

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA

*Laboratório de Química de Superfície*



Ftalocianina de cobalto preparada *in situ* sobre o óxido misto  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  obtido pelo processo sol-gel. Aplicação na oxidação eletrocatalítica do ácido oxálico e do nitrito.

Dissertação de Mestrado.

Aluno – Thiago da Cruz Canevari  
Orientador – Yoshitaka Gushikem

Junho 2008

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

C162f Canevari, Thiago da Cruz.  
Ftalocianina de cobalto preparada in situ sobre o  
óxido misto SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> pelo processo sol-gel.  
Aplicação de oxidação eletrocatalítica do ácido oxálico  
e do nitrito / Thiago da Cruz Canevari. -- Campinas,  
SP: [s.n], 2008.

Orientador: Yoshitaka Gushikem.

Dissertação - Universidade Estadual de Campinas,  
Instituto de Química.

1. Sol-gel. 2. Ftalocianinas. 3. Ácido oxálico.  
4. Nitritos. I. Gushikem, Yoshitaka. II. Universidade  
Estadual de Campinas. Instituto de Química.  
III. Título.

**Título em inglês:** Cobalt phthalocyanine prepared in situ on a SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> mixed obtained of sol-gel process. Application of electrocatalytic oxidation on oxalic acid and nitrite ions

**Palavras-chaves em inglês:** Sol-gel, Phthalocyanines, Oxalic acid, Nitrites

**Área de concentração:** Química Inorgânica

**Titulação:** Mestre em Química na área de Química Inorgânica

**Banca examinadora:** Yoshitaka Gushikem (orientador), Ines Valéria Pagotto Yoshida (IQ-UNICAMP), Ubirajara Rodrigues Pereira Filho (IQ-USP)

**Data de defesa:** 04/08/2008

## *Dedicatória*

---

*Dedico este trabalho aos meus pais, Francisco e Salete, pelo amor, pelo apoio e por não terem medido esforços para que eu trilhasse esse caminho.*

*Aos meus irmãos, Samuel e Glauco pelo amor, amizade e força concedida.*

## Agradecimentos

---

À Deus pela saúde, força e paciência para que eu pudesse vencer as dificuldades.

Ao Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem, pela orientação, compreensão, amizade e sabedoria concedida.

Ao CNPq – Conselho Nacional de Pesquisa, pela bolsa de estudo concedida

À Glaubia, pelo amor e carinho e por estar comigo nas horas e boas e ruins. .

Aos técnicos do IQ- Unicamp pela grande colaboração em todas as horas que precisei.

Aos amigos de laboratório, principalmente, ao Maurício (malucão) Camila, Lelis pelo companheirismo e amizade em todos os momentos.

Aos amigos da CPG, em especial a Bel por me ajudar em tudo que precisei.

## Currículo

---

### 1. Dados pessoais

**Nome:** Thiago da Cruz Canevari;      **Nascimento:** 19/05/1980.

**Nacionalidade:** Brasileira      **E-mail:** tcanevari@iqm.unicamp.br

**Endereço Profissional:** Universidade Estadual de Campinas

Cidade Universitária “Zeferino Vaz” Barão Geraldo – Campinas – S.P

CEP: 6154

---

### 2. Formação Acadêmica

**Graduação:** Universidade Estadual de Londrina, Período: 2002/2005

**Aluno Especial** na Universidade Estadual de Campinas, Período: 2006

---

### 3. Produção científica

---

#### 3.1. Iniciação científica

“Estudo Eletroquímico do Azul de Metileno e de Meldola Imobilizados sobre o Compósito  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{Fosfato}$ , Obtido pelo Processo Sol-Gel.” Financiado pelo Programa IC/UEL – 028/2004, Orientado pelo Prof. Dr. Antonio Alberto da Silva Alfaya, Período de agosto 2004 à julho 2005.

#### 3.2. Resumo do trabalho científico apresentado em congresso

Estudo eletroquímico do azul de metileno imobilizado sobre o Compósito  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{Fosfato}$ , obtido pelo processo sol-gel. *Thiago da Cruz Canevari, Antonio Alberto da Silva Alfaya*. XIV Encontro Anual de Iniciação Científica – EAIC- Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO, Guarapuava, PR, período; 31 de agosto à 03 de setembro de 2005. (**ORAL**)

Atividade Eletrocatalítica da Ftalocianina de cobalto (II) sintetizada in situ sobre o óxido misto  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  para oxidação do ácido oxálico. *Jacqueline da Silva Argüelo; Thiago C. Canevari, Maria P. S. Francisco; Yoshitaka Gushikem*. XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica -SIBEE- Águas de Lindóia SP, período; 15 à 19 de Abril de 2007. **(POSTER)**

“Electrocatalytic Oxidation of nitrite ions Cobalt Phthalocyanine prepared in situ on a Sol-Gel derived  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  mixed oxide. *Thiago da Cruz Canevari e Yoshitaka Gushikem*. 6<sup>th</sup> Brazilian MRS Meeting – VI SBPMat- Natal RN, período; 28 de outubro à 01 novembro 2007. **(POSTER)**

### 3.3. Publicação

#### 3.3.1. Artigos publicados –

T. C. Canevari, R. F. Castilho, R. V. S. Alfaya, A.A.S.Alfaya, *Desenvolvimento de um novo sensor para ácido ascórbico.*, Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, v. 27, n. 2, **2006**, 129.

T. C. Canevari, J. Arguelo, M. S. P. Francisco, Y. Gushikem, *Cobalt phthalocyanine prepared in situ on a sol–gel derived  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  mixed oxide: Application in electrocatalytic oxidation of oxalic acid*. J. Electroanal. Chem., 609, **2007**, 61.

T. C. Canevari, Rita. C. S. Luz, Y. Gushikem, *Electrocatalytic Determination of Nitrite on a Rigid Disk Electrode Having Cobalt Phthalocyanine Prepared In Situ*. Electroanalysis, 20, **2008**, 765.

Jacqueline Arguello, Hérica A. Magosso, Rodrigo R. Ramos, Thiago C. Canevari, Richard Landers, Vinicius Pimentel, Yoshitaka Gushikem, *Structural and electrochemical characterization of a cobalt phthalocyanine bulk-modified  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  carbon ceramic electrode*. Electrochimica Acta, doi:10.1016/j.electacta.2008.06.023

## 4. Outros

---

### 4.1. Monitorias:

Monitoria acadêmica, junto à disciplina *6QUI001-Química aplicada à engenharia civil*, Departamento de Química, no ano letivo de 2005, na Universidade Estadual de Londrina.

### 4.2. Estágios:

Estágio Voluntário junto ao Departamento de Química na Universidade Estadual de Londrina, área de atuação: **Química de Novos Materiais**, no período de 12/05/2003 à 11/05/2004.

### 4.3. Cursos científicos:

Workshop “**Materiais e Dispositivos para Sensores Químicos**” (Projeto CAPES/MEC-DGU) realizado no Instituto de química da Universidade Estadual de Campinas, no dia 2 de agosto de 2007, com duração de 10 horas. Responsável: *Ivo M. Raimundo Jr.*

Curso “**Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Área, Pore Size and Density**” realizado no Instituto de química da Universidade Estadual de Campinas, no período de 9 à 13 de julho de 2007, com duração de 30 horas. Responsável: *Heloise O. Pastore.*

## Resumo

**Título:** FTALOCIANINA DE COBALTO PREPARADA *IN SITU* SOBRE O ÓXIDO MISTO  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  OBTIDO PELO PROCESSO SOL-GEL. APLICAÇÃO NA OXIDAÇÃO ELETROCATALÍTICA DO ÁCIDO OXÁLICO E DO NITRITO.

**Aluno:** Thiago da Cruz Canevari

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

**Palavras Chave:** Sol-Gel, Ftalocianina de Cobalto, Eletrooxidação, Ácido Oxálico, Nitrito.

Este trabalho descreve a síntese do óxido misto  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  nas composições 3%, 8,6% e 12% (% em massa de  $\text{SnO}_2$ ) obtido pelo processo sol-gel. As informações sobre a formação do  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ , foram obtidas utilizando as técnicas disponíveis para tal finalidade como área superficial pela técnica de BET, espectroscopia de fluorescência de raios X e difração em pó de raios X. O óxido misto  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  foi utilizado como substrato para síntese *in situ* da ftalocianina de cobalto devido ser mecanicamente resistente, possuir alta área superficial e

apresentar uma condutividade elétrica alta. A formação da ftalocianina de cobalto no material,  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{CoPc}$ , foi confirmada utilizando as técnicas de espectroscopia UV-VIS, espectroscopia IV e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Sendo assim, o material  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{CoPc}$ , foi utilizado na construção de eletrodos quimicamente modificados, no qual um eletrodo de pasta de carbono foi preparado para estudar a eletrooxidação do ácido oxálico e um eletrodo de disco rígido prensado foi preparado para estudar a eletrooxidação dos íons nitrito. Os estudos eletroquímicos foram realizados em solução aquosa de  $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$  utilizando as técnicas de voltametria cíclica, voltametria de pulso diferencial e cronoamperometria.

## Abstract

**Title:** COBALT PHTHALOCYANINE PREPARED IN SITU ON A  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  MIXED OXIDE OBTAINED OF SOL-GEL PROCESS. APPLICATION OF ELECTROCATALYTIC OXIDATION ON OXALIC ACID AND NITRITE IONS.

**AUTHOR:** Thiago da Cruz Canevari

**ADVISOR:** Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem

**Keywords:** Sol-Gel, Cobalt Phthalocyanine, Electrooxidation, Oxalic Acid, Nitrite Ions.

This work describes the synthesis on  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  mixed oxide at compositions 3%, 8,6% and 12% (% in weight of  $\text{SnO}_2$ ) obtained sol-gel process. The information above the formation of  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  were obtained use the available techniques for such objective like area superficial BET technique, ray X fluorescence spectroscopic and ray X diffraction. The  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  mixed oxide was use like matrix for *in situ* synthesis cobalt phthalocyanine due be resistant mechanically, hold high superficial area and present high electric conductive. The formation of cobalt phthalocyanine on matrix,  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{CoPc}$ , was confirm used the techniques UV-Vis

spectroscopic, IR spectroscopic and ray X spectroscopic photoelectron excited (XPS). Like this, the material  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{CoPc}$  was use for construction modified chemically electrodes, be the carbon paste electrode prepared for study the oxalic acid electrooxidation and the rigid disc press electrode prepared for study the nitrite ions electrooxidation. The electrochemical study were carry out in  $1\text{mol L}^{-1}$  KCl solution use the techniques cyclic voltammetric, differential pulse voltammetric and chronoamperometric.

## Índice

ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvi
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1 Ftalocianina.....	3
1.2 Ácido Oxálico e Nitrito.....	4
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>5</b>
<b>3 PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>6</b>
3.1 Reagentes Utilizados.....	6
3.2 Preparação dos Óxidos Mistos $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ obtidos pelo Método Sol-Gel.....	6
3.3 Preparação <i>in situ</i> da Ftalocianina de Cobalto.....	7
3.4 Análise Química.....	9
3.5 Determinação da Área Superficial Específica do $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ .....	9
3.6 Difração de Raios X pelo Método Pó.....	9
3.7 Espectroscopia Eletrônica na Região do UV-Vis.....	10
3.8 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV).....	10

3.9 Investigação da Estrutura e da Composição Química através da Espectroscopia de Fotoelétrons Excitada por Raios x.....	11
4. Medidas Eletroquímicas do Material SiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> .....	12
<b>4.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>14</b>
4.2 Preparação e Caracterização do Óxido Misto SiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> .....	14
4.3 Análise Química e Área Superficial Específica do Óxido Misto SiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> .....	15
4.4 Difração de raios X pelo Método Pó.....	16
4.5 Espectroscopia Eletrônica na Região do UV-Vis e Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV).....	18
4.6 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitadas por Raios X (XPS).....	21
4.7 Propriedades Eletroquímicas do Material SiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> .....	22
4.7.1 Estudo da Oxidação Eletrocatalítica do Ácido Oxálico.....	22
4.7.2 Estudo da Oxidação Eletrocatalítica do Nitrito.....	33
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>48</b>
<b>6. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>49</b>

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Áreas superficiais específicas,  $S_{\text{BET}}$ , diâmetros médios dos poros,  $D_p$  e o volume dos poros dos materiais com 3, 8,6 e 12%  $\text{SnO}_2$ .....15

Tabela 2: Dados da difração de raios X da fase cristalina observada para o material  $\text{SiO}_2/12\% \text{SnO}_2$  aquecido a temperatura de  $150^\circ\text{C}$ .....18

Tabela 3: Energias de ligação do material SS12CoPc e a razões atômicas entre os átomos Sn/Si, Co/Sn.....22

Tabela 4: Energias de ligação da CoPc livre e do  $\text{SnO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  puros.....22

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura da Ftalocianina de Cobalto.....	4
Figura 2: Síntese do óxido misto $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ .....	7
Figura 3: Preparação <i>in situ</i> do material $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{CoPc}$ .....	8
Figura 4: Esquema do eletrodo de pasta de carbono.....	12
Figura 5: a) Imagem do eletrodo de disco rígido prensado b) Esquema do eletrodo de disco rígido prensado.....	13
Figura 6: Difratoogramas de raios X dos materiais a) $\text{SiO}_2/3\%\text{SnO}_2$ b) $\text{SiO}_2/8,6\%\text{SnO}_2$ e c) $\text{SiO}_2/12\%\text{SnO}_2$ recém preparados e tratados a $150^\circ\text{C}$ .....	17
Figura 7: Espectro UV-Vis do material sólido $\text{SS12CoPc}$ .....	19
Figura 8: Espectro de infravermelho dos materiais a) $\text{SiO}_2/12\%\text{SnO}_2$ , b) $\text{SS12CoPc}$ e c) $\text{CoPc}$ pura.....	20

Figura 9: voltamograma de pulso diferencial para o eletrodo de pasta de carbono contendo o material SS12CoPc, obtidos em solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup> .....24

Figura 10a: Voltamogramas cíclicos dos materiais a) SS3CoPc, b) SS8,6CoPc e c) SS12CoPc foram obtidos em solução de KCl 1mol L<sup>-1</sup> na presença de 1 mmol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico.....25

Figura 10b: Aumento na intensidade de corrente de oxidação com o aumento da concentração de SnO<sub>2</sub>.....26

Figura 11: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de a) grafite, b) SiO<sub>2</sub>/12%SnO<sub>2</sub>/Co(II)/grafite e c) SS12CoPc /grafite, obtidos em solução de KCl 1mol L<sup>-1</sup> na presença de 1 mmol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico,  $\nu = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ . Inset: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos obtidos em solução de KCl 1mol L<sup>-1</sup> .....27

Figura 12: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de carbono, contendo o material SS12CoPc, variando a concentração de ácido oxálico, obtidos em solução de KCl 1mol L<sup>-1</sup>,  $\nu = 0,02 \text{ V s}^{-1}$  .....28

Figura 13: Estabilidade do eletrodo de pasta de carbono contendo o material SS12CoPc após 120 ciclos. Dados obtidos em solução de KCl  $1\text{ mol L}^{-1}$  na presença de  $1\text{ mmol L}^{-1}$  de ácido oxálico,  $\nu = 0,02\text{ V s}^{-1}$  .....29

Figura 14a: Cronoamperogramas obtidos com a concentração de ácido oxálico variando  $5 \times 10^{-5} - 1,2\text{ mmol L}^{-1}$ , obtidos em solução de KCl  $1\text{ mol L}^{-1}$ ,  $\nu = 0,02\text{ V s}^{-1}$  .....30

Figura 14b: Relação densidade de corrente,  $j$ , versus concentração de ácido oxálico, obtidos em solução de KCl  $1\text{ mol L}^{-1}$ ,  $\nu = 0,02\text{ V s}^{-1}$ .  $n = 10$  e  $r = 0,996$ .....31

Figura 15: Densidade de corrente,  $j$ , versus raiz quadrada da velocidade de varredura ( $\nu^{1/2}$ ), obtidos em solução de KCl  $1\text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6$ ,  $n = 8$  e  $r = 0,992$ .....32

Figura 16: Estudo da variação do potencial  $E_p$  com o pH, obtidos em solução de KCl  $1\text{ mol L}^{-1}$ ,  $\nu = 0,02\text{ V s}^{-1}$  .....33

Figura 17: Voltamograma do eletrodo de disco rígido prensado contendo o material SS12CoPc a) antes de polir e b) depois de

polido, obtidos solução de KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 6, contendo  $1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NO}_2^-$ ,  $\nu = 0,02 \text{ V s}^{-1}$  .....34

Figura 18: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de a) grafite, b) eletrodo de disco rígido prensado  $\text{SiO}_2/12\%\text{SnO}_2/\text{Co(II)}$  e c) eletrodo de disco rígido prensado SS12CoPc, obtidos em solução de KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$  na presença de  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  de nitrito,  $\nu = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ . Inset: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos obtidos em solução de KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$  .....35

Figura 19: Estudo da variação do potencial com a variação da concentração das soluções de KCl presença de  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  de nitrito  $\nu = 0,02 \text{ V s}^{-1}$  .....36

Figura 20: Voltamograma de pulso diferencial do eletrodo de disco rígido prensado, após ser polido, contendo o material SS12CoPc, obtidos em solução de KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , na ausência de nitrito.....38

Figura 21a: Voltamogramas cíclicos com pico de oxidação em 0,79 V, obtidos em solução de KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$  na presença de diferentes concentrações de nitrito,  $\nu = 0,02 \text{ V s}^{-1}$  .....39

Figura 21b: Relação linear entre a  $I_{pa}$  x  $[NO_2^-]$ , obtidos em solução de KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$  na presença de diferentes concentrações de nitrito,  $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ ,  $n=8$  e  $r = 0,997$ .....40

Figura 22: Relação linear entre a corrente catalítica, com a raiz quadrada da velocidade de varredura,  $v^{1/2}$ , obtidos em solução de KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 6, na presença de  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  de nitrito  $n= 10$  e  $r = 0,998$ .....41

Figura 23: Efeito do pH no potencial de eletrooxidação catalítica na presença de  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  nitrito,  $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ .....43

Figura 24: Estabilidade do eletrodo de disco rígido contendo o material SS12CoPc, obtidos em solução de KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 6, na presença de  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  de nitrito.  $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ .....44

Figura 25: Gráfico  $I$  vs.  $t^{-1/2}$ , obtidos em solução de KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$  na presença de  $1,2 \text{ mmol L}^{-1}$  de nitrito,  $n = 7$  e  $r = 0,998$ .....45

Figura 26a: Voltamogramas de pulso diferencial do eletrodo de disco rígido prensado contendo o material SS12CoPc com a concentração de nitrito variando  $2 \times 10^{-6} - 3,85 \text{ mmol L}^{-1}$ , obtidos em solução de KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ .....46

Figura 26b: Relação linear entre a  $I \times [NO_2^-]$  obtidos a partir dos voltamogramas de pulso diferencial do eletrodo de disco rígido prensado contendo o material SS12CoPc com a concentração de nitrito variando  $2 \times 10^{-6} - 3,85 \text{ mmol L}^{-1}$  em solução de KCl  $1 \text{ mol}^{-1}$ ,  $n = 8$  e  $r = 0,998$ .....47

## 1. INTRODUÇÃO

Levando em consideração o avanço da ciência, é cada vez maior a busca por materiais que tenham aplicações práticas. A síntese desses materiais pode ser realizada utilizando o processo sol-gel. Este processo é muito utilizado, principalmente, por ser um método de síntese altamente versátil, pois através do controle dos parâmetros de reação como tipo de precursor, tipo de catalisador utilizado, natureza do solvente, controle da temperatura, etc, pode se obter materiais com enormes diferenças estruturais e morfológicas.

