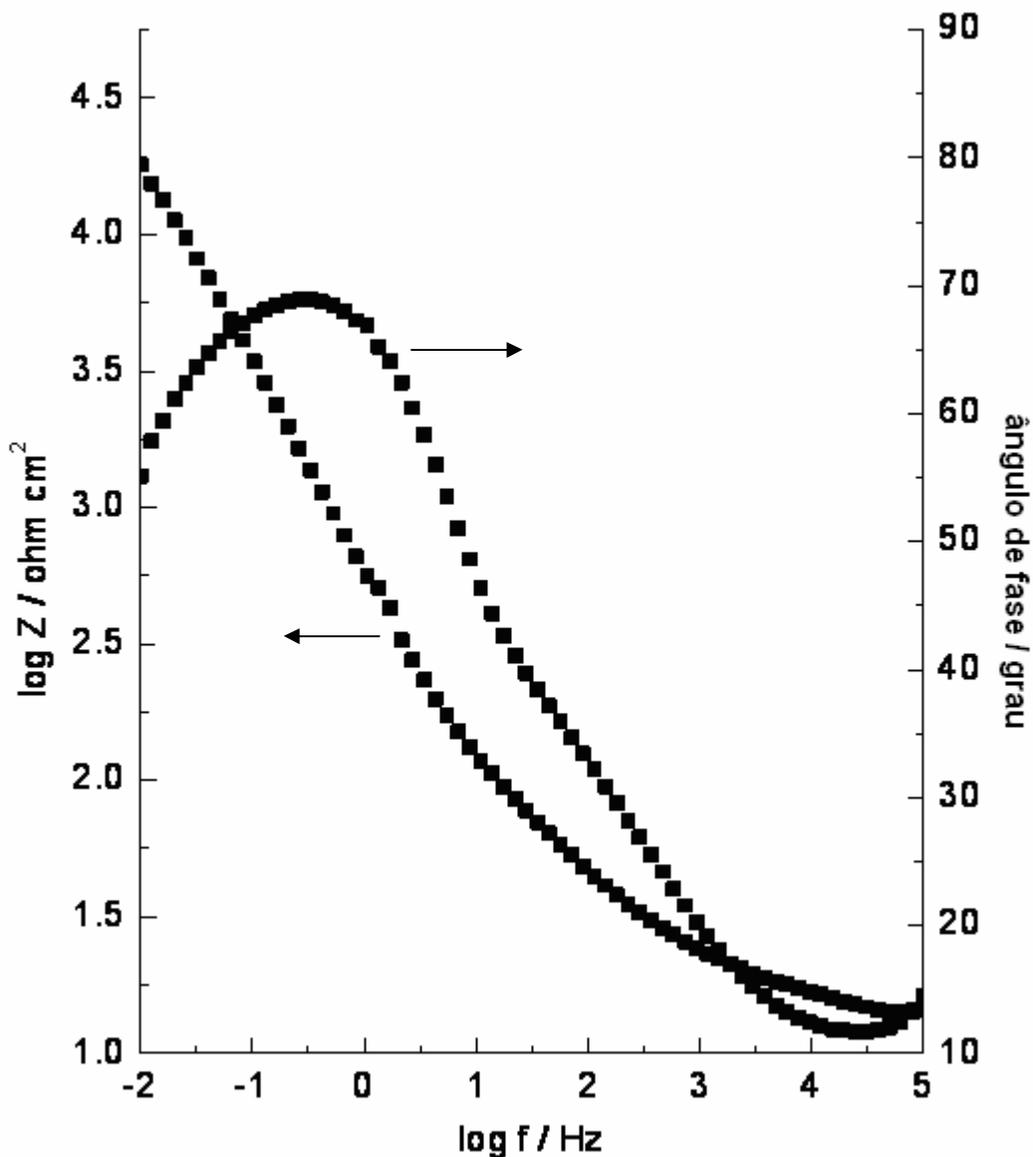


Figura 9(A) - Diagrama de Bode para o eletrodo SZC30 obtido em KCl 1,0 mol L⁻¹. Potencial aplicado de 0,69 V (ECS).

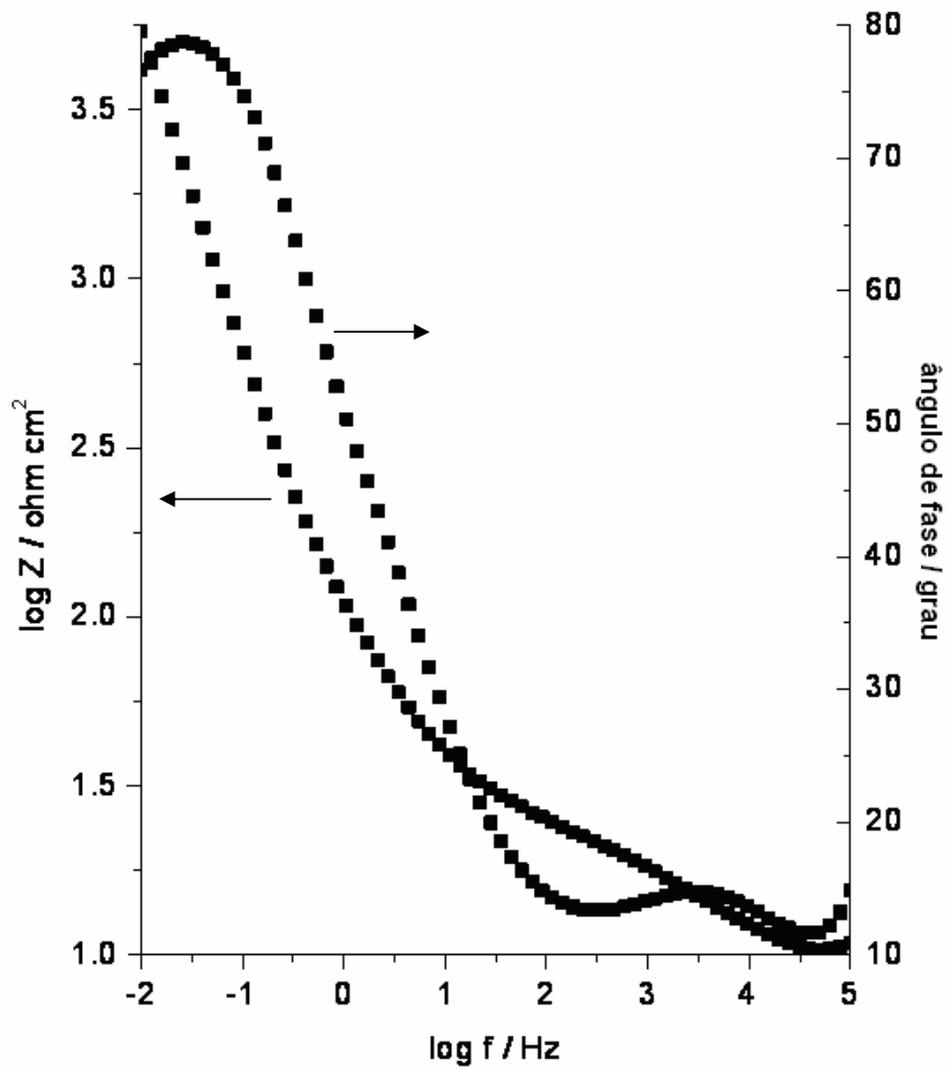


Figura 9(B) - Diagrama de Bode para o eletrodo SZC30/CuHCF obtidos em KCl 1,0 mol L⁻¹. Potencial aplicado de 0,69 V (ECS).

A Figura 10 mostra o gráfico de impedância no plano complexo para SZC30/CuHCF. A resistência de transferência de elétrons para SZC30/CuHCF foi calculada através dos pontos de intersecção do semi-círculo com o eixo real em altas frequências no diagrama de Nyquist, como está mostrado na Figura 10 [53]. O semi-círculo observado em altas frequências (na figura inserida) pode ser relacionado ao processo de transferência de carga na reação de oxidação/redução do sistema. Os valores de resistência do eletrólito (R_s) e resistência de polarização (R_p) calculados foram 7,2 e 31 ohm cm^2 respectivamente. O valor da resistência de transferência de carga, R_{ct} , onde $R_{ct} = R_p - R_s = 23,8$ ohm cm^2 é baixo e favorece as reações de oxidação-redução. Este valor é comparável, em magnitude, com filme de CuHCF disperso na superfície de eletrodos de filmes de carbono ($R_{ct} = 3$ ohm cm^2) [54].

