
UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE

Programa de Pós-Graduação em Química

PPGQ/UNICENTRO



Eletrodos Quimicamente Modificados com compostos de Cobalto coloidal como sensor eletroquímico de Hidroquinona, Glicose e Lapachol

Tese de Doutorado

ANDRÉIA STADNIK

GUARAPUAVA-PR

2016

ANDRÉIA STADNIK

**Eletrodos Quimicamente Modificados com compostos de Cobalto coloidal
como sensor eletroquímico de Hidroquinona, Glicose e Lapachol**

Tese apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, Doutorado em Química, área de concentração em Química Inorgânica, para obtenção do título de Doutor.

Prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi

Orientador

GUARAPUAVA-PR

2016

“Somos assim: Sonhamos o voo, mas, tememos a altura. Para voar é preciso ter coragem para enfrentar o terror do vazio. Porque é só no vazio que o voo acontece. O vazio é o espaço da liberdade, a ausência das certezas. Mas é isso o que tememos: o não ter certezas. Por isso trocamos o voo por gaiolas. As gaiolas são o lugar onde as certezas moram”.

Os irmãos Karamazov,

Fiódor Dostoiévski.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao meu orientador, Professor Dr. Fauze Jacó Anaissi pela confiança com que me acolheu em sua equipe, ensinando muito do que é ser professor. Tenho certeza de que sabe a importância que teve e tem para mim não só na condução deste trabalho, mas também como inspiração ao tipo de profissional que decidi seguir.

Acima de tudo, agradeço a Deus por me guiar, iluminar e me dar tranquilidade para seguir em frente com os meus objetivos e não desanimar com as dificuldades.

Agradeço a minha família, principalmente aos meus pais, irmãs e namorado, que sempre me motivaram, entenderam as minhas faltas, momentos de afastamento e reclusão.

Agradeço a minha amiga de longa data Crissiane, que compartilha comigo o “dom” de entender num olhar os meus problemas e sei que mesmo quando nos seus momentos mais difíceis sempre teve “ouvidos” para minhas lamentações, e que acima de tudo sempre torceu por mim.

Outras amigas queridas que as longas jornadas de estudos me trouxeram: Mariane, Angélica e Janaína, que compartilharam comigo vários momentos de descontração e parceria, não só na vida acadêmica. Obrigada.

Agradeço aos demais colegas de *LabMat*: Cristiane, Karine, Marcelo, Filipe e Tamara pela ajuda e parceria de sempre, sempre muito queridos e prestativos.

Agradeço ao professor Marins e demais professores da Pós-Graduação, pelos ensinamentos que me passaram desde o mestrado, os quais foram, são e serão muito importantes para a minha vida pessoal e profissional.

Com todos aprendi o verdadeiro valor da amizade, do saber, da educação e do espírito de trabalho em equipe.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	iv
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
<hr/>	
CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO	1
<i>1.1 Cobalto</i>	2
<i>1.2. Voltametria Cíclica (VC)</i>	4
<i>1.3 Eletrodo Quimicamente Modificado (EQM)</i>	9
<i>1.4 Aplicação dos Oxi-Hidróxidos de cobalto, CoO(OH), na modificação de eletrodos</i>	12
<i>1.5 Argilas</i>	15
<i>1.5.1 Classificação dos Argilominerais</i>	16
<i>1.5.2 Grupo das Esmectitas</i>	17
<i>1.5.3 Capacidade de troca catiônica</i>	19
<i>1.5.4 Modificação estrutural de argilominerais 2:1</i>	19
<i>1.5.5 Laponita (Lap)</i>	21
1.6 ANALITOS ESTUDADOS	24
<i>1.6.1 Hidroquinona (HQ)</i>	24
<i>1.6.2 Glicose (Gli)</i>	25
<i>1.6.3 Lapachol (Lapol)</i>	26
<hr/>	
1.7 OBJETIVOS	28
<i>1.7.1 Objetivos Gerais</i>	28
<i>1.7.2 Objetivos Específicos</i>	28
<hr/>	
CAPÍTULO 2 – PARTE EXPERIMENTAL	29
<i>2.1 Materiais e Reagentes</i>	29
<i>2.2 Síntese do Oxi-Hidróxido de Cobalto [CoO(OH)]</i>	30

2.3 <i>Dispersão da Argila Lap</i>	31
2.4 <i>Preparação do Material Misto Lap_CoO(OH)</i>	31
2.5 <i>Equipamentos</i>	31
2.5.1 <i>Espectroscopia Vibracional (FTIR)</i>	31
2.5.2 <i>Análise Térmica Simultânea (TG-DTA)</i>	32
2.5.3 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)</i>	32
2.5.4 <i>Difratometria de Raio X (DRX)</i>	32
2.5.5 <i>Espectroscopia Eletrônica (UV-Vis)</i>	33
2.5.6 <i>Voltametria Cíclica (VC)</i>	33
2.6 <i>Modificação de Eletrodo</i>	33
<hr/>	
CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
3.1 <i>Difração de Raio X (DRX)</i>	34
3.2 <i>Análise Termogravimétrica (TG-DTA)</i>	35
3.3 <i>Espectroscopia Vibracional (FTIR)</i>	39
3.4 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)</i>	41
3.5 <i>Espectroscopia Eletrônica (UV-Vis)</i>	44
3.6 <i>Comportamento Eletroquímico dos Eletrodos Quimicamente Modificados (EQMs)</i>	47
3.6.1 <i>Comportamento eletroquímico dos eletrodos quimicamente modificados com [CoO(OH)] – EQM_CoO(OH)</i>	50
3.6.2 <i>Influência da velocidade de varredura</i>	55
3.7 <i>Estudo como sensor</i>	59
3.7.1 <i>Hidroquinona (HQ)</i>	59
3.7.2 <i>Glicose (Gli)</i>	61
<hr/>	
CAPÍTULO 4- Interação Lap com CoO(OH), Lap_CoO(OH)	65
4.1 <i>Resultados e Discussão</i>	65
4.1.1 <i>Difração de Raios X (DRX)</i>	65

<i>4.1.2 Análise Termogravimétrica (TG-DTA)</i>	67
<i>4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)</i>	69
<i>4.1.4 Espectroscopia Eletrônica (UV-Vis)</i>	73
<i>4.1.5 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)</i>	74
<i>4.1.6 Estudos Eletroquímicos – Voltametria Cíclica (VC)</i>	75
<i>4.1.7 Estudos como sensor de Lapol</i>	78
5. CONCLUSÕES	82
6. PERSPECTIVAS FUTURAS	84
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CoO(OH) = Oxi-Hidróxido de cobalto III

Co(OH)₂ = Hidróxido de cobalto II

TGA = Análise Térmica Simultânea

DTA = Análise Térmica Diferencial

FTIR = Espectroscopia vibracional no infravermelho

UV-Vis = Espectroscopia eletrônica no ultravioleta e visível

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS = Espectroscopia de Energia Dispersiva

DRX = Difração de Raio X

EQM = Eletrodo Quimicamente Modificado

Pt = Platina

VC = Voltametria Cíclica

Gli = Glicose

HQ = Hidroquinona

Lap = Laponita

Au = Ouro

Lapol = Lapachol

CoAsS = Cobaltita

CoAs₂ = Esmaltita

Co₃S₄ = Linneíta

Co₃O₄ = Tetróxido de Cobalto

CoO = Óxido de Cobalto

Co₂O₃ = Óxido Cobáltico

CoO₂ = dióxido de cobalto

VL = Voltametria Linear

E_i = Potencial inicial

E_f = Potencial final

j_{pA} = densidade de corrente associadas aos picos anódico

j_{pc} = densidade de corrente associadas aos picos catódico

E_{pA} = Potencial de pico anódico

E_{pC} = Potencial de pico catódico

ΔE_p = Variação de potencial de pico

IUPAC = União Internacional de Química Pura e Aplicada

i_f = Corrente Faradaica

i_c = Corrente Capacitiva

NaOH = Hidróxido de sódio

LiOH = Hidróxido de Lítio

KOH = Hidróxido de Potássio

Co(PC) = Ftalocianinas de cobalto

EPC = Eletrodo de pasta de carbono

CTC = Capacidade de troca catiônica

EQMA = Eletrodo Quimicamente Modificado com Argila

HPLC = Cromatografia líquida de alta eficiência

GOx = Glicose oxidase

KBr = Brometo de potássio

MgO = Óxido de Magnésio

AgCl = Cloreto de Prata

KCl = Cloreto de Potássio

CNTP = Condições normais de temperatura e pressão.

eV = elétron-volt

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Perfil de potencial aplicado em: (a) voltametria cíclica; (b) varrimento catódico após um tempo de polarização (t_f) ao potencial anódico (E_f) [27,28].	6
Figura 2. VC típico de um processo redox reversível envolvendo espécies solúveis [27,28].	7
Figura 3. Representação esquemática do princípio de ação de um eletrodo modificado com CoO(OH) em meio de glicose, Adaptado PEÑA (2011) [29].	11
Figura 4: Estrutura cristalina do CoO(OH) (A) visto a partir do eixo y e (B) eixo z [40].	13
Figura 5. Unidades estruturais dos argilominerais: (a) grupo tetraédrico; (b) lâmina tetraédrica; (c) grupo octaédrico; (d) lâmina octaédrica [74].	17
Figura 6. Modelo esquemático da camada estrutural básica de uma argila: (a) 1:1 e (b) 2:1 [74].	17
Figura 7. Representação esquemática para o equilíbrio de oxi-redução da HQ [84].	25
Figura 8. Estrutura química do Lapachol [90].	27
Figura 9: Esquema das etapas de síntese de CoO(OH).	30
Figura 10. DRX para as amostras dos géis: A) CoO(OH).Acetato e B) CoO(OH).NO ₃ .	35
Figura 11. Análise térmica simultânea (TG-DTA) para precursores: A) Acetato de cobalto, B) Nitrato de cobalto, C) CoO(OH). Acetato e D) CoO(OH).NO ₃ . TG (—) e DTA (...). Condições: temperatura ambiente até 1100 °C, rampa de 20 °C/min (precursores) e de 10 °C/min (coloides), atmosfera inerte (N ₂) em panela de Pt e alumina em pó como referência.	36
Figura 12. Espectros FTIR dos dois géis de cobalto: A) CoO(OH).Acetato e B) CoO(OH).NO ₃ .	40
Figura 13. Imagens de MEV (Mag. 2500X): A) Acetato de Cobalto, B) Nitrato de Cobalto, C) CoO(OH).Acetato e D) CoO(OH).NO ₃ .	42
Figura 14. EDS para os coloides obtidos em: A) CoO(OH).Acetato e B) CoO(OH).NO ₃ .	43
Figura 15. Espectros eletrônicos por reflectância difusa dos géis: CoO(OH).Acetato e CoO(OH).NO ₃ e seus respectivos precursores (A e B); $[f(R)hv]^2 \times hv$, para cálculo da <i>band gap</i> , usando o método de <i>Tauc</i> para CoO(OH).Acetato (C) e CoO(OH). NO ₃ (D).	45

Figura 16. VC do EQM_Co em soluções de eletrólitos suporte diferentes: NaOH, LiOH e KOH [0,5 mol.L ⁻¹] [95].	48
Figura 17. VC para o EQM_Co, NaOH [0,5 mol.L ⁻¹], $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$, apresentação dos 5 primeiros ciclos (sem pico redox) e do 10 ^o ciclo (com pico redox, sítio ativo) [95].	49
Figura 18. Voltamogramas cíclicos para o EQM_CoO(OH).Acetato, em meio de NaOH na concentração de 0,5 mol.L ⁻¹ e $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.	50
Figura 19. Voltamogramas cíclicos para o EQM_CoO(OH).NO ₃ , em meio de NaOH na concentração de 0,5 mol.L ⁻¹ e $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.	51
Figura 20. Voltamogramas cíclicos de CoO(OH).Acetato e CoO(OH).NO ₃ (30 ^o ciclo, obtidos das Figuras 18 e 19), em meio de NaOH na concentração de 0,5 mol.L ⁻¹ e $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.	53
Figura 21. 80 ciclagens do material CoO(OH).NO ₃ , em meio de NaOH na concentração 0,5 mol.L ⁻¹ , $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$. A) par redox Co ³⁺ /Co ²⁺ (pico mais intenso), B) par redox Co ⁴⁺ /Co ³⁺ .	54
Figura 22. Voltamogramas cíclicos para o EQM_CoO(OH).Acetato, em meio de NaOH na concentração de 0,5 mol.L ⁻¹ , com variação da velocidade de varredura no intervalo de 10 a 200 mV.s ⁻¹ .	55
Figura 23. Voltamogramas cíclicos para o EQM_CoO(OH).NO ₃ , em meio de NaOH na concentração de 0,5 mol.L ⁻¹ , com variação da velocidade de varredura no intervalo de 10 a 200 mV.s ⁻¹ .	56
Figura 24. Variação do potencial de pico anódico (E_{p1}) em função da velocidade (variação da velocidade de varredura no intervalo de 10 a 200 mV.s ⁻¹ , para os dois EQMs, obtido das Figuras 22 e 23).	57
Figura 25. Curva linear para o estudo do transporte de massa dos EQMs (E_{pc} 157 mV), dependência linear: A1 e B1) i_{pc} em função da velocidade de varredura; A2 e B2) i_{pc} em função da raiz quadrada da velocidade de varredura.	58
Figura 26. Curva linear para o estudo do transporte de massa dos EQMs (E_{pc} 157 mV): A) e B) dependência linear do log de i_{pc} em função log da velocidade.	58
Figura 27. Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de Pt modificado com CoO(OH).Acetato e CoO(OH).NO ₃ na presença de $1,8 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ de HQ, obtidos em meio de NaOH na concentração 0,5 mol.L ⁻¹ e $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.	59
Figura 28. (A) Voltamograma cíclico obtido no eletrodo de Pt modificado com CoO(OH).NO ₃ para sensor de HQ: (A) branco à (i) $21,9 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$, em meio de	

NaOH na concentração de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$. (B) Curva analítica que relaciona a corrente de pico anódico ($E_{p1} = 232 \text{ mV}$) em função da concentração de HQ.	60
Figura 29. (A) Voltamogramas cíclicos obtidos no eletrodo de Pt modificado com CoO(OH).NO_3 e da Pt liso como sensor de Gli: (a) branco à (i) $21,9 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$, em meio de NaOH na concentração de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$. (B) Curva de calibração que relaciona a corrente de pico anódico ($E_{p1} = 240 \text{ mV}$) em função da concentração de Gli.	61
Figura 30. Esquema da oxidação electrocatalítica da glicose, uso do EQM_ CoO(OH).NO_3 , para o par redox $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$. Baseado em DENG <i>et al.</i> (2014) [108].	62
Figura 31. Difractogramas de Raios X: A) argila Lap pura, B) CoO(OH) , e C) material misto Lap_ CoO(OH) .	66
Figura 32. Análise térmica simultânea (TG-DTA) para: A) Lap e B) Lap_ CoO(OH) , TG (—) e DTA (...). Condições: temperatura ambiente até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, rampa de aquecimento de $15 \text{ }^\circ\text{C/min}$, atmosfera de ar comprimido (O_2), panela de Pt e alumina como referência.	68
Figura 33. Imagens de MEV (Mag. 2500X): A) Lap, B) CoO(OH) , C) Lap_ CoO(OH) .	70
Figura 34. Imagens de MEV (Mag. 2500X) após tratamento TG-DTA: A) Lap, B) Lap_ CoO(OH) .	71
Figura 35. UV-Vis para os materiais de partida CoO(OH) , Laponita e para o material misto Lap_ CoO(OH) .	73
Figura 36. Espectros FTIR para o oxi-hidróxido de cobalto, CoO(OH) , material misto Lap_ CoO(OH) e Laponita.	74
Figura 37. Voltamogramas cíclicos referentes à 60 ciclos do modificador Lap_ CoO(OH) obtidos em meio de NaOH na concentração de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$, em substrato de (A) Pt e (B) Au.	76
Figura 38. Voltamogramas cíclicos referentes ao 60º ciclo do modificador Lap_ CoO(OH) em substrato de Pt e Au obtidos em meio de NaOH na concentração de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.	77
Figura 39. Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de ouro modificado com Lap_ CoO(OH) e CoO(OH) na presença de Lapol $9,36 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$, obtidos em meio de NaOH na concentração $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.	79

Figura 40. (A) Voltamogramas cíclicos obtidos no eletrodo de Au modificado com lap_CoO(OH) para o Lapol: (a) branco à (i) $99,8 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$. (B) Curva Analítica. 80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Fórmulas estruturais ideais de alguns filossilicatos [74].	18
Tabela 2: Lista dos reagentes utilizados na síntese do CoO(OH), Lap_CoO(OH) e analitos.	29
Tabela 3: Relação das perdas de massas dos principais eventos dos coloides e seus respectivos precursores.	38
Tabela 4: Atribuições relacionadas aos modos vibracionais dos dois géis de cobalto [CoO(OH).Acetato e CoO(OH).NO ₃].	41
Tabela 5: Quantificação da composição dos géis de cobalto por EDS, média da triplicata.	44
Tabela 6: Variação de potenciais e correntes de pico anódico (E_{p1}) entre o 1° e 100° ciclo.	52
Tabela 7: Dados para o cálculo da concentração superficial de espécies eletroativas para os eletrodos EQM_CoO(OH).Acetato e EQM_CoO(OH).NO ₃ .	53
Tabela 8: Parâmetros obtidos da curva linear para cálculo de LD e LQ para os coloides.	64
Tabela 9: Processos de perda de massas (%) e atribuições envolvidas para a Lap e Lap_CoO(OH).	69
Tabela 10: Média da composição estimada por EDS para as amostras argila Lap e misto Lap_CoO(OH), medida realizada em triplicata.	72
Tabela 11: Potenciais de pico e correntes de pico referentes ao 60° ciclo do material misto Lap_CoO(OH) nos diferentes substratos.	78
Tabela 12: Características analíticas da curva de calibração do Lapol.	81

RESUMO

A preparação, caracterização e comportamento eletroquímico de filmes contendo cobalto foram estudados, visando explorar suas propriedades eletrocatalíticas, por ser um importante material eletroativo. Neste estudo, o oxi-hidróxido de cobalto [CoO(OH).Acetato] e [CoO(OH).NO₃] foram obtidos a partir de dois precursores: acetato e nitrato de cobalto, respectivamente, para análise e comparação da interferência de íons precursores nos materiais obtidos. As caracterizações estruturais e morfológicas, e composição, foram feitas pelo uso das técnicas: Análise Térmica Simultânea (TGA-DTA), Espectroscopia Molecular (FTIR), Espectroscopia Eletrônica (UV-Vis), Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS) e Difração de Raio X (DRX). No estudo eletroquímico os coloides serviram de modificador químico do eletrodo [EQM_CoO(OH).Acetato e EQM_CoO(OH).NO₃], usando como substrato a platina (Pt). Nesta etapa, a técnica de Voltametria Cíclica (VC) foi utilizada para estabelecer parâmetros, como velocidade de varredura, concentração, processo de transporte de massa, entre outros. Estudos de possíveis aplicações como sensores de Glicose (Gli) e Hidroquinona (HQ) em baixas concentrações foram realizadas. Por fim, de modo a aumentar a eficiência do CoO(OH), este foi intercalado nas lamelas da argila Laponita (Lap) por uma rota simples e direta, na obtenção de Lap_CoO(OH). Este material misto foi caracterizado quanto à composição química, morfológica, estrutural e eletroquímica (com o uso de substratos de Au e Pt) e aplicado como sensor eletroquímico de Lapachol (Lapol).

Palavras-chave: *oxi-hidróxido de cobalto, caracterização, eletrodo quimicamente modificado, sensor e Laponita.*

ABSTRACT

The preparation, characterization and electrochemical behavior of films containing cobalt were studied aiming to explore their electrocatalytic properties, because is important electroactive material. In this study the oxyhydroxide of cobalt [CoO(OH).Acetate and CoO(OH).NO₃] were obtained from two precursors: acetate and nitrate of cobalt, respectively, for analysis and comparison of the interference of precursors ions, in the obtained materials. The structural and morphological, and composition characterizations were made by use of these techniques: Simultaneous Thermal Analysis (TGA-DTA), Molecular Spectroscopy (FTIR), Electronic Spectroscopy (UV-Vis), Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive Spectroscopy (SEM - EDS) and X Ray Diffraction (XRD). In the electrochemical study the colloids served of chemical modifier of the electrode [EQM_CoO(OH).Acetate and EQM_CoO(OH).NO₃], using as a substrate the platinum (Pt). In this stage, the cyclic voltammetry technique (CV) was used to establish parameters, as sweep speed, concentration, mass transport process, among others. Studies of possible applications as sensors of Glucose (Gli) and Hydroquinone (HQ) at low concentrations were realized. Lastly, of so increasing the efficiency of CoO(OH), this was intercalated in the lamellae of Laponite clay (Lap) by a simple and direct route, in the getting of the Lap_CoO(OH). This mixed material was characterized as for the chemical, morphological, structural and electrochemical composition (with the use of Au and Pt substrates) and applied as an electrochemical of Lapachol (Lapol) sensor.

Key words: *cobalt oxyhydroxide, characterization, chemically modified electrode, sensor and Laponite.*

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

Os compostos derivados do cobalto vêm sendo bastante estudados para melhor compreensão de suas propriedades e características, com isso explorar sua aplicabilidade e assim trazer crescimento para o campo científico e tecnológico [1].

A grande diversidade de aplicações dos materiais formados pelo elemento cobalto é devido ao de fato de que seus compostos podem apresentar diferentes formas e composições variadas, isto porque, pode ser obtido de precursores e rotas de síntese diferentes. E é devido à variação nas composições que podem levar as várias formas de aplicação do material [1], em especial como sensores.

A síntese do CoO(OH) obtido a partir de dois precursores diferentes (acetato e nitrato de cobalto II) foi realizada para melhor compreender a interferência destes na composição, assim como, melhorar e ampliar suas aplicações, de modo a garantir maior sensibilidade, seletividade e aplicabilidade frente à analitos redox, como Hidroquinona, Glicose e Lapachol.

Esta variedade de materiais existentes com características e propriedades diversas, ganha ainda mais destaque quando combinada com outra classe muito importante e atualmente estudada, que é o das argilas. As suas principais características que vem influenciando diversos estudos está na propriedade hospedeira e que pode levar a diferentes formas de imobilização em sua estrutura e superfície, levando a formação de matrizes capazes de favorecerem o processo da química de intercalação. Essa inserção na estrutura da argila é que favorece a formação de um material que agrega características como o baixo custo da argila, juntamente com as propriedades eletrocatalíticas do CoO(OH) .

De modo a otimizar a quantidade do CoO(OH) utilizado, condicionando a um ambiente com maior seletividade, estabilidade e sensibilidade para aplicações como sensores, foi realizada sua interação com a argila Laponita (Lap). A combinação desses dois compostos, possibilita a formação de um novo material, Lap_CoO(OH) , que agrega propriedades distintas

e intrínsecas daquelas de seus precursores (argila Lap e CoO(OH)). Isto só ocorre porque a argila apresenta natureza expansível, podendo ser utilizada para intercalação de diversos compostos [2]. As vantagens apresentadas pela argila Lap para sua utilização está no fato de ser um material barato, inerte e seguro para manuseio, isso o faz ideal para a preparação de filmes sólidos transparentes (na forma de coloides), além de fornecer um microambiente favorável para o processo de transferência de elétrons (por apresentar sua estrutura em camadas) e reações catalíticas sobre o eletrodo [2].

Apesar das argilas não serem um tema recente, estudos sobre o processo de intercalação com coloides são pouco exploradas, principalmente quando se refere ao CoO(OH) , cuja aplicação é específica e pouco relatada.

Neste trabalho, após a síntese do material misto obtido da interação de CoO(OH) e argila Lap, foram realizadas técnicas de caracterizações química, estrutural e eletroquímica, as quais foram usadas para se obter informações fundamentais sobre propriedades intrínsecas do material formado (Lap_ CoO(OH)). Este foi aplicado como sensor de Lapachol (Lapol) para sua identificação e quantificação, por meio da construção de dispositivos em miniatura, o que facilita as medidas “in situ”, resultando em respostas praticamente “instantâneas”, reduzindo o tempo de separação e análise das amostras, onde a corrente elétrica gerada pode ser diretamente relacionada com a concentração do analito [3] o que promove a direta relação entre corrente de pico e concentração do analito.

1.1 Cobalto

Compostos a base de cobalto vem sendo bastante estudados, quanto à composição em diversos materiais, os quais vêm encontrando aplicações em diversas áreas, tanto científicas como tecnológicas [1].

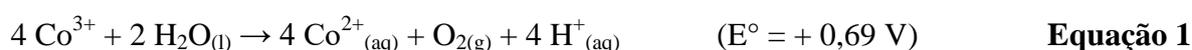
O elemento cobalto está presente em muitos minérios, onde os mais importantes são a cobaltita (CoAsS), a esmaltita (CoAs_2), e a linneíta (Co_3S_4). Está sempre associado com

minérios de níquel [4], frequentemente com os minérios de cobre (sulfeto de cobre II) [5] e às vezes com minérios de chumbo [4].

Apresenta-se como um metal prata acinzentado e duro, pode ser usado principalmente na fabricação de ligas com ferro, por exemplo na mistura de ferro, níquel, cobalto e alumínio, utilizada para construir magnetos permanentes, como os usados em alto-falantes. O cobalto pode ainda, ser usado em: instrumentos cirúrgicos, brocas e ferramentas de tornos [5], na fabricação de pigmentos para indústrias de cerâmica, vidro e tintas [4, 5]. Historicamente, o óxido de cobalto é usado na fabricação de vidro azul e atualmente, é muito usado para mascarar a cor amarela do Fe e obter a cor branca [4].

Constituinte essencial do solo fértil [4], precisamos dele em nossa dieta porque o cobalto está no centro de uma coenzima necessária para a ação da vitamina B₁₂ (às vezes chamada de cobaltamina), o que dá a coloração vermelha a esta vitamina [5]. Assemelha-se ao elemento Ferro, pois em ambiente químico apropriado possui características de ser ferromagnético (podendo ser magnetizado de modo permanente: apresenta elétrons desemparelhados no estado fundamental) [5], como ferro e níquel é muito resistente e tem aspecto azul brilhante [4].

Possui vários estados de oxidação [6-8,9], onde o Co²⁺ e Co³⁺ são os mais importantes [4] por serem os nox mais comuns [10]. O Co²⁺ apresenta maior estabilidade que o Co³⁺, onde os únicos íons aquosos são os M²⁺, porque Co³⁺_(aq) é reduzido a Co²⁺_(aq) pela água, como observado pela equação 1 [11]:



O Co³⁺ é oxidante e relativamente instável, porém seus complexos são estáveis e muito numerosos e um possível relato sobre a ocorrência de Co⁴⁺ não foi confirmado e este mesmo é instável [4].

Os óxidos de cobalto incluem cinco espécies já relatadas: tetróxido de cobalto [Co₃O₄] (espinélio), óxido de cobalto (CoO), óxido cobáltico (Co₂O₃), óxido-hidróxido de cobalto CoO(OH) e dióxido de cobalto (CoO₂) [1,6,12]. Estes compostos podem ser sintetizados por vários métodos, desde pulverização [7,13], decomposição térmica, imobilização em pó [13], técnica sol-gel [7,13], eletrodeposição [1,7,13], processo de imersão [13], etc.

Seus compostos têm mostrado boas propriedades eletrocatalíticas [14], são importantes materiais magnéticos, catalíticos, e trocadores iônicos [15]. Os óxidos de Cobalto apresentam boa capacidade e alta energia específica, e boa ciclabilidade, apesar de problemas ambientais relacionados à toxicidade, em quantidades pequenas são muito utilizadas [3].

Além disso, os hidróxidos de cobalto são geralmente os materiais preferidos em sistemas aquosos por causa da excelente atividade eletroquímica e/ou reversibilidade [16]. Por isso, a preparação, caracterização e comportamento eletroquímico de filmes contendo oxihidróxido de cobalto CoO(OH) têm sido extensivamente estudados [14]. São amplamente utilizados como revestimento e proteção à corrosão, materiais magnéticos, catalisadores [17], supercapacitores [18-20] e eletrodos quimicamente modificados [1]. Suas morfologias e composições dependem estritamente da solução, temperatura, potencial aplicado, substrato do eletrodo, etc [7].

Apesar das vantagens do uso do cobalto, sua utilização deve ser em quantidades moderadas, devido sua toxicidade, o que pode, por exemplo, causar incidência de neoplasias alveolares/brônquicas em animais e feocromocitomas por exposição ao cobalto solúvel, como relatado em estudos recentes [21].

1.2 Voltametria Cíclica (VC)

As técnicas voltamétricas estão cada vez mais utilizadas em diversas áreas do conhecimento, como medicina, bioquímica, biologia molecular, química ambiental e físico-

química, entre outras. O principal objetivo da sua utilização está na obtenção de informações fundamentais sobre as propriedades intrínsecas de substâncias [22].

Reconhecida desde a década de 80, a voltametria cíclica (VC) é um dos métodos eletroquímicos mais populares e que pode dar uma visão global dos processos que resultam das reações de oxidação e redução [11,22-24] em vários meios, que incluem adsorção em superfícies e mecanismo de transferência de elétrons, assim como a utilização de eletrodos modificados [22]. Podendo ser ainda utilizada tanto para identificar e/ou quantificar espécies [22,24], quanto para realizar estudos referentes a processos cinéticos e/ou termodinâmicos [11,23,25].