O processo sol-gel é caracterizado por ser uma rota de síntese onde ocorre em um determinado momento à transição da fase *sol* para a fase *gel*.

A fase *sol* é definida como sendo uma suspensão coloidal de partículas sólidas (tamanho variando de 1 – 1000 nm) dispersas em um líquido, já o termo *gel* é caracterizado pelo aumento da viscosidade do líquido devido a formação da rede polimérica de sílica. Os precursores que podem ser utilizados no processo sol-gel são constituídos por sais de nitrato, cloreto e também por compostos orgânicos chamados de alcóxidos<sup>1-3</sup>.

No processo sol-gel a rede de sílica é formada pelas reações de hidrólise, condensação e polimerização. Esse processo é um método de síntese que possui boa reprodutibilidade e os materiais obtidos apresentam alta homogeneidade, alta pureza, controle de volume e diâmetro de poros e por conseqüência um efetivo controle de área superficial específica, podendo ser realizado em aparelhagens simples<sup>4,5</sup>.

Os óxidos mistos do tipo  $\text{SiO}_2/\text{M}_x\text{O}_y$  foram utilizados com sucesso como substrato para fase orgânica ligada covalentemente em material de empacotamento de colunas para HPLC-RP resistentes a soluções alcalinas<sup>6-13</sup>; como adsorvente de espécies químicas<sup>4</sup> e imobilização de espécies

eletroativas para a fabricação de sensores e biossensores eletroquímicos <sup>14,15</sup>. Todos estes substratos foram preparados pelo recobrimento de um filme fino do óxido metálico  $M_xO_y$  sobre a superfície porosa da sílica gel pela técnica de enxertia <sup>8</sup>.

A sílica gel modificada com óxidos metálicos, pelo processo de enxerto, especialmente com Ti(IV), Zr(IV), Nb(V), Sn(IV), resulta em bons materiais suporte no desenvolvimento de sensores químicos, devido ao fato dos óxidos de metais de transição promoverem na superfície da sílica, sítios trocadores iônicos com forte acidez o que facilitam a imobilização de espécies eletroativas na superfície do material <sup>16</sup>.

Um dos principais problemas encontrados na sílica gel modificada com um filme fino de um óxido metálico é que as reações modificam a superfície da sílica pré-existente, muitas vezes obstruindo poros pequenos dificultando a dispersão de quantidades maiores de óxidos metálicos em sua superfície, devido à menor disponibilidade de grupos Si-OH para a reação de enxerto.

A principal diferença dos materiais sintetizados pelo processo sol-gel em relação àqueles obtidos pela técnica de enxertia, é que no primeiro processo os materiais apresentam os óxidos metálicos altamente dispersos por todo o volume do material e não somente na superfície da matriz como um filme fino, como o produzido pela técnica de enxerto.

Sendo assim, a síntese do óxido misto  $SiO_2/SnO_2$  foi realizada pelo processo sol-gel <sup>17-19</sup>. Este material é extremamente interessante, pois apresenta uma condutividade elétrica muito superior aos outros óxidos mistos devido à presença de nanopartículas de  $SnO_2$  dispersas pela rede de sílica <sup>18</sup>, que diminui consideravelmente a resistência elétrica na matriz sendo utilizado como substrato condutor para fabricação de sensores eletroquímicos <sup>19,20</sup>. O

óxido metálico adere-se à superfície da sílica gel pela ligação química Si-O-Sn e é altamente disperso na matriz. As altas áreas superficiais específicas associadas com a alta estabilidade química e resistência mecânica destes óxidos mistos constituem um interessante substrato para a preparação de uma nova classe de eletrodos quimicamente modificados.

## 1.1 Ftalocianina

As ftalocianinas são membros da família das porfirinóides<sup>21</sup> e formam complexos com vários metais. As ftalocianinas metálicas são complexos macrocíclicos altamente conjugados<sup>22,23</sup>, no qual exibem cores fortes, brilhantes e resistentes<sup>24</sup> além de apresentarem propriedades ópticas<sup>25</sup>, eletrônicas<sup>26,27</sup>, eletroquímicas<sup>19,28</sup> e catalíticas<sup>29</sup> bem definidas. Todas essas propriedades estão intimamente relacionadas com a mudança do estado de oxidação do átomo metálico proporcionado pela sobreposição dos orbitais moleculares -  $\pi$  presentes no complexo. O método mais utilizado para caracterizar a ftalocianina é através da espectroscopia UV-Vis devido apresentar bandas muito intensas nessa região, em virtude de serem complexos coloridos<sup>30,31</sup>.

A Ftalocianina de cobalto (Figura 1) é extensivamente utilizada em processos eletrocatalíticos pois reduz o potencial das reações de eletrooxidação e eletroredução de muitas espécies químicas<sup>32-36</sup>, além de apresentar alta estabilidade térmica e química<sup>37</sup>. Os métodos de imobilização da ftalocianina podem ocorrer através da adsorção sobre uma superfície altamente porosa<sup>38,39</sup>, ou pela dispersão de filmes finos por meio da eletropolimerização<sup>40,41</sup>. Porém a preparação *in situ* apresenta vantagens sobre

as demais, por apresentar a ftalocianina altamente dispersa em todo material e não apenas sobre a superfície<sup>19,42</sup>.

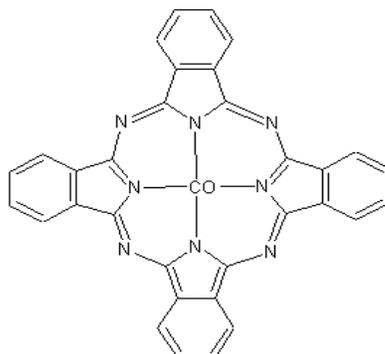


Figura 1: Estrutura da Ftalocianina de Cobalto

## 1.2 Ácido Oxálico e Nitrito

O ácido oxálico pode estar presente nas plantas e nos organismos na sua forma solúvel, ou na forma de oxalato de cálcio insolúvel que é a forma mais comum devido a grande facilidade do oxalato formar sais com cálcio. O ácido oxálico é produzido por meio da ingestão de espinafre, folhas de beterraba e cogumelos<sup>43</sup> e também pelo metabolismo de algumas bactérias sendo um produto tóxico para muitos animais, plantas e microorganismos<sup>44</sup>.

Altas concentrações de ácido oxálico, na forma insolúvel, obstruem os canais dos néfrons ocasionando pedras nos rins. O diagnóstico dessa patologia é determinado através da quantidade de ácido oxálico excretado pela urina<sup>45</sup>.

O nitrito é ambientalmente importante por fazer parte do ciclo do nitrogênio<sup>28</sup> e é comumente utilizado como aditivo em alguns alimentos devido sua ação antimicrobiana<sup>46</sup>. Altas concentrações de nitrito estão presentes em águas industriais, esgotos<sup>28</sup> e pode ser formado pela biodegradação do nitrato e outras espécies nitrogenadas presentes em conservas vegetais<sup>47</sup>. O nitrito sob condições ácidas pode reagir com aminas secundárias presentes no

corpo, formando nitrosaminas carcinogênicas, podendo resultar em câncer no estômago <sup>47,48</sup>.

Vários métodos têm sido utilizados para determinação do nitrito, incluindo espectrométrico <sup>46</sup>, cromatográfico <sup>49</sup> e eletroquímico <sup>50</sup>. Este último apresenta vantagens sobre os demais em relação ao tempo e custo de análise <sup>30</sup>.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo sintetizar a ftalocianina de cobalto *in situ* no material SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> obtido pelo processo sol-gel. O material obtido será utilizado como substrato para preparação de sensores eletroquímicos baseados em materiais mecanicamente mais resistentes e que possam ser preparados em larga escala com o devido grau de reprodutibilidade. Para tanto, o material SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/CoPc preparado foi utilizado na construção de eletrodos de pasta de carbono e de disco rígido prensado, com objetivo de estudar as propriedades eletrocatalíticas do ácido oxálico e do nitrito utilizando as técnicas de voltametria cíclica, voltametria de pulso diferencial e cronoamperometria.

Pretende-se com este trabalho estabelecer alguns procedimentos de síntese que resultem em sistemas químicos estruturalmente bem definidos e caracterizados e cuja maior contribuição seria no desenvolvimento de novos substratos para construção de dispositivos de reconhecimento.

As principais técnicas a serem utilizadas para obtermos informações sobre a formação do material SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/CoPc, serão aquelas disponíveis para tal finalidade como área superficial pela técnica de BET, espectroscopia de

fluorescência de raios X, difração de raios X, espectroscopia UV-VIS, espectroscopia IV e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).

### **3. PARTE EXPERIMENTAL**

#### **3.1 Reagentes utilizados**

Os reagentes utilizados foram todos de pureza analítica: tetraetilortossilicato (TEOS) da Aldrich, Etanol P.A 98% \*(Synth),  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Acros Organics), acetato de Cobalto (II) (Merck) e Ftalonitrila (Fluka).

#### **3.2 Preparação dos óxidos mistos $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ pelo método sol-gel.**

O óxido misto  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  foi sintetizado nas composições 3%, 8,6% e 12% (% em massa de  $\text{SnO}_2$ ) através do processo sol-gel, de acordo com o seguinte procedimento: uma solução contendo 50 mL de tetraetilortossilicato -TEOS e 50 mL de etanol foi preparada em um balão volumétrico com refluxo. A formação dos clusters de sílica foi feita através da adição de 4,6 mL de água deionizada e 0,6 mL de ácido clorídrico concentrado e a mistura foi deixada em agitação por 3h a 80 °C. A solução resultante foi resfriada à temperatura ambiente e 400 mL de etanol juntamente com 79 g de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  foi adicionado a solução deixando em agitação por 2 h. A esta solução foi adicionado 13 mL de água e 1,2 mL de ácido clorídrico e deixado em agitação por mais 2 h. A solução resultante foi aquecida até 60 °C para evaporar o solvente formando o gel e depois a temperatura foi aumentada para

80 °C para completar a evaporação do solvente. O produto obtido apresentou 12% de SnO<sub>2</sub>.

O xerogel formado foi lavado exaustivamente com etanol em um sistema Soxhlet por 1,5 h e depois seco em linha vácuo. Para obter os materiais contendo 3% e 8,6 % de SnO<sub>2</sub> o mesmo procedimento foi seguido, sendo adicionado 20g e 55g do precursor SnCl<sub>4</sub>. 5H<sub>2</sub>O, respectivamente. A Figura 2 mostra o procedimento utilizado para a síntese do óxido misto SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>, como descrito acima:

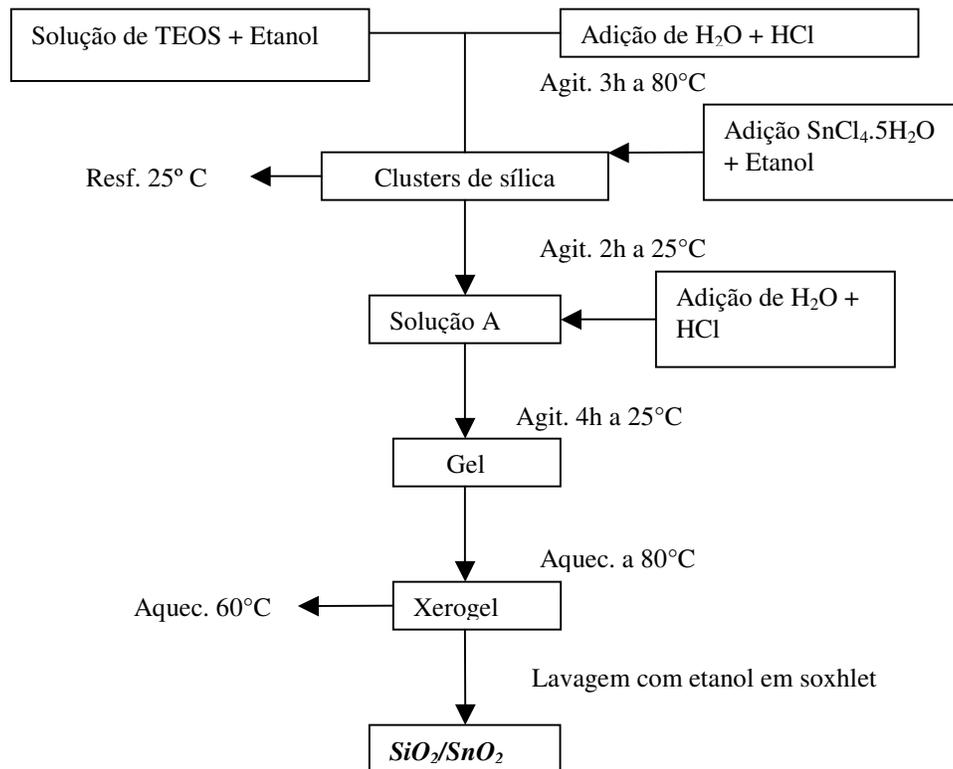


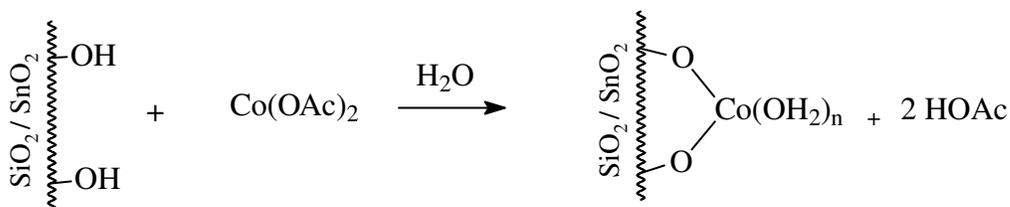
Figura 2: Síntese do óxido misto SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>.

### 3.3 Preparação *in situ* da ftalocianina de cobalto.

Depois de seco, 2,0 g do óxido misto  $\text{SiO}_2/12\%\text{SnO}_2$  foram imersos em 10 mL de uma solução aquosa de acetato de cobalto (II)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e a mistura foi aquecida em banho-maria até total evaporação do solvente, formando o material  $\text{SiO}_2/12\%\text{SnO}_2/\text{Co}(\text{H}_2\text{O})$ . Em seguida, 0,5 g do material formado foram misturados mecanicamente em um almofariz com 2,0 g de ftalonitrila até obter uma mistura homogênea.

O sólido foi colocado em uma ampola de vidro e aquecido em banho fluído de silicona por 2 h a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  sob rotação. O material formado  $\text{SiO}_2/12\%\text{SnO}_2/\text{CoPc}$  foi lavado com etanol em um sistema Soxhlet por 2,5 h para remover a ftalocianina de cobalto não confinada e a ftalonitrila que não reagiu. O mesmo procedimento foi realizado para os materiais  $\text{SiO}_2/3\%\text{SnO}_2$  e  $\text{SiO}_2/8,6\%\text{SnO}_2$ .

A reação *in situ* de formação da ftalocianina de cobalto sobre o óxido misto  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  ocorreu em duas etapas e está representada esquematicamente na Figura 3.



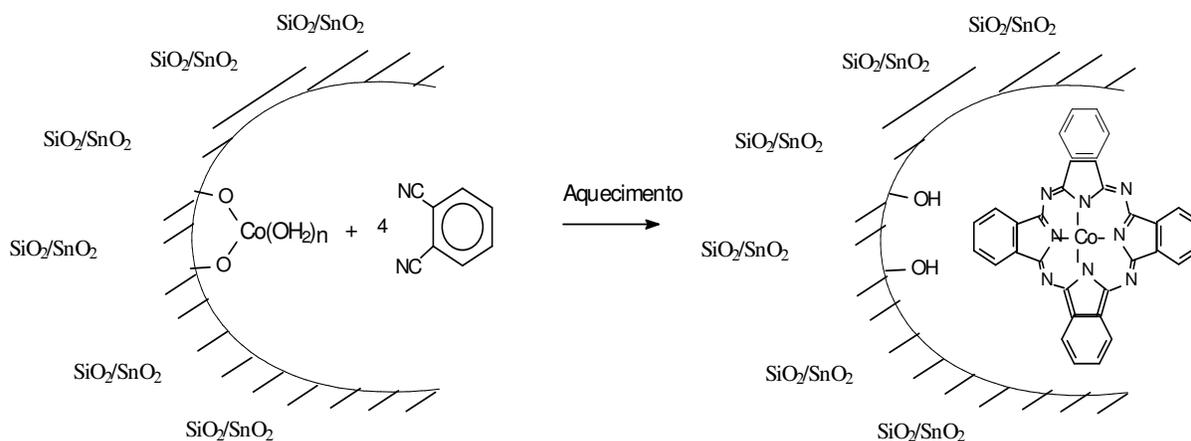
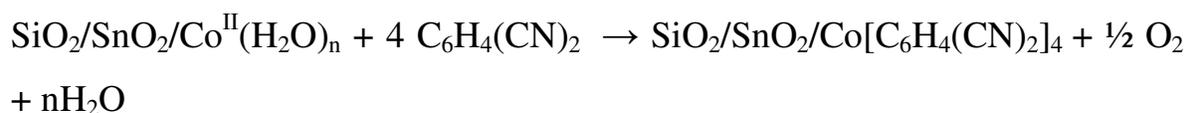


Figura 3: Preparação *in situ* do material SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/CoPc.

Na (etapa a) da reação, o cobalto reage com os grupos - OH (Si-OH ou Sn-OH) ficando ligado à superfície da matriz. Em seguida, o aquecimento da matriz a 200 °C na presença de ftalonitrila resulta na formação da ftalocianina de cobalto na matriz (etapa b). Os materiais formados SiO<sub>2</sub>/3%SnO<sub>2</sub>/CoPc, SiO<sub>2</sub>/8,6%SnO<sub>2</sub>/CoPc e SiO<sub>2</sub>/12%SnO<sub>2</sub>/CoPc serão designados como SS3CoPc, SS8,6CoPc e SS12CoPc. A reação balanceada da formação *in situ* da ftalocianina de cobalto na matriz SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> está representada abaixo <sup>51</sup>:



### 3.4 Análise Química.

A quantidade de SnO<sub>2</sub> incorporada no material SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>, obtido pelo método sol-gel, foi determinada pela técnica de fluorescência de raios X, por meio da construção de uma curva de calibração, usando um espectrômetro

EDXRF spectrace modelo 5100. A curva de calibração foi construída relacionando a intensidade emitida pelo Sn com a concentração de SnO<sub>2</sub> nos padrões que foram obtidos pela mistura mecânica de SiO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>, após serem calcinados para retirar a umidade.

### **3.5 Determinação da área superficial específica do SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>.**

As medidas de área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ) foram determinadas pelo método BET multipontos por meio da adsorção e dessorção de nitrogênio obtidas pelo equipamento Autosorb 1- Quantachrome. Instruments.

### **3.6 Difração de raios X pelo método pó.**

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro de raios X Shimadzu XRD 6000, utilizando como fonte de radiação a linha de emissão do cobre  $K\alpha$  ( $\lambda = 0,154$  nm), com uma voltagem de aceleração do tubo de emissão de cobre de 40 kV (corrente de 30 mA). O intervalo de varredura foi de 10 - 60° ( $2\theta$ ).

### **3.7 Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis.**

A ftalocianina de cobalto possui uma estrutura altamente conjugada, conferindo bandas características devido à absorção eletrônica na região do

UV-Vis. Um espectrofotômetro Shimadzu modelo Multispect 1501 com fotodiodos foi usado na análise do material, no qual foi feita uma suspensão em parafina líquida e depositado entre duas placas de quartzo.

### **3.8 Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (IV).**

Para caracterizar a formação dos materiais  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  e  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{CoPc}$  foi utilizado a espectroscopia IV. O espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) do material SS12CoPc foi obtido com o objetivo de comprovar a formação da ftalocianina de cobalto na matriz  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  através da comparação com o espectro da ftalocianina de cobalto pura.

Os espectros de FT-IR foram adquiridos em um espectrofotômetro da Bomem série MB com  $4 \text{ cm}^{-1}$  de resolução e 50 varreduras acumulativas. As amostras foram diluídas em KBr, contendo 1% em massa, e prensadas para posterior obtenção na forma de pastilhas.

### **3.9 Investigação da estrutura e da composição química através da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.**

A técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) baseia-se na emissão fotoelétrica de raios-X com energia  $h\nu$ . Ao incidirem sobre a amostra excitam elétrons, que deixam o sólido com uma energia cinética,  $E_C$ , dada pela relação de Einstein,  $E_C = h\nu - E_L$ , onde  $E_L$  é a energia de ligação do

elétron emitido. Como a energia dos raios X é bem definida, os fotoelétrons ejetados têm uma distribuição de energia cinética constituída por picos discretos. Os caminhos livres médios destes fotoelétrons nos sólidos são de apenas 0,5 a 3,0 nm, ou seja, apenas a superfície do material é analisada. A identificação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos fotoelétricos. A intensidade dos picos fornece informação quantitativa sobre a composição da superfície, enquanto que a posição exata de cada pico indica o estado químico e o ambiente do átomo emissor.

A análise de XPS será feita tendo em vista um melhor entendimento da natureza e da extensão das interações SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/CoPc.

As energias de ligação dos níveis do caroço  $3d$  do Sn (de componentes spin-órbita  $3d_{5/2}$  e  $3d_{3/2}$ )<sup>52</sup>  $2p$  do Si (de componentes spin-órbita  $2p_{3/2}$  e  $2p_{1/2}$ )<sup>53,54</sup>  $2p$  do Co (de componentes spin-órbita  $2p_{3/2}$ )<sup>55,56</sup> os espectros adquiridos serão utilizadas na quantificação dos elementos na superfície do material.

A análise de XPS foi feita em um espectrômetro da SPECS PHOIBS 150 HSA 3500, tendo como fonte de fotoelétrons o ânodo de Al (linha  $K\alpha$ , energia  $h\nu = 1486,6$  eV). A pressão foi mantida em  $2,63 \times 10^{-5}$  Pa e a calibração foi feita com base na energia de ligação do nível  $2p$  do silício em 103,5 eV. As amostras na forma de pó foram espalhadas sobre um suporte de aço-inox e colocadas na câmara de vácuo sem pré-tratamento. As razões atômicas foram calculadas pela integração das áreas sobre os respectivos picos, corrigidas pelo fator de transmissão do analisador, pela seção transversal de fotoionização e considerando-se o caminho médio livre como função de energia cinética.

#### 4. Medidas eletroquímicas do material $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{CoPc}$ .

As atividades eletrocatalíticas do material  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{CoPc}$  frente à eletrooxidação do ácido oxálico e do nitrito foram obtidas pela construção de um eletrodo de pasta de carbono e um eletrodo de disco rígido prensado.

O eletrodo de pasta de carbono foi preparado pela mistura de 12 mg do material  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{CoPc}$  com 8 mg de grafite em pó e 2 gotas (3 mg) de nujol que é utilizado como aglutinante. A pasta de carbono foi colocada na cavidade de um de um eletrodo contendo 5 mm de diâmetro interno ( $A_{\text{geom}} = 0,20 \text{ cm}^2$ ) em contato com um disco de platina (Figura 4).

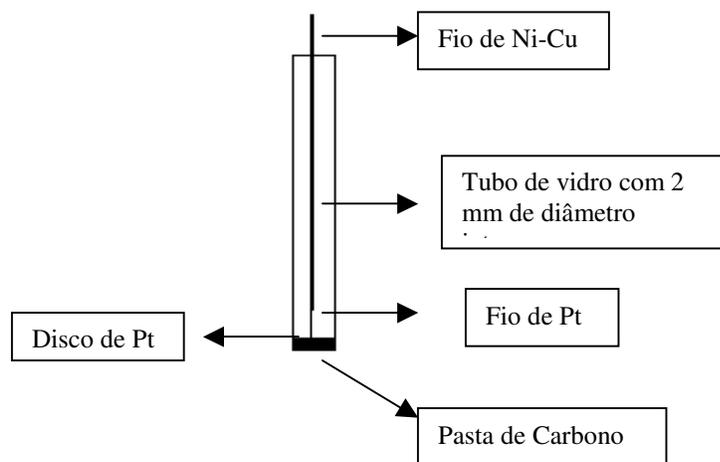


Figura 4: Esquema do eletrodo de pasta de carbono.

O eletrodo de disco rígido prensado foi preparado pela confecção de uma pastilha, no qual as mesmas quantidades de material e grafite descritas acima, foram colocadas em um pastilhador e submetido a uma pressão de 3 ton, sendo posteriormente colados com resina epoxídica (super-bonder) na

extremidade de um tubo de vidro de 15 cm de comprimento e 6 mm de diâmetro, apresentando uma área geométrica ( $A_{\text{geom}} = 0,28 \text{ cm}^2$ ). O contato elétrico foi promovido inserindo grafite em pó e um fio de cobre no interior do tubo (Figura 5). As medidas eletroquímicas foram obtidas através de um potenciostato/galvanostato PGSTAT-20 Autolab, utilizando um fio de platina como eletrodo auxiliar e um eletrodo de calomelano saturado (SCE) como eletrodo de referência.



Figura 5a): Imagem do eletrodo de disco rígido prensado.

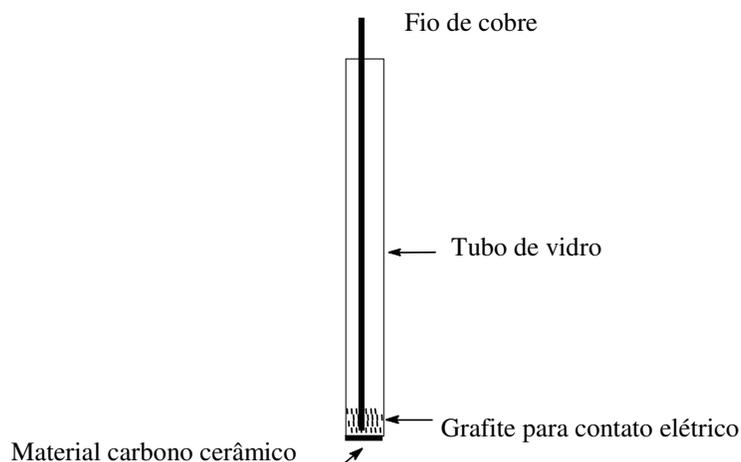


Figura 5b): Esquema do eletrodo de disco rígido prensado.

As análises eletroquímicas foram obtidas em uma cela eletroquímica, contendo 25 mL de solução KCl 1 mol L<sup>-1</sup> que foi utilizada como eletrólito suporte. O pH da solução KCl 1 mol L<sup>-1</sup> foi ajustado usando soluções tampões de fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 7-10) e ftalato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 3-6).

Na investigação eletroquímica do material foram empregadas as técnicas de voltametria cíclica, voltametria de pulso diferencial e cronoamperometria.

## 4.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES.

### 4.2 Preparação e caracterização do óxido misto SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>

Trabalhos anteriores desenvolvidos pelo grupo mostraram que a boa formação do óxido misto ocorre através da catálise ácida porque a catálise básica pode resultar na não homogeneidade e formação de precipitados na solução<sup>57,58</sup>. A catálise ácida tem como produto um material com uma rede

polimérica pouco ramificada e linear, em virtude da taxa de hidrólise ser mais rápida que a condensação <sup>59,60</sup>. Com isso os materiais apresentam tamanho de partículas pequenas e isso faz com que o óxido misto apresente altas áreas superficiais <sup>18,19</sup>.

O etanol foi o solvente utilizado com o objetivo de homogeneizar a solução formada pela mistura de TEOS e água, evitando que haja a separação de fase e também pelo fato de apresentar alta pressão de vapor o que facilita a secagem do gel <sup>1,60,61</sup>.

### **4.3 Análise química e Área superficial específica do óxido misto SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>.**

A análise química dos óxidos mistos SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>, sintetizados a partir da adição de 20 g, 55 g e 79 g do sal inorgânico SnCl<sub>4</sub>. 5 H<sub>2</sub>O, mostrou que eles apresentaram 3, 8,6 e 12% SnO<sub>2</sub>, respectivamente. As áreas superficiais específicas, S<sub>BET</sub>, os diâmetros médios dos poros, D<sub>P</sub> e o volume dos poros desses materiais foram medidos sendo mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Áreas superficiais específicas,  $S_{\text{BET}}$ , diâmetros médios dos poros,  $D_p$  e o volume dos poros dos materiais com 3, 8,6 e 12%  $\text{SnO}_2$ .

% $\text{SnO}_2$	Área superficial	Diâmetro médio dos poros	Volume dos poros
3	1237 $\text{m}^2/\text{g}$	2,6 nm	0,82 $\text{cm}^3/\text{g}$
8,6	715 $\text{m}^2/\text{g}$	2,4 nm	0,45 $\text{cm}^3/\text{g}$
12	686 $\text{m}^2/\text{g}$	2,2 nm	0,38 $\text{cm}^3/\text{g}$

- Erro:  $\pm 10\%$

Os valores acima mostram que a área superficial específica, o diâmetro médio dos poros e o volume dos poros diminuem com o aumento do teor de  $\text{SnO}_2$ . Isso ocorre, pois à medida que aumentamos a quantidade de  $\text{SnO}_2$  aumentamos também o tamanho dos aglomerados formado pelo  $\text{SnO}_2$  que passa a ocupar espaços maiores dentro da rede de sílica diminuindo assim a porosidade, o diâmetro médio dos poros e consequentemente a área superficial.

Os valores mostrados na Tabela 1 estão próximos aos valores obtidos para o  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  quando comparados com outros trabalhos realizados pelo grupo<sup>7,18</sup>. O material SS12CoPc foi escolhido pra ser caracterizado pelas demais técnicas descritas, devido ter apresentado melhor resposta eletroquímica.

#### 4.4 Difração de raios X pelo método pó.

A Figura 6 mostra os difratogramas de raios X dos materiais  $\text{SiO}_2/3\% \text{SnO}_2$ ,  $\text{SiO}_2/8,6\% \text{SnO}_2$  e  $\text{SiO}_2/12\% \text{SnO}_2$  obtidos a temperatura ambiente e aquecidos a  $150^\circ\text{C}$  que foi a temperatura utilizada para o tratamento das amostras ao efetuar às análises de área superficial. Como podemos observar em nenhum dos materiais se observa indícios de cristalinidade indicando que todos eles se apresentam na fase amorfa. Isso indica que o  $\text{SnO}_2$  apresenta – se pouca mobilidade térmica e está distribuído uniformemente por à matriz de sílica.

O fato de não se observar picos de difração nos materiais  $\text{SiO}_2/3\% \text{SnO}_2$ ,  $\text{SiO}_2/8,6\% \text{SnO}_2$  e  $\text{SiO}_2/12\% \text{SnO}_2$  não indica necessariamente que eles sejam totalmente amorfos, pois domínios cristalinos de  $\text{SnO}_2$  de dimensões muito reduzidas podem não ter sido detectados dentro das condições experimentais utilizadas. Estudos recentes mostraram que o  $\text{SnO}_2$  disperso na matriz de sílica começa a cristalizar quando submetido à temperatura de  $75^\circ\text{C}$  passando de amorfo para cristalino na temperatura de  $400^\circ\text{C}$ <sup>63,64</sup>.

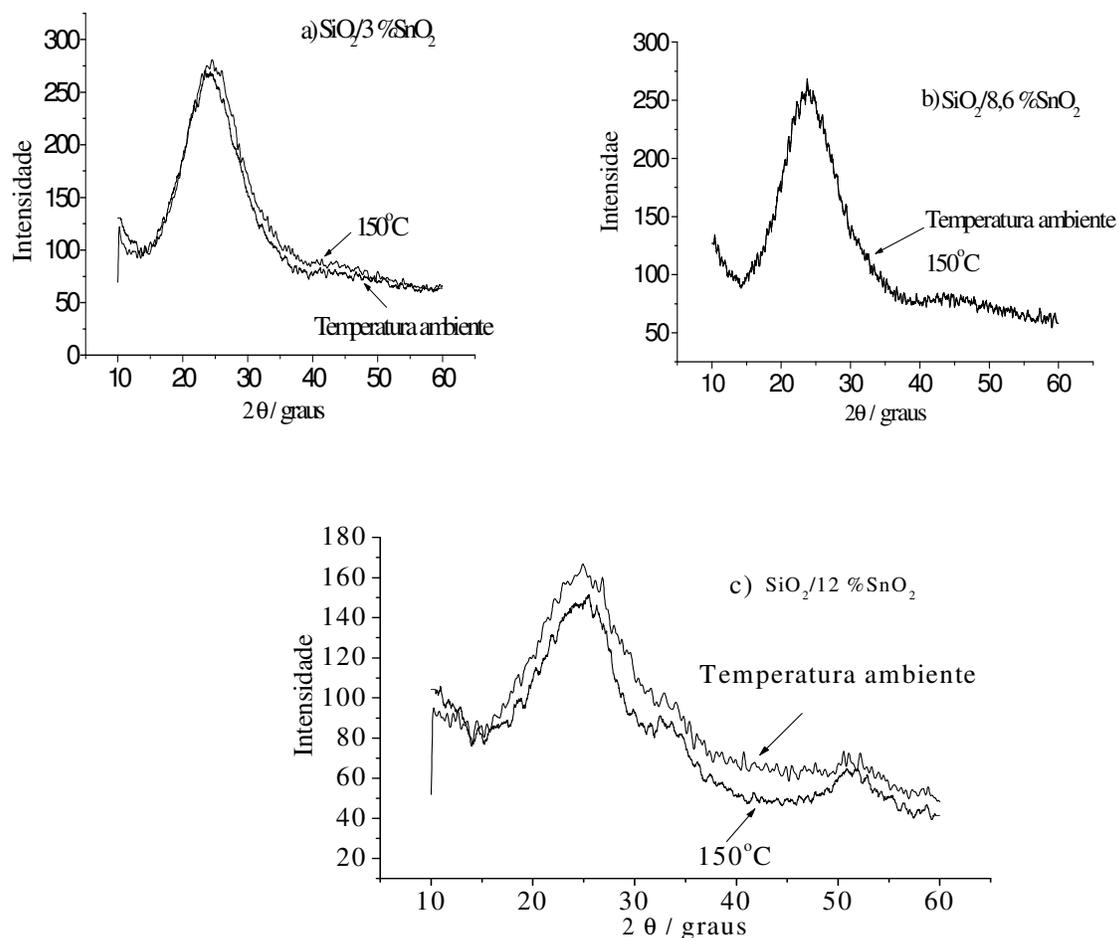


Figura 6: Difratoigramas de raios X dos materiais a)  $\text{SiO}_2/3\% \text{SnO}_2$  b)  $\text{SiO}_2/8,6\% \text{SnO}_2$  e c)  $\text{SiO}_2/12\% \text{SnO}_2$  recém preparados e tratados a 150°C.

#### 4.5 Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis e espectroscopia vibracional do infravermelho.

Os espectros UV-Vis e IV foram obtidos com o objetivo de caracterizar a formação da ftalocianina de cobalto na matriz  $\text{SiO}_2/12\% \text{SnO}_2$ . A

figura 7 mostra o espectro UV-Vis do material sólido  $\text{SiO}_2/12\% \text{SnO}_2/\text{CoPc}$ , em forma de pó. Esse espectro mostra uma banda de média intensidade por volta de 670 nm, correspondente à banda Q. A banda B ou solet aparece na forma de ombro por volta de 350 nm estando possivelmente encoberta pelo aumento do ruído ocasionada pelo material  $\text{SiO}_2/12\% \text{SnO}_2$ .

A banda Q consiste na transição eletrônica  $\pi \rightarrow \pi^*$  do orbital Homo com simetria  $a_{1u}$  para o orbital Lumo com simetria  $e_g$ , enquanto que a banda B consiste da transição do orbital Homo com simetria  $a_{2u}$  para o orbital Lumo com simetria  $e_g$ <sup>65,66</sup>. A banda Q é representada pela transferência de carga do esqueleto pirrol para outros átomos da molécula, enquanto a banda B é representada pela transferência de carga das pontes de nitrogênio para os átomos de carbono do esqueleto pirrol<sup>67</sup>.

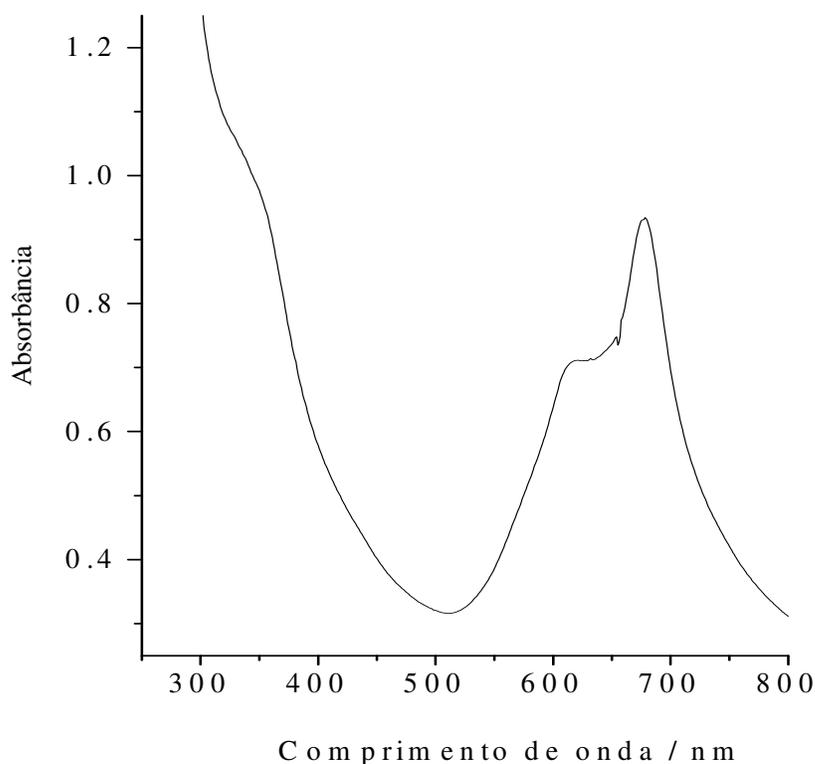


Figura 7: Espectro UV-Vis do material sólido SS12CoPc.

A Figura 8 mostra a comparação entre os espectros de infravermelho dos materiais a)  $\text{SiO}_2/12\%\text{SnO}_2$ , b) SS12CoPc e c) CoPc pura. O espectro do material  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  apresenta bandas em  $1645\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$  H-O-H),  $1074\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  Si-O-Si<sub>asym</sub>),  $794\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  Si-O-Si<sub>sym</sub>),  $458\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$  Si-O-Si),  $563\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  Sn-OH),  $959\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  Si-O referente ao grupo Si-OH). Esta última banda foi deslocada para um número de onda menor, em comparação ao espectro do  $\text{SiO}_2$ , em virtude da formação da ligação Si-O-Sn<sup>18</sup>. A comparação entre os (espectros 7b e 7c) mostram as bandas características da CoPc no material SS12CoPc comprovando a formação da CoPc na matriz  $\text{SiO}_2/12\%\text{SnO}_2$ . As bandas características da CoPc são:  $1333\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C=N);  $1524\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C = C do anel iso-indol);  $1640\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C = C das ligações conjugadas do anel benzênico) and  $727\text{ cm}^{-1}$  (C – H, deformação fora do plano)<sup>68,69</sup>.

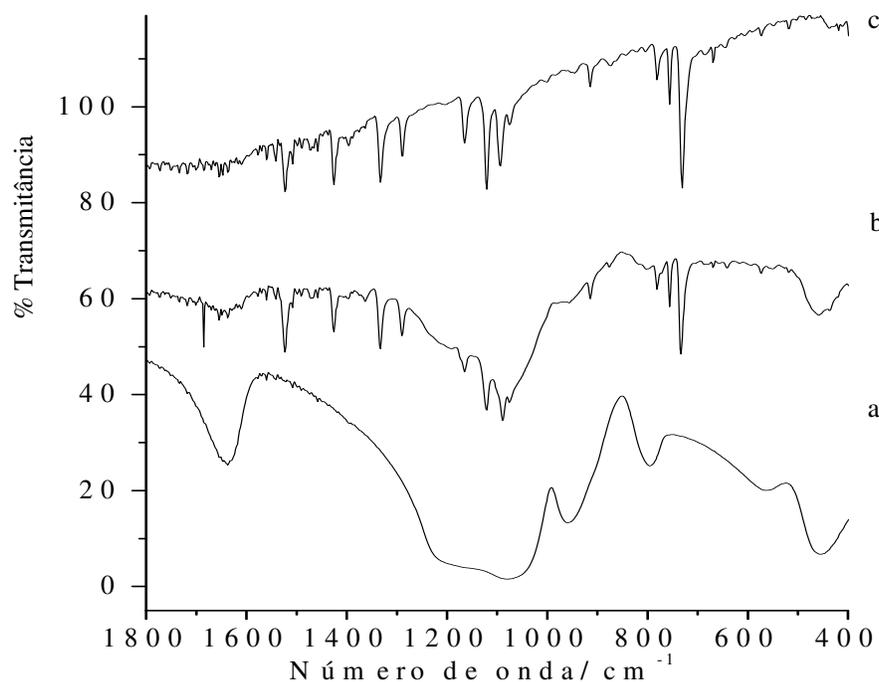


Figura 8: Espectro de infravermelho dos materiais a)  $\text{SiO}_2/12\%\text{SnO}_2$ , b) SS12CoPc e c) CoPc pura.

## 4.6 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).

A Tabela 3 mostra as energias de ligação do material SS12CoPc e a razão atômica entre Sn/Si, Co/Sn.

Os componentes spin-orbita  $\text{Sn}3d_{5/2}$  e  $\text{Sn}3d_{3/2}$  com energias de ligação em 486,8 e 495,4 eV, respectivamente, correspondem a espécie  $\text{Sn(IV)}$ <sup>18,70</sup>. A pequena variação do valor da energia de ligação das componentes  $\text{Sn}3d_{5/2}$  e  $\text{Sn}3d_{3/2}$  quando comparadas com os valores apresentados pelo  $\text{SnO}_2$  puro 486,2 eV e 495,7 eV<sup>7</sup>, respectivamente, está relacionado com o poder polarizante do Sn na formação da ligação Sn-O-Si. O mesmo ocorre com o valor da energia de ligação da componente  $\text{Si}2p_{3/2}$ , no qual também houve uma pequena mudança do valor quando comparado com o  $\text{SiO}_2$  puro sendo igual a 103,2 eV.

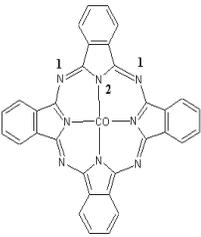
A energia de ligação do componente  $\text{Co}2p_{3/2}$  é 779,8 eV e corresponde ao Co presente na CoPc<sup>55,56</sup>. Outros picos característicos como N1s com energias de ligação de 398,5 e 402,8 eV, são atribuídas aos átomos de nitrogênio do anel pirrol<sup>71</sup>. A pequena variação nos valores das energias de ligação das componentes  $\text{Co}2p_{3/2}$  e N1s quando comparados com valores encontrados para ftalocianina de cobalto livre<sup>71</sup>, indicam que há interação da ftalocianina de cobalto com as espécies Si-OH e Sn-OH presentes na matriz. Porém, não houve problema na formação da molécula ftalocianina de cobalto quando encapsulada dentro dos poros<sup>42</sup>.

Tabela 3: Energias de ligação do material SS12CoPc e a razões atômicas dos átomos Sn/Si, Co/Sn.

Energias de Ligação / eV				Razões Atômicas*		
Co $2p_{3/2}$	N $1s$	Sn $3d$ $3d_{5/2}$ $3d_{3/2}$		Si $2p_{3/2}$	Sn/Si	Co/Sn
779.8	398.5 (1) 402.8 (2)	486.8	495.4	103.4	0.23	0.08

\*Erro  $\pm 8\%$ ,

Tabela 4: Energias de ligação da CoPc livre <sup>71</sup> e do SnO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub> puros <sup>7</sup>.

Co $2p_{3/2}$	N $1s$	SnO <sub>2</sub> Sn $3d$ $3d_{5/2}$ $3d_{3/2}$		SiO <sub>2</sub> Si $2p_{3/2}$	
<u>780,6</u>	<u>399(1)</u> <u>402(2)</u>	<u>486,2</u>	<u>495,7</u>	<u>103,2</u>	

## 4.7 Propriedades eletroquímicas do material SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/CoPc.

### 4.7.1 Estudo da oxidação eletrocatalítica do ácido oxálico.

A Figura 9 mostra o voltamograma de pulso diferencial obtido em solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup> realizando a varredura no sentido anódico para o eletrodo de pasta de carbono contendo o material SS12CoPc. Foram encontrados três picos: um em 0,69 V, correspondente ao processo de oxidação Co<sup>II</sup>Pc/Co<sup>III</sup>Pc e outro em 0,1 V, correspondente ao processo de oxidação Co<sup>I</sup>Pc/Co<sup>II</sup>Pc. A presença do terceiro pico em 0,23 V pode ser atribuída à diferença de influência dos grupos Si-OH e Sn-OH presentes na matriz de sílica, na qual foi formada a ftalocianina de cobalto.

A quantidade de espécies eletroativas na superfície do eletrodo contendo o material SS12CoPc foi estimada pela integração da área do pico de oxidação Co<sup>II</sup>Pc/Co<sup>III</sup>Pc, obtido pela técnica de pulso diferencial sem a presença de ácido oxálico. A quantidade de espécies eletroativas na superfície do eletrodo foi de  $2.3 \times 10^{-10}$  mol cm<sup>-2</sup>. De maneira semelhante, também foi determinada a quantidade de espécies eletroativas na superfície dos eletrodos preparados com os materiais SS3CoPc e SS8,6CoPc, sendo  $3 \times 10^{-11}$  mol cm<sup>-2</sup> e  $9 \times 10^{-11}$  mol cm<sup>-2</sup>, respectivamente. Como podemos observar, ocorre um aumento na quantidade de espécies eletroativas na superfície do eletrodo com o aumento da % SnO<sub>2</sub>. Isso pode estar relacionado com o fato de o Sn-OH, pka = 4,8, ser mais ácido que Si-OH, pka = 7,1<sup>7</sup>, com isso a espécie Co(OAc)<sub>2</sub> reage preferencialmente com o Sn-OH, como mostrado pela etapa A, representada pela Figura 3.

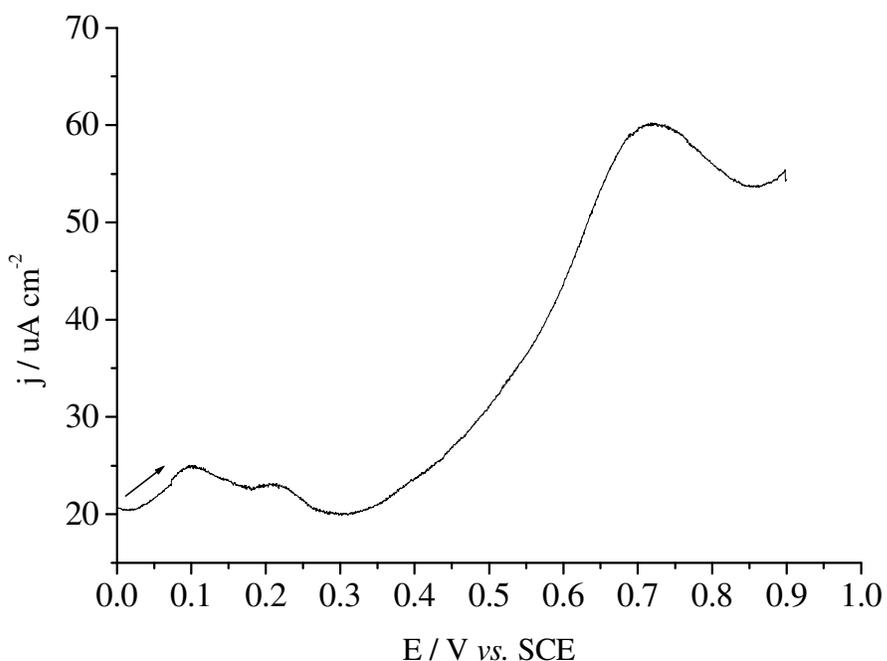


Figura 9: voltamograma de pulso diferencial para o eletrodo de pasta de carbono contendo o material SS12CoPc, obtidos em solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup>.

A Figura 10a mostra o efeito do aumento da concentração de SnO<sub>2</sub> na matriz de sílica. Os voltamogramas cíclicos dos materiais a) SS3CoPc, b) SS8,6CoPc e c) SS12CoPc foram obtidos em solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup> na presença de 1 mmol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico e apresentaram picos de oxidação bem definidos em potencial de 0,77 V.

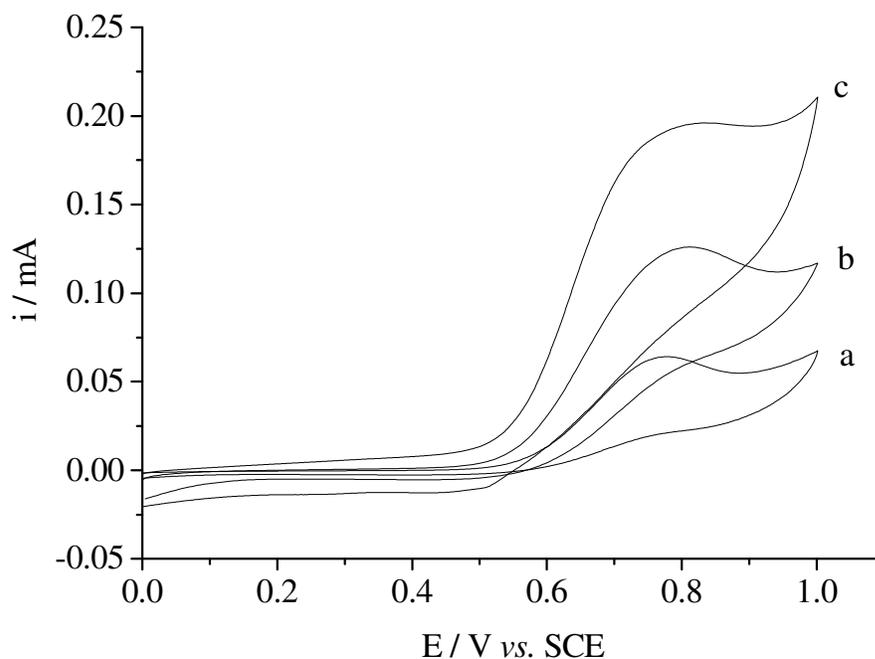


Figura 10a: Voltamogramas cíclicos dos materiais a) SS3CoPc, b) SS8,6CoPc e c) SS12CoPc foram obtidos em solução de KCl 1mol L<sup>-1</sup> na presença de 1 mmol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico..

Pode – se observar um aumento na intensidade da corrente de oxidação à medida que aumenta a concentração de SnO<sub>2</sub> no material (Figura 10b). Isso ocorre devido o aumento da concentração de SnO<sub>2</sub> na matriz ocasionar a diminuição da resistência elétrica dos materiais e também proporcionar o aumento da quantidade de ftalocianina de cobalto eletroativa sintetizada *in situ*, como explicado acima.

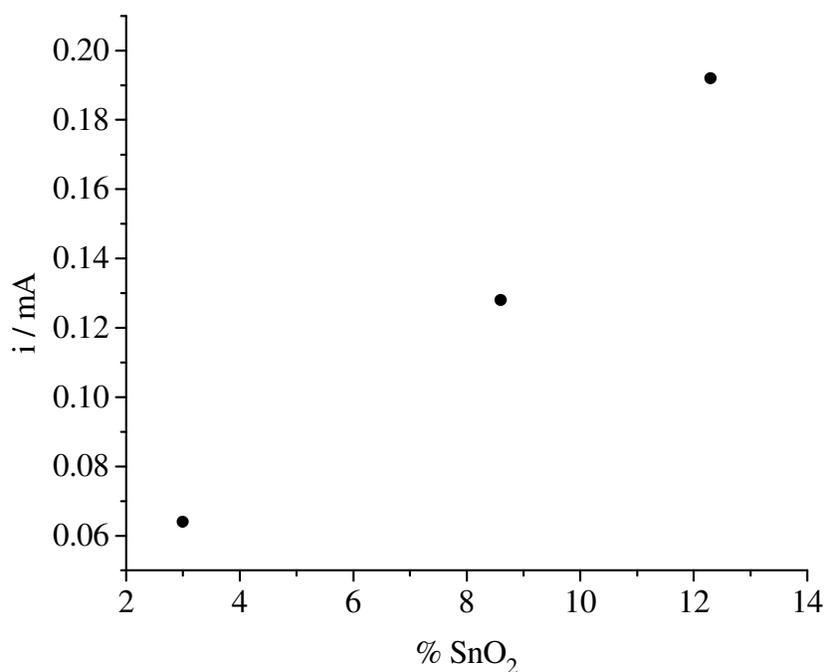


Figura 10b: Aumento na intensidade de corrente de oxidação com o aumento da concentração de SnO<sub>2</sub>.

