

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

***Ftalocianina de Cobalto (II)***

***Coordenada a***

***3-n-propilimidazol Sílica Gel:***

***Preparação e Propriedades***

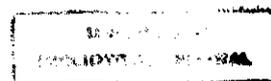
Dissertação de Mestrado

**Aluno : *Sérgio Toshio Fujiwara***

**Orientador: *Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem***



- 1998 -



1822212

*Dedico  
esse  
trabalho  
à minha  
Mãe,  
que sempre fez de tudo para me ajudar;  
à minha  
irmã e avó  
pela convivência em família.*

*E  
à minha  
doce  
Chris,  
pela ajuda, paciência  
e carinho.*

## **Agradecimentos**

- ☉ Ao Akira , companheiro de tantas jornadas, pela ajuda nos estudos eletroquímicos e principalmente pela amizade.
  
- ☉ Aos companheiros de laboratórios: Mauricéia, Cláudia, Zeca, Eduardo, Emerson, Rení, Antônio, Élvio, Sílvia, Lílian, Elza, Gaúcho, Bira, Damasceno, Lauro, Cachichi, César, Liliane, Luíza, Gardênia, Oyrton, Cícero, Alexandre, Ana, Robson, Sirley, Regina, Silvana, Ana Paula, Reinaldo, Eunice e outros; que tornaram os momentos de trabalho bem mais agradáveis e pela ajuda tanto no trabalho como fora dele.
  
- ☉ Aos professores Cláudio Aioldi e José de Alencar Simoni, pela experiência transmitida.
  
- ☉ À Neusa, pelo apoio técnico, pela dedicação e amizade.
  
- ☉ Aos Servidores do Instituto de Química da Unicamp: Verinha, Cláudia, Helena, Sônia, Soninha, Márcia, Manuela, Bel, André, Fontana, Marcão, Cláudio, Toninho, Rose, Nelson, Ana Lúcia, Lúcia, Paula, Iara e outros; que facilitaram a realização desse trabalho.
  
- ☉ Aos amigos de graduação e viagens: Cláudio, Ana Luísa, Adriana, Claudinha, Mika, Ritinha, Maura, Ritona, Massanori, Roseley, Noemi, Lucila, Iara, Débora, Lúcio, Renatão, Milene e muitos outros com quem eu convivi; pelas alegrias compartilhadas.
  
- ☉ Ao CNPq pela bolsa concedida e à FAPESP pelo suporte financeiro.

*Agradeço*

*especialmente*

*ao*

*Prof. Dr.*

*Yoshitaka Gushikem,*

*pela*

*orientação,*

*atenção,*

*compreensão,*

*e amizade.*

*Que contribuíram, em muito, para meu crescimento profissional  
e pessoal.*

*E sem as quais , com certeza , não seria possível realizar esse  
trabalho.*

## Resumo

Neste trabalho, efetuou-se a imobilização da ftalocianina de cobalto (II) sobre a superfície da 3-n-propilimidazol sílica gel e, através de espectros eletrônicos, verificou-se que essa imobilização ocorreu através da coordenação do par de elétrons livres do nitrogênio (presentes no grupo imidazol) ao átomo de cobalto da ftalocianina.

O material sintetizado (SiCoPc, ftalocianina de cobalto (II) coordenada a 3-n-propilimidazol sílica gel) foi incorporado a um eletrodo de pasta de carbono e suas propriedades eletroquímicas foram estudadas através das técnicas de voltametria de pulso diferencial e voltametria cíclica.

Através da técnica de voltametria de pulso diferencial verificou-se dois processos de eletrooxidação: Co(I) / Co(II) em  $-0,55\text{V}$  e Co(II) / Co(III) em  $0,7\text{V}$ .

A capacidade da SiCoPc em catalisar a eletrooxidação de ácido oxálico e de nitrito foi observada através da técnica de voltametria cíclica.

A eletrooxidação do ácido oxálico na superfície do eletrodo de platina se dá aproximadamente em  $1,1\text{V}$  vs ECS. Já na superfície do eletrodo de pasta de carbono com SiCoPc observou-se a eletrooxidação do ácido oxálico em  $0,8\text{V}$  vs ECS, ocorrendo assim uma diminuição de  $0,3\text{V}$  no potencial necessário para ocorrer o processo, o que caracteriza a catálise da eletrooxidação do ácido pelo material sintetizado

No caso da eletrooxidação do nitrito não se observou uma diminuição no potencial de eletrooxidação quando se utilizou o eletrodo de pasta de carbono com SiCoPc em relação ao eletrodo de platina, mas sim um aumento significativo na corrente anódica para uma mesma concentração de nitrito, caracterizando assim a catálise da eletrooxidação do nitrito mediada pelo material sintetizado.

**Abstract**

Cobalt (II) phthalocyanine was immobilized on the modified silica gel surface with imidazolypropyl group. The resulting material is designated as SiCoPc.

The electronic spectroscopy showed that the immobilization occurred through coordination of the amino group to the cobalt atom of the phthalocyanine.

The synthesized material, SiCoPc was incorporated in a carbon paste electrode and the electrochemical properties were studied by cyclic and differential pulse voltammetry techniques. By the differential pulse voltammetry, two electrooxidation processes were verified: Co(I) / Co(II) at -0,55V and Co(II) / Co(III) at 0,7V. This electrode was used to study the electrocatalysis of oxalic acid and nitrite ion by cyclic voltammetry technique.

The electrooxidation of oxalic acid on the Pt electrode surface occurs at 1,1V vs SCE. On the carbon paste electrode surface, such process was observed at 0.8V vs SCE, with a 0.3V decrease in the potential needed for the process to occur, clearly the oxidation process is catalyzed by the electroactives species.

In the case of nitrite electrooxidation, the decrease in the potential wasn't to be observed, but it was observed a significant increase of the anodic current for given nitrite concentration, characterizing that nitrite electrooxidation is mediated by the synthesized material.

## ***Curriculum Vitae***

### **1 – Formação Superior**

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

### **2 – Pós-Graduação**

Mestrado em Química, na área de Química Inorgânica, pela Universidade Estadual de Campinas – Unicamp ( cursando desde do 2º Semestre de 1996)

### **3 – Trabalhos Apresentados em Congressos**

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

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

#### 4 – Atividades Complementares

Iniciação Científica financiada pelo CNPq de agosto/92 a agosto/93  
- trabalho: “*Desenvolvimento de técnicas de preparação e caracterização dos materiais*”, orientação: Yoshitaka Gushikem.

Iniciação Científica financiada pelo CNPq de agosto/93 a agosto/94  
- trabalho: “*Monocamadas de óxidos metálicos imobilizados sobre sílica gel*”, orientação: Yoshitaka Gushikem.

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: Yoshitaka Gushikem.

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

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

---

**Índice**

	página
<b>Índice de figuras</b> .....	i
<b>Principais Siglas e Abreviaturas utilizadas</b> .....	iv
<b>I – Introdução</b> .....	01
1.1 – Modificação da superfície da sílica gel com imidazol.....	01
1.2 – Ftalocianinas.....	03
1.2.1 – Espectro eletrônico das ftalocianinas.....	04
1.3 – Eletrodos quimicamente modificados (EQMs).....	07
1.4 – Técnicas eletroquímicas utilizadas para o estudo de EQMs.....	11
1.4.1 – Voltametria Cíclica.....	11
1.4.2 – Voltametria de Pulso Diferencial.....	13
<b>II – Objetivos</b> .....	14
<b>III – Parte Experimental</b> .....	15
3.1 – Síntese da 3-n-propilimidazol sílica gel.....	15
3.2 – Adsorção da ftalocianina de cobalto (II) (CoPc) na superfície da 3-n-propilimidazol sílica gel.....	17
3.3 – Caracterização do material (SiCoPc).....	18
3.3.1 – Determinação da quantidade de CoPc adsorvida sobre a 3-n-propilimidazol sílica gel.....	18
3.3.2 – Espectros eletrônicos.....	18
3.3.3 – Voltametria de pulso diferencial.....	19

---

3.4 – Estudo de voltametria cíclica.....	21
3.4.1 – Eletroxidação de ácido oxálico.....	21
3.4.2 – Eletrooxidação de nitrito.....	23
<b>IV – Resultados e Discussão.....</b>	<b>25</b>
4.1 – Síntese da 3-n-propilimidazol sílica gel.....	25
4.1.1 – Análise elementar.....	27
4.1.2 – Espectro de RMN de <sup>29</sup> Si.....	27
4.2 – Adsorção de CoPc na superfície da 3-n-propilimidazol sílica gel.....	29
4.3 – Voltametria de pulso diferencial.....	34
4.4 – Estudo de voltametria cíclica do ácido oxálico.....	36
4.4.1 – Estudo do efeito do pH.....	37
4.4.2 – Variação da corrente em função da concentração de ácido oxálico.....	41
4.4.3 – Estudo da estabilidade do eletrodo.....	45
4.4.4 – Estudo da variação da velocidade de varredura.....	46
4.5 – Estudo de voltametria cíclica do nitrito.....	49
4.5.1 – Estudo do efeito do pH.....	50
4.5.2 – Variação da corrente em função da concentração de nitrito.....	52
4.5.3 – Estudo da estabilidade do eletrodo.....	54
4.5.4 – Estudo da variação da velocidade de varredura.....	56
<b>V – Conclusão.....</b>	<b>59</b>
<b>VI – Bibliografia.....</b>	<b>60</b>

**Índice de figuras**

<b>Introdução</b>	<b>página</b>
Figura 01 – Fórmula estrutural da molécula de imidazol.....	02
Figura 02 – Estrutura da ftalocianina metálica.....	03
Figura 03 – Esquema dos níveis de energia em uma ftalocianina metálica.....	05
Figura 04 – Interface eletrodo/solução para um EQM.....	07
Figura 05 – Oxidação electrocatalítica do substrato pelo EQM.....	08
Figura 06 – Voltamograma cíclico típico de espécies redox em solução.....	12
 <b>Parte Experimental</b>	
Figura 07 – Esquema do sistema de refluxo.....	15
Figura 08 – Esquema da cela de três eletrodos.....	19
Figura 09 – Esquema do eletrodo de pasta de carbono.....	20
 <b>Resultados e Discussão</b>	
Figura 10 – Espectro CPMAS <sup>29</sup> Si da 3-n-propilimidazol sílica gel.....	27
Figura 11 – Coordenação da CoPc sobre a da 3-n-propilimidazol sílica gel.....	29
Figura 12 – Espectros eletrônicos da ftalocianina de cobalto (II).....	31
Figura 13 – Varredura anódica do eletrodo de pasta de carbono com SiCoPc.....	34
Figura 14 – Voltamogramas cíclicos obtidos na electrooxidação de ácido oxálico.....	36
Figura 15 – Voltamogramas cíclicos obtidos na electrooxidação de ácido oxálico em vários valores de pH.....	38

Figura 16 – Voltamogramas cíclicos obtidos com aumento gradativo de ácido oxálico, em pH 3,5.....	42
Figura 17 – Voltamogramas cíclicos obtidos com aumento gradativo de ácido oxálico, em pH 6,0.....	43
Figura 18 – Voltamogramas cíclicos obtidos com aumento gradativo de ácido oxálico, em pH 7,0.....	43
Figura 19 – Gráfico da variação de corrente anódica em função da concentração de ácido oxálico em vários valores de pH.....	44
Figura 20 – Variação da corrente anódica na eletrooxidação de ácido oxálico após sucessivas varreduras de potencial.....	45
Figura 21 – Voltamogramas cíclicos obtidos na eletrooxidação de ácido oxálico em várias velocidades de varreduras.....	46
Figura 22 – Gráfico $-I_{pa}$ vs $v$ para a eletrooxidação de ácido oxálico....	47
Figura 23 – Gráfico $-I_{pa}$ vs $v^{1/2}$ para a eletrooxidação de ácido oxálico..	48
Figura 24 – Voltamogramas cíclicos obtidos na eletrooxidação de nitrito.....	49
Figura 25 – Voltamogramas cíclicos obtidos na eletrooxidação de nitrito em vários valores de pH.....	51
Figura 26 – Voltamogramas cíclicos obtidos com aumento gradativo de nitrito, em pH 3,5.....	52
Figura 27 – Voltamogramas cíclicos obtidos com aumento gradativo de nitrito, em pH 6,0.....	53
Figura 28 – Voltamogramas cíclicos obtidos com aumento gradativo de nitrito, em pH 7,0.....	53
Figura 29 – Gráfico da variação de corrente anódica em função da concentração de nitrito em vários valores de pH.....	54
Figura 30 – Variação da corrente anódica na eletrooxidação de nitrito após sucessivas varreduras de potencial.....	55

**Figura 31 – Voltamogramas cíclicos obtidos na eletrooxidação de nitrito em várias velocidades de varredura.....56**

**Figura 32 – Gráfico  $-I_{pa}$  vs  $v$  para a eletrooxidação de nitrito.....57**

**Figura 33 – Gráfico  $-I_{pa}$  vs  $v^{1/2}$  para a eletrooxidação de nitrito.....57**

## **Principais Síglas e Abreviaturas utilizadas**

CLAE – cromatografia líquida de alta eficiência

CoPc – ftalocianina de cobalto (II)

CPMAS – polarização cruzada com rotação em ângulo mágico

DMF – dimetilformamida

DMSO – dimetilsulfóxido

$E^\circ$  - potencial formal

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

$E_m$  – potencial de pico médio

EPH – eletrodo padrão de hidrogênio

$\Delta E_p$  – diferença entre os potenciais de pico

$E_{pa}$  – potencial de pico anódico

EPC – eletrodo de pasta de carbono

$E_{pc}$  – potencial de pico catódico

EQM – eletrodo quimicamente modificado

$I$  – força iônica

$I$  – corrente

$I_p$  – corrente de pico

$I_{pa}$  – corrente de pico anódico

$I_{pc}$  – corrente de pico catódico

M – íon de metal divalente

MPc – ftalocianina metálica

Ox – espécie oxidada

Pc – anel macrocíclico da ftalocianina metálica

$r$  – coeficiente linear

Red – espécie reduzida

RMN de  $^{29}\text{Si}$  – espectroscopia de ressonância magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$   
SiCoPc – ftalocianina de cobalto (II) coordenada a 3-n-propilimidazol  
sílica gel

TCLM – transferência de carga ligante-metal

TCML – transferência de carga metal-ligante

TRIS – tris(hidroximetil) metanamida

Uv-vis – espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível

v – velocidade de varredura

$v^{1/2}$  – raiz quadrada da velocidade de varredura

## **I – Introdução**

### **1.1 – Modificação da superfície da sílica gel com imidazol**

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  $\text{SiO}_4$  tetraédricos interligados. Na sua superfície existem dois tipos de grupos: silanol ( $\text{Si-OH}$ ) e siloxano ( $\text{Si-O-Si}$ )<sup>[1]</sup>.

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<sup>[2,3]</sup>.

As modificações da superfície da sílica gel que envolvem uma reação química entre o suporte e o agente modificador, através dos grupos silanóis, são chamadas de silanizações, e o agente modificador geralmente é um organossilano<sup>[4]</sup>, como o alcoxissilano ou clorossilano<sup>[5]</sup>.

A funcionalização da superfície da sílica tem como objetivo transferir à mesma propriedades específicas, relacionadas ao tipo de composto imobilizado à sua superfície<sup>[3]</sup>.

O grande interesse em se obter a sílica gel quimicamente modificada com grupos organofuncionais, está relacionado em fornecer ao composto orgânico uma maior resistência mecânica e térmica<sup>[6]</sup>.

As sílicas modificadas têm sido usadas em várias aplicações tais como: suporte para catalisadores<sup>[7-11]</sup>, adsorventes de íons metálicos de soluções aquosas<sup>[12]</sup> e não aquosas<sup>[13,14]</sup>, na pré concentração de íons metálicos<sup>[15]</sup>, em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)<sup>[16,17]</sup> e na construção de eletrodos quimicamente modificados (EQM)<sup>[18-22]</sup>.

Uma das moléculas orgânicas usada para modificar a superfície da sílica gel é o imidazol (Figura 01)<sup>[2,3,7-11]</sup>.

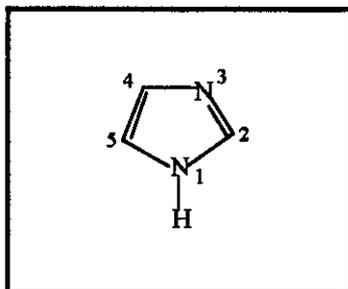


Figura 01 - Fórmula estrutural da molécula de Imidazol

O grupo imidazol ( $pK_a=6,95$  à  $25^\circ\text{C}$ ) apresenta grande importância para os sistemas biológicos, pois é encontrado na molécula do aminoácido histidina. Forma complexos com íons metálicos constituindo várias metaloproteínas, tais como hemoglobina, mioglobina, citocromo C e carboxipeptidase A. A formação de complexos entre o imidazol e íons metálicos constitui importante papel tanto em biologia molecular como em tecnologia<sup>[23]</sup>.

O comportamento estrutural do grupo imidazol como ligante fica bem esclarecido quando se reconhece a natureza aromática do anel imidazólico. Existe um único par de elétrons livres localizado no átomo de nitrogênio da posição 3 do anel, enquanto que, os elétrons  $\pi$  do outro nitrogênio da posição 1 tomam parte do quinteto aromático.

Devido à essa grande capacidade de se coordenar com íons de metais de transição, torna-se interessante a modificação de um suporte inerte, como a sílica gel, com o grupo imidazol para a imobilização de complexos metálicos<sup>[2]</sup>.

## 1.2 - Ftalocianinas

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 um precipitado azul. Mais tarde, em 1927, Diesbach e von der Weid tentaram preparar o-xilenodicianeto através de uma mistura de ortodibromobenzeno e cianeto cuproso por aquecimento em piridina a 200°C. Entretanto eles obtiveram um composto azul contendo cobre, que posteriormente foi identificado como ftalocianina de cobre (II).

Por volta de 1930, Linstead e colaboradores sintetizaram muitas ftalocianinas metálicas e relataram que um ligante ftalocianina consiste de quatro unidades de isoindol e tem um sistema altamente conjugado.

Em 1933, pela primeira vez o termo “ftalocianina” foi usado, que vem do grego naphtha ( óleo de rocha ) e cyanine ( azul escuro ).

Mais tarde , Robterson e colaboradores elucidaram as estruturas das ftalocianinas livres e das ftalocianinas de Ni (II), Cu (II) e Pt (II) usando análises de difração de raio-X ( Figura 02 )<sup>[24]</sup>.

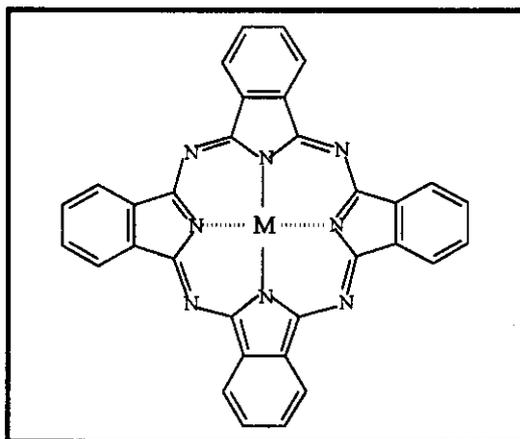


Figura 02 - Estrutura da ftalocianina metálica obtida por Robterson.

Onde M = íon de metal divalente

Desde muito tempo, tem-se desenvolvido muito estudo em semicondutividade, fotocondutividade, reatividade fotoquímica, atividade fotossintética, luminescência e fluorescência, que são baseados no sistema altamente conjugado desses compostos<sup>[24]</sup>.

As ftalocianinas metálicas são conhecidas há muito tempo como catalisadores homogêneos e heterogêneos para uma grande variedade de reações químicas<sup>[25,26]</sup>, onde o complexo macrocíclico funciona como catalisador redox no qual o estado de oxidação do metal varia durante o ciclo catalítico<sup>[26,27]</sup>. 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<sup>[25]</sup>. Devido esse fato elas são utilizadas na construção de eletrodos quimicamente modificados (EQM)<sup>[18,28-36]</sup>.

Uma das ftalocianinas metálicas mais utilizada em eletrocatalises é a ftalocianina de cobalto (II) e seus derivados. A estrutura da ftalocianina de cobalto (II) é semelhante à apresentada na figura 02, onde no lugar do M temos o  $\text{Co}^{+2}$ .

A ftalocianina de cobalto (II) (CoPc) é utilizada na construção de EQMs para a determinação de cisteína<sup>[37-40]</sup>, de ácido ascórbico<sup>[41]</sup>, de nitrito<sup>[42]</sup>, de organofosfato<sup>[43]</sup>, de ácido oxálico<sup>[44,45]</sup>, de ácidos nucleicos<sup>[46]</sup>, de carboidratos<sup>[47]</sup> e para a redução de  $\text{O}_2$ <sup>[48,49]</sup>.

### 1.2.1 – Espectro eletrônico das ftalocianinas.

Na ftalocianina metálica de geometria  $D_{4h}$ , o orbital HOMO é designado como  $a_{1u}(\pi)$  e o orbital ocupado mais próximo encontra-se em

um nível de energia menor com a designação de  $a_{2u}(\pi)$ . O orbital LUMO é designado como  $e_g(\pi^*)$  (Figura 03)<sup>[50,51]</sup>.

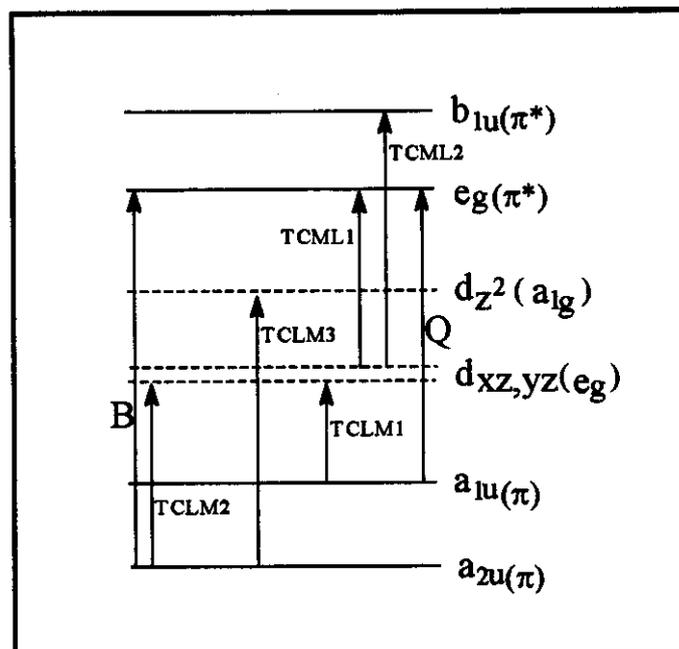


Figura 03 – Esquema dos níveis de energia em uma ftalocianina metálica e as suas várias transições

As transições eletrônicas que caracterizam as ftalocianinas metálicas (MPc<sup>2-</sup>), são do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  do anel macrocíclico. Estas se encontram na região do visível, e são designadas como<sup>[50-52]</sup>:

- Banda Q [ $a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ ] na região de 600 - 750 nm;
- Banda B ou Soret [ $a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ ] na região de 325 – 425 nm.

Além destas transições, de transferência de carga interna do anel macrocíclico, as ftalocianinas metálicas podem apresentar transições no espectro de absorção devido à transferência de carga metal-ligante (TCML) ou ligante-metal (TCLM) (Figura 03). As transições de transferência de carga podem ser observadas entre 200 e 1000 nm. Geralmente as transições d-d encontram-se na região do infravermelho próximo, portanto não interferem no espectro de absorção na região do visível<sup>[50]</sup>.

O espectro eletrônico das ftalocianinas pode ser afetado pelo efeito de agregação (dimerização). A dimerização ocorre entre os metais das unidades ftalocianina através de um ligante coordenado axialmente ao metal central. A interação entre os sistemas  $\pi$  dos dois anéis da ftalocianina resulta no aparecimento de uma banda em torno de 620 nm, e em um alargamento da banda Q, característico de sistemas agregados. Esta mudança depende da sobreposição dos anéis, do ângulo de inclinação, do tamanho dos grupos periféricos e do coeficiente de extinção molar das bandas eletrônicas envolvidas. Esta dimerização pode ser observada em complexos tetrassubstituídos das ftalocianinas como as ftalocianinas tetrassulfonadas de Cu(II), Zn(II), Co(II), e Fe(II), que em solução aquosa sofrem dimerização<sup>[53-55]</sup>.

### 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. A modificação deliberada da superfície do eletrodo sendo uma forma de impor e controlar sua reatividade e /ou seletividade, possibilita o desenvolvimento de eletrodos para vários propósitos e aplicações<sup>[56]</sup>.

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<sup>[57]</sup>.

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

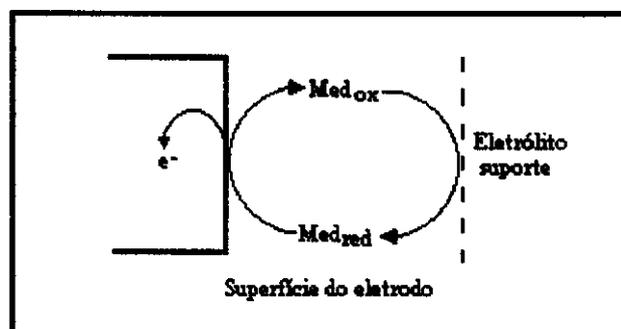


Figura 04 - Interface eletrodo/solução para um EQM

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 espécie eletroativa age como mediadora de elétrons entre o eletrodo e o substrato, que na ausência deste mediador, sofreria redução ou oxidação mais lentamente ou em potenciais mais altos. Dessa forma, há uma diminuição do sobrepotencial de ativação da reação (potencial adicional ao potencial formal  $E^\circ$  do substrato, necessário para vencer a barreira da energia de ativação da eletrólise em um determinado tipo de material do eletrodo). A redução deste sobrepotencial aumenta a seletividade da medida, pois permite a aplicação de potenciais de operação mais baixos, e a especificidade é inversamente proporcional a magnitude do potencial aplicado, pois fica 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 eletrorredução do substrato, também pode ocorrer.

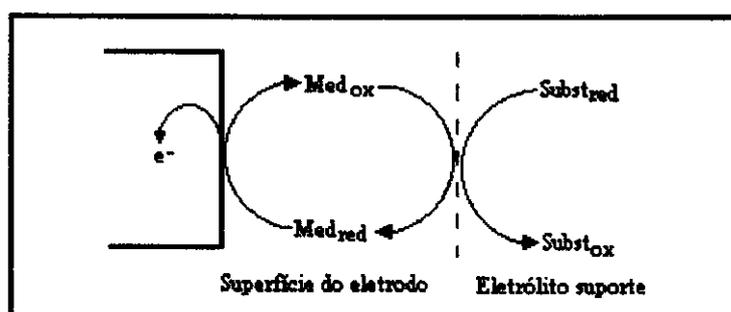


Figura 05 – Oxidação eletrocatalítica do substrato pelo EQM

Existem diferentes tipos de eletrodos quimicamente modificados. Entre eles, os eletrodos de carbono, tanto carbono pirolítico<sup>[26,34-37,49,58,59]</sup> como carbono vítreo<sup>[29,39,40,60]</sup>, 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<sup>[42,44]</sup>. Estes polímeros podem apresentar o centro redox como parte da sua estrutura ( polímero redox ), ou serem usados como adsorventes da espécie eletroativa, através de adsorção por troca iônica ou ligações covalentes. Tanto os eletrodos de carbono<sup>[48]</sup> como os eletrodos metálicos têm sido modificados por polímeros.

Alguns dos EQMs mais utilizados são os eletrodos de pasta de carbono (EPC)<sup>[18,38,43,45-47,61]</sup>. Os eletrodos de pasta de carbono foram desenvolvidos na década de 50 por Adams<sup>[62]</sup>. O objetivo inicial era a obtenção de eletrodos com superfície facilmente renovável e com possibilidade de aplicação em potenciais positivos onde os eletrodos de mercúrio não podiam ser usados devido à oxidação do material do eletrodo. Na década de 70 foram desenvolvidos trabalhos onde as espécies eletroativas foram incorporadas na pasta de carbono, e os EPC começaram a ser usados como eletrodos quimicamente modificados.

Os eletrodos de pasta de carbono<sup>[63]</sup> são formados por uma mistura de grafite em pó e um líquido, geralmente um óleo orgânico, para lhe conferir uma consistência pastosa. Entre as vantagens do uso da EPC estão a facilidade de preparação do eletrodo, facilidade de renovação da

superfície. Os EPCs apresentam baixa corrente de fundo e faixa de potencial de trabalho relativamente grande. Entre as desvantagens estão a baixa reprodutibilidade e a baixa resistência do eletrodo quando usado em solventes orgânicos.

O uso de sílicas modificadas para a construção de EQMs somente foi possível devido ao uso de 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. Através do comportamento destas espécies é possível conhecer melhor a estrutura e as propriedades da superfície da matriz. Estes eletrodos também permitem a aplicação destes materiais como sensores eletroquímicos em química analítica, onde a espécie imobilizada age como mediador de elétrons<sup>[ 18-22 ]</sup>. Devido à capacidade de adsorção de um número bastante variado de espécies pela sílica gel modificada por diferentes compostos, um grande número de eletrodos modificados podem assim ser obtidos.

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

## **1.4 – Técnicas eletroquímicas utilizadas para o estudo de eletrodos quimicamente modificados**

### **1.4.1 – Voltametria cíclica**

Atualmente a voltametria cíclica 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 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 a aplicação deste potencial.

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 demonstrada na figura 06 [64,65].

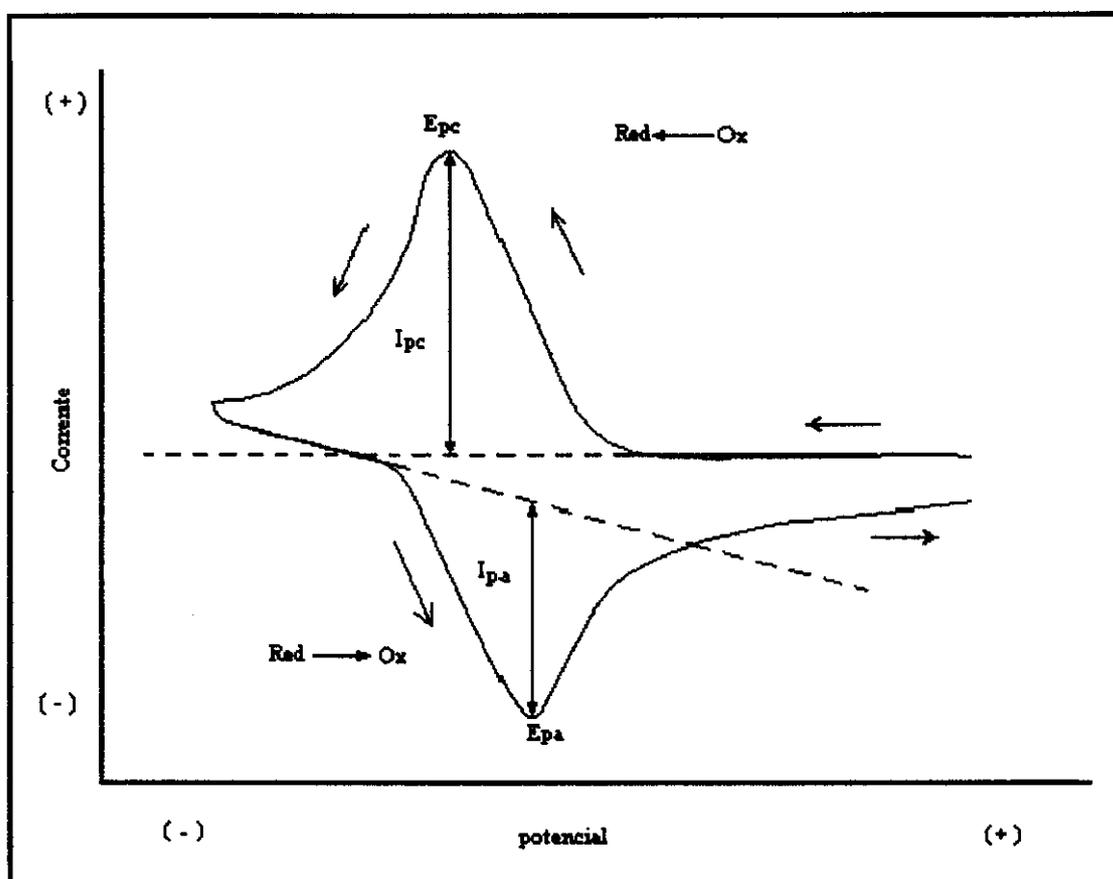


Figura 06 – Voltamograma cíclico típico de espécies redox em solução e os principais parâmetros

Observa-se que quando o potencial se torna o suficiente para que ocorra a redução da espécie na superfície do eletrodo,  $E_{pc}$  ( que depende da espécie ), há um aumento da corrente catódica,  $I_{pc}$  ( proporcional à concentração da espécie ) até atingir um máximo. Como a concentração da espécie oxidada 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 anódico ( para potenciais mais positivos ), a espécie é então oxidada observando-se novamente um aumento de corrente,  $I_{pa}$ , a um determinado potencial,  $E_{pa}$ .

#### 1.4.2 – Voltametria de pulso diferencial

As técnicas de pulso foram desenvolvidas inicialmente para o eletrodo de 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 evita-se a adsorção de íons da solução deixando o eletrodo livre para as reações redox<sup>[66]</sup>.

## II - Objetivos

O projeto tem como objetivo a imobilização da ftalocianina de cobalto(II) ( CoPc ) sobre a 3-n-propilimidazol sílica gel, através da coordenação do par de elétrons livres do nitrogênio (presente no grupo imidazol) ao átomo de cobalto da ftalocianina e a utilização do mesmo no desenvolvimento de eletrodos de pasta de carbono quimicamente modificados.

Para verificar a coordenação da 3-n-propilimidazol sílica gel à CoPc, serão obtidos espectros eletrônicos da SiCoPc (CoPc coordenada a 3-n-propilimidazol sílica gel) e da CoPc em solução.

O estudo da capacidade eletrocatalítica do eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado com SiCoPc, para a oxidação de ácido oxálico e de nitrito, será realizada através da técnica de voltametria cíclica.

### III - Parte Experimental

#### 3.1 - Síntese da 3-n-propilimidazol sílica gel

A 3-n-propilimidazol sílica gel foi preparada de acordo com o método descrito na literatura<sup>[2]</sup>. Primeiramente, dissolveu-se 3,4 g (53mmol) de imidazol (*Vetec*) em tolueno seco e à solução resultante adicionou-se 9,2 mL (50mmol) de 3-cloro-propiltrimetoxissilano sob atmosfera de argônio. Deixou-se o sistema em agitação por 2 horas à temperatura ambiente.

Ao final desse período, adicionou-se ao meio reacional 20g de sílica gel (*Aldrich*) ( $S_{\text{BET}}=500\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) previamente ativada a 120°C. O sistema foi mantido em refluxo por 8 horas em atmosfera de argônio (Figura 07).

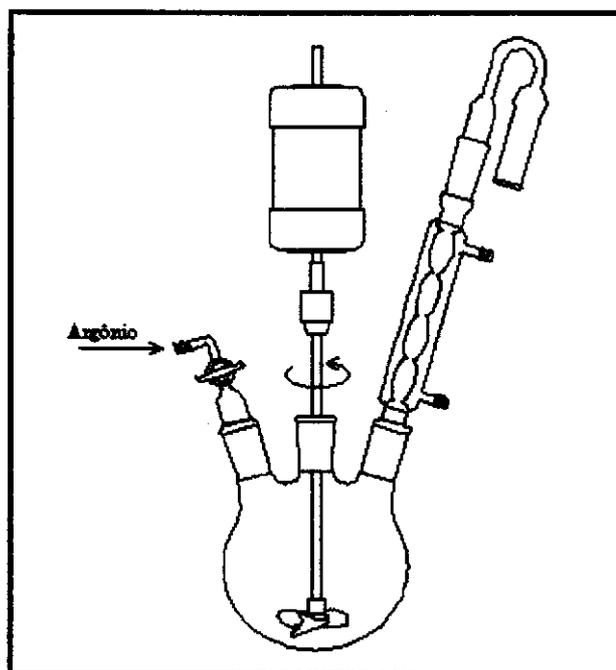


Figura 07 - Esquema do sistema de refluxo

A sílica modificada resultante foi então filtrada, lavada por decantação com etanol seco, em seguida com solução de ácido clorídrico  $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  e posteriormente com solução de bicarbonato 0,5% (m/v). Finalmente, o material foi lavado com água bidestilada e seco à vácuo ( $10^{-4}$  torr. ) à temperatura ambiente.

O grau de modificação da sílica gel foi determinada por análise elementar de nitrogênio. Obteve-se também o espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  do material utilizando um espectrômetro *Bruker modelo AC300/P*. A técnica utilizada foi a CPMAS (polarização cruzada com rotação em ângulo mágico), com tempo de contato de 5ms e intervalo entre os pulsos de 2s , conforme o indicado na literatura<sup>[16]</sup>.

### **3.2 - Adsorção da CoPc na superfície da 3-n-propilimidazol sílica gel.**

Dissolveu-se 0,062g (105 $\mu$ mol) de CoPc (*Aldrich  $\beta$ -form 97%*) em 125mL de DMF (dimetilformamida), em seguida adicionou-se à solução 5g de 3-n-propilimidazol sílica gel.

A suspensão foi agitada por 2 horas e deixada em repouso por 24 horas. Após esse período o material foi filtrado em funil de placa porosa e lavado repetidas vezes com etanol seco.

O material resultante, doravante denominado como SiCoPc (ftalocianina de cobalto (II) adsorvida a 3-n-propilimidazol sílica gel), foi finalmente seco à vácuo ( $10^{-4}$  torr) à temperatura ambiente.

### **3.3 - Caracterização do Material (SiCoPc)**

#### **3.3.1 – Determinação da quantidade de CoPc adsorvida sobre a 3-n-propilimidazol sílica gel.**

A quantidade de ftalocianina de Co (II) adsorvida foi determinada por espectroscopia de absorção atômica, utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica *Perkin Elmer 5100*.

A curva de calibração foi obtida utilizando-se soluções padrões na faixa de 2 ppm a 3,5 ppm de Co(II) em solução de HNO<sub>3</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

A abertura da amostra de SiCoPc foi realizada através da digestão a quente em ácido nítrico concentrado. Após a digestão, a suspensão foi filtrada e o sobrenadante foi recolhido em um balão volumétrico de 100 mL e o volume completado com solução de HNO<sub>3</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

#### **3.3.2 - Espectros Eletrônicos**

O espectro eletrônico do complexo imobilizado sobre a matriz foi obtido com a SiCoPc suspensa em tetracloreto de carbono, utilizando-se um espectrofotômetro *HP – 8452A Diode Array* e uma cela de quartzo de 0,1cm de caminho ótico. Como branco foi usado a matriz (3-n-propilimidazol sílica gel) suspensa em tetracloreto de carbono.

Já no caso da ftalocianina de cobalto (II), o espectro eletrônico foi obtido dissolvendo-se a ftalocianina de cobalto (II) em DMF (dimetilformamida) ou DMSO (dimetilsulfóxido), e foi utilizada uma cela de quartzo de 1 cm de caminho ótico.

### 3.3.3 - Voltametria de Pulso Diferencial

O experimento de voltametria de pulso diferencial foi realizado usando o potenciostato/galvanostato *PAR 273 A*, conectado a um microcomputador para aquisições de dados via software *M 370* da *PAR versão 4.11*.

As medidas foram realizada em um cela de três eletrodos (Figura 08) contendo: eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência, contra eletrodo de platina e o eletrodo de pasta de carbono como eletrodo de trabalho.

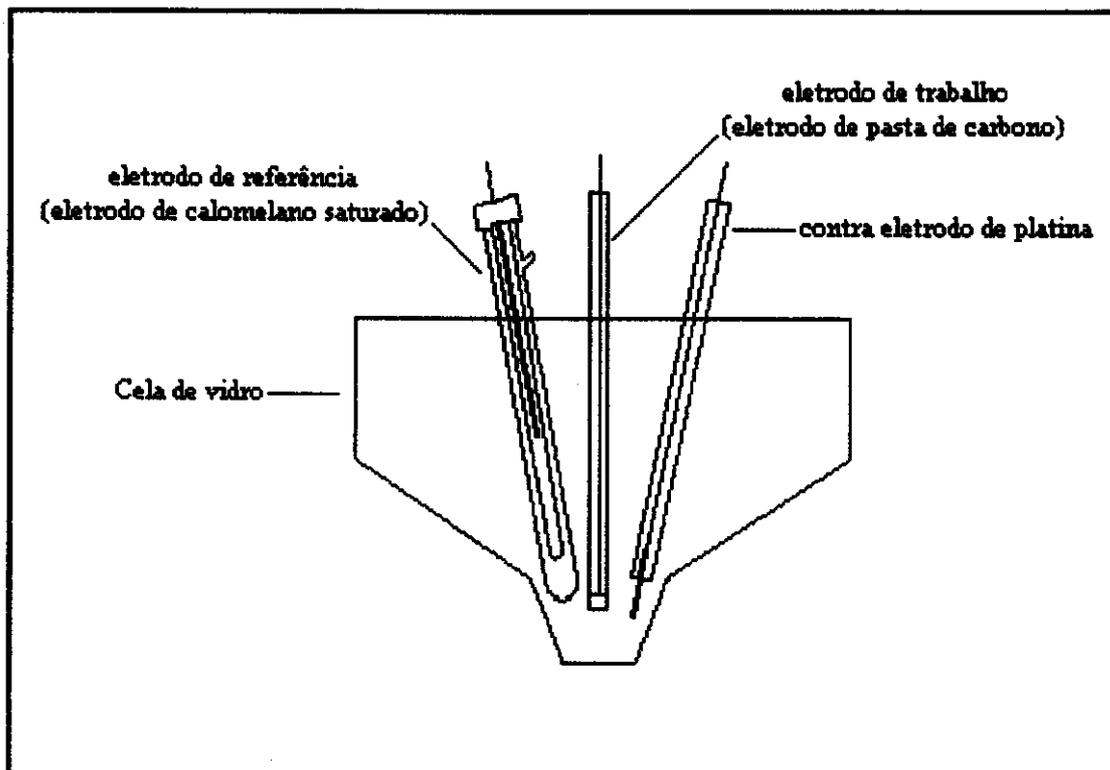


Figura 08 - Esquema da cela de três eletrodos

A pasta de carbono, preparada através da mistura do material (SiCoPc) com grafite (*Fluka*) na proporção 1:1 (m/m) e uma gota de óleo mineral (nujol), foi posta 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), e as medidas realizadas sob atmosfera de argônio, utilizando como eletrólito suporte uma solução de NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> desaerada, com pH 6. A faixa de potencial foi de -0,8V a 1,0V e a velocidade de varredura de 10mV.s<sup>-1</sup>.

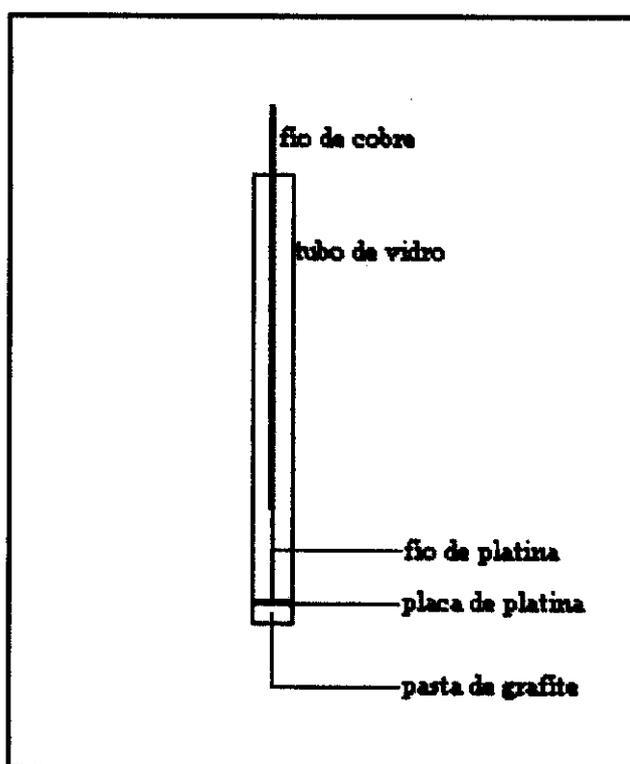


Figura 09 - Esquema do eletrodo de pasta de carbono.

### **3.4 - Estudos de Voltametria Cíclica**

Nos experimentos de voltametria cíclica foi utilizada a mesma aparelhagem e o mesmo eletrodo de trabalho descritos no item 3.3.3.

A faixa de potencial foi de 0,0V e 1,0V e as velocidades de varreduras variando entre 5 e 150 mV.s<sup>-1</sup>.

Todas as soluções utilizadas como eletrólito suporte foram desaeradas com argônio.

#### **3.4.1 - Eletrooxidação de ácido oxálico**

O processo de eletrooxidação do ácido oxálico na superfície do eletrodo de pasta de carbono contendo SiCoPc, foi investigado através da técnica de voltametria cíclica. Como eletrólito suporte utilizou-se uma solução de NaCl com  $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . A concentração de ácido oxálico foi de  $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , a velocidade de varredura foi de 50 mV.s<sup>-1</sup> e a faixa de potencial de -0,8V e 1,0V. O pH da solução resultante foi 2,6.

A fim de verificar se o processo de eletrocatalise realmente é promovido pela SiCoPc, realizou-se a varredura de potencial utilizando como eletrodo de trabalho um eletrodo de platina, depois um eletrodo de pasta de carbono somente com grafite e finalmente um eletrodo de pasta de carbono contendo grafite e 3-n-propilimidazol sílica gel na proporção de 1:1 (m/m). O eletrólito de suporte e as condições das medidas foram as mesmas citadas acima.

A faixa de potencial para os demais estudos foi fixado entre 0,0V e 1,0V.

A influência do pH na corrente e no potencial de oxidação do ácido oxálico no eletrodo modificado pôde ser estudada realizando-se a

varredura de potencial em vários valores de pH do eletrólito suporte (solução de NaCl com  $I = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ) ajustados com soluções de NaOH e HCl. Nesse estudo a concentração de ácido oxálico foi fixada em  $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , a velocidade de varredura foi de  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Para estudar a relação entre a corrente e a concentração de ácido oxálico em diferentes valores de pH, foram utilizadas como eletrólito suporte as seguintes soluções tampões: solução tampão ácido acético/acetato a pH 3,5 (ácido acético glacial adicionado a uma solução de acetato de sódio  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  até pH 3,5)<sup>[67]</sup>, solução tampão biftalato a pH 6,0 (solução de biftalato de potássio  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  misturada com solução de NaOH  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ )<sup>[67]</sup> e solução tampão TRIS a pH 7,0 (solução de tris(hidroximetil)metanamida  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  misturada com solução de HCl  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ )<sup>[68]</sup>. A velocidade de varredura foi de  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ .

A estabilidade da resposta do eletrodo na eletrooxidação de ácido oxálico foi verificada realizando-se sucessivas varreduras de potencial em uma concentração fixa de  $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de ácido oxálico, utilizando como eletrólito suporte solução de NaCl com  $I = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . A velocidade de varredura foi de  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  e o pH da solução resultante foi de 2,6.

Com intuito de verificar se o processo de electrocatálise é controlado pela difusão do ácido oxálico na interface eletrodo/solução, realizou-se várias medidas em diferentes velocidades de varredura de potencial com uma concentração de ácido oxálico fixada em  $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , utilizando como eletrólito suporte uma solução de NaCl com  $I = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . O pH da solução resultante foi de 2,6.

### 3.4.2 - Eletrooxidação de nitrito

O processo de eletrooxidação do nitrito, na superfície do eletrodo de pasta de carbono contendo SiCoPc, foi investigado através da técnica da voltametria cíclica. A faixa de potencial utilizada foi entre 0,0V e 1,0V e a velocidade de varredura de  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ . A concentração de nitrito foi de  $0,66 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  e utilizou-se como eletrólito suporte uma solução de NaCl com  $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  com pH 6.

A fim de verificar se a SiCoPc realmente promove a eletrocatalise da oxidação de nitrito, realizou-se a varredura de potencial utilizando como eletrodo de trabalho um eletrodo de platina, depois um eletrodo de pasta de carbono somente com grafite e finalmente um eletrodo de pasta de carbono com grafite e 3-n-propilimidazol sílica gel na proporção de 1:1 (m/m). O eletrólito suporte e as condições das medidas são as mesmas citadas acima.

Para verificar a influência do pH na corrente e no potencial de oxidação do nitrito, realizou-se a mesma varredura de potencial em diversos valores de pH do eletrólito suporte (solução de NaCl com  $I = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ) ajustados com soluções de NaOH e HCl. A velocidade de varredura foi mantida em  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  e concentração de nitrito fixada em  $0,66 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Para estudar a relação entre corrente e a concentração de nitrito em vários valores de pH, foram utilizadas como eletrólito suporte as mesmas soluções tampões citadas no item 3.4.1. A velocidade de varredura foi de  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Verificou-se a estabilidade da resposta do eletrodo modificado na eletrooxidação de nitrito através de sucessivas varreduras de potencial em uma concentração de nitrito fixada em  $0,66 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , utilizando

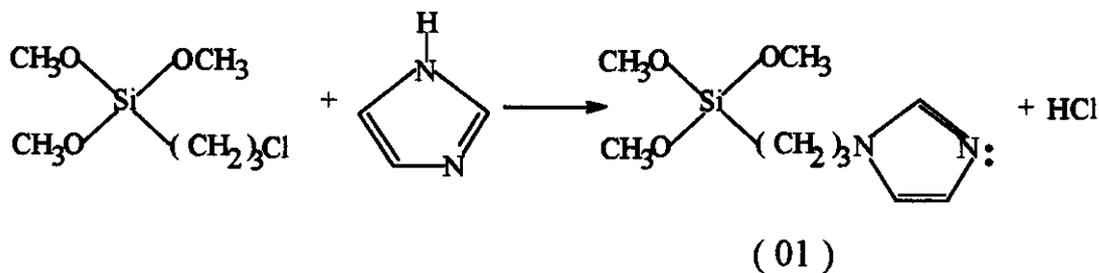
como eletrólito suporte uma solução de NaCl com  $I = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  em pH 6. A velocidade de varredura foi de  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ .

O processo de transporte de íons, que ocorre na interface eletrodo/solução, foi estudado através de várias medidas em diferentes velocidades de varredura de potencial. Utilizou-se como eletrólito suporte uma solução de NaCl com  $I = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  em pH 6, e a concentração de nitrito foi mantida em  $0,66 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

## IV - Resultados e Discussão

### 4.1 - Síntese da 3-n-propilimidazol sílica gel

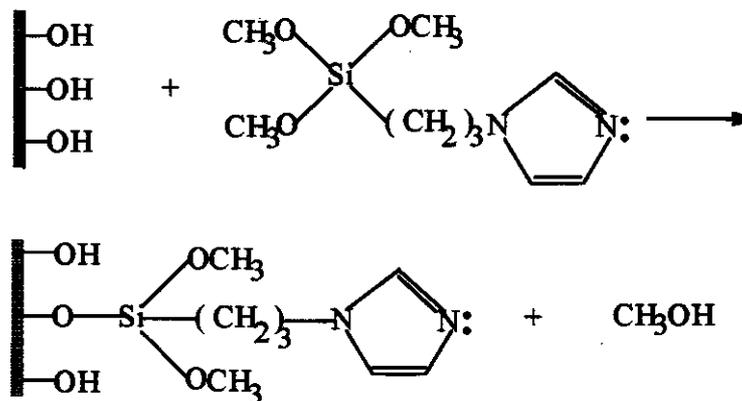
Para a modificação da sílica, primeiramente reagiu-se o imidazol com 3-cloropropiltrimetoxissilano segundo a reação abaixo, fornecendo o agente modificador ( 01 ):



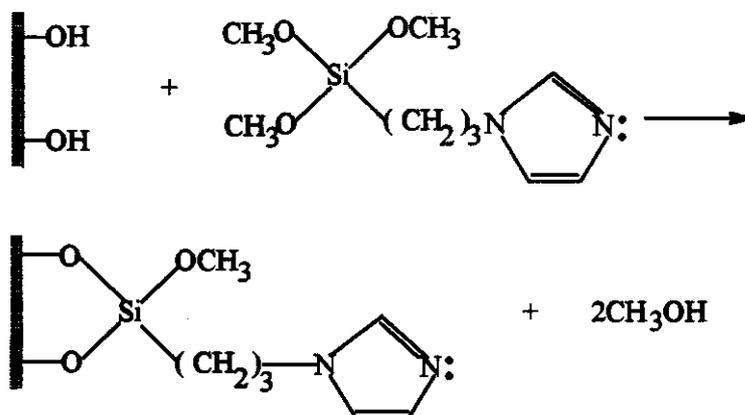
Para evitar a hidrólise dos grupos metoxi, a reação foi realizada em atmosfera inerte ( atmosfera de argônio )<sup>[3]</sup>.

O composto ( 01 ) obtido na reação acima pode estar imobilizado sobre a superfície da sílica gel de três maneiras possíveis<sup>[3,7]</sup>:

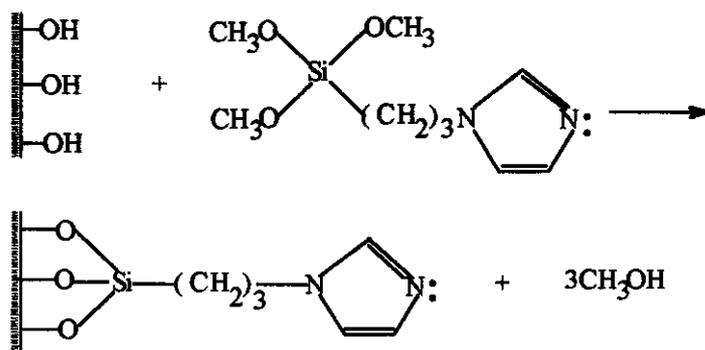
- através da ligação por um grupo silanol da superfície da sílica gel:



• através da ligação por dois grupos silanóis da superfície da sílica gel :



• através da ligação por três grupos silanóis da superfície da sílica gel:



Segundo Burwell, a imobilização mais provável é a modificação através de 2 grupos silanóis<sup>[3]</sup>.

Após o refluxo, o material sintetizado sofreu vários processos de lavagem. Primeiramente o material foi lavado com etanol seco para a retirada do solvente (tolueno). A lavagem com solução de ácido clorídrico foi necessária para eliminar o imidazol que não reagiu na primeira etapa da síntese. Já a lavagem com solução de bicarbonato teve o intuito de neutralizar a acidez resultante da lavagem com a solução ácida.

O sílica obtida após a reação de imobilização será denominada 3-n-propilimidazol sílica gel.

#### 4.1.1 – Análise Elementar

A análise elementar de nitrogênio do material sintetizado apresentou um valor de 0,73% (m/m) de nitrogênio, o que equivale a 0,26 mmol de 3-n-propilimidazol imobilizado / g de material.

#### 4.1.2 – Espectro de RMN de $^{29}\text{Si}$

Pelo espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  obtido ( Figura 10 ), observa-se a presença de 4 espécies de silício.

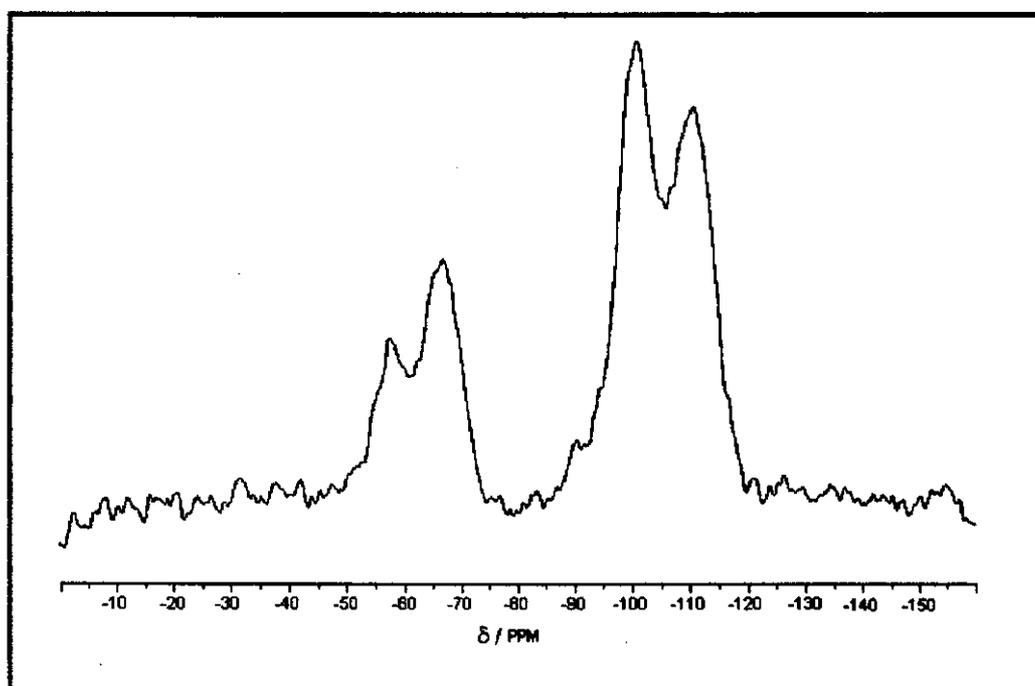


Figura 10 - Espectro CP MAS  $^{29}\text{Si}$  da 3-n-propilimidazol sílica gel

Os picos em -101,4 e -111,0 ppm podem ser atribuídos respectivamente aos grupos silanóis e siloxanos presentes na sílica gel<sup>[16,69,70]</sup>.

Segundo a literatura<sup>[16,70]</sup>, o aparecimento de picos na região de -60 ppm indica a funcionalização da superfície da sílica gel com ligantes do tipo alquilsilano ( $R-Si\equiv$ ).

Os sinais em -67,0 ppm e -57,7 ppm correspondem aos átomos de silício nos respectivos ambientes:  $RSi(OSi\equiv)_3$  e  $RSi(OSi\equiv)_2OR'$  (onde  $R' = H, Me$  ou  $Et$ )<sup>[69,70]</sup>.

O pico em -57,7 ppm é um indicativo de que a funcionalização da sílica gel se dá através da reação do grupo propilimidazoltrimetoxissilano com 2 grupos silanóis da superfície, como foi proposto por Burwell<sup>[3]</sup>. Já o pico em -67,0 ppm propõe uma funcionalização através de três grupos silanóis, portanto na funcionalização da sílica gel também ocorreu uma imobilização via três grupos silanóis.

## 4.2 - Adsorção de CoPc na superfície da 3-n-propilimidazol sílica gel

Muitos trabalhos relatam a capacidade de coordenação do par de elétrons livres do nitrogênio presente no grupo imidazol com o centro metálico de complexos macrocíclicos como as porfirinas<sup>[ 7-9,71 ]</sup> e as ftalocianinas<sup>[10,11,72-78]</sup>. É o caso da ftalocianina de cobalto (II) tetrasulfonada, que coordena o grupo imidazol através do par de elétrons livres do nitrogênio<sup>[10,11 ]</sup>.

Com base em todas essas informações, acredita-se que a CoPc foi adsorvida sobre a 3-n-propilimidazol sílica gel através da coordenação do par de elétrons livres do nitrogênio (presente no grupo imidazol) ao átomo de cobalto da ftalocianina (Figura 11).

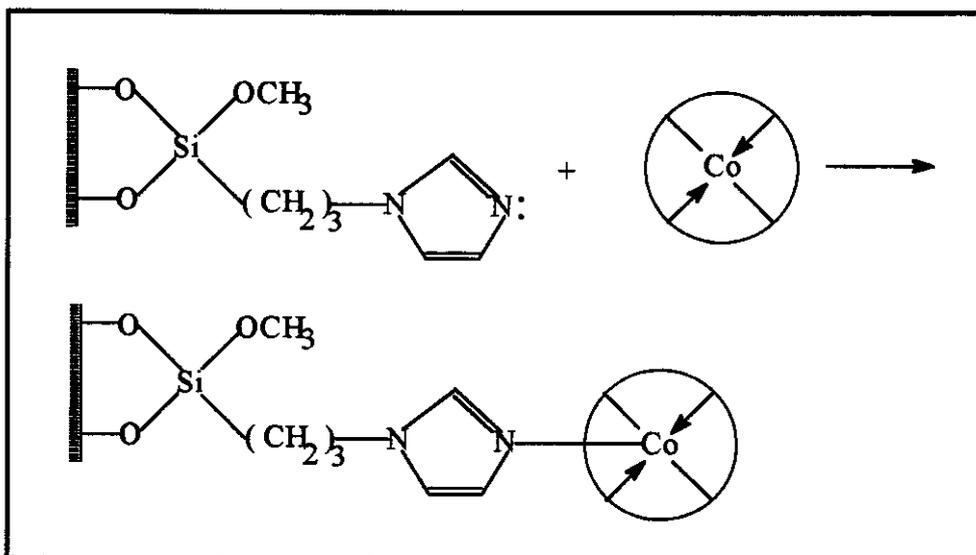


Figura 11 – Coordenação da CoPc sobre a 3-n-propilimidazol sílica gel

Um dos métodos mais utilizados na caracterização das ftalocianinas é a espectroscopia eletrônica na região ultravioleta-visível (Uv-vis). As ftalocianinas possuem uma alta densidade eletrônica

conferida pelos 18 elétrons  $\pi$  do anel macrocíclico que são responsáveis pelas principais características espectroscópicas destes compostos<sup>[51,52]</sup>.

A CoPc, assim como a grande maioria das ftalocianinas metálicas, apresentam simetria  $D_{4h}$ <sup>[51,79,80]</sup>. Sendo assim, as transições eletrônicas características são do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  do anel macrocíclico, e são designadas como<sup>[50-52,81]</sup>.

- Banda B ou Soret [  $a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$  ] na faixa de 325-425 nm.
- Banda Q [  $a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$  ] na faixa de 600-700 nm.

As principais transições eletrônicas das ftalocianinas metálicas encontram-se na figura 03.

Na CoPc as transições d-d encontram-se na região do infravermelho próximo. E desde que os orbitais  $d_{xz,yz}$  do metal estejam ocupados, somente a transição TCLM3, das transições referentes à transferência de carga ligante-metal, poderá teoricamente ser observada próximo a 1000 nm<sup>[50]</sup>. Portanto não temos a interferência dessas transições no espectro de absorção na região do visível.

Outro fator que poderia afetar o espectro eletrônico da CoPc é o efeito de agregação (formação de dímero), muito observado nos derivados das ftalocianinas metálicas, como por exemplo a ftalocianina de cobalto (II) tetrassulfonada, que apresenta uma banda característica em 627 nm e um alargamento da banda Q<sup>[55]</sup>.

Com o intuito de verificar a coordenação do grupo imizadol ao átomo de Co da ftalocianina foram obtidos os espectros eletrônicos da ftalocianina de cobalto (II) em solução e imobilizada na 3-n-propilimidazol sílica gel (Figura 12).

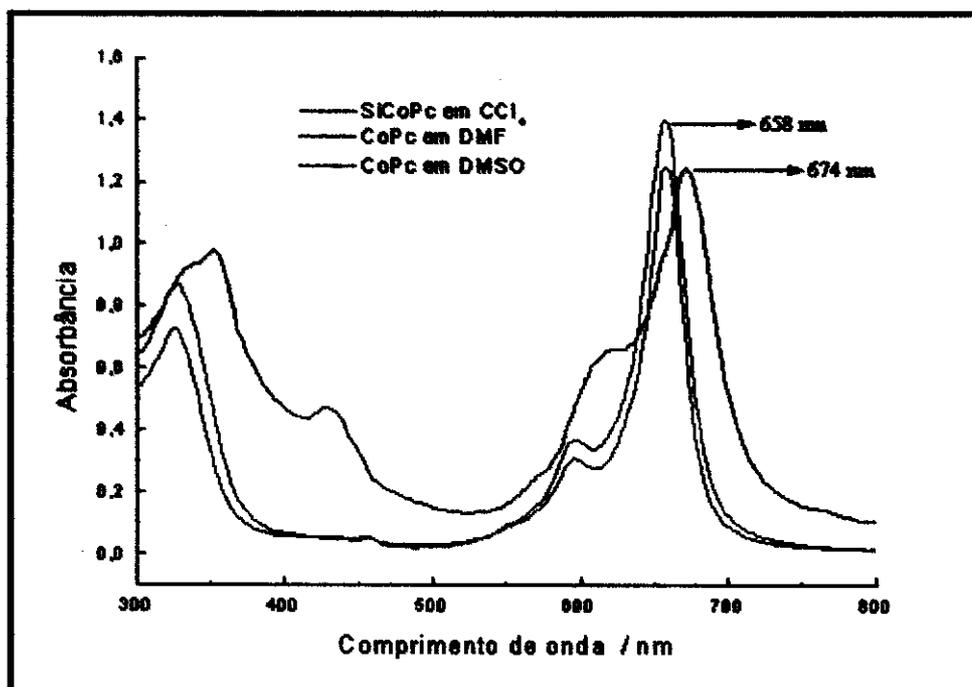


Figura 12 - Espectros eletrônicos da ftalocianina de Cobalto II ( CoPc ):

- $2 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> de CoPc em DMF ( dimetilformamida )
- $2 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> de CoPc em DMSO ( dimetilsulfóxido )
- SiCoPc (CoPc imobilizada na 3-n-propilimidazol sílica gel)

Como pode ser observado, tanto em DMF como em DMSO, a CoPc não imobilizada apresenta duas bandas características: uma em 328nm (banda B ou Soret) e uma banda em 658nm (banda Q) muito próxima à obtida por Nyokong ( 657 nm ) para a CoPc dissolvida em dimetilsulfóxido ( DMSO )<sup>[82]</sup>.

A banda próximo a 600 nm é atribuída a um componente vibrônico da banda Q<sup>[50]</sup>.

Tanto DMF como DMSO são solventes apróticos, com características semelhantes e não interferem no espectro da CoPc<sup>[72,83]</sup>.

No espectro obtido (Figura 12) observa-se o deslocamento das bandas características da CoPc. A banda B é deslocada de 328 para 348nm, e a banda Q de 658 para 674nm para a espécie imobilizada na 3-

n-propilimidazol sílica gel. Esse deslocamento pode ser atribuído ao fato de o imidazol ser um doador  $\sigma$  com algumas propriedades de doador  $\pi$ , e ao se coordenar com o centro metálico da ftalocianina irá aumentar a densidade eletrônica do mesmo<sup>[ 73 ]</sup>. Com o aumento da densidade eletrônica sobre o metal, o efeito de retrodoação dos orbitais  $d_{xz,yz}$  ( $d\pi$ ) do metal para o orbital LUMO  $e_g(\pi^*)$  do anel macrocíclico é intensificado, estabilizando assim o orbital  $e_g(\pi^*)$  e conseqüentemente diminuindo as energias da transição eletrônica referentes à banda B e à banda Q<sup>[ 72,80,84-86 ]</sup>.

Outro fator que nos leva a acreditar que a imobilização da CoPc ocorreu através da coordenação axial do imidazol ao átomo de cobalto da ftalocianina é o aparecimento de uma pequena banda próxima a 425 nm. Vários artigos relatam uma banda próxima a 410 nm para o espectro da ftalocianina de ferro com nitrogênio ligado axialmente, essa banda foi atribuída à uma transferência de carga do ligante axial para o anel macrocíclico da ftalocianina<sup>[ 72,78,85 ]</sup>. Tashkova<sup>[ 87 ]</sup>, em seus trabalhos com CoPc e piridina, observa no espectro eletrônico da CoPc o aparecimento de uma banda próxima a 400nm quando a piridina se coordena axialmente ao átomo de cobalto da ftalocianina. Ela atribuiu essa banda a complexos de cobalto coordenados com 5 átomos de nitrogênio.

Devido aos deslocamentos das bandas Q e B para valores maiores de  $\lambda$  (menor energia de transição) e ao aparecimento de uma banda em 425 nm para o SiCoPc, podemos acreditar que a imobilização da CoPc ocorreu através da coordenação do par de elétrons livres do nitrogênio (presente no grupo imidazol) ao átomo de cobalto da ftalocianina.

Em solução também foi observado esse tipo de deslocamento. Jones e Twigg observaram um deslocamento da banda Q na ftalocianina de

ferro dissolvida em DMSO para regiões de menor energia, quando foi adicionado imidazol<sup>[74]</sup>. Nyekong também observou um deslocamento da banda Q da ftalocianina de Co dissolvida em DMSO de 657 para 672nm , quando é adicionada piridina à solução do complexo macrocíclico<sup>[82]</sup>.

### 4.3 - Voltametria de pulso diferencial

Com o intuito de verificar quais são as espécies eletroativas presentes na SiCoPc, foi construído um eletrodo de pasta de carbono como descrito no item 3.3.3 . Com esse eletrodo e através da técnica de voltametria de pulso diferencial, realizou-se uma varredura anódica, utilizando como eletrólito suporte uma solução de NaCl com  $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  com pH 6 , desaerada . A velocidade de varredura foi de  $10 \text{ mV.s}^{-1}$  e a faixa de potencial de  $-0,8\text{V}$  a  $1,0\text{V}$  ( Figura 13 ).

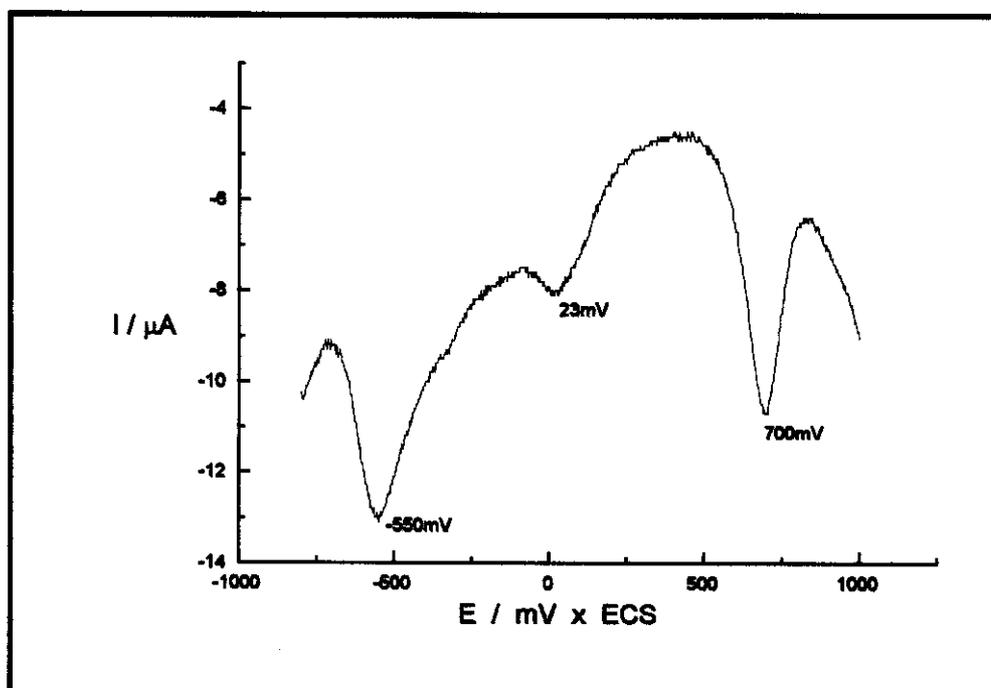
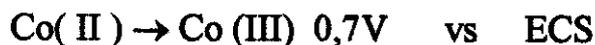
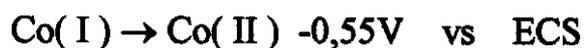


Figura 13 - Varredura anódica do eletrodo de pasta de carbono com SiCoPc obtida através da técnica de voltametria de pulso diferencial

Na figura 13, verifica-se a eletrooxidação de três espécies eletroativas. Dois picos estão muito bem definidos em  $-0,55\text{V}$  e  $0,70\text{V}$  que podem ser atribuídos respectivamente às seguintes eletrooxidações:



O potencial de oxidação do Co(II) a Co(III) encontrado em um eletrodo de pasta de carbono modificado com CoPc foi de 0,7V vs ECS<sup>[40]</sup> e para a CoPc tetrassulfonada em solução foi de 0,8V vs ECS.<sup>[49]</sup> Através desses valores podemos afirmar que o pico em 0,7V realmente se deve ao processo de oxidação do Co(II) a Co(III). Já o potencial atribuído para a oxidação do Co(I) a Co(II) é muito semelhante ao encontrado na CoPc tetrassulfonada em solução, que é de -0,5V vs ECS<sup>[59]</sup>. O pico correspondente à terceira espécie eletroativa, em 0,023V, não pôde ser atribuído, com base nos estudos realizados.

A técnica de voltametria de pulso diferencial foi usada por ser mais sensível que a voltametria cíclica<sup>[66]</sup>. Ela se torna necessária pois através da voltametria cíclica não foi possível determinar os potenciais de oxidação ou redução do Cobalto.

Os processos de oxidação e redução do anel macrocíclico da CoPc não influem no voltamograma obtido, pois os potenciais desses processos encontram-se fora da faixa de potencial utilizado( Tabela 01 )<sup>[88]</sup>.

$E_m(\text{V})$ vs ECS	Atribuição
1,22	$\text{Pc}^{2-} / \text{Pc}^{1-}$
-1,15	$\text{Pc}^{2-} / \text{Pc}^{3-}$
-1,85	$\text{Pc}^{3-} / \text{Pc}^{4-}$

Tabela 01 – Potencias médios para os processos redox do anel macrocíclico ( Pc ).

#### 4.4 - Estudo de voltametria cíclica do ácido oxálico

Pela técnica de voltametria cíclica pôde ser observado que a oxidação do ácido oxálico foi eletrocatalisada na superfície da SiCoPc na região de 0,8V. A eletrooxidação do ácido oxálico no eletrodo de carbono vítreo se dá a aproximadamente a 1,31V vs ECS [29] e no eletrodo de carbono pirolítico em aproximadamente 1,0V vs ECS [58]. É portanto evidente a catálise da eletrooxidação do ácido oxálico pela SiCoPc .

Na figura 14, podemos observar o voltamograma obtido para o ácido oxálico na concentração  $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  , utilizando como eletrólito suporte uma solução de NaCl com  $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  desaerada. A faixa de potencial foi de -0,8V a 1,0V e a velocidade de varredura  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  . O pH da solução resultante foi de 2,5.

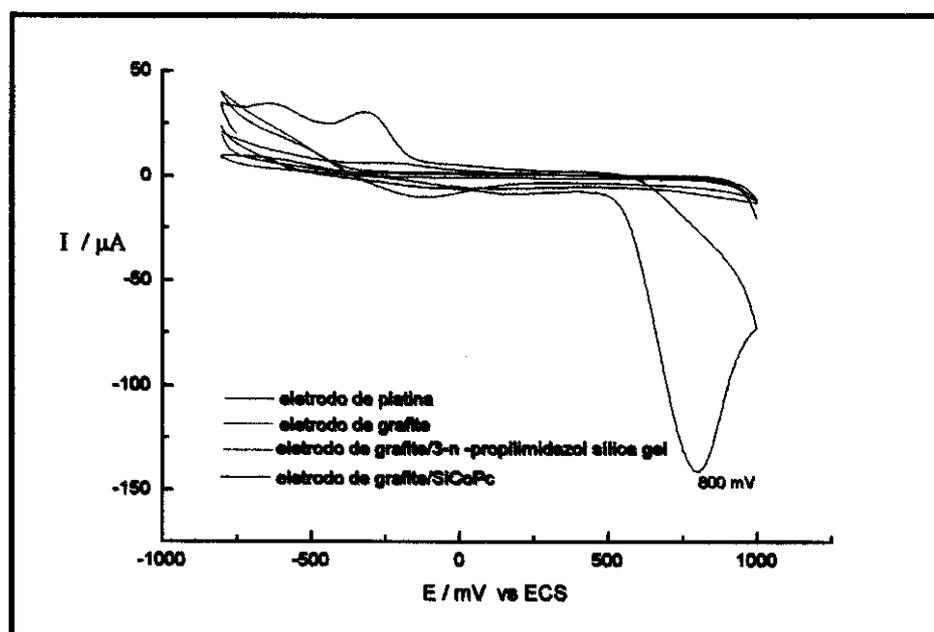


Figura 14 - Voltamogramas cíclicos obtidos na eletrooxidação de ácido oxálico

Observar-se que o voltamograma cíclico não apresenta um pico de redução, o que nos leva a acreditar que o processo de eletrooxidação do ácido oxálico é um processo irreversível. A reação proposta por Dryhurst<sup>[58]</sup> para a eletrooxidação de ácido oxálico é apresentada abaixo.



Como pode ser observado durante o processo de oxidação ocorre a formação de  $\text{CO}_2$  que será liberado, confirmando que a eletrooxidação do ácido oxálico é um processo irreversível.

O mecanismo proposto para a reação catalítica na interface eletrodo solução mediada pela CoPc é descrita a seguir:



#### 4.4.1 - Estudo do efeito do pH

Para o estudo do efeito de pH na eletrooxidação de ácido oxálico, utilizou-se como eletrólito suporte uma solução de NaCl com  $I = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  desaerada e o pH da solução era ajustado com soluções de NaOH e HCl.

A concentração de ácido oxálico foi fixada em  $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . A velocidade de varredura utilizada foi de  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  e a faixa de potencial foi de 0,0V a 1,0V.

Os voltamogramas cíclicos obtidos nos vários valores de pH do eletrólito são apresentados na figura 15.

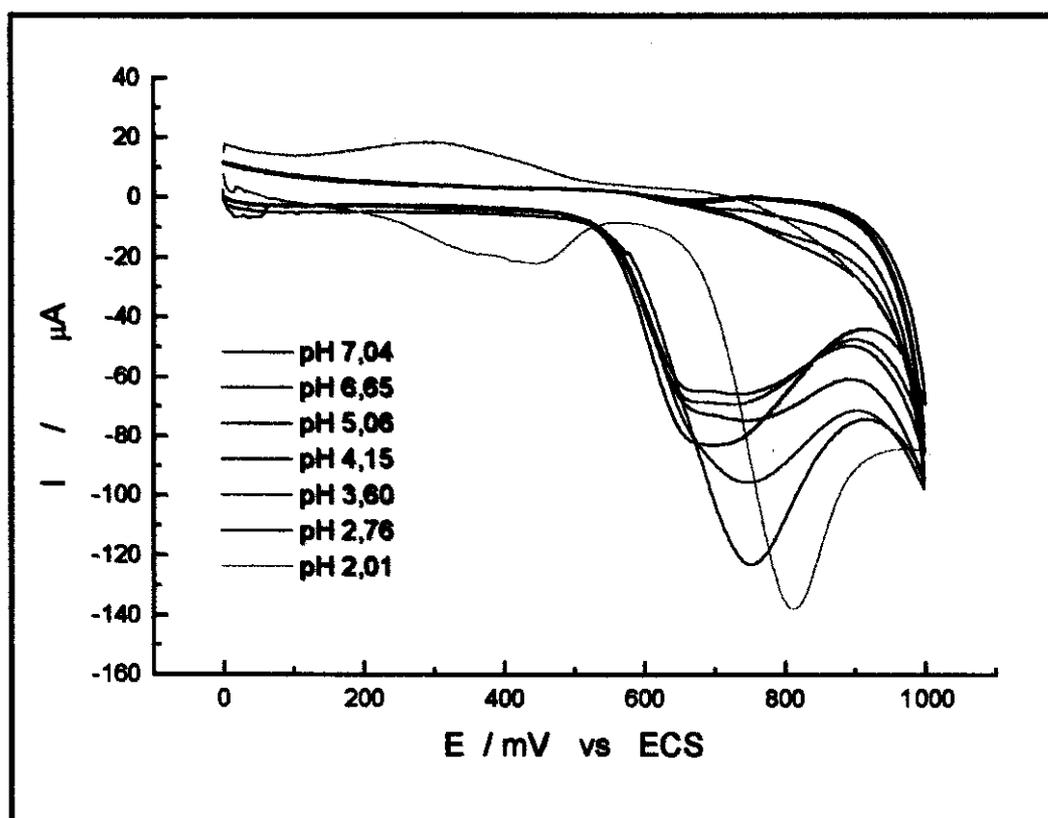
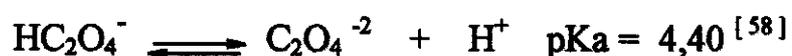
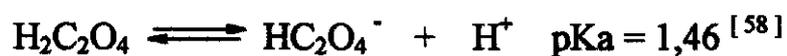


Figura 15 - Voltamogramas cíclicos obtidos na eletrooxidação de ácido oxálico em vários valores de pH da solução

O ácido oxálico apresenta dois hidrogênios ionizáveis



Portanto, na solução existem três espécies que podem sofrer eletrooxidação: o ácido oxálico não dissociado ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ), a espécie monodissociada ( $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ ) e o oxalato ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ).

Na figura 15, observa-se que o pico anódico (pico de oxidação) diminui de intensidade de corrente e fica mais largo quando o pH da solução diminui de 7,04 para 5,06. A partir de pH 4,15 observa-se um aumento na intensidade de corrente e um deslocamento do potencial de pico anódico para valores mais altos. A diminuição de intensidade de corrente entre os pHs 7,04 e 5,06 e o aumento a partir de pH 4,15 nos leva acreditar na existência de duas espécies eletroativas na solução que podem sofrer o processo de eletrooxidação. Essa suposição é reforçada quando observa-se os picos anódicos entre os pHs 6,65 e 4,15, nota-se que esses picos são largos e indefinidos dando a impressão que são dois picos sobrepostos.

Pela equação de Henderson-Hasselbach,<sup>[89]</sup>

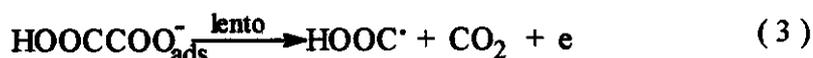
$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{receptor de prótons}]}{[\text{doador de prótons}]}$$

Verificamos que entre os pHs 6,65 e 4,15 as espécies químicas que se apresentam em maior quantidade são: a espécie monodissociada ( $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ ) e o oxalato ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ). Esse fato nos leva acreditar que a espécie monodissociada e o oxalato são as duas espécies na solução que apresentam pico anódico na figura 15.

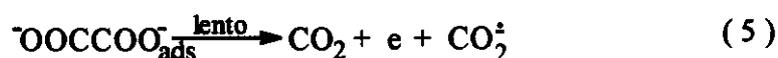
Dryhurst<sup>[58]</sup>, em seus trabalhos de eletrooxidação de ácido oxálico com eletrodo de carbono pirolítico, também observou que tanto o oxalato como a espécie monodissociada são eletroquimicamente oxidados. Outro fato relevante observado por Dryhurst foi que o ácido oxálico não dissociado ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) não sofria eletrooxidação no eletrodo utilizado.

Vassiliev<sup>[90]</sup>, investigando a cinética da eletrooxidação de ácido oxálico em vários eletrodos metálicos e em vários solventes, observou

que a etapa determinante do mecanismo de eletrooxidação é a transferência do primeiro elétron do ânion do ácido oxálico adsorvido para o eletrodo. O mecanismo proposto é mostrado a seguir<sup>[90]</sup>:

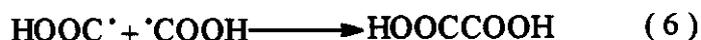


ou

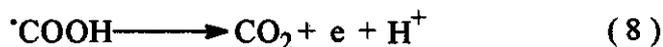


Após a etapa lenta, as espécies formadas nas reações (3) e (5) podem sofrer duas possíveis reações:

a) dimerização do radical formado,



b) rápida perda do segundo elétron.



Através desse mecanismo podemos deduzir o que provavelmente está acontecendo na interface eletrodo/solução do nosso sistema. Como pode ser observado a etapa determinante é a transferência de elétrons entre a espécie adsorvida e o eletrodo, portanto a adsorção da espécie eletroativa ao centro metálico da ftalocianina torna-se necessária.

Como o ácido oxálico não deve coordenar ao centro metálico da ftalocianina, ele não sofre eletrooxidação. Já as espécies dissociadas ( $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) sofrem eletrooxidação porque devem coordenar ao

centro metálico, explicando assim as duas espécies que sofrem eletrooxidação na figura 15.

O pico em pH 7,04 pode ser atribuído a eletrooxidação do oxalato, pois o mesmo tem maior facilidade de se coordenar ao centro metálico, necessitando de valores de potenciais mais baixos para sofrer a eletrooxidação em relação à espécie monodissociada.

Já o pico em pH 2,01 pode ser atribuído quase que exclusivamente à espécie monodissociada, pois nesse pH a quantidade de espécie monodissociada é bem superior a do oxalato e também porque a oxidação dessa espécie ocorre em potencial mais alto devido a maior dificuldade que a mesma tem em se coordenar ao centro metálico em relação ao oxalato. Por causa da alta intensidade de corrente obtida pode-se deduzir que trata-se da espécie mais eletroativa.

Concluimos então que o processo de catálise da eletrooxidação de ácido oxálico pela SiCoPc depende do pH da solução.

#### **4.4.2 - Variação da corrente em função da concentração de ácido oxálico**

Foi observado no item anterior que a eletrooxidação do ácido oxálico envolve duas espécies eletroativas, portanto a variação de corrente em função da concentração do ácido oxálico foi obtida em três diferentes pHs. Para manter o mesmo pH com a adição de ácido oxálico foram utilizadas como eletrólito suporte soluções tampões desaeradas. A concentração de ácido oxálico foi aumentada gradativamente, a velocidade de varredura foi de  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  e a faixa de potencial de 0,0V a 1,0V.

Na figura 16, 17 e 18 temos os voltamogramas cíclicos obtidos pela variação da concentração de ácido oxálico em diferentes valores de pH. Na figura 16, utilizou-se como eletrólito suporte uma solução tampão ácido acético/acetato  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  (pH 3,5) ; na figura 17, o eletrólito suporte utilizado é uma solução tampão biftalato  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  (pH 6,0) e na figura 18, o eletrólito suporte utilizado é uma solução tampão TRIS  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  (pH 7,0).

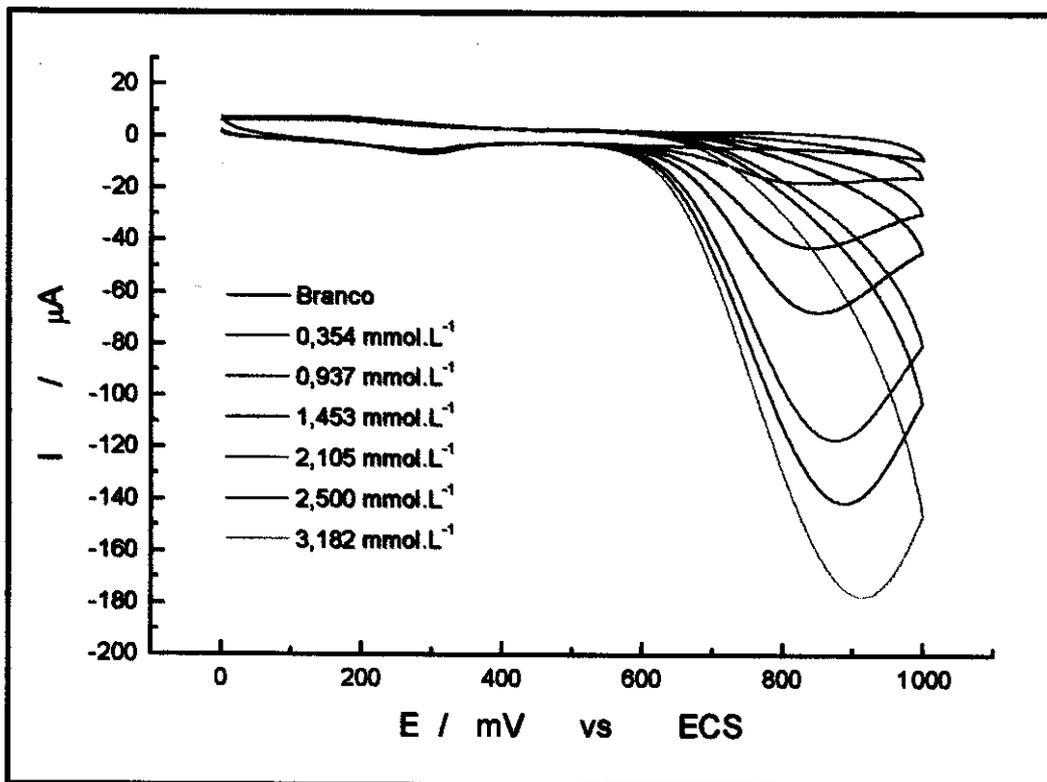


Figura 16 – Voltamogramas cíclicos obtidos com aumento gradativo de ácido oxálico ,em pH 3,5

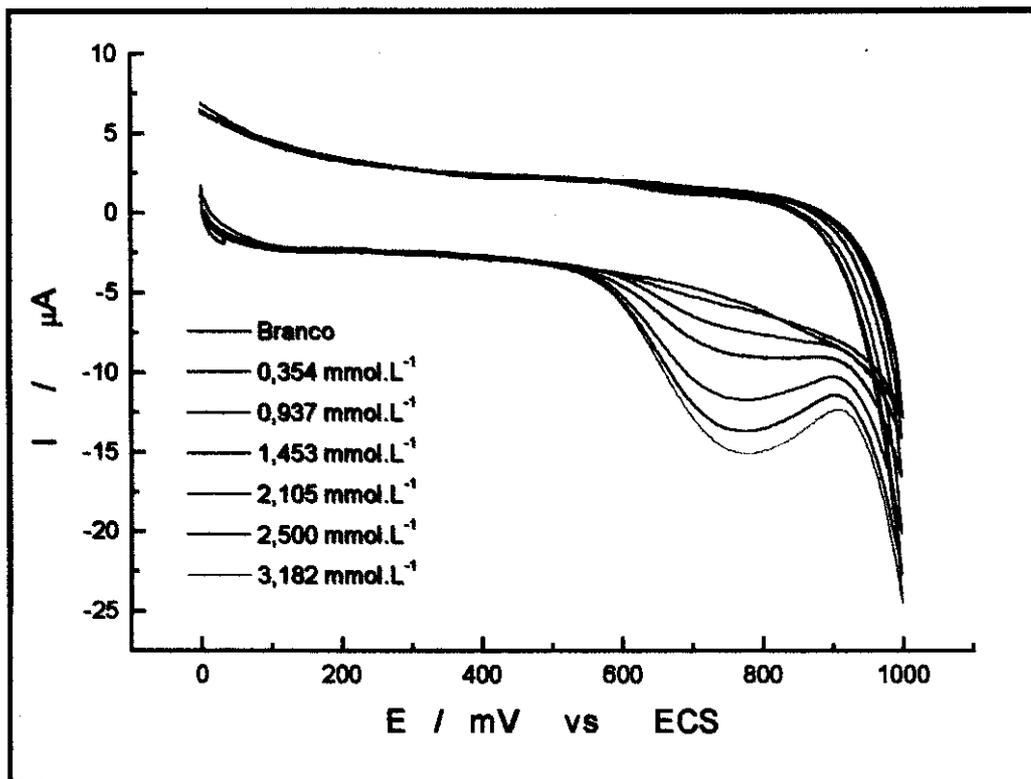


Figura 17 – Voltamogramas cíclicos obtidos com aumento gradativo de ácido oxálico, em pH 6,0

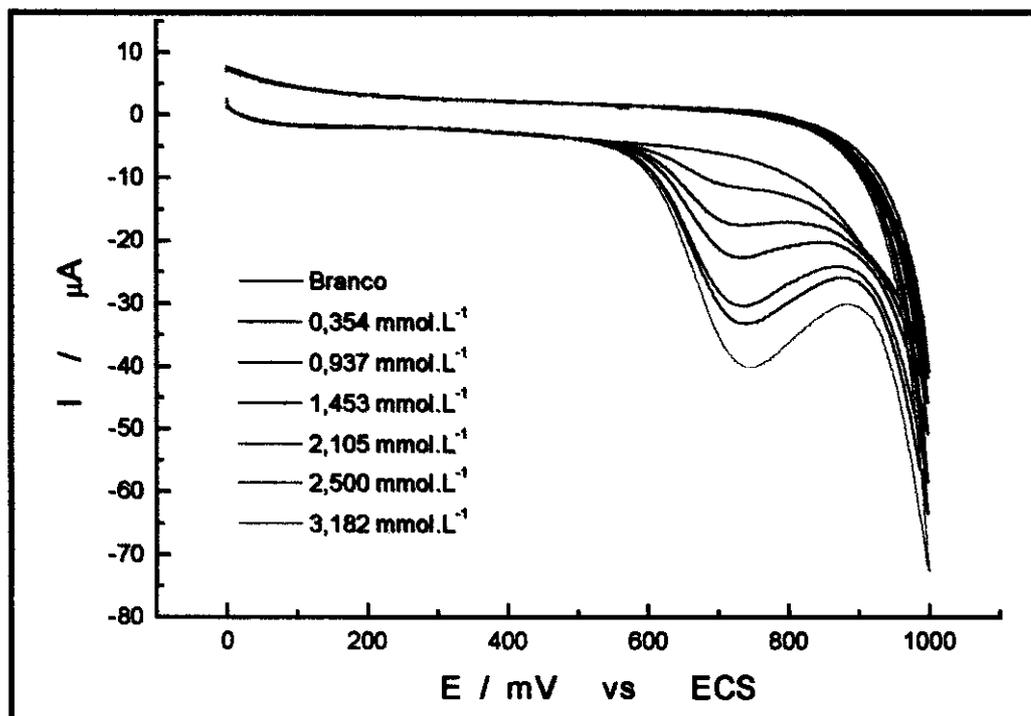


Figura 18 – Voltamogramas cíclicos obtidos com aumento gradativo de ácido oxálico, em pH 7,0

Através das correntes anódicas obtidas nos voltamogramas cíclicos das figuras 16, 17 e 18, foi possível construir um gráfico (figura 19) que relaciona concentração do ácido oxálico com corrente anódica em vários valores de pH.

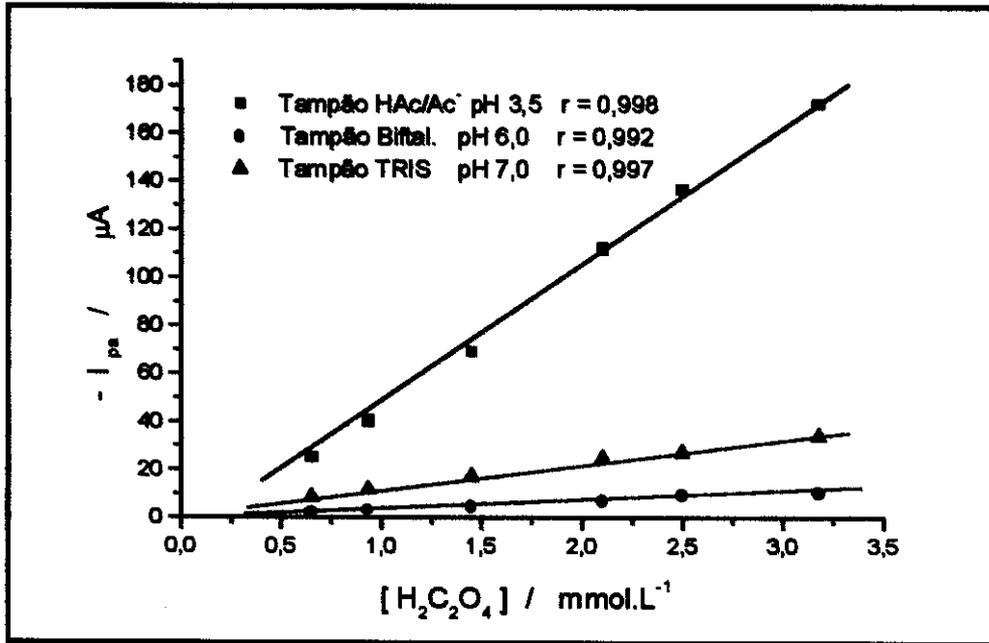


Figura 19 – Gráfico da variação de corrente anódica em função da concentração de ácido oxálico em vários valores de pH

Observa-se que existe uma boa linearidade entre a intensidade de corrente anódica e a concentração do ácido oxálico nos vários valores de pH da solução, portanto a relação  $I$  vs  $[H_2C_2O_4]$  não sofre muita influência do pH. Nota-se também que o melhor valor de pH para se determinar a concentração de ácido oxálico é em meio relativamente ácido, pois é nesse meio que encontramos uma maior quantidade da espécie monodissociada (espécie mais eletroativa como foi visto no item 4.4.1).

#### 4.4.3 – Estudo da estabilidade do eletrodo

Também foi realizada a verificação da estabilidade do eletrodo na eletrooxidação de ácido oxálico, através de varreduras sucessivas de potencial no mesmo eletrodo, utilizando como eletrólito suporte uma solução de NaCl com  $I = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  desaerada e uma concentração de  $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de ácido oxálico. O pH da solução resultante foi de 2,6. A faixa de potencial utilizado foi de 0,0V a 1,0V e a velocidade de varredura de  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ . Os valores da intensidade de corrente anódica obtidos nas várias varreduras encontram-se na figura 20.

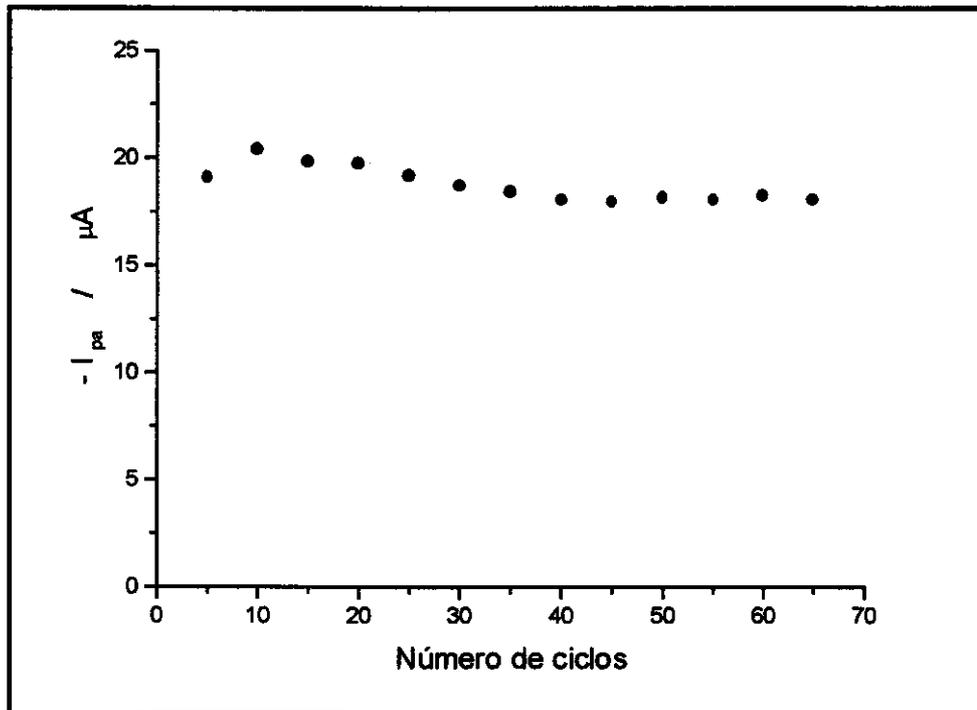


Figura 20 – Variação da intensidade de corrente anódica na eletrooxidação de ácido oxálico após sucessivas varreduras de potencial.

Verificou-se que o eletrodo apresenta uma boa estabilidade na eletrooxidação do ácido oxálico até 65 ciclos o que é muito bom para um eletrodo de superfície renovável como o eletrodo pasta de carbono.

#### 4.4.4 – Estudo da variação da velocidade de varredura

Com o intuito de verificar se a difusão do ácido oxálico na interface eletrodo/solução tem interferência no processo de eletrocatalise, realizou-se várias medidas entre 0,0V e 1,0V em diferentes velocidades de varredura de potencial com uma concentração de ácido oxálico fixada em  $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , utilizando como eletrólito suporte uma solução de NaCl com  $I = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . O pH da solução resultante foi de 2,6 (Figura 21).

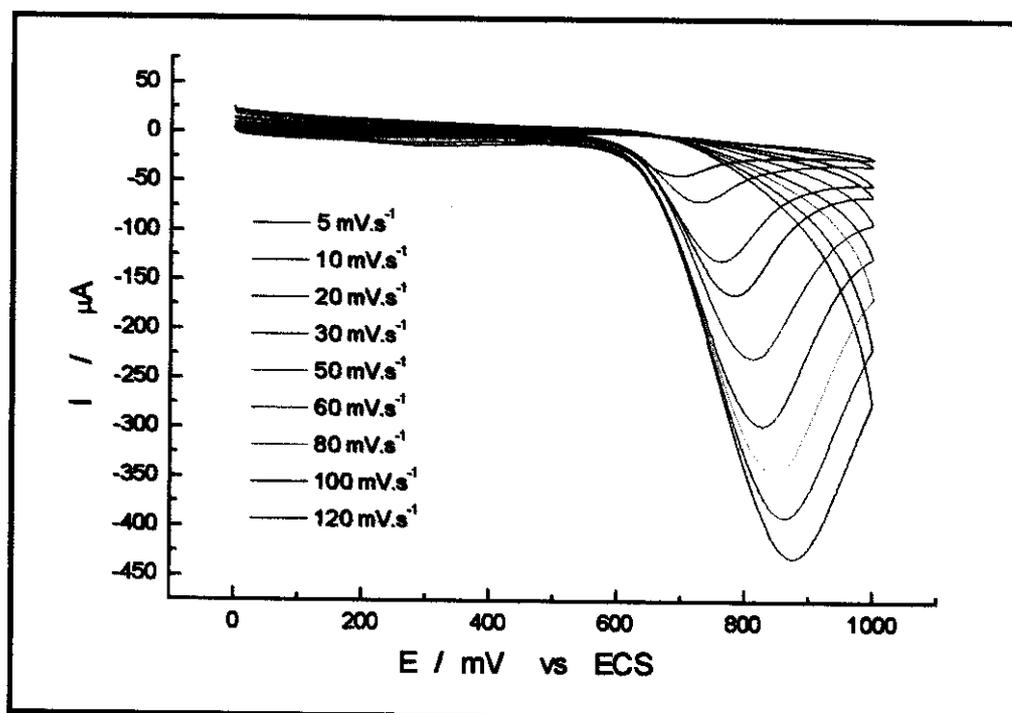


Figura 21 – Voltamogramas cíclicos obtidos na eletrooxidação de ácido oxálico em várias velocidades de varredura.

O aumento de corrente devido ao aumento da velocidade de varredura é típico de um sistema controlado por difusão. Para confirmar tal fato obteve-se a relação  $-I_{pa}$  vs  $v$  ( Figura 22).

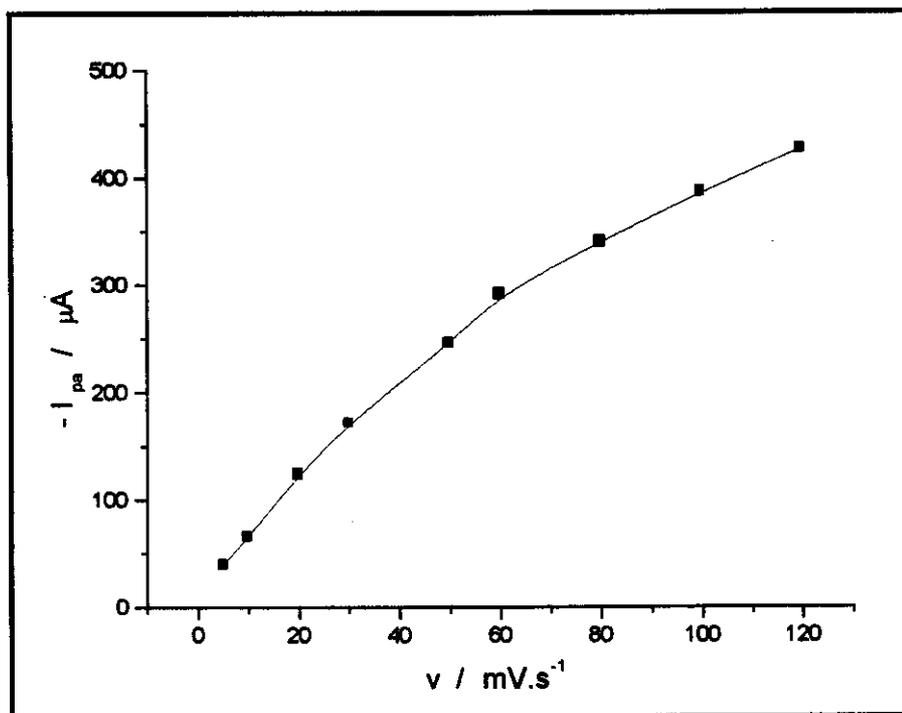


Figura 22 – Gráfico  $-I_{pa}$  vs  $v$  (onde  $v$  é a velocidade de varredura) para eletrooxidação de ácido oxálico.

Os sistemas onde o processo é controlado por difusão das espécies eletroativas apresenta uma correlação linear entre as correntes de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura ( $I_p$  vs  $v^{1/2}$ ) [64]. Como o sistema estudado é irreversível, o  $I_p$  é igual ao  $I_{pa}$ .

A linearidade obtida na relação  $-I_{pa}$  vs  $v^{1/2}$  (onde  $v$  é a velocidade de varredura dada em  $mV.s^{-1}$ ) (Figura 23) indica que o processo de eletrocatalise da oxidação de ácido oxálico é controlado pela difusão das espécies eletroativas.

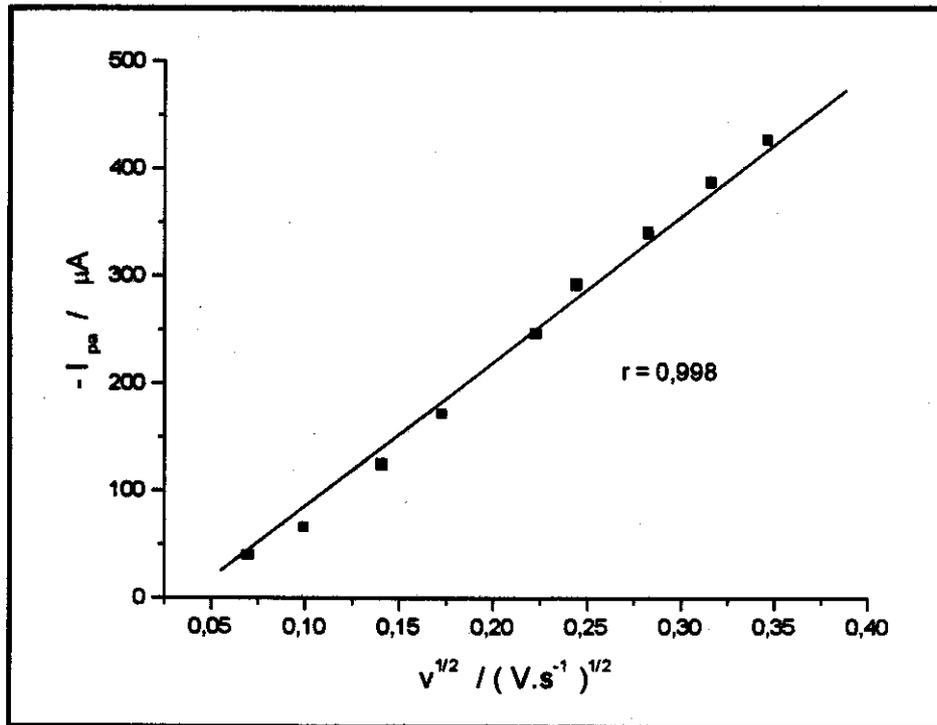


Figura 23 – Gráfico  $-I_{pa}$  vs  $v^{1/2}$  (onde  $v$  é a velocidade de varredura) para a eletrooxidação do ácido oxálico.

#### 4.5 - Estudo de voltametria cíclica do nitrito

Para verificar a capacidade da SiCoPc em mediar a eletrooxidação de nitrito, obteve-se o voltamograma cíclico para a eletrooxidação de  $0,66 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de nitrito (Figura 24). O eletrólito suporte utilizado foi uma solução de NaCl com  $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  desaezada, em pH 6. A velocidade de varredura utilizada foi de  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  e a faixa de potencial de 0,0V a 1,0V.

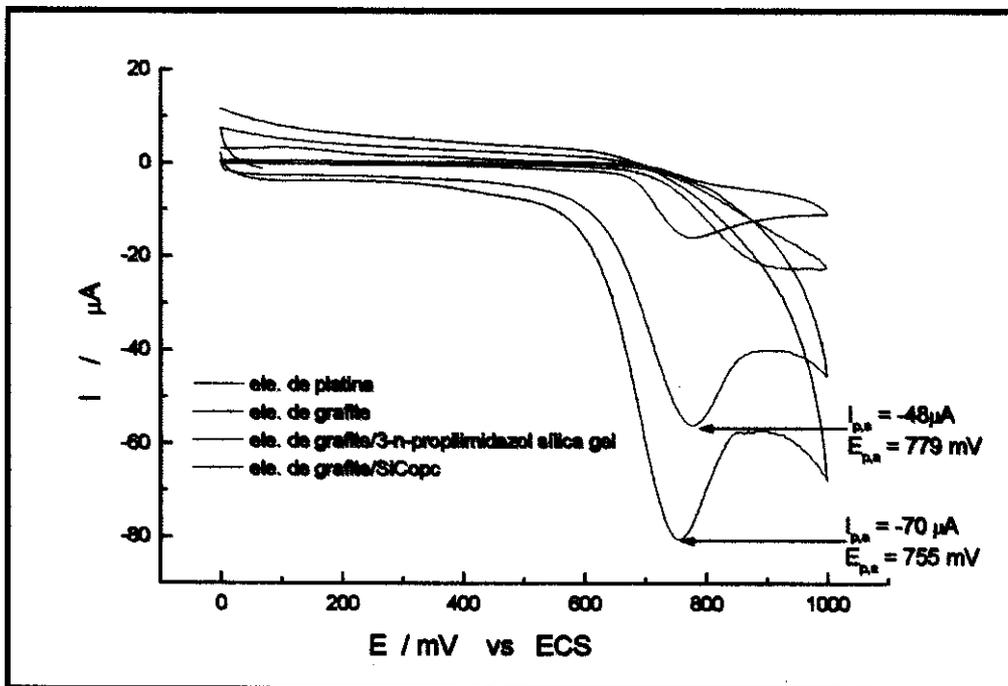
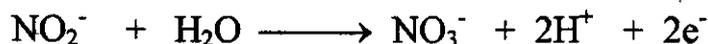


Figura 24 - Voltamogramas cíclicos obtidos na eletrooxidação de nitrito

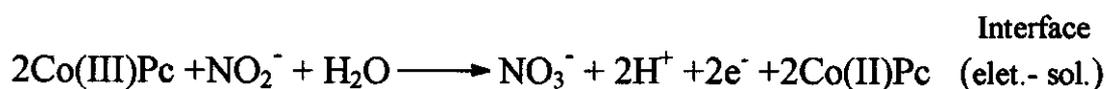
Observou-se que a 3-n-propilimidazol sílica gel catalisa a eletrooxidação de nitrito, mas observou-se também um aumento razoável da corrente de oxidação pela SiCoPc. Isto é um indício da maior facilidade de oxidação do substrato pelo complexo macrocíclico

imobilizado, o que caracteriza o processo de eletrocatalise, embora não haja significativa mudança no valor do potencial de eletrooxidação.

A reação esperada na eletrooxidação de nitrito, proposta por Guidellie<sup>[91]</sup> e Casella<sup>[92]</sup> é:



Portanto a reação catalítica ocorrida na interface eletrodo solução pode ser descrita de maneira simplificada como abaixo:



#### 4.5.1 - Estudo do efeito do pH

Para verificar a influência do pH na eletrooxidação de nitrito. Realizou-se a varredura de potencial em vários valores de pH. A concentração de nitrito foi fixada em  $0,66 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  e o eletrólito suporte foi uma solução de NaCl com  $I = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  desaerada. Os ajustes de pH foram realizados através de soluções de NaOH e HCl. A velocidade de varredura foi de  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  e a faixa de potencial de 0,0V a 1,0V. Os voltamogramas obtidos encontram-se na figura 25.

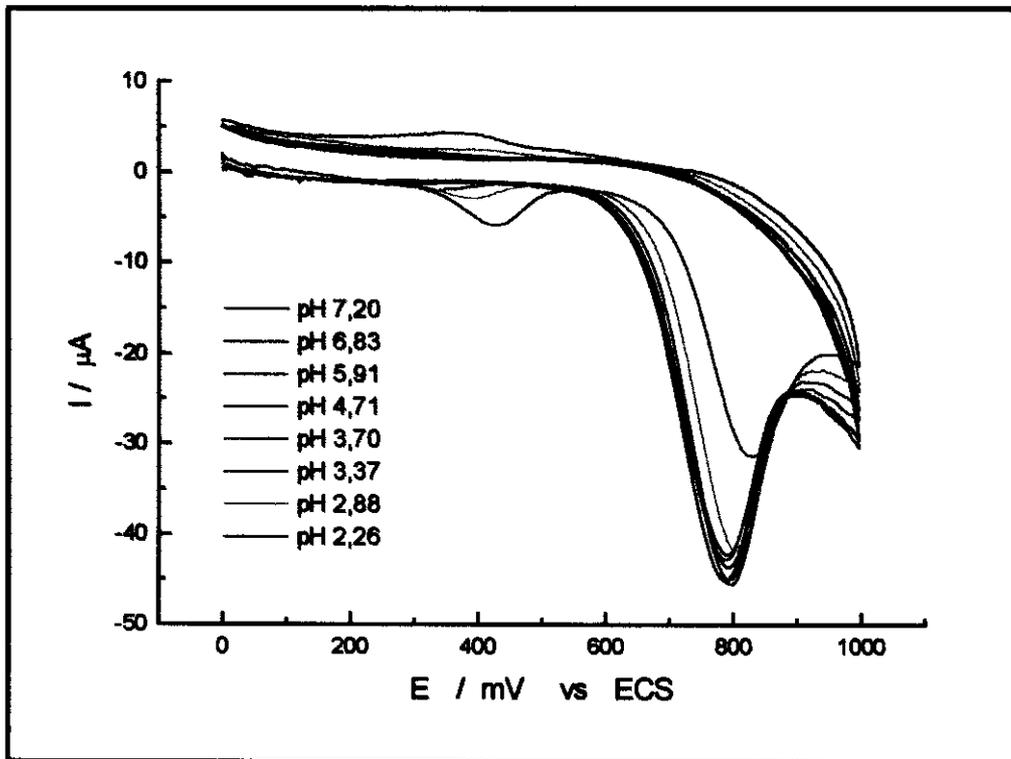


Figura 25 - Voltamogramas cíclicos obtidos na eletrooxidação de nitrito em vários valores de pH da solução.

Observa-se que não existe uma influência efetiva do pH no potencial de eletrooxidação do nitrito. Em pH abaixo de 3 nota-se um deslocamento do potencial para valores mais altos. Esse fato deve-se a possível formação de ácido nitroso não dissociado<sup>[91]</sup>. O pKa do ácido nitroso é de 3,3<sup>[91]</sup>, portanto em pH abaixo de 3,3 teremos o ácido nitroso não dissociado em maior quantidade, o mesmo tem uma maior dificuldade de se coordenar com o centro metálico da ftalocianina (em comparação ao nitrito), necessitando de um potencial maior para sofrer eletrooxidação.

#### 4.5.2 - Variação da corrente em função da concentração de nitrito

A eletrooxidação de nitrito basicamente não sofre influência do pH na faixa de 3,3 a 7,0. Mesmo assim, da mesma maneira que foi realizado para o ácido oxálico, obteve-se os voltamogramas da variação de concentração de nitrito usando como eletrólito suporte soluções tampões desaeradas. A velocidade de varredura foi de  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  e a faixa de potencial de 0,0V a 1,0V e a concentração de nitrito foi aumentada gradativamente.

Na figura 26, 27 e 28, encontraremos os voltamogramas cíclicos para a variação da concentração de nitrito em diferentes valores de pH. Na figura 26, o eletrólito suporte utilizado foi uma solução tampão ácido acético/acetato  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  (pH 3,5); na figura 27, utilizou-se como eletrólito suporte uma solução tampão biftalato  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  (pH 6,0) e na figura 28, o eletrólito suporte utilizado foi uma solução tampão TRIS  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  (pH 7,0).

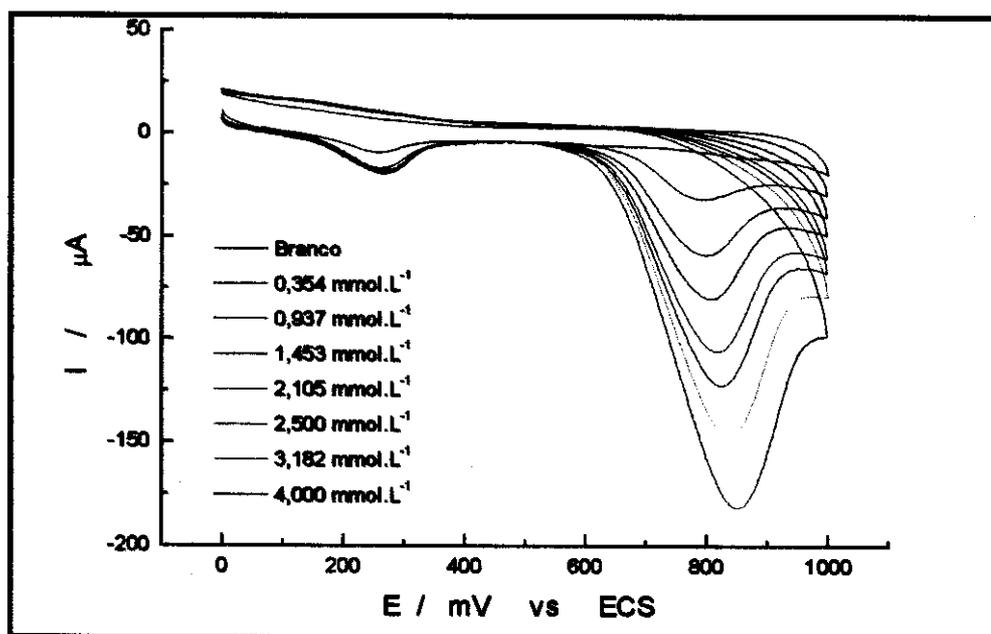


Figura 26 - Voltamogramas cíclicos obtidos com o aumento gradativo da concentração de nitrito, em pH 3,5

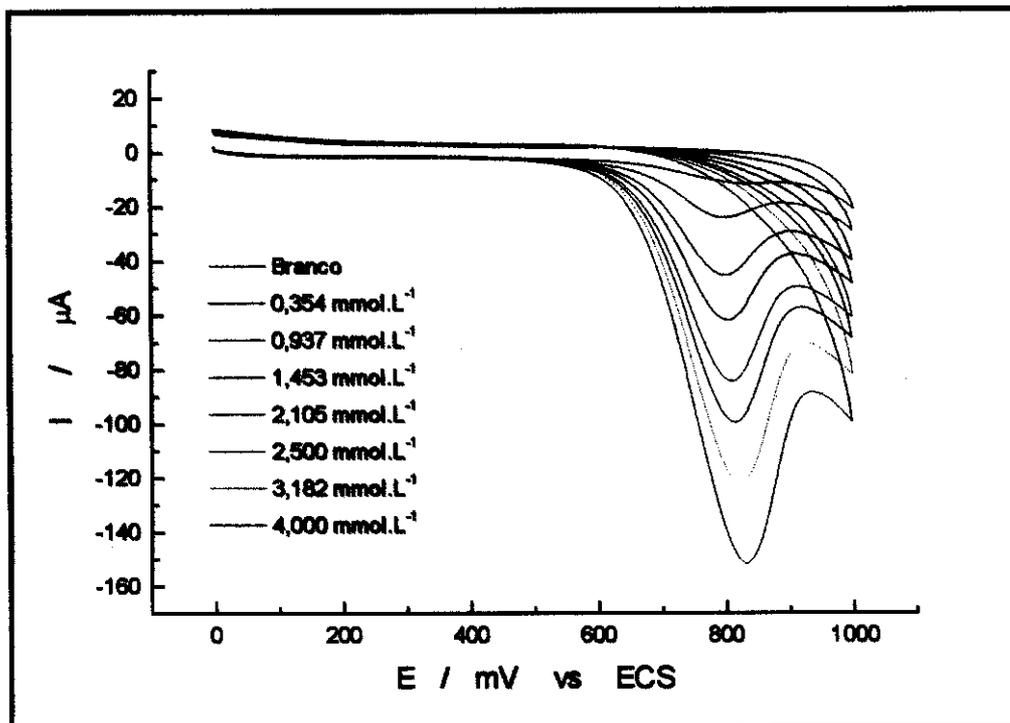


Figura 27 – Voltamogramas cíclicos obtidos com o aumento gradativo da concentração de nitrito

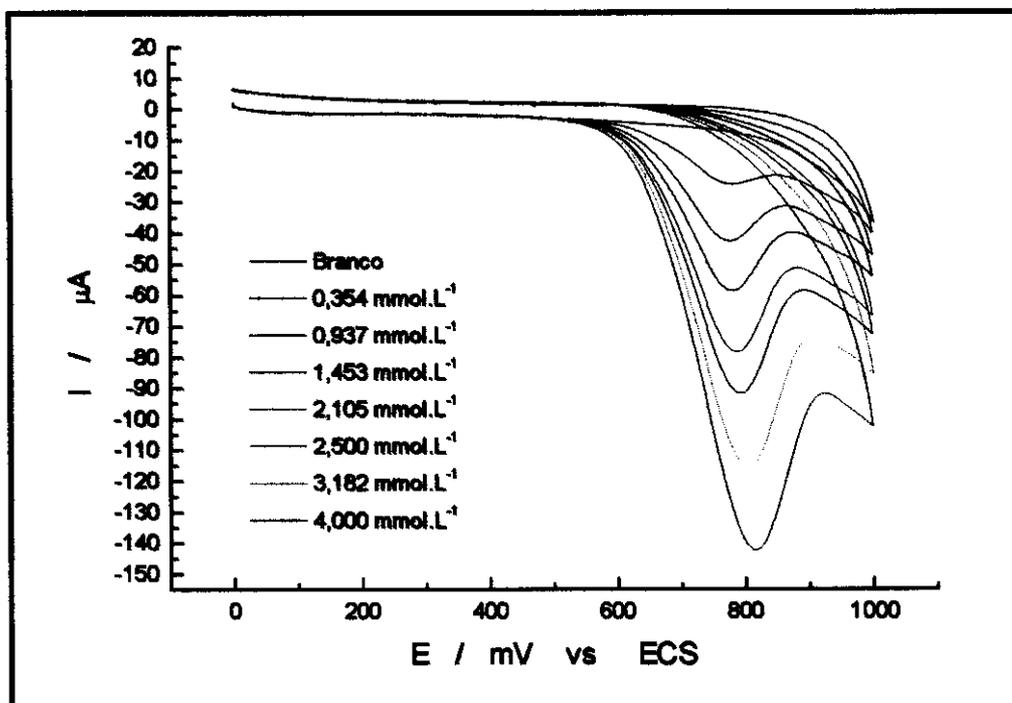


Figura 28 – Voltamogramas cíclicos obtidos com o aumento gradativo da concentração de nitrito , em pH 7,0

Através das correntes anódicas obtidas nos voltamogramas cíclicos das figuras 26 , 27 e 28, foi possível fazer um gráfico (figura 29) que relaciona a concentração de nitrito com a corrente anódica em vários valores de pH.

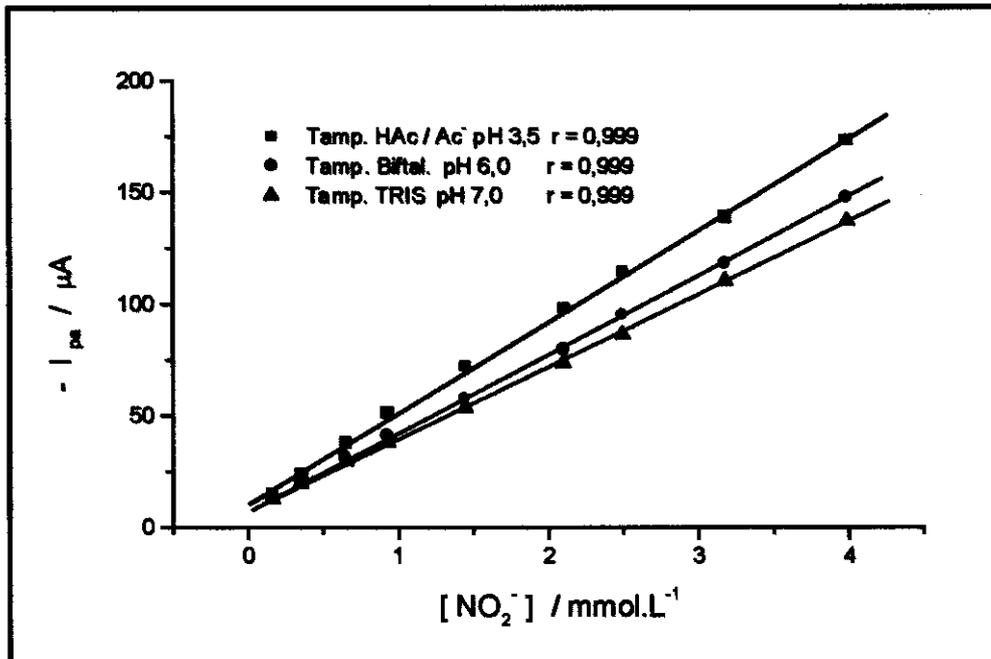


Figura 29 – Gráfico da variação de corrente anódica em função da concentração de nitrito em vários valores de pH

Observa-se que existe uma boa linearidade entre a corrente anódica e a concentração de nitrito, e que essa linearidade não sofre interferência do pH do meio.

#### 4.5.3 – Estudo da estabilidade do eletrodo

O eletrodo também foi testado em relação a estabilidade na eletrooxidação de nitrito . Na figura 30, encontramos os valores obtidos

para a corrente anódica na eletrooxidação de nitrito após sucessivas varreduras de potencial. O eletrólito suporte utilizado foi uma solução NaCl com  $I = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  desaerada em pH 6, com uma concentração de nitrito fixada em  $0,66 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . A faixa de potencial utilizada foi de 0,0V a 1,0V e a velocidade de varredura foi de  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ .

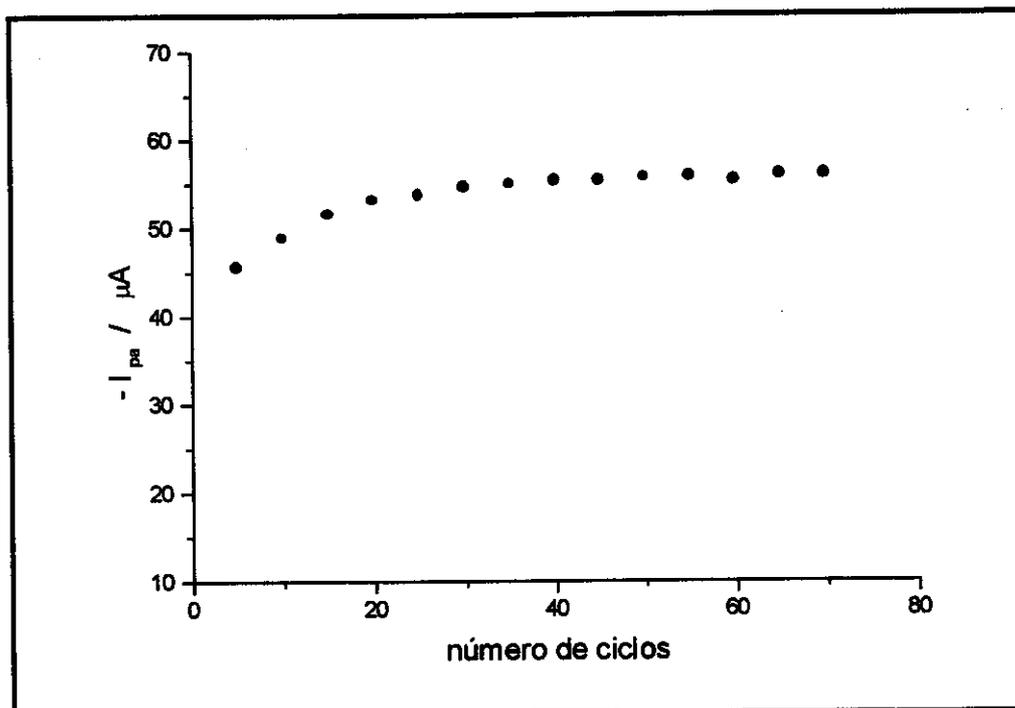


Figura 30 – Variação da intensidade de corrente anódica na eletrooxidação de nitrito após sucessivas varreduras de potencial.

Verificou-se que o eletrodo apresentou uma boa estabilidade na eletrooxidação de nitrito até 70 ciclos o que é considerado muito bom para um eletrodo de superfície renovável como o eletrodo de pasta de carbono.

#### 4.5.4 – Estudo da variação da velocidade de varredura

À fim de determinar qual o processo de transporte de íons que ocorre na interface eletrodo/solução na eletrooxidação de nitrito realizou-se várias medidas entre 0,0V e 1,0V em diferentes velocidades de varredura de potencial com uma concentração de nitrito fixada em  $0,66 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . O eletrólito suporte utilizado foi uma solução de NaCl com  $I = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  com pH 6. (Figura 31)

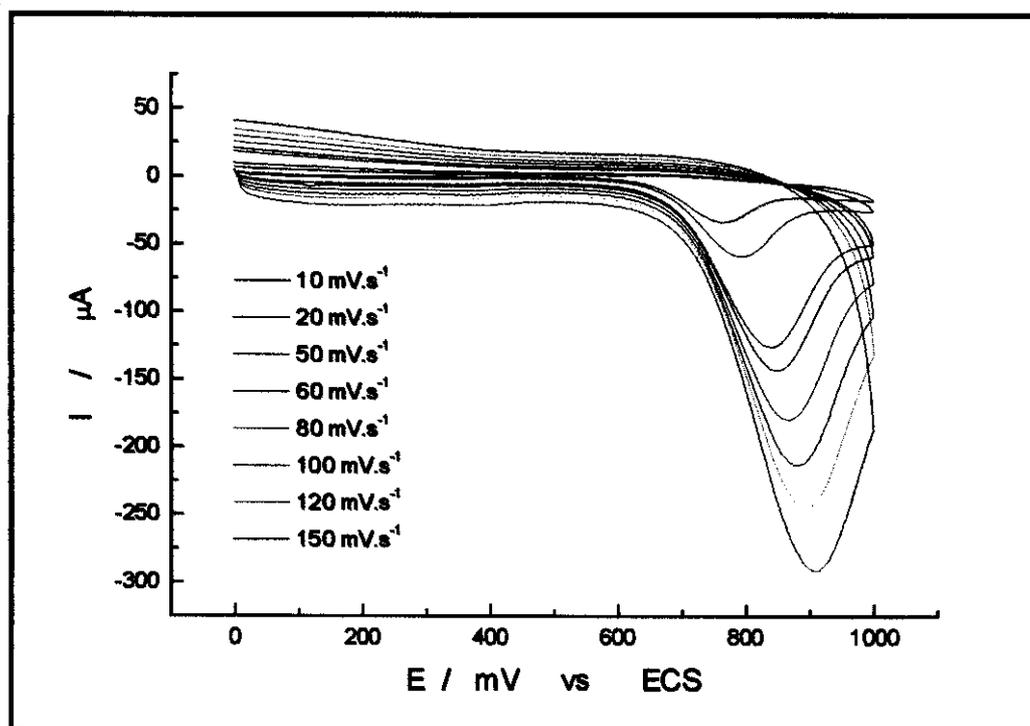


Figura 31 – Voltamogramas cíclicos obtidos na eletrooxidação de nitrito em várias velocidades de varreduras.

Esse tipo de gráfico onde a intensidade da corrente aumenta conforme aumenta a velocidade de varredura é típico de um sistema controlado por difusão. Os sistemas onde o processo é controlado por difusão das espécies eletroativas apresenta uma correlação linear entre as

correntes de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura ( $I_p \times v^{1/2}$ ) como já visto no item 4.4.4

Para confirmar tal fato obteve-se a relação  $-I_{pa}$  vs  $v$  ( Figura 32).

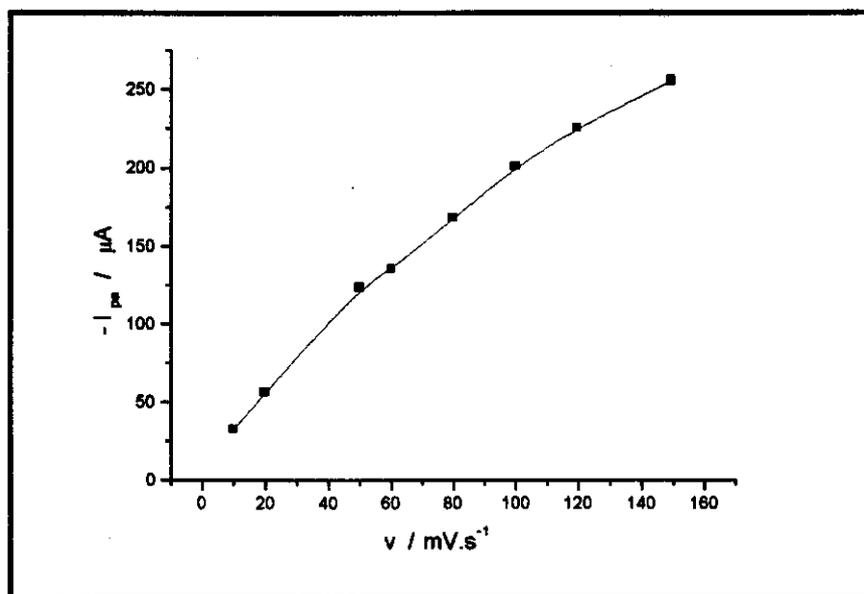


Figura 32 – Gráfico  $-I_{pa}$  vs  $v$  ( onde  $v$  é a velocidade de varredura) para a eletrooxidação de nitrito

Através dos dados obtidos obteve-se a relação  $-I_{pa}$  vs  $v^{1/2}$  (Figura 33)

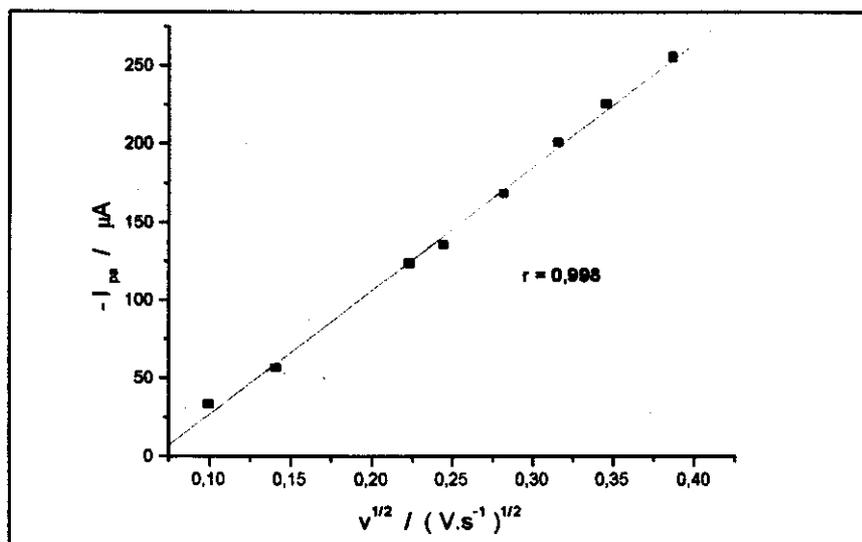


Figura 33 – Gráfico  $-I_{pa}$  vs  $v^{1/2}$  para a eletrooxidação de nitrito.

Como pode-se observar a relação  $-I_{pa}$  vs  $v^{1/2}$  apresenta uma boa linearidade indicando que o processo de eletrocatalise da oxidação de nitrito é controlado pela difusão das espécies eletroativas.

## V - Conclusão

A imobilização da ftalocianina de cobalto sobre 3-n-propilimidazol sílica gel ocorreu através da coordenação do par de elétrons livres do nitrogênio (presentes no grupo imidazol) ao átomo de cobalto da ftalocianina, como podemos observar nos espectros eletrônicos.

O material sintetizado SiCoPC em nenhum momento apresentou qualquer tipo de lixiviamento, e o mesmo eletrodo não apresentou grandes variações de corrente e potencial após sucessivas varreduras de potencial, caracterizando assim uma boa estabilidade do material sintetizado.

Na eletrooxidação de ácido oxálico observou-se a oxidação de duas espécies, provavelmente o oxalato e a espécie monodissociada.

Já na eletrooxidação de nitrito verificou-se que o pH não tem grande influência.

A função  $I$  vs  $[A]$  ( $A = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NO}_2^-$ ) mostrou ser linear nos vários valores de pH e os dois processos de eletrooxidação mostraram ser controlados pela difusão das espécies eletroativas.

Estes resultados demonstram que o material SiCoPc é eficiente na oxidação eletrocatalítica das duas espécies químicas estudadas.

**VI - Bibliografia**

01 – Iler, R. K. ; *The Chemistry of Silica* ; John Wiley & Sons ; New York , 1979.

02 - Gushikem, Y. ; Moreira, J. C. ; *J. Colloid Interface Sci.* **1985**, 107, 70.

03 - Burwell, R. L. J. ; *Chemtech.* **1974** , 370.

04 – Espínola, J. G. P. ; Freitas, J. M. P. ; Oliveira, S. F. ; Airoidi, C. ; *Colloids Surf.* **1992** , 68 , 261.

05 – Tertykh, V. A. ; Beliakova, L. A. ; *Mendeleev Chem. J.* **1989** , 34 , 159.

06 – Lisichkin, G. V. ; Kudryavtsev, G. V. ; Nesterenko, P. N. ; *J. Anal. Chem. USSR* **1983** , 38 , 1288.

07 – Leal, O. ; Anderson, D. L. ; Bowman, R. G. ; Basolo, F. ; Burwell, R. L. J. ; *J. Am. Chem. Soc.* **1975** , 97, 5125.

08 – Tatsumi, T. ; Nakamura, M. ; Tominaga, H. ; *Chem. Lett.* **1989**, 419.

09 – Iamamoto, Y. ; Ciuffi, K. J. ; Sacco, H. C. ; Iwamoto, L. S. ; Nascimento, O. R. ; Prado, C. M. C. ; *J. Mol. Catal. A* **1997** , 116 , 405.

- 10 – Hoffmann, M. R. ; Hong, A. P. ; *Sci. Total Environ.* **1987** , 64, 99.
- 11 – Hong, A. P. ; Boyce, S. D. ; Hoffmann, M. R. ; *Environ. Sci. Technol.* **1989** , 23 , 533.
- 12 – Kubota, L. T. ; Gushikem, Y. ; Moreira, J. C. ; *Analyst* **1991** , 116 , 281.
- 13 – Andreotti, E. I. S. ; Gushikem, Y. ; *J. Colloid Surf. Sci.* **1991** , 142 , 97.
- 14 – Gushikem, Y. ; Moreira, W. C. ; *Colloids Surf.* **1987** , 25 , 155.
- 15 – Peixoto, C. R. M. ; Gushikem, Y. ; Bacan, N. ; *Analyst* **1992** , 117 , 1029.
- 16 – Albert, K. ; Brindle, R. ; Schmid, J. ; Buszewski, B. ; Bayer, E. ; *Chromatographia* **1994** , 38 , 283.
- 17 – Stout, R. W. ; De Stefano, J. J. ; *J. Chromat.* **1985** , 326 , 63.
- 18 – Kubota, L. T. ; Gushikem, Y. ; Perez, J. ; Tanaka, A. A. ; *Langmuir* **1995** , 11, 1009.
- 19 – Kubota, L. T. ; Gushikem, Y. ; *J. Electroanal. Chem.* **1993** , 362 , 219.

20 – Zaldivar, G. A. P. ; Gushikem, Y. ; Kubota, L. T. ; *J. Electroanal. Chem.* **1991** , 318 , 247.

21 – Zaldivar, G. A. P. ; Gushikem, Y. ; *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 337 , 165.

22 – Zaldivar, G. A. P. ; Gushikem, Y. ; Benvenutti, E. V. ; Castro, S. C. ; Vasquez, A. ; *Electrochim. Acta* **1994** , 39 , 33.

23 – Allinger, N. L. ; Cava, M. P. ; Jongh, D. C. ; Johnson, C. R. ; Lebel, N. A. ; Stevens, C. L. ; *Química Orgânica* ; Ed. Guanabara Dois S. A. ; Rio de Janeiro ; 1978 , 707.

24 – Kasuga, K. ; Tsutsui, M. ; *Coord. Chem. Rev.* **1980** , 32 , 67.

25 – Zagal, J. H. ; *Coord Chem Rev.* **1992** , 119 , 89.

26 – Zecevic, S. ; Glavaski, B. S. ; Yeager, E. ; Lever, A. B. P. ; Minor, P. C. ; *J. Electroanal. Chem.* **1985** , 196 , 339.

27 – Lever, A. B. P. ; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1965** , 7 , 27.

28 – Wring, S. A. ; Hart, J. P. ; Birch, B. J. ; *Electroanalysis* **1992** , 4 , 299.

29 – Li, H. ; Guarr, T. F. ; *J. Electroanal. Chem.* **1991** , 317 , 189.

30 – Napier, A. ; Hart, J. P. ; *Electroanalysis* **1996** , 8 , 1006.

31 – Fischer, H. ; Elkloff, G. S. ; Buck, T. ; Wöhrle, D. ; Vassileva, M. ; Andreev, A. ; *Langmuir* **1992** , 8 , 2720.

32 – Shepard, V. R. J. ; Armstrong, N. R. ; *J. Phys. Chem.* **1979** , 83 , 1268.

33 – Kapusta, S. ; Hackerman, N. ; *J. Electrochem. Soc.* **1984** , 131, 1511.

34 – Zagal, J. H. ; Villar, E. ; Zanartu, S. U. ; *J. Electroanal. Chem.* **1982** , 135 , 343.

35 – Zagal, J. H. ; Lira, S. ; Zanartu, S. U. ; *J. Electroanal. Chem.* **1986** , 210 , 95.

36 – Zagal, J. H. ; Páez, M. ; Tanaka, A. A. ; Santos, J. R. J. ; Linkous, C. A. ; *J. Electroanal. Chem.* **1992** , 339 , 13.

37 – Zagal, J. H. ; Fierro, C. ; Rozas, R. ; *J. Electroanal. Chem.* **1981** , 119 , 403.

38 – Halbert, M. K. ; Baldwin, R. P. ; *Anal. Chem.* **1985** , 57 , 591.

39 – Qi, X. ; Baldwin, R. P. ; Li, H. ; Guarr, T, F. ; *Electroanalysis* **1991** , 3 , 119.

40 – Huang, X. ; Kok, W. T. ; *Anal. Chim. Acta* **1993** , 273 , 245.

- 41 - Wring, S. A. ; Hart, J. P. ; Birch, B. J. ; *Anal. Chim. Acta* **1990** , 229 , 63.
- 42 – Li, J. Z. ; Wu, X. C. ; Yuan, R. ; Lin, H. G. ; Yu, R. Q. ; *Analyst* **1994** , 119 , 1363.
- 43 – Skaládal, P. ; *Anal. Chim. Acta* **1991** , 252 , 11.
- 44 – Wang, J. ; Golden, T. ; Li, R. ; *Anal. Chem.* **1988** , 60 , 1642.
- 45 – Santos, L. M. ; Baldwin, R. P. ; *Anal. Chem.* **1986** , 58 , 848.
- 46 – Tolbert, A. M. ; Baldwin, R. P. ; Santos, L. M. ; *Anal. Letters* **1989** , 22 , 683.
- 47 – Santos, L. M. ; Baldwin, R. P. ; *Anal. Chem.* **1987** , 59 , 1766.
- 48 – Jiang, R. ; Dong, S. ; *J. Electroanal. Chem.* **1988** , 246 , 101.
- 49 – Zagal, J. H. ; Sen, R. K. ; Yeager, E. ; *J. Electroanal. Chem.* **1977** , 83 , 207.
- 50 – Lever, A. B. P. ; Pickens, S. R. ; Minor, P. C. ; Licoccia, S. ; Ramaswamy, B. S. ; Magnale, K. ; *J. Am. Chem. Soc.* **1981** , 103 , 6800.
- 51 – Leznoff, C. C. ; Lever, A. B. P. ; *Phthalocyanines – Properties and Applications vol. 01* ; ed. VCH , New York , 1993.

52 – Minor, P. C. ; Gouterman , M. ; Lever, A. B. P. ; *Inorg. Chem.* **1985** , *24* , 1894.

53 – Ortí, E. ; Brédas, J. L. ; Clarisse, C. ; *J. Chem. Phys.* **1990** , *90*, 1228.

54 – Moser, F. H. ; Thomas, A. L. ; *The Phthalocyanines vol. 01* ; ed. C. R. C. Press , New York , 1983.

55 – Abel, E. W. ; Pratt, J. M. ; Whelam, R. ; *J. Chem. Soc Dalton Trans.* **1976** , 509.

56 – Souza, M. F. B. ; *Química Nova* **1997** , *20* , 191.

57 – Bard, A. J. ; *J. Chem. Educ.* **1983** , *60* , 302.

58 – Dryhurst, G. ; McAllister, D. L. ; *Anal. Chim. Acta* **1974** , *72* , 209.

59 – Zecevis, S. ; Glavaski, B. S. ; Yeager, E. ; *J. Electroanal. Chem.* **1985** , *196* , 339.

60 – Böttger, B. ; Schindewolf, U. ; Avila, J. L. ; Amaro, R. R. ; *J. Electroanal. Chem.* **1997** , *432* , 139.

61 – Santos, L. M. ; Baldwin, R. P. ; *J. Chromatogr.* **1987** , *414* , 161.

62 – Adams, R. N. ; *Anal. Chem.* **1958** , *30* , 1576.

- 63 – Gorton, L. ; *Electroanalysis* **1995** , 7 , 23.
- 64 – Kissinger, P. T. ; Heineman, W. R. ; *J. Chem. Educ.* **1983** , 60, 702.
- 65 – Bard, A. J. ; Faulkner, L. R. ; *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* ; John Wiley & Sons , New York , 1980.
- 66 – Brett, A. M. O. ; Brett, C. ; *Electroquímica – Princípios , Métodos e Aplicações* ; Livraria Almedina , Coimbra , 1996.
- 67 – Morita, T. ; Assumpção, R. M. V. ; *Manual de Soluções, Reagentes e Solventes – Padronização, Preparação e Purificação* ; Ed. Edgard Blücher Ltda , São Paulo , 1990.
- 68 – Lide, D. R. ; *CRC Handbook of Chemistry and Physics 78<sup>th</sup> edition* ; CRC Press , New York , 1997.
- 69 – Yang, J. J. ; El-Nahhal, I. M. ; Chuang, I. ; Maciel, G. E. ; *J. Non-Crystalline Sol.* **1997** , 209 , 19.
- 70 – Yang, J. J. ; El-Nahhal, I. M. ; Maciel, G. E. ; *J. Non-Crystalline Sol.* **1996** , 204 , 105.
- 71 – Basolo, F. ; Hoffman, B. M. ; Iber, J. A. ; *Acc. Chem. Res.* **1975** , 8 , 384.
- 72 – Ouédraogo, G. V. ; More, C. ; Richard, Y. ; Benlian, D. ; *Inorg. Chem.* **1981** , 20 , 4387.

73 – Blomquist, J. ; Helgeson, U. ; Moberg, L. C. ; *Spectroscopy Letters* **1985** , 18 , 575.

74 – Jones, J. G. ; Twigg, M. V. ; *Inorg. Chem.* **1969** , 8 , 2120.

75 – Folkesson, B. ; Johansson, L. Y. ; Larsson, R. ; Yom Tov, B. ; *J. Appl. Electrochem.* **1983** , 13 , 355.

76 – Weber, J. H. ; Busch, D. H. ; *Inorg. Chem.* **1965** , 4 , 472.

77 – Kobayashi, N. ; Koshiyama, M. ; Funayama, K. ; Osa, T. ; Shirai, H. ; Hanabusa, K. ; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983** , 913.

78 – Dale, B. W. ; *Trans. Faraday Soc.* **1969** , 65 , 331.

79 – Bernstein, P. A. ; Lever, A. B. P. ; *Inorg. Chim. Acta* **1992** , 198 , 543.

80 – Figgis, B. N. ; Kucharski, E. S. ; Reynolds, P. A. ; *J. Am. Chem. Soc.* **1989** , 111 , 1683.

81 – Edwards, L. ; Gouterman, M. ; *J. Mol. Spectry* **1970** , 33 , 292.

82 – Nyokong, T. ; *Polyhedron* **1995** , 14 , 2325.

83 – Soares, L. A. ; Trsic, M. ; Berno, B. ; Aroca, R. ; *Spectrochim. Acta* **1996** , 52 , 1245.

84 – Fierro, C. ; Anderson, A. B. ; Scherson, D. A. ; *J. Phys. Chem.* **1988** , 92 , 6902.

85 – Bayo, K. ; Ouédraogo, G. V. ; *Polyhedron* **1990** , 9 , 1087.

86 – Boldt, N. J. ; Goodwill, K. E. ; Bocian, D. F. ; *Inorg. Chem.* **1988** , 27 , 1188.

87 – Tashkova, K. ; Andreev, A. ; *Inorg. Chim. Acta* **1984** , 84 , 31.

88 – Nyokong, T. ; *Polyhedron* **1994** , 13 , 215.

89 – Stryer, L. ; *Biochemistry* ; W. H. Freeman and Company , New York , 1988.

90 – Vassiliev, Y. B. ; Sarghisyan, S. A. ; *Electrochim. Acta* **1986** , 31 , 645.

91 – Guidelli, R. ; Pergola, F. ; Rospi, G. ; *Anal. Chem.* **1972** , 44 , 745.

92 – Casella, I. G. ; Salvi, A. M. ; *Electroanalysis* **1997** , 9 , 596.