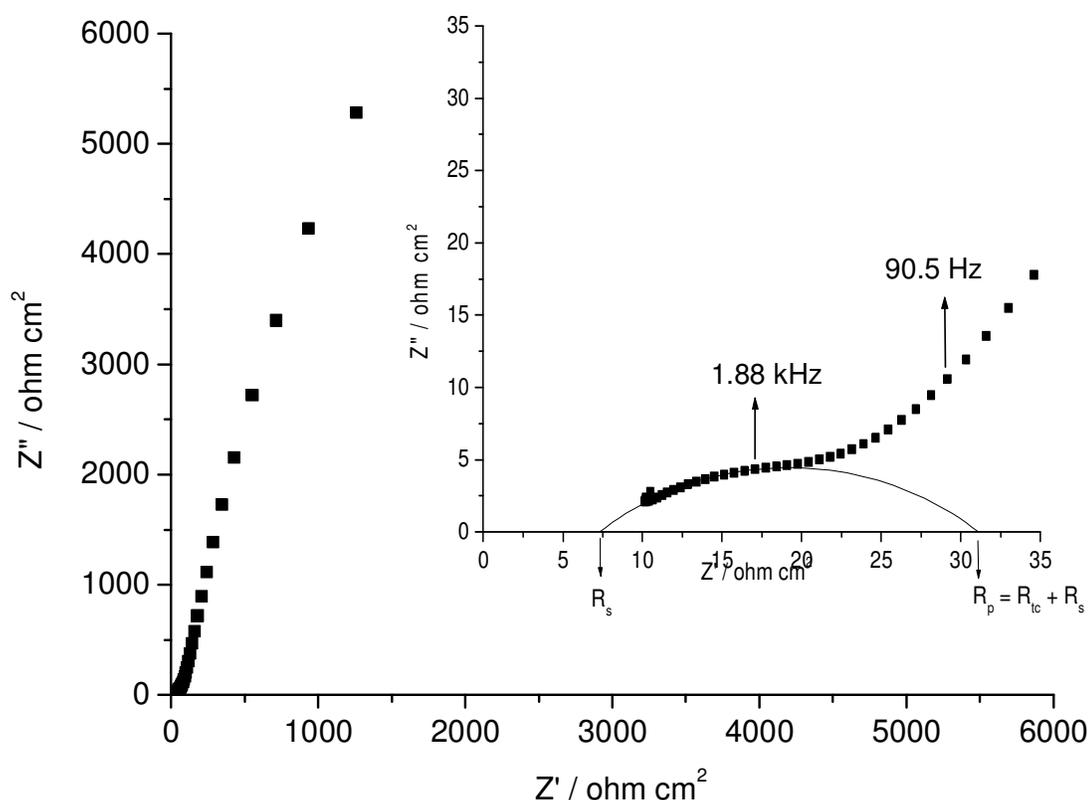


Figura 10 – Diagrama de Nyquist para SZC30/CuHCF obtido em KCl 1,0 mol L^{-1} . A figura inserida mostra o diagrama na faixa de alta frequência e o semi-círculo simulado. Potencial aplicado de 0,69 V versus ECS.

A Figura 11 mostra os ajustes do diagrama de Bode experimental e simulado para SZC30/CuHCF. O diagrama pode ser interpretado como sendo composto por duas constantes de tempo, uma a altas freqüências devido ao processo de transferência de carga, e a segunda, em baixas freqüências, atribuída ao processo capacitivo incluindo a difusão de K^+ nos poros internos do eletrodo [45,55]. A figura inserida mostra o circuito equivalente que melhor se ajustou aos dados experimentais para SZC30/CuHCF. O sistema é formado por duas camadas: uma camada mais externa que é representada por um capacitor C_1 em paralelo com a resistência da camada R_1 , e a segunda camada mais interna que contém um capacitor em paralelo com a resistência da camada R_2 e o elemento de impedância de Warbur (Z_w) que mede o processo de difusão dos íons potássio na superfície do eletrodo.

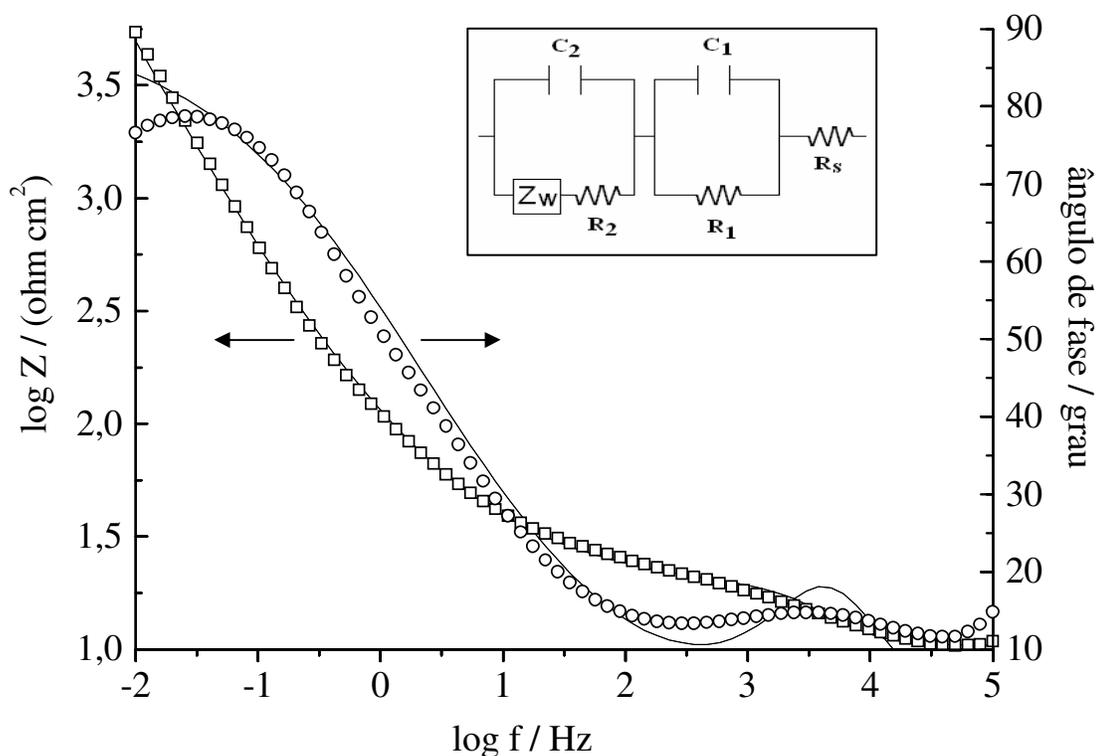


Figura 11 - Diagrama de Bode experimental (círculos e quadrados abertos) e simulado (linha) para SZC30/CuHCF, obtidos em KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e potencial aplicado de $0,69 \text{ V vs. ECS}$.

4.2.2. FAD adsorvida sobre a superfície de SZC

Muitos estudos têm sido realizados com FAD adsorvida em eletrodos [56-58], principalmente para estudar a reação de oxidação electrocatalítica de NADH [59-61] e redução de oxigênio dissolvido [62,63].

A imobilização de FAD na superfície de SZC ocorre principalmente devido à boa afinidade dos grupos fosfatos presentes na estrutura da FAD (Figura 12) pelo óxido de zircônio [64], já que este apresenta sítios ácido de Brønsted na sua superfície .

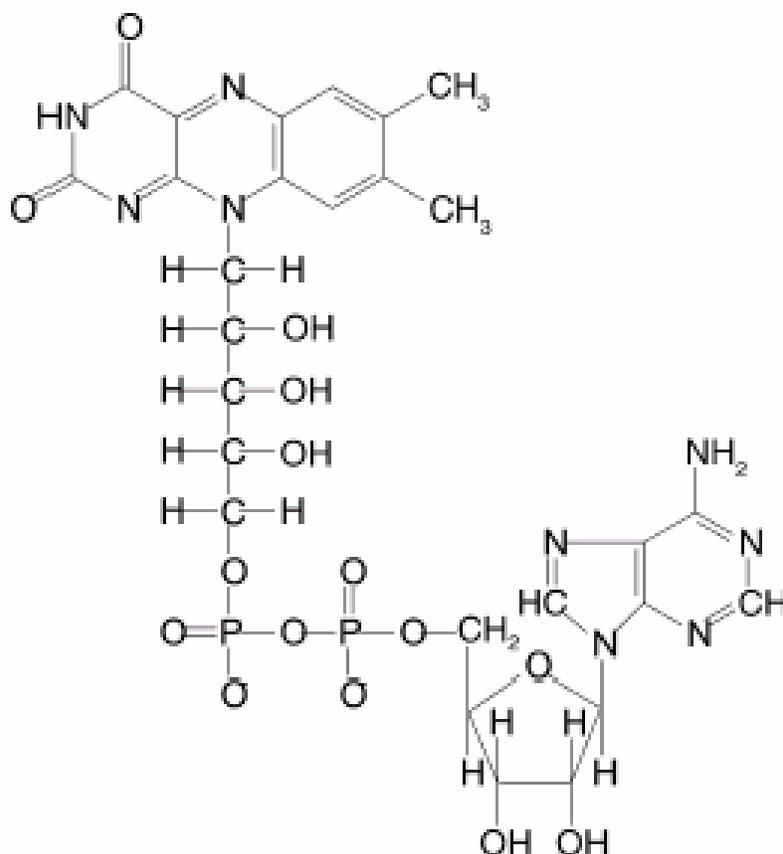


Figura 12 - Estrutura de flavina adenina dinucleotídeo.

A Figura 13 mostra os voltamogramas cíclicos para SZC30 e SZC30/FAD. O voltamograma cíclico para SZC30 (Figura 13(A)) não apresenta picos de oxidação ou redução na faixa de potencial investigada, enquanto que para SZC30/FAD (Figura 13(B)) pode ser observado um processo redox bem definido, com potencial médio $E_m = -0,270$ V, indicando que a FAD está fortemente imobilizada em SZC, já que não foi observada nenhuma diminuição da corrente de pico após 200 ciclos.

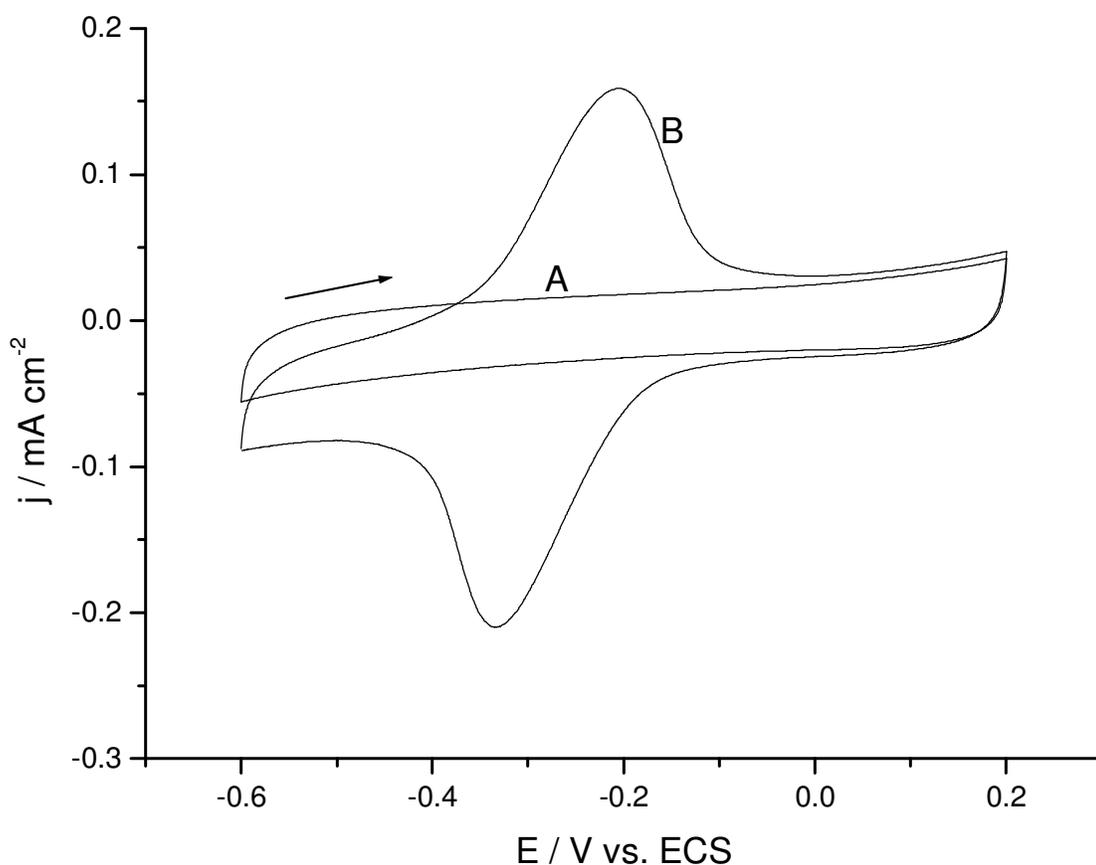
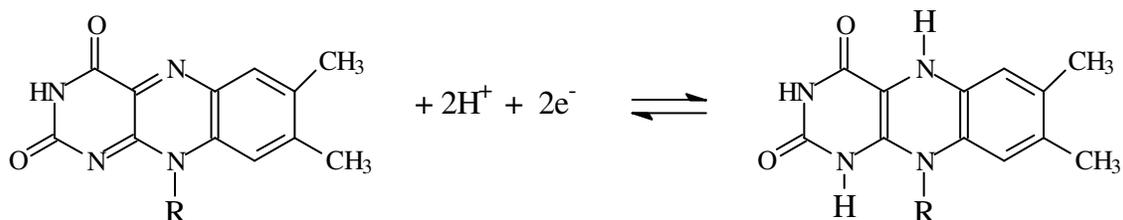


Figura 13 - Voltamogramas cíclicos para (A) SZC30 e (B) SZC30/FAD obtidos em KCl 0,1 mol L⁻¹ livre de oxigênio, pH 5,0 e velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

A concentração de espécies eletroativas na superfície, Γ_c , pode ser estimada como sendo aproximadamente $2,21 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ [48].

O estudo da influência do pH, na faixa de 1 a 10 (Figura 14(A)), sobre o potencial médio no processo de oxidação e redução da FAD imobilizada na superfície do eletrodo, mostrou que neste intervalo ocorre um deslocamento do potencial médio para valores mais baixo conforme o pH da solução é aumentado, porém esta variação é mais pronunciada em pH abaixo de 4,0 (Figura 14(B)). Esta variação não é esperada, uma vez que tem sido relatado que no processo redox das flavinas, dois prótons e um ou dois elétrons estão envolvidos [65-67]. Essas dependências são diferentes da eletroatividade das flavinas em solução: 60 mV/pH para $6,5 \geq \text{pH} \geq 10,5$ e 30 mV/pH na faixa de 6,5 e 10,5 [68]. O primeiro ponto de inflexão é atribuído ao pK_a para a desprotonação do N-1 da flavina reduzida (a forma completamente reduzida da hidroquinona), e o segundo ponto de inflexão é devido ao pK_a para desprotonação do N-5 do anel isoaloxazina na forma oxidada (forma quinona oxidada), que pode ser ilustrado pela seguinte reação redox da FAD:

Esta dependência do pH é devido à transferência de próton de FADH_2 (hidroquinona completamente reduzida) quando é oxidada a FAD (forma quinona oxidada), como ilustrado na reação abaixo [68]:



Reação 2 - Reação redox para FAD.

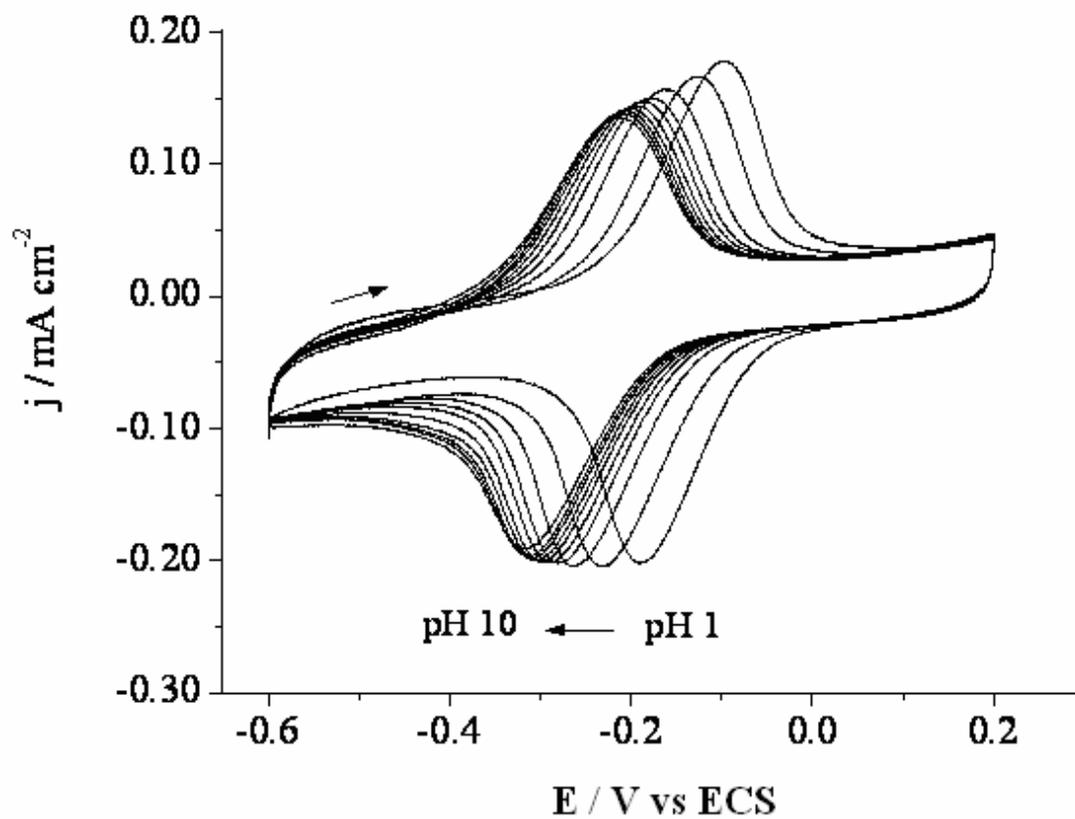


Figura 14(A) - Voltamogramas cíclicos para SZC30/FAD obtidos em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} em diferentes pH.