Em virtude de apresentar melhores resultados, o eletrodo de pasta de carbono contendo o material SS12CoPc foi escolhido para o estudo mais detalhado do processo de oxidação do ácido oxálico através das técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria.

Com o objetivo de estudar a atividade eletrocatalítica do eletrodo de pasta de carbono contendo o material SS12CoPc em relação à oxidação do ácido oxálico em comparação com o eletrodo de pasta de carbono contendo o material SiO<sub>2</sub>/12%SnO<sub>2</sub>/Co(II) e o eletrodo de grafite puro, foram obtidos os voltamogramas cíclicos em KCl 1 mol L<sup>-1</sup> na presença de 1mmol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico (Figura 11). Os (voltamogramas a e b) mostram um máximo de oxidação em 0,98 V referentes à oxidação do ácido oxálico no grafite. Isso mostra que o Co(II) presente no eletrodo de pasta de carbono contendo o

material sem ftalocianina,  $\text{SiO}_2/12\%\text{SnO}_2/\text{Co(II)}$ , não apresenta o processo de oxidação em relação ao ácido oxálico, como visto pelo voltamograma b. O voltamograma c mostra um pico de oxidação em 0,77 V, provando que a ftalocianina de cobalto é responsável pela oxidação do ácido oxálico na interface eletrodo | solução e também contribui para o deslocamento do potencial para valores menos positivos. Através da Figura inserida observa-se que só ocorre aumento da intensidade de corrente quando o ácido oxálico é adicionado em solução.

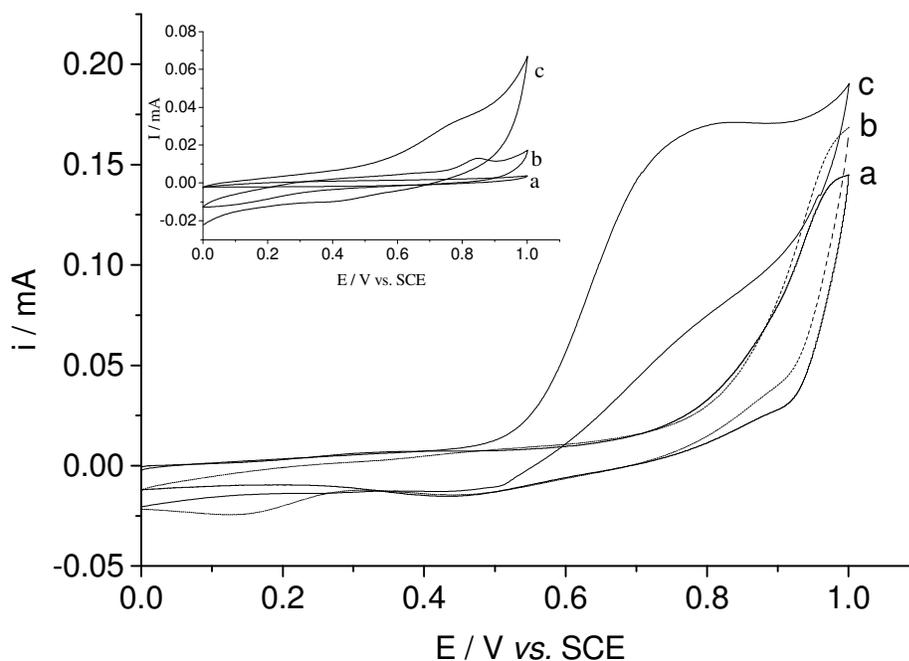


Figura 11: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de a) grafite, b)  $\text{SiO}_2/12\%\text{SnO}_2/\text{Co(II)}/\text{grafite}$  e c)  $\text{SS12CoPc}/\text{grafite}$ , obtidos em solução de  $\text{KCl } 1\text{ mol L}^{-1}$  na presença de  $1\text{ mmol L}^{-1}$  de ácido oxálico,  $\nu = 0,02\text{ V s}^{-1}$ . Figura inserida: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos obtidos em solução de  $\text{KCl } 1\text{ mol L}^{-1}$  na ausência de ácido oxálico.

A Figura 12 mostra os voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de carbono, preparado com o material SS12CoPc com a concentração de ácido oxálico variando de  $8 \times 10^{-5}$  –  $1,3 \text{ mmol L}^{-1}$ . Na ausência de ácido oxálico, nenhum pico de oxidação foi observado. Porém, picos anódicos irreversíveis bem definidos em potencial  $0,77 \text{ V}$  são vistos à medida que vai aumentando a concentração de ácido oxálico, caracterizando assim a oxidação electrocatalítica do ácido oxálico pelo material SS12CoPc.

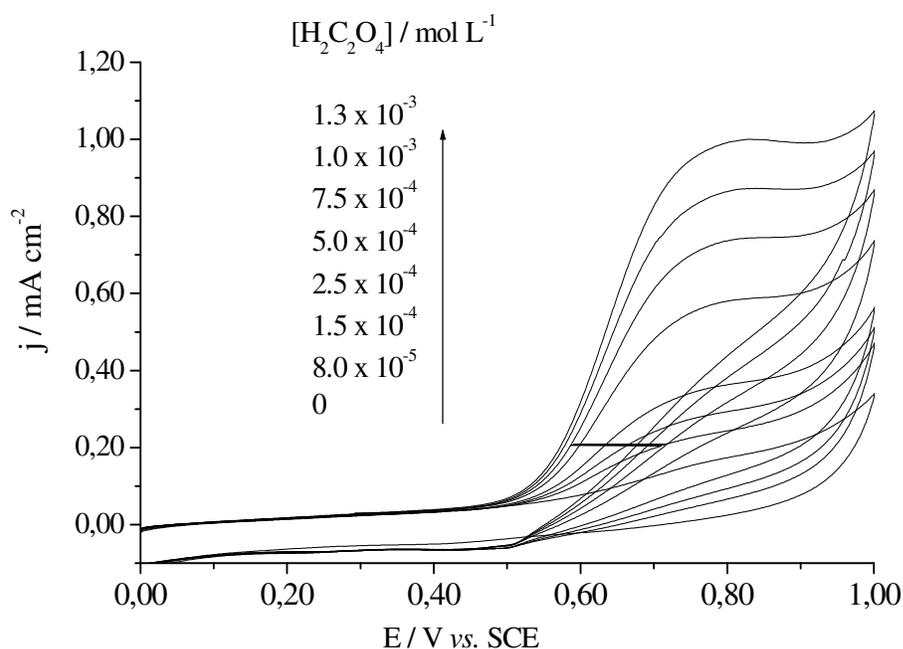
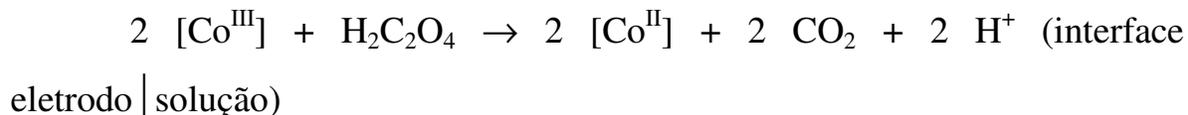
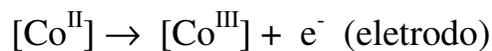


Figura 12: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de carbono, contendo o material SS12CoPc, variando a concentração de ácido oxálico, obtidos em solução de  $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\nu = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ .

Vale ressaltar que a superfície deste eletrodo é renovada facilmente após as análises. Isso é obtido colocando o eletrodo em solução de  $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$  e realizando três ciclos voltamétricos.

O processo de oxidação eletrocatalítica do ácido oxálico na interface eletrodo | solução pode ser representada pelas seguintes equações <sup>73</sup>.



A estabilidade do eletrodo também foi estudada (Figura 13), sendo que depois de 120 ciclos uma pequena mudança na intensidade de corrente foi observada indicando que a ftalocianina de cobalto está fortemente aderida à matriz  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ , presumidamente confinada nos poros. Outra característica importante, é que este eletrodo permaneceu ativo durante várias semanas.

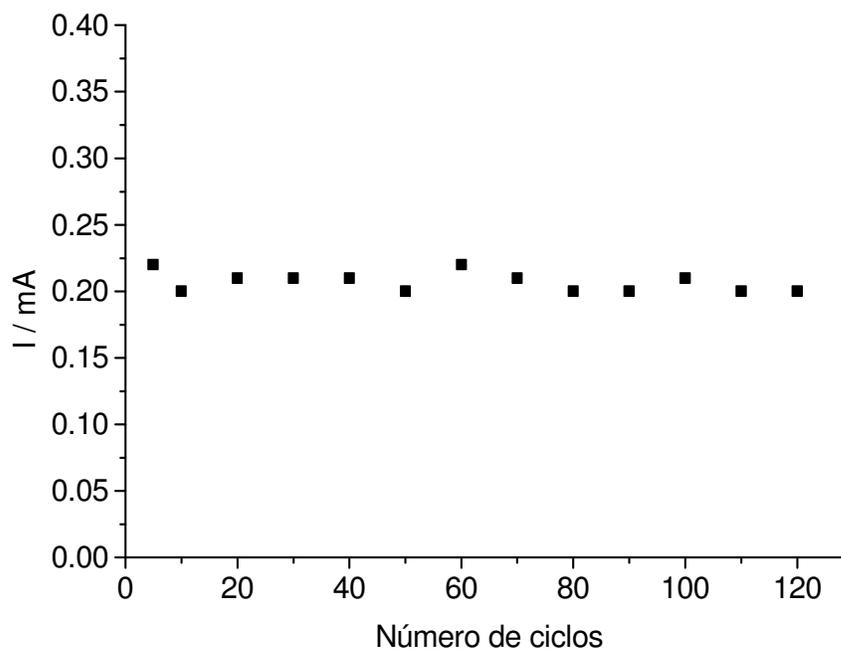


Figura 13: Estabilidade do eletrodo de pasta de carbono contendo o material SS12CoPc após 120 ciclos. Dados obtidos em solução de KCl 1mol L<sup>-1</sup> na presença de 1 mmol L<sup>-1</sup> de ácido oxálico,  $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ .

Com o objetivo de determinar o potencial ótimo para aplicar no estudo cronoamperométrico, a resposta eletrocatalítica de vários potenciais aplicados a uma concentração fixa de  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  de ácido oxálico foi estudada. A partir deste estudo, o potencial de  $0,77 \text{ V}$  foi escolhido, em virtude de apresentar maior corrente eletrocatalítica.

A Figura 14a mostra os cronoamperogramas obtidos após sucessivas adições de soluções de ácido oxálico, com a concentração variando  $5 \times 10^{-5} - 1,2 \text{ mmol L}^{-1}$ , com potencial fixo em  $0,77 \text{ V}$  e um tempo análise de  $120 \text{ s}$ .

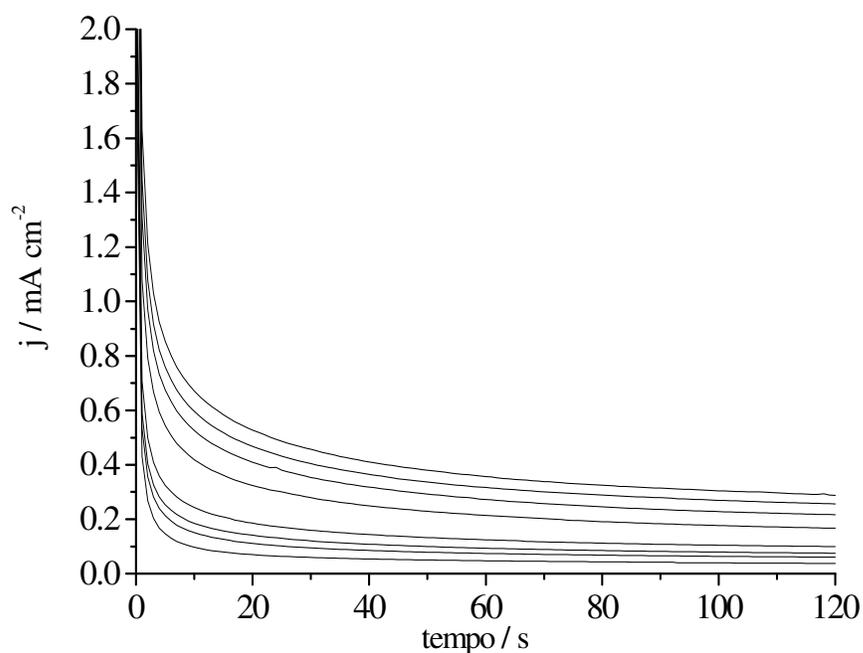


Figura 14a: Cronoamperogramas obtidos com a concentração de ácido oxálico variando  $5 \times 10^{-5} - 1,2 \text{ mmol L}^{-1}$ , obtidos em solução de  $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\nu = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ .

A relação da densidade de corrente,  $j$ , versus concentração de ácido oxálico (Figura 14b), mostra uma relação linear com um limite de detecção estimado em  $30 \mu\text{mol L}^{-1}$ , valor este menor quando comparado com o

encontrado na literatura <sup>31</sup>. Para concentrações maiores que 1,2 mmol L<sup>-1</sup> o eletrodo passa a não responder mais linearmente com o aumento da concentração de ácido oxálico.

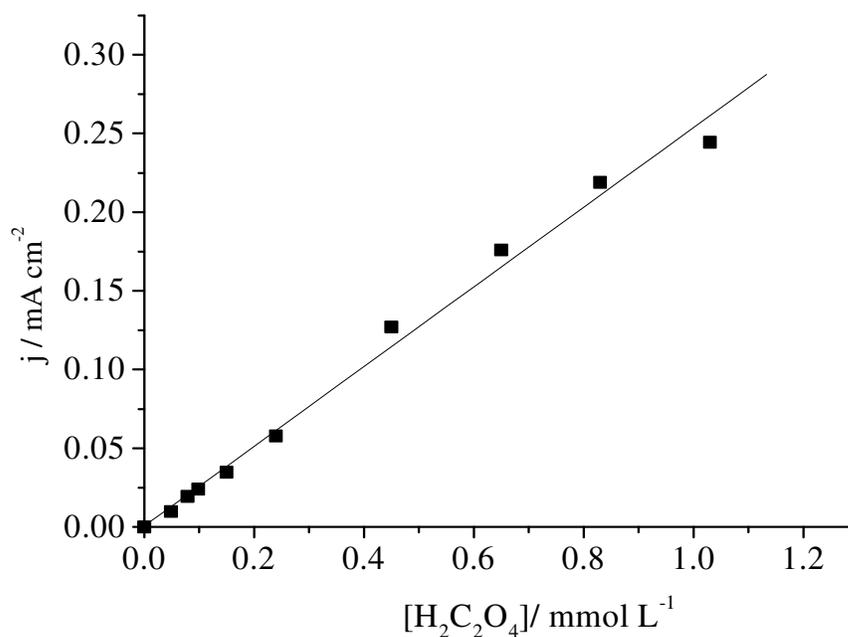


Figura 14b: Relação densidade de corrente,  $j$ , versus concentração de ácido oxálico, obtidos em solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup>,  $v = 0,02$  V s<sup>-1</sup>.  $n = 10$  e  $r = 0,996$ .

O eletrodo de pasta de carbono contendo o material SS12CoPc apresentou maior sensibilidade e, conseqüentemente, melhor resposta eletrocatalítica em relação à oxidação do ácido oxálico, em comparação com outros trabalhos encontrados na literatura <sup>39,74,75</sup>, no qual a ftalocianina de cobalto foi adsorvida na superfície.

Com o objetivo de elucidar o processo de transferência de massa na superfície do eletrodo o efeito da velocidade de varredura ( $v$ ) na intensidade

de corrente foi estudado na presença de  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  de ácido oxálico. A relação linear entre a densidade de corrente,  $j$ , versus raiz quadrada da velocidade de varredura ( $v^{1/2}$ ), como mostrado pela Figura 15, indica que o processo de transferência de massa é controlado por difusão na interface eletrodo | solução <sup>76,77</sup>. O processo de transferência de massa controlado por difusão é aquele em que os íons oxalato se deslocam espontaneamente da solução para a superfície do eletrodo devido à formação de um gradiente de concentração.

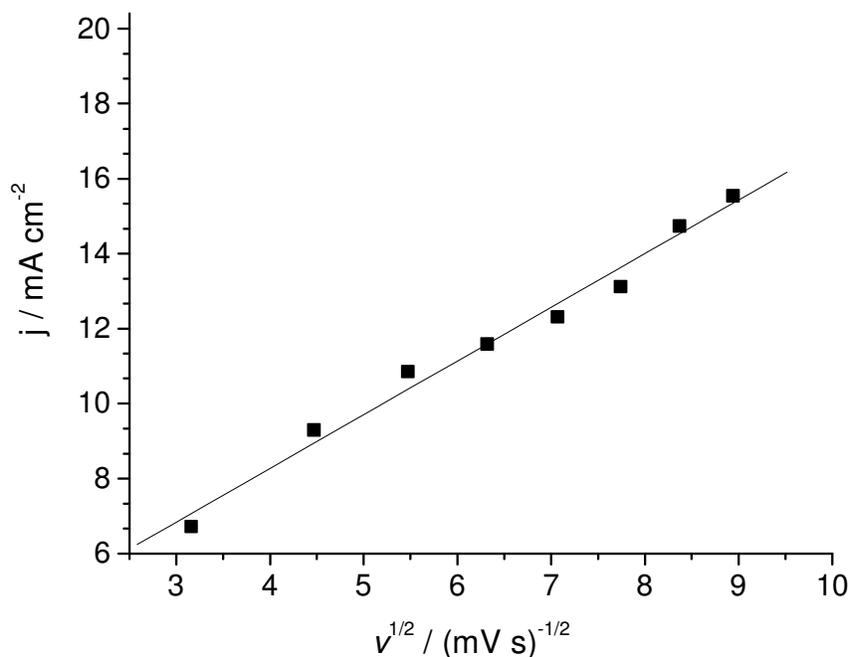


Figura 15: Densidade de corrente,  $j$ , versus raiz quadrada da velocidade de varredura ( $v^{1/2}$ ), obtidos em solução de  $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6$ ,  $n=8$  e  $r = 0,992$ .

O efeito do pH no processo de eletrooxidação foi estudado na presença de  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  de solução de ácido oxálico com o pH variando de 3 – 10. A Figura 16 mostra que o potencial permaneceu constante na faixa de pH

de 5 – 10. Para valores de  $\text{pH} < 5$ , houve o deslocamento do potencial para valores mais positivos devido a oxidação do ácido oxálico envolver a participação de prótons apresentando  $\text{pK}_{a1} = 1,25$  e  $\text{pK}_{a2} = 4,3$  e também ocorrer a protonação da superfície do material produzindo as espécies  $\text{SnOH}_2^+$  e  $\text{SiOH}_2^+$ , levando em consideração os pontos isoelétricos de 4,5 e 2,2, respectivamente) <sup>78</sup>.

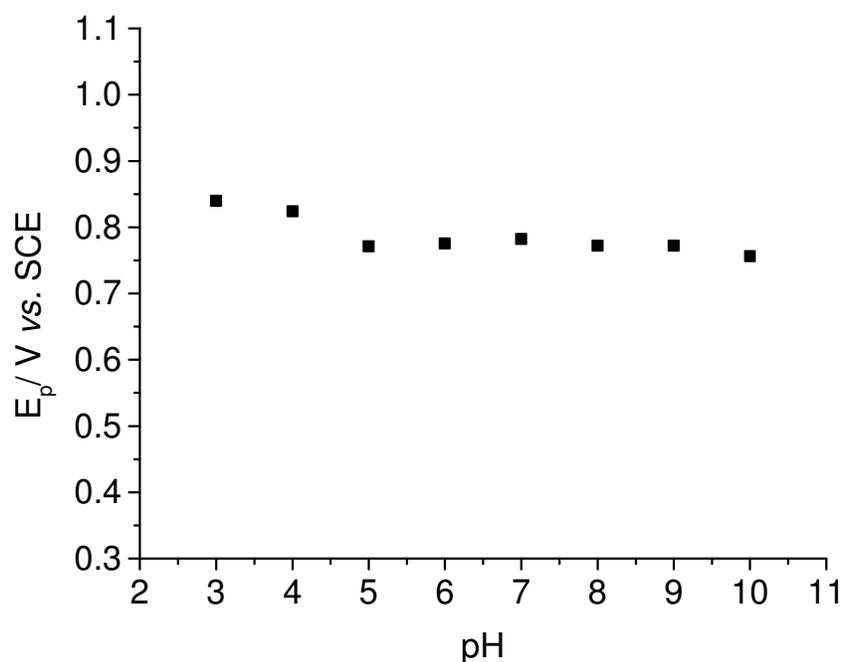


Figura 16: Estudo da variação do potencial  $E_p$  com o  $\text{pH}$ , obtidos em solução de  $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\nu = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ .

#### 4.7.2 Estudo da oxidação eletrocatalítica do nitrito.

No estudo da eletrooxidação do nitrito foi utilizado o eletrodo de disco rígido prensado em relação ao eletrodo de pasta de carbono, principalmente pelo fato de não precisar usar o nujol (aglomerante) que aumenta a resistividade do material devido inibir a atividade eletrocatalítica de algumas moléculas de ftalocianina de cobalto, além de apresentar baixa reprodutibilidade e também pelo fato de, atualmente, este tipo de eletrodo ser objeto de muito estudo por parte do grupo.

Com o objetivo de avaliar a atividade eletrocatalítica do eletrodo de disco rígido prensado contendo o material SS12CoPc em relação à oxidação do nitrito, um teste inicial foi realizado colocando o eletrodo em solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup> em pH 6, contendo 1 mmol L<sup>-1</sup> de solução de nitrito. Como mostrado pela Figura 17a, nenhum pico referente à oxidação do nitrito foi observado. Porém, depois de polir a superfície do eletrodo em um papel de seda, um pico de oxidação do nitrito em 0,79 V foi observado, Figura 17b. Isso ocorre, em virtude da ftalocianina de cobalto não estar exposta na superfície do disco em função dos poros estarem bloqueados devido o disco ser submetido a uma pressão de 3 Ton. Portanto, a ação de polir a superfície do eletrodo, faz com que a camada superior da superfície do eletrodo seja removida, fazendo com que a ftalocianina de cobalto fique exposta para oxidar o nitrito<sup>79</sup>, como pode ser observado.

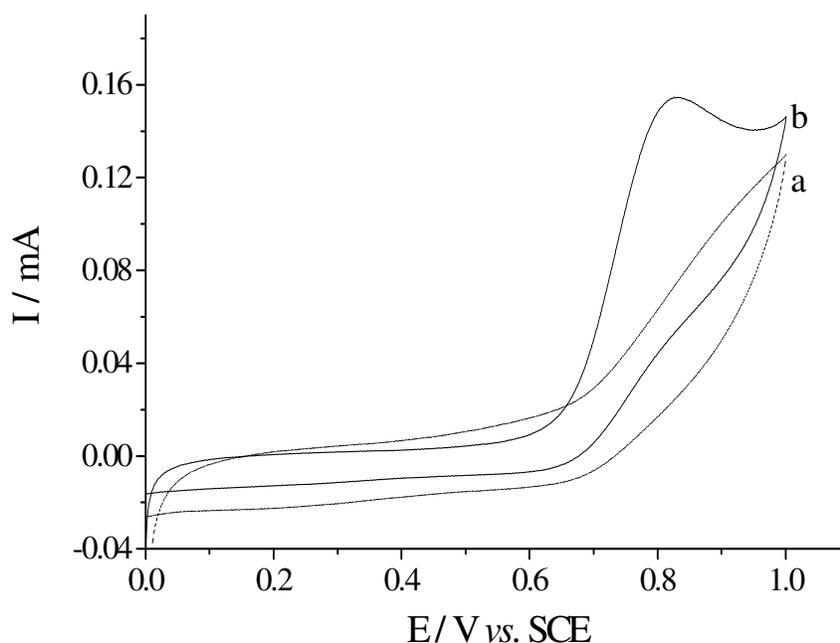


Figura 17: Voltamograma do eletrodo de disco rígido prensado contendo o material SS12CoPc a) antes de polir e b) depois de polido, obtidos solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup>, pH 6, contendo 1 mmol L<sup>-1</sup> NO<sub>2</sub><sup>-</sup>,  $\nu = 0,02$  V s<sup>-1</sup>.

Com o objetivo de validar a atividade eletrocatalítica do eletrodo de disco rígido prensado contendo o material SS12CoPc em relação à oxidação do nitrito em comparação com o eletrodo disco rígido prensado contendo o material SiO<sub>2</sub>/12%SnO<sub>2</sub>/Co(II) e o eletrodo de grafite puro, foram obtidos os voltamogramas cíclicos em KCl 1 mol L<sup>-1</sup> na presença de 1mmol L<sup>-1</sup> de nitrito, Figura 18. Os (voltamogramas a e b) mostram um máximo de oxidação em 0,98 V referente à oxidação do nitrito no grafite. O Co(II) presente no eletrodo de disco rígido contendo o material SiO<sub>2</sub>/12%SnO<sub>2</sub>/Co(II) não apresenta o processo de oxidação em relação ao nitrito, como visto pelo voltamograma b, devido não apresentar nenhum pico de oxidação. O voltamograma c mostra o aparecimento de um pico de oxidação em 0,79 V, provando que é a

ftalocianina de cobalto que promove a reação de oxidação do nitrito na interface eletrodo | solução e também contribui para o deslocamento do potencial para valores menos positivos. Através da Figura inserida observa-se que só ocorre aumento da intensidade de corrente quando se adiciona o nitrito em solução.

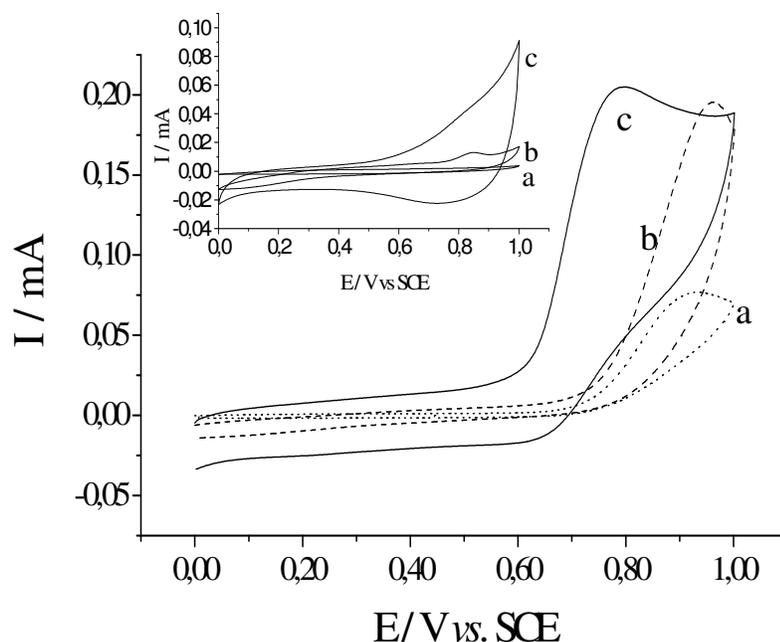


Figura 18: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de a) grafite, b) eletrodo de disco rígido prensado  $\text{SiO}_2/12\%\text{SnO}_2/\text{Co(II)}$  e c) eletrodo de disco rígido prensado SS12CoPc, obtidos em solução de  $\text{KCl } 1\text{ mol L}^{-1}$  na presença de  $1\text{ mmol L}^{-1}$  de nitrito,  $\nu = 0,02\text{ V s}^{-1}$ . Figura inserida: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos obtidos em solução de  $\text{KCl } 1\text{ mol L}^{-1}$ , na ausência de nitrito.

Um teste subsequente também foi realizado, com o objetivo de estudar o comportamento do potencial de pico,  $E_p$ , em diferentes concentrações de solução de KCl, sendo 0,1, 0,5 e 1 mol L<sup>-1</sup>.

A Figura 19 mostra que não houve variação do potencial com a variação da concentração da solução de KCl, na presença de 1 mmol L<sup>-1</sup> de nitrito. Sendo assim, a solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup> foi escolhida para realizar os demais testes eletroquímicos em relação as demais, em virtude de diminuir a espessura da dupla camada elétrica fazendo com que o nitrito fique mais próximo da superfície do eletrodo <sup>77</sup>.

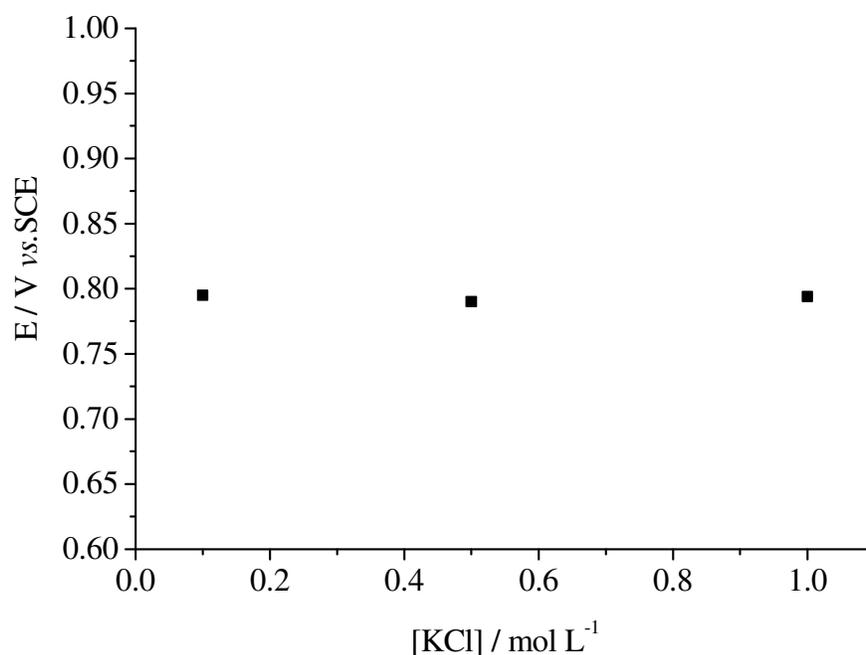


Figura 19: Estudo da variação do potencial com a variação da concentração das soluções de KCl presença de 1 mmol L<sup>-1</sup> de nitrito  $v = 0,02$  V s<sup>-1</sup>.

Em virtude de o material SS12CoPc ser poroso, a área efetiva ( $A_{\text{ef}}$  em  $\text{cm}^2$ ) do eletrodo de disco rígido prensado foi calculada usando a solução de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , como sonda redox, juntamente com a aplicação da equação de Randles-Sevich para processos reversíveis<sup>76</sup>.

$$I_{\text{pa}} = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A_{\text{eff}} D^{1/2} v^{1/2} C_0 \quad \text{eq 1}$$

no qual  $I_{\text{pa}}$  é a corrente de pico anódico,  $D$  é o coeficiente de difusão,  $v$  a velocidade de varredura e  $C_0$  a concentração do  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

O gráfico de  $I_{\text{pa}} \times v^{1/2}$  (não mostrado) foi obtido em diferentes velocidades de varredura, no qual o eletrodo foi imerso em uma solução de  $\text{KCl}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ , contendo  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  solução de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . O coeficiente de difusão da sonda redox específico para a concentração de  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  é de  $D = 7,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ <sup>29</sup>. A área efetiva do eletrodo de disco rígido prensado foi calculada usando o coeficiente angular do gráfico  $I_{\text{pa}} \times v^{1/2}$  ( $5,68 \times 10^{-4} \text{ A v}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$ ), sendo igual a  $0,77 \text{ cm}^2$ .

A Figura 20 mostra o voltamograma de pulso diferencial para o eletrodo de disco rígido prensado, após ser polido, contendo o material SS12CoPc, obtido em solução de  $\text{KCl}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  sem a presença de nitrito. Dois picos podem ser observados sendo um em  $0,10 \text{ V}$ , referente ao processo de oxidação  $\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}/\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}$  e outro em  $0,73 \text{ V}$  referente ao processo de oxidação  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}/\text{Co}^{\text{III}}\text{Pc}$ . A partir do voltamograma de pulso diferencial a quantidade de espécies eletroativas na superfície do eletrodo foi estimada através da integração da área do pico de oxidação  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}/\text{Co}^{\text{III}}\text{Pc}$ , sendo de  $1,3 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ .

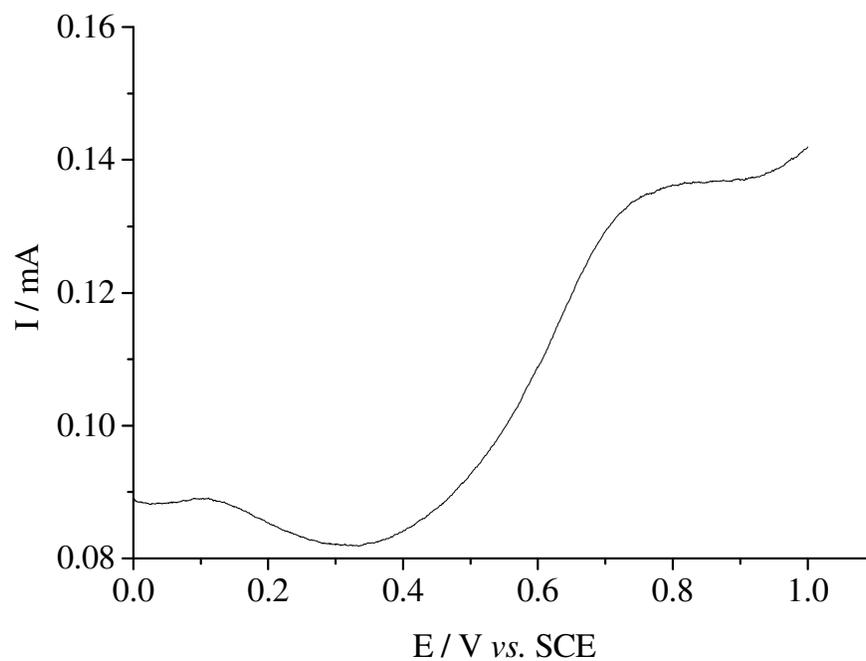


Figura 20: Voltamograma de pulso diferencial do eletrodo de disco rígido prensado, após ser polido, contendo o material SS12CoPc, obtidos em solução de KCl  $1\text{ mol L}^{-1}$ , na ausência de nitrito.

A Figura 21a mostra os voltamogramas cíclicos com pico de oxidação em 0,79 V, no qual ocorre um aumento na intensidade da corrente catalítica à medida que vai aumentando a concentração do nitrito na solução, confirmando assim a atividade eletrocatalítica do material SS12CoPc.