Geralmente é a primeira técnica a ser utilizada na caracterização eletroquímica, por ser rápida e fácil de ser utilizada, ideal para estabelecer os parâmetros voltamétricos básicos de um sistema de estudo [11,26]. Pode estabelecer relações diretas entre a concentração do analito e alguma propriedade elétrica, como corrente, potencial, condutividade, resistência ou carga [22]. Entre suas vantagens estão a possibilidade das medidas poderem ser realizadas diretamente na amostra, eliminando etapas de prévias purificações ou separações, além do curto espaço de tempo na realização das análises, baixo custo da instrumentação e dos materiais utilizados, quando comparadas às técnicas cromatográficas e espectroscópicas, ainda apresenta baixa sensibilidade em relação à presença de interferentes [22]. Apesar de apresentar diversas vantagens, a técnica exhibe alguns problemas no seu uso, como erros na análise dos ajustes na linha da base, existência de mais de um pico, assim como, resistência não compensada na solução [26].

A Equação 2 expressa o princípio da técnica, a qual se baseia na aplicação de um potencial que deve variar com o tempo, ou seja [11,26],

$$v = dE/dt$$

Equação 2

Uma corrente que flui através do eletrodo de trabalho em função de um potencial aplicado registra como resposta do experimento um gráfico que recebe o nome de

Voltamograma [24,26]. Quando esse registro da corrente em função do potencial ocorre em um único sentido de varredura resulta na técnica chamada Voltametria Linear (VL), e quando é registrada no sentido de ida e volta até o ponto inicial, é chamada de Voltametria Cíclica (VC) [26,27]. O potencial inicial do eletrodo de trabalho é chamado de E_i , escolhido de maneira que a corrente elétrica seja nula, potencial onde não ocorre oxidação e nem redução de espécies no eletrodo de trabalho, já o potencial final é chamado de E_f [24,26].

Para um eletrodo reativo (metal ou liga) o processo redox decorrente do efeito da polarização eletroquímica, ocorre entre dois valores de potenciais, E_i e E_f [24,26]. A Equação 3 expressa a varredura de potencial realizada a uma velocidade constante (v) e o potencial ao fim de um determinado tempo t [27,28]:

$$E = E_i \pm vt \quad \text{Equação 3}$$

Que corresponde à resposta do sistema de uma curva de intensidade de corrente (i) *versus* potencial aplicado (E) [27,28]. Realizando uma varredura no sentido catódico, ou seja, para potenciais mais negativos ($E = E_f - vt$) tem-se, uma curva catódica, que pode corresponder à redissolução catódica de um filme, formado naturalmente, ou, resultante de uma polarização a um potencial anódico (E_f), durante um tempo, t_f , Figura 1 [27,28].

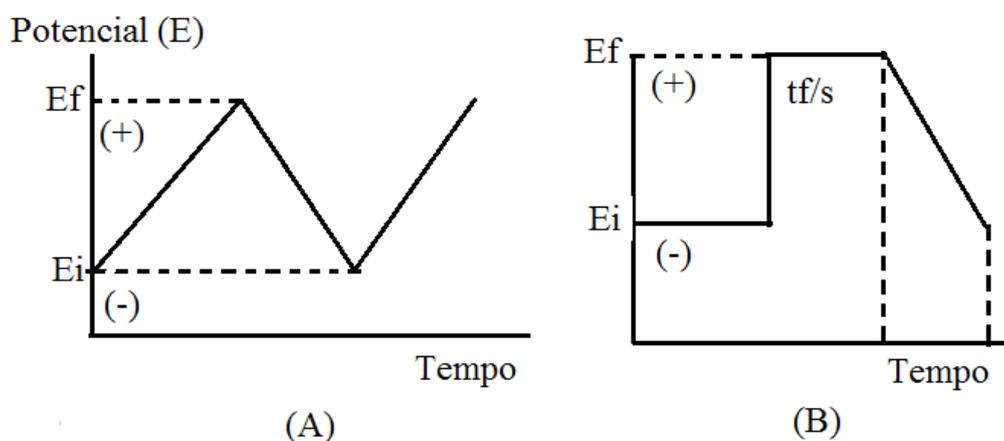


Figura 1. Perfil de potencial aplicado em: (a) voltametria cíclica; (b) varrimento catódico após um tempo de polarização (t_f) ao potencial anódico (E_f) [27,28].

No voltamograma cíclico com diferentes processos redox, pode ocorrer a presença de um ou vários picos associados, descritos conforme a representação da equação 4:



O e *R* representam, respectivamente, as espécies oxidada e reduzida e *n* número de elétrons envolvidos no processo redox [27,28].

A Figura 2 apresenta um VC característico de um processo redox reversível, envolvendo espécies solúveis e um eletrodo de trabalho inerte que apresenta os seguintes parâmetros: densidades de corrente associadas aos picos anódico (j_{pA}) e catódico (j_{pC}), potenciais de pico (E_{pA} e E_{pC}) e o potencial ($E_{pA/2}$) correspondente a metade do valor da densidade de corrente do pico anódico [27,28]. O VC da Figura 2 é típico de um processo reversível, porque apresenta as seguintes condições: diferença entre os potenciais do pico anódico e catódico (ΔE_p) de acordo com $\Delta E_p = (60/n) \text{ mV}$ [24]. As densidades de corrente de pico são proporcionais à raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial ($j_p \propto v^{1/2}$), o quociente entre a densidade de corrente dos picos anódico e catódico é unitário ($j_{pA}/j_{pC} = 1$) onde o potencial dos picos (E_p) é independente da velocidade de varrimento do potencial

[27,28], já o controle de transporte de massa é considerado difusional, se, num gráfico i_p versus $v^{1/2}$ for obtido uma reta [26].

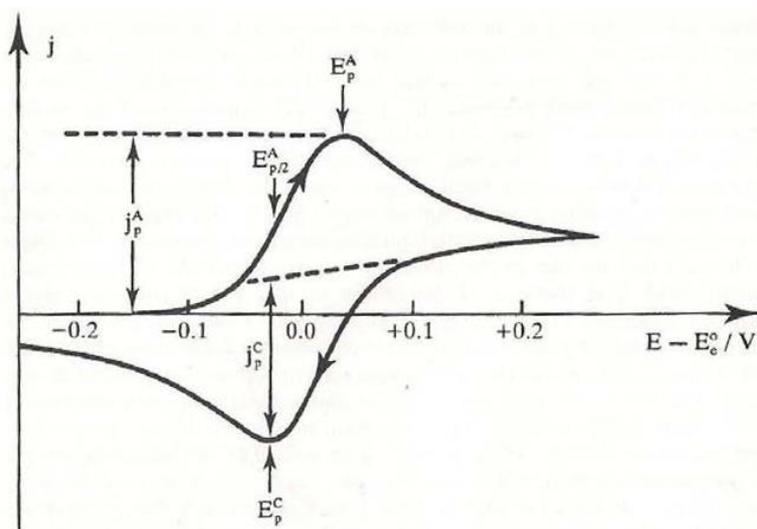


Figura 2. VC típico de um processo redox reversível com espécies solúveis [27,28].

O modo de varredura é determinado pelo sentido de varredura utilizado, da esquerda para a direita (\rightarrow) modo “polarográfico” e o modo de varredura inversa (\leftarrow) é o método adotado pela IUPAC [26], o qual foi utilizado nesta Tese. O sentido de varredura determina qual região será catódica e qual será anódica, assim como, suas correntes de pico correspondentes [26]. Assim, E_{pc} e i_{pc} indicam o potencial de pico e corrente de pico catódicos, respectivamente, enquanto que, E_{pa} e i_{pa} indicam o potencial de pico e corrente de pico anódicos, respectivamente [24,26]. E quando utilizado o sentido de varredura inverso, os parâmetros utilizados são invertidos [24,26].

A corrente de pico é obtida da soma das duas correntes: chamado de corrente faradaica (i_f); outra associada ao processo de carga da dupla camada elétrica, chamada de corrente capacitiva (i_c) e que muda com o aumento da velocidade [26,28]. Assim, a corrente observada no processo eletroquímico é a soma dessas correntes ($i_T = i_f + i_c$) e pode ser analisada através do gráfico i versus v [26,28]. A Equação 5, refere-se a corrente de pico num processo difusivo obedece à equação de Randles-Sevick:

$$i_p = kn^{3/2}AD^{1/2}C^b v^{1/2} \quad \text{Equação 5}$$

k é uma constante, n é o número de elétrons, A área do eletrodo em cm^2 , D é o coeficiente de difusão das espécies, C a concentração das espécies e v a velocidade de varredura [26,28].

Processos adsorptivos podem estar associados ao voltamograma; e este pode ser avaliado através de um gráfico i_p versus v , cujo resultado, também é uma reta. Nesta condição, a equação da corrente de pico será dada pela equação 6 [26,28]:

$$i_p = n^2 F^2 \Gamma A v / 4RT \quad \text{Equação 6}$$

Sendo que, n corresponde ao número de elétrons, F a constante de Faraday, Γ a concentração superficial, A área do eletrodo, e v a velocidade de varredura [26,28].

1.3 Eletrodo Quimicamente Modificado (EQM)

O eletrodo quimicamente modificado (EQM) têm atraído um interesse considerável ao longo das últimas três décadas e um dos esforços está relacionado à melhoria da sensibilidade e seletividade nas determinações analíticas [29].

EQM é a denominação recebida pelo eletrodo com espécies quimicamente ativas que estão convenientemente imobilizadas na sua superfície [30,31]. Tem como principais objetivos pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução [31], de maneira a impor e controlar sua reatividade [31], seletividade [31-33], sensibilidade [31,33], reprodutibilidade e aplicabilidade [33]. Além disso, altera as propriedades eletroquímicas e ópticas da interface do eletrodo de trabalho [33].

A escolha do material do eletrodo a ser modificado é muito importante em sua preparação e o substrato utilizado deve apresentar características eletroquímicas apropriadas e adequadas para o método de imobilização selecionado [29,34]. Entre os materiais convencionais pode-se citar o ouro, platina, carbono vítreo, mercúrio na forma de filme, fibras de carbono e pasta de carbono, entre outros [29].

Os primeiros relatos descrevem a modificação do eletrodo com moléculas adsorvidas, covalentemente ligadas a grupos funcionais e filmes de polímeros [35], mais tarde, inúmeros procedimentos de modificação do eletrodo foram propostos [35]. A extensa quantidade de procedimentos de modificação do eletrodo impede que uma descrição de todos os tipos de eletrodos modificados, seus usos e as técnicas utilizadas para caracterizá-las sejam realizadas [33].

Existem várias possibilidades na fixação de espécies químicas de interesse na superfície dos eletrodos, as quais se baseiam em procedimentos relacionados à adsorção direta no eletrodo, ligação covalente do modificador a algum grupo funcional existente na superfície [36], imobilização física à base de polímeros ou alguma matriz condutora à qual o

modificador é convenientemente incorporado [29], fisissorção, quimissorção [33], deposição eletroquímica [36], entre outras.

A escolha dos métodos de modificação do filme é decorrente da demanda e da aplicação. Dentre os modificadores de eletrodos, os materiais sol-gel tornaram-se mais atraentes como modificadores de eletrodo, nos últimos 20 anos, pois possuem propriedades como alta capacidade de adsorção e estabilidade térmica que podem ser exploradas como modificadores de eletrodo em detecção eletroquímica [33].

Usualmente modificadores orgânicos e inorgânicos são imobilizados em superfícies eletródicas condutoras a fim de obter eletrodos com propriedades eletrocatalíticas de espécies mediadoras e moléculas biológicas [29].

EQMs são utilizados nas áreas da química e ciência de materiais em aplicações de eletroanálises [37,38], eletrocatalise [14,39], e também em estudos sobre cinética de transferência de elétrons [14]. Pesquisas sobre a composição química da superfície condutora de filmes poliméricos, sensores químicos [37], têm significativa aplicação na conversão e armazenamento de energia, estudo de transferência de carga, reações de superfície, etc [39].

A eletrocatalise tem como principal função reduzir a energia de ativação da transferência de elétrons, aumentando a velocidade de transferência e, conseqüentemente, ampliando o sinal analítico [29]. A diminuição do sobrepotencial (necessária para oxidação e redução) propicia um aumento na seletividade devido à possibilidade de aplicar potenciais mais baixos, eliminando assim, a eletrólise de outras espécies [29,33]. A Figura 3 mostra esquematicamente o processo que ocorre em um eletrodo modificado com CoO(OH) em meio de glicose [29].

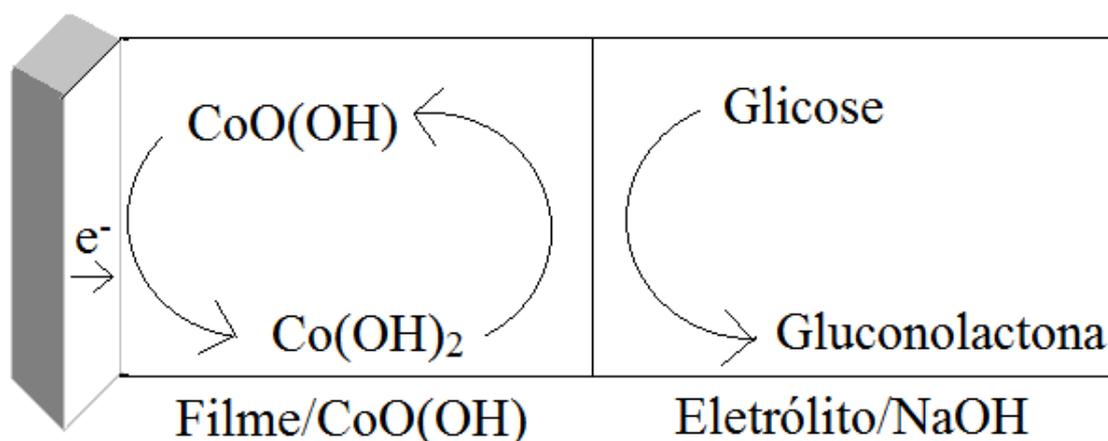


Figura 3. Representação esquemática do princípio de ação de um eletrodo modificado com CoO(OH) em meio de glicose, Adaptado PEÑA (2011) [29].

De forma geral, nos sensores eletroquímicos a modificação de eletrodos normalmente é realizada de forma mais simples e menos dispendiosa. O analito pode ser prontamente identificado utilizando-se eletrodos convencionais, como platina, ouro, carbono vítreo, etc, porém, dependendo da reação redox, são necessários altos valores de potenciais. Desta forma, é bastante empregada a modificação de eletrodos por materiais eletrocatalíticos, como polímeros condutores, complexos de metais de transição e óxidos metálicos [3].

Estudos realizados dos EQMs como sensores eletroquímicos tem recebido uma crescente atenção, principalmente no controle de processos industriais e no monitoramento de espécies químicas de interesse ambiental e biológico. Estes dispositivos são eficientes transdutores que respondem a espécies químicas produzindo sinais elétricos que permitem uma análise qualitativa e/ou quantitativa de um analito [29]. Idealmente, estes devem responder continuamente e de forma reversível, não perturbando a amostra [29]. Um aspecto de grande importância reside na capacidade efetiva do dispositivo na distinção do analito, devendo considerar também os aspectos referentes à sensibilidade, estabilidade e robustez [29].

Há inúmeras vantagens no uso destes dispositivos comparando-se com análises realizadas por outras técnicas instrumentais [29]. Entre elas pode-se citar a possibilidade de miniaturização, facilidade de automação, baixo custo, viabilidade de medições no campo ou em regiões remotas ou pouco acessíveis e obtenção de dados em tempo real [29]. Informações obtidas com sensores eletroquímicos podem não ter precisão e exatidão comparáveis a outros métodos instrumentais, mas em muitas ocasiões têm-se elementos suficientes para tomadas de decisão [29].

1.4 Aplicação dos Oxi-Hidróxidos de cobalto, $\text{CoO}(\text{OH})$, na modificação de eletrodos

Pouco tem sido relatado sobre o oxi-hidróxido de cobalto $\text{CoO}(\text{OH})$ na forma de coloide, assim, o conhecimento de suas propriedades e possíveis aplicações se torna um importante campo de investigação.

Na natureza, o oxi-hidróxido $\text{CoO}(\text{OH})$ pode ser encontrado na forma do mineral heterogênia, apresenta uma fase metaestável e é um óxido não-estequiométrico de estado de oxidação +3. Entretanto, outros trabalhos relatam sobre a existência de estados de oxidação que podem variar de 2,5 até 3,4 [40-42].

As variações nas condições de síntese podem originar dois polimorfos: $\beta(\text{III})\text{-HCoO}_2$ e $\gamma\text{-“HxCoO}_2\text{”}$. A fase γ tem 50% de cobalto tetravalente e apresenta um caráter pseudometálico, enquanto que, a fase $\beta(\text{III})$ é estequiométrica e exibe comportamento isolante [43]. Pode-se obter duas fases do oxi-hidróxido por oxidação do polimorfo $\alpha\text{Co}(\text{OH})_2$, e para sintetizar a fase estequiométrica (HCoO_2) é utilizado como oxidante ao ar e em meio alcalino [44].

O composto $\beta\text{-CoO}(\text{OH})$ apresenta uma estrutura hexagonal, contendo um cátion trivalente do metal, localizado em um sítio octaédrico coordenado por seis ânions hidroxilas (OH). O composto apresenta coloração marrom e possui parâmetro de rede $a = 2,885 \text{ \AA}$ e c

=13,156 Å [45]. A Figura 4 representa o esquema da geometria de coordenação para o íon Co^{+3} .

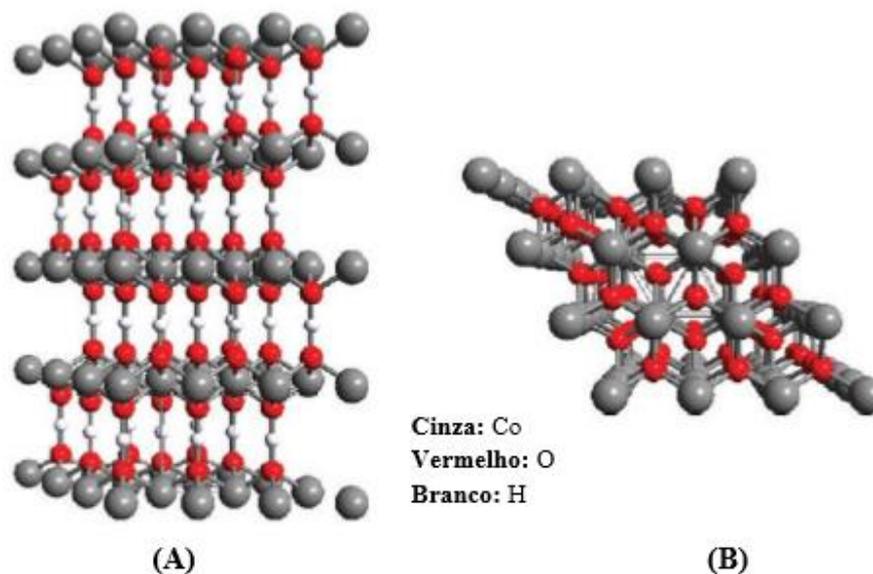


Figura 4: Estrutura cristalina do CoO(OH) (A) visto a partir do eixo y e (B) eixo z [40].

O CoO(OH) vem atraindo grande atenção devido à características importantes como: ser semicondutor do tipo p (com grande quantidade de lacunas e alguns elétrons livres, o que favorece o aumento da condutividade) [46], possuir alta potência e densidade de energia, propriedades semicondutoras [47-49], ótima capacidade de ciclagens [18,20], reversibilidade e estabilidade [7,8,50,51]. Além disso, apresenta elevada área específica [51], estrutura em camadas [8], alta taxa eletroquímica de oxidação/redução [20], o que favorece uma boa atividade eletrocatalítica [7,47,52]. Estas propriedades descritas são predominantes em condições alcalinas [7,47,52,53].

A preparação dos filmes de CoO(OH) compreendem vários métodos, que incluem a pulverização [1,7,52], sol-gel [1,7], hidrotermal, eletrodeposição [1,52,54], podendo ser utilizados variados precursores de soluções com agentes complexos [7], decomposição térmica do sal do metal, imobilização em pó, γ -irradiação [1], deposição magnética, microemulsão [54], entre outros. Sua morfologia e constituição são dependentes de fatores

como composição da solução, temperatura, potencial aplicado, tempo de deposição e substrato do eletrodo [7,55,56].

Segundo a literatura, o CoO(OH) tem sido considerado um material muito promissor em aplicações como materiais magnéticos [6,51,54,57], catalisadores [51,54,57], eletrodos positivos em pilhas alcalinas [58-61], células de Ni-H [58,62,63]. Além de baterias de íon-lítio recarregáveis [6,51,58], revestimentos de proteção à corrosão [1,52,64], supercapacitores [1,8,64], detecção de CO [58,65-67], células solares [1], células combustíveis que utilizam etilenoglicol [68,69], entre outros.

Os vários estados de oxidação do elemento Cobalto [4], alta sensibilidade e seletividade, custo relativamente baixo [66], possibilidade do controle da natureza morfológica em escala de micrômetro/nanômetro [20], favorecem sua aplicabilidade como um excelente material para eletrodos quimicamente modificados (EQMs). Como sensor de analitos promove a eletro-oxidação de moléculas orgânicas eletroativas como, hidratos de carbono e tióis, peróxido de hidrogênio, ácido acetilsalicílico, paracetamol [1], hidroquinona (HQ) [1,52], alcoóis [1], ácido oxálico [70,71], entre outros.

Estudos teóricos por meio de modelos matemáticos demonstram a possibilidade da eletroxidação do omeprazol, utilizando como sensor o CoO(OH) . O modelo foi analisado por meio da teoria de estabilidade linear e análise de bifurcação, demonstrando que o óxi-hidróxido de cobalto (III), pode ser utilizado para a detecção eletroquímica do omeprazol em amostras farmacêuticas [72].

Estudos com ftalocianinas de cobalto Co(PC) em eletrodo de pasta de carbono, foram utilizadas como catalisadores para a oxidação de AO, revelando um alto potencial inicial de oxidação do analito ~ 550 mV [68], processo catalítico do principal par redox $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$.

Bonini e col. (2015) estudaram o eletrodo de pasta de carbono (EPC) modificado com CoO(OH) , como sensor na eletroxidação de compostos fenólicos (catecol, guaiacol, pirogalol e ácido salicílico) em solução alcalina ($\text{NaOH} - 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), utilizando voltametria cíclica e

voltametria linear. Estudos voltamétricos mostraram que o CoO(OH) eletrocatalisa a reação de oxidação destes analitos, apresentando uma relação linear de corrente com a concentração na faixa de $1,8$ a $15,0 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$. Os limites de detecção calculados por voltametria linear foram da ordem de 10^{-2} para catecol e de $10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ para guaiacol e ácido salicílico [73].

Tkach e col. (2016) sugeriram um mecanismo para a eletroxidação omeprazol, utilizando o CoO(OH) como modificador na ação mediadora dos elétrons. Neste mecanismo, o omeprazol em primeiro lugar sofre hidrólise eletroxidativa, originando seu derivado fenólico, o qual é oxidado por CoO(OH) para a sua forma canônica correspondente [72]. Neste estudo revela que entre pH 7-12 é estável a dissolução do CoO(OH) , abaixo de pH 7 instável e entre 12-14 ocorre a formação de complexos [72].

Nos estudos relatados, o CoO(OH) demonstra promissora alternativa como modificador de eletrodo para a detecção de analitos, tendo em vista que, sensores eletroquímicos não enzimáticos, provam ser eficazes, relativamente baratos, sensíveis e simples. Podem ainda ser realizados “in situ” e em tempo real, com possíveis aplicações em amostras reais.

1.5 Argilas

Utilizada pelo menos 25.000 anos desde os povos primitivos para a fabricação de cerâmicas e olaria e atualmente são importantes materiais utilizados na aplicação em importantes áreas como a extração petrolífera, a indústria metálica e do papel, entre outras [74].

Apresentam características importantes que são: encontradas de forma natural, texturas terrosas, granulção fina e possuem plasticidade [74,75], são sólidos naturalmente ativos com áreas específicas superiores a $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ [76], quando misturados com água são designadas como um mineral ou mistura de minerais em que predominam os chamados argilominerais [74].

Os argilominerais são silicatos hidroxilados hidratados de alumínio e ou magnésio, constituídos por partículas de tamanho médio inferior a 2 μm e de estrutura cristalina lamelar ou fibrosa [74].

As argilas são geralmente cristalinas e podem conter outros materiais e minerais, tais como matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, calcita, feldspato, dolomita e outros minerais residuais cristalinos ou amorfos [74].

Os elementos constituintes dos materiais argilosos mais comuns são o oxigênio, silício, alumínio, ferro, magnésio, potássio e sódio [74]. Os materiais argilosos encontram-se divididos em dois grandes grupos: minerais cristalinos e minerais não cristalinos ou fracamente cristalinos [74]. Os minerais argilosos cristalinos podem apresentar duas estruturas: em camada, designados de filossilicatos ou em pseudocamada em forma de fita [74].

1.5.1 Classificação dos argilominerais

Os argilominerais lamelares são denominados de filossilicatos (do grego *phyllos* que significa folha) [74]. Estas lamelas (Figura 5) podem ser formadas pela combinação de uma lâmina tetraédrica e uma octaédrica (1:1), ou pela combinação de duas lâminas tetraédricas e uma octaédrica (2:1) [74]. Na Figura 6 encontram-se as estruturas de argilominerais pertencentes às famílias 1:1 e 2:1.

A estrutura apresentada pela maioria dos argilominerais e suas subdivisões são feitas em função de suas propriedades estruturais, tais como: o tipo de empacotamento (1:1 ou 2:1), a carga da célula unitária, o tipo de cátions interlamelares, distância interplanar basal na forma anidra e hidratada, grau de substituição na camada octaédrica, possibilidade das camadas basais se expandirem pela introdução de moléculas polares e tipo de arranjo cristalográfico ao longo dos eixos [74].

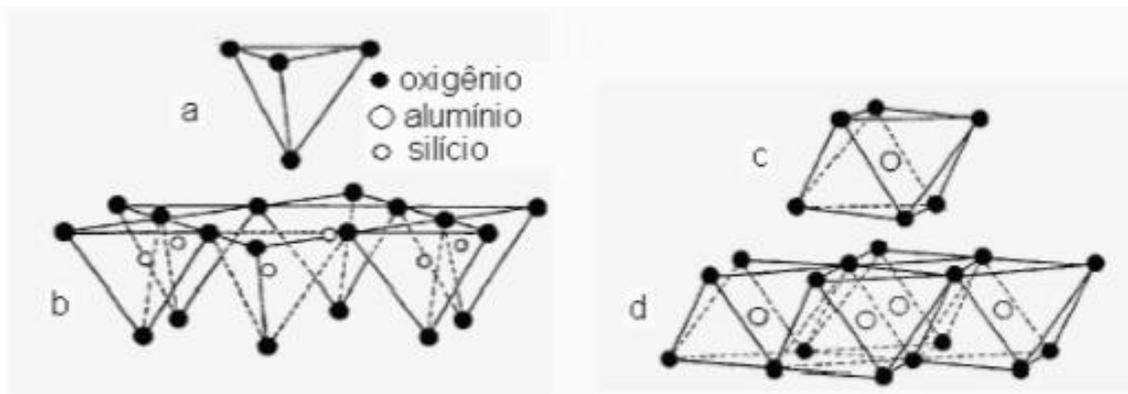


Figura 5. Unidades estruturais dos argilominerais: (a) grupo tetraédrico; (b) lâmina tetraédrica; (c) grupo octaédrico; (d) lâmina octaédrica [74].

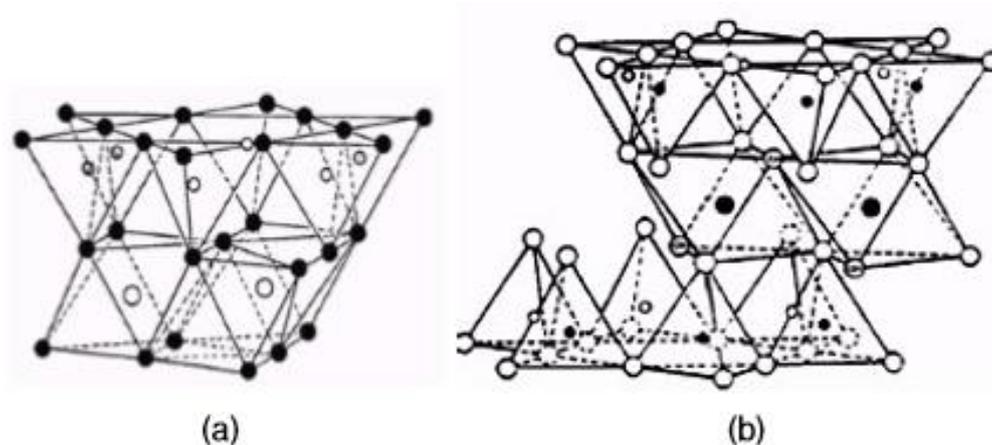


Figura 6. Modelo esquemático da camada estrutural básica de uma argila: (a) 1:1 e (b) 2:1 [74].

1.5.2 Grupo das Esmectitas

O grupo das esmectitas pertence à família com configuração 2:1 e compreende os minerais argilosos: montmorillonita, nontronita, beidelita, saponita, hectorita e sauconita [74]. Na Tabela 1 estão presentes alguns exemplos de fórmulas estruturais ideais de filossilicatos com o arranjo 2:1.

Os minerais dispõem de grupos hidroxilados sobre a superfície, os quais desempenham papel fundamental na habilidade de reagir [77]. Devido suas propriedades lamelares,

permitem modificações químicas, as quais ocorrem por reações de intercalação de moléculas neutras ou troca dos cátions, originalmente presentes nas lacunas interlamelares [77].

Tabela 1: Fórmulas estruturais ideais de alguns filossilicatos [74].

Arranjo das camadas/grupo	Argilomineral
	Hectorita
	$\{M_{x/n}^{+n}yH_2O\}[Mg_{6-x}Li_x](Si_8)O_{20}(OH,F)_4$
2:1	Montmorilonita
Esmectita	$\{M_{x/n}^{+n}yH_2O\}[Al_{4-x}Mg_x](Si_8)O_{20}(OH)_4$
	Nontronita
	$\{M_{x/n}^{+n}yH_2O\}[Fe_4](Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$

As esmectitas são capazes de acomodar moléculas de água ou outras moléculas polares na região interlamelar causando variações do espaçamento basal desde valor mínimo de 0,96 nm, correspondendo à argila seca, até 1,8 nm, quando moléculas de água e poliálcoois, por exemplo, são adsorvidas [74].

Os argilominerais 2:1 exibem extensas substituições isomórficas tanto nas folhas tetraédricas quanto nas octaédricas, onde grande parte destas substituições ocorrem com cátions de mesma valência não originando cargas negativas superficiais [74]. Nessas substituições por cátions de menor valência originam o aparecimento de cargas, especialmente as substituições tetraédricas do Si^{4+} por Al^{3+} e as substituições octaédricas de Al^{3+} e Fe^{3+} por Mg^{2+} e Fe^{2+} [74]. Estas substituições isomórficas em porcentagem moderada de silício por alumínio nas posições tetraédricas dão origem a beidelita, nas substituições octaédricas: por magnésio (montmorilonita), ferro (nontronita), lítio (hectorita) e outros, isoladamente ou em combinação [74].

No caso de argilas expansivas ou esmectitas [77,78], existem agregados de vários tamanhos e formas, dependendo do tipo de mineral de argila e a sua origem [78]. Apresentam um conjunto de características estruturais, que as tornam atraentes para o desenvolvimento de catalisadores, adsorventes, suportes para drogas ou enzimas, e intercalação de moléculas orgânicas [79].

Entre as esmectitas, frequentemente a montmorillonite tem sido a argila escolhida para aplicação em trabalhos de pesquisa. Porém, a funcionalização da argila Laponita, (Lap), vem sendo estudada para diversas aplicações [79]. As quais incluem: i) a preparação de filmes de argila organosilasesquioxane-laponita sobre eletrodos sólidos e sua posterior utilização, como (bio)sensores eletroquímicos; ii) a imobilização de várias enzimas dentro das matrizes argilas; iii) a imobilização de catalisadores, entre outros [79].

1.5.3 Capacidade de troca catiônica

A capacidade de troca catiônica (CTC) da argila é a quantidade de íons, em particular os cátions, que esta pode absorver e trocar [74]. É uma das propriedades mais importantes, gerada pelo desequilíbrio das cargas elétricas na estrutura cristalina devido às substituições isomórficas e às ligações químicas quebradas nas arestas das partículas [74]. De forma a neutralizar estas cargas, existem cátions trocáveis, que estão fixos eletrostaticamente ao longo das faces e entre as camadas estruturais [74]. O poder de troca de um cátion será maior, quanto maior for sua valência e menor sua hidratação, e a força com que um íon é atraído é proporcional à sua carga iônica [74].

1.5.4 Modificação estrutural de argilominerais 2:1

As esmectitas apresentam um conjunto de características estruturais que as tornam atraentes para o desenvolvimento de catalisadores e material adsorvente, tais como, área específica elevada, capacidade de troca catiônica, baixo custo e abundância na natureza [74].

O termo intercalação, refere-se à inserção reversível de íons, sais e moléculas neutras, orgânicas ou inorgânicas, em compostos com estrutura lamelar, aumentando o espaçamento interlamelar com a manutenção da estrutura dos mesmos [74].

Inserir moléculas no interior das lamelas através da intercalação, permite manipular a reatividade desses materiais para diferentes aplicações [74]. As formas mais comuns de modificar argilominerais são: i) pilarização com diferentes oligômeros metálicos, ii) adsorção de cátions orgânicos por troca catiônica e iii) imobilização de moléculas com grupos funcionais pela formação de ligação covalente nas bordas dos cristais e/ou região interlamelar (funcionalização). Desse modo, uma grande diversidade de reações e, portanto, novos materiais podem ser explorados [74].

Pilarizar argilas refere-se à inserção de grandes cátions (cátions complexos ou polioxicátions) nos espaços interplanares [74]. Esses cátions intercalados agem na forma de “pilares” entre as camadas consecutivas do argilomineral [74]. Quando pilarizada a argila apresenta área superficial e volume de poros maiores do que no estado natural e tem sido bastante estudada na área de catálise [74].

As outras formas de modificação são baseadas na adsorção de cátions orgânicos por troca catiônica e na imobilização de moléculas com grupos funcionais pela formação de ligação covalente (funcionalização) [74].

Além da adsorção de metais, argilas naturais e sintéticas modificadas têm sido estudadas para várias aplicações com resultados animadores tais como (i) modificação do eletrodos para biosensores, (ii) imobilização de enzimas, (iii) imobilização de catalisadores, (iv) remoção de biomoléculas indesejáveis em extratos, (v) nanocompósitos argila/polímero, (vi) imobilização de fármacos e (vii) adsorção de compostos orgânicos tóxicos [74].

Na década de 1950 surgiu o primeiro processo de intercalação de argilas, com a intercalação de uma montemorilonite com os cátions $N^+(CH_3)_4$ e $N^+(C_2H_5)_4$ [74]. Contudo, foi apenas na década de 1970 que a intercalação suscitou maior interesse, com vista à obtenção

de materiais com atividade catalítica e elevadas estabilidades térmica e hidrotérmica, estando as suas potencialidades relacionadas com a possibilidade de obtenção de catalisadores com poros de maiores dimensões do que os existentes até esse período [74].

1.5.5 Laponita (Lap)

A Hectorita sintética ou Laponita (Lap) foi desenvolvida em 1965 e 1970 pelas indústrias Laporte [76], é uma argila totalmente sintética que se assemelha de perto a hectorite mineral que é uma argila natural, na sua estrutura e composição [79]. Pertencente ao grupo da esmectita (2:1) [9,79] é constituída por duas folhas de silicatos tetraédricos, “ensanduichando” uma folha octaédrica (hidróxido metálico) [2,80].

A Lap é um silicato de magnésio hidratado em camadas, hidrotermicamente sintetizado a partir de mistura de silicato, lítio e sais de magnésio, na presença de agentes mineralizantes [9,79], que pode ser descrita pela fórmula química de $\text{Na}_{0,7}[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5,5}\text{Li}_{0,3})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$ [79,80], constituída por partículas pequenas na forma de disco [74]. Os discos possuem diâmetros de aproximadamente 30 nm [2,79-81] e quando na estrutura empilhada, o espaço intercalar entre duas camadas de lamelas da Lap é 0,9 - 1,3 nm e contém cátions trocáveis hidratados, como $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_x]$ [2,79-81] podendo ser expandida para incorporar outros intercalantes [79]. Apresentam área superficial específica de 350 m²/g [79], além de boa capacidade de adsorção [2]. Os íons trocáveis dão uma alta capacidade de carga/descarga de 0,6 mequeV/g, com boa capacidade de troca iônica e área de superfície interna [2,80,81].

Suas partículas apresentam uma anisotropia (propriedade física do material que serão diferentes conforme as diferentes variações de direção) menor do que para outras argilas naturais, grande pureza química e aparecem monodispersas em tamanho [80].

Nas dispersões aquosas em que a concentração da Laponita é de 1%, ocorre a formação de um gel tixotrópico (fenômeno no qual o coloide, muda sua viscosidade do estado sol para gel ou vice-versa), enquanto que, em outras concentrações originará um líquido viscoso

[81,82]. A estrutura do gel tem demonstrado ser uma espécie de “casa de cartas”, onde a ligação em comum é uma aresta fazendo a intersecção de uma camada com a face da outra camada, e o grande volume interno é responsável pelo inchaço que ocorre após a geleificação da Lap [81].

Devido à possibilidade de variar a distância basal, seja pela intercalação de moléculas de água, seja pela contração ocorrida na secagem (com a perda de moléculas de água), os argilominerais do grupo da esmectita são comumente chamados de “argilominerais com basal expansível reversivelmente”. Dessa propriedade decorre um grande número de aplicações dos argilominerais do grupo da esmectita, em particular para produção de algumas Argilas Especiais [83].

Das camadas individuais se obtém uma oportunidade interessante para estudar a formação de agregados moleculares e para sistemas híbridos, onde as partículas servem como andaime para as reações de polimerização [81]. Já a fase gel da argila permite a preparação de filmes sólidos, ideais para serem utilizados para compósitos de alta resistência, guia de ondas ópticas, carregamento de moléculas, tais como: corantes, fármacos e biossensores em matrizes de imobilização [2].

Escolher o método de obtenção dependerá da natureza do material e da aplicação ao qual se destina. Geralmente, o propósito destas reações é a obtenção de novos materiais com propriedades superiores à matriz inorgânica precursora, de maneira a combinar vantagens da fase inorgânica (alta estabilidade térmica e mecânica, resistência a solventes e ácidos) com aquelas do grupo orgânico [77].

As argilas não são condutoras, mas apresentam propriedades que as tornam especiais para serem utilizadas de diversas maneiras, possuem alta estabilidade química e baixa toxidez [26]. A condutividade eletrônica em argilas depende de uma série de fatores, como a difusão das espécies eletroativas e condução eletrônica entre as espécies adsorvidas na estrutura da argila [26]. Isso pode ocasionar dois tipos de problemas: o primeiro relacionado às frações de

espécies eletroativas, que nesse caso são pequenas [26]. Isso se deve ao fato da mobilidade dos íons pelo filme de argila ser baixa, fazendo com que apenas pequenas quantidades de espécies eletroativas atinjam o substrato condutor para participarem das reações eletroquímicas [26]. O segundo problema relatado está relacionado à transferência eletrônica, e esta não ocorre no espaço interlamelar. Esses problemas são resolvidos ou minimizados através da inserção de espécies menores e com maior atividade eletrônica [26].

Quando obtido o material misto da argila, este pode ser utilizado na modificação de eletrodos, EQMA (Eletrodo Quimicamente Modificado com Argila), que são preparados pela deposição de filmes finos de argilas sobre um substrato condutor [26]. O princípio de tal modificação é utilizar as propriedades físico-químicas das argilas para controlar a sensibilidade e seletividade do eletrodo pelas espécies em solução [26].

Este trabalho de tese propõe a utilização de uma rota simples e direta, para a intercalação da argila Lap com CoO(OH) . Este processo consiste, basicamente, em intercalar o coloide nas lamelas da argila. A utilização do argilomineral lamelar como matriz é devido ao fato de ser um material barato, sintético e apresenta características estruturais que justificam esta iniciativa. Pois a obtenção de novas estruturas, bem como, o estudo das aplicações desses novos compostos e até modelagem desses sistemas, importantes na tentativa de descoberta de novos materiais.

Em seguida, serão discutidas as diferentes estratégias utilizadas no decorrer deste trabalho envolvendo a preparação do CoO(OH) , de dois precursores diferentes, as técnicas utilizadas e modificação da superfície de eletrodos, tendo em vista aplicações como sensores eletroquímicos do coloide e do material misto com a argila Lap.

1.6 ANALITOS ESTUDADOS

1.6.1 Hidroquinona (HQ)

Conhecida como hidroquinona ou 1,4-benzenodiol, é um composto fenólico que se apresenta na forma de um sólido cristalino branco [84,85] e inodoro, apresenta solubilidade quando em contato com água, etanol, éter, entre outros solventes [84]. O composto foi obtido pela primeira vez em 1820 por Pelletier e Caventou [84,85], é um dos compostos orgânicos mais importantes da indústria [85]. De ocorrência natural pode ser obtido como produtos de grãos, café e chá, frutas, vários vegetais, vinho branco e algumas cervejas [84].

A HQ se tornou um dos mais utilizados agentes redutores orgânicos [84,85], importante em um grande número de processos biológicos e industriais, como na produção de carvão e fabricação de papel [84], utilizada também na produção de inibidores de polimerização [84], em reveladores fotográficos [84,85], alimentos antioxidantes [85], entre outros. Encontra aplicações em cosméticos como clareador de pele, onde atua na inibição da ação da enzima tirosinase, que converte tirosina em melanina; facilitando a remoção de radicais livres e fortalecendo o sistema imunológico [84,85]. No processo de clareamento da pele, pode apresentar efeitos colaterais como coceira, dermatites mudança da coloração da pele, isso se utilizada em tratamento prolongado ou em altas doses [84,85].

É um composto escolhido como sonda, por apresentar um comportamento voltamétrico bem conhecido, além disso, é comumente usado em eletroquímica como um analito teste para validação de novos métodos eletroanalíticos [84]. Seu equilíbrio redox, ocorre com interconversão de hidroquinona a p-quinona, e vice-versa, em um processo redox quase reversível que envolve a transferência de dois elétrons, como representado na Figura 7 [84,85].

A determinação e quantificação de HQ podem ser realizadas usando diferentes procedimentos, como por exemplo, cinética por espectrofotometria, reação química de

oscilação baseado em Belousov-Zhabotinski (BZ: são sistemas químicos oscilantes baseados na oxidação de um substrato orgânico – geralmente ácido malônico – por bromato em meio ácido e catalisado por um metal, geralmente cério, manganês ou ferro, este último complexado com fenantrolina) [86], biossensores e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com diferentes detectores, entretanto, nesse último caso, há geração de considerável quantidade de resíduos [84]. Como alternativa aos problemas gerados por estas técnicas, o método eletroquímico, tem recebido cada vez mais atenção, devido à sua alta eficiência, baixo custo e fácil operação [85]. Os limites de detecção encontrados para HQ na literatura variam em uma ampla região de concentrações, dependendo da técnica utilizada, embora os limites mais baixos são obtidos em sistemas de detecção eletroquímica [84].

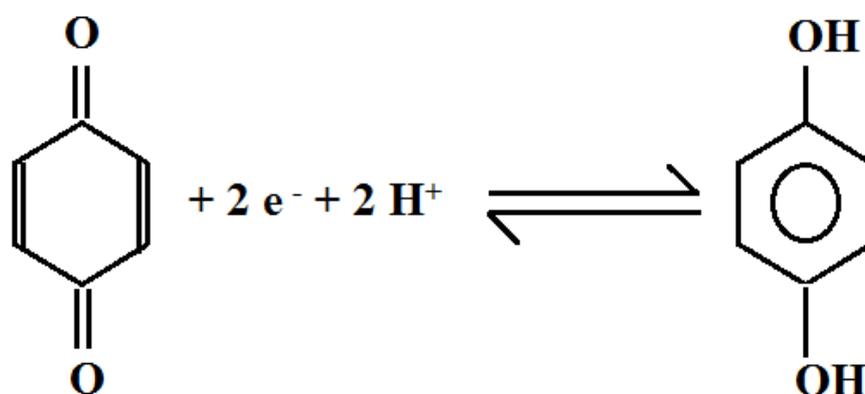


Figura 7. Representação esquemática para o equilíbrio de oxi-redução da HQ [84].

1.6.2 Glicose (Gli)

O desenvolvimento de dispositivos confiáveis para o monitoramento do nível de glicose tem sido impulsionado desde 1960, para o controle de diabetes e outros tratamentos [87]. O sensor eletroquímico de glicose despertou muito interesse ao longo dos anos devido ao seu baixo custo, tempo de resposta, sensibilidade e seletividade, por ser compatíveis com sensores mecânicos [21]. Apesar de ser um tema atual, nenhum trabalho propõe a aplicação do coloide CoO(OH) como sensor de glicose.

Muitos sensores baseados em enzimas de glicose oxidase (GOx) já foram testados e apesar do baixo limite de detecção, muitas vezes sofrem problemas devido a estabilidade química (devido a natureza das enzimas) [87]. Além das várias aplicações nesses diversos setores, é uma ótima ferramenta para sensores relacionados à saúde [9,87]. Dessa forma, uma importante área de investigação está relacionada com a necessidade do controle de diabetes, onde seu tratamento tem impulsionado a décadas o desenvolvimento de dispositivos confiáveis para o monitoramento de concentrações de glicose no organismo [7].

Atualmente, existem 300 milhões de pacientes diabéticos em todo o mundo que verificam regularmente o nível de glicose no sangue [7]. Têm-se o monitoramento da glicose em meios clínicos, diagnósticos bioquímicos, processamento de alimentos [7,88] e análises de fermentações [7]. O que acabam exigindo métodos precisos, sensíveis, rápidos [7], de fácil operação e baixo custo [52]. Dentre os métodos utilizados para a detecção de glicose já existentes, os envolvendo enzimas como a glicose oxidase (GOx) [7,88] que são bastante conhecidos e utilizados. Estes apresentam um alto custo [7,88] e uma série de problemas na sua manipulação, como instabilidade, deformação térmica, desnaturação ou inativação da enzima [7], entre outros. Como alternativa, os sensores não enzimáticos baseados em metais, ligas ou óxidos, vem sendo estudados [7,87], melhorando significativamente a oxidação direta da glicose.

1.6.3 Lapachol (Lapol)

O Lapachol [hidroxi-naftoquinona substituída: 2-hidroxi-3-(3metil-2-butenil)-1,4-naftalenodiona] (Lapol) [89], naftoquinona natural (Figura 8), destaca-se por ser considerado um dos principais representantes do grupo de quinonas das Tabebuias [90]. É conhecido desde 1858 e desde então, encontrado como constituinte de várias plantas das famílias *Bignoniaceae*, *Verbenaceae* e *Proteaceae* [90], com maior ocorrência na família *Bignoniaceae*, particularmente do gênero *Tabebuia* (Tecoma) [90,91].

O Lapol é de fácil extração da serragem (da madeira) de várias espécies de ipê, plantas do Brasil e da fronteira com a Argentina. Há no Brasil, cerca de 46 tipos de madeiras comerciais conhecidas como “ipês” (*Tabebuia sp*) [90,91]. Apresenta caráter ácido, com pKa determinado em aproximadamente 6,0, pode ser prontamente extraído de sua fonte natural quando em contato com uma solução alcalina [90]. Em sua forma ácida, apresenta-se como um sólido de cor amarelada e insolúvel em água, entretanto, o seu sal (base conjugada) apresenta grande solubilidade em água e uma coloração vermelha [90].

O lapol foi avaliado clinicamente nos tratamentos de carcinoma de Walker-256 e do sarcoma de Yoshida. Muitas outras atividades farmacológicas foram atribuídas ao lapol e seus derivados semi-sintéticos, tais como, atividade antimicrobiana e antifúngica, anticancerígenas, antimalárica, anti-inflamatória, antineoplásica e antiulcerantes [91]. Joshi e col. (2005) estudaram o comportamento do eletrodo não enzimático Laponita-IL (Eletrodo de Laponita e líquidos iônicos) para detecção do ácido oxálico [2].

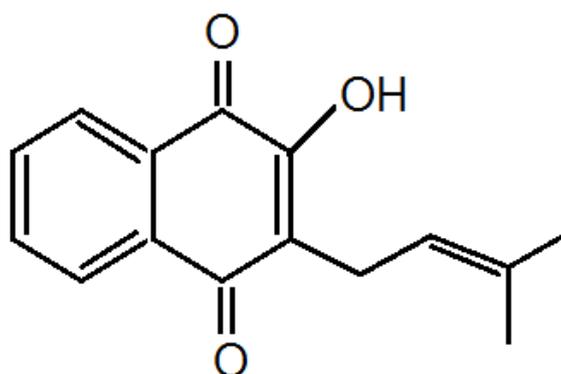


Figura 8. Estrutura química do Lapachol [90].

1.7 OBJETIVOS

1.7.1 *Objetivos Gerais*

Este trabalho teve como objetivo a preparação, caracterização e estudo eletroquímico de CoO(OH) obtido de dois precursores [acetato e nitrato de cobalto], assim como, de materiais mistos gerados a partir da interação entre a suspensão da argila Lap com o coloide, CoO(OH), para estudo de aplicações como sensores.

1.7.2 *Objetivos Específicos*

- Sintetizar novas composições de CoO(OH) e estudar a influência dos precursores (nitrato e acetato de cobalto) na composição química e estrutural do material obtido.

- Preparar materiais mistos com a interação das suspensões da argila Lap com CoO(OH).

- Realizar caracterização estrutural, morfológica e de composição pelo uso das técnicas de TGA-DTA, FTIR, UV-Vis, MEV-EDS, DRX.

- Modificar eletrodos convencionais de platina (Pt) e ouro (Au) com CoO(OH) e Lap_CoO(OH), e estudar o comportamento eletroquímico dos materiais.

- Promover estudos eletroanalíticos com aplicação da técnica de Voltametria Cíclica (VC).

- Estudar os EQMs como sensores de Hidroquinona (HQ), Glicose (Gli) e Lapachol (Lapol).

2. PARTE EXPERIMENTAL*2.1 Materiais e Reagentes*

Na realização dos experimentos foram utilizadas água destilada e deionizada de grau ultrapura coletada de um purificador Human UP900 ou de um sistema de osmose reversa da Gehaka. Os reagentes (grau P.A.) utilizados na síntese do CoO(OH), no preparo do eletrólito e analitos encontram-se na Tabela 2. As soluções estoque dos analitos (HQ, Gli e Lapol) foram preparadas na concentração $5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, com água ultrapura previamente fervida, que foram preparadas minutos antes do estudo. A Lap e Lapol foram usados como recebidos, onde a solução de Lapol foi preparada em meio alcoólico (etanol) [92].

Tabela 2: Lista dos reagentes utilizados na síntese de CoO(OH), Lap_CoO(OH) e analitos.

Reagente (Marca)	Pureza %	Fórmula Molecular
Acetato de Cobalto (Synth)	99,0	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Glicerina (Vetec)	99,5	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$
Nitrato de Cobalto (Vetec)	98,0	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-Butanol (Vetec)	99,4	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$
Etanol (Neon)	95,0	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
Hidróxido de Sódio (Vetec)	97,0	NaOH
Hidroquinona (Vetec)	99,0	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$
Glicose (Biotec)	99,0	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
Laponita	não informado	$\text{Na}_{0,7}[(\text{Mg}_{5,5}\text{Li}_{0,3})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$
Lapachol	não informado	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$

2.2 Síntese do Oxi-hidróxido de cobalto CoO(OH)

A síntese do CoO(OH) foi realizada através do método sol-gel, devido à facilidade no controle das etapas do método. Que consiste nas seguintes etapas:

- Solubilizou-se 0,9681 g. de acetato e/ou 0,7802 g. de nitrato de cobalto, em 25 mL de glicerina a uma temperatura de 50°C com agitação constante, por aproximadamente 90 minutos;

- A esta solução adicionou-se uma solução alcoólica de hidróxido de sódio (25 mL de Butanol/25 mL de NaOH , 1 mol.L^{-1});

- Agitou-se a solução resultante por 6 horas até total miscibilização, a qual permanece em repouso para que ocorra a separação do gel da água por sinérese;

- realizou-se sucessivas lavagens com água ultra pura, até pH constante (~ 10).

Todas as etapas estão representadas no esquema abaixo, Figura 9. Os materiais obtidos, a partir do acetato e do nitrato de cobalto II foram denominados CoO(OH).Acetato e CoO(OH).NO_3 , respectivamente.

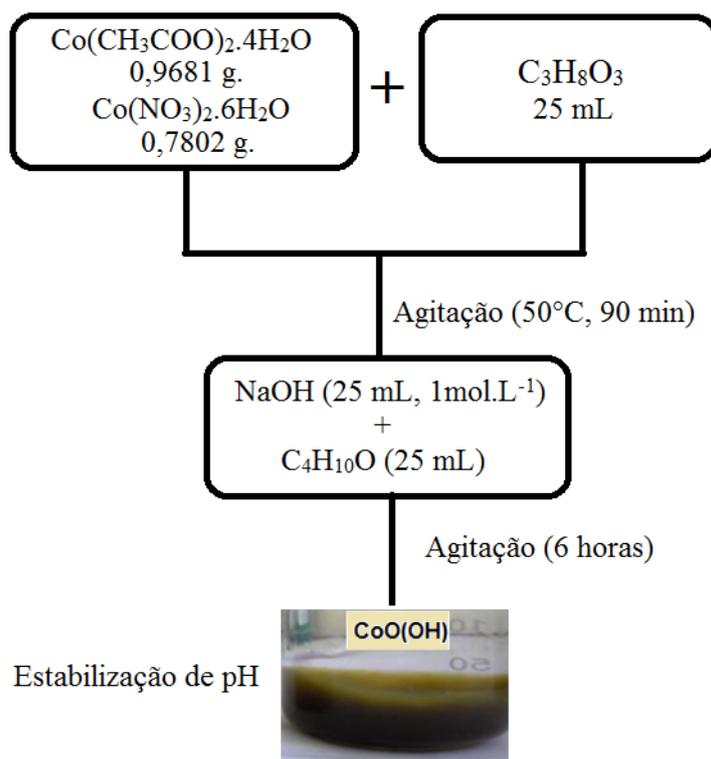


Figura 9: Esquema das etapas de síntese de CoO(OH) .

2.3 Dispersão da Argila Lap

A argila foi utilizada na forma de suspensão coloidal 1% (m/v) preparada pela dispersão do material em água ultrapura e mantida sob agitação por 24 h. A amostra foi mantida em repouso por sete dias para total enfoliação da mesma.

2.4 Preparação do Material Misto Lap_CoO(OH)

O preparo do material misto, Lap_CoO(OH), ocorreu pela mistura de 400 mL da argila Lap com 175 mL de CoO(OH), adicionado lentamente, e mantido sob agitação constante por 24 horas. Após isto, o material misto passou por um processo de lavagem (por lixiviação), com o propósito de retirar todo reagente solúvel em excesso. Ao mesmo tempo, foi caracterizado pelo controle do pH (pH ~10) e condutividade da água de lavagem, determinando-se assim o número de lavagens mínimas necessárias para estabilizar o coloide Lap_CoO(OH).

2.5 Equipamentos

Os materiais preparados CoO(OH).Acetato, CoO(OH).NO₃ e Lap_CoO(OH) foram liofilizados (neste processo, o material é previamente congelado, desidratado por sublimação, utilizando-se baixas temperaturas de secagem e pressões reduzidas), obtidas da suspensão congelada (-7 °C) usando um Liofilizador de série LD de Equipamentos Científicos Terroni (BR). Enquanto que, os sais precursores [acetato e nitrato de cobalto II] e a argila Lap somente pulverizados, com o propósito de comparação.

Os equipamentos utilizados estão disponíveis no Laboratório de Equipamentos Multiusuário, CIMPE/UNICENTRO. As técnicas de caracterização utilizadas:

2.5.1 Espectroscopia Vibracional (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro da marca Nicolet, modelo IR 200, na região de 4000 - 400 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} e 64 varreduras, no modo de transmitância. Para obtenção dos espectros foram feitas pastilhas de KBr como dispersante, com 1% de amostra em KBr. A mistura foi prensada sob o vácuo e pressão de 9 toneladas por, aproximadamente, 15 minutos.

2.5.2 *Análise Térmica Simultânea (TG-DTA)*

As curvas de TG-DTA foram realizadas no analisador termogravimétrico simultâneo da Seiko, modelo 6300/TG-DTA, com razão de aquecimento de 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para os precursores (acetato e nitrato de cobalto), de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para $\text{CoO}(\text{OH})\cdot\text{Acetato}$ e $\text{CoO}(\text{OH})\cdot\text{NO}_3$, sob atmosfera de nitrogênio (N_2 , 200 mL/min .) e de 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera de ar comprimido (O_2 , 200 mL/min .) para Lap e Lap_ $\text{CoO}(\text{OH})$. Com suporte amostra de alumina como referência, para obtenção de amostras foram na faixa de temperatura de 20 $^{\circ}\text{C}$ até 1000 $^{\circ}\text{C}$.

2.5.3 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)*

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análise química quantitativa por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) foram realizadas no microscópio modelo TM 3000 da Hitachi, com potência do feixe de elétrons de 15 kV.

2.5.4 *Difratometria de Raio X (DRX)*

Os difratogramas, em modo de varredura, foram obtidos em um difratômetro de raios X, modelo D2 Phaser da Bruker, que utiliza cátodo de cobre com emissão $\text{K}\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e equipado com detector de alta performance LynxEye, potência de 30 eV e corrente de 10 mA. Os dados foram coletados de 6 a $90^{\circ}(2\theta)$ para $\text{CoO}(\text{OH})\cdot\text{Acetato}$, $\text{CoO}(\text{OH})\cdot\text{NO}_3$, Lap e Lap_ $\text{CoO}(\text{OH})$, a largura do passo de varredura de $0,2^{\circ}/\text{s}$.

2.5.5 Espectroscopia Eletrônica (UV-Vis)

Os espectros eletrônicos foram obtidos no espectrofotômetro de fibra óptica da Ocean Optics, modelo USB 2000, equipamento com lâmpada de tungstênio-halogênio com detectores de silício e de germânio, no modo reflectância difusa. Para obtenção dos espectros foram feitas pastilhas de MgO como dispersante, na proporção de 30% da amostra para 70% de MgO. A mistura foi prensada na condição de vácuo e pressão de 9 toneladas por aproximadamente 15 minutos.

2.5.6 Voltametria Cíclica (VC)

Os estudos eletroquímicos foram realizados em um potenciostato AUTOLAB, marca Metrohm, com software Nova 1.8, acoplado a uma cela eletroquímica em um arranjo convencional de três eletrodos: eletrodos de trabalho um disco de platina e ouro (Pt ou Au, com diâmetro de 1,6 mm), fio de platina como contra eletrodo e eletrodo Ag/AgCl ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$ KCl) como eletrodo de referência. O tratamento dos dados foram realizados no software NOVA, da Metrohm.

2.6 Modificação do Eletrodo

O eletrodo de trabalho (Pt e Au) foi modificado com a adição de uma alíquota (1,0 μL) dos materiais CoO(OH).Acetato, CoO(OH).NO₃ e Lap_CoO(OH). A alíquota de 1,0 μL medida de cada material foi depositada sobre a área do disco do eletrodo, seco a temperatura ambiente para a formação de um filme fino. Isso evita a formação de filmes espessos, já que os mesmos podem bloquear o processo de transferência de elétrons entre o material eletroativo e o eletrodo [52]. Os analitos testados (hidroquinona, glicose e lapachol), foram preparados na concentração de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, com H₂O ultrapura previamente fervida e adicionados em pequenas alíquotas na cela eletroquímica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processo de síntese e caracterização dos materiais são extremamente importantes para a obtenção e compreensão de suas propriedades. A síntese de CoO(OH) requer alguns cuidados, uma vez que o composto formado apresenta uma fase meta estável difícil de ser isolada em escala nanométrica, quando utilizados métodos de preparação convencionais [60]. Desta forma, isolar o CoO(OH) requer estabilização do Co^{3+} contra o Co^{2+} , que deve ocorrer sob condições alcalinas, evitando a formação de Co_3O_4 (subproduto comum) ou a precipitação de hidróxido de cobalto [60,93]. Desta forma, o CoO(OH) consiste principalmente de Co trivalente e suas fases não estequiométricas, muitas vezes contêm uma mistura de Co^{2+} com Co^{3+} [87,94]. Para melhor entendimento da composição do material formado, foram realizadas técnicas de caracterização dos coloides [CoO(OH).Acetato e CoO(OH).NO_3], obtidos dos sais de partida acetato e nitrato de cobalto (II), respectivamente.

3.1 Difração de Raio X (DRX)

Os difratogramas para CoO(OH).Acetato e CoO(OH).NO_3 , são mostrados nas Figuras 10.A e 10.B, respectivamente.

Estudos realizados sobre o comportamento do filme CoO(OH) demonstram a presença de um halo largo característico, entre os ângulos 2θ em 10° e 32° e um pico em 34° referente a organização lamelar do tipo brucita, padrão característico apresentado por materiais amorfos hidratados [95].

Como observado nos difratogramas dos materiais formados, a baixa cristalinidade são devido às propriedades do cobalto, como por exemplo, fotoluminescência e higroscopicidade [95]. Além disso, a presença de grande quantidade de glicerina em sua composição favorece a produção de ruídos e formação de pequenos picos característicos de materiais amorfos.

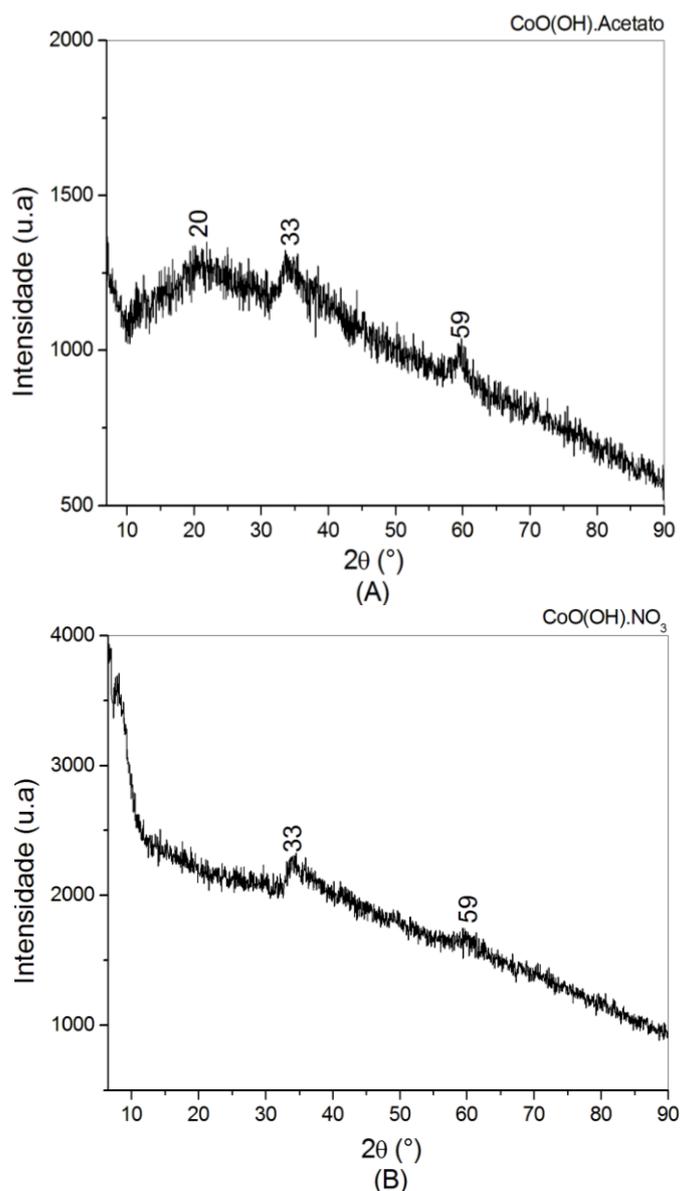


Figura 10. DRX para as amostras dos géis: A) CoO(OH).Acetato e B) CoO(OH).NO_3 .

3.2 Análise Termogravimétrica (TG-DTA)

As curvas de decomposições térmica obtidas para os precursores (acetato e nitrato de cobalto II) e seus respectivos coloides CoO(OH).Acetato e CoO(OH).NO_3 , mostrados na Figura 11, permitiram avaliar a perda de massa em função da temperatura, assim como, presença dos eventos exo e endotérmicos.

Na Figura 11.A, o acetato de cobalto apresenta três eventos de perda de massa relacionados ao processo de decomposição (75,3%). A primeira perda de massa devido à

saída de água de hidratação (105 °C), seguida pela liberação de ácido acético (262 °C) de decomposição do carbonato de cobalto (372 °C) [96,97], com liberação de CO₂ [97]. Todos os eventos de perda de massa para o acetato estão associados a processos endotérmicos.

O nitrato de cobalto na Figura 11.B, apresenta um primeiro evento que ocorre devido à formação gradual de hidratos distintos, com perda de massa em 92 °C devido a água de hidratação, seguido da decomposição dos íons nitratos em Co₃O₄ (142-206 °C) e posteriormente em CoO (831 °C) [98,99]. Os eventos envolvidos nas perdas de massa são processos endotérmicos.

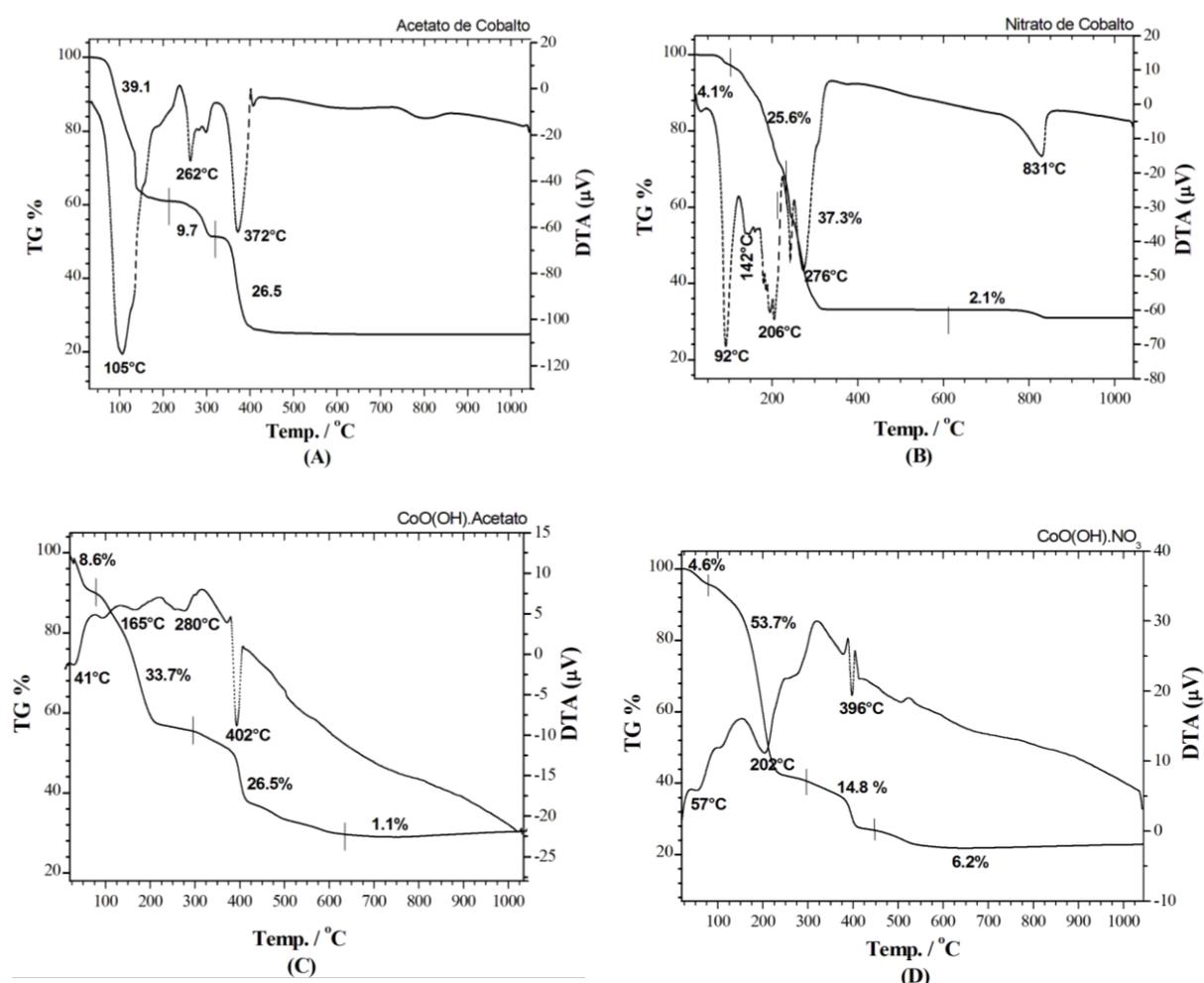


Figura 11. Análise térmica simultânea (TG-DTA) para precursores: A) Acetato de cobalto, B) Nitrato de cobalto, C) CoO(OH). Acetato e D) CoO(OH).NO₃. TG (—) e DTA (...). Condições: temperatura ambiente até 1100 °C, rampa de 20 °C/min (precursores) e de 10 °C/min (coloides), atmosfera inerte (N₂) em panela de Pt e alumina em pó como referência.

Os coloides apresentam decomposição de aproximadamente 69,9% relativa ao CoO(OH).Acetato (Figura 11.C), e 79,3% relacionado ao CoO(OH).NO₃ (Figura 11.D). Os dois coloides apresentam perdas de massa características, com eventos relacionados à perda de água fracamente adsorvida ou de hidratação, decomposição da matéria orgânica (saída da glicerina) e desidroxilação do CoO(OH) [100]. Estudos demonstram que, em atmosfera de ar comprimido, a principal região de decomposição da glicerina, ocorre aproximadamente na faixa de 108 a 324 °C, dependendo da taxa de aquecimento [96]. De acordo com a CNTP, a temperatura de ebulição da glicerina ocorre em aproximadamente 176 °C e combustão em aproximadamente 370 °C [101]. Dessa forma, perdas registradas entre 220 - 300 °C são associadas à saída da glicerina devido à sua combustão [101]. Quando utilizado atmosfera de ar comprimido, a terceira etapa em temperaturas acima de 300 °C, são referentes à decomposição de CoO(OH) em Co₃O₄ com eliminação de O₂ e H₂O, conforme equação 7 [30,101].



Por outro lado, o terceiro processo de perda de massa, com picos no intervalo de 321-358 °C ficam atribuídos a decomposição do CoO(OH) em Co₂O₃ e H₂O, quando realizada em atmosfera de nitrogênio (N₂), como observado na equação 8 [30,52].



Enquanto que, em H₂/N₂ tem-se a formação de cobalto metálico [98,99]. A saída dos contra íons precursores (acetato e nitrato de cobalto) presentes na composição dos coloides, podem estar ocorrendo na mesma faixa de temperatura (321 - 358 °C) do processo de desidroxilação de CoO(OH), terceiro evento nas Figuras 11.C e 11.D. Isto porque, os termogramas não mostram de maneira clara a saída desses elementos por meio de eventos característicos. Um significativo ganho de massa pode ser observado na Figura 11.C, na temperatura acima de 600 °C devido oxidação do material. Apesar disso, existem diferenças

significativas na estabilidade térmica dos coloides, podendo, estarem relacionadas à suas composições.

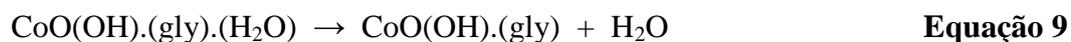
A Tabela 3 apresenta os eventos de massa em porcentagem, suas massas relativas de saída ou de decomposição, para os coloides e seus respectivos precursores.

Os dados obtidos na Tabela 3 demonstram um perfil de decomposição similar para os coloides, com os mesmos eventos (apesar das pequenas variações de massa), e com o CoO(OH).NO_3 apresentando maior estabilidade térmica.

Tabela 3: Relação das perdas de massas dos principais eventos dos coloides e seus respectivos precursores.

Amostras	Δm (%)	m/mg (espécies)	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{pico DTA}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	Tipo de Energia
Nitrato de Cobalto	4,1	0,573	30-120	92	Endo
	25,6	3,578	120-224	142	Endo
				206	Endo
				276	Endo
37,3	5,213	225-385	276	Endo	
2,1	0,293	706-889	831	Endo	
CoO(OH).NO₃	4,6	0,699	30-125	57	Exo
	53,7	3,882	125-272	202	Exo
	14,8	1,163	272-449	396	Exo
	6,2	0,487	449-680	521	Exo
Acetato de Cobalto	39,1	7,163	30-204	105	Endo
	9,7	1,777	221-322	262	Endo
	26,5	4,855	322-489	372	Endo
CoO(OH).Acetato	8,6	0,550	30-130	41	Endo
	33,7	0,819	130-280	165	Exo
				280	Exo
	26,5	0,858	280-423	402	Endo
	1,1	0,036	440-670	700	Endo

Os processos envolvidos nas perdas de massa de CoO(OH) são demonstrados nas equações 9, 10 e 11, e que correspondem a decomposição idealizada para [CoO(OH).gly.H₂O] [67].



3.3 Espectroscopia Vibracional (FTIR)

A Espectroscopia Vibracional de Infravermelho, tem como princípio identificar os compostos e investigar uma possível intercalação de contra-íons dos sais de partida (acetato e nitrato) na composição do CoO(OH). Os espectros vibracionais de CoO(OH).Acetato e CoO(OH).NO₃, estão representados na Figura 12.A e 12.B, respectivamente.

Bandas largas e intensas em 3420 cm⁻¹ normalmente estão associadas à deformação axial de OH⁻ em ligações de hidrogênio intermolecular [102] e/ou água [20,65,103]. Contudo, devido a utilização de glicerina (propano - 1,2,3 - triol) na síntese, mostram bandas características das funções álcoois (-OH e -CO) nos espectros, as quais explicam a presença da banda larga e intensa em 3384 - 3392 cm⁻¹.

A presença adicional de moléculas de água (deformação) fica atribuída à banda em 1631 - 1640 cm⁻¹ [20], confirmando que ambos os grupos OH e moléculas de água estão presentes nos géis de Cobalto [20]. Duas bandas em aproximadamente 2936 - 2948 e 2881-2875 cm⁻¹, para CoO(OH).Acetato e CoO(OH).NO₃, respectivamente, são devido à deformação axial do metileno (-CH₂-) presente na glicerina, porém as vibrações decorrentes da deformação axial de -CO produzem uma banda intensa entre 1260 e 1000 cm⁻¹, como observado pela banda intensa em 1046 cm⁻¹ [102,104]. Bandas em 565-568 e 673 - 678 cm⁻¹ correspondem à vibrações de Co-O em sítios de coordenação octaédricas e tetraédricas, respectivamente [103,105].

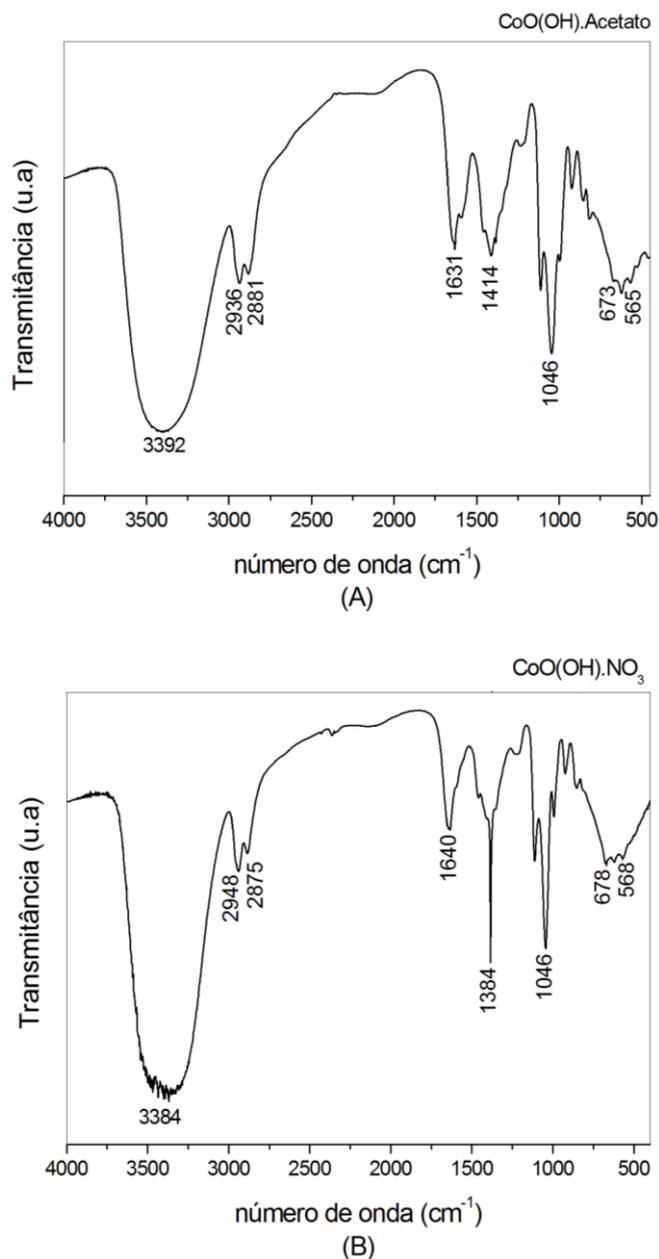


Figura 12. Espectros FTIR dos dois géis de cobalto: A) CoO(OH).Acetato e B) CoO(OH).NO₃.

Como esperado, grande parte das vibrações espectrais coincidem com a presença da banda aguda e intensa em 3384 cm⁻¹ para o CoO(OH).NO₃, indica a presença do íon NO₃⁻ (modo vibracional ν₃) [100] e a banda em 1414 cm⁻¹, indica a presença do íon CH₃COO⁻ (modo de estiramento assimétrico) [100]. Os espectros indicam uma provável intercalação dos contra íons provenientes dos sais precursores (acetato e nitrato de cobalto) nos espaços

interlamelares de CoO(OH). As bandas presentes nos espectros dos dois géis estão atribuídas na Tabela 4.

Tabela 4: Atribuições relacionadas aos modos vibracionais dos dois géis [CoO(OH).Acetato e CoO(OH).NO₃].

Modos Vibracionais (cm ⁻¹)	Atribuições
3384-3392	OH ⁻ ligação de hidrogênio e/ou água
2936-2948	-CH ₂ -
1631-1640	H-O-H
1384	NO ₃ ⁻
1414	-COO ⁻
1046	-CO
565-568	CoO octaédrico
673-678	CoO tetraédrico

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A morfologia da superfície de CoO(OH).Acetato, CoO(OH).NO₃ e de seus precursores (acetato e nitrato de cobalto) foram estudadas a partir de imagens de microscopia eletrônica de varredura, Figura 13.

As imagens obtidas dos coloides e de seus respectivos precursores mostram tamanhos e particulados em formas diferentes, exceto para o nitrato de cobalto (Figura 13.B) que possui partículas mais agregadas e compactas.

Os coloides apresentam características de superfície diferentes, com espaçamentos entre as partículas. O CoO(OH).NO₃ (Figura 13.D) aparenta superfície com rugosidade, assim como superfícies porosas, se tornam requisitos importantes para o uso como materiais em

supercapacitores [20,85,103]. A rugosidade e o tamanho dos poros em filmes podem melhorar o processo redox, resultando em uma elevada densidade de empacotamento do material ativo [85]. Morfologias com estas características podem levar a uma grande área superficial, assim como, os volumes dos poros podem fornecer a base estrutural para uma alta capacidade específica [18,85]. A composição química aproximada de CoO(OH).Acetato e CoO(OH).NO_3 foi estimada a partir dos dados de EDS, Figura 14.

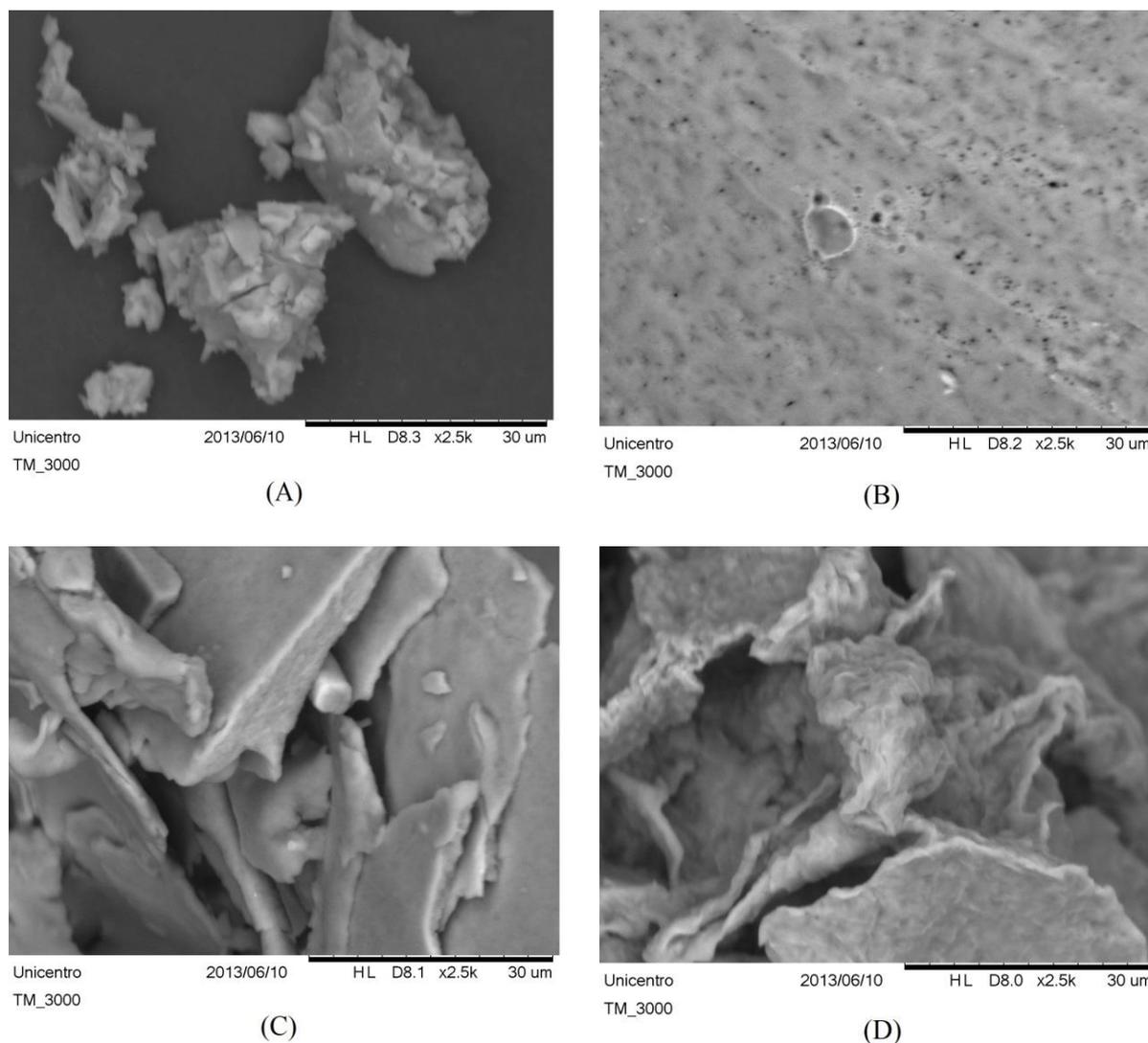


Figura 13. Imagens de MEV (Mag. 2500X): A) Acetato de Cobalto, B) Nitrato de Cobalto, C) CoO(OH).Acetato e D) CoO(OH).NO_3 .

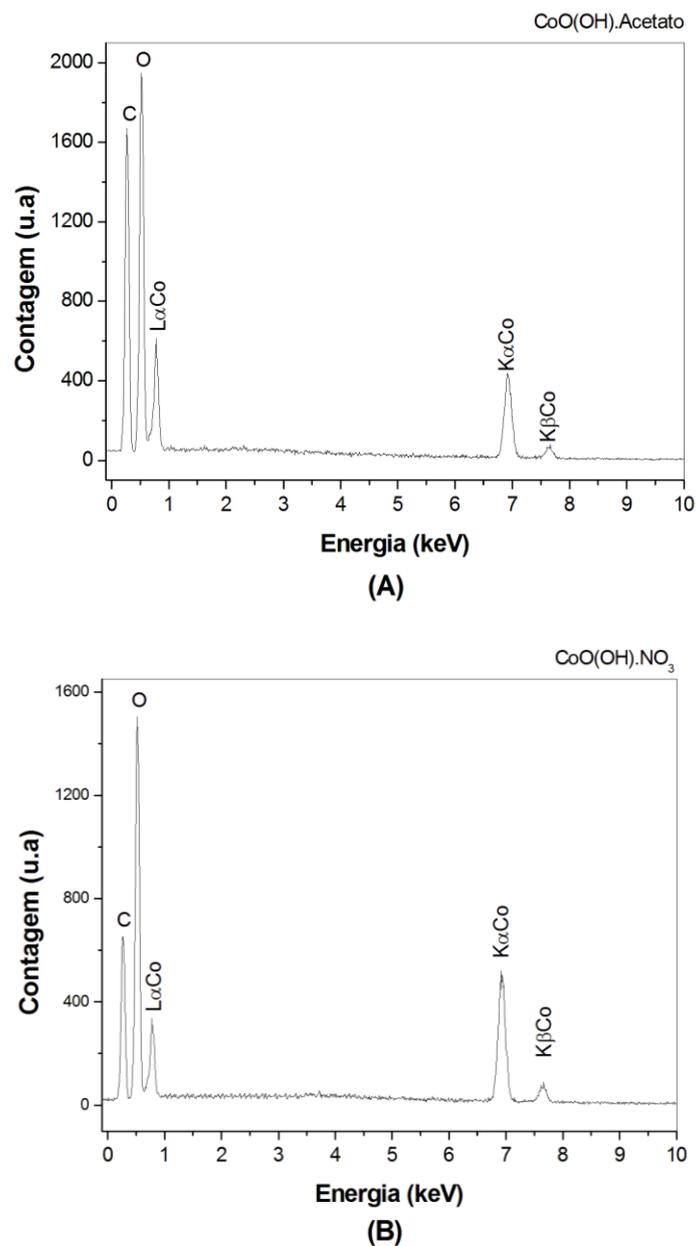


Figura 14. EDS para os coloides obtidos em: A) CoO(OH).Acetato e B) CoO(OH).NO₃.

Dados referentes ao percentual dos elementos na composição das amostras encontram-se na Tabela 5. Para estimar a composição dos coloides de forma mais quantitativa, o estudo foi complementado com dados dos percentuais de perdas de massas na curva térmica (TG-DTA). A composição estimada do CoO(OH).Acetato e CoO(OH).NO₃ encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5: Quantificação da composição dos géis de cobalto por EDS, média da triplicata.

Materiais	Elementos	Weigth (%)	Atomic (%)	Composição Estimada
CoO(OH).Acetato	Oxigênio	41,597	41,812	CoO(OH) _{1,43} .0,53(gly).1,91H ₂ O
	Cobalto	18,769	5,122	
CoO(OH).NO₃	Oxigênio	41,466	72,295	CoO(OH) _{0,8} .0,99(gly).H ₂ O
	Cobalto	58,534	27,705	

3.5 Espectroscopia Eletrônica (UV-Vis)

Géis inorgânicos de metais de transição apresentam bandas características na região de absorção que abrange de 350 a 900 nm, faixa espectral que compreende toda a região do visível e parte do infravermelho próximo [101]. As bandas de absorção nessa região são típicas de transições d-d, transferência de carga, de intervalência e de absorção por moléculas de água (normalmente acima de 900 nm) [101].

Espectros de UV-Vis foram realizados para analisar eventuais processo de oxidação dos cátions Co^{3+} em CoO(OH), Figuras 15.A e 15.B. Os precursores [acetato e nitrato de cobalto (II)] apresentam colorações que vão do vermelho a rosa e possuem espectros com múltiplas bandas de absorção na região de 350-900 nm [106]. Os materiais CoO(OH).Acetato e CoO(OH).NO₃, apresentaram um padrão espectral semelhante, com uma banda na região de 480-520 nm indicando a presença de complexos octaédricos de Co^{2+} [106,107]. Uma banda alargada em torno de 780 e 790 nm, que pode ser atribuída a transições d-d de baixa rotação para oxi-hidróxidos de cobalto. Espécies de Co^{3+} coordenados octaédricamente resultado da oxidação parcial da espécie Co^{2+} , visto pelo escurecimento dos coloides (coloração marrom) [108-110].

Óxidos de cobalto são importantes semicondutores do tipo p com *band gap* na faixa de 1,48 e 2,19 eV [109]. As Figuras 15.C e 15.D, relacionam a dependência de $[f(R)h.v]^2$ versus

energia de radiação ($h\nu$) dos dois coloides, feita por análise de reflectância difusa na região do UV-Vis, onde a energia de *band gap* pode ser facilmente determinada a partir do ajuste linear.

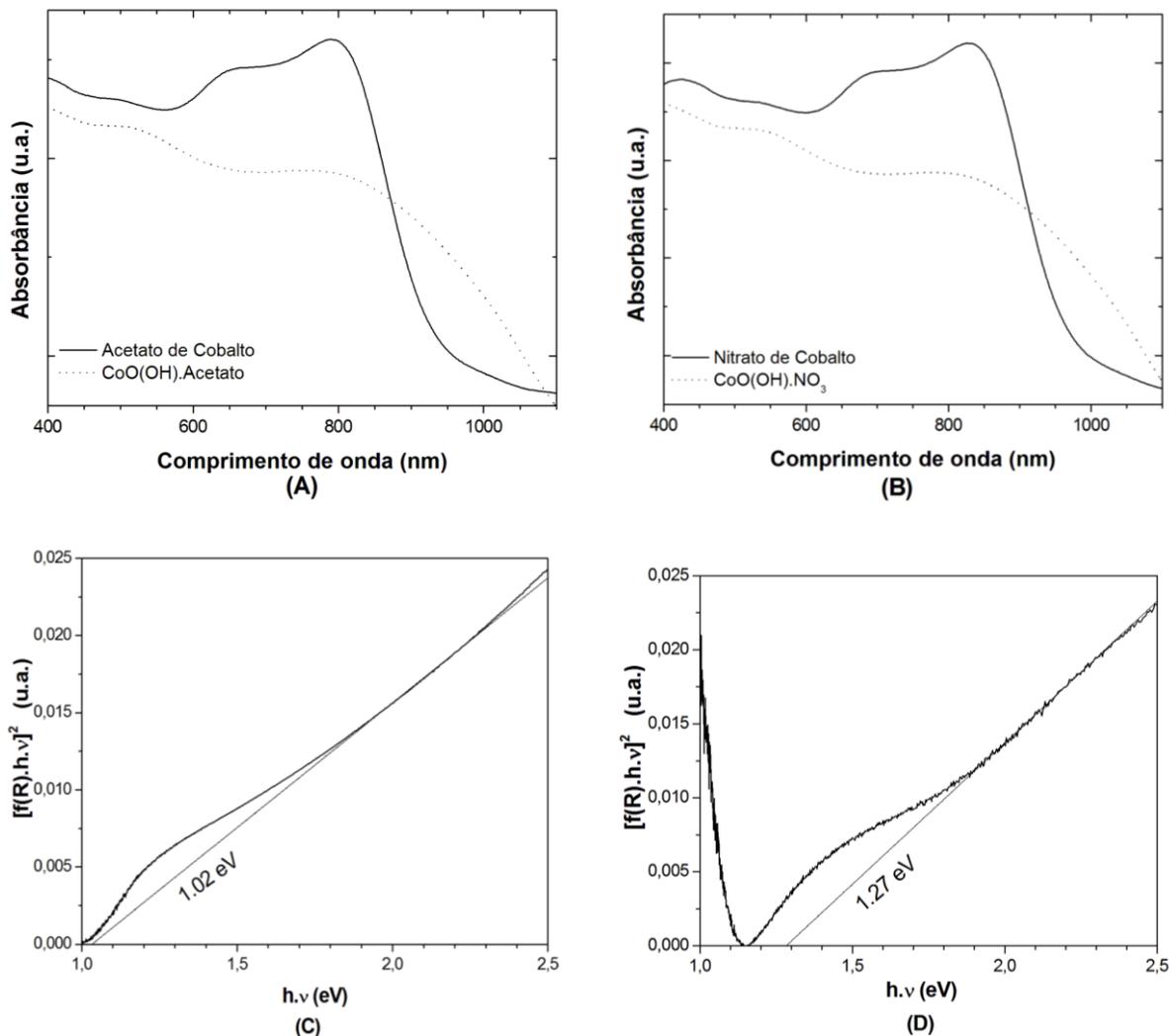


Figura 15. Espectros eletrônicos por reflectância difusa dos géis: CoO(OH).Acetato e CoO(OH).NO₃ e seus respectivos precursores (A e B); $[f(R)h\nu]^2 \times h\nu$, para cálculo da *band gap*, usando o método de *Tauc* para CoO(OH).Acetato (C) e CoO(OH).NO₃ (D).

Pela teoria de banda do método *Tauc*, para semicondutores é possível estimar o *band gap* de materiais, ou seja, a energia necessária para o elétron passar da banda de valência para a banda de condução [111]. Medidas de reflectância difusa foram realizadas em amostras sólidas de CoO(OH).Acetato e CoO(OH).NO₃ no intervalo de 400 a 1100 nm onde os valores de *band gap* puderam ser obtidos a partir do coeficiente de absorção pela técnica de *Tauc*

[112], a qual pode também ser obtida por voltametria cíclica [113,114]. O método direto de Tauc fundamenta-se em escrever os dados obtidos a partir da análise de transmitância óptica de acordo com a equação 12:

$$\alpha hv = A (hv - E_g)^{1/2} \quad \text{Equação 12}$$

Onde: h é a constante de Planck; v a frequência da onda eletromagnética incidente; A uma constante que reflete a qualidade cristalográfica do material; E_g é o *gap* de energia do semicondutor [115]. Para a obtenção do E_g por esse método foi plotado em um gráfico com dados de $(\alpha hv)^2$ vs hv , extrapolando uma reta na região linear do gráfico até o eixo de intersecção (assumindo que $y = 0$) [115].

A voltametria cíclica (VC) é outro caminho para se estimar o *band gap* dos sólidos, pois nos informa de maneira direta sobre os potenciais de oxidação e redução envolvidos. O processo de oxidação correspondente à retirada dos elétrons do nível HOMO (orbital molecular ocupado de mais alta energia), enquanto a redução corresponde à adição de elétrons no nível LUMO (orbital molecular desocupado de mais baixa energia) nos materiais. A corrente surge da transferência dos elétrons entre os níveis de energia do eletrodo de trabalho e os níveis de energia moleculares dos materiais em estudo. Os potenciais de oxidação e redução dos materiais podem ser correlacionados aos potenciais de ionização e eletroafinidade, baseando-se em cálculos Hamiltonianos para valência efetiva e medidas eletroquímicas experimentais a relação pode ser expressa como [116]: $I_p = - (E_{ox} + 4.4) \text{ eV}$ e $E_a = - (E_{red} + 4.4) \text{ eV}$, então: $E_g = I_p - E_a$.

Os dados obtidos da energia de *band gap* apresentam valores de 1,02 eV para CoO(OH).Acetato e 1,27 eV para CoO(OH).NO₃. Isso sugere, que a presença adicional dos contra íons na estrutura dos coloides interferem na energia de *band gap* dos materiais obtidos.

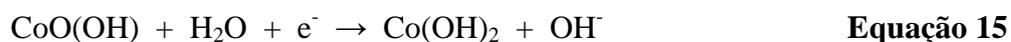
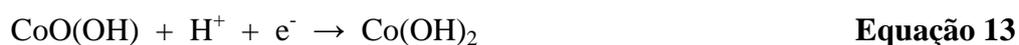
Estudos relatam que a mudança no *gap* possa ser causada, principalmente pelo efeito do tamanho quântico e pela existência de uma fase amorfa [109]. Assim, acredita-se que, tanto o aumento do tamanho do cristalito quanto, a redução da fase amorfa diminui o *band gap*. Esta

energia é uma característica fundamental para o uso dos materiais em eletrocatalise, uma vez que a energia de *band gap* é necessária para que ocorra o fenômeno de transição eletrônica entre as bandas de valência e a banda de condução [109].

3.6 Comportamento Eletroquímico dos Eletrodos Quimicamente Modificados (EQMs)

O comportamento do EQM_Co (obtido a partir do acetato de cobalto) em três eletrólitos alcalinos diferentes (NaOH, KOH e LiOH – 0,5 mol.L⁻¹) e salinos (NaCl e NaClO₄) utilizando a técnica de Voltametria Cíclica (VC), em diferentes velocidades de varredura, Figura 16 [95].

No estudo o CoO(OH) apresenta dois pares redox, característicos do Cobalto: Co⁺³/Co⁺² e Co⁺⁴/Co⁺³, onde o principal e mais representativo par redox, Co⁺³/Co⁺², ocorre devido à processos de intercalação/desintercalação de íons H⁺ provenientes da estrutura do coloide, e a presença desse íon ocorre apenas quando utilizado solução de eletrólito suporte alcalino, como descrevem as equações 13, 14 e 15 [95]:



No estudo fica evidente que géis inorgânicos alcalinos são dependentes da natureza do eletrólito suporte, envolvendo primeiro a condução iônica seguida da condução eletrônica [95]. Os eletrólitos salinos (NaCl e NaClO₄) estudados não demonstraram a formação dos picos redox envolvendo o par Co⁺³O(OH)/Co⁺²(OH)₂ [95]. E a melhor resposta eletroquímica obtida foi em meio de NaOH (0,5 mol.L⁻¹), com maior definição/separação dos dois pares de picos (Ep1 e Ep2), além de ser o eletrólito frequentemente utilizado em estudos envolvendo géis inorgânicos alcalinos [95]. Desta forma, o presente trabalho também utilizou como condições experimentais: NaOH como eletrólito alcalino (0,5 mol.L⁻¹) e velocidade de

varredura de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, por apresentar maior definição do par de pico $\text{Co}^{+3}/\text{Co}^{+2}$ (Figura 17) [95].

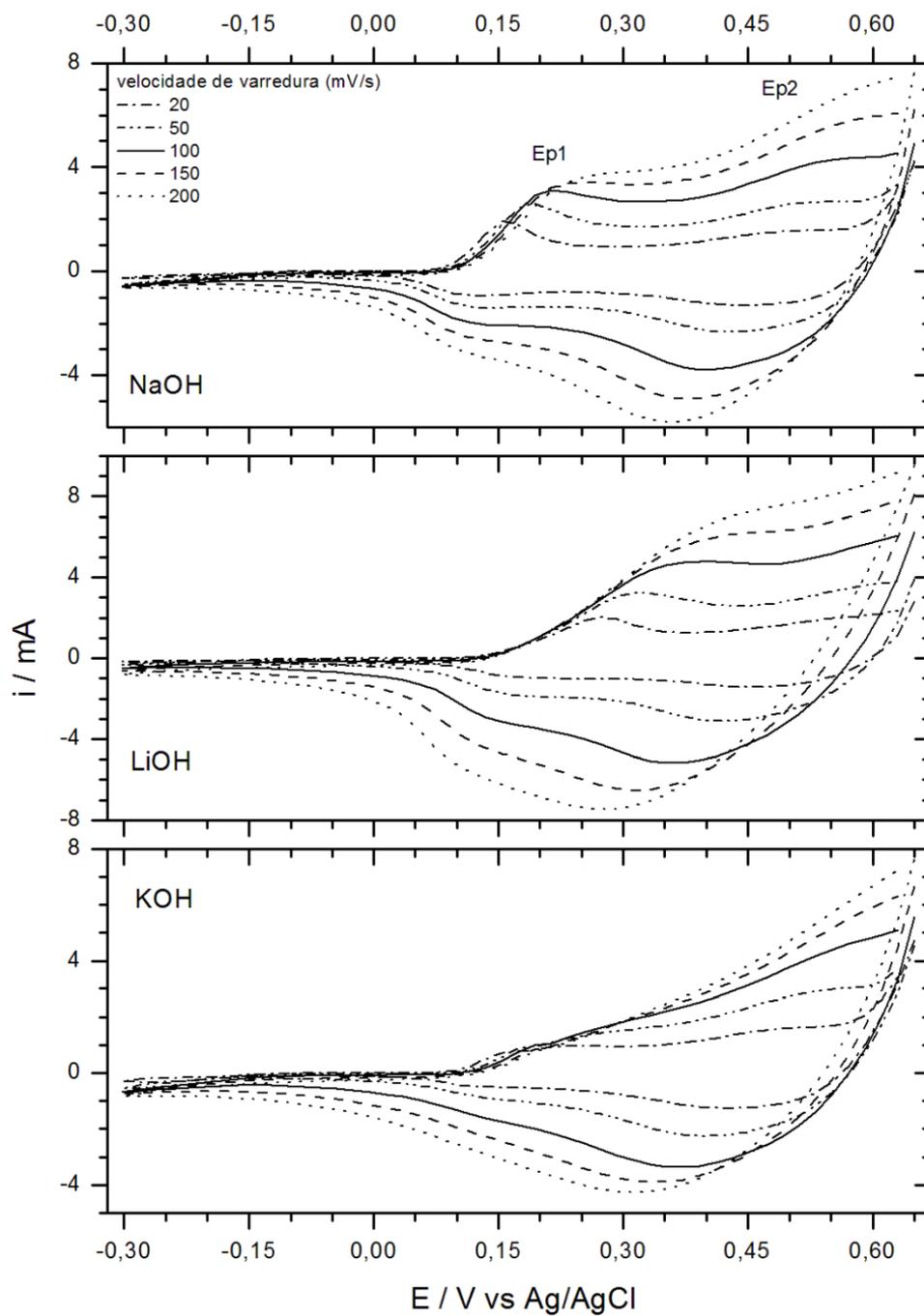


Figura 16. VC do EQM_Co em soluções de eletrólitos suporte diferentes: NaOH, LiOH e KOH [$0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$] [95].

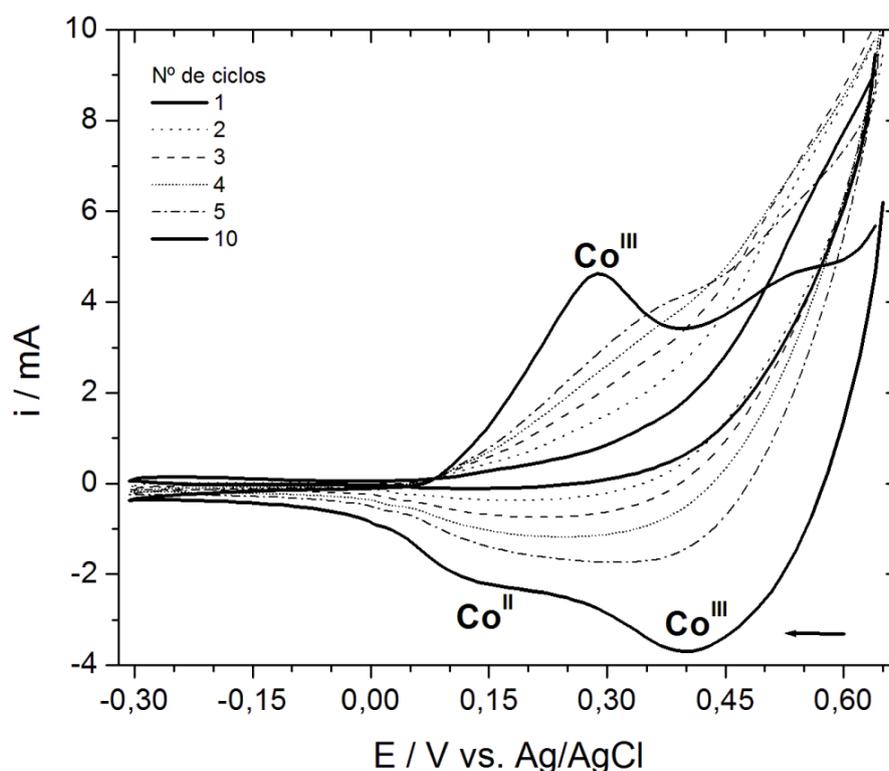


Figura 17. VC para o EQM_Co, NaOH [0,5 mol.L⁻¹], $\nu = 100 \text{ mV.s}^{-1}$, apresentação dos 5 primeiros ciclos (sem pico redox) e do 10^o ciclo (com pico redox, sítio ativo) [95].

Segundo a literatura, filmes de CoO(OH) necessitam de sucessivas ciclagens (~10) na ativação e estabilização do material, onde ocorre o surgimento dos pares de picos redox característicos do cobalto. Estas ciclagens são necessárias para promover a eletrooxidação total da glicerina (utilizada na síntese do material e que permanece na composição do mesmo). Os pares de picos formados, após 10 ciclos (ativação do material), são referentes aos dois processos do cobalto, $\text{Co}^{+3}/\text{Co}^{+2}$ e $\text{Co}^{+4}/\text{Co}^{+3}$ [69].

Benchettaraa e col. (2015) registraram em seus estudos a oxidação anódica do filme de cobalto previamente depositada sobre o eletrodo de grafite, em NaOH a pH = 12, o qual apresenta três pares de pico. O primeiro par situado em 0,10 V é atribuído ao sistema reversível CoO/Co, um segundo aparece em 0,15 V e representa o par $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$, enquanto o terceiro sistema está situado em 0,4 V e é atribuído a $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$. O aumento da corrente dos picos anódico e catódico durante as ciclagens demonstram que a corrente vai se tornando

ainda mais ativa. Assim, as quantidades de óxidos formados aumentam com o número de ciclos e quando tais reações eletroquímicas, no estado sólido, atingem seus limites, os picos se estabilizam em valores máximos [9].

3.6.1 Comportamento Eletroquímico dos Eletrodos Quimicamente Modificados com [CoO(OH)] - EQM_CoO(OH)

Após modificação do eletrodo, sucessivas ciclagens foram realizadas para ativação do filme, com conseqüente formação dos picos característicos dos processos redox do cobalto. Nas Figuras 18 e 19, são mostrados os voltamogramas cíclicos (100 ciclagens após ativação inicial do material, 10 ciclos) dos EQMs (EQM_CoO(OH).Acetato e EQM_CoO(OH).NO₃, respectivamente) para verificar a estabilidade dos filmes. Todas as medidas foram realizadas em duplicata.

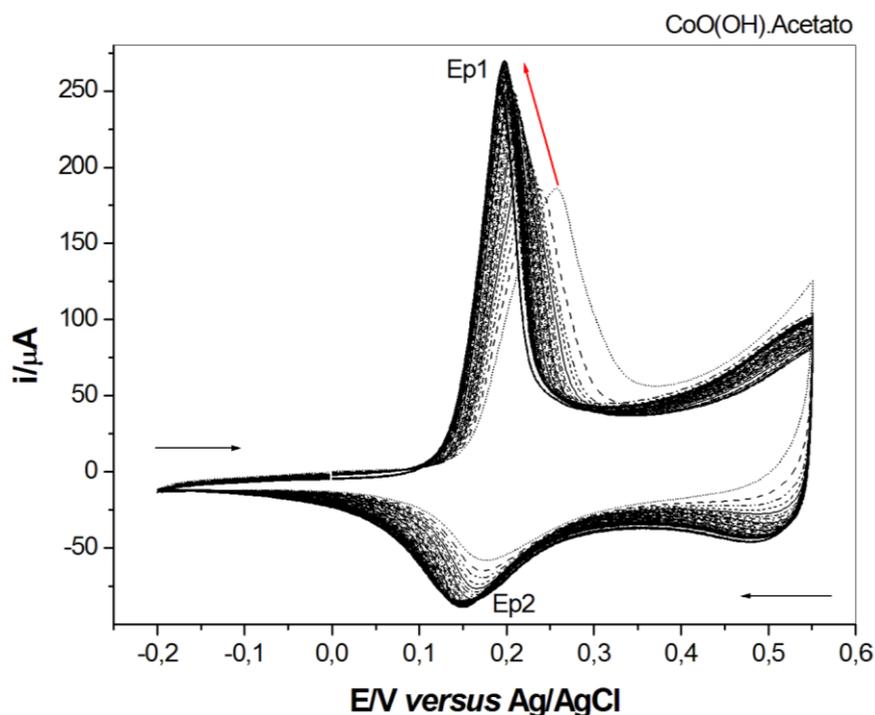


Figura 18. Voltamogramas cíclicos para o EQM_CoO(OH).Acetato, em meio de NaOH na concentração de 0,5 mol.L⁻¹ e $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

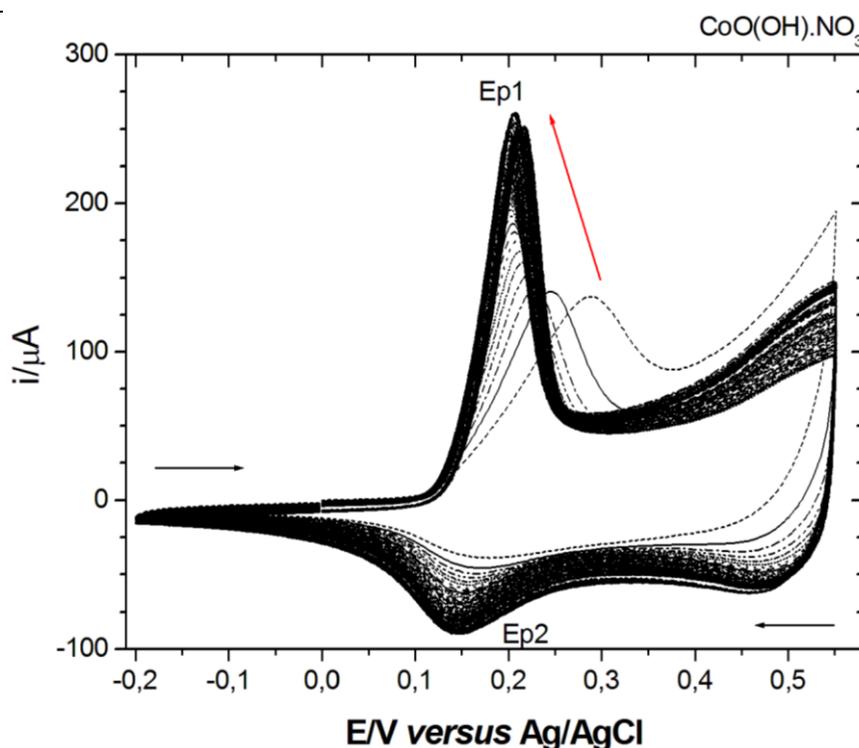


Figura 19. Voltamogramas cíclicos para o EQM_CoO(OH).NO₃, em meio de NaOH na concentração de 0,5 mol.L⁻¹ e $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

Os voltamogramas cíclicos demonstram similaridade no perfil voltamétrico (presença dos dois pares de picos redox – E_{p1}/E_{p2}) e boa estabilidade do filme formado, mesmo após 90 ou 100 ciclos para os dois EQMs. Nota-se uma diferença significativa no deslocamento do primeiro potencial de pico E_{p1} (ativo) quando relacionado com o último (após 100 ciclos), para regiões de potenciais mais negativos, para ambos os materiais, mais evidente para o EQM_CoO(OH).NO₃. A partir do trigésimo ciclo, ocorre a estabilização da corrente de pico (E_{p1}), que passou a ser tomado como referência para ativação e estabilização dos filmes.

A Tabela 6 relaciona os valores das correntes e potenciais de pico anódico (E_{p1}), relacionados ao 1° e 100° ciclo (após ativação) de cada filme [EQM_CoO(OH).Acetato e EQM_CoO(OH).NO₃].

Tabela 6: Variação de potenciais e correntes de pico anódico (Ep1) entre o 1º e 100º ciclo.

EQM	Ciclo	E _{pa} (mV)	ΔE _{pa} (mV)	i _{pa} (μA)	Δi _{pa} (μA)
CoO(OH).Acetato	1º	258	62	185	84
	100º	196		269	
CoO(OH).NO ₃	1º	285	77	136	122
	100º	208		258	

O voltamograma da Figura 20 apresenta a comparação do trigésimo ciclo (ciclo de estabilização) de CoO(OH).Acetato e CoO(OH).NO₃. Os dois coloides apresentam um perfil similar, com a presença dos dois pares de picos redox característicos do cobalto (Co⁺³/Co⁺² e Co⁺⁴/Co⁺³). Estudos realizados por FAN *et al.* (2007) também estabelece a 30º ciclagem como ideal para a estabilização do oxi-hidróxido de cobalto na formação de filmes [52].

Como observado na Figura 20, ocorre um aumento relativo na corrente de pico para o par Co⁺³/Co⁺², quando utilizado o EQM_CoO(OH).Acetato. Imagens de MEV indicaram maior rugosidade para CoO(OH).NO₃ e que apresenta maior corrente capacitiva, sendo indicado como ideal para uso em supercapacitores.

Um fator importante a ser considerado na eletrocatalise é a concentração superficial de espécie eletroativa (Γ) do CoO(OH) sobre o eletrodo de platina (Pt), o qual foi estimado de acordo com a equação 16 [52]:

$$\Gamma = Q/NFA \quad \text{Equação 16}$$

Sendo Γ é a cobertura média da superfície dos coloides [CoO(OH).Acetato e CoO(OH).NO₃] sobre a superfície do eletrodo de Pt (mol.cm⁻²), n o número de elétrons transferidos no par redox Co³⁺/Co²⁺, F constante de Faraday (96.500 C.mol⁻¹), A área do eletrodo (cm²) e Q a quantidade de carga (C). A carga é calculada a partir da área do pico Co³⁺ (pico mais intenso) no voltamograma, esta deduz a carga básica do substrato do eletrodo [52], Tabela 7.

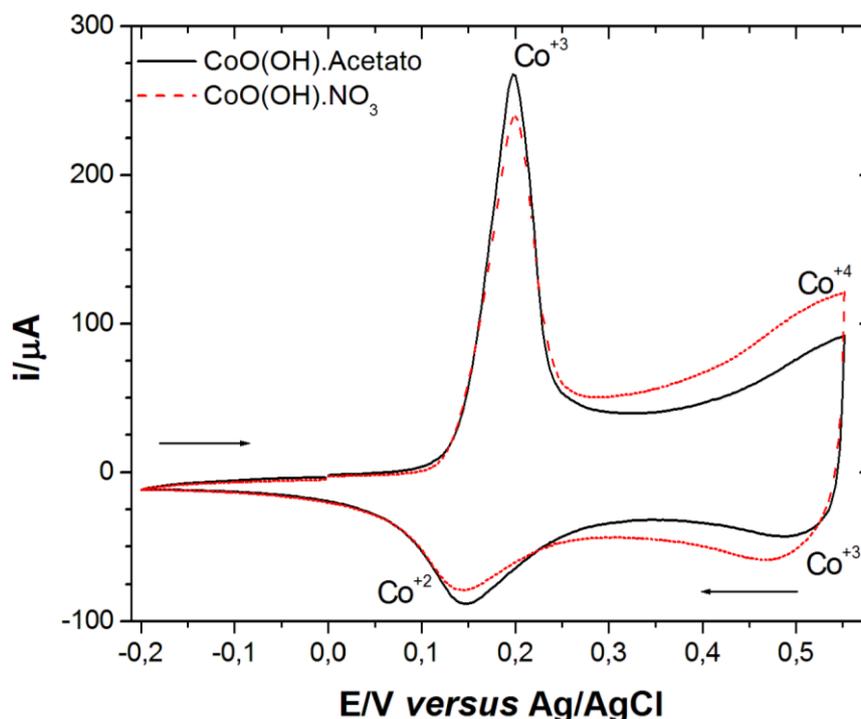


Figura 20. Voltamogramas cíclicos de CoO(OH).Acetato e CoO(OH).NO₃ (30º ciclo, obtidos das Figuras 18 e 19), em meio de NaOH na concentração de 0,5 mol.L⁻¹ e $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

Tabela 7: Dados para o cálculo da concentração superficial (Γ) de espécies eletroativas presentes nos eletrodos EQM_CoO(OH).Acetato e EQM_CoO(OH).NO₃.

EQM	Q (C)	N	A (cm ²)	Γ (mol.cm ⁻²)
CoO(OH).Acetato	$2,405 \times 10^{-4}$	1	2×10^{-2}	$1,18 \times 10^{-7}$
CoO(OH).NO ₃	$2,565 \times 10^{-4}$	1	2×10^{-2}	$1,33 \times 10^{-7}$

Mesmo que ambos EQMs apresentem uma boa resposta eletroquímica, com pares redox definidos, correntes relativamente altas e estáveis, o EQM_CoO(OH).NO₃ apresenta maior concentração superficial de espécies eletroativas ($1,33 \times 10^{-7} \text{ mol.cm}^{-2}$). Esse fator, assim como, diferenças na composição do material pode contribuir para sua maior reprodutibilidade e estabilidade.

Além disso, outro estudo realizado para o CoO(OH).NO_3 está relacionado com a obtenção dos pares de picos ($\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ e $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$) obtidos separadamente, Figura 21.A e 21.B. Como observado, o comportamento dos pares redox não sofre influência significativa quando obtidos de maneira isolada, pois apresenta o mesmo perfil, porém com uma diminuição na intensidade da corrente de pico.

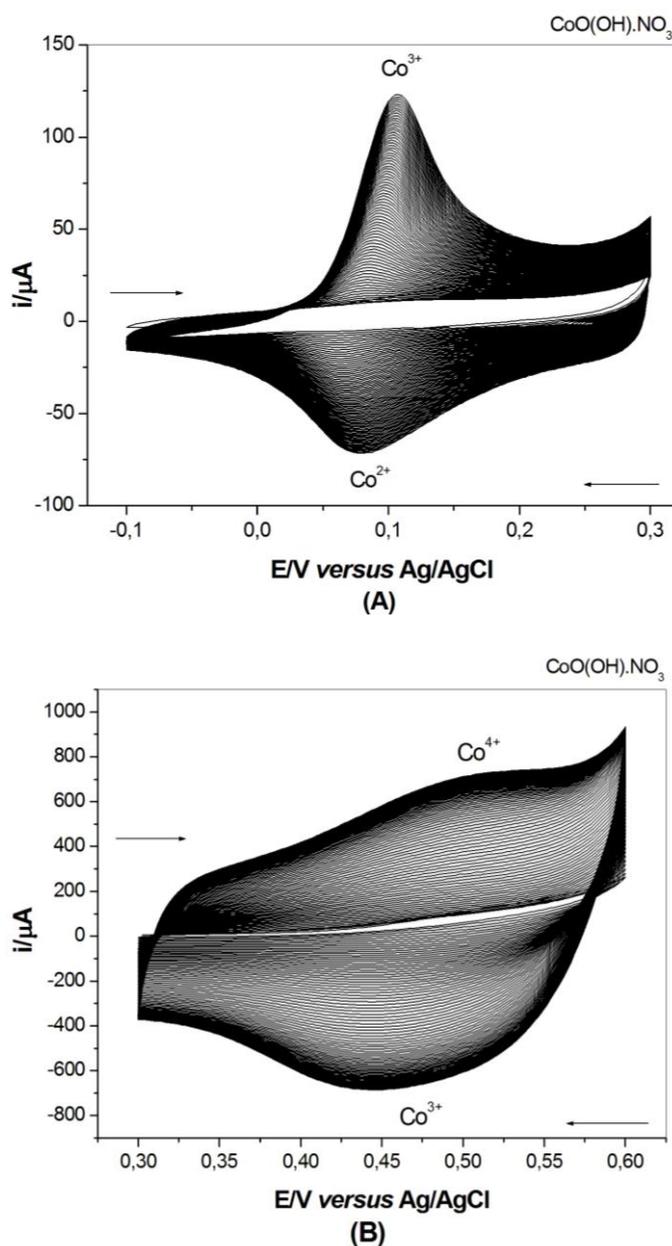


Figura 21. 80 ciclagens do material CoO(OH).NO_3 , em meio de NaOH na concentração $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$. A) par redox $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ (pico mais intenso), B) par redox $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$.

3.6.2 Influência da velocidade de varredura

Com a finalidade de caracterizar o processo de transporte de massa envolvido nos sistemas dos EQM_CoO(OH).NO₃ e EQM_CoO(OH).Acetato, foi analisado a variação da corrente em relação a velocidade de varredura (intervalo de 10 a 200 mV.s⁻¹), os voltamogramas são mostrados nas Figuras 22 e 23, respectivamente.

Pode ser observado na Figura 22, que os voltamogramas cíclicos para o EQM_CoO(OH).Acetato apresentam um aumento da corrente de pico com o aumento da velocidade de varredura, além de um deslocamento do E_{pa} (~258mV) para potenciais mais positivos. Um comportamento similar foi observado para o EQM_CoO(OH).NO₃, (Figura 23).

Apesar dos voltamogramas apresentarem o mesmo perfil, a variação total da corrente em função da velocidade se torna menor para o EQM_CoO(OH).Acetato, assim como, de menor resistência capacitiva.

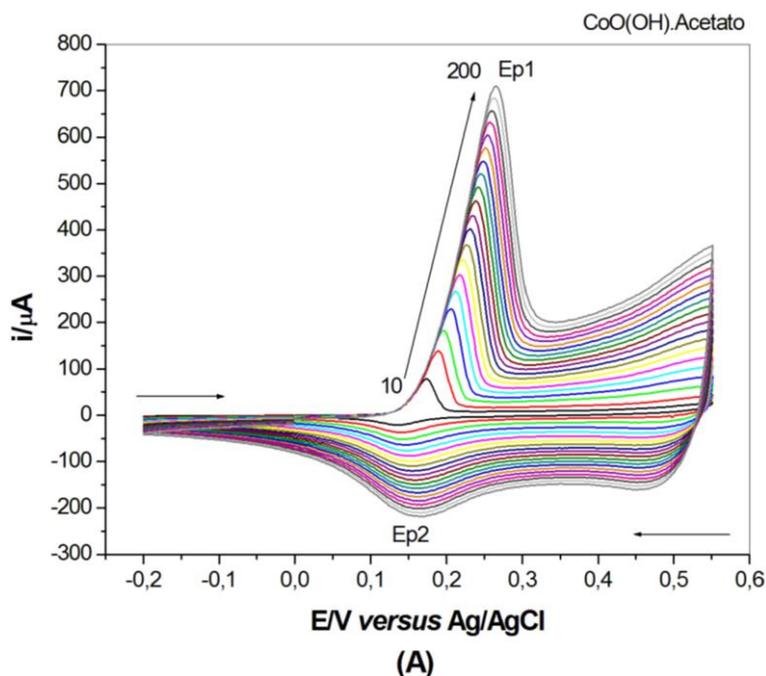


Figura 22. Voltamogramas cíclicos para o EQM_CoO(OH).Acetato, em meio de NaOH na concentração de 0,5 mol.L⁻¹, com variação da velocidade de varredura no intervalo de 10 a 200 mV.s⁻¹.

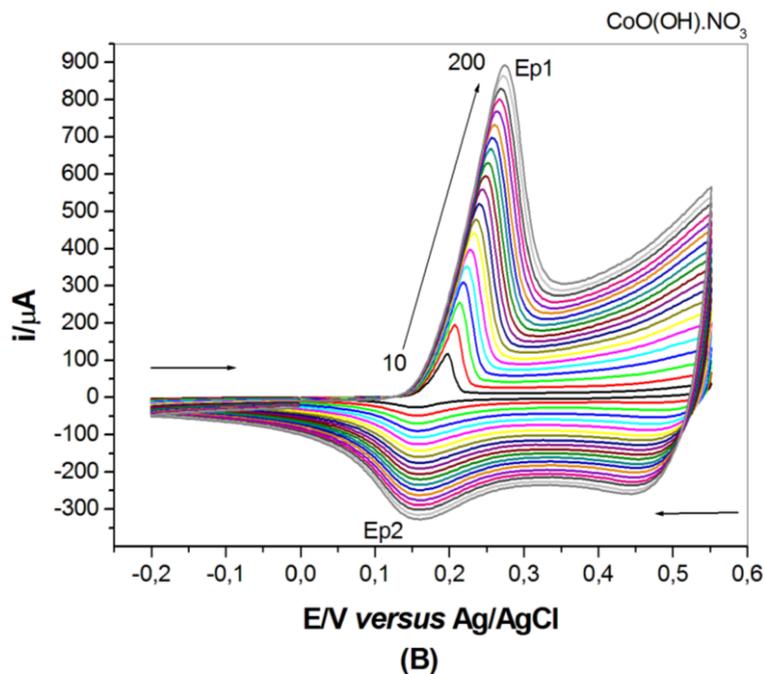


Figura 23. Voltamogramas cíclicos para o EQM_CoO(OH).NO₃, em meio de NaOH na concentração de 0,5 mol.L⁻¹, com variação da velocidade de varredura no intervalo de 10 a 200 mV.s⁻¹.

O deslocamento do potencial de pico anódico (E_{p1}) para potenciais positivos decorrente do aumento da velocidade, ocorre devido à resistência dos materiais e com isso, maior potencial deve ser aplicado para sua eletroxidação. Então, utilizou-se como referência para o estudo do transporte de massa, o potencial de pico catódico ($E_{p2} = 157$ mV), Figura 23. A Figura 24 mostra a variação dos potenciais de pico em função da velocidade para os dois EQMs.

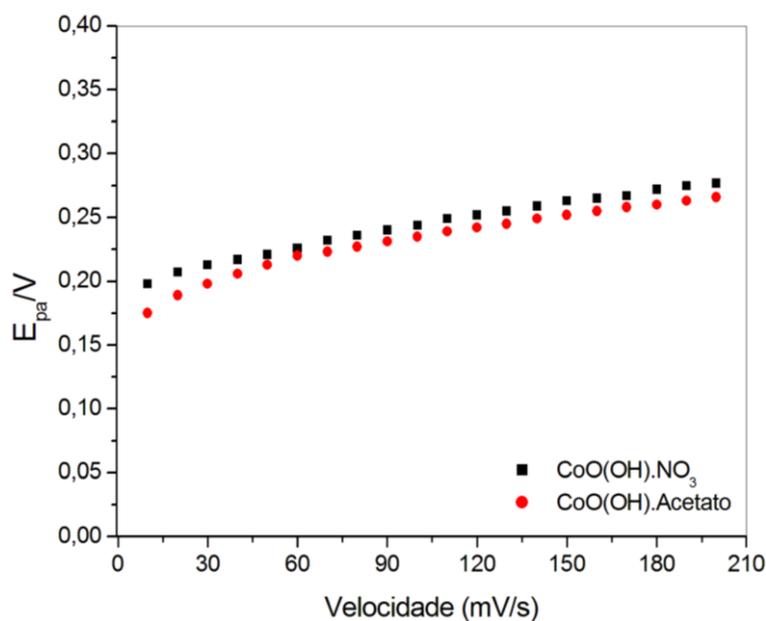


Figura 24. Variação do potencial de pico anódico (E_{p1}) em função da velocidade (variação da velocidade de varredura no intervalo de 10 a 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, para os dois EQMs, obtido das Figuras 22 e 23).

A Figura 25 mostra a variação da corrente de pico catódico (i_{pc}) em função da velocidade de varredura e da raiz quadrada da velocidade de varredura.

Pode-se observar que a corrente (i_{pc}) para ambos os EQMs, aumentaram linearmente tanto com a velocidade de varredura (Figuras 25.A1 e 25.B1), quanto com a raiz quadrada da velocidade (Figuras 25.A2 e 25.B2).

A Figura 26 apresenta uma curva linear do log de i_{pc} em função do log da velocidade de varredura.

Desta forma, analisou-se o perfil da curva com o log de i_{pc} em função do log da velocidade (Figuras 26.A e 26.B), conduzindo a uma maior linearidade-inclinação da reta próximo a 1, o que se atribui a um processo eletroquímico controlado pela adsorção.

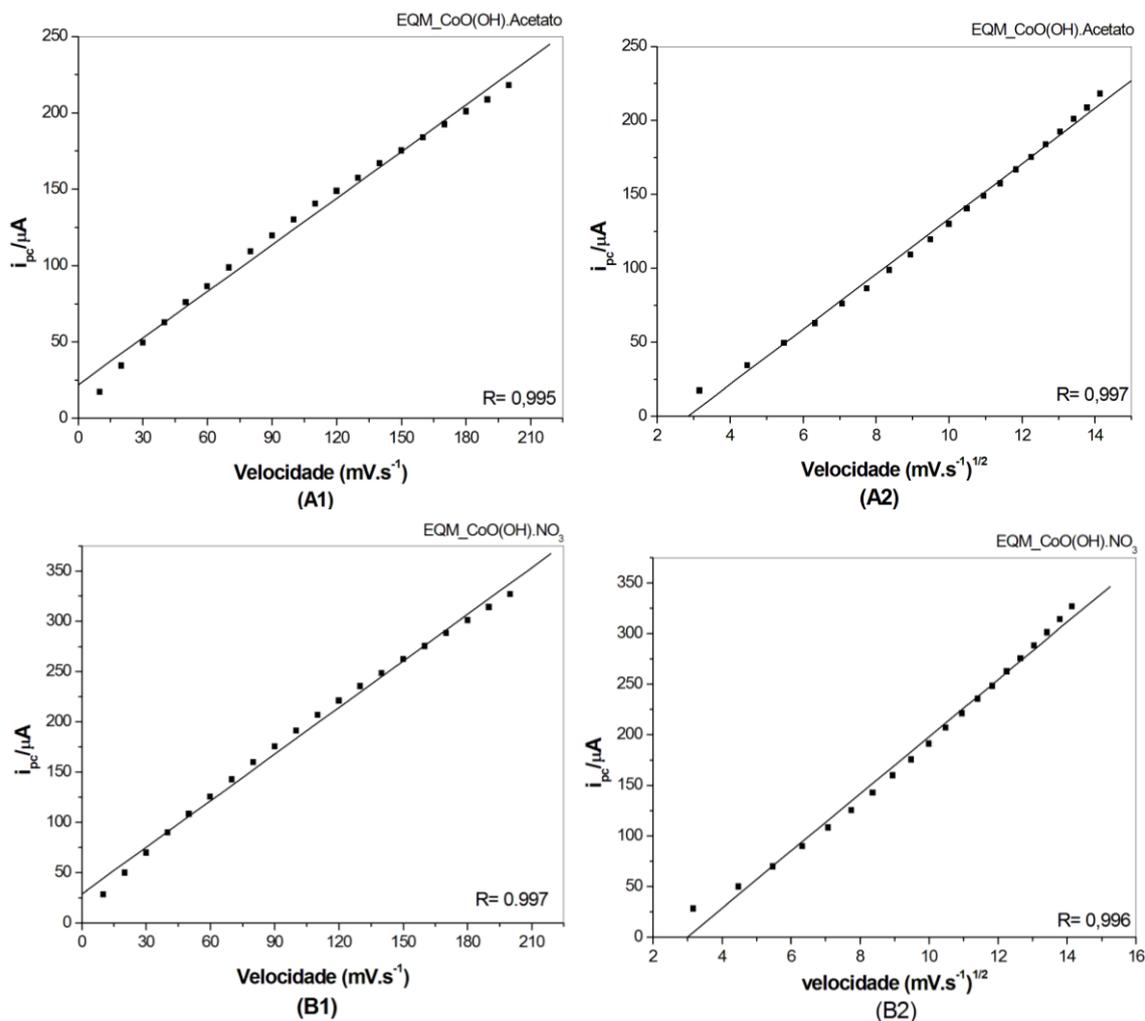


Figura 25. Curva linear para o estudo do transporte de massa dos EQMs (E_{pc} 157 mV), dependência linear: A1 e B1) i_{pc} em função da velocidade de varredura; A2 e B2) i_{pc} em função da raiz quadrada da velocidade de varredura.

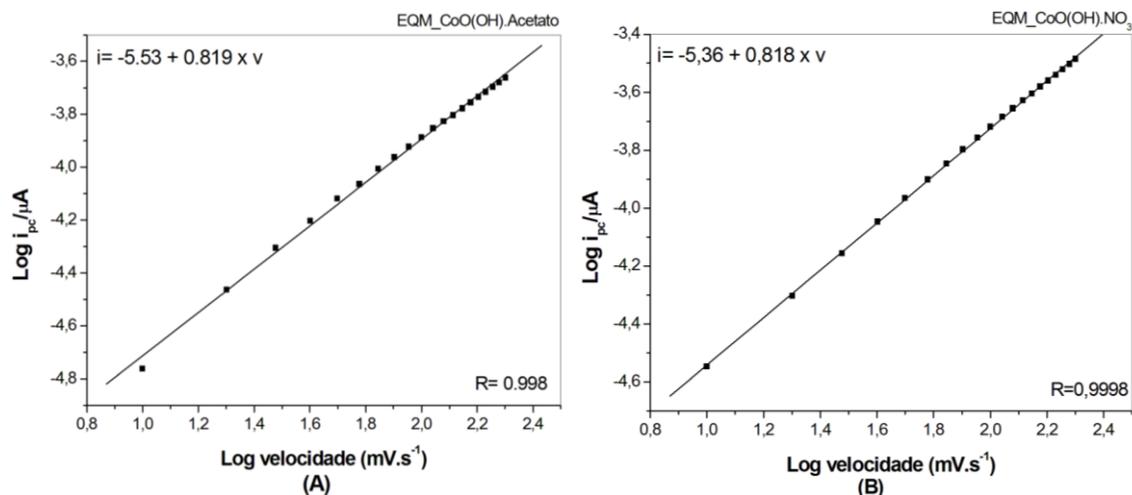


Figura 26. Curva linear para o estudo do transporte de massa dos EQMs (E_{pc} 157 mV): A) e B) dependência linear do log de i_{pc} em função log da velocidade.

Nesta etapa do trabalho utilizou-se os EQMs com CoO(OH).Acetato e CoO(OH).NO_3 em testes como sensor para oxidação de hidroquinona (HQ) e de Glicose (Gli) pela técnica da VC em diferentes concentrações (ordem de $10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$), para analisar sua sensibilidade, seletividade e aplicabilidade.

3.7.1 Hidroquinona (HQ)

A Figura 27 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de Pt modificado com CoO(OH).Acetato e CoO(OH).NO_3 , ambos na presença de HQ na concentração de $1,8 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. Observa-se que o eletrodo modificado com CoO(OH).NO_3 tem um aumento na resposta de corrente do pico E_{p1} quando comparado ao eletrodo modificado com CoO(OH).Acetato , indicando mais uma vez a melhora na resposta eletroquímica quando utilizado o coloide obtido a partir do sal nitrato de cobalto.

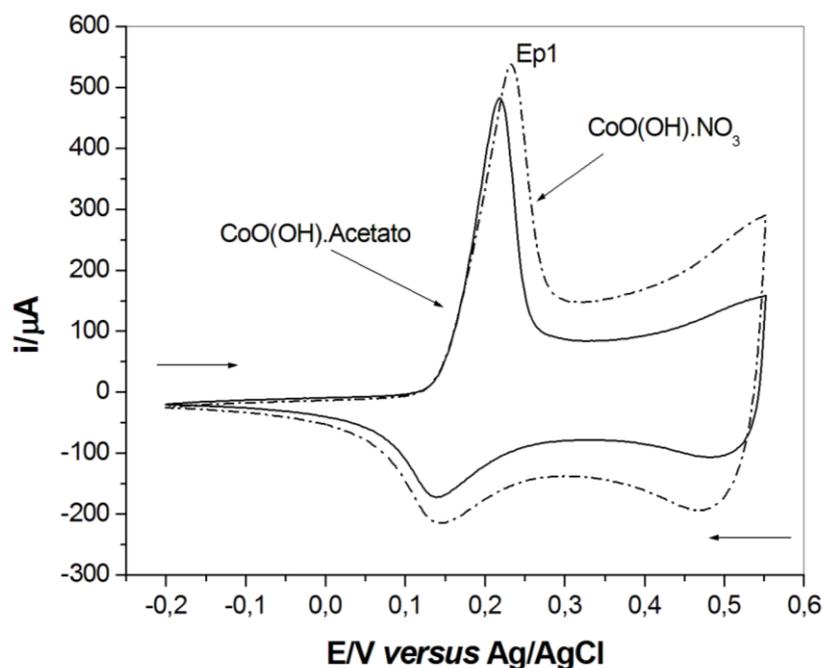


Figura 27. Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de Pt modificado com CoO(OH).Acetato e CoO(OH).NO_3 na presença de $1,8 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ de HQ, obtidos em meio de NaOH na concentração $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

O EQM_CoO(OH).NO₃, apresenta maior sensibilidade para HQ quando comparado com EQM_CoO(OH).Acetato. Considerando o CoO(OH).NO₃ como melhor modificador químico para os testes como sensor de HQ, foi construída uma curva analítica utilizando voltametria cíclica para confirmar que o coloide atuou na eletroxidação da HQ, Figura 28. Testes com técnica de pulso (voltametria de onda quadrada) foram realizados obtendo resultados não satisfatórios devido ao mecanismo de transferência de elétrons do cobalto (processo lento), não demonstrados aqui. Apesar da técnica de voltametria cíclica ser pouco sensível demonstra a possibilidade de detecção em concentrações bem baixas.

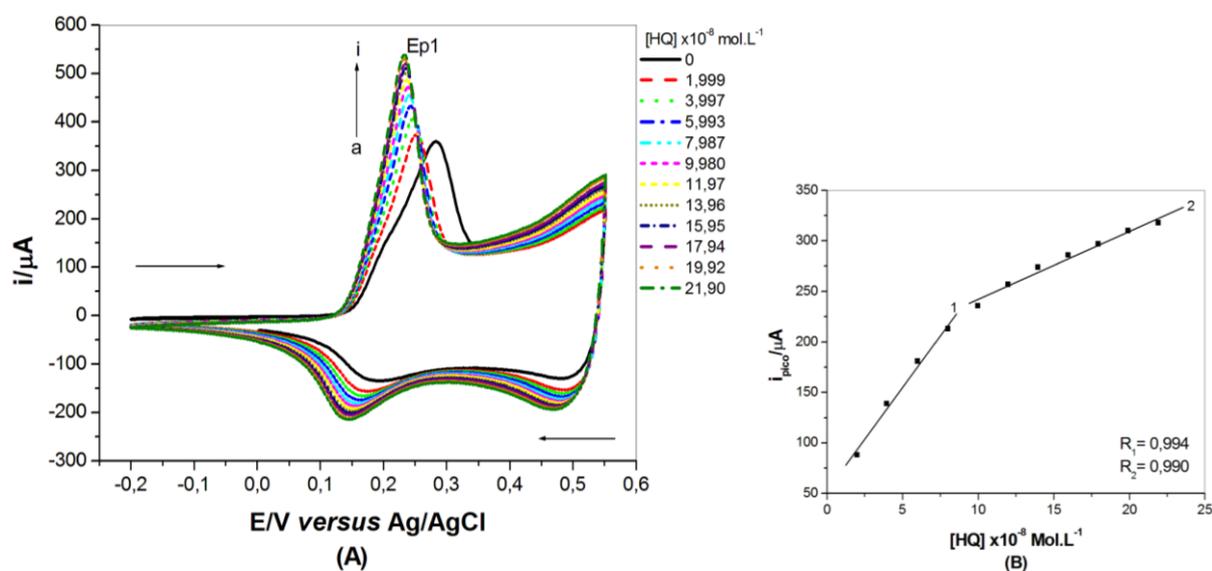


Figura 28. (A) VC obtido para eletrodo de Pt modificado com CoO(OH).NO₃, sensor de HQ: (A) branco à (i) $21,9 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$, em meio de NaOH na concentração de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$. (B) Curva analítica que relaciona a corrente de pico anódico ($E_{p1} = 232 \text{ mV}$) em função da concentração de HQ.

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos e as correntes de pico referentes ao potencial E_{p1} foram registradas para diferentes concentrações de HQ, Figura 28.A. No seu equilíbrio redox, ocorre com interconversão de hidroquinona a p-quinona, e vice-versa, em um processo redox quase reversível que envolve a transferência de dois elétrons.

Nota-se que a intensidade de corrente do pico no potencial de pico (E_{p1}) aumenta proporcionalmente com a concentração da HQ em um intervalo de $4,0$ à $21,9 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$, Figura 28.B. A curva obtida apresentou um R_1 de $0,994$ para baixas concentrações e R_2 de $0,990$ para altas concentrações, representando um bom ajuste linear.

3.7.2 Glicose (Gli)

Neste estudo, voltamogramas em diferentes concentrações de Gli foram analisados para o EQM_CoO(OH).NO₃, Figura 29. Para comparação, o estudo foi realizado com o eletrodo de Pt liso como sensor de Gli, mesma faixa de concentração (Figura 29.A). Como já descrito, o EQM_CoO(OH).NO₃ apresenta maior sensibilidade e características eletroquímicas que favorecem seu uso em relação ao EQM_CoO(OH).Acetato, por isso, somente o material obtido do nitrato foi utilizado no estudo como sensor de Gli.

A partir do voltamograma, plotou-se a curva analítica do aumento da corrente de pico anódica no potencial de pico (E_{p1}) em função da concentração da Gli, Figura 29.B.

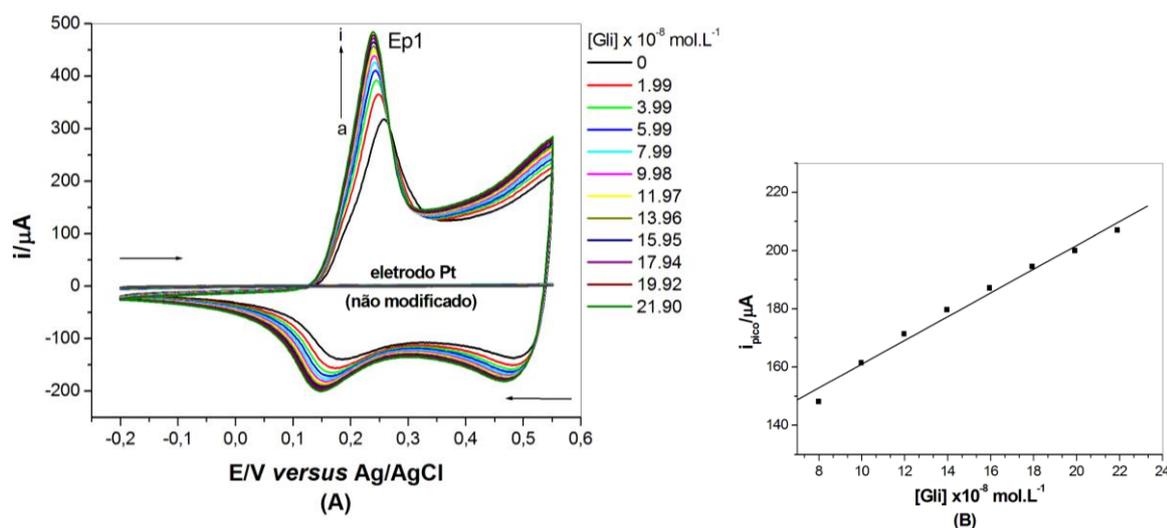


Figura 29. (A) Voltamogramas cíclicos obtidos no eletrodo de Pt modificado com CoO(OH).NO₃ e da Pt liso como sensor de Gli: (a) branco à (i) $21,9 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$, em meio de NaOH na concentração de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$. (B) Curva de calibração que relaciona a corrente de pico anódico ($E_{p1} = 240 \text{ mV}$) em função da concentração de Gli.

No voltamograma a presença do par redox na região + 0,26 V a + 0,158 V pode ser atribuído ao (quase) reversível processo redox de $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, e o aumento da corrente na região de + 0,53 V e + 0,49 V devido ao par $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$, os quais sofrem um pequeno deslocamento para potenciais mais negativos com a adição das alíquotas da glicose. Como observado, a modificação do eletrodo, intensifica muito a ordem de grandeza de corrente de pico quando comparado somente com a Pt liso, demonstrando a baixa ou não adsorção de glicose sobre a Pt.

A separação entre os picos anódico e catódico foi de 80 mV para o potencial de pico E_{p1} ($\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$), o que corresponde a interconversão de glicose a gluconolactona e vice versa, em um processo quase reversível de dois elétrons, o qual é amplamente relatado na literatura [87,117]. A eletrooxidação catalítica da glicose é geralmente atribuída a formação de $\text{Co}(\text{OH})_2$ gerado na película de oxi-hidróxido de cobalto no eletrodo, como observado no esquema da Figura 30.

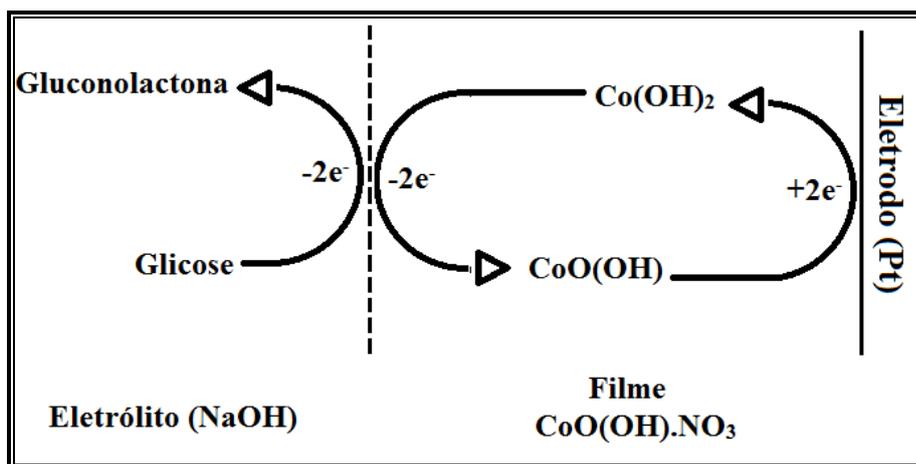
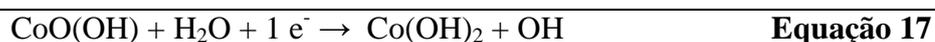
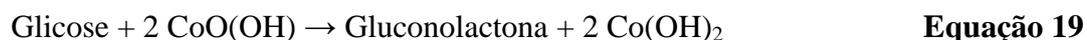


Figura 30. Esquema da oxidação eletrocatalítica da glicose, uso do EQM_ $\text{CoO}(\text{OH})\cdot\text{NO}_3$, para o par redox $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$. Baseado em DENG *et al.* (2014) [108].

A eletrooxidação da glicose pode ser descrita pelos mecanismos apresentados nas Equações 17, 18 e 19. Ocorre primeiro a redução eletroquímica do $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ com posterior oxidação de glicose/gluconolactona, como observado nas equações 17, 18 e 19:



Equação total:



Adições sucessivas do analito promovem a diminuição da concentração de espécies ativas na superfície do eletrodo (Γ) que passa de $1,33 \times 10^{-7} \text{ mol.cm}^{-2}$ (branco) para $7,78 \times 10^{-8} \text{ mol.cm}^{-2}$ ($7,987 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ de glicose), ocorrendo a diminuição gradual dos sítios ativos do filme na superfície do eletrodo até sua total saturação (adsorção da glicose), cálculo utilizando a equação 17.

O limite de detecção é definido como sendo a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectada e o limite de quantificação definido como a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas. Logo os valores de limite de detecção e quantificação foram calculados para o procedimento proposto utilizando as Equações 20 e 21 recomendadas pela ANVISA [118].

$$\text{LD} = 3 S_{x/y}/b \quad \text{Equação 20}$$

$$\text{LQ} = 10 S_{x/y}/b \quad \text{Equação 21}$$

Onde, **LD** limite de detecção, **LQ** limite de quantificação, $S_{x/y}$ é o desvio padrão do intercepto com o eixo y (coeficiente linear) das curvas analíticas ($n=10$) e **b** é a inclinação média da curva de analítica [118].

Na Tabela 8 estão representados os parâmetros analíticos para o EQM_CoO(OH).NO₃ como sensor de Gli e HQ.

Estudos realizados por LEE *et al.*(2012) com eletrodo modificado com (nano)camadas de CoO(OH), utilizando cronoamperometria apresentou limite de detecção (LD) igual a $10,6 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, com faixa de concentração 0,1 a $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, em $E = 0,5 \text{ V}$ [87].

Quando utilizado o EQM_CoO(OH).NO₃ apresenta menor valor de LD em concentração na ordem de 10⁻⁸ mol.L⁻¹.

Tabela 8: Parâmetros obtidos da curva linear para cálculo de LD e LQ para os coloides.

EQM	R ²	B	Sb	LD (mol.L ⁻¹)	LQ (mol.L ⁻¹)
CoO(OH).NO ₃ /HQ	0,970	673	7,98x10 ⁻⁶	3,56x10 ⁻⁸	1,19x10 ⁻⁷
CoO(OH).NO ₃ /Gli	0,981	386	7,98x10 ⁻⁶	6,20x10 ⁻⁸	2,07x10 ⁻⁷

Gonçalves e col. (2015) realizaram testes como sensor de glicose baseado em eletrodeposição de cobalto reciclado, com o uso da técnica de voltametria cíclica em NaOH 2,0 mol.L⁻¹ com e sem glicose. Dentro do potencial 0,20 V a oxidação de Co^{III} para Co^{IV} é observada. Uma vez que o Co^{IV} é consumido no processo de oxidação da glicose. A diminuição da corrente de pico catódico pela glicose, resultado do consumo de Co^{IV} e a produção de Co^{III}. Neste estudo o eletrodo de cobalto recuperado de materiais de íon-lítio, foi testado na detecção de glicose, a qual apresentou um limite de detecção de 70,2x10⁻⁶ mol.L⁻¹ em um potencial de 0,20 V [21].

Benchettaraa e col. (2015), realizaram estudos sobre um sensor não enzimático fabricado utilizando Co₂O₃ na modificação de um eletrodo de grafite (GE) para a detecção de glicose, com um limite de detecção de 1,33x10⁻⁴ mol.L⁻¹, no potencial de 0,400 V [9].

Após os testes ficou evidente que o material estudado, CoO(OH).NO₃, apresenta boa sensibilidade e estabilidade quando comparado a outros sensores não enzimáticos de glicose, como por exemplo, estudos utilizando nanofolhas de CoO(OH) apresentam um limite de detecção na ordem de μmol [87]. Este e outros estudos realizados demonstram resultados promissores nos testes como sensor de HQ e Gli em baixas concentrações, podendo ainda ser aplicados em outros analitos como ácido ascórbico, ácido cítrico, entre outros.

4. Interação Lap com CoO(OH), Lap_CoO(OH)

Nesta etapa do trabalho foi utilizada para a síntese do material misto, a argila sintética pertencente ao grupo da esmectita: Laponita que foi designada como Lap. De modo a aumentar a eficiência do oxi-hidróxido de cobalto CoO(OH), preparou-se um material misto a partir do óxido de cobalto e da argila Lap, o qual recebeu a denominação Lap_CoO(OH).

O material Lap_CoO(OH) ressalta as propriedades específicas de cada material precursor, criando um misto de características importantes e distintas para aplicações eletroquímicas. O misto obtido resulta em um material de custo relativamente baixo, com maior sensibilidade e seletividade do que quando utilizado os materiais precursores de maneira isolada. Lap_CoO(OH) foi analisado quanto suas características químicas, estruturais e eletroquímicas, para posterior aplicação como sensor de Lapol. Neste trabalho, foram estudados os materiais precursores Lap, CoO(OH) e o material misto Lap_CoO(OH).

4.1 Resultados e Discussão

As características do material misto obtido, Lap_CoO(OH), assim como de seus precursores [CoO(OH) e argila Lap] foram analisadas por meio das técnicas de caracterização química, estrutural e eletroquímica, para análise de intercalação e comparação do material obtido.

4.1.1 Difração de Raios X (DRX)

A difração de Raio X foi realizada nas fases sólidas das amostras de argila Lap, CoO(OH) e do material misto Lap_CoO(OH) e os resultados são mostrados na Figura 31. O maior objetivo da “técnica” no trabalho é verificar a intercalação do CoO(OH) entre as

camadas da argila Lap por diferença da distância basal calculada para o material misto e a argila Lap pura.

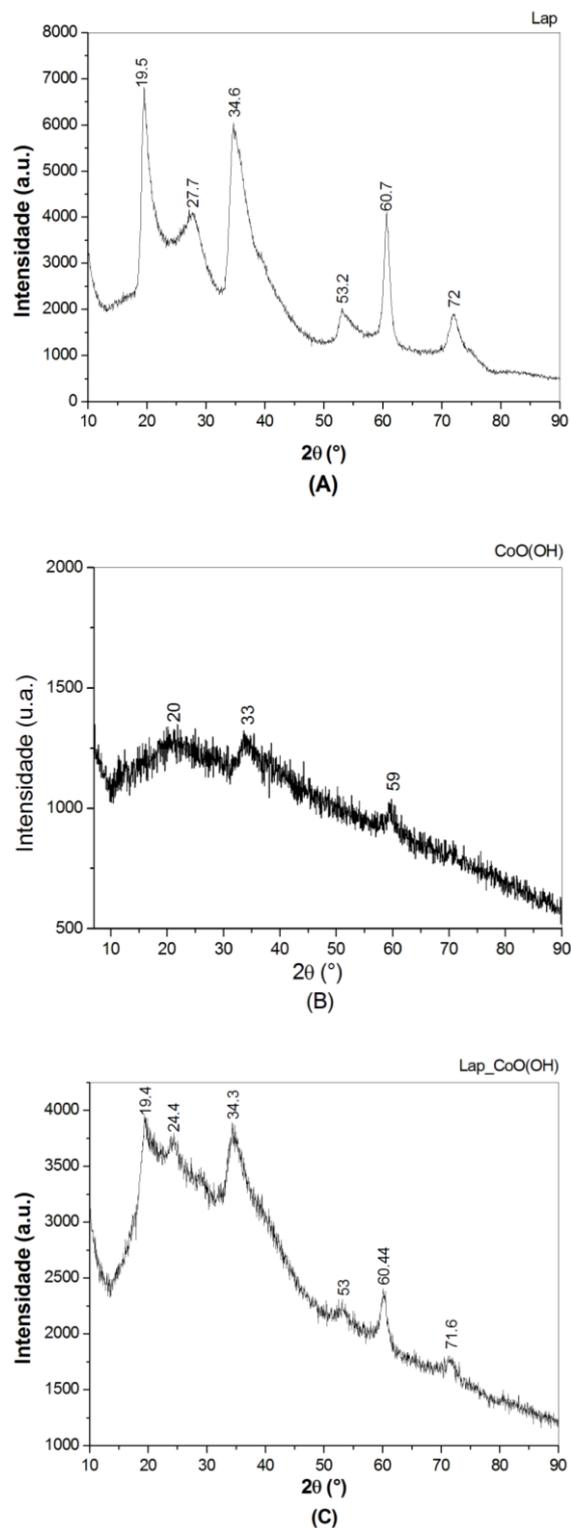


Figura 31. Difratomogramas de Raios X: A) argila Lap pura, B) CoO(OH), e C) material misto Lap_CoO(OH).

O oxi-hidróxido de cobalto, CoO(OH) na Figura 31.B, mostra um material amorfo, por apresentar um grande percentual de glicerina na sua composição. Além disso, a natureza do cobalto ressalta características como a fluorescência, dificultando assim a obtenção de difratogramas de raios X, gerando halos alargados típicos de materiais amorfos. Na Figura 31.C, o difratograma do Lap_CoO(OH) apresenta um aumento da distância basal em relação a Lap pura, Figura 31.A, os picos do material misto mostraram-se muito largos e pouco intensos que é característico de materiais com baixo grau de cristalinidade, indicando a possível interação do coloide entre as camadas da argila Lap.

4.1.2 Análise Termogravimétrica (TG-DTA)

As curvas de decomposições térmicas obtidas para a Lap e Lap_CoO(OH), Figura 32, permitiram avaliar as perdas de massas em função da temperatura e a atribuição de eventos endotérmicos ou exotérmicos.

Na Figura 32.A, a argila Lap apresenta uma perda de massa total de 16,6% relacionados a dois eventos de perda de massa. O primeiro evento relacionado à saída da água de hidratação em 10,1%, um segundo evento com 6,5% de perda de massa, devido à saída de íons característicos da própria composição da argila, como observado em sua fórmula empírica: $\text{Na}^{+}_{0,7}[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5,5}\text{Li}_{0,3})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$ e resultando como resíduo 0,2%.

O misto Lap_CoO(OH) na Figura 32.B, apresenta quatro eventos de perda de massa. O primeiro evento em 34 °C ocorre devido a saída de água fracamente adsorvida ou de hidratação, o segundo evento em torno de 183 °C devido a queima de matéria orgânica, característica pela presença da glicerina na síntese do CoO(OH) (12,9%), e um terceiro evento em uma faixa de temperatura de 200 a 300 °C devido a desidroxilação do CoO(OH) (12,9%). O último evento do material misto ocorre na temperatura de 669 °C, devido à saída de íons característicos da composição da Lap: $\text{Na}^{+}_{0,7}[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5,5}\text{Li}_{0,3})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$ (6,9%), indicando a interação do CoO(OH) na argila Lap.

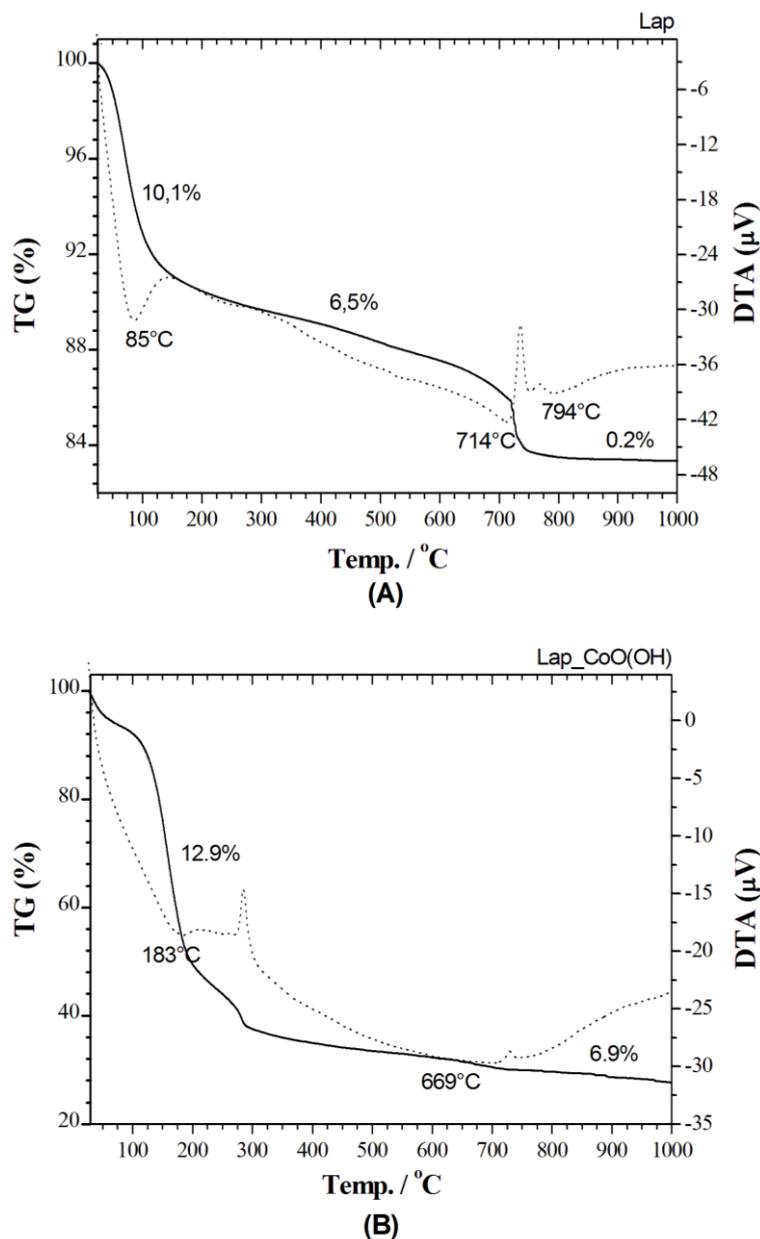


Figura 32. Análise térmica simultânea (TG-DTA) para: A) Lap e B) Lap_{CoO(OH)}, TG (—) e DTA (...). Condições: temperatura ambiente até 1000 °C, rampa de aquecimento de 15°C/min, atmosfera de ar comprimido (O₂), panela de Pt e alumina como referência.

A Tabela 9 resume os processos envolvendo as perdas de massa (%) e atribuição dos eventos para o misto Lap_{CoO(OH)} e seu precursor a Lap. Os dois compostos apresentam perfis de decomposição com diferentes eventos de perda de massa.

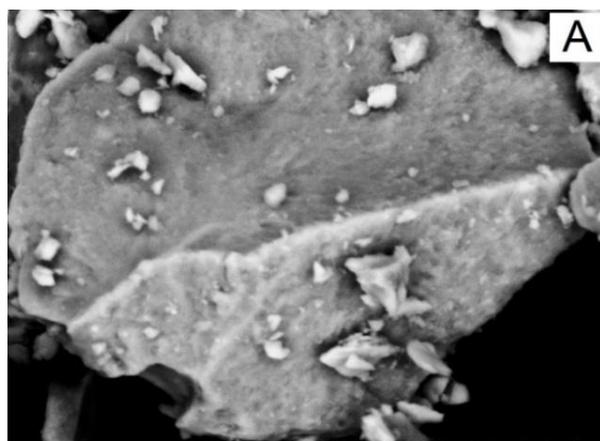
Tabela 9: Processos de perda de massas (%) e atribuições envolvidas para a Lap e Lap_CoO(OH).

Materiais	m (%)	ΔT (°C)	Atribuição	Tipo de Energia
Lap	10,1	85	H ₂ O (Hidratação)	Endo
	6,5	714	Íons de composição	Endo
	0,2	794	Resíduos	Endo
Lap_CoO(OH)	6,4	34	H ₂ O (Hidratação)	Exo
	12,9	183	C ₃ H ₅ (OH) ₃	Endo
	2,9	283	OH	Endo
	6,9	669	Íons de composição da Lap	Endo

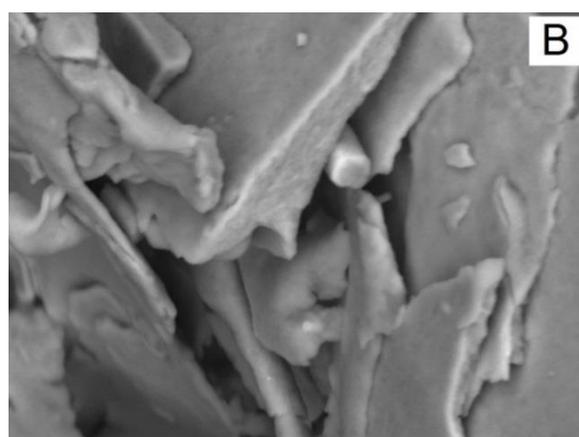
4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A fim de examinar a morfologia da superfície da argila Lap e de seu material misto Lap_CoO(OH) foram obtidas imagens de MEV (Figura 33). Estas, demonstram que a morfologia de Lap_CoO(OH) e de seus precursores CoO(OH) e Lap são distintas. A micrografia da argila Lap tem características de partículas agregadas com superfície texturada, organizadas em camadas e com tamanhos não uniformes (Figura 33.A). O CoO(OH) apresenta superfície planar e lisa, típica de materiais lamelares (Figura 33.B), já o material misto apresenta-se como uma mistura de partículas na forma de lâminas (folhas) e partículas de formas arredondadas e irregulares (Figura 33.C).

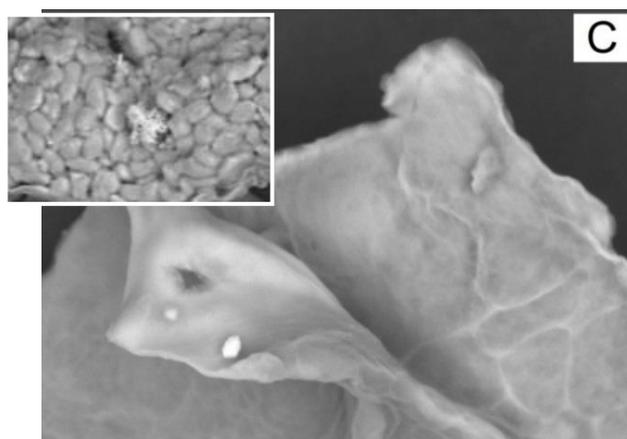
As superfícies dos três materiais são compostas principalmente de irregularidades. Esta não uniformidade estrutural é evidente nas três ampliações. As variações nas características superficiais, podem indicar uma dispersão uniforme de CoO(OH) intercalado na argila Lap, e portanto, impregnados com sucesso.



Unicentro 2014/11/10 HL D8.1 x2.5k 30 um
TM_3000



Unicentro 2013/06/10 HL D8.1 x2.5k 30 um
TM_3000



Unicentro 2014/11/10 HL D8.1 x2.5k 30 um
TM_3000

Figura 33. Imagens de MEV (Mag. 2500X): A) Lap, B) CoO(OH), C) Lap_CoO(OH).

As imagens da Figura 34, representam a argila Lap e o misto Lap_CoO(OH), após tratamento TG-DTA para verificação do comportamento das partículas em temperaturas mais

elevadas. Com a queima, a argila apresenta partículas mais compactas com superfície de forma irregular e lisa, porém mantendo grande espaçamento entre as partículas, Figura 34.A. Enquanto isso, o material misto, Lap_CoO(OH), apresenta morfologia de folhas com superfícies irregulares, Figura 34.B. Isso demonstra, uma evidente mudança na morfologia dos materiais após a elevação da temperaturas (submetidas a 1000 °C no TG-DTA).

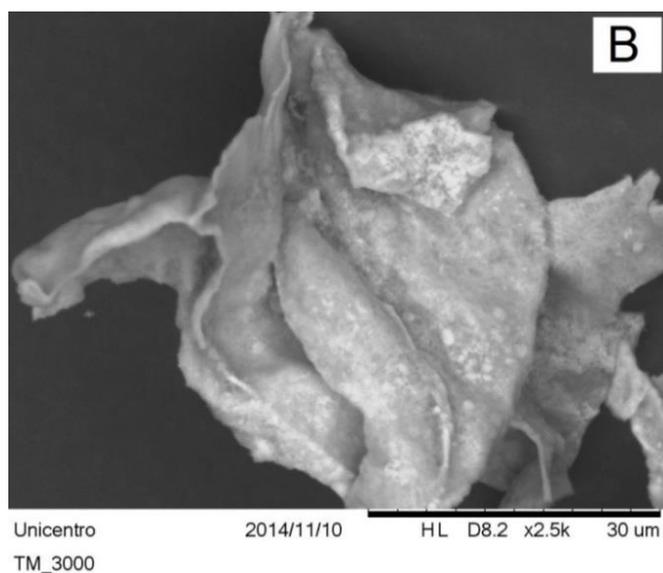
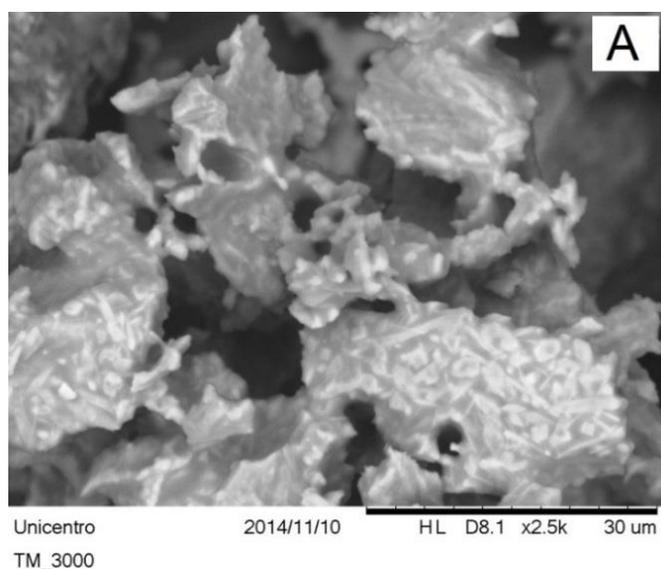


Figura 34. Imagens de MEV (Mag. 2500X) após tratamento TG-DTA: A) Lap, B) Lap_CoO(OH).

As análises de EDS da argila Lap da Figura 33.A, e do misto Lap_CoO(OH), Figura 33.B, foram realizadas a fim de conhecer a sua natureza mineralógica e de composição

química (gráficos não mostrados aqui). O perfil do EDS da Laponita que tem fórmula química de $\text{Na}^{+}_{0,7}[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5,5}\text{Li}_{0,3})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$, apresenta os próprios constituintes da argila, enquanto, o perfil para o material misto demonstra a presença do cobalto. A composição química estimada, tanto para a Laponita como do material misto Lap_CoO(OH), foram obtidas de dados coletados do EDS e descritos na Tabela 10, por se tratar de aproximação de uma média da triplicata a qual foi realizada.

Os valores obtidos no EDS para argila Lap, Tabela 10, revela como esperado, um grande teor em silício (principal constituinte), oxigênio e grupos hidroxilas superficiais proveniente da estrutura da argila Lap. A presença do carbono no espectro pode provir do suporte onde se colocou a amostra. Observam-se também pequenas quantidades de magnésio, alumínio e sódio, constituintes da argila na camada intermédia.

Tabela 10: Média da composição estimada por EDS para as amostras argila Lap e misto Lap_CoO(OH), medida realizada em triplicata.

Elemento	Lap		Lap_CoO(OH)	
	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %
Carbono	31,76	40,955	42,918	58,246
Oxigênio	43,024	43,643	28,192	28,995
Magnésio	7,285	4,925	3,006	2,051
Alumínio	3,899	2,209	2,540	1,527
Silício	13,257	7,702	7,949	4,708
Sódio	0,767	0,565	0,275	0,200
Cobalto	--	--	14,530	4,026

4.1.4 Espectroscopia Eletrônica (UV-Vis)

Para analisar os eventuais processo de transições ocorridos nas amostras, espectros eletrônicos foram feitos para o oxi-hidróxido de cobalto CoO(OH) , argila Lap e do material misto Lap_CoO(OH) para efeitos de comparação, mostrados na Figura 35.

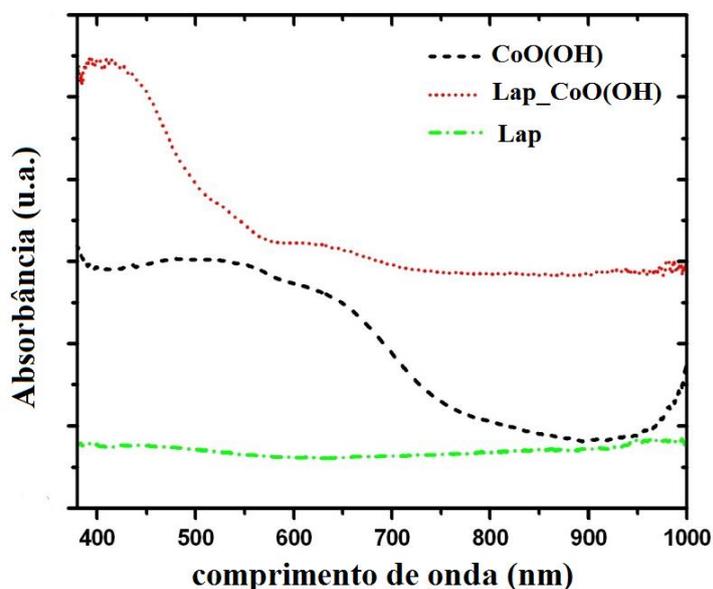


Figura 35. UV-Vis para os materiais de partida CoO(OH) , Laponita e para o material misto Lap_CoO(OH) .

A argila Lap por ser branca não apresenta bandas de absorção. O espectro para Lap_CoO(OH) , apresenta bandas características para a transição d-d e para a transferência de carga, com pequenos deslocamentos, sem variação redox, ou seja, a interação mantém o estado redox do Co^{3+} . Porém, uma pequena alteração ocorre na natureza alcalina do coloide, pois a banda situada acima de 850 nm não aparece no espectro do material misto, sugerindo uma interação do tipo Co-O-Si [101].

No espectro do CoO(OH) destacam-se três bandas características uma com máximo de absorção em 500 nm atribuída a transição d-d de baixa rotação para os oxi-hidróxidos, com espécies de Co^{3+} coordenados octaédricamente [108,109] resultado da oxidação parcial da espécie Co^{2+} (coloração marrom) [110], a segunda em 650 nm devido ao processo de

transferência de carga do $O-Co^{3+}$ [102]. A terceira banda está situada acima de 850 nm e pode ser, devido, tanto a absorção de moléculas de água, quanto ao grupamento OH^- presente no $CoO(OH)$. No material misto ocorre deslocamento das bandas indicando interação entre $CoO(OH)$ e Lap.

4.1.5 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho para o oxi-hidróxido de cobalto, $CoO(OH)$, material misto [Lap_ $CoO(OH)$] e argila Laponita (Lap), foram realizados para identificar as alterações estruturais e conformacionais com base na comparação de intensidades das bandas mostradas na Figura 36.

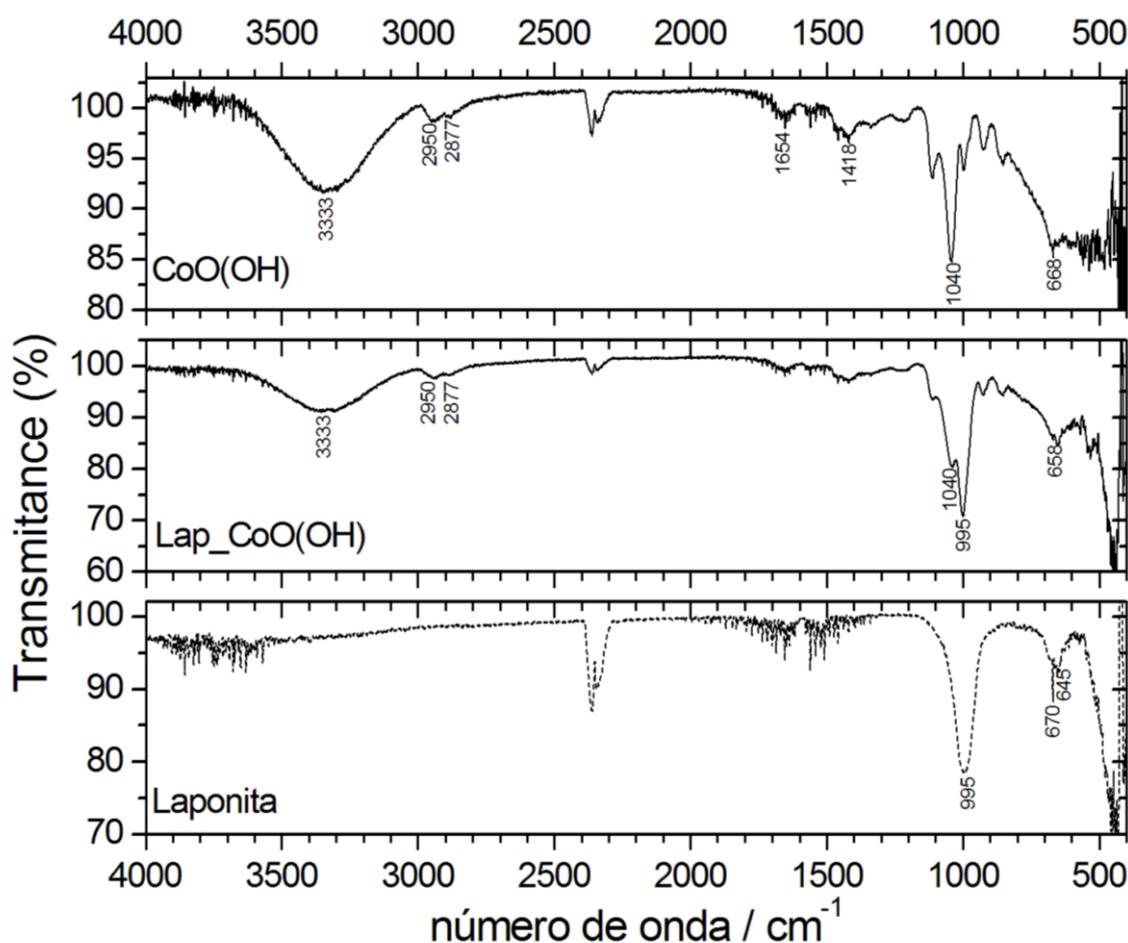


Figura 36. Espectros FTIR para o oxi-hidróxido de cobalto, $CoO(OH)$, material misto Lap_ $CoO(OH)$ e Laponita.

O espectro do CoO(OH) indica a presença característica das funções álcoois relacionadas aos grupos OH⁻ e CO, devido a forte presença da glicerina (ou glicerol-propano-1,2,3-triol) em sua composição. Com uma banda larga em 3333 cm⁻¹ associado à deformação axial de OH⁻ em ligações de hidrogênio intermolecular [102] e/ou água [20,102]. Um sinal adicional da presença das moléculas de água pode ser atribuído à banda em 1654 cm⁻¹ [18]. Duas bandas em 2950 e 2877 cm⁻¹ são devidas à deformação axial do metileno (-CH₂-), enquanto que vibrações devido a deformação axial de CO resulta em uma intensa banda entre 1000 e 1260 cm⁻¹ [102], como observado em 1040 cm⁻¹. A banda em 658 cm⁻¹ corresponde a vibrações de Co-O [102].

O material misto Lap_CoO(OH) apresenta bandas características do CoO(OH), presença das bandas 3333, 2950, 2877, 1040 cm⁻¹ e a banda correspondente às vibrações do metal-oxigênio com pequeno deslocamento de 10 cm⁻¹, presente em 658 cm⁻¹, já a banda característica da argila Lap relativa a vibrações de alongamento Si-O aparece em 995 cm⁻¹. Para a argila Lap o espectro exibe bandas observadas em 950 cm⁻¹ correspondentes às vibrações de Si-O (vibrações de alongamento) [9] e uma banda em 670 cm⁻¹ devido a vibrações de Mg-O [9,74].

4.1.6 Estudos Eletroquímicos – Voltametria Cíclica (VC)

Inicialmente foi estudado por VC o comportamento eletroquímico do material Lap_CoO(OH), quando depositado sobre a superfície do substrato de ouro (devido sua maior sensibilidade e seletividade) e de platina, com o objetivo final de escolher o melhor substrato para construção do sensor eletroquímico (Figura 37).

A resposta eletroquímica do material misto em ambos os substratos foi obtida em meio de NaOH como eletrólito suporte, na concentração de 0,5 mol.L⁻¹ e uma velocidade de varredura de 100 mV.s⁻¹. Os voltamogramas cíclicos mostrados na Figura 37.A exibem 60 ciclos obtidos para o Lap_CoO(OH) depositado em um substrato de platina.

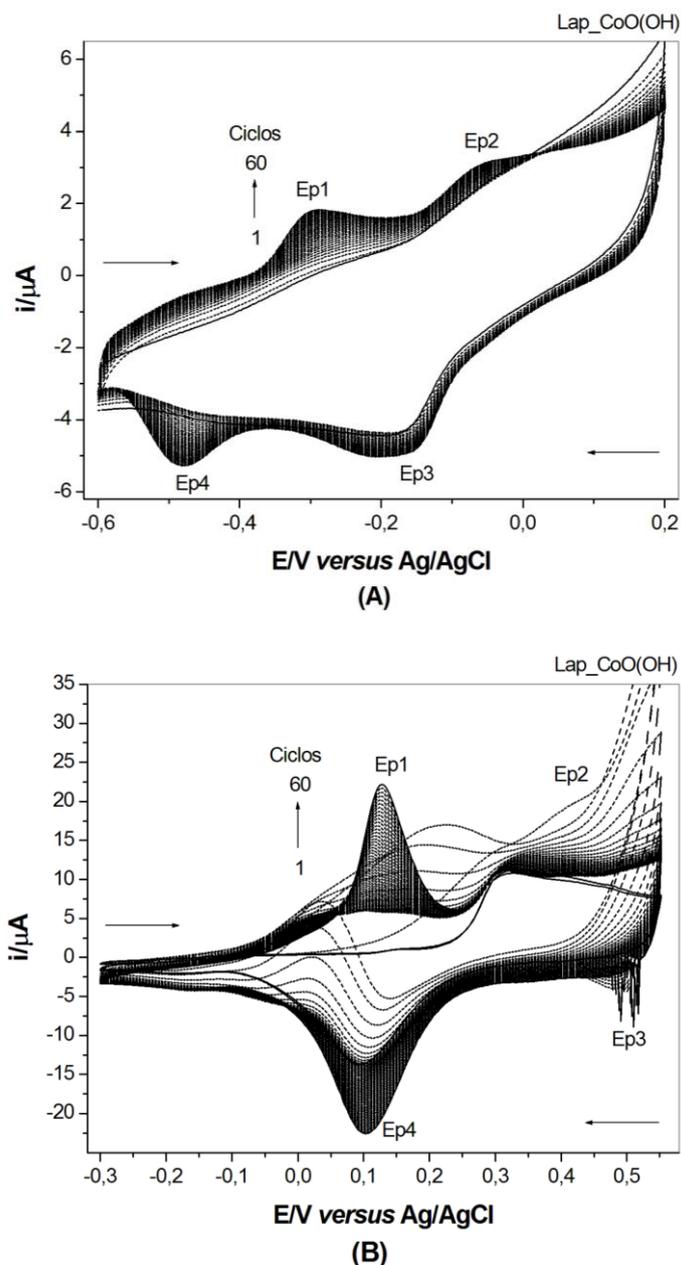


Figura 37. Voltamogramas cíclicos referentes à 60 ciclos do modificador Lap_CoO(OH) obtidos em meio de NaOH na concentração de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $\nu = 100 \text{ mV.s}^{-1}$, em substrato de (A) Pt e (B) Au.

Esses voltamogramas foram obtidos variando-se o potencial de $-0,650 \text{ V}$ até $0,250 \text{ V}$, voltando para $-0,650 \text{ V}$, onde são observados os processos redox, característicos do cobalto, nos potenciais de picos ($\text{E}_{\text{p}1}/\text{E}_{\text{p}4}$ e $\text{E}_{\text{p}2}/\text{E}_{\text{p}3}$) que estão relacionados aos pares $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ e $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$, respectivamente. Esses pares de picos tornam-se mais definidos à medida que o

material é ciclado, sendo que a melhor condição é observada a partir do 60º ciclo. A partir desse ciclo, a corrente e o potencial de pico se tornam estáveis, assim, são necessários pelo menos 60 ciclos para a estabilização completa do material misto.

Comparativamente, o material misto Lap_CoO(OH) foi testado em um substrato de ouro, sendo realizadas ciclagens sucessivas do material, como mostra a Figura 37.B. O uso do Au promove um deslocamento dos picos referentes aos processos redox do cobalto para potenciais mais positivos, com uma maior estabilidade eletroquímica a partir do 60º ciclo.

A Figura 38 exibe os voltamogramas cíclicos referentes ao 60º ciclo para o substrato de platina e para o de ouro modificado com o Lap_CoO(OH), obtidos da Figura 37.A e 37.B.

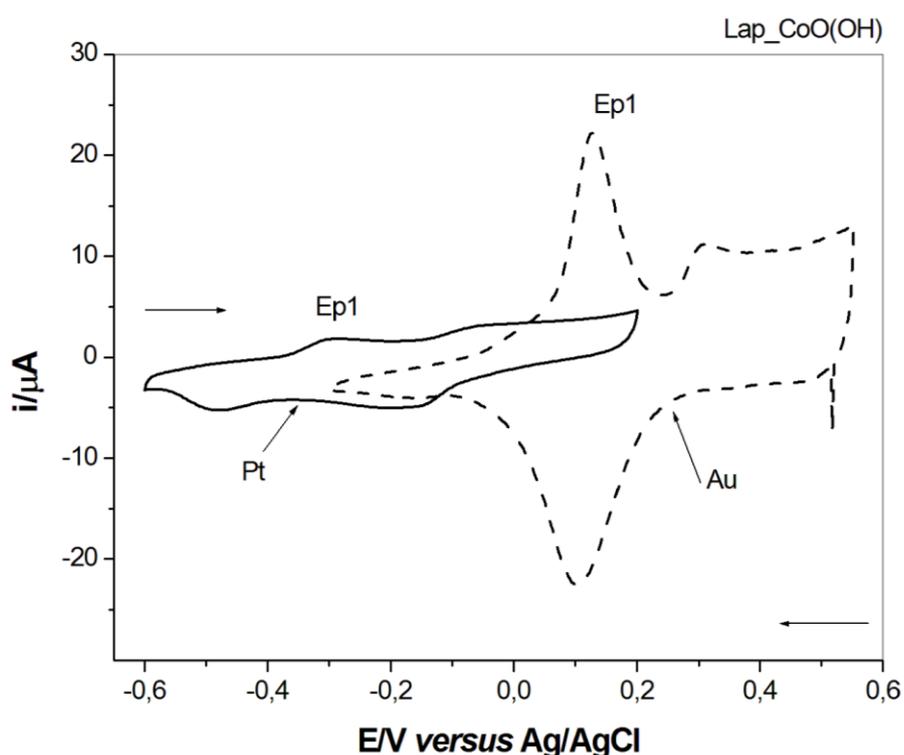


Figura 38. Voltamogramas cíclicos referentes ao 60º ciclo do modificador Lap_CoO(OH) em substrato de Pt e Au, obtidos em meio de NaOH na concentração de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

Como citado anteriormente, observa-se que no substrato de Au, houve um deslocamento de potencial dos processos redox do cobalto para valores mais positivos, indicando que a transferência de elétrons foi dificultada. Em contrapartida, há um aumento bastante significativo da corrente de pico, principalmente em E_{p1} , que para fins analíticos é o mais importante, pois esse é o pico referente ao processo redox mediador de elétrons. Por esse motivo, o substrato de ouro foi escolhido para os testes de aplicação do material como sensor do Lapol.

A Tabela 11 exibe os dados de potencial e correntes de pico referentes ao pico E_{p1} em ambos os substratos.

Tabela 11: Potenciais de pico e correntes de pico referentes ao 60° ciclo do material misto Lap_CoO(OH) nos diferentes substratos.

Substrato	Potencial de pico (V)	Corrente de pico (μA)
Pt	-0,292	1,81
Au	0,128	22,13

4.1.7 Estudos como sensor de Lapol

A Figura 39 ilustra os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de ouro modificado com o material misto Lap_CoO(OH) e para o eletrodo modificado somente com o CoO(OH), ambos na presença da solução de Lapol [$9,36 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$].

Observa-se que o eletrodo modificado com material misto Lap_CoO(OH) aumenta a resposta de corrente do pico E_{p1} quando comparado ao eletrodo modificado somente com CoO(OH), indicando que a presença da argila Lap melhorou a atuação do CoO(OH) como mediador de elétrons para a eletrooxidação do Lapol.

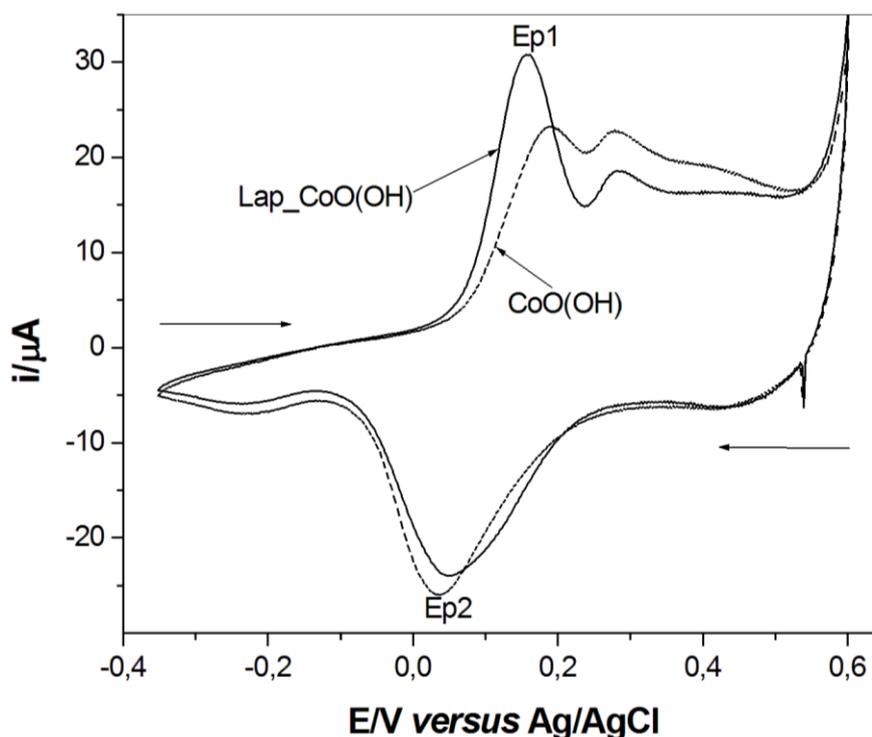


Figura 39. Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de ouro modificado com Lap_CoO(OH) e CoO(OH) na presença de Lapol [$9,36 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$], obtidos em meio de NaOH na concentração $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

A Figura 40.A mostra os voltamogramas cíclicos para as diferentes concentrações de Lapol. Nota-se que a intensidade de corrente do pico E_{p1} aumenta proporcionalmente com a concentração do lapol em um intervalo de $6,3$ a $99,8 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$, Figura 40.B. A curva obtida apresentou a seguinte equação $i = 1,357 + 0,239.[\text{Lapol}]$, com um R^2 igual à $0,991$, representando um bom ajuste linear.

O limite de detecção (LD) de quantificação (LQ) do material misto Lap_CoO(OH) como sensor de Lapol, foram calculados pelas equações 21 e 22, respectivamente. Como resultado os valores obtidos para o LD foi de $1,18 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ e para o LQ de $22,12 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$.

As características analíticas extraídas da curva analítica, Figura 40.B, são mostradas na Tabela 12.

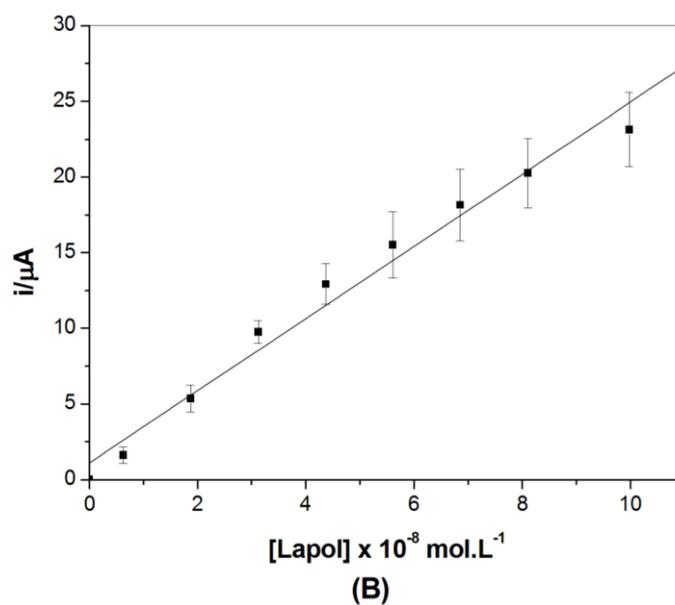
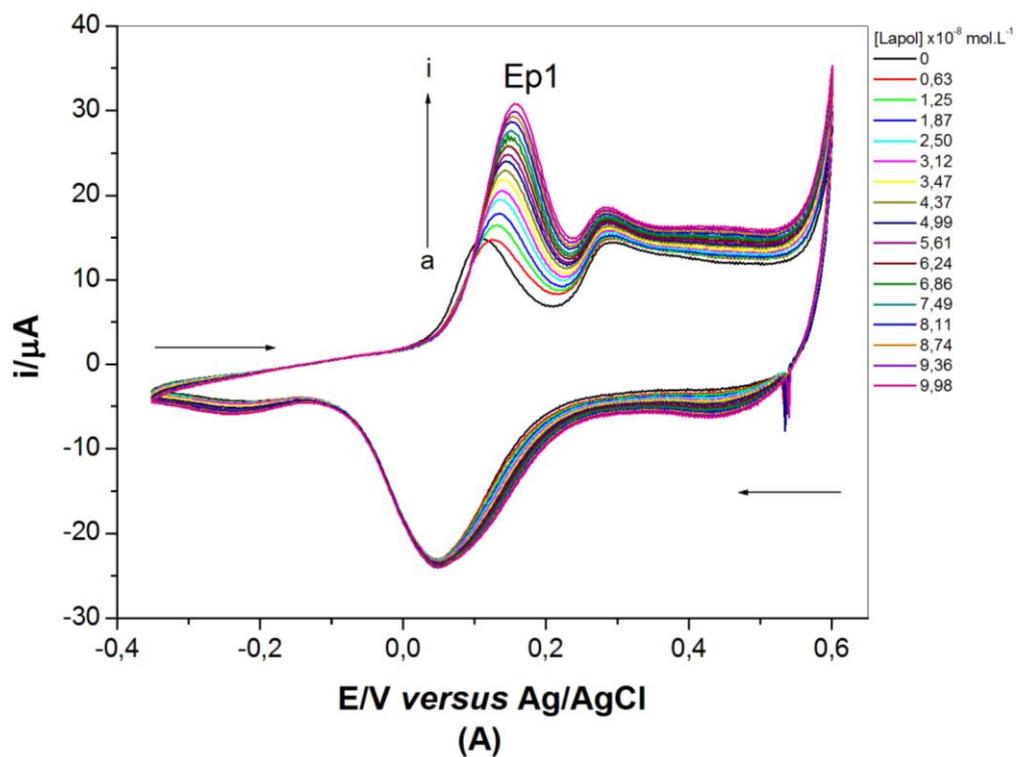


Figura 40. (A) Voltamogramas cíclicos obtidos no eletrodo de Au modificado com lap_CoO(OH) para o Lapol: (a) branco à (i) $99,8 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$. (B) Curva Analítica.

Tabela 12: Características analíticas da curva de calibração do Lapol.

Parâmetros	Valor
Potencial de pico (V)	0,128
Faixa Linear ($\times 10^{-9}$ mol.L ⁻¹)	6,3-99,8
Coefficiente de correlação (R ²)	0,987
Coefficiente angular ($\mu\text{A} \times 10^{-9}$ mol.L ⁻¹)	0,239
Desvio padrão do coeficiente angular ($\mu\text{A} \times 10^{-9}$ mol.L ⁻¹)	0,009
Intercepto (μA)	1,357
Desvio padrão do intercepto (μA)	0,529
Limite de detecção ($\times 10^{-9}$ mol.L ⁻¹)	6,60
Limite de quantificação ($\times 10^{-9}$ mol.L ⁻¹)	22,12

O aumento linear da corrente em função da concentração do Lapol demonstrou boa resposta do EQM_Lap_CoO(OH) frente a este fármaco, mesmo em baixas concentrações (10^{-8} mol.L⁻¹), tornando-se promissor na aplicação de sensores de Lapol a baixas concentrações.

5. CONCLUSÕES

Ficam evidentes diferenças significativas na estrutura e composição dos materiais, destacados pelos dados de caracterização, bem como na composição dos coloides CoO(OH).Acetato e CoO(OH).Nitrato.

Os espectros de FTIR indicam a presença de bandas características dos precursores, CH_3COO^- e NO_3^- , assim como, bandas características da presença da glicerina.

Na curva TG-DTA dos coloides, ocorre três eventos de perda de massa, relativos à saída de água de hidratação, seguida da glicerina e decomposição de CoO(OH), característicos da composição da amostra, com maior estabilidade térmica para CoO(OH).NO₃. Imagens de MEV mostram morfologias distintas para os coloides, sendo que CoO(OH).NO₃ apresenta maior rugosidade, útil para aplicações eletroquímicas e em supercapacitores.

O comportamento eletroquímico do EQM_CoO(OH) apresentou melhor reversibilidade em solução de NaOH [0,5 mol.L⁻¹] para os processos redox $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ e $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$. O EQM_CoO(OH), como sensor de HQ e Gli apresentou reprodutibilidade e sensibilidade, para baixas concentrações (ordem de 10⁻⁸ mol.L⁻¹).

Como resultado da curva TG-DTA do material misto Lap_CoO(OH), este mostrou eventos relativos às fases da Laponita e do CoO(OH), com eventos característicos de perdas de massa relacionados a composição da amostra: saída da água de hidratação, queima da matéria orgânica (glicerina), desidroxilação do CoO(OH) e por último com a saída dos íons característicos da composição da Lap $\text{Na}^+_{0,7}[\text{Si}_8\text{Mg}_{5,5}\text{Li}_{0,3}\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$, comprovando a interação do gel com a argila.

A imagem de MEV para Lap_CoO(OH) apresenta-se como uma mistura de partículas na forma de lâminas (folhas) e partículas de formas irregulares. Essas variações nas características superficiais com relações a morfologia das amostras, indicam a dispersão uniforme do CoO(OH) de maneira intercalar na estrutura da argila.

No difratograma de raios X do Lap_CoO(OH) ocorreu um aumento de distância basal quando relacionado a Laponita, promovendo a interação de CoO(OH) com a argila.

A partir das técnicas de caracterização ficou evidente a interação do CoO(OH) na estrutura da argila Laponita, induzindo sua aplicação como modificador de eletrodos. As ciclagens do material misto, Lap_CoO(OH), foram feitas em diferentes substratos (Pt e Au), os quais apresentaram os pares de picos redox $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ e $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ definidos, em maior intensidade de corrente e simetria quando utilizado eletrodo de Au. Para ocorrência da formação dos pares redox foram realizadas 60 ciclagens para a ativação e estabilização da corrente de pico. Comparativamente testes do CoO(OH) em relação ao Lap_CoO(OH) com eletrodo de Au, mostrou picos de menor corrente e mais definidos, devido a menor estabilidade as ciclagens sucessivas quando modificado somente com CoO(OH).

Testes como sensor de Lapol, apresentaram boas respostas para EQM_Lap_CoO(OH), com aumento linear da corrente de pico de Co^{3+} em relação as diferentes concentrações do analito ($10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$). Desta forma, o material misto apresenta características do material intercalado CoO(OH), tanto nos aspectos estruturais, quanto nas características eletroquímicas. Além disso, o material é de fácil imobilização e manipulação, o que leva a resultados promissores para a aplicação de EQM a base de cobalto como sensor para os analitos em análises clínicas, por exemplo. Adicionalmente, estes aspectos são pouco relatados na literatura e constituem uma vantagem característica do sistema desenvolvido neste estudo, bem como uma contribuição importante na área da eletroanálise.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

- Serão refeitas as sínteses de $\text{CoO}(\text{OH})$ com outros diferentes contra-íons de cobalto, por exemplo, cloreto de cobalto, para comparação com nitrato e acetato de cobalto, com maior especificidade no controle das proporções, para obtenção de maior rendimento dos coloides, com posterior caracterização dos mesmos.
- Os oxi-hidróxidos sintetizados serão utilizados em estudos eletroquímicos, realizando técnicas mais sensíveis, como por exemplo, onda quadrada e cronoamperometria. Assim como, no teste de novos analitos redox que possam responder as características intrínsecas de cada coloide obtido.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HELI, H.; YADEGARI, H. Nanoflakes of the cobaltous oxide, CoO: Synthesis and characterization, *Electrochimica Acta*, vol. 55, (2010) 2139-2148.
- [2] JOSHI, N.; RAWAT, K.; SOLANKI, P. R.; BOHIDAR, H. B. Biocompatible laponite ionogels based non-enzymatic oxalic acid sensor, *Sensing and Bio-Sensing Research*, vol. 5, (2005) 105-111.
- [3] VIDOTTI, M.; TORRESI, R.; TORRESI, S. I. C. de. Eletrodos Modificados por Hidróxido de Níquel: Um estudo de revisão sobre suas propriedades estruturais e eletroquímicas visando suas aplicações em eletrocatalise, eletrocromismo e baterias secundárias, *Química Nova*, vol. 33, nº 10, (2010) 2176-2186.
- [4] LEE, J. D. Química Inorgânica – Não tão Concisa, São Paulo – SP, Editora Edgard Blücher Ltda, 1999.
- [5] ATKINS, P.; JONES, L. Princípios de Química – Questionando a vida moderna e o meio ambiente, pg. 773-779, Editora Bookman, Porto Alegre, 2001.
- [6] TANG, C.; WANG, C.; CHIEN, S. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS, *Thermochimica Acta*, vol. 473, (2008) 68-73.
- [7] YANG, J.; ZHANG, W.; GUNASEKARAN, S. A low-potential, H₂O₂-assisted electrodeposition of cobalt oxide/hydroxide nanostructures onto vertically-aligned multi-walled carbon nanotube arrays for glucose sensing, *Electrochimica Acta*, vol. 56 (2011) 5538-5544.
- [8] JAGADALE, A. D.; KUMBHAR, V. S.; LOKHANDE, C. D. Supercapacitive activities of potentiodynamically deposited nanoflakes of cobalt oxide (Co₃O₄) thin film electrode, *Journal of Colloid and interface Science*, vol. 406, (2013) 225-230.
- [9] BENCHETTARAA, A; BENCHETTARAA, A Electrochemical sensor based on nanoparticles of cobalt oxides for determination of glucose, *Materials Today: Proceedings*, vol. 2 (2015) 4212 – 4216.
- [10] GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. Chemistry of the Elements, pg. 1113-1138, Second Edition, School of Chemistry - University of Leeds, U.K.
- [11] FERNANDES, K. H. A. A.; SANTOS, J. P. T. da S.; COLLE, V. D.; GARCIA, J. S.; ANGELUCCI, C. A. Considerações Técnicas quanto ao uso da Voltametria de Varredura Escalonada em processos Adsorptivos, *Química Nova*, vol. 38, nº 3, (2015) 431-435.
- [12] CASELLA, I. G.; GATTA, M. Study of the electrochemical deposition and properties of cobalt oxide species in citrate alkaline solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 534, (2002) 31-38.

-
- [13] FAN, L. F.; WU, X. Q.; GUO, M. D.; GAO, Y. T. Cobalt hydroxide film deposited on glassy carbon electrode for electrocatalytic oxidation of hydroquinone, *Electrochimica Acta*, vol. 52, (2007) 3654-3659.
- [14] HASANZADEH, M.; NEZHAD, G. K.; SHADJOU, N.; HAJJIZADEH, M.; KHALILZADEH, B.; SAGHATFOROUSH, L.; ABNOSI, M. H.; BABAEI, A.; SOHRAB, E. Cobalt hydroxide nanoparticles modified glassy carbon electrode as a biosensor for electrooxidation and determination of some amino acids, *Analytical Biochemistry*, vol. 389, (2009) 130-137.
- [15] HU, W. K.; GAO, X. P.; GENG, M. M.; GONG, Z. X.; NORE'US, D. Syntheses of CoOOH Nanorods and Application as Coating Materials of Nickel Hydroxide for High Temperature Ni-MH Cells, *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, n° 12, (2005) 5392-5394.
- [16] HU, C. C.; HSU, T. Y. Effects of complex agents on the anodic deposition and electrochemical characteristics of cobalt oxides, *Electrochimica Acta*, vol. 53, (2008) 2386-2395.
- [17] TAO, L.; YING, L.; DENGLIANG, H.; GUOHUA, M. Preparation of Cobalt Nanofibres by Means of Mild Thermal Precipitation and Thermal Decomposition Process, *Rare Metal Materials and Engineering*, vol. 41, (2012) 1527-1530.
- [18] KANDALKAR, S. G.; LEE, H. M.; CHAE, H.; KIM, C. K. Structural Morphological and electrical characteristics of the electrodeposited cobalt oxide electrode for supercapacitor applications, *Materials Research Bulletin*, vol. 46, (2011) 48-51.
- [19] JAGADALE, A. D.; KUMBHAR, V. S.; LOKHAND, C. D. Supercapacitive activities of potentiodynamically deposited nanoflakes of cobalt oxide (Co₃O₄) thin film electrode, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 406, (2013) 225-230.
- [20] JAGADALE, A. D.; DUBAL, D. P.; LOKHANDE, C. D. Electrochemical behavior of potentiodynamically deposited cobalt oxyhydroxide (CoOOH) thin films for supercapacitor application, *Materials Research Bulletin*, vol. 47, (2012) 672-676.
- [21] GONÇALVES, S. A.; GARCIA, E. M.; TAROCO, H. A.; TEIXEIRA, R. G.; GUEDES, K. J.; GORGULHO, H. F.; MARTELLI, P. B.; FERNANDES, A. P.L. Development of non-enzymatic glucose sensor using recycled cobalto from cell phone Li-ion batteries, *Waste Management*, 46, (2015) 497-502.
- [22] SOUZA, D. de; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de Onda Quadrada, Primeira Parte: Aspectos Teóricos, *Química Nova*, vol. 26, n° 1, (2003) 81-89.
- [24] SUROVIEC, A. H. Introduction to Electrochemistry, *Journal of Laboratory Chemical Education*, vol. 1, n° 3, (2013) 45-48.
-

-
- [25] LABORDA, E.; GONZÁLEZ, J.; MOLINA, A. Recent advances on the theory of pulse techniques: A mini review, *Electrochemistry Communications*, 43, (2014) 25-30.
- [26] VILLALBA, J. C. Akaganeíta Sintética [β -FeO(OH)] obtida por termo-hidrólise e na superfície de Argilas Esmectitas: Caracterização e Aplicação, pg. 14-16 e 19-20, *Tese*, