

Universidade Estadual De Campinas - Instituto De Química

**ESTUDOS DAS ATIVIDADES ELETROCATALÍTICAS
DAS FTALOCIANINAS DE Co (II) e Fe (II) TETRASSULFONADAS
SUPPORTADAS SOBRE SÍLICA GEL QUIMICAMENTE
MODIFICADA COM ÍON PIRIDÍNIO**

EMERSON SCHWINGEL RIBEIRO

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Instituto de Química, da Universidade
Estadual de Campinas, como requisito
parcial à obtenção do grau de Mestre em
Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. YOSHITAKA GUSHIKEM

Campinas, julho de 1999.

AGRADECIMENTOS

#1 DEUS:

À minha mãe Enilda Schwingel Ribeiro, que me apoiou em todos os momentos e ao meu pai Valdemar Pereira Ribeiro (in memorian);

Aos meus irmãos Vamerson Schwingel Ribeiro (Varm) e Anderson Schwingel Ribeiro (Arn), que, assim como a minha mãe, sempre estiveram presentes;

À minha avó Marinta Rosa Schwingel (in memorian), minha avó Estefânia Ternovisk Ribeiro e demais parentes;

Ao Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem, pelo tempo despendido na orientação desta dissertação, respeito e amizade.

Aos amigos: Alessandra (Sã), Douglas (Dog), Hueder e Marcelo (mancha).

Aos amigos(as) do laboratório (Neusa, Zeca, Ana, Eduardo, Élvio, Cláudia, Toshio, Chris, César, Akira, Oyrton, Rení, Antonio, Alexandre, Gardênia, Luíza, Cícero, Angélica, Claudemir, Liliane, Robson, Almir e Aécio).

Aos servidores do Instituto de Química.

À FAPESP pelo suporte financeiro.

E a todos que de alguma forma contribuíram na realização desta dissertação.

Erm

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS.....	i
ÍNDICE DE TABELAS.....	iii
PRINCIPAIS SIGLAS E ABREVIATURAS UTILIZADAS.....	iv
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vi
CURRICULUM VITAE.....	vii
1. INTRODUÇÃO	1
.1. SÍLICA GEL	1
1.2. FTALOCIANINAS	2
1.3. ÁCIDO OXÁLICO.....	5
1.4. OXIGÊNIO DISSOLVIDO.....	7
2. OBJETIVOS	9
3. PARTE EXPERIMENTAL	10
3.1. PREPARAÇÃO DA SÍLICA GEL COM O ÍON PIRIDÍNIO.....	10
3.1.1. <i>A tixação da Sílica Gel</i>	10
3.1.2. <i>Organofuncionalização da Sílica Gel com o Íon Piridínio (Sipy⁺Cl⁻)</i>	10
3.1.3. <i>Determinação do Grau de Funcionalização da Sipy⁺Cl⁻</i>	12
3.1.4. <i>Determinação da Área Superficial da Sipy⁺Cl⁻</i>	12
3.2. PREPARAÇÃO DAS FTALOCIANINAS DE CO (II) E FE (II) TETRASSULFONADAS ADSORVIDAS NA SUPERFÍCIE DA SÍLICA GEL COM O ÍON PIRIDÍNIO	13
3.2.1. <i>Preparação da Ftalocianina de Cobalto (II) Tetrassulfonada</i>	13
3.2.2. <i>Preparação da Ftalocianina de Ferro (II) Tetrassulfonada</i>	14
3.2.3. <i>Análise Elementar da CoTsPc⁴⁻ e FeTsPc⁴⁻</i>	14

3.2.4.	<i>Adsorção da CoTsPc⁴⁻ e FeTsPc⁴⁻ na Superfície da Sipy⁺Cl⁻</i>	15
3.2.5.	<i>Determinação da Quantidade de Co (II) e Fe (II) presentes na Superfície da (Sipy)₄CoTsPc e (Sipy)₄FeTsPc</i>	16
3.2.6.	<i>Espectros Eletrônicos das CoTsPc⁴⁻ e FeTsPc⁴⁻ Adsorvidas na Sipy⁺Cl⁻</i>	16
3.3.	ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO.....	17
3.4.	EQUIPAMENTOS.....	17
3.5.	DETERMINAÇÃO DE ÁCIDO OXÁLICO CONTIDO EM ESPINAFRE.....	19
3.5.1.	<i>Extração de Ácido Oxálico Contido em Espinafre</i>	19
3.5.2.	<i>Determinação do Ácido Oxálico Extraído do Espinafre</i>	20
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
4.1.	ANÁLISE ELEMENTAR DA COTSPC ⁴⁻ -E FETSPC ⁴⁻	22
4.2.	ESPECTROS ELETRÔNICOS DA COTSPC ⁴⁻ -E FE TSPC ⁴⁻ - ADSORVIDAS NA SIPY ⁺ CL ⁻	22
4.3.	ADSORÇÃO DA COTSPC ⁴⁻ SOBRE A SIPY ⁺ CL ⁻	25
4.4.	ESTUDO ELETROCATALÍTICO DA COTSPC ⁴⁻ - ADSORVIDA NA SUPERFÍCIE DA SIPY ⁺ CL ⁻	26
4.4.1.	<i>Eletroxidação do Ácido Oxálico pela (Sipy)₄CoTsPc</i>	26
4.5.	DETERMINAÇÃO DO ÁCIDO OXÁLICO CONTIDO EM ESPINAFRE.....	35
4.5.1.	<i>Determinação do Ácido Oxálico pela (Sipy)₄CoTsPc</i>	35
4.5.2.	<i>Determinação do Ácido Oxálico por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência</i>	38
4.5.3.	<i>Valores Obtidos pela (Sipy)₄CoTsPc na Determinação de Ácido Oxálico</i>	41
4.6.	ESTUDO ELETROCATALÍTICO DA FETSPC ⁴⁻ - ADSORVIDA NA SUPERFÍCIE DA SIPY ⁺ CL ⁻	42
4.6.1.	<i>Eletrorredução de Dioxigênio Dissolvido pela (Sipy)₄FeTsPc</i>	42
5.	CONCLUSÕES	51
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura de uma metaloftalocianina.....	4
Figura 2 - Estrutura de uma metaloftalocianina tetrassulfonada.....	4
Figura 3 – (A) Eletrodo de pasta de carbono e (B) Cella voltamétrica.....	18
Figura 4 - Espectros eletrônicos: (A) CoTsPc^{4-} em solução aquosa, (B) $(\text{Sipy})_4\text{CoTsPc}$ em suspensão de CCl_4	24
Figura 5 - Espectros eletrônicos: (A) FeTsPc^{4-} em solução aquosa, (B) $(\text{Sipy})_4\text{FeTsPc}$ em suspensão de CCl_4	24
Figura 6 - Voltamogramas cíclicos para $(\text{Sipy})_4\text{CoTsPc}$ após sucessivas adições de ácido oxálico, figura inserida ($-I_{pa}$ vs $[\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}]$).....	28
Figura 7 – Voltamogramas cíclicos para Sipy^+Cl^- obtido na presença de ácido oxálico. A ($[\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}] = 0 \text{ mol dm}^{-3}$) e B ($[\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}] = 9,80 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$).....	29
Figura 8 - Voltamogramas cíclicos para $(\text{Sipy})_4\text{CoTsPc}$ a várias velocidades de varredura: 5 a 100 mV s^{-1} , na presença de $[\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}]_{\text{fixa}} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, figura inserida ($-I_{pa}$ vs $V^{1/2}$).....	31
Figura 9 - Influência do pH da solução do eletrólito suporte na eletroxidação do ácido oxálico pela $(\text{Sipy})_4\text{CoTsPc}$ na presença de $[\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}]_{\text{fixa}} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. A (pH 1); B (pH 2); C (pH 3); D (pH 4); E (pH 5) e F (pH 6).....	32
Figura 10 - Estabilidade do electrodo de $(\text{Sipy})_4\text{CoTsPc}$, na presença de $[\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}]_{\text{fixa}} = 9,80 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, pH 3. v com $\text{KCl } 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ e σ com $\text{KCl } 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$	34

Figura 11 - Resposta cronoamperométrica para (Sipy) ₄ CoTsPc com adições sucessivas de ácido oxálico, utilizando-se solução tampão pH 3.....	36
Figura 12 - Voltamograma cíclico para uma amostra de espinafre.....	37
Figura 13 - Cromatogramas: (A) padrão de ácido oxálico, (B) amostra de espinafre. Vazão da fase móvel: 0,6 cm ³ min ⁻¹ (H ₂ SO ₄ 0,01 mol dm ⁻³); comprimento de onda do detector: 210 nm; volume de injeção da amostra: 10 µL; coluna: Aminex HPX-87 H de exclusão iônica, 300x7,8 mm.....	39
Figura 14 - Curva padrão do ácido oxálico determinada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.....	40
Figura 15 - Eletrorredução do dióxigênio: (A) (Sipy) ₄ FeTsPc, [O ₂] = 14,40 mg dm ⁻³ ; (B) Sipy ⁺ Cl ⁻ , [O ₂] = 15,00 mg dm ⁻³ e (C) grafite, [O ₂] = 14,20 mg dm ⁻³	43
Figura 16 - Influência do pH da solução do eletrólito suporte na eletrorredução do Oxigênio dissolvido pela (Sipy) ₄ FeTsPc, (A) pH 5; (B) pH 7; (C) pH 3 e (D) pH 2.....	45
Figura 17 - Voltamogramas cíclicos para (Sipy) ₄ FeTsPc na presença de várias concentrações de oxigênio dissolvido, figura inserida (I _p vs [O ₂]).....	48
Figura 18 - Variação da velocidade de varredura (-I _p vs V ^{1/2}): 10 a 80 mV s ⁻¹ , para uma concentração de oxigênio dissolvido de ≈ 12 mg dm ⁻³	49
Figura 19 - Estabilidade do electrode de (Sipy) ₄ FeTsPc, condições Experimentais: [O ₂] _{fixa} = 7,2 mg dm ⁻³ , pH 5 em KCl 0,5 mol dm ⁻³ , T = 25 °C, v = 20 mV s ⁻¹	50

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Valores encontrados para a relação C/N.....	22
Tabela 2 - Coeficientes de Distribuição (<i>D</i>) e quantidade de CoTsPc ⁴⁺ adsorvida (Nf)....	26
Tabela 3 - Valores de ácido oxálico determinados pela (Sipy) ₄ CoTsPc.....	41

PRINCIPAIS SIGLAS E ABREVIATURAS UTILIZADAS

Pc - do inglês "phthalocyanine" (ftalocianina);

TsPc - do inglês "tetrasulphophthalocyanine" (ftalocianina tetrassulfonada);

Sipy⁺Cl⁻ - sílica gel quimicamente modificada com íon piridínio;

CoTsPc⁴⁻ - do inglês "cobalt (II) tetrasulphophthalocyanine" (ftalocianina de cobalto (II) tetrassulfonada);

FeTsPc⁴⁻ - do inglês "iron (II) tetrasulphophthalocyanine" (ftalocianina de ferro (II) tetrassulfonada);

(Sipy)₄CoTsPc - ftalocianina de cobalto (II) tetrassulfonada adsorvida sobre sílica gel quimicamente modificada com íon piridínio;

(Sipy)₄FeTsPc - ftalocianina de ferro (II) tetrassulfonada adsorvida sobre sílica gel quimicamente modificada com íon piridínio;

I_p - do inglês "peak current" (corrente de pico);

I_{p_a} - do inglês "anodic peak current" (corrente de pico anódica);

I_{p_c} - do inglês "cathodic peak current" (corrente de pico catódica);

CLAE - do inglês "high-performance liquid chromatography" (cromatografia líquida de alta eficiência);

RESUMO

O presente trabalho descreve a preparação da sílica gel quimicamente modificada com o íon piridínio (Sipy^+Cl^-), bem como a síntese e imobilização da ftalocianina de Fe(II) tetrassulfonada (FeTsPc^{4-}) e ftalocianina de Co(II) tetrassulfonada (CoTsPc^{4-}) sobre a matriz Sipy^+Cl^- , via processo de troca iônica, resultando nas espécies $(\text{Sipy})_4\text{FeTsPc}$ e $(\text{Sipy})_4\text{CoTsPc}$, respectivamente.

Estudou-se a atividade eletrocatalítica da $(\text{Sipy})_4\text{FeTsPc}$ na eletrorredução de dióxigênio. Estudos utilizando um eletrodo de disco rotatório mostrou que o dióxigênio é reduzido a H_2O em pH 5, num processo onde quatro elétrons são envolvidos. O eletrodo é bastante específico e no presente caso dispensa o uso de membrana semipermeável ao dióxigênio, utilizada no eletrodo de Clark, pois o potencial catódico no presente caso é de $-0,14 \text{ V vs ECS}$.

Também estudou-se a atividade eletrocatalítica da $(\text{Sipy})_4\text{CoTsPc}$ na eletrooxidação de ácido oxálico, que ocorreu em potencial anódico de $0,85 \text{ V vs ECS}$ em pH 2-3. O trabalho também demonstra o desenvolvimento de um método na determinação de ácido oxálico contido em espinafre; a cromatografia líquida de alta eficiência foi utilizada como método padrão. O método apresentou ser muito eficiente e reprodutível na determinação de ácido oxálico contido em espinafre, demonstrando que o material é adequado no desenvolvimento de um sensor para este ácido.

ABSTRACT

The present work describes the preparation of the silica gel chemically modified with the ion pyridinium (Sipy^+Cl), as well as the synthesis and immobilization of the Fe (II) tetrasulphophthalocyanine (FeTsPc^{4-}) and Co (II) tetrasulphophthalocyanine (CoTsPc^{4-}) on the Sipy^+Cl , through ionic change process, resulting in the species $(\text{Sipy})_4\text{FeTsPc}$ and $(\text{Sipy})_4\text{CoTsPc}$, respectively.

The electrocatalytic activity of the $(\text{Sipy})_4\text{FeTsPc}$ in the reduction of dissolved oxygen was studied. The rotating disk electrode studies showed that the oxygen is reduced to H_2O in pH 5, in a process involving four electrons. The electrode is very specific and in the present case dispenses the use of a semipermeable membrane to the oxygen, used in Clark electrode, because the potential cathodic in the present case is of $-0,14\text{ V vs SCE}$.

The electrocatalytic activity of the $(\text{Sipy})_4\text{CoTsPc}$ in the oxidation of oxalic acid was also studied. The electrooxidation occurred at an anodic potential of $0,85\text{ V vs SCE}$ at pH 2-3. The work also demonstrates the development of a method in the determination of oxalic acid contained in spinach. High performance liquid chromatography was used as standard method. The developed method showed to be very efficient and reproducible in the determination of oxalic acid in spinach, demonstrating that the material is adapted in the development of a sensor for this acid.

CURRICULUM VITAE

Formação

Graduação: Bacharel em Química

Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá – PR - 1993–1996.

Publicações

1) E. S. Ribeiro & Y. Gushikem, "Iron(II) tetrasulphophthalocyanine complex adsorbed on a silica gel surface chemically modified by 3-*n*-propylpyridinium chloride", *Electrochim. Acta*, **44**, 3589 (1999).

2) E. S. Ribeiro & Y. Gushikem, "Cobalt(II) tetrasulphophthalocyanine complex adsorbed on a silica gel surface chemically modified with 3-*n*-propylpyridinium chloride: Oxalic acid oxidation study", *Electroanalysis*, 1999, aceito para publicação.

Comunicações e Resumos

1) E. S. Ribeiro & Y. Gushikem, *Eletrorredução de Oxigênio pela Ftalocianina de Ferro (II) Tetrassulfonada Imobilizada sobre Sílica Gel Quimicamente Modificada com Íon Piridínio*. "XI SIBEE – Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica", Maragogi - AL, 05 a 09 de abril de 1999, pág. 294-296.

2) C. M. M. Costa, R. T. Ferrari, E. S. Ribeiro & A. A. da S. Alfaya, *Anion Selectivity of Quaternary Ammonium Salts Immobilized on Silica Gel in Sensor*

Membranes. "SILICA 98 International Conference", Mulhouse – França, 01 a 04 de setembro de 1998, pág. 809-812.

3) E. S. Ribeiro & Y. Gushikem, *Eletroxidação do Ácido Oxálico pela Ftalocianina de Cobalto (II) Tetrassulfonada Imobilizada sobre Sílica Gel Quimicamente Modificada com Íon Piridínio*. "21ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química", Poços de Caldas - MG, 25 a 28 de maio de 1998, QI-067 – Volume 1.

4) E. S. Ribeiro & C. M. M. Costa, *Sais de Amônio Quaternários Imobilizados sobre Sílica Gel, SFQA-I e SFQA-II: Utilização como Sensores para Íons Perclorato*. "IV Evento de Iniciação Científica - EVINCI/96 da UFPR, Curitiba - PR, 04 a 06 de setembro de 1996, pág. 309.

5) C. M. M. Costa, A. A. da S. Alfaya & E. S. Ribeiro, *Estudo do Efeito de Íons Interferentes na Resposta dos Eletrodos SFQA-I e SFQA-II, Sensíveis para Íons Perclorato, pelo Método da Interferência Fixa*. "19ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química", Poços de Caldas – MG, 27 a 30 de maio de 1996, QI-141.

6) E. S. Ribeiro, C. M. M. Costa & A. A. da S. Alfaya, *Sal de Amônio Quaternário Imobilizado sobre Sílica Gel, SFQA-II: Um Novo Sensor para Íons Perclorato*. "V Encontro Anual de Iniciação Científica", Londrina - PR, 22 a 24 de maio de 1996, pág. 80.

1. INTRODUÇÃO

1.1. *Sílica Gel*

Sílica gel modificada superficialmente com diversos grupos organofuncionais, tem sido um assunto de considerável interesse nos últimos anos[1-9]. Este tipo de material apresenta algumas propriedades químicas interessantes, sendo muito estável devido a sua alta rigidez e pequeno grau de entumescimento quando imerso em solventes.

Quanto a sua estrutura, a sílica gel é um sólido amorfo, apresentando certas regiões micro-cristalinas. O silício (Si^{+4}) possui hibridização sp^3 , onde cada átomo de silício está ligado tetraedricamente a quatro átomos de oxigênio, e cada átomo de oxigênio é comum a dois tetraedros, e a ligação Si-O apresenta par de σ completo[10]. Sobre sua estrutura superficial, a sílica gel apresenta dois tipos de grupos terminais: os denominados grupos siloxanos (Si-O-Si) e os grupos silanóis (Si-OH), sendo que os grupos silanóis diferenciam-se dos siloxanos pelo seu caráter fracamente ácido[11].

O comportamento químico da sílica gel é determinado pelos grupos silanóis, que exercem importantes funções nos processos de adsorção, pois permitem a adsorção física e reação química com moléculas orgânicas e inorgânicas[12-14]. As modificações superficiais da sílica gel, envolvem uma reação química entre o suporte e o agente modificador através dos grupos silanóis e são chamadas de silanização, tal agente modificador pode ser um organossilano, como o alcóxissilano ou clorossilano[8,9,15-17].

Várias aplicações envolvendo sílica gel quimicamente modificada com íon piridínio, $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{py}^+\text{Cl}^-$ (designada daqui por diante como Sipy^+Cl^-), tem sido relatadas. Como exemplo, em catálise por transferência de fase[14], em reações de troca iônica[18], para adsorver íons metálicos de soluções aquosas e não aquosas[19-21] e também utilizada para preparar eletrodo de pasta de carbono para estudar a eletroxidação de ácido ascórbico, onde o íon Cl^- foi substituído pelo íon $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ [22].

Um dos objetivos de se obter sílica gel quimicamente modificada é manter as mesmas propriedades específicas dos compostos imobilizados à superfície da matriz, aliadas à algumas propriedades intrínsecas da matriz inorgânica, como a sua resistência mecânica, térmica e química[23-25], e às suas propriedades de adsorção, seletividade e cinética de troca rápida[26,27].

1.2. Ftalocianinas

A descoberta das ftalocianinas se deu acidentalmente em 1907 por Brawn e Tcherniac, sendo um subproduto da síntese da *o*-cianobenzamida[28]. A palavra ftalocianina (do grego ftalo = óleo de rocha, cianina = azul) foi utilizada pela primeira vez por Linstead e colaboradores em 1933 para descrever uma nova classe de compostos orgânicos. Na década de 30, Linstead e Robertson determinaram as estruturas das ftalocianinas de base livre e ftalocianinas de Ni(II), Cu(II) e Pt(II), utilizando-se apenas análises de difração de raio-X[29].

Quanto a sua estrutura, a ftalocianina (Pc) apresenta um sistema em anel de quatro unidades isoindol ligados por átomos de nitrogênio aza, como pode ser visto na figura 1. As ftalocianinas apresentam um sistema altamente conjugado, o que confere suas propriedades eletrônicas, estes são muito importantes em estudos de semicondutividade, fotocondutividade, reatividade fotoquímica, atividade fotossintética, luminescência, fluorescência e eletrocatalise[30].

As ftalocianinas metálicas são compostos geralmente estáveis, até em reações redox, e apresentam estruturas similares às porfirinas de origem natural, o qual tem funções características em muitos sistemas biológicos tais como a clorofila, hemoglobina, citocromos e várias oxidases. Devido a estes motivos, vários estudos com importância biológica têm sido realizados usando-se as metaloftalocianinas, como exemplo, na redução eletrocatalítica de dióxido de carbono[31-34].

As ftalocianinas de Co (II) e Fe (II) são conhecidas há muito tempo como catalisadores homogêneos e heterogêneos para uma grande variedade de reações químicas. O macrociclo funciona como catalisador redox no qual o estado de oxidação do complexo metálico varia durante o ciclo catalítico[35]. As ftalocianinas metálicas neutras são apreciavelmente insolúveis em solventes polares, tal solubilidade pode ser aumentada através de substituições nos anéis benzênicos, onde se utiliza substituintes que apresentam caráter polar. A substituição de grupos polares como o grupo sulfônico aumenta a solubilidade em solventes polares. A substituição de H ou sulfonação no anel da ftalocianina resulta na obtenção de ftalocianinas tetrassulfonadas (TsPc), aumentando significativamente a sua solubilidade em solventes polares como água e outros[11].

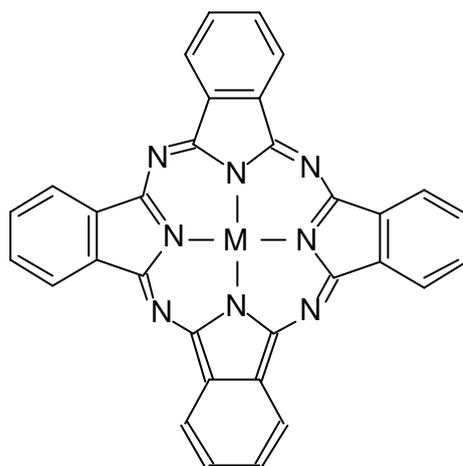


Figura 1 - Estrutura de uma metaloftalocianina

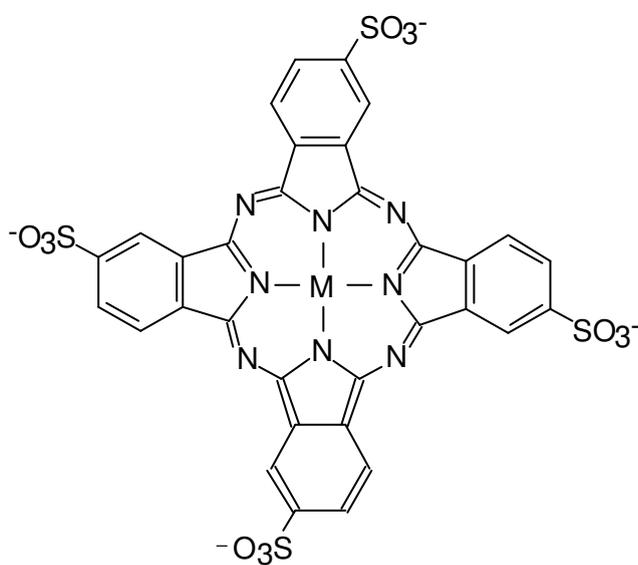


Figura 2 - Estrutura de uma metaloftalocianina tetrassulfonada

Weber e Busch em 1964 realizaram a síntese deste tipo de composto, que atualmente é muito utilizada para a obtenção das ftalocianinas tetrassulfonadas de diversos metais[36], Figura 2.

Dentre os métodos mais utilizados para caracterizar as ftalocianinas, está a espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis. As ftalocianinas possuem uma alta densidade eletrônica devido aos seus 18 elétrons π do anel macrocíclico, que são responsáveis pelas características espectroscópicas deste composto. O espectro eletrônico das ftalocianinas na região do visível apresenta bandas muito intensas, o que resulta em compostos coloridos. Alterações estruturais podem resultar em mudanças espectrais, ou seja, na posição das bandas, proporcionando mudanças nas cores destes compostos[11].

O espectro eletrônico dos complexos ftalocianinas na região do visível demonstra a existência de um equilíbrio entre espécie monomérica e dimérica[37,38]. Esta associação é demonstrada principalmente pela presença de novas bandas de absorção referente à forma dimérica conforme aumenta a concentração do complexo em solução.

1.3. Ácido Oxálico

Ácido oxálico é formado nas plantas através da oxidação incompleta de carboidratos, por fungos (*aspergillus niger*) ou bactérias (*acetobacter*) e nos animais através do metabolismo de carboidratos via ciclo do ácido tricarbóxico. A urina humana e na maioria dos mamíferos também contém uma pequena quantidade de oxalato de cálcio

(normalmente o ácido oxálico apresenta-se na forma de sais). Nos casos patológicos, um aumento do oxalato de cálcio contido na urina leva à formação de pedras no rim[39].

Assim como outros ácidos, o ácido oxálico tem um efeito cáustico local. O composto é relativamente absorvido através da pele e muito através das membranas mucosas, assim o contato com grandes quantidades pode levar rapidamente ao envenenamento. Cerca de 4-5 g de ácido oxálico pode ser fatal para os humanos porque o oxalato de cálcio precipitado pode obstruir os canais dos rins. A excreção normal de ácido oxálico pelos humanos é de 20 mg por dia[39].

O ácido oxálico e vários α -ceto ácidos (pirúvico, fenil pirúvico, α -ceto butírico, α -ceto glutárico e α -ceto isocapróico), são eletrocatalisados em eletrodos quimicamente modificados com pasta de carbono contendo ftalocianina incorporada na mistura[40], também tem sido relatado a eletrocatalise de ácido oxálico por eletrodo de ftalocianina de cobalto dispersa sobre carbono preparado por método sol-gel[41]. Todos estes α -ceto ácidos sofrem oxidação em eletrodos de carbono não modificados em potenciais mais positivos do que 1,2 V vs Ag/AgCl, mas dão picos anódicos entre 0,75 e 0,90 V vs SCE em superfícies contendo ftalocianina de Co. O interesse do comportamento do eletrodo modificado na presença do ácido oxálico está na determinação desses α -ceto ácidos em meios fisiológicos tais como urina e sangue, pois trata-se de um ensaio clínico para o diagnóstico das condições de numerosas doenças humanas.

Devido sua considerável toxidez, além do método clássico de precipitação na forma de oxalato de cálcio e posterior determinação por permanganatometria e espectrofotometria de absorção atômica que se encontra publicado na AOAC - *Association*

of *Official Analytical Chemists*[42], vários métodos são empregados para análise de ácido oxálico, como cromatografia líquida de alta eficiência[43,44] e métodos enzimáticos[45-47].

Por tais motivos, o desenvolvimento de um novo método para determinação de ácido oxálico mostra-se promissor.

1.4. Oxigênio Dissolvido

Devido ao sistema π altamente conjugado do anel macrocíclico, as metaloftalocianinas [M(Pc)] exibem uma variedade de fenômenos interessantes, relativos às suas propriedades eletrônicas e fotoeletrônicas, como já foi citado anteriormente. E dentre tais propriedades, podemos citar a atividade eletrocatalítica das Fe(Pc) e Co(Pc) na redução de oxigênio molecular, onde o mesmo tem sido extensivamente estudada nos últimos anos[48-49].

O interesse de se estudar a atividade eletrocatalítica desses materiais na redução do oxigênio molecular, estaria nas suas aplicações em modelos biológicos, celas combustíveis, bem como sensor específico para a determinação de oxigênio molecular[50-53].

Eletrodo tipo Clark é o principal sensor eletroquímico para oxigênio disponível comercialmente, o qual é constituído de uma membrana gás-permeável (PTFE), através da qual o oxigênio se difunde, sendo reduzido num cátodo de platina. Alterações na permeabilidade da membrana ou na área superficial do cátodo, podem diminuir

significativamente a resposta do sensor[50,52]. Tal problema poderia ser contornado com o emprego de um eletrodo sólido, já que as espécies em solução estaria em contato direto com a espécie eletroativa.

Por tais motivos, o desenvolvimento de um novo sensor, quimicamente modificado, para oxigênio molecular mostra-se interessante.

2. OBJETIVOS

Dentre os objetivos deste trabalho estão a preparação da sílica gel quimicamente modificada com o íon piridínio (Sipy^+Cl). Posteriormente, preparar e imobilizar na superfície da matriz a ftalocianina de cobalto (II) tetrassulfonada (CoTsPc^{4-}) e ftalocianina de ferro (II) tetrassulfonada (FeTsPc^{4-}) via processo de troca iônica, resultando nas espécies $(\text{Sipy})_4\text{CoTsPc}$ e $(\text{Sipy})_4\text{FeTsPc}$, respectivamente.

Pretende-se caracterizar os materiais através da: a) determinação da estabilidade química da Na_4CoPcTs e Na_4FeTsPc imobilizada quando submetido a vários ciclos redox, b) verificar a influência do pH das soluções nos processos redox e nas lixiviações dos materiais e c) verificar o estado de agregação da CoTsPc^{4-} e FeTsPc^{4-} na superfície da matriz.

Com o intuito de melhor conhecermos o processo redox envolvendo o material $(\text{Sipy})_4\text{CoTsPc}$, bem como o efeito da matriz, deveremos estudar a oxidação do ácido oxálico na superfície do eletrodo de sílica gel modificada. Esta reação já foi estudada com a ftalocianina de cobalto pura em pasta de carbono[40]. Posteriormente aplicar o material na determinação de ácido oxálico contido em espinafre.

Também, pretende-se estudar a atividade eletrocatalítica do material $(\text{Sipy})_4\text{FeTsPc}$ na redução de dioxigênio e estudos envolvendo eletrodo de disco rotatório será realizado para elucidar o processo envolvido.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. *Preparação da Sílica Gel com o Íon Piridínio*

3.1.1. Ativação da Sílica Gel

A modificação da superfície da sílica envolve a reação entre os grupos silanóis com o agente apropriado, neste caso o 3-cloropropiltrimetoxissilano. Para isto, é necessário que os grupos silanóis estejam acessíveis ao agente modificador, então a superfície da matriz é ativada para remoção de moléculas de água adsorvidas fisicamente ou ligadas por ligações de hidrogênio.

Com este objetivo, aproximadamente 70 g da sílica gel, com diâmetro médio de poros de 6 nm e tamanho médio das partículas entre 0,063 e 0,200 nm (área superficial de $\sim 500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), foi seca em vácuo (aproximadamente 10^{-4} mm Hg) a uma temperatura de $130 \text{ }^\circ\text{C}$, por 2 horas.

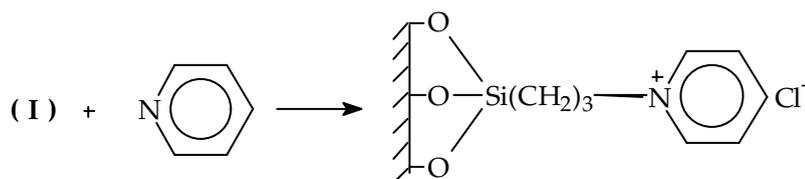
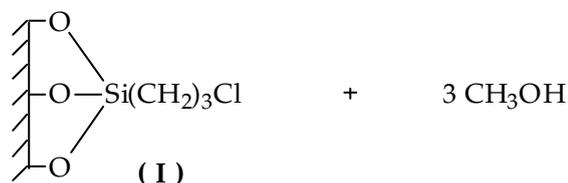
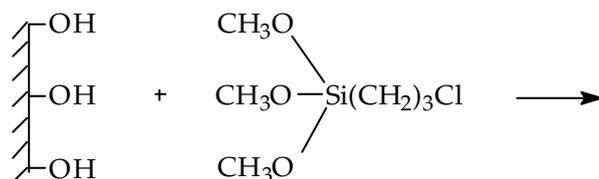
3.1.2. Organofuncionalização da Sílica Gel com o Íon Piridínio (Sipy⁺Cl⁻)

O íon piridínio foi imobilizado na superfície da sílica gel segundo um procedimento já descrito na literatura[20], mas com algumas modificações.

Inicialmente reagiram-se 25 cm³ de 3-cloropropiltrimetoxissilano com 70 g de sílica gel ativada, utilizando-se tolueno como solvente. A reação foi mantida sob refluxo através de constante agitação, em atmosfera de nitrogênio, por 4 horas. Então, a sílica funcionalizada com 3-cloropropiltrimetoxissilano foi filtrada e lavada com tolueno e etanol.

Posteriormente, adicionaram-se 200 cm³ de tolueno e, à mistura resultante, juntaram-se 50 cm³ de piridina. A suspensão foi refluxada durante 24 horas, sob constante agitação, em atmosfera de nitrogênio. O material funcionalizado foi filtrado e lavado consecutivamente com etanol, HCl 0,1 mol dm⁻³; H₂O bidestilada, etanol e finalmente com éter dietílico. O produto final foi seco a 80 °C em alto vácuo, durante 8 horas.

A preparação da sílica gel organofuncionalizada com o íon piridínio (Sipy⁺Cl⁻) esta esquematizada pelas seguintes reações:



3.1.3. Determinação do Grau de Funcionalização da Sipy⁺Cl⁻

O grau de funcionalização da Sipy⁺Cl⁻ foi determinado através da análise dos íons Cl⁻. Adicionaram-se 10 cm³ de uma solução de HNO₃ 0,1 mol dm⁻³ em 500 mg da sílica funcionalizada. A suspensão resultante foi agitada à temperatura ambiente durante 1 hora. A seguir a mistura foi filtrada em papel de filtro (Whatman 42, 150 mm ϕ) e a solução recolhida em um bécker. A determinação da quantidade de íons Cl⁻ contidos nesta solução foi realizada através de titulação potenciométrica, utilizando-se uma solução padronizada de AgNO₃ 0,01 mol dm⁻³. As determinações foram efetuadas em triplicata. O grau de funcionalização, N₀, foi calculado através da seguinte expressão[21]:

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

onde: V_t é o volume do titulante, C a concentração do titulante e w a massa da sílica funcionalizada. O valor de N₀ encontrado foi de **0,36 mmol g⁻¹**. Este valor representa a quantidade de sítios disponíveis para a troca aniônica, ligados à superfície da sílica gel.

3.1.4. Determinação da Área Superficial da Sipy⁺Cl⁻

A área superficial específica da sílica modificada foi determinada pelo método B.E.T., utilizando-se a técnica de multipontos. O equipamento usado foi Micromeritics

Flow Sorb 2300. O valor encontrado foi de $\sim 3,2 \times 10^6 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$. A densidade superficial média de grupos ligados é $\delta = 1,1 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$.

3.2. Preparação das Ftalocianinas de Co (II) e Fe (II) Tetrassulfonadas Adsorvidas na Superfície da Sílica Gel com o Íon Piridínio

3.2.1. Preparação da Ftalocianina de Cobalto (II) Tetrassulfonada

A ftalocianina de Cobalto (II) tetrassulfonada foi preparada segundo um procedimento já descrito na literatura, mas com algumas modificações[36].

Colocou-se 1,45 g de uréia; 0,34 g de sulfato de cobalto (II); 0,017 g de molibdato de amônio; 1,08 g de sal trissódico do ácido 4-sulfoftálico e 0,12 g de cloreto de amônio em um balão de 125 cm³, e aquecido entre 250-300 °C, por ~ 10 minutos.

Ao composto obtido, adicionaram-se 27,5 cm³ de HCl 1,0 mol dm⁻³ saturado com NaCl. Aqueceu-se até ebulição, a solução foi então esfriada à temperatura ambiente, filtrada e separada. O sólido resultante foi dissolvido em 17,5 cm³ de NaOH 0,1 mol dm⁻³; aquecido a 80 °C. A solução foi filtrada e separada. Adicionaram-se 6,75 g de NaCl, aqueceu-se e agitou-se a 80 °C, até evolução total de amônia, e filtrou-se. Novamente, o sólido resultante foi dissolvido em 17,5 cm³ de NaOH 0,1 mol dm⁻³; aquecido a 80 °C. A

solução foi filtrada e separada. Finalmente, adicionou-se a quente uma solução de NaCl saturada, posteriormente deixou-se esfriar à temperatura ambiente. Houve a precipitação da ftalocianina de cobalto (II) tetrassulfonada. Filtrou-se e lavou-se com pequena porção de etanol.

3.2.2. Preparação da Ftalocianina de Ferro (II) Tetrassulfonada

A ftalocianina de Ferro (II) tetrassulfonada foi preparada conforme o procedimento descrito no item 3.2.1, onde 0,24 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foi o sal do metal utilizado na reação.

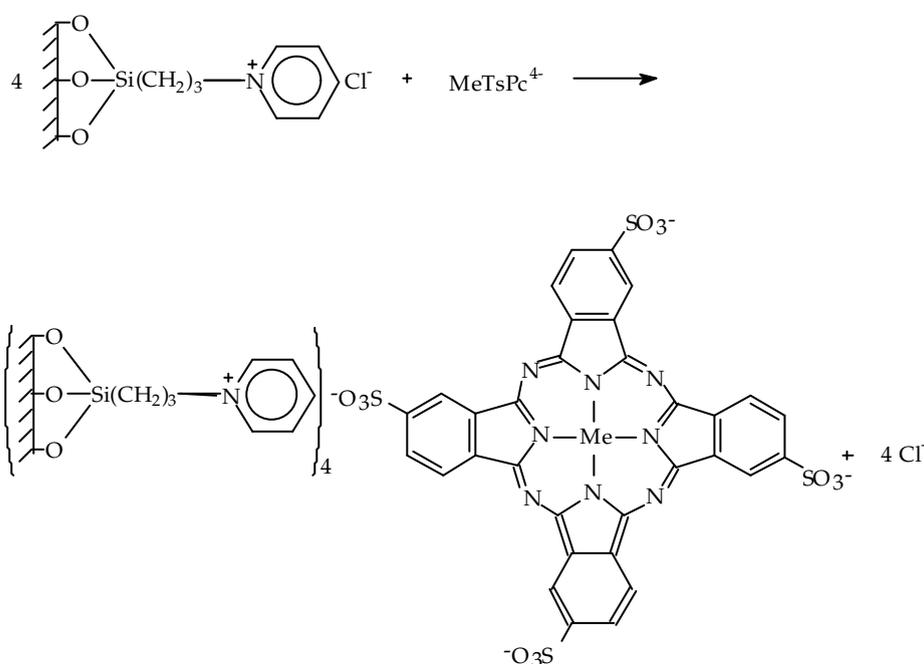
3.2.3. Análise Elementar da CoTsPc^{4-} e FeTsPc^{4-}

Fez-se a análise elementar da ftalocianina de Co(II) tetrassulfonada $[\text{CoC}_{32}\text{N}_8\text{H}_{12}\text{S}_4\text{O}_{16}\text{Na}_4]$ e da ftalocianina de Fe(II) tetrassulfonada $[\text{FeC}_{32}\text{N}_8\text{H}_{12}\text{S}_4\text{O}_{16}\text{Na}_4]$. O equipamento utilizado foi Perkin Elmer modelo 2400.

3.2.4. Adsorção da CoTsPc^{4-} e FeTsPc^{4-} na Superfície da Sipy^+Cl^-

As CoTsPc^{4-} e FeTsPc^{4-} foram adsorvidas na superfície da sílica funcionalizada com o íon piridínio, Sipy^+Cl^- , conforme o seguinte procedimento:

Dissolveu-se 5 mg de CoTsPc^{4-} ou FeTsPc^{4-} em 50 cm^3 de H_2O bidestilada. Então adicionaram-se 250 mg de Sipy^+Cl^- à cada solução e as misturas foram agitadas manualmente à temperatura ambiente. Após a troca dos íons Cl^- pelos CoTsPc^{4-} ou FeTsPc^{4-} , a superfície da sílica inicialmente branca tornou-se azul no caso da CoTsPc^{4-} , e verde-azulada para a FeTsPc^{4-} adsorvida na superfície da Sipy^+Cl^- . Os materiais foram filtrados, lavados com água bidestilada e seca a vácuo. O processo de troca dos íons cloretos pode ser descrito pela equação:



onde: Me = metal [Co (II) ou Fe (II)].

3.2.5. Determinação da Quantidade de Co (II) e Fe (II) presentes na Superfície da (Sipy)₄CoTsPc e (Sipy)₄FeTsPc

Digeriu-se 50 mg da (Sipy)₄CoTsPc ou (Sipy)₄FeTsPc em HNO₃ concentrado (20 cm³) e evaporadas até um volume bem reduzido (2 cm³). Depois foram filtradas em papel de filtro (Whatman 42, 150 mm ϕ) e diluídas com HNO₃ 0,1 mol dm⁻³. A quantidade de Co (II) e Fe (II) presentes na superfície foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica. O equipamento utilizado foi Perkin Elmer modelo 5100.

A quantidade de Co adsorvido (**17 $\mu\text{mol g}^{-1}$**) e Fe adsorvido (**25 $\mu\text{mol g}^{-1}$**), foram menores do que os íons Cl⁻ disponíveis para a troca iônica. Neste caso a densidade média de CoTsPc⁴⁻ adsorvida é **$\delta = 5,3 \times 10^{-12} \text{ mol cm}^{-2}$** e FeTsPc⁴⁻ adsorvida é **$\delta = 7,8 \times 10^{-12} \text{ mol cm}^{-2}$** .

- **Espectros Eletrônicos das CoTsPc⁴⁻ e FeTsPc⁴⁻ Adsorvidas na Sipy⁺Cl⁻**

Obtiveram-se os espectros eletrônicos das CoTsPc⁴⁻ e FeTsPc⁴⁻ em solução aquosa, para comparar com os obtidos para as CoTsPc⁴⁻ e FeTsPc⁴⁻ adsorvidas na superfície da Sipy⁺Cl⁻. Os espectros eletrônicos dos quelatos CoTsPc⁴⁻ e FeTsPc⁴⁻ adsorvidos na superfície da Sipy⁺Cl⁻, foram obtidos em suspensão da amostra em CCl₄, numa cubeta de quartzo de 1,0 mm de caminho ótico. Este artifício é possível, pois o CCl₄ tem o mesmo

índice de refração da sílica[13]. O equipamento utilizado foi UV-Vis Beckman modelo DU 640.

3.3. Eletrodo de Pasta de Carbono

Os estudos eletroquímicos dos materiais modificados, foram realizados através de um eletrodo de pasta de carbono (Figura 3A) contendo aproximadamente 30 mg de grafite, 30 mg do material [(Sipy)₄CoTsPc ou (Sipy)₄FeTsPc] e uma gota de óleo de parafina (nujol) para dar consistência de pasta. Esta pasta foi colocada na extremidade de um tubo de vidro de aproximadamente 0,5 cm de diâmetro e 0,2 cm de profundidade, e o contato elétrico foi realizado através de um disco de platina.

3.4. Equipamentos

A atividade eletrocatalítica do material (Sipy)₄CoTsPc na eletroxidação de ácido oxálico, foi estudada adicionando-se concentrações conhecidas do reagente à cela voltamétrica, contendo 25 cm³ do eletrólito suporte KCl 0,5 mol dm⁻³. Para isto, um potenciostato/galvonostato PAR 273 A (EG&G) foi utilizado para as medidas eletroquímicas. A cela voltamétrica (Figura 3B) consistia de três eletrodos: eletrodo de

trabalho (eletrodo de pasta de carbono), eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado) e um contra eletrodo (eletrodo de platina).

A atividade electrocatalítica do material $(\text{Sipy})_4\text{FeTsPc}$ na eletrorredução de dióxigênio dissolvido, foi estudada saturando-se de dióxigênio uma solução ($\sim 20 \text{ cm}^3$) do eletrólito suporte $\text{KCl } 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$. Um eletrodo de Clark acoplado a um oxímetro Digimed DM-4 foi utilizado juntamente com a cela voltamétrica descrita acima. Os voltamogramas foram registrados em computador.

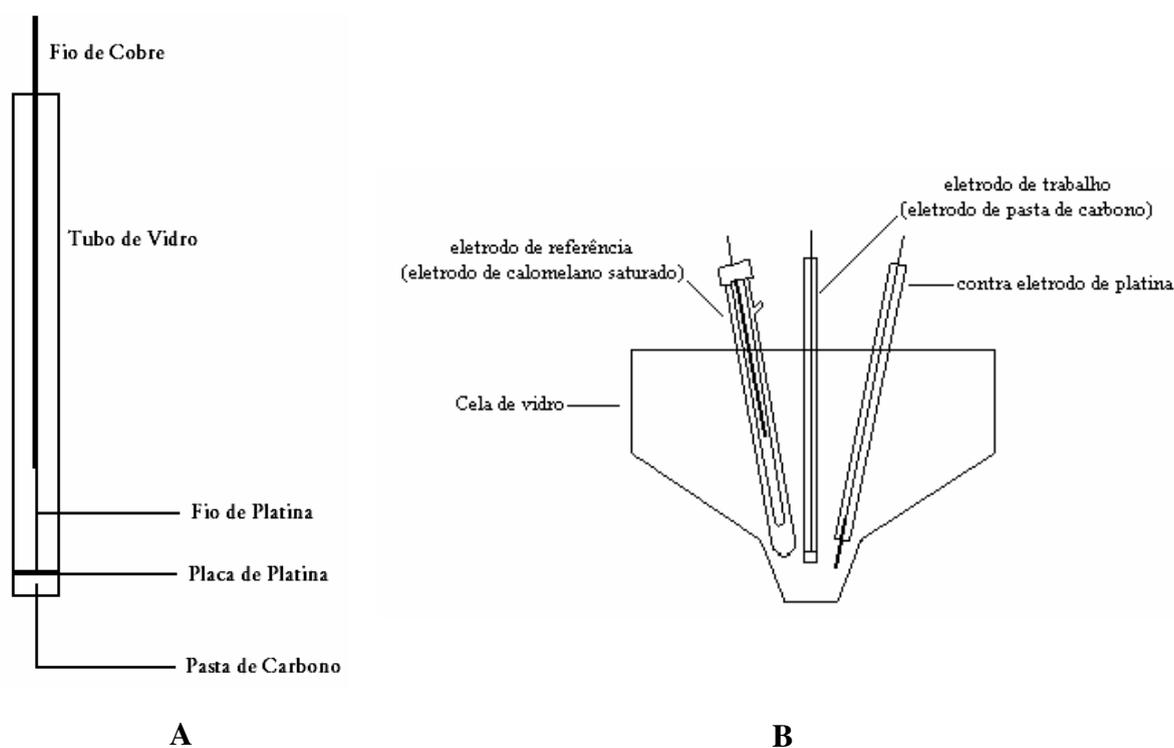


Figura 3 – (A) Eletrodo de pasta de carbono e (B) Cela voltamétrica.

3.5. Determinação de Ácido Oxálico Contido em Espinafre

3.5.1. Extração de Ácido Oxálico Contido em Espinafre

Devido à potencialidade do material (Sipy)₄CoTsPc na eletroxidação do ácido oxálico, como será mostrado, o mesmo foi aplicado para determinação de ácido oxálico contido em espinafre. Utilizaram-se para tal, amostras desidratadas de espinafre. O ácido oxálico contido nas amostras foi extraído seguindo-se procedimento da literatura[54].

As amostras de espinafre fresco foram compradas em supermercado da cidade. O mesmo foi lavado com água corrente, com água destilada, posteriormente seco ao ar por 4 h. Em seguida, as amostras foram secas em estufa a 60 °C até peso constante. Então, as amostras foram trituradas utilizando-se um pistilo e um almofariz limpos.

Colocaram-se 12,0 g da amostra triturada em um erlenmeyer de 250 cm³, adicionaram-se 10,0 g de (NH₄)₂SO₄ e 80 cm³ de HCl 3,6 mol dm⁻³. Então o erlenmeyer foi colocado em um banho (25 °C) com agitação, o mesmo foi agitado continuamente durante a noite. O extrato obtido foi centrifugado por 30 minutos a 5000 rpm. Então, o sobrenadante (ácido oxálico extraído) foi transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 100 cm³ (**solução estoque 1**) e avolumado com HCl 3,6 mol dm⁻³. Então, 50 cm³ da **solução estoque 1** foi transferida para um funil de separação de 125 cm³. Adicionou-se 50 cm³ de éter etílico, e após a separação das fases, o sobrenadante contendo o ácido oxálico extraído foi separado. Repetiu-se o processo mais três vezes e

juntou-se as frações. Posteriormente, o éter etílico foi evaporado e a solução aquosa restante foi transferida quantitativamente para um tubo de centrifuga de 50 cm³, ajustou-se a pH 7 com NH₄OH 0,75 mol dm⁻³ e CH₃COOH 0,75 mol dm⁻³. Adicionaram-se ~ 300 mg de CaCl₂ (aproximadamente o dobro da quantidade de ácido oxálico esperado) dissolvido em pequena quantidade de água. A solução foi mantida a 60 °C em banho maria por 4 h. O precipitado formado (oxalato de cálcio) foi centrifugado e dissolvido com quantidade suficiente de H₂SO₄ 1,0 mol dm⁻³. Finalmente, a solução resultante foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 25 cm³ (**solução estoque 2**) e avolumado com água bidestilada.

Lembrando-se que durante o trabalho foram feitas várias extrações, e que também utilizou-se amostras diferentes de espinafre.

3.5.2. Determinação do Ácido Oxálico Extraído do Espinafre

3.5.2.1. *Determinação do Ácido Oxálico pela (Sipy)₄CoTsPc*

A determinação do ácido oxálico contido na **solução estoque 2** foi realizada da seguinte maneira:

Adicionou-se à cela voltamétrica que continha o eletrodo de trabalho (eletrodo de pasta de carbono), eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado) e um contra eletrodo (eletrodo de platina), 5 cm³ de KCl 1,0 mol dm⁻³ e 5 cm³ da **solução estoque 2**. Ajustou-se a pH 2 a solução, pois em pH 3 (melhor pH de trabalho, que será apresentado posteriormente) ocorre a precipitação do oxalato de cálcio, impossibilitando a medida. Lembrando que as medidas realizadas em pH 2 ou 3 (com o padrão de ácido oxálico) não difere muito. Fizeram-se as medidas por voltametria cíclica.

3.5.2.2. *Determinação do Ácido Oxálico por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência*

Cromatografia líquida de alta eficiência foi utilizada como método padrão para determinar o ácido oxálico contido nas amostras de espinafre.

As medidas cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo a líquido Waters 600 E, equipado com detector UV-Vis Waters 484, operando em 210 nm e um integrador Waters 746. A coluna utilizada foi Aminex HPX-87 H de exclusão iônica, 300x7,8 mm, própria para separação de ácidos orgânicos. Utilizou-se H₂SO₄ 0,01 mol dm⁻³ como fase móvel, com uma vazão de 0,6 cm³ min⁻¹ e um volume de injeção da amostra de 10 µL (**solução estoque 2**).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise Elementar da CoTsPc^4 e FeTsPc^4

Os valores encontrados experimentalmente para a relação C/N obtidos através de análise elementar, é mostrado na tabela 1.

Tabela 1 - Valores encontrados para a relação C/N

	Valor Encontrado	Valor Esperado
Na_4CoTsPc	4,2	4,0
Na_4FeTsPc	3,8	4,0

Como pode ser visto na tabela 1, os valores encontrados experimentalmente, estão próximos com os valores esperados.

4.2. Espectros Eletrônicos da CoTsPc^4 e FeTsPc^4 Adsorvidas na SiPy^+Cl^-

Os complexos de ftalocianina podem formar moléculas associadas como dímeros e

oligômeros em soluções aquosas diluídas, mesmo com cargas elevadas dos complexos como no presente caso.

A figura 4A exibe o espectro eletrônico da CoTsPc^{4-} obtida em solução aquosa. Assim como para a $(\text{Sipy})_4\text{CoTsPc}$ (figura 4B) obtida em suspensão de tetracloreto de carbono, duas bandas de absorção são observadas, uma intensa em $\sim 670 \text{ nm}$ e um ombro em $\sim 610 \text{ nm}$, referente às formas monoméricas e diméricas, respectivamente[37,38]. As interações soluto-soluto que prevalecem em solução aquosa, podem persistir quando o complexo (CoTsPc^{4-}) é adsorvido na superfície da matriz (Sipy^+Cl), no entanto, para a espécie eletroativa adsorvida na matriz, a intensidade da banda de absorção em 610 nm foi consideravelmente reduzida, indicando uma diminuição da concentração da espécie dimérica devido à uma maior dispersão do complexo e diminuição das forças de interação intermoleculares.

Diferentemente para o espectro apresentado da $(\text{Sipy})_4\text{CoTsPc}$, o espectro eletrônico da $(\text{Sipy})_4\text{FeTsPc}$ (Figura 5B) apresenta apenas um banda de absorção em $\sim 664 \text{ nm}$, extremamente larga, indicando que a forma monomérica é predominante, e o ombro em comprimento de onda menor, é provavelmente devido à forma dimérica que se encontra em menor quantidade.

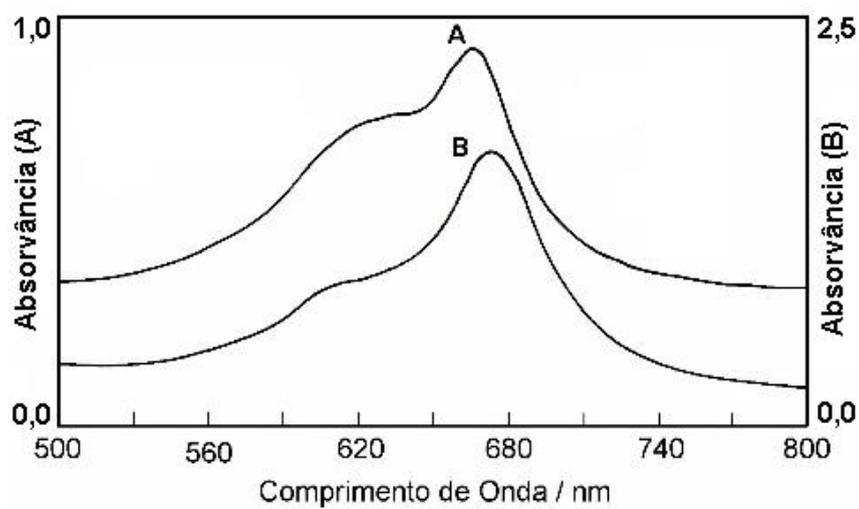


Figura 4 - Espectros eletrônicos: (A) CoTsPc^{4+} em solução aquosa,
(B) $(\text{Sipy})_4\text{CoTsPc}$ em suspensão de CCl_4 .

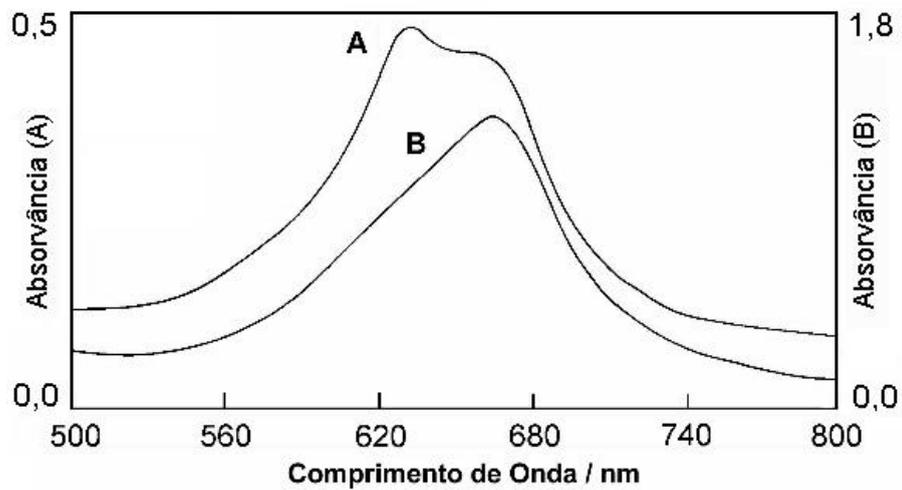
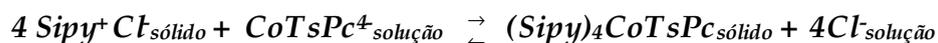


Figura 5 - Espectros eletrônicos: (A) FeTsPc^{4+} em solução aquosa,
(B) $(\text{Sipy})_4\text{FeTsPc}$ em suspensão de CCl_4 .

4.3. Adsorção da $CoTsPc^{4-}$ sobre a $Sipy^+Cl^-$

No presente caso, a matriz ($Sipy^+Cl^-$) apresenta uma resistência elétrica alta devido à sua natureza isolante. Para compensar este caráter isolante elétrico, o eletrodo de pasta de carbono feito com o material é mergulhado em uma solução de eletrólito suporte para a realização dos estudos eletroquímicos. Porém, sobre tal condição, a lixiviação da espécie eletroativa suportada sobre a matriz pode ocorrer por um processo de troca iônica. Então, para avaliar a magnitude da afinidade da $CoTsPc^{4-}$ com a matriz, determinou-se os coeficientes de distribuição (D) para a seguinte reação:



em condições semelhantes utilizadas nos estudos eletroquímicos.

Considerando-se que o coeficiente de distribuição não é uma constante, então para comparar os valores calculados, uma condição em particular foi usada nos estudos, isto é, $C_0 = 12,1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ (concentração inicial do complexo em solução) e $m = 0,1 \text{ g}$ (massa do adsorvente). O coeficiente de distribuição foi calculado para o sistema em equilíbrio, usando a equação 1[22].

$$D = Nf/C \quad eq. 1$$

onde Nf é a quantidade do complexo adsorvido na fase sólida (em mol por g da fase sólida) e C é concentração do complexo em solução (em mol dm^{-3}).

Tabela 2 - Coeficientes de Distribuição (D) e quantidade de CoTsPc^{4-} adsorvida (N_f)

Log ($D/\text{g dm}^{-3}$)	[KCl] / mol dm^{-3}	N_f / mol g^{-1}
2,2	0,0	$1,1 \times 10^{-4}$
1,6	0,5	$0,94 \times 10^{-4}$
1,6	1,0	$0,93 \times 10^{-4}$

$C_0 = 12,1 \times 10^{-6}$ mol dm^{-3} ; massa do adsorvente: 0,1 g.

Os resultados obtidos (Tabela 2) mostram que a CoTsPc^{4-} tem uma alta afinidade com a matriz (Sipy^+Cl), até mesmo em concentrações altas de eletrólito suporte. Como será visto posteriormente através de estudos a vários ciclos redox por voltametria cíclica, esta é a razão pela qual o complexo não é lixiviado da matriz.

Comportamento semelhante para a FeTsPc^{4-} adsorvido na superfície da Sipy^+Cl^- é esperado.