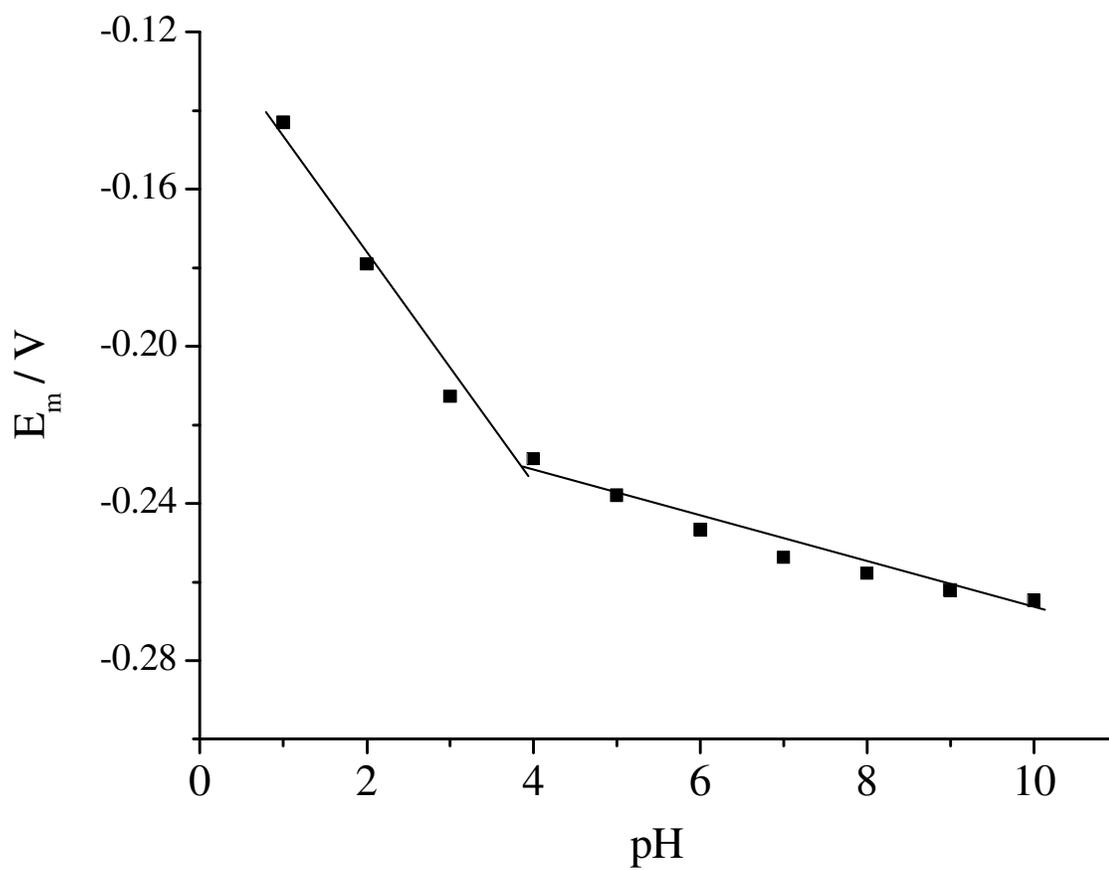


Figura 14(B) – Influência do pH sobre o potencial médio, E_m , para SZC30/FAD obtidos em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} .

4.2.2.1. Estudo da redução eletrocatalítica de bromato e iodato

A utilização de cloro para desinfecção de água pode formar trihalometanos carcinogênicos, por isso, recentemente o ozônio tem sido alternativamente utilizado para o tratamento de água. Entretanto, íon bromato (BrO_3^-) pode ser gerado durante o tratamento com ozônio, se houver íon brometo na água [69,70], sendo que o íon bromato apresenta propriedades carcinogênicas [71] e genotóxicas [72-74]. O iodato é adicionado no sal de cozinha devido à capacidade de prevenção de doenças causadas pela deficiência de iodo. Entretanto, um excesso de iodeto e iodato pode produzir hipotireoidismo, assim como hipertireoidismo [75].

Para investigar a atividade eletrocatalítica do eletrodo SZC modificado com FAD para redução de bromato e iodato, foram obtidos voltamogramas cíclicos na ausência (Figura 15 (A)) e na presença dos ânions citados (Figura 15(B)). Foi observado um aumento na densidade de corrente na região de $-0,400$ V dos voltamogramas cíclicos, mais intenso para experimentos realizados com os eletrodos modificados com FAD do que para aqueles realizados com o eletrodo SZC, na presença dos íons bromato e iodato. Esses resultados indicam que o eletrodo SZC modificado com FAD reduz eletrocataliticamente os íons BrO_3^- e IO_3^- em solução aquosa.

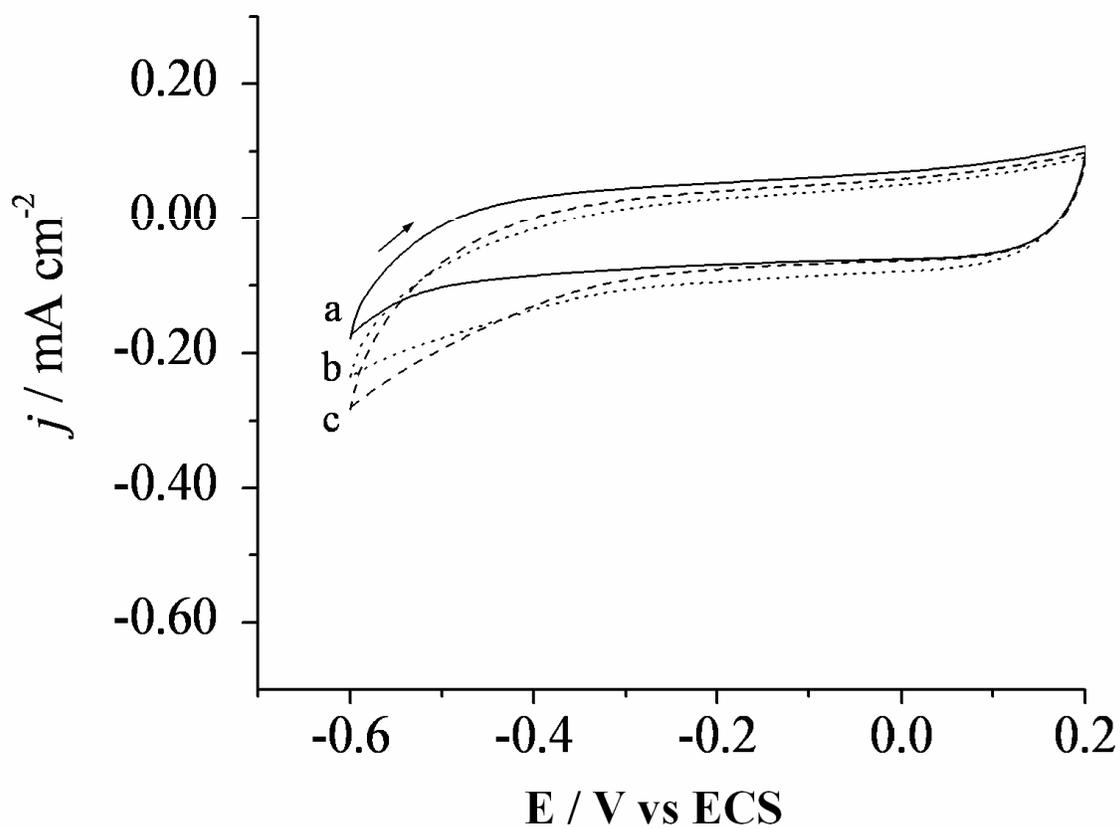


Figura 15(A) – Voltamogramas cíclicos para SZC30 (A), na ausência (a) e presença de íons $[\text{BrO}_3^-] = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (b) e $[\text{IO}_3^-] = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (c). Obtidos em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3,0 a 10 mV s^{-1} .

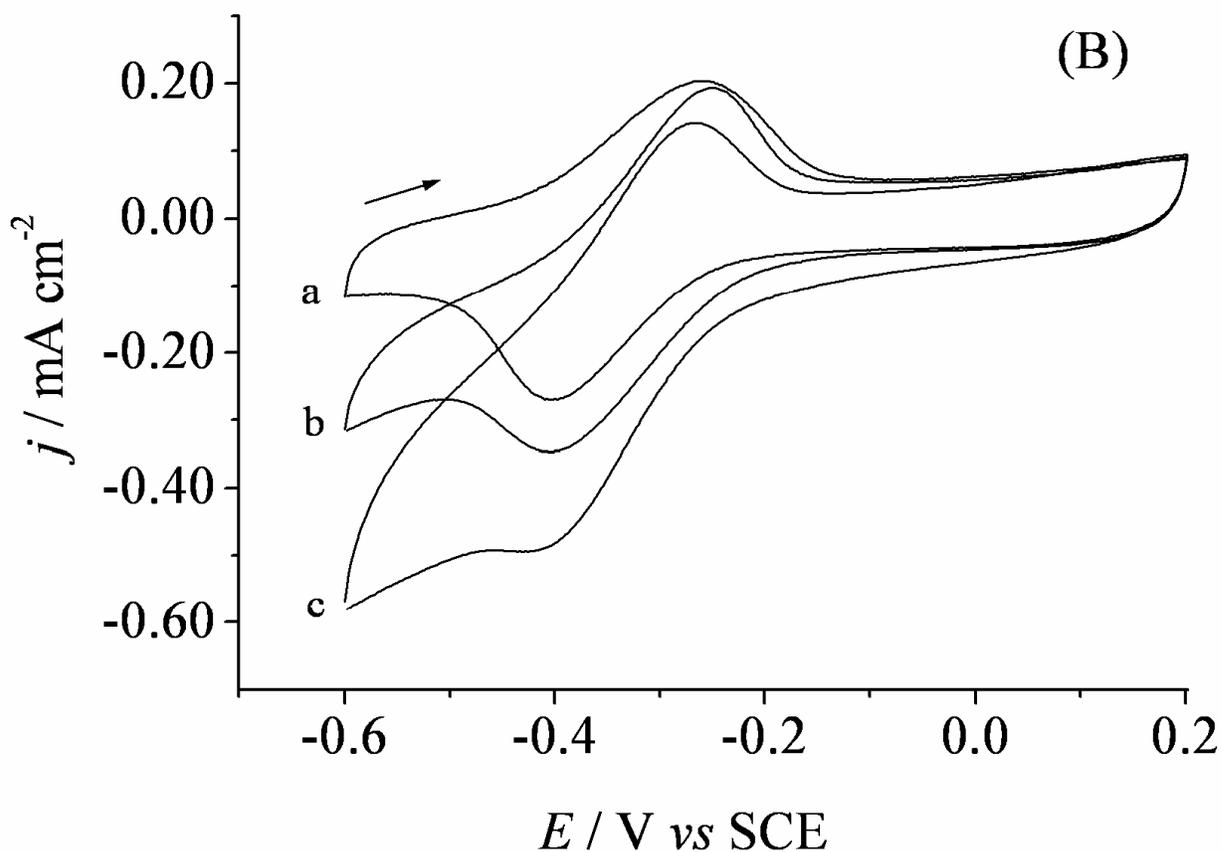


Figura 15(B) – Voltamogramas cíclicos para SZC30/FAD (A), na ausência (a) e presença de íons $[\text{BrO}_3^-] = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (b) e $[\text{IO}_3^-] = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (c). Obtidos em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3,0 a 10 mV s^{-1} .

O efeito do pH sobre a reação de redução dos ânions BrO_3^- e IO_3^- foi verificado na faixa de pH entre 3,0 e 6,0. O estudo mostra que a densidade de corrente de redução diminui conforme o pH é aumentado de 3,0 para 6,0 (Figura 16). Estes resultados indicam que o processo de redução de BrO_3^- e IO_3^- é

dependente do pH da solução. Em meio ácido, os ânions bromato e iodato são reduzidos a brometo e iodeto em reações envolvendo seis elétrons, de acordo com as seguintes equações:

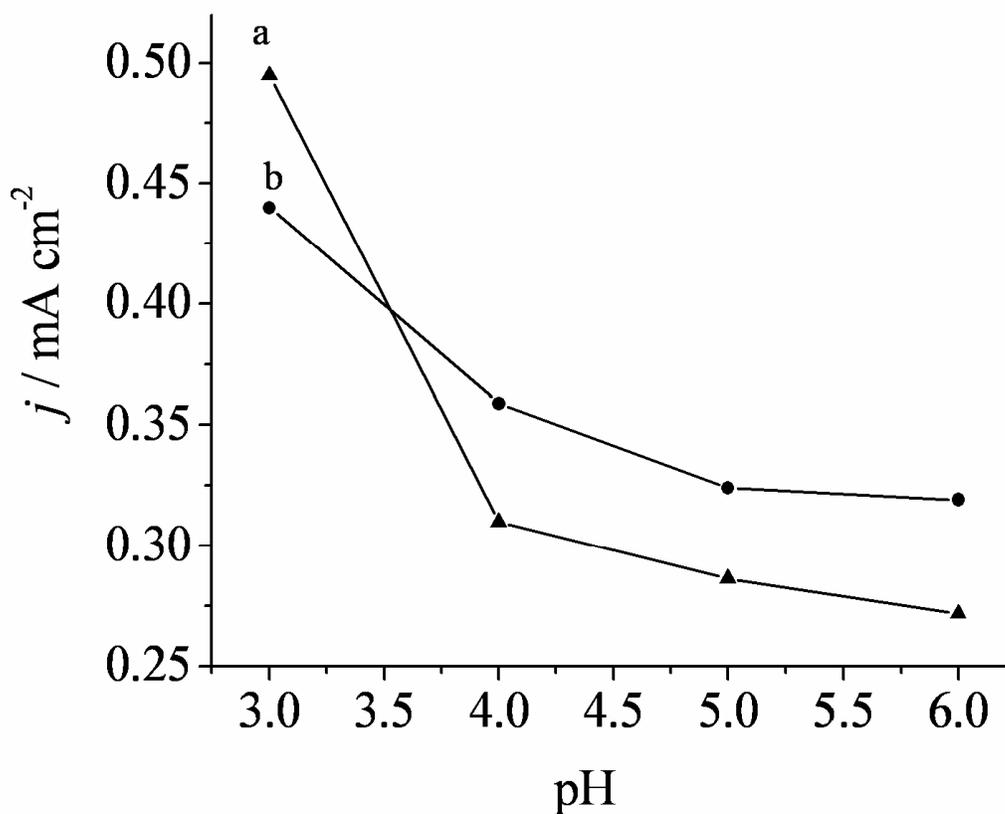
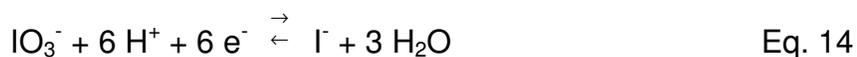
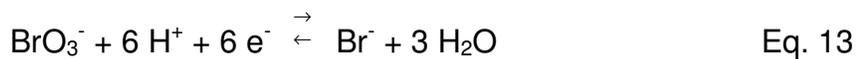


Figura 16 – Densidade de corrente catódica em função do pH para SZC30/FAD na presença de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de (a) BrO_3^- e (b) IO_3^- , obtidos em $\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} em pH 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0.

Foram realizados experimentos de cronoamperometria para testar a potencialidade do eletrodo SZC modificado com FAD para ser usado como sensor amperométrico. Na Figura 17 é mostrado o gráfico da intensidade de corrente em função da concentração dos ânions estudados. Os resultados estão resumidos na Tabela 4. O tempo de resposta para determinação de BrO_3^- e IO_3^- (Figura 18) foi muito baixo, aproximadamente 0,5 s e observou-se um coeficiente de correlação linear $r^2 = 0,997$ e $0,998$, respectivamente.

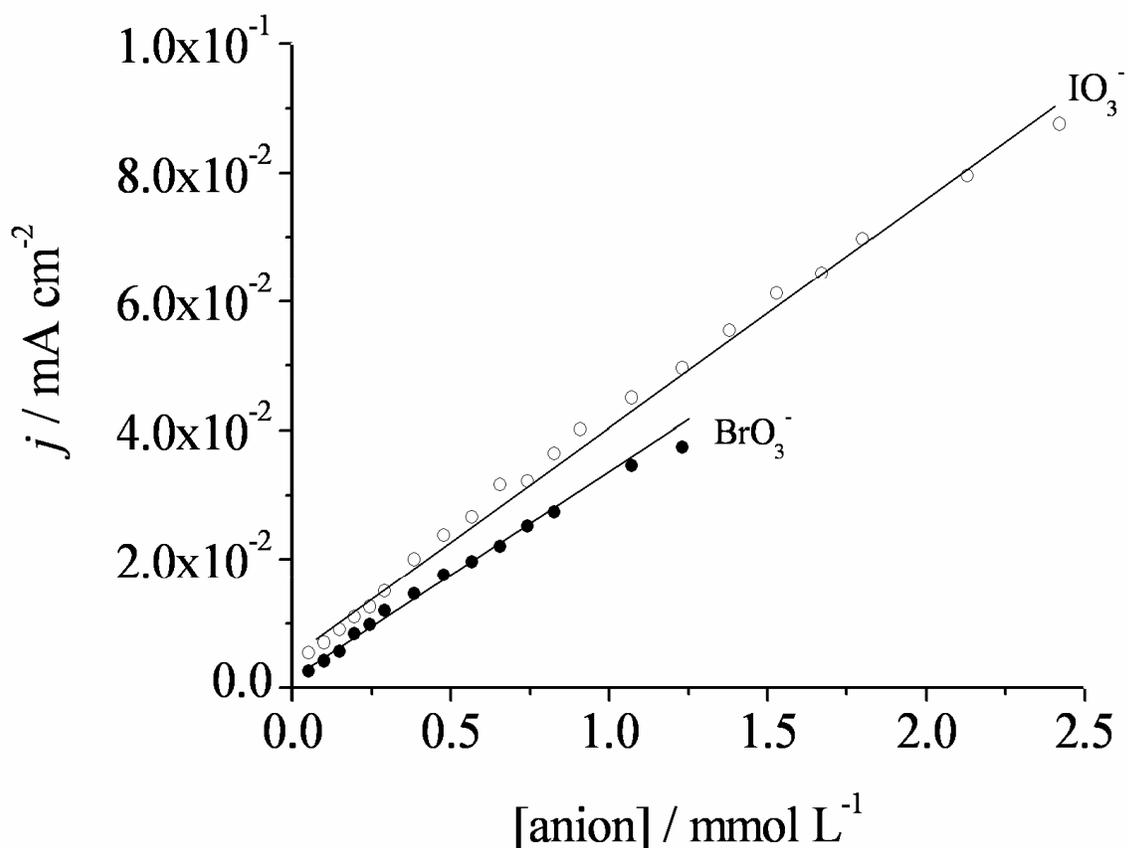


Figura 17 – Gráfico de densidade de corrente catódica em função da concentração de íons (A) BrO_3^- e (B) IO_3^- , obtidos a partir de experimentos de cronoamperometria. Potencial aplicado – 0,410 V vs ECS, pH 4,0 em KCl 0,1 mol L⁻¹.

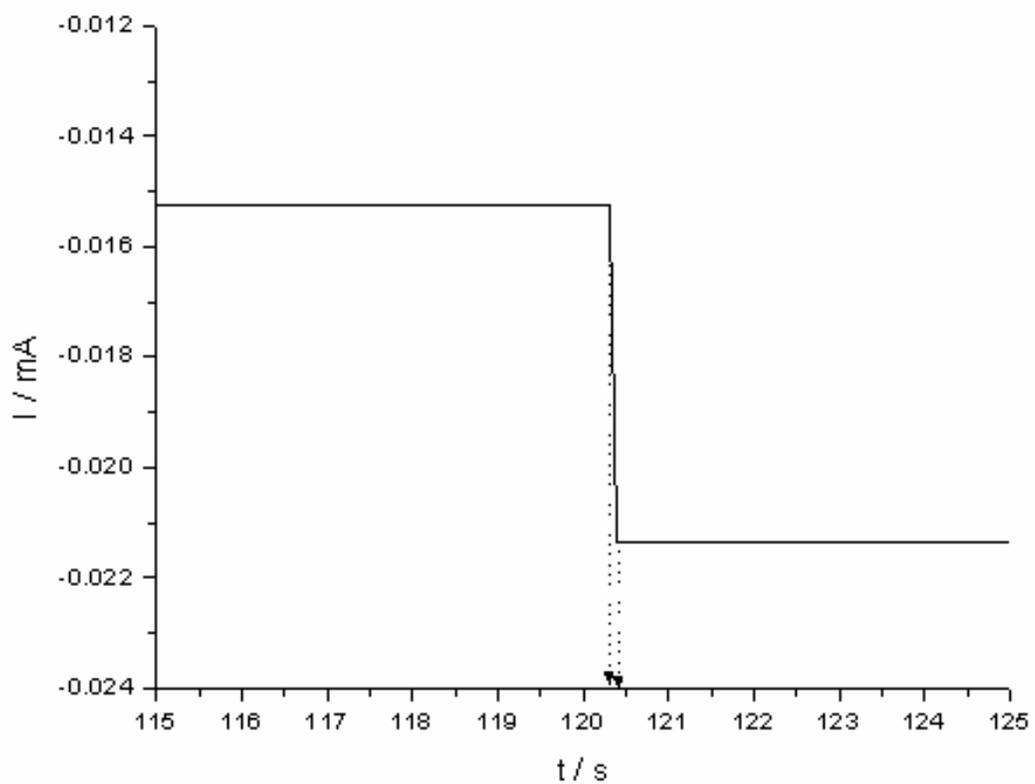


Figura 18(A) – Corrente em função do tempo para experimento de cronoamperometria com o eletrodo SZC30/FAD adicionando íons bromato à solução de KCl 0,1 mol L⁻¹.

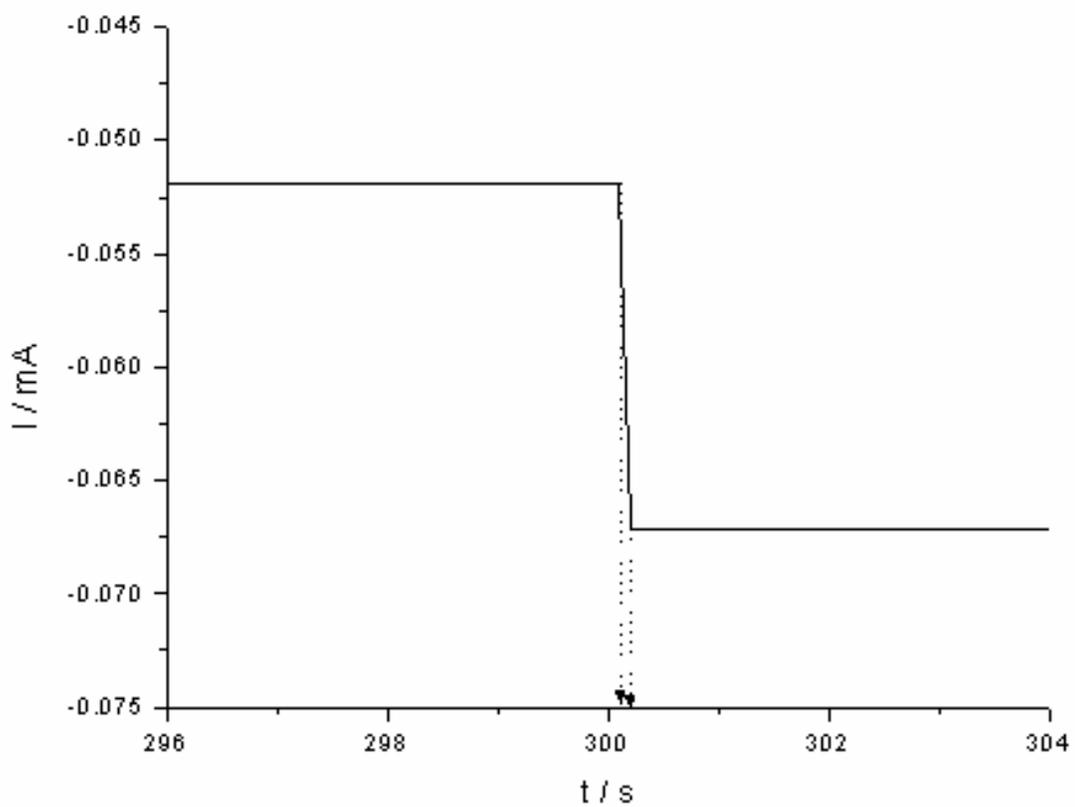


Figura 18(B) – Corrente em função do tempo para experimento de cronoamperometria com o eletrodo SZC30/FAD adicionando íons iodato à solução de KCl 0,1 mol L⁻¹.

Tabela 4 – Resultados dos experimentos de amperometria para SZC30/FAD.

Analito	Faixa linear / mol L ⁻¹	R (n)	Limite de detecção / μmol L ⁻¹
BrO ₃ ⁻	4,98 x 10 ⁻⁵ – 1,23 x 10 ⁻³	0,997 (14)	2,3
IO ₃ ⁻	4,98 x 10 ⁻⁵ – 2,42 x 10 ⁻³	0,998 (21)	1,5

Os resultados obtidos por cronoamperometria mostram que o eletrodo SZC modificado com FAD é um potencial sensor amperométrico para determinação de íons bromato e iodato.

Informações adicionais a respeito das reações de redução de bromato e iodato sobre a superfície do eletrodo SZC modificado com FAD foram obtidas analisando a corrente catalítica a partir dos voltamogramas cíclicos. De acordo com Andrieux and Sevéant [76], o modelo teórico para a corrente catalítica I_p depende da velocidade de varredura ν como mostrado na Equação 15:

$$I_p = 0.496FAC_o^*D^{1/2}(F\nu/RT)^{1/2} \quad \text{Eq. 15}$$

Onde C_o^* é a concentração da espécie analisada, D representa o coeficiente de difusão da espécie, F é a constante de Faraday, R é a constante dos gases e T a temperatura. Um sistema catalítico comporta-se como um sistema totalmente irreversível controlado por difusão para altos valores de parâmetros cinéticos (por exemplo, alto valor de constante de velocidade catalítica, k) [76,77]. Primeiro, o gráfico da corrente catalítica I_p vs. o quadrado da velocidade de varredura ν^2 foi plotado, sugerindo que o processo é controlado pelo transporte de massa. Entretanto, uma derivação da linearidade para altos valores de velocidade de varredura é observada, indicando uma limitação cinética. Segundo, o gráfico de I_p/ν^2 vs. ν (Figura 19) exhibe a forma característica de um processo EC_{cat} para a redução de bromato e iodato. A forma da curva na Figura 19 (A) e Figura 19 (B)

mostra que mesmo em altas velocidades de varredura, ainda existe corrente catalítica, sugerindo boa afinidade entre FAD immobilizada na superfície do eletrodo e bromato e iodato [78].

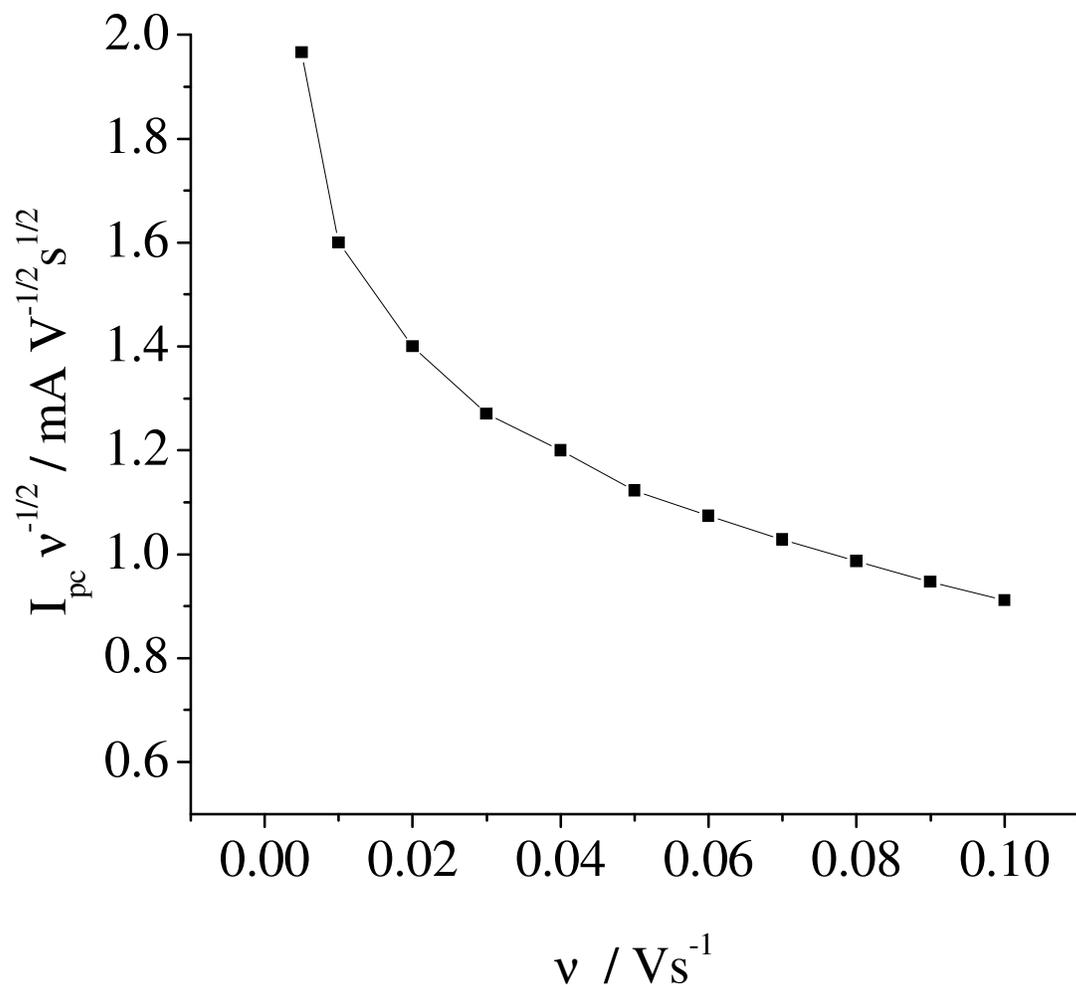


Figura 19(A) – Gráfico de I_p/v^2 vs. v para o eletrodo SZC30 modificado com FAD, contendo $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de bromato. Experimentos realizados em solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4,0.

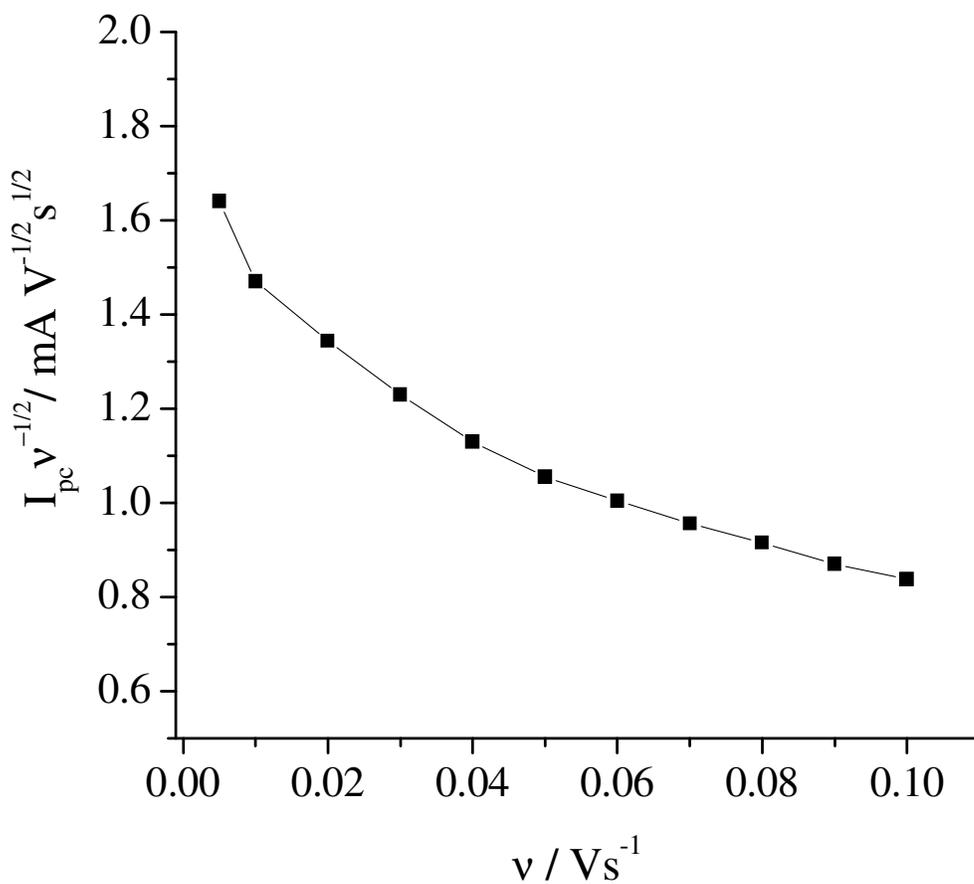


Figura 19(B) – Gráfico de I_p/v^2 vs. v para o eletrodo SZC30 modificado com FAD, contendo $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de iodato. Experimentos realizados em solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4,0.

5.CONCLUSÕES

O material carbono cerâmico $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{C}$ -grafite, obtido pelo método sol-gel, apresenta nanopartículas de grafite dispersas no interior da matriz amorfa $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$, sendo essas nanopartículas de grafite responsáveis pela alta condutividade elétrica do material, tornando possível utilizar o material como substrato base para construção de sensores eletroquímicos.

O material carbono cerâmico $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{C}$ -grafite apresenta alta estabilidade térmica, com as partículas de óxido de zircônio altamente dispersas no material, como esperado pelo método sol-gel. A cristalização de óxido de zircônio na fase tetragonal foi observada somente em altas temperaturas, 1000 °C, devido à baixa mobilidade térmica dos átomos nas partículas de óxido de zircônio,,e ao alto grau de dispersão de ZrO_2 na matriz.

Um filme de hexacianoferrato de cobre bem estruturado pôde ser obtido por simples imersão do eletrodo nas soluções reagentes, apresentando boa estabilidade química e baixa resistência de transferência de carga. O diâmetro da cavidade porosa do filme de hexacianoferrato de cobre tem um papel importante para a que ocorra o processo redox, conferindo um grau de dificuldade maior ou menor para a movimentação do cátion do eletrólito suporte, visando manter a eletroneutralidade do processo redox.

A comparação dos dados experimentais obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica com o resultado simulado mostrou um processo de transferência de carga a altas frequências e um processo de difusão nos poros internos a baixas frequências.

A flavina adenina dinucleotídeo também foi imobilizada na superfície do eletrodo pela simples imersão do eletrodo em sua solução. O eletrodo modificado SZC/FAD mostrou-se eficiente para a redução eletrocatalítica de íons bromato e iodato. A eletroredução ocorreu num potencial de $-0,410$ V vs. ECS, e não ocorreu deslocamento do potencial variando o pH da solução entre 3,0 e 6,0.

Os experimentos de cronoamperometria mostraram que o eletrodo modificado SZC/FAD possui potencial para ser usado como sensor amperométrico para determinação de íons bromato e iodato, apresentando limite de detecção de 2,3 e 1,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Brinker, C.J.; Scherer, G.W.; *Sol-Gel Science*; Academic Press: San Diego, CA, **1990**.
2. Schubert, U.; Huesing, N.; Lorenz, A.; *Chem. Mater.* 7 (**1995**) 2010.
3. Hiratsuka, R. S.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S.H.; *Química Nova* 18 (2) (1995) 171.
4. Sanchez, C.; Julian, B.; Belleville, P.; Popall, M.; *J.Mater. Chem.*15 (**2005**) 3559.
5. Lin, J.; Brown, C.W.; *Trends Anal. Chem.* 16 (**1997**) 200.
6. Walcarius, A.;*Chem. Mater.* 13 (**2001**) 3351.
7. Miller, J.B.; Rankin, S.E.;Ko, E.I.; *J. Catal.* 148 (**1994**) 673.
8. Alfaya, A.A.S.; Gushikem, Y.; *J. Colloid Interface Sci.*, 209 (**1999**) 428.
9. Alfaya, A.A.S.; Gushikem, Y.; Castro, S.C.; *Mesop. Micropor. Mater.*, 39 (**2000**) 57.
10. Zaitseva, G.; Gushikem, Y.; *J. Braz. Chem. Soc.*, 13 (**2002**) 611.
11. Jung, K.Y.; Park, S.B.; *Mater. Lett.* 58 (**2004**) 2897.
12. Lopez, T.; Tzompantzi, F.; Navarrete, J.; Gómez, R.; Boldú, J.L.; Muñoz, E.; Navaro, O.; *J. Catal.* 181 (**1999**) 285.
13. Yang, J.; Yoshioka, T.; Tsuru, T.; Asaeda, M.; *J. Membr. Sci.* 284 (**2006**) 205.
14. Yang, J.; Asaeda, M.; *Sep. Pur. Technol.* 32 (**2003**) 29.
15. Zaitseva, G.; Gushikem, Y.; Ribeiro, E.S.; Rosatto, S.S.; *Electrochim. Acta*, 47 (**2002**) 1469.
16. Tsionsky, M.; Gun, G.; Glezer, V.; Lev, O.; *Anal. Chem.* 66 (**1994**), 1747.
17. Lev, O.; Wu, Z.; Bharati, S.; Glezer, V.; Modestov, A.; Gun, J.; Rabinovich, L.; Sampath, S.; *Chem. Mater.* 9 (**1997**) 2354.
18. Rabinovich, L.; Gun, J.; Lev, O.; Aurbach, D.; Markosvky, B.; Levi, M.C.; *Adv. Mater.* 10 (**1998**) 577.
19. Rabinovich, L.; Lev, O.; *Electroanalysis* 13 (**2001**) 265.
20. Salimi, A.; Poubeyram, S.; *Talanta* 60 (**2003**) 205.

21. Shul, G.; Sackek-Maj, M.; Opallo, M.; *Electroanalysis* 16 (2004) 1254.
22. Salimi, A.; Abdi, K.; *Talanta* 63 (2004) 475.
23. Salimi, A.; Abdi, K.; Khayatian, G.; *Electrochim. Acta* 49 (2004) 413.
24. Rozniecka, E.; Shul, G.; Sirieix-Plenet, J.; Guillon, L.; Opallo, M.; *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 299.
25. Shul, G.; Opallo, M.; Marken, F.; *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2315.
26. Salimi, A.; Nasiri, S.; Hadad, H.; Mohebi, S.; *Electroanalysis* 17 (2005) 2273.
27. Marafon, E.; Lucho, A.M.S.; Francisco, M.S.P.; Landers, R.; Gushikem, Y.; *J. Braz. Chem. Soc.* 17 (2006) 1605
28. Marafon, E.; Francisco, M.S.P.; Lucho, A.M.S.; Landers, R.; Gushikem, Y.; *Br 0506395-7*, 2005.
29. Scofield, J.H.; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 89 (1976) 129.
30. C. J. Powell, *Surf. Sci.*, 44 (1974) 29.
31. <http://www.astm.org>, número F43-99, acessado em junho/05.
32. Oskam, G.; Searson, P.C.; *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 2464.
33. JCPDS 42-1164 – International Centre for Diffraction Data. PCPDFWIN version 1.30, 1997.
34. Aguilar, D.H.; Torres-Gonzalez, L.C.; Torres-Martinez, L.M.; Lopez, T.; Quintana, P.; *J. Solid State Chem.* 158 (2000) 349.
35. Warren, B.E.; *X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, London, 1990.
36. JCPDS 41-1487 – International Centre for Diffraction Data. PCPDFWIN version 1.30, 1997.
37. Loos-Neskovic, C.; Ayrault, S.; Badillo, V.; Jimenez, B.; Garnier, E.; Fedoroff, M.; Jones, D. J.; Merinov, B.; *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 1817.
38. Barr, T.L.; *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 1801.
39. Liu, Shou-Qing; Chen, Y.; Chen, Hong-Yuan; *J. Electroanal. Chem.* 502 (2001) 197.
40. Cataldi, T.R.I.; Benedetto, G.E.D.; Bianchini, A.; *J. Electroanal. Chem.* 448 (1998) 111.
41. Cui, X.; Hong, L.; Lin, X.; *J. Electroanal. Chem.* 526 (2002) 115.

42. Mattos, I.L.; Gorton, L.; Laurel, T.; Malinauskas, A.; Karyakin, A.A.; *Talanta* 52 (2000) 791.
43. Chen, Shen-Ming; Chan, Chia-Ming; *J. Electroanal. Chem.* 543 (2003) 161.
44. Makowski, O.; Stroka, J.; Kulesza, P. J.; Malik, M. A.; Galus, Z.; *J. Electroanal. Chem.* 532 (2002) 157.
45. Kahlert, H.; Retter, U.; Lohse, H.; Siegler, K.; Scholz, F.; *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 8757.
46. Siperko, L.M.; Kuwana, T.; *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 396.
47. Bharathi, S.; Nogami, M.; Ikeda, S.; *Langmuir* 17 (2001) 7468.
48. Wang, J.; *Analytical Electrochemistry*, VCH, New York, 1994, p. 170.
49. Tacconi, N.R.; Rajeshwar, K.; Lezna, R.O.; *Chem. Mater.*, 15 (2003) 3046.
50. Zaldivar, G.A.P.; Gushikem, Y.; Kubota, L.T.; *J. Electroanal. Chem.* 318 (1991) 247.
51. Moelwyn-Hughes, E.A.; *Physical Chemistry*, Pergamon, London, 1961, p.587
52. Seifer, G.B.; *Russ. J. Inorg. Chem.* 7 (1962) 621.
53. Ren, X.; Pickup, P.G.; *J. Electroanal. Chem.* 420 (1997) 251.
54. Pauliukaite, R.; Florescu, M.; Brett, C.M.A.; *J. Solid State Electrochem.* 9 (2005) 354.
55. Juttner, K.; *Electrochim. Acta* 35 (1990) 1501.
56. Ivanova, Y.N.; Karyakin, A.A.; *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 120.
57. Yamashita, M.; Rosatto, S.S.; Kubota, L.T.; *J. Braz. Chem. Soc.* 13 (2002) 635.
58. Garjonyte, R.; Malinauskas, A.; Gorton, L.; *Bioelectrochem.* 61 (2003) 39.
59. Kubota, L.T.; Gorton, L.; Roddick-Lanzilotta, A. McQuillan, A.J.; *Bioelectrochem. Bioenergetics* 47 (1998) 39.
60. Karyakin, A.A.; Ivanova, Y.N.; Revunova, K.V.; Karyakina, E.E.; *Anal. Chem.* 76 (2004) 2004.
61. Santos-Álvarez, N.; Lobo-Castañón, M.J.; Miranda-Ordieres, A.J.; Tuñón-Blanco, P.; *Electroanalysis* 17 (2005) 445.
62. Lin, Kuo-Chiang; Chen, Shen-Ming; *Biosens. Bioelectron* 21 (2006) 1737.
63. Chi, Q.; Dong, S.; *J. Electroanal. Chem.* 369 (1994) 169.
64. Veselý, V.; Pekárek, V.; *Talanta* 19 (1972) 219.

65. Gorton, L.; Johansson, G.; *Electroanal. Chem.* 113 (1980) 151.
66. Bergel, A.; Comtat, M.; *J. Electroanal. Chem.* 302 (1991) 219.
67. Honeychurch, M.J.; Ridd, M.J.; *Electroanalysis* 8 (1996) 362.
68. Ksenzhek, O.S.; Petrova, S.A.; *Bioelectrochem. Bioenerg.* 11 (1983) 105.
69. Takayanagi, T.; Makamoto, I.; Mbuna, J.; Driouich, R. Motomizu, S.; *J. Chromatogr A*, 1128 (2006) 298.
70. Kruithof, J.C.; Meijers, R.T. *Water Suppl.* 117 (1995) 13.
71. Kurokawa, Y.; Hayashi, Y.; Maekawa, A.; Takahashi, M.; Kokubo, T.; Odashima, S.; *J. Natl. Cancer Inst.* 71 (1983) 965.
72. Kaya, F.F.; Topaktas, M.; *Mutat. Res.* 626 (2007) 48.
73. Kurata, Y.; Diwan, B.A.; Ward, J.M.; *Food Chem. Toxicol.* 30 (1992) 965.
74. Kurokawa, Y.; Maekawa, A.; Takahashi, M.; Hayashi, Y.; *Environ. Health Persp.* 87 (1990) 309.
75. Salimi, A.; Noorbakhsh, A.; Ghadermarzi, M.; *Sens. Actuators B: Chem.* (2006), doi: 10.1016/j.snb.2006.09.054.
76. Andrieux, C.P.; Savéant, J.M.; *J. Electroanal. Chem.* 93 (1978) 163.
77. Bard, A.J.; Faulkner, L.R.; *Electrochemical methods Fundamentals and applications*, 2nd edn. Wiley, New York (2001).
78. Marafon, E.; Kubota, L.T.; Gushikem, Y.; *J. Solid State Electrochem.* 13 (2009) 377.