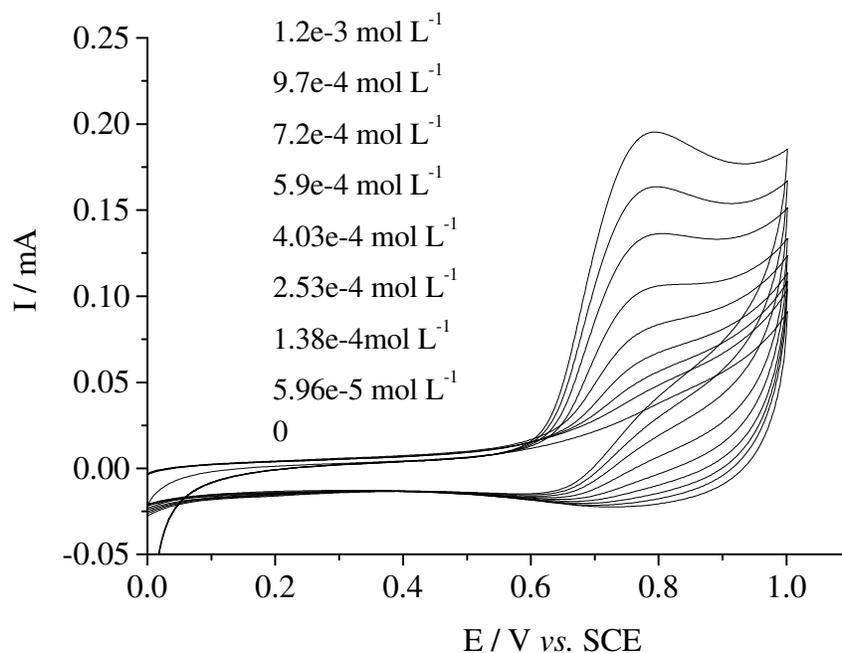


Figura 21a: Voltamogramas cíclicos com pico de oxidação em 0,79 V, obtidos em solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup> na presença de diferentes concentrações de nitrito,  $\nu = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ .

A Figura 21b mostra a relação linear entre a  $I_{pa} \times [\text{NO}_2^-]$  com a concentração de nitrito variando entre  $5,96 \times 10^{-5} - 1,2 \text{ mmol L}^{-1}$ . Este gráfico indica claramente que não houve saturação da superfície do eletrodo durante a análise do nitrito nessa faixa de concentração escolhida.

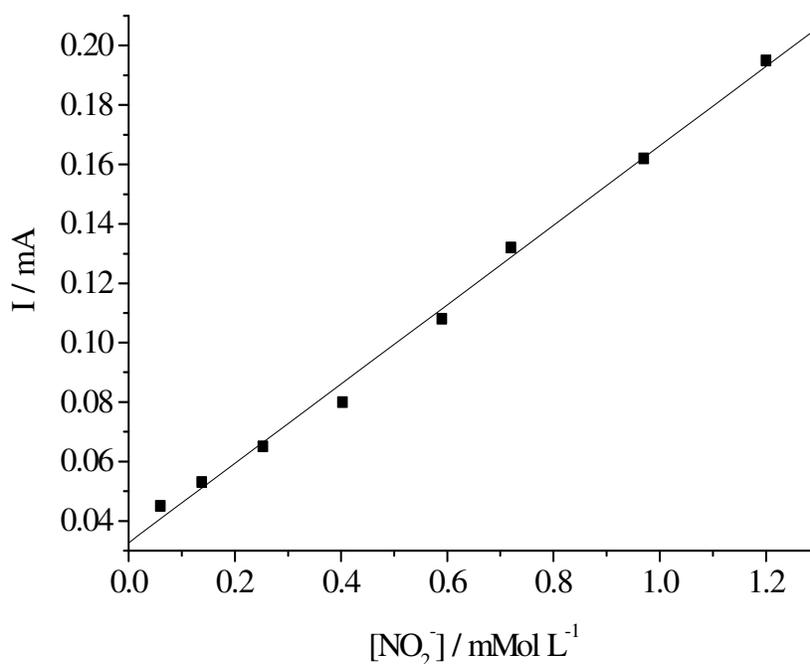


Figura 21b: Relação linear entre a  $I_{pa}$  x  $[NO_2^-]$ , obtidos em solução de KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$  na presença de diferentes concentrações de nitrito,  $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ ,  $n=8$  e  $r = 0,997$ .

Com o objetivo de elucidar o processo de transferência de massa do nitrito na superfície do eletrodo de disco rígido prensado foi realizado o estudo da corrente em diferentes velocidades de varredura ( $0,01 - 0,1 \text{ V s}^{-1}$ ) na presença de  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  de nitrito (voltamogramas não mostrados). A Figura 22 mostra a relação linear entre a corrente catalítica e a raiz quadrada da velocidade de varredura,  $v^{1/2}$ , indicando que o processo de transferência de massa é controlado por difusão na interface eletrodo | solução <sup>76,77</sup>. Esta relação é descrita pela seguinte equação:

$$I_p/\text{mA} = (0,03 \pm 0,07) + (1,54 \pm 0,04)v^{1/2}/\text{V s}^{-1} \quad \text{eq 2}$$

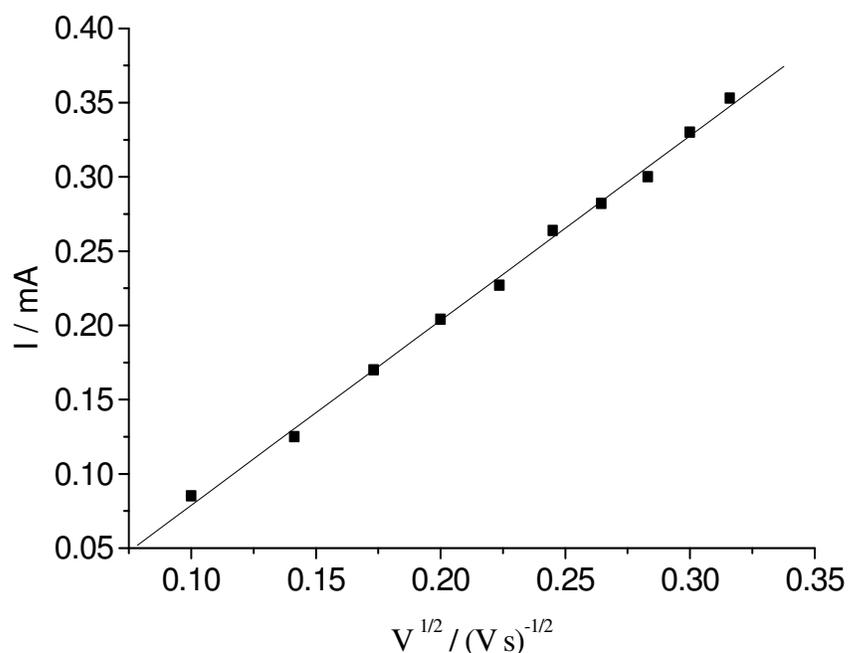


Figura 22: Relação linear entre a corrente catalítica, com a raiz quadrada da velocidade de varredura,  $v^{1/2}$ , obtidos em solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup>, pH 6, na presença de 1 mmol L<sup>-1</sup> de nitrito  $n= 10$  e  $r = 0,998$

Considerando ainda o estudo feito em diferentes velocidades de varredura, o número de elétrons envolvidos na reação geral de oxidação do nitrito,  $n$ , foi obtido a partir do coeficiente angular do gráfico  $I_{pa}$  vs.  $v^{1/2}$ , utilizando a equação para processo totalmente irreversível controlado por difusão<sup>76</sup>.

$$I_p = (2.99 \times 10^5) n[(\alpha)n_a]^{1/2} AC_o^*D_o^{1/2}v^{1/2} \quad \text{eq 3}$$

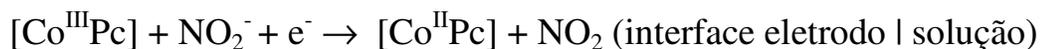
onde  $\alpha$  é o coeficiente de transferência de elétrons,  $n_a$  é o número de elétrons envolvidos na etapa determinante e  $A$  (cm<sup>2</sup>),  $D_o$  (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) and  $C_o^*$  (mol cm<sup>-3</sup>)

correspondem, respectivamente, a área do eletrodo, ao coeficiente difusional e a concentração de nitrito,. Neste estudo os valores de concentração e coeficiente de difusão para o nitrito foram  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $2,1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ <sup>80</sup>, respectivamente.

Com o objetivo de calcular o valor  $[(\alpha)n_a]$  para o processo de oxidação do nitrito, foi usado uma aproximação baseada na diferença do potencial de pico,  $E_p$ , com o potencial obtido à meia altura do pico,  $E_{p/2}$ , dado pela equação<sup>80</sup> abaixo:

$$[(\alpha)n_a] = 47,7 \text{ mV}/(E_p - E_{p/2}) \quad \text{eq 4}$$

Sendo assim, o valor de  $[(\alpha)n_a]$  usado na eq 3 para calcular o número de elétrons,  $n_a$ , foi 0,53. Então o  $n_a$  calculado foi 2,01, sugerindo que 2 elétrons participam do mecanismo de reação de oxidação do nitrito, no qual o íon  $\text{NO}_3^-$ , é o principal produto da reação como encontrado na literatura<sup>50,81</sup>. O mecanismo de oxidação do nitrito na superfície do eletrodo de disco rígido prensado pode ser representado por:



A formação do  $\text{NO}_2$  gera, em seguida, os íons nitrito e nitrato através de uma reação rápida<sup>80,82,83</sup>.



Sendo que a reação que mostra a oxidação do nitrito a nitrato é:



O efeito do pH no processo de eletrooxidação foi estudado na presença de  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  de nitrito com o pH variando de 5 – 9. Como pode ser visto pela Figura 23, nenhuma mudança no potencial de eletrooxidação do nitrito foi observada para o valor de  $\text{pH} \geq 5$ . Porém para valores de  $\text{pH} < 5$ , houve os testes não foram realizados devido ocasionar a protonação da superfície do material produzindo  $\text{SnOH}_2^+$  e  $\text{SiOH}_2^+$ , (ponto isoelétrico 4,5 e 2,2, respectivamente) <sup>78</sup>.

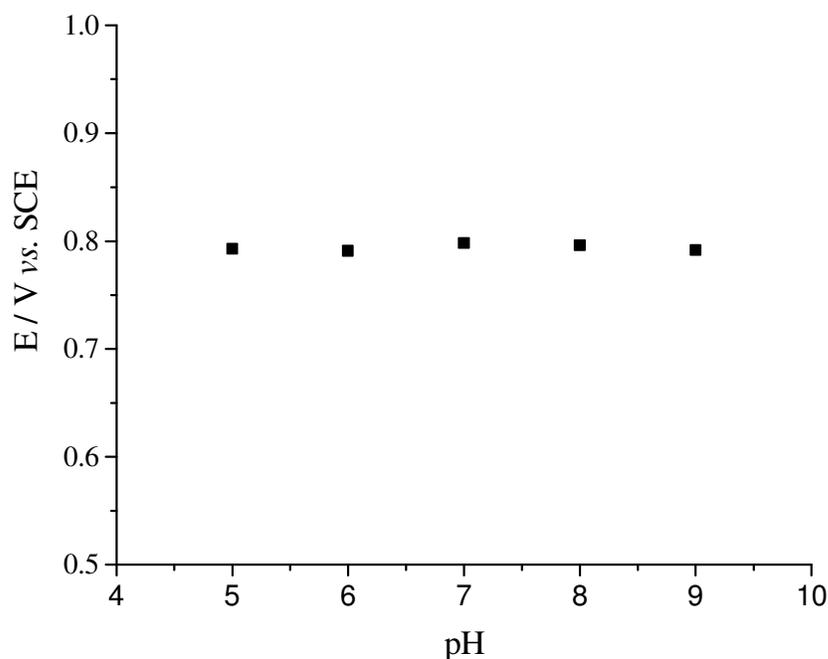


Figura 23: Efeito do pH no potencial de eletrooxidação catalítica na presença de  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  nitrito,  $\nu = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ .

A estabilidade do eletrodo de disco rígido contendo o material SS12CoPc foi estudada na presença de  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  de nitrito, sendo que depois de 100 ciclos uma pequena variação na intensidade da corrente foi observada (Figura 24). Isso indica que a ftalocianina de cobalto está presumidamente

confinada nos poros da matriz. Outra informação importante é que não houve alteração na resposta do eletrodo em relação à oxidação eletrocatalítica do nitrito após 1 mês de uso.

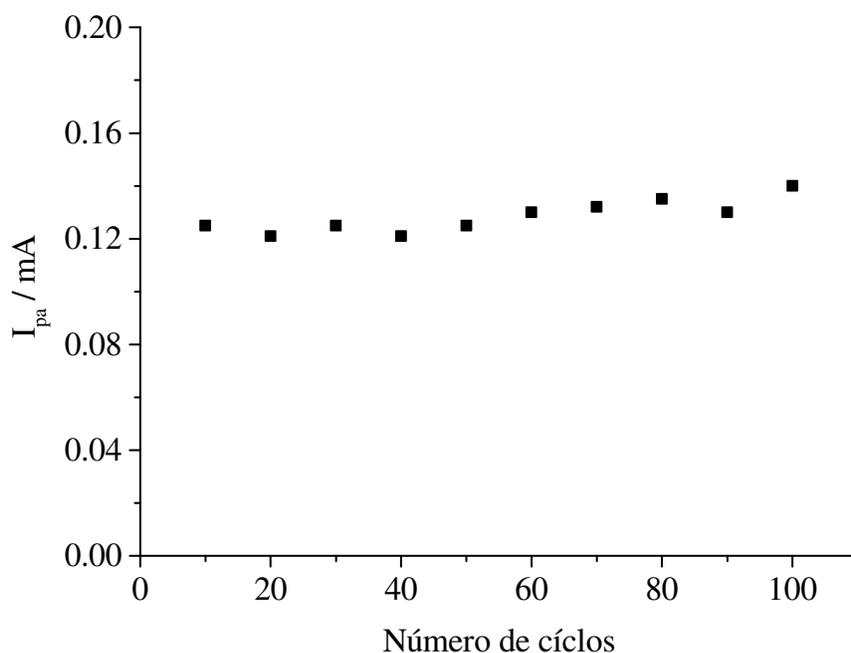


Figura 24: Estabilidade do eletrodo de disco rígido contendo o material SS12CoPc, obtidos em solução de KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 6, na presença de  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  de nitrito.  $\nu = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ .

A técnica de cronoamperometria foi usada com o objetivo de calcular o coeficiente de difusão,  $D$ , do nitrito no eletrodo de disco rígido prensado.

Os cronoamperogramas foram obtidos variando a concentração de nitrito ( $6 \times 10^{-5} - 1,2 \text{ mmol L}^{-1}$ ) com o potencial fixo em  $0,8 \text{ V}$ , em solução de KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$  (Figura não mostrada). Um típico gráfico  $I \times t$  indica que a corrente observada é controlada por difusão, no intervalo de tempo variando

de 0,9 – 1,4 s. Sendo assim, o coeficiente de difusão,  $D$ , foi determinado usando a equação de Cottrel <sup>76,84</sup>:

$$I = n F A_{\text{eff}} D^{1/2} C \pi^{-1/2} t^{-1/2} \quad \text{eq 5}$$

onde  $n$ , corresponde ao número de elétrons,  $F$ , constante de Faraday,  $A_{\text{eff}}$ , área efetiva do eletrodo de disco prensado e  $t$ , tempo em segundos. Portanto, baseado na eq 5 e utilizando o coeficiente angular do gráfico  $I \times t^{-1/2}$  (Figura 25), na presença de  $1,2 \text{ mmol L}^{-1}$  de nitrito e considerando  $n$  igual a 2, o valor do coeficiente de difusão estimado foi  $1,90 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , valor esse bem próximo ao encontrado na literatura ( $2,1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) <sup>80</sup>.

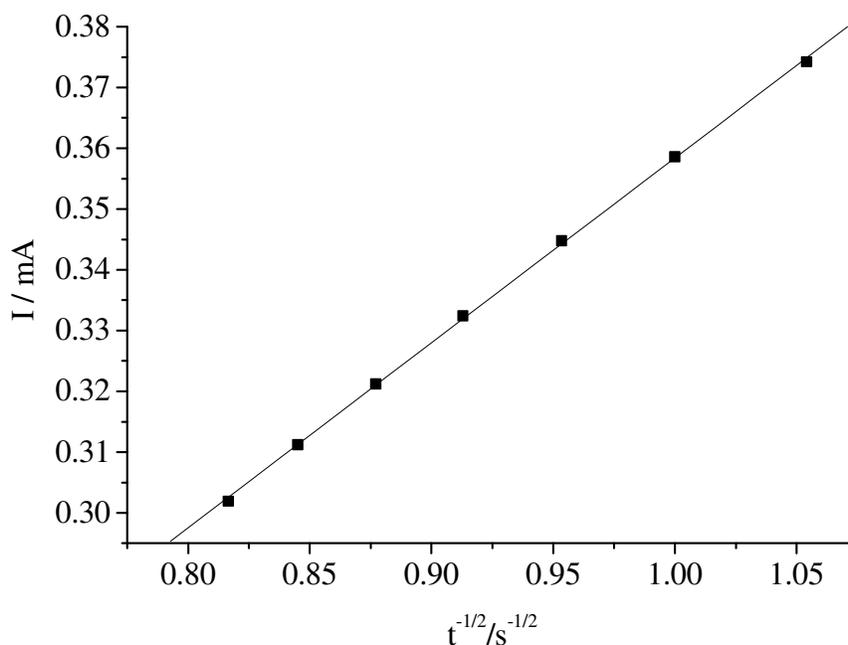


Figura 25: Gráfico  $I$  vs.  $t^{-1/2}$ , obtidos em solução de  $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$  na presença de  $1,2 \text{ mmol L}^{-1}$  de nitrito,  $n = 7$  e  $r = 0,998$

Com o intuito de fazer à caracterização analítica do eletrodo de disco rígido prensado contendo o material SS12CoPc a técnica de voltametria de pulso diferencial foi utilizada, em virtude de apresentar baixa corrente de fundo <sup>77</sup>, permitindo assim a detecção de baixas concentrações de nitrito. A Figura 26a mostra os voltamogramas de pulso diferencial obtidos com a concentração de nitrito variando  $2 \times 10^{-6} - 3,85 \text{ mmol L}^{-1}$ , obtidos em solução de KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . Como pode ser visto nos voltamogramas houve o deslocamento do potencial de eletrooxidação do nitrito para valores menos positivos (0,73 V) quando comparado com a voltametria cíclica.

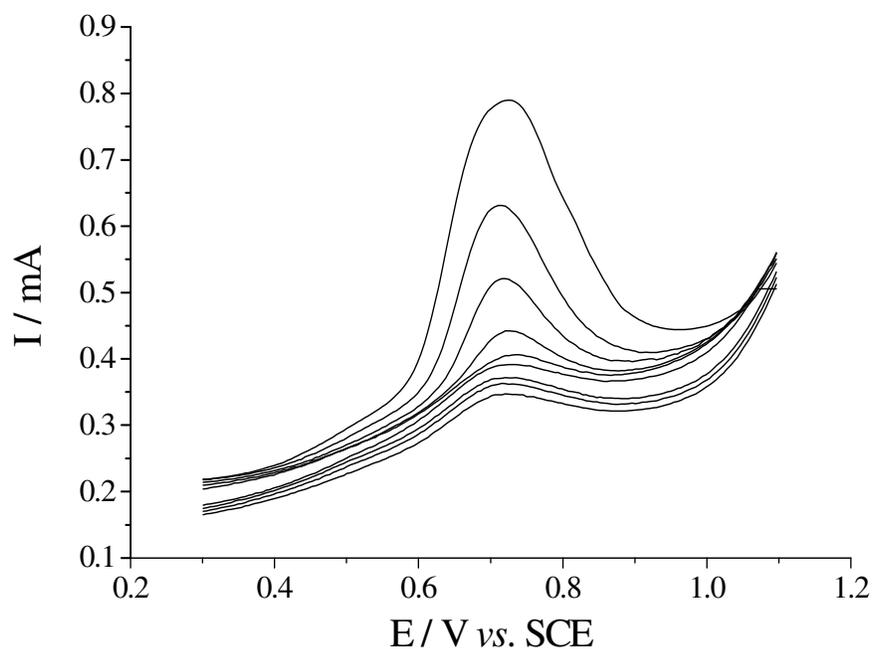


Figura 26a: Voltamogramas de pulso diferencial do eletrodo de disco rígido prensado contendo o material SS12CoPc com a concentração de nitrito variando  $2 \times 10^{-6} - 3,85 \text{ mmol L}^{-1}$ , obtidos em solução de KCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Ainda com relação aos voltamogramas de pulso diferencial, a Figura 26b mostra a relação linear entre a  $I \times [\text{NO}_2^-]$  que pode ser expressa de acordo com a seguinte equação:

$$I_p / \text{mA} = (1.35 \pm 0.36) + (9.34 \pm 0.23) [\text{NO}_2^-] / \text{mmol L}^{-1} \quad \text{eq 6}$$

este eletrodo mostrou boa resposta linear em relação à variação da concentração de nitrito não apresentando saturação da superfície.

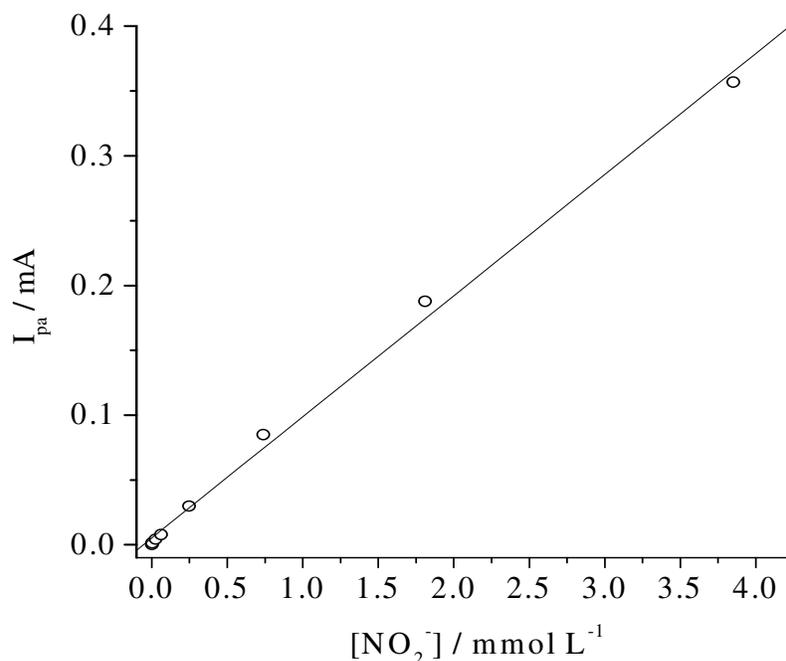


Figura 26b: Relação linear entre a  $I \times [\text{NO}_2^-]$  obtidos a partir dos voltamogramas de pulso diferencial do eletrodo de disco rígido prensado contendo o material SS12CoPc com a concentração de nitrito variando  $2 \times 10^{-6} - 3,85 \text{ mmol L}^{-1}$  em solução de KCl  $1 \text{ mol}^{-1}$ ,  $n = 8$  e  $r = 0,998$ .

O limite de detecção estimado foi  $0,95 \mu\text{mol L}^{-1}$  usando a razão  $3\sigma$ /coeficiente angular e o limite de quantificação estimado foi  $2,6 \mu\text{mol L}^{-1}$ , usando a razão  $10\sigma$ /coeficiente angular, onde  $\sigma$  é o desvio padrão, de acordo com a IUPAC <sup>85</sup>. O eletrodo de disco rígido prensado contendo o material SS12CoPc apresentou melhor resposta eletrocatalítica em relação à oxidação do nitrito, em comparação com outros trabalhos encontrados na literatura 28,50,74.

## 5. CONCLUSÕES

Os óxidos mistos  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  apresentando diferentes quantidades de  $\text{SnO}_2$ , obtidos pelo processo sol-gel, por meio da catálise ácida, apresentaram alta área superficial e alta porosidade. Essas características associadas com a alta dispersão  $\text{SnO}_2$  pela matriz de sílica, juntamente com a alta estabilidade química, tornam esses materiais potencialmente úteis para serem usados como substratos para imobilização de espécies eletroativas e serem usados como sensores eletroquímicos. Sendo assim, foi realizada a síntese da ftalocianina de cobalto *in situ* e sua formação foi comprovada, principalmente pelos espectros UV-Vis e infravermelho.

Estudos eletroquímicos do material SS12CoPc mostraram que a ftalocianina de cobalto está fortemente imobilizada na matriz, presumidamente confinada nos poros do material, não sendo lixiviada durante a eletrooxidação do ácido oxálico e do nitrito.

A resposta do eletrodo de pasta de carbono em relação à eletrooxidação do ácido oxálico e do eletrodo de disco rígido em relação ao nitrito mostraram-se satisfatórias. Ambos os processos de eletrooxidação

apresentaram deslocamento do potencial para valores menos positivos em relação ao eletrodo de grafite.

O estudo da variação do pH da solução de KCl não mostrou nenhuma mudança no potencial de pico,  $E_p$ , em ambos os processos para valores de pH  $\geq 5$ , porém para valores de pH  $< 5$  houve deslocamento dos potenciais para valores mais positivos apenas para o ácido oxálico.

Os eletrodos de pasta de carbono e de disco rígido prensado apresentaram boa resposta eletrocatalítica, na faixa de concentração estudada para o ácido oxálico e para o nitrito, respectivamente, não havendo saturação da superfície dos eletrodos.

Com os resultados mostrados pelos eletrodos é possível propor que os eletrodos têm potencialidade para poderem ser usados no desenvolvimento de sensores químicos.

## 6. REFERÊNCIAS

- 1) C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science, the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, New York, 1990.
- 2) B. D. Mac Craith, C. MC Donagh, A. K. Mcevoy, T, Butler, G, O' Keeffe, V. Murphy, *J. Sol-Gel Sci. Technol*, 8, 1997, 1053.
- 3) L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev*, 90, 1990, 33.
- 4) S. T. Fujiwara, Y. Gushikem, R. V. S. Alfaya, *Colloids Surf. A*, 135, 2001, 178.
- 5) E. F. Perez, G. D. Neto, L. Kubota, *Sens. Actuators B*, 80, 2001, 72.
- 6) S. S. Rosatto, L. T. Kubota. G. D. Neto, *Anal. Chim. Acta*, 65, 1999, 390.
- 7) L. A. Kurihara, S. T. Fujiwara, R. V. S. Alfaya, Y. Gushikem, A. A. S. Alfaya, S. C. Castro, *J. Coll. Interf. Sci.*, 274, 2004, 579.
- 8) Y. Gushikem, S. S. Rosatto, *J. Braz. Chem. Soc.*, 6, 2001, 695.
- 9) R. B. Silva, C. H. Collins, *J. Chromatogr. A*, 417, 1999,845.
- 10) L. F. C. Melo, I. C. S. F. Jardim. *J. Chromatogr. A*, 423, 1999,845.
- 11) R. B. Silva, K. E. Collins, C. H. Collins, *J. Chromatogr. A*, 137, 2000,869.
- 12) L. F. C. Melo. et al.. *J. Chromatogr. A*, 129, 2000,869.
- 13) R. B. Silva, Y. Gushikem, C. H. Collins. *J. Sep. Sci*, v. 24, 2001,49.
- 14) Walcarius, *Electroanalysis*, 13, 2001, 701.
- 15) Walcarius, *Electroanalysis*, 10, 1998, 1217.
- 16) Y. Gushikem, S. S. Rosatto,. *J. Braz. Chem. Soc.*, 12, 2001,695A.
- 17) A. A. S. Alfaya, Y. Gushikem, S. C. Castro, *Chem. Mat.*, 10, 1998, 909.
- 18) W.S. Cardoso, M, S, P. Francisco, A, M, S. Lucho, Y. Gushikem, *Solid State Ionics*, 167, 2004, 165.

- 19) T. C. Canevari, J. Arguelo, M. S. P. Francisco, Y. Gushikem, *J. Electroanal. Chem.*, 609, 2007, 61.
- 20) W.S. Cardoso, M, S, P. Francisco, R. Landers, Y. Gushikem, *Electrochim. Acta*, 50, 2005, 4378.
- 21) H. Isago, K. Miura, Y. Oyama, *J. Inorg. Bio.* 102, 2008, 380.
- 22) G. Milczarek, A. Ciszewski, *Electroanalysis*, 17, 2005, 371.
- 23) N. Papageorgiou, E. Salomom, T. Angot, J. M. Layet, L.Giovanelli, G. L. Lay. *Prog. Surf. 77*, 2004, 139.
- 24) H. E. Toma, L, S. Bonifácio, F, J Anaissi, *Quim. Nova*, 28, 2005, 897.
- 25) M. M. El-Nahass, A. A. Atta, H. E. A. El-Sayed, E. F. M. El-Zaidia, *Appl. Surf. Sci*, 254, 2008, 1852.
- 26) E. Ortf, J. L. Bredas, *J. Chem. Phys.* 92, 1990, 1228.
- 27) M. L. M. Rocco, K. H. Frank, P. Yannoulis, E. E. J. Koch, *Chem. Phys*, 93, 1990, 6859.
- 28) P. Tau, T. Nyokong, *Electrochim. Acta.* 52, 2007, 4547.
- 29) M. P. Siswana, K. I. Ozoemena, T. Nyokong, *Electrochim. Acta.* 52, 2006, 114.
- 30) B. O. Agboola, K. I. Ozoemena, T. Nyokong, *Electrochim. Acta.* 51, 2006, 6470.
- 31) M. Toledo, A. M. S. Lucho, Y. Gushikem, *J. Mater. Sci.* 39, 2004, 6851.
- 32) G. Ramirez, E. Trollund, M. Isaacs, F. Armijo, J. Zagal, J. Costamagna, M. J. Aguirre, *Electroanalysis.* 14, 2002, 540.
- 33) K. Arihara, L. Mao, P. A. Liddell, E. Marino-Ochoa, A. L. Moore, T. Imase, D. Zhang, T. Sotomura, T. Ohsaka, *J. Electrochem. Soc.* 151, 2004, A2047.
- 34) J. H. Zagal, *Coord. Chem. Rev.* 119, 1992, 89.

- 35) S. Zecevic, B. S. Glavaski, E. Yeager, A. B. P. Lever, P. C. Minor, *J. Electroanal. Chem.* 196, 1985, 339.
- 36) A. B. P. Lever, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 7, 1965, 27.
- 37) P.C. Minor, M. Gourteman, A.B.P. Lever, *Inorg.Chem.* 24, 1985, 1894.
- 38) V. R. Shepard, Jr., N. R. Armstrong, *J. Phys. Chem.* 83, 1979, 1268.
- 39) A. M. S. Lucho, F. L. Pisseti, Y. Gushikem, *J. Colloid Interface Sci.* 275, 2004, 251.
- 40) M. A. Gulppi, M. A. Paez, J. A. Costamagna, G. Cárdenas-Jirón, F. Bedioui, J. H. Zagal, *J. Electroanal. Chem.* 580, 2005, 50.
- 41) H. Li, T. F. Guarr, *J. Electroanal. Chem.* 317, 1991, 189.
- 42) E.P. Mozo, N. Gabriunas, F. Lucaccioni, D. D. Acosta, P. Patrono, A. L. Ginestra, P. Ruiz, B. Delmon, *J.Phys.Chem.* 97, 1993, 12819.
- 43) A. A. Ensafi, S. Abassi, B. Rezaei, *Spectrochimica Acta A*, 57, 2001, 1833.
- 44) L. Ren, G. Li, Y. C. Han, D. H. Jiang, Hung-Chung, Huang, *Biological control.* 43, 2007, 1.
- 45) C. Fu, L. Wang, Y. Fang, *Talanta*, 50, 1999, 953.
- 46) B. Sljukic, C. E. Banks, A. Crossley, R. G. Compton, *Electroanalysis* 19, 2007, 79.
- 47) C. Yang, J. Xu, S. Hu, *J. Solid State Electrochem.* 11, 2007, 514.
- 48) J. K. Hurst, S. V. Lumar, *Chem. Res. Toxicol*, 10, 1997, 10.
- 49) Y. Zu, C. Wang, T. Van, *Talanta* 70, 2006, 281.
- 50) W. S. Cardoso, Y. Gushikem, *J. Electroanal. Chem.* 583, 2005, 300.
- 51) W. L. Jolly, *The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds*, Prentice-Hall, Canada, 1987, pg.464.
- 52) N.G. Valente, L.A. Arrua and L.E. Cadus, *Appl. Catal. A*, 205, 2001, 201.

- 53) M.S.P. Francisco, R. Landers, and Y. Gushikem, *J. Solid State Chem.* 177, 2004, 2432.
- 54) M.S.P. Francisco, W.S. Cardoso, R. Landers, Y.V. Kholin and Y. Gushikem, *Langmuir*, 177, 2004, 2432.
- 55) G. Lalonde, R. Côté, G. Tamizhmani, D. Guay, J.P. Dodelet, L. Dignard-Bailey, L.T. Wengs, P. Bertrands, *Electrochim. Acta*, 40, 1995, 2635.
- 56) Y. Niwa, H. Kobayashi and T. Tsuchiya, *Inorg. Chem.*, 13, 1974, 2891.
- 57) L.L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.*, 90, 1990, 33.
- 58) G. Frenzer, W. F. Maier, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 36, 2006, 281.
- 59) R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979.
- 60) E. F. Vansant, P. Van Der Voort, K. C. Vrancken, *Characterization and Chemical modification of The Silica Surface*, Elsevier, Netherlands, 1995.
- 61) Z. Liu, R. J. Davis, *J. phys. Chem.*, 98, 1994, 1253.
- 62) JCPDS- International centre for diffraction, version 2.0
- 63) J. Zhu, B. Y. Tay, J. Ma, *Journal of Materials Processing Technology* 192–193, 2007, 561.
- 64) A.S. Khder, E.A. El-Sharkawy, S.A. El-Hakam, A.I. Ahmed, *Catalysis Communications*, 9, 2008, 769.
- 65) S. Ray, S. Vasudevan, *Inorg. Chem.* 42, 2003, 1711.
- 66) D. R. Tackley, G. Dent, W. E. Smith, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 2001, 1419.
- 67) L. K. Lee, N. H. Sabelll, P. R. Lebrton, *J. Phys. Chem.*, 86, 1982, 3926.
- 68) M. P. Vinod, T. Kr. Das, A. J. Chandwadkar, K. Vijayamohanan, J. G. Chandwadkar, *Mater. Chem. Phys.* 58, 1999, 37.
- 69) L. M. Santos, R. P. Baldwin, *Anal. Chem.* 58, 1986, 848.
- 70) Handbook of Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer, Eden Prairie, 1992.

- 71) J. Ahlund, K. Nilson, J. Kjeldgaard, S. Berner, N. Martensson, C. Puglia, B. Brena, M. Nyberg, Y. Luo, *J. Chem. Phys.* 125, 2006, 34709.
- 72) E.P. Mozo, N. Gabriunasetal, *J.Phys.Chem.* 97, 1993,12819
- 73) A. M. S. Lucho, E. C. Oliveira, H. O. Pastore, Y. Gushikem, *J. Electroanal. Chem.* 573, 2004, 55.
- 74) J. Arguello, H. A. Magosso , R. Landers , Y. Gushikem, *J. Electroanal. Chem.* 617, 2008, 45.
- 75) S.T. Fujiwara, Y. Gushikem, *J. Braz. Chem. Soc.*,10, 1999,389.
- 76) A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley, New York, Inc. 2001, p. 501.
- 77) P. T. Kissinger, W. R. Heineman, *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1996.
- 78) E. S. Ribeiro, Y. Gushikem, *Electrochim. Acta*, 44, 1999, 3589.
- 79) T. C. Canevari, Rita. C. S. Luz, Y. Gushikem, *Electroanalysis*, 20, 2008, 765.
- 80) M. H. Pournaghi-Azar, H. Dastango, *J. Electroanal. Chem*, 567, 2004, 211.
- 81) A. Doménech, F.J. Torres, J. Alarcón, *Electrochim. Acta*, 49, 2004, 623.
- 82) D. R. Tackley, G. Dent, W. E. Smith, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 2001, 1419.
- 83) C. A. Caro, F. Bedioui, J. H. Zagal, *Electrochem. Acta.* 47, 2002, 1489.
- 84) R. E. Sabzi, *J. Braz. Chem. Soc.*, 16, 2005,1268.
- 85) Analytical Methods Commitee, *Analyst*, 112, 1987, 199.