4.4. Estudo Eletrocatalítico da CoTsPc^{4-} Adsorvida na Superfície da Sipy^+Cl^-

4.4.1. Eletroxidação do Ácido Oxálico pela $(\text{Sipy})_4\text{CoTsPc}$

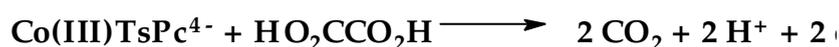
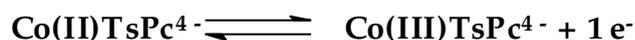
A Figura 6 exibe os voltamogramas cíclicos obtidos utilizando-se o eletrodo quimicamente modificado. Na ausência de ácido oxálico na solução de eletrólito suporte

(KCl 0,5 mol dm⁻³), nenhum pico anódico é observado (curva **A**). Para as curvas de **B** a **F**, na presença de ácido oxálico, as intensidades de pico anódico aumentam com o aumento da concentração do ácido oxálico. O ácido oxálico foi eletrocatalisado na superfície da (Sipy)₄CoTsPc na região de potencial de 0,85 V vs SCE (eletrodo de calomelano saturado).

Pode-se observar pela figura inserida (I_{pa} vs [HO₂CCO₂H]) da Figura 6, que a correlação entre a corrente de pico anódica e a concentração do substrato mostrou ser linear (coeficiente de correlação linear $r = 0,999$), para uma concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ a $20,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹.

A oxidação do ácido oxálico no eletrodo de platina se dá aproximadamente em 1,1 V vs SCE. Portanto, é visível a eletroxidação catalítica do ácido oxálico pela (Sipy)₄CoTsPc, já que ela se dá em aproximadamente 0,85 V vs SCE (Figura 6).

A oxidação do ácido oxálico ocorre conforme a seguinte reação:



Teste em branco utilizando-se eletrodo de pasta de carbono da Sipy⁺Cl⁻ sem CoTsPc⁴⁻ adsorvida em sua superfície, foi realizado em solução de eletrólito suporte sem ácido oxálico e posteriormente na presença de [HO₂CCO₂H]_{fixa} = $9,8 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³, Figura 7.

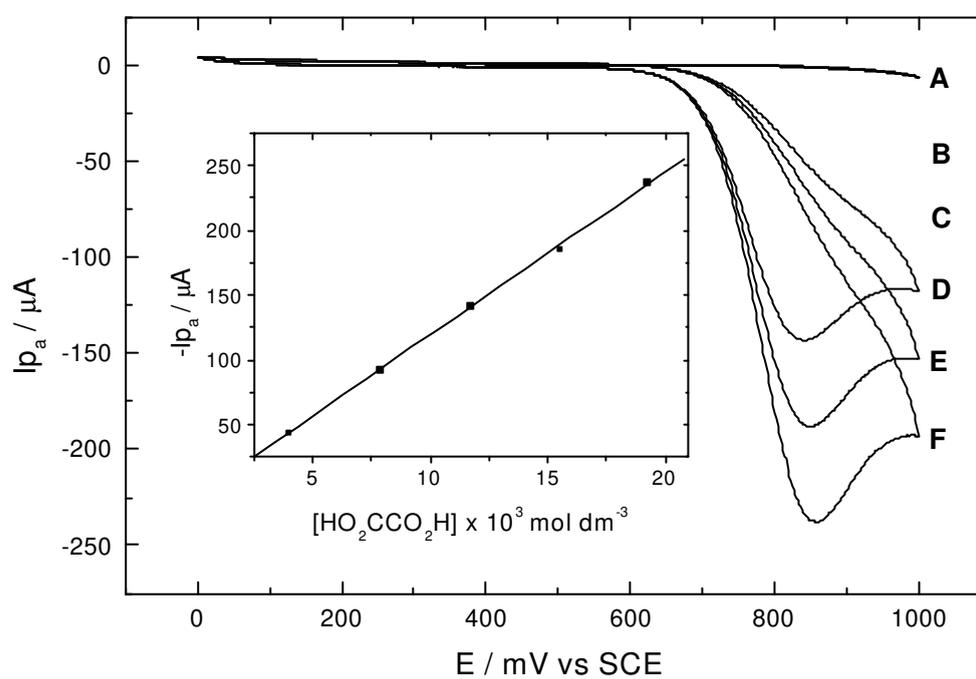


Figura 6 - Voltamogramas cíclicos para (Sipy)₄CoTsPc após sucessivas adições de ácido oxálico, figura inserida ($-I_{p_a}$ vs $[\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}]$).

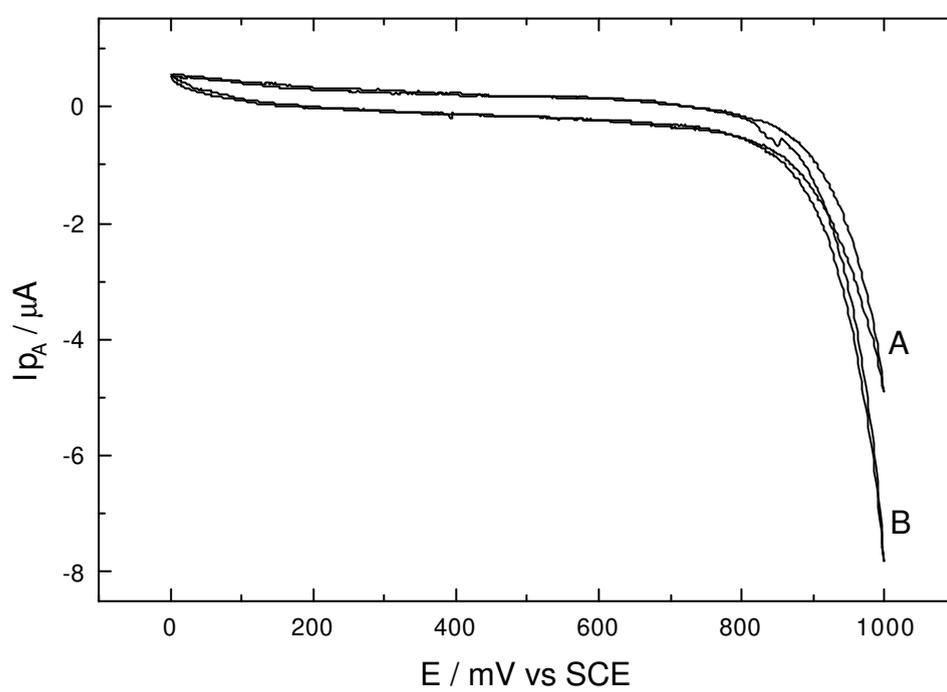


Figura 7 - Voltamogramas cíclicos para Sipy^+Cl^- obtido na presença de ácido oxálico.

A ($[\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}] = 0 \text{ mol dm}^{-3}$) e B ($[\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}] = 9,80 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$).

Nenhum pico anódico devido à oxidação do ácido oxálico pela Sipy^+Cl^- sem CoTsPc^4 adsorvida em sua superfície é observado na curva **B** da Figura 7, mostrando que a oxidação do ácido oxálico ocorre quimicamente pela transferência do elétron diretamente para o metal, onde o Co^{II} é oxidado eletroquimicamente a Co^{III} .

Através da variação da velocidade de varredura, pode-se observar que a corrente aumenta proporcionalmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, mostrando um comportamento difusional do ácido oxálico, como é observado na figura inserida (Variação da I_{pa} com $V^{1/2}$) da Figura 8. Escolheu-se para trabalhar uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} .

Fez-se um estudo do efeito do pH da solução de eletrólito suporte na corrente de pico anódica, onde para a $(\text{Sipy})_4\text{CoTsPc}$ foi investigado variando-se o pH através de soluções de ácido clorídrico e hidróxido de sódio, na presença de $[\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}]_{\text{fixa}} = 2,50 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^3$. Os voltamogramas obtidos a vários pH são apresentados na Figura 9.

O ácido oxálico em solução aquosa apresenta as seguintes constantes de dissociação, $\text{pK}_{\text{a}1} = 1,23$ e $\text{pK}_{\text{a}2} = 4,19$ [55]. Portanto, seu potencial de oxidação é dependente do pH da solução sobre o qual a medida é realizada.

Uma definição clara dos picos anódicos é observada quando as medidas são realizadas em pH 2 e 3. Sob tais condições, a predominância da espécie HC_2O_4^- é esperada. Em pH 4 (Figura 9D) a intensidade da densidade de corrente diminuiu ligeiramente e em pH 1 (Figura 9A) não há nenhuma definição do pico anódico. Então, todas as medidas foram feitas na região de pH entre 2 e 3.

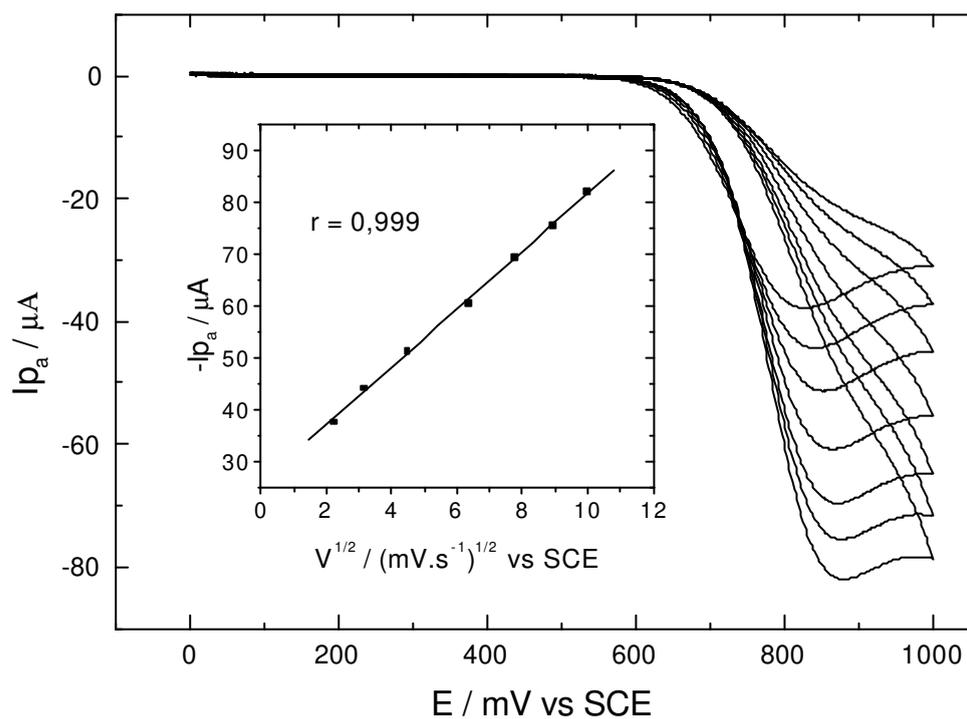


Figura 8 - Voltamogramas cíclicos para (Sipy)₄CoTsPc à várias velocidades de varredura: 5 a 100 mV s^{-1} , na presença de $[\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}]_{\text{fixa}} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, figura inserida ($-I_{p_a}$ vs $V^{1/2}$).

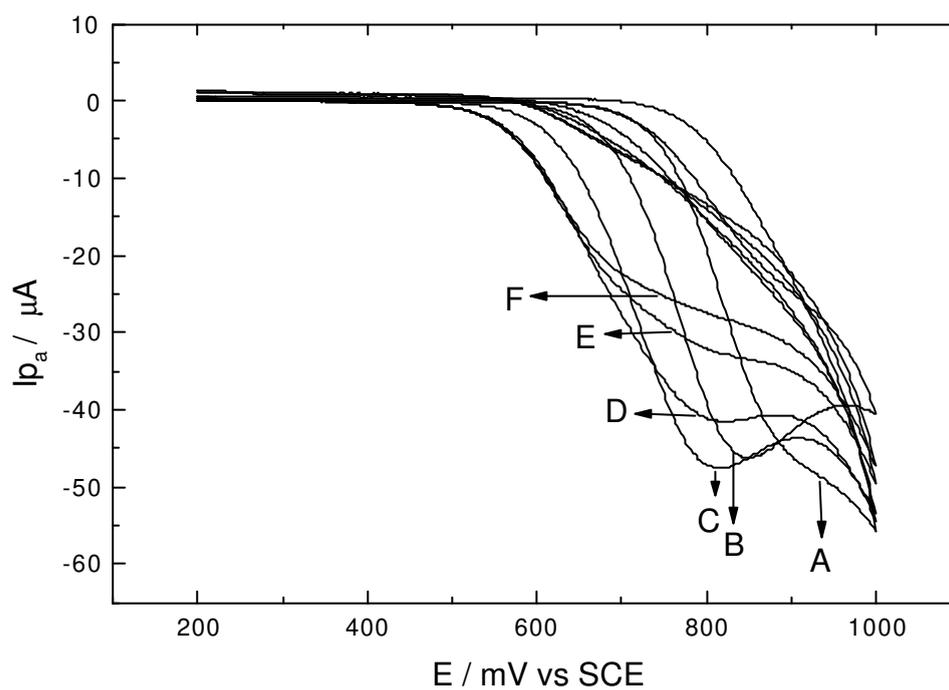


Figura 9 - Influência do pH da solução do eletrólito suporte na eletrooxidação do ácido oxálico pela $(Sipy)_4CoTsPc$ na presença de $[HO_2CCO_2H]_{fixa} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

A (pH 1); B (pH 2); C (pH 3); D (pH 4); E (pH 5) e F (pH 6)

Deve-se lembrar que devido ao comportamento fracamente ácido dos grupos silanóis, o pH da solução não deve ser alto (acima de 8,0), pois a superfície da sílica pode ser atacada por soluções alcalinas.

Considerando-se que as espécies eletroativas podem ser lixiviadas da superfície do eletrodo após vários ciclos de oxidação-redução, verificou-se a estabilidade do eletrodo na presença de $[\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}]_{\text{fixa}} = 9,8 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em duas diferentes concentrações do eletrólito suporte (KCl $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ e KCl $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$). O potencial foi ciclado entre 0 e 1,0 V com uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . Observou-se (Figura 10) que mesmo após 200 ciclos, o valor da corrente de pico anódica manteve-se praticamente constante, $\sim -128,0$ e $-104,0 \text{ } \mu\text{A}$ em soluções de KCl $1,0$ e $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, respectivamente. Esta é uma forte indicação de que a espécie eletroativa não é lixiviada da superfície da matriz e confirma a alta afinidade da CoTsPc^{4-} pela Sipy^+Cl^- como foi deduzido pelos valores de coeficiente de distribuição calculados. O aumento na I_{pa} utilizando-se solução de eletrólito suporte KCl $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$, deve-se provavelmente a uma diminuição da resistência elétrica do material e maior transporte de carga. Escolheu-se trabalhar com solução de eletrólito suporte de KCl $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$.

Também realizaram-se estudos de cronoamperometria da CoTsPc^{4-} na superfície da Sipy^+Cl^- na presença de ácido oxálico. Os cronometodos são métodos eletroanalíticos nos quais a dependência de um sinal elétrico é medida em função do tempo. Os parâmetros elétricos medidos podem ser: corrente (cronoamperometria), no qual o processo é iniciado por um pulso de potencial; ou pode ser potencial (cronopotenciometria), no qual o processo é iniciado por um pulso de corrente.

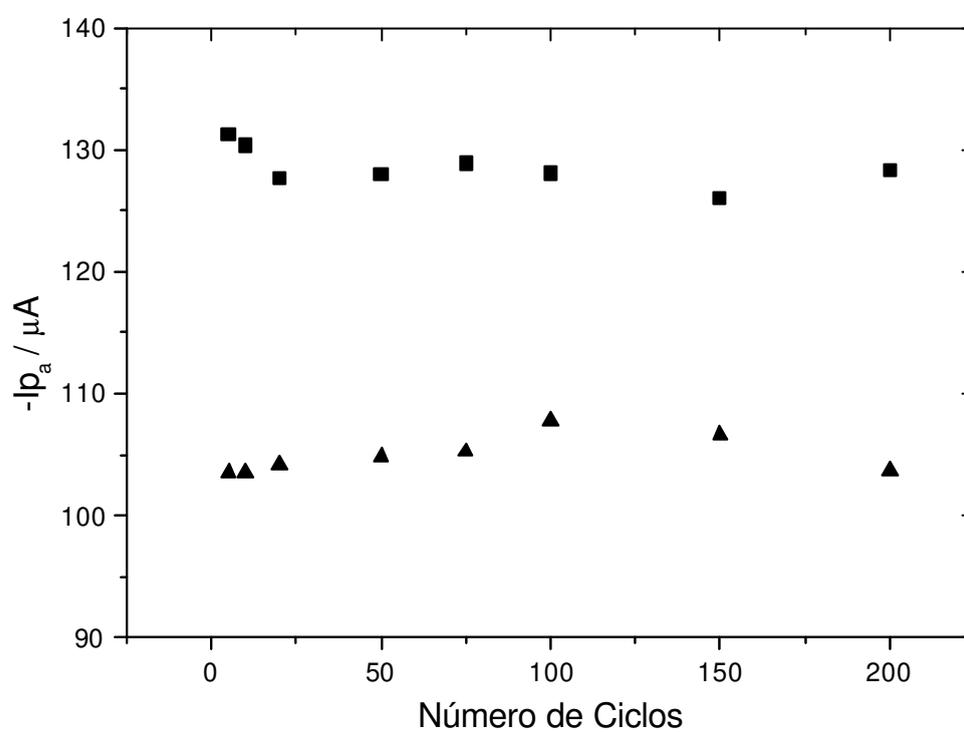


Figura 10 - Estabilidade do eletrodo de (Sipy)₄CoTsPc, na presença de $[\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}]_{\text{fixa}} = 9,80 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, pH 3. v com KCl $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ e σ com KCl $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$.

A cronoamperometria, a potencial constante, é a classe de medidas eletroanalíticas nas quais a medida da corrente que flui através do eletrodo indicador é monitorada continuamente, em função do tempo, a um potencial fixo, onde ocorre a reação redox do substrato de interesse[46]. O potencial anódico escolhido para o estudo de cronoamperometria foi de 0,86 V vs SCE, que corresponde ao potencial de pico registrado no voltamograma cíclico. A resposta da corrente foi registrada por uma série de adições do ácido oxálico sobre a corrente inicialmente estabilizada na presença de uma solução tampão pH 3 (onde a própria solução tampão atuou como eletrólito suporte), como pode ser visto na Figura 11. Pode-se observar pela figura inserida ($-I_{pa}$ vs $[HO_2CCO_2H]$) da Figura 11, que a correlação entre a corrente de oxidação e a concentração do substrato mostrou ser linear (coeficiente de correlação linear $r = 0,999$).

A correlação entre a corrente de oxidação e a concentração do substrato, mostrou-se ser linear, seja voltamétrica ou amperométrica, como pode ser visto nas Figuras 6 e 11.

4.5. Determinação do Ácido Oxálico Contido em Espinafre

4.5.1. Determinação do Ácido Oxálico pela $(Sipy)_4CoTsPc$

A técnica utilizada para a determinação de ácido oxálico contido nas amostras de espinafre pela $(Sipy)_4CoTsPc$ foi voltametria cíclica, onde, a intensidade de corrente do pico anódico da **solução estoque 2** (ácido oxálico extraído), foi medido em pH 2.

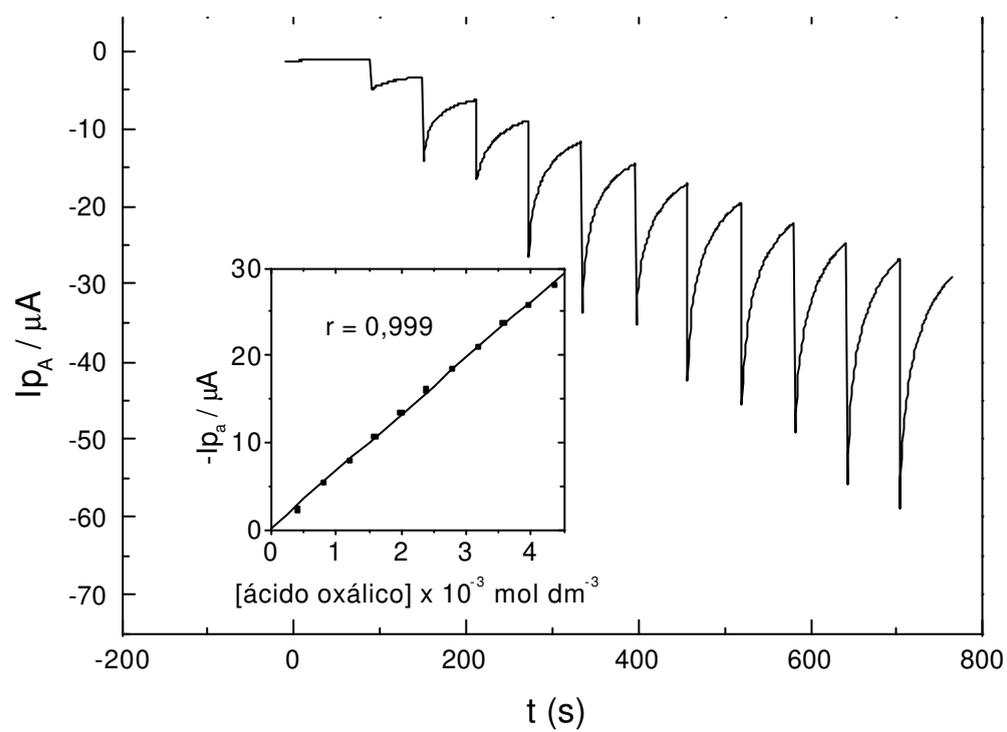


Figura 11 - Resposta cronoamperométrica para (Sipy)₄CoTsPc com adições sucessivas de ácido oxálico, utilizando-se solução tampão pH 3

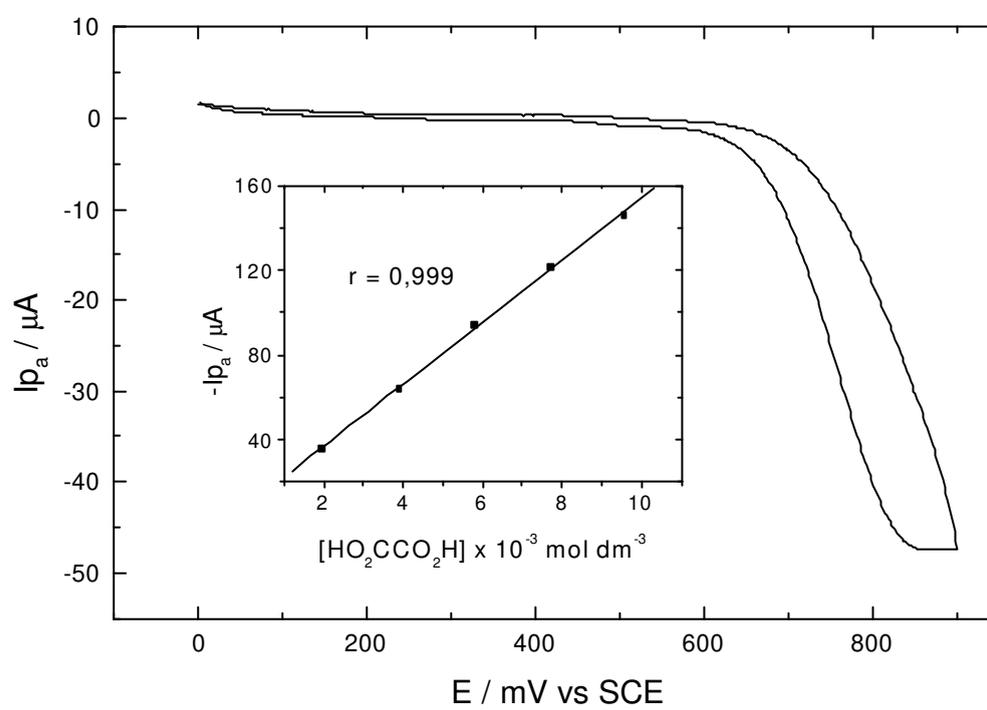


Figura 12 - Voltamograma cíclico de uma amostra de espinafre.

O voltamograma cíclico de uma amostra de espinafre, é apresentado na Figura 12.

Sobre as mesmas condições de medida, a intensidade de corrente do pico anódico do padrão de ácido oxálico foi também medido. As quantidades de ácido oxálico das amostras de espinafre foram determinadas através de uma curva analítica, onde a mesma era construída no dia da obtenção da medida da amostra, como pode ser visto na figura inserida ($-I_{pa}$ vs $[HO_2CCO_2H]$) da Figura 12.

4.5.2. Determinação do Ácido Oxálico por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

A cromatografia líquida de alta eficiência também foi utilizado para determinar a quantidade de ácido oxálico contido nas amostras de espinafre (**solução estoque 2**).

A Figura 13, mostra os cromatogramas obtidos para o padrão de ácido oxálico e para uma amostra de espinafre, onde, a amostra apresenta mesmo tempo de retenção do padrão.

A quantidade de ácido oxálico contido nas amostras de espinafre foram determinadas a partir de uma curva analítica, como mostra a Figura 14.

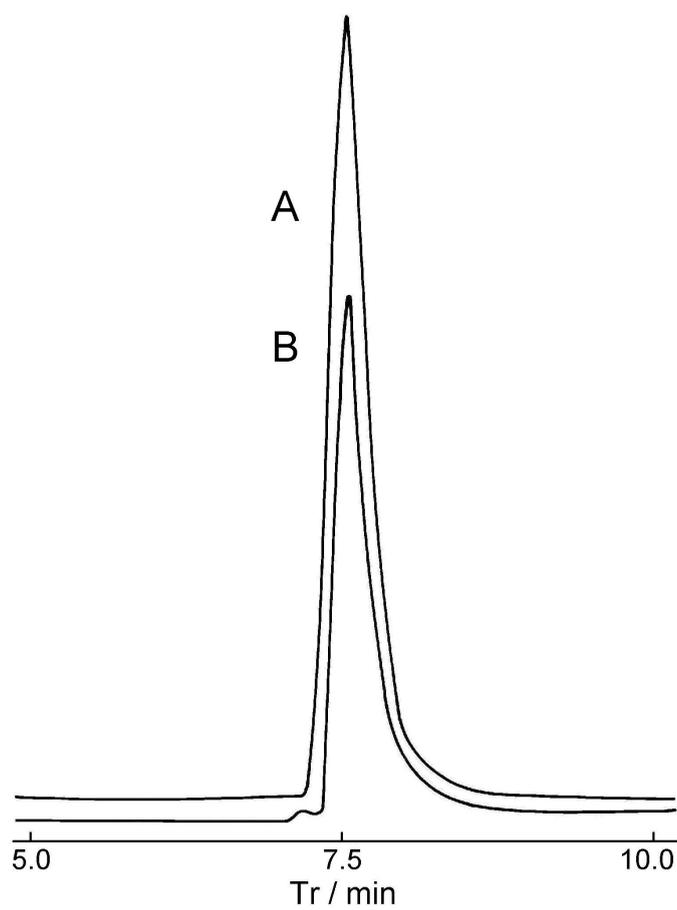


Figura 13 - Cromatogramas: (A) padrão de ácido oxálico, (B) amostra de espinafre.

Vazão da fase móvel: $0,6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (H_2SO_4 $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$); comprimento de

onda do detector: 210 nm; volume de injeção da amostra: $10 \mu\text{L}$;

coluna: Aminex HPX-87 H de exclusão iônica, $300 \times 7,8 \text{ mm}$.

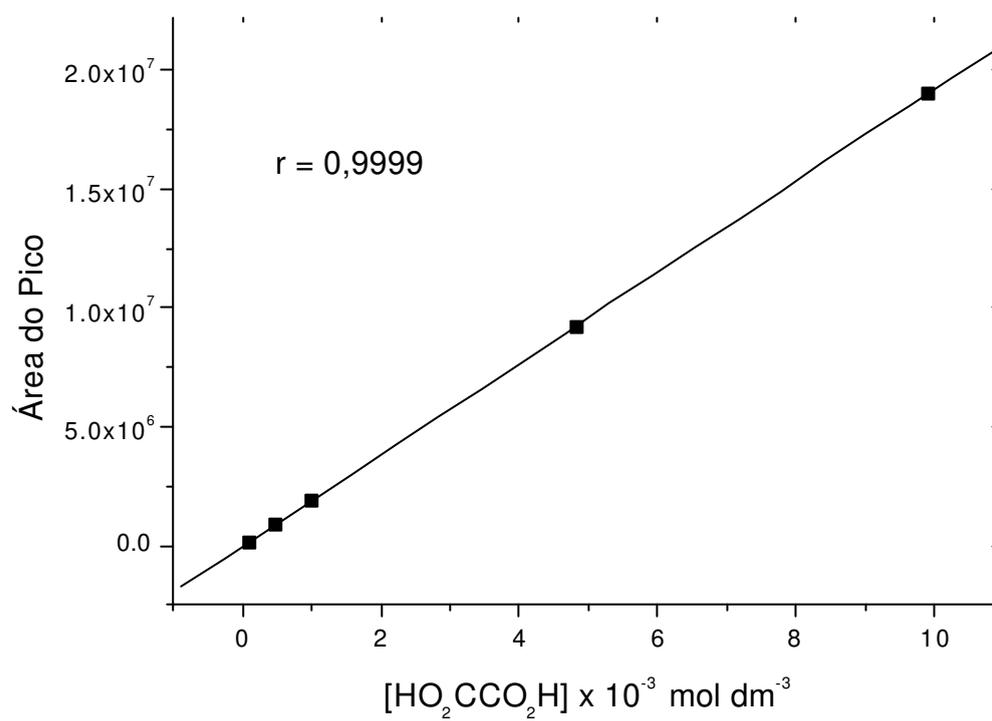


Figura 14 - Curva analítica do ácido oxálico determinada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

4.5.3. Valores Obtidos pela (Sipy)₄CoTsPc na Determinação de Ácido

Oxálico

É apresentado na Tabela 3, os valores encontrados de ácido oxálico contido nas amostras de espinafre, determinados pela (Sipy)₄CoTsPc, onde também se compara com os valores encontrados por cromatografia líquida de alta eficiência.

Tabela 3 - Valores de ácido oxálico determinados pela (Sipy)₄CoTsPc.

Amostra	CLAE	(Sipy) ₄ CoTsPc
	g / 100 g do material seco	g / 100 g do material seco
Amostra 1 ^A	2,35	2,26
Amostra 1 ^B	2,20	2,18
Amostra 2 ^A	0,94	0,95
Amostra 2 ^B	1,02	1,00

Obs: Utilizou-se diferentes amostras (1 e 2) e realizou-se duas extrações para cada amostra (A e B).

Os resultados obtidos na determinação de ácido oxálico contido nas amostras de espinafre pela (Sipy)₄CoTsPc por voltametria cíclica, estão de acordo com os obtidos usando a técnica padrão de cromatografia líquida de alta eficiência, mostrando que o método é eficiente e reprodutível. As quantidades de ácido oxálico encontradas nas amostras de espinafre estão de acordo com os valores relatados pela literatura, isto é, entre 0,46 e 3,2 g por 100 g de material seco[39].

4.6. Estudo Eletrocatalítico da $FeTsPc^{4-}$ Adsorvida na Superfície da $Sipy^+Cl^-$

4.6.1. Eletrorredução de Dioxigênio Dissolvido pela $(Sipy)_4FeTsPc$

A Figura 15 mostra os voltamogramas obtidos utilizando-se o eletrodo de $(Sipy)_4FeTsPc$ (A), $Sipy^+Cl^-$ (B) e grafite (C), em presença de dioxigênio dissolvido.

Teste em branco realizado com o eletrodo de $Sipy^+Cl^-$ e grafite, mostra que o dioxigênio molecular é eletrocatalisado a potencial mais negativo, ~ -500 mV vs SCE para ambos. Diferentemente, o oxigênio molecular foi eletrocatalisado na superfície do eletrodo de $(Sipy)_4FeTsPc$ na região de potencial menos negativo, por volta de -140 mV vs SCE. A redução de dioxigênio em (B) e (C) ocorre na superfície do grafite, enquanto que em (A), há uma clara indicação de que a $(Sipy)_4FeTsPc$ eletrocatalisa a redução de dioxigênio.

Estudo do efeito do pH da solução de eletrólito suporte na corrente de pico catódica, para a eletrorredução de dioxigênio pela $(Sipy)_4FeTsPc$ foi investigado variando-se o pH da solução de eletrólito suporte, para uma concentração de dioxigênio dissolvido fixado em $\sim [O_2] = 15 \text{ mg dm}^{-3}$. Os voltamogramas obtidos a vários pH é apresentado na Figura 16.

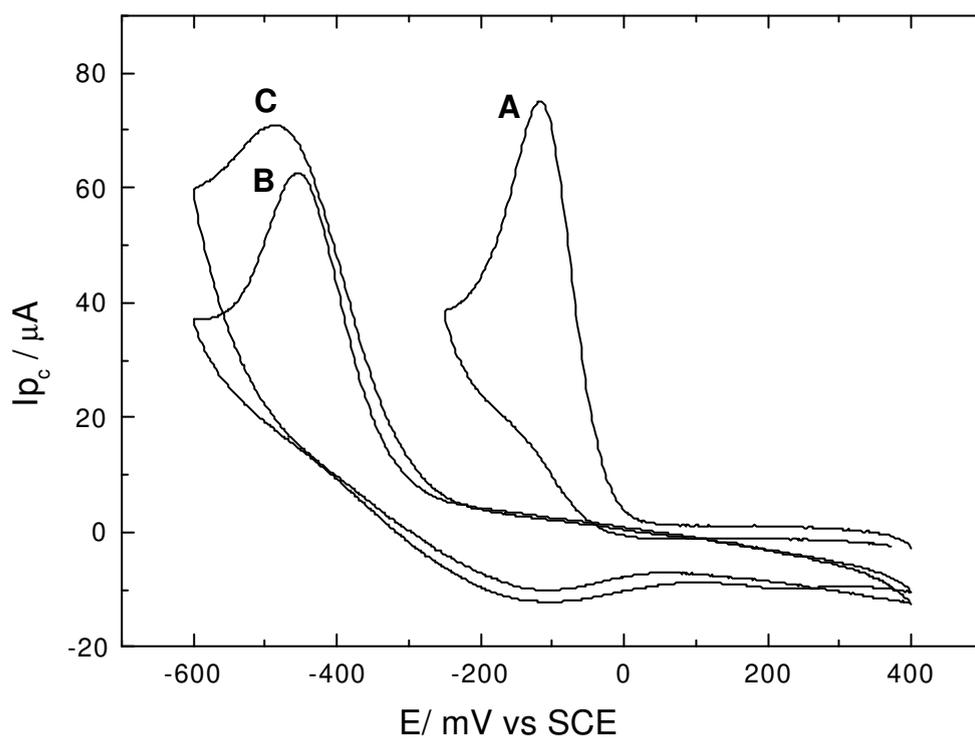


Figura 15 - Eletrorredução do dióxigênio: (A) $(\text{Sipy})_4\text{FeTsPc}$, $[\text{O}_2] = 14,40 \text{ mg dm}^{-3}$;

(B) Sipy^+Cl^- , $[\text{O}_2] = 15,00 \text{ mg dm}^{-3}$ e (C) grafite, $[\text{O}_2] = 14,20 \text{ mg dm}^{-3}$.

Quando o potencial é varrido até - 600 mV, um ombro em $\sim - 300$ mV também pode ser observado, este ombro é associado à eletrorredução do dioxigênio para peróxido de hidrogênio em pH mais baixo. Tem sido relatado que a eletrorredução do dioxigênio pela ftalocianina de Fe (II) em soluções ácida e alcalina produz uma mistura de H_2O e H_2O_2 [56], e que a formação de H_2O_2 é favorecida em pH menor. No presente caso, quando o pH da solução é diminuído de 7 para 3, ocorre uma ligeira diminuição na I_{pc} (- 140 mV), e esta diminuição é ainda mais drástica em pH 2 do que em relação ao ombro em ~ 300 mV. Porém, nenhuma mudança com relação ao E_{pc} com a variação do pH do meio é observado. O estudo de pH da solução de eletrólito suporte não foi estendido a pH menor que 2 devido a um efeito da matriz, pois em pH menor que 2, pode ocorrer a protonação dos grupos silanóis regenerando as espécies $\equiv\text{SiOH}_2^+$, cujo ponto isoelétrico está entre pH 1,2 e 2,5[57], ou poderia ocorrer a lixiviação da espécie imobilizada na matriz.

A figura 17 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para $(\text{Sipy})_4\text{FeTsPc}$ na presença de várias concentrações de dioxigênio dissolvido, correspondente a uma faixa de 0,65 a 14,40 mg dm^{-3} . Inicialmente a solução de eletrólito suporte, era saturada com oxigênio, e a concentração era variada com o borbulhamento controlado de argônio. A variação de oxigênio dissolvido era simultaneamente acompanhado com o auxílio de um oxímetro.

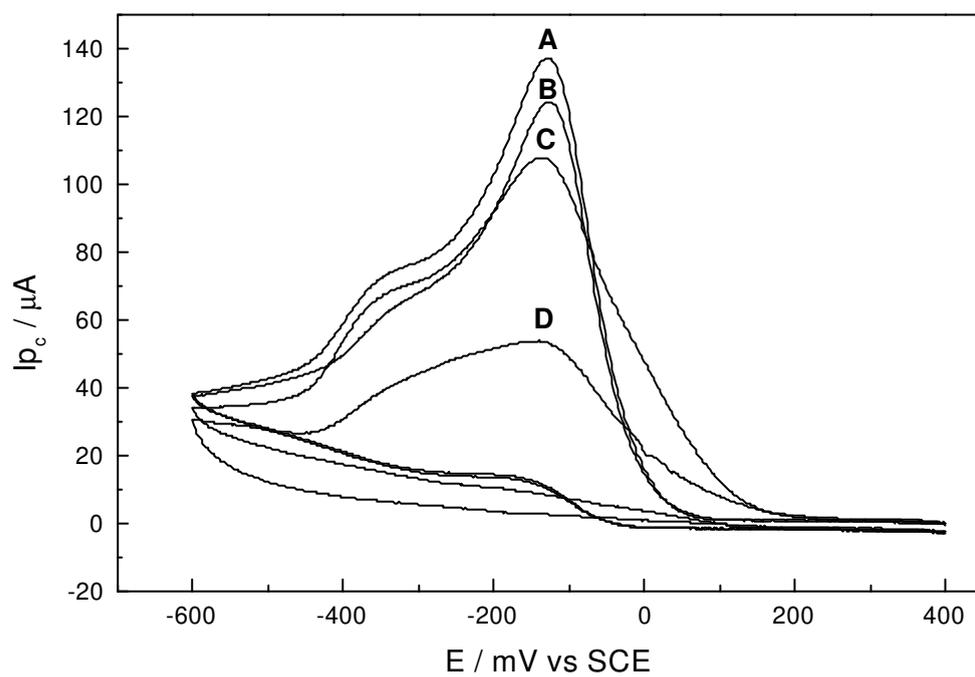


Figura 16 - Influência do pH da solução do eletrólito suporte na eletrorredução do Oxigênio dissolvido pela $(Sipy)_4FeTsPc$,
(A) pH 5; (B) pH 7; (C) pH 3 e (D) pH 2

Pode-se observar pela figura inserida (I_{pc} vs $[O_2]$) da Figura 17, que a correlação entre a corrente de redução e a concentração do oxigênio dissolvido mostrou ser linear (coeficiente de correlação linear $r = 0,999$). É importante ressaltar que as medidas foram reproduzíveis em experimentos replicados.

Assim como para a $(Sipy)_4CoTsPc$, estudo da variação da velocidade de varredura de potencial na redução de oxigênio dissolvido pelo material $(Sipy)_4FeTsPc$, Figura 18 (Variação da I_{pa} com $V^{1/2}$), mostrou que a corrente aumenta proporcionalmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, mostrando um comportamento difusional do oxigênio dissolvido. Escolheu-se trabalhar com uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} .

Também realizaram-se medidas a vários ciclos redox para avaliar a estabilidade do eletrodo $(Sipy^+Cl^-)_4FeTsPc$ na eletrorredução de dióxigênio dissolvido. As medidas foram realizadas em pH 5, com uma temperatura constante de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ para uma concentração de $\sim 7,2 \text{ mg dm}^{-3}$ em $KCl \text{ } 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$. A espécie eletroativa é muito estável e a lixiviação da espécie da superfície da matriz não é observada, como pode ser visto pela Figura 19. As mudanças na intensidade do pico catódico após 250 ciclos é desprezível.

Para um melhor entendimento do mecanismo de redução do dióxigênio na interface eletrodo-solução, estudos de voltametria cíclica utilizando-se eletrodo de disco rotatório com o material $(Sipy)_4FeTsPc$ foram realizados, pois a literatura mostra que esta reação pode ocorrer por diferentes mecanismos, levando-se a formação de peróxido de hidrogênio, caso o processo ocorra via dois elétrons e a formação de água, se o mesmo ocorrer via quatro elétrons. O mecanismo envolvendo um elétron é termodinamicamente desfavorável[58].

Obteve-se o gráfico de Levich, correntes limitantes de difusão-convecção i_l vs $\omega^{1/2}$, onde ω é a velocidade de rotação do eletrodo, para uma concentração de oxigênio dissolvido $\sim 12,2 \text{ mg dm}^{-3}$ em solução de eletrólito pH 5. As correntes limitantes difusão-convecção usando-se disco rotatório foram calculados pela equação de Levich[59] (eq 2).

$$i_l = 0.62nFA D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} [O_2] \quad \text{eq 2}$$

onde todos os símbolos têm os seus significados descritos. O coeficiente difusional D foi calculado usando-se a equação de Cottrell[59] (eq 3).

$$i(t) = nFA D^{1/2} [O_2] \pi^{-1/2} t^{-1/2} \quad \text{eq 3}$$

onde $D = 1,24 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, para uma área do eletrodo de $A = 0,28 \text{ cm}^2$ e uma concentração de oxigênio de $[O_2] = 2,83 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, onde, os dados de $i(t)$ foram medidos através de experimentos de cronoamperometria.

O gráfico de Koutecky-Levich para as curvas calculadas exibiu os seguintes coeficientes angulares, α : para $n = 2$, $\alpha = 0.0195$; $n = 4$, $\alpha = 0.00974$; e para a curva experimental, $\alpha = 0.0106$. Mostrando que o dióxigênio é reduzido a H_2O num processo que envolve quatro elétrons na superfície do eletrodo.

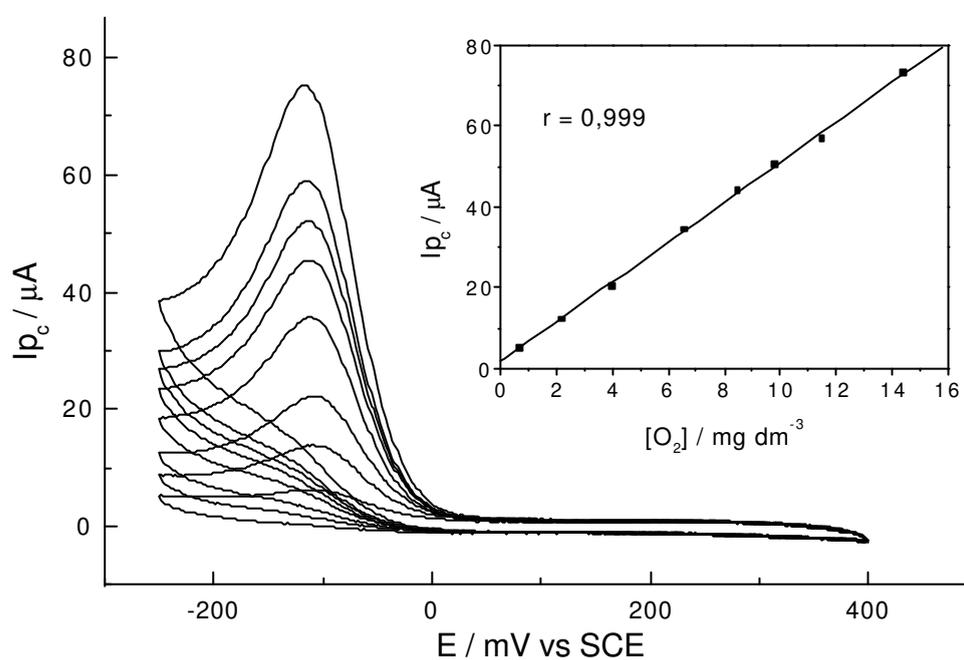


Figura 17 - Voltamogramas cíclicos para (Sipy)₄FeTsPc na presença de várias concentrações de oxigênio dissolvido, figura inserida (I_{p_c} vs $[O_2]$).

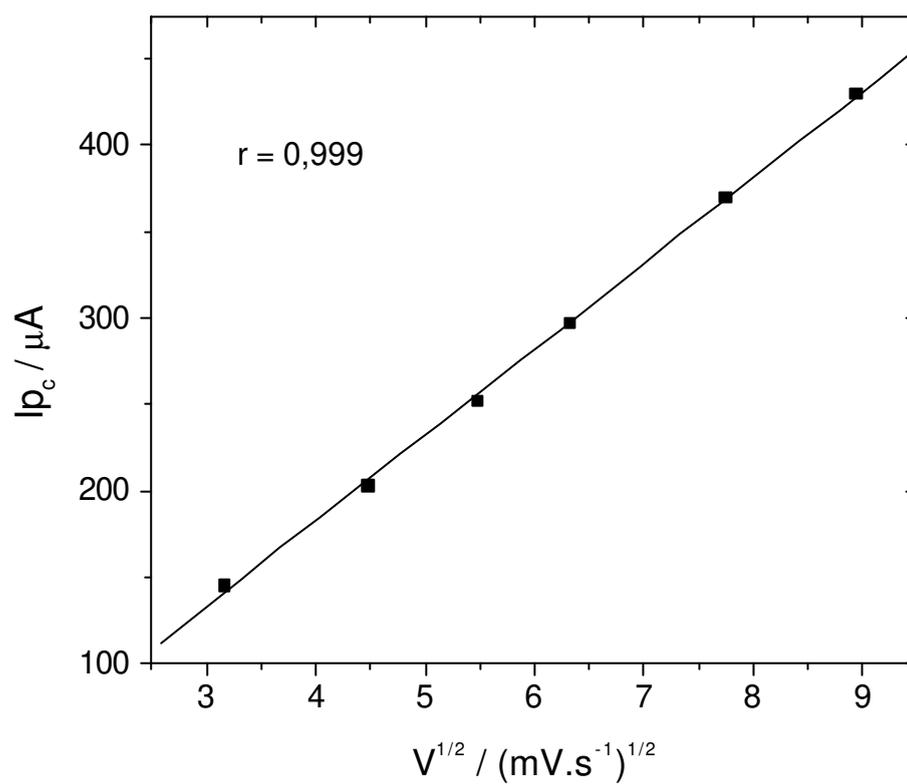


Figura 18 - Variação da velocidade de varredura ($-I_{p_a}$ vs $V^{1/2}$): 10 a 80 $mV s^{-1}$, para uma concentração de oxigênio dissolvido de $\sim 12 mg dm^{-3}$.

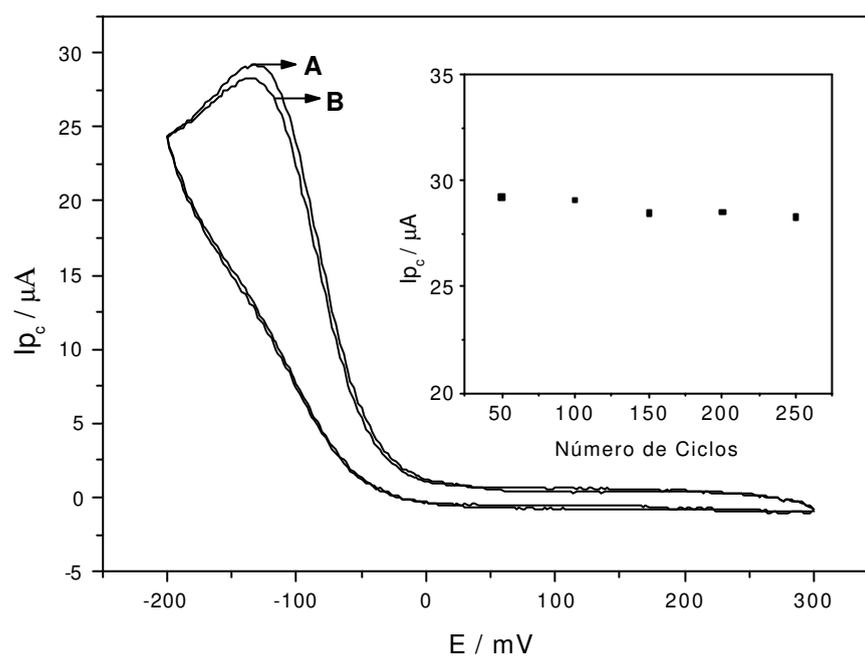


Figura 19 - Estabilidade do eletrodo de $(\text{Sipy})_4\text{FeTsPc}$, condições

Experimentais: $[\text{O}_2]_{\text{fixa}} = 7,2 \text{ mg dm}^{-3}$, pH 5 em $\text{KCl } 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$,

$T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. (A) 50 e (B) 200 ciclos.

5. CONCLUSÕES

A sílica gel quimicamente modificada com o íon piridínio foi capaz de adsorver a CoTsPc^{4-} e FeTsPc^{4-} em sua superfície, através de interações de natureza eletrostática. Mostrou-se ser muito estável para a CoTsPc^{4-} e FeTsPc^{4-} adsorvidas, sem o lixiviamento das espécies eletroativas como foi comprovado pelos estudos de estabilidade através de análise voltamétrica e determinação dos coeficientes de distribuição. A alta estabilidade química das espécies eletroativas adsorvidas e o grau de aderência com a superfície da matriz são características importantes dos materiais $(\text{Sipy})_4\text{CoTsPc}$ e $(\text{Sipy})_4\text{FeTsPc}$, por tais motivos, os eletrodos feitos com os materiais apresentam uma excelente estabilidade química e mecânica. E também, já que a interação da CoTsPc^{4-} e FeTsPc^{4-} com a Sipy^+Cl^- é de natureza eletrostática, as propriedades redox dos complexos não são afetadas.

Os materiais foram caracterizados através da determinação da estabilidade química da CoTsPc^{4-} e FeTsPc^{4-} imobilizada quando submetido a vários ciclos redox, influência dos pH das soluções nos processos e da verificação dos estados de agregação da CoTsPc^{4-} e FeTsPc^{4-} na superfície da matriz.

A resposta do eletrodo para solução de ácido oxálico, indica que o material $(\text{Sipy})_4\text{CoTsPc}$ apresenta um grande potencial para preparar um sensor eletroquímico. Por tal motivo, utilizou-se o eletrodo feito com o material $(\text{Sipy})_4\text{CoTsPc}$ na determinação de ácido oxálico contido em espinafre. O método é confiável e reprodutível se comparado com cromatografia líquida de alta eficiência. Uma recente revisão feita por Walcarius[23]

sobre eletrodos de sílica gel quimicamente modificada para eletroanálises, discute bem os aspectos no desenvolvimento e construção dessa nova classe de eletrodos.

O material (Sipy)₄FeTsPc mostrou ser capaz de eletrocatalisar dioxigênio dissolvido a H₂O, em pH 5, num processo que envolve quatro elétrons, por volta de -140 mV vs SCE. Embora outra espécie é formada em -300 mV vs SCE, provavelmente H₂O₂ da redução do O₂, acima de pH 5 a resposta do eletrodo para a concentração de dioxigênio dissolvido não é afetada.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - D. Wistuba, H. Czesla, M. Roeder e V. Schurig, *J. Chromatogr. A*, **815**, 183 (1998).
- 2 - P. N. Nesterenko, O. S. Zhukova, O. A. Shpigun e P. Jones, *J. Chromatogr. A*, **813**, 47 (1998).
- 3 - T. M. Roshchina, V. Ya. Davydov, K. B. Gurevich, A. A. Mandrugina e N. M. Khrustavela, *Russ. Chem. Bull.*, **46**, 431 (1997).
- 4 - A. M. Varvarin, L. A. Belyakova, V. A. Tertyky, R. Leboda e B. Charmas, *Colloid Surf. A*, **110**, 129 (1996).
- 5 - Y. G. Akopyants, S. A. Borisenkova, O. L. Kaliya, V. M. Derkacheva e E. A. Lukyanets, *J. Mol. Catal.*, **83**, 1 (1993).
- 6 - J. G. P. Espínola, J. M. P. Freitas, S. F. Oliveira e C. Airoidi, *Colloids Surf.*; **68**, 261 (1992).
- 7 - C. Airoidi e E. F. C. Alcântara, *Colloids Surf.*, **39**, 291 (1989).
- 8 - L. N. H. Arakaki e C. Airoidi, *Quím. Nova*, **22**, 246 (1999).
- 9 - P. VanDerVoort e E. F. Vansant, *J. Liq. Chromatogr. R. T.*, **19**, 2723 (1996).
- 10 - P. C. Carman, *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 964 (1940).
- 11 - A. C. Castellani, *Investigação do Comportamento da Ftalocianina de Molibdênio e Estudos da Imobilização em Superfície de Sílica Gel Enxertada com Óxido de Nióbio* - Tese de Mestrado - São Carlos, SP (1997).
- 12 - A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 5th Ed., Wiley, New York (1990).
- 13 - Y. Gushikem e J. C. Moreira, *J. Colloid Interface Sci.*, **107**, 70 (1985).

- 14 - P. Tundo, P. Venturello e E. Angeletti, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6547 (1982).
- 15 - N. R. E. N. Impens, P. van der Voort e E. F. Vansant, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **28**, 217 (1999).
- 16 - V. A. Tertykh e L. A. Beliakova, *Mendeleev Chem. J.*, **34**, 159 (1989).
- 17 - V. A. Basyuk, V. I. Bogomaz, V. I., V. G. Golovaty, e A. A. Chuiko, *J. Appl. Chem. USSR*, **60**, 1031 (1987).
- 18 - Y. Gushikem e W. C. Moreira, *Colloids Surf.*, **25**, 155 (1987).
- 19 - M. S. Iamamoto e Y. Gushikem, *Analyst*, **114**, 983 (1989).
- 20 - M. S. Iamamoto e Y. Gushikem, *J. Colloid Interface Sci.*, **129**, 162 (1989).
- 21 - Y. Gushikem e M.S. Iamamoto, *J. Colloid Interface Sci.*, **134**, 275 (1990).
- 22 - L. L. Lorencetti e Y. Gushikem, *J. Braz. Chem. Soc.*, **4**, 88 (1993).
- 23 - A. Walcarius, *Electroanalysis*, **10**, 1217 (1998).
- 24 - G. V. Kudryavtsev e S. M. Staroverov, *J. Anal. Chem. USSR*; **38**, 26 (1983).
- 25 - A. V. Gaida e S. M. Staroverov, *Mendeleev Chem. J.*; **34**, 100 (1989).
- 26 - G. V. Lisichkin, *Mendeleev Chem. J.*; **34**, 1 (1989).
- 27 - L. C. Sander e S. A. Wise, *CRC - Critical Rev. Anal. Chem.*; **18**, 299 (1987).
- 28 - A. Braun e J. Tcherniac, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **40**, 2709 (1907).
- 29 - R. P. Linstead e J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.*, 1195 (1936).
- 30 - A. B. P. Lever, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **7**, 27 (1965).
- 31 - J. Y. Jin, T. Miwa, L. Q. Mao, H. P. Tu e L. T. Jin, *Talanta*, **48**, 1005 (1999).
- 32 - L. Howe, J. Z. Zhang, *Photochem. Photobiol.*, **67**, 90 (1998).
- 33 - A. Skorobogaty e T. D. Smith, *J. Mol. Catal.*, **16**, 131 (1982).

- 34 - S. Meshitsuka e K. Tamaru, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **73**, 236 (1977).
- 35 - J. Zagal, R. K. Sem e E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, **83**, 207 (1977).
- 36 - J. H. Weber e D. H. Busch, *Inorg. Chem.*; **4**, 469 (1965).
- 37 - W. A. Nevin, M. R. Hempstead, W. Liu, C. C. Leznoff e A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.*, **26**, 570 (1987).
- 38 - A. B. P. Lever, M. R. Hempstead, C. C. Leznoff, W. Liu, M. Melnik, W. A. Nevin e P. Seymour, *Pure Appl. Chem.*, **58**, 1467 (1986).
- 39 - W. Riemenschneider e M. Tanifuji, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; VCH Verlagsgesellschaft, GmbH, **A18**, 247 (1991).
- 40 - L. M. Santos e R. P. Baldwin, *Anal. Chem.*, **58**, 848 (1986).
- 41 - J. Wang, P. V. A. Pamidi, C. Parrado, D. S. Park e J. Pingarron, *Electroanalysis*, **9**, 908 (1997).
- 42 - AOAC - *Official Methods of Analysis; Association of Official Analytical Chemists*: Washington, DC, **16TH** th Edition, Vol. II, chapter 42, 8 (1997).
- 43 - M. H. Khaskhali, M. I. Bhangar e F. D. Khand, *J. Chromatog. B*, **675**, 147 (1996).
- 44 - S. Imaoka, Y. Funae, T. Sugimoto, N. Hayahara e M. Maekawa, *Anal. Biochem.*, **128**, 459 (1983).
- 45 - R. Hönow, D. Bongartz e A. Hesse, *Clin. Chim. Acta*, **261**, 131 (1997).
- 46 - R. Mögele, B. Padel e R. Galensa, *J. Chromatogr.*, **591**, 165 (1992).
- 47 - S. M. Reddy, S. P. Higson e P. M. Vadgama, *Anal. Chim. Acta*, **343**, 59 (1997).
- 48 - M. P. Vinod, T. K. Das, A. J. Chandwadkar, K. Vijayamohan e J. G. Chandwadkar, *Mater. Chem. Phys.*, **58**, 37 (1999).

- 49 - K. Oyaizu, A. Haryono, J. Natori e E. Tsuchida, *J. Chem. Soc. Faraday T.*, **94**, 3737 (1998).
- 50 - H. S. Yim M. E. Meyerhoff, *Anal. Chem.*, **64**, 1777 (1992).
- 51 - A. Elhourch, S. Belcadi, P. Moisy, P. Crouigneau, J. M. Leger e C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, **339**, 1 (1992).
- 52 - N. Oyama, N. Oki, H. Ohno, Y. Ohnuki, H. Matsuda e Tsuchida, *J. Phys. Chem.*, **87**, 3646 (1983).
- 53 - O. Contamin, E. Levart e M. Savy, *J. Electroanal. Chem.*, **115**, 267 (1980).
- 54 - O. S. Fatoki, *J. Agric. Food Chem.*, **39**, 293 (1991).
- 55 - CRC Handbook of Chemistry and Physics, **78TH** Edition 1997-1998, David R. Lide Editor-in-chief, CRC Press, Boca Raton, Florida (USA).
- 56 - A. Van Der Putten, A. Elzing, W. Visscher e E. Barendrecht, *J. Electroanal. Chem.*, **214**, 523 (1986).
- 57 - L. M. Ilharco, A. M. Santos, M. J. Silva e J. M. G. Martinho, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **8**, 877 (1997).
- 58 - K. D. Karlin e Y. Gultneh, *Progress in Inorganic Chemistry*, Editor S. J. Lippard, John Wiley & Sons, New York, **35**, 219 (1987).
- 59 - A. J. Bard e L. R. Faulkner, *Electrochemistry Methods*, John Wiley & Sons, New York, (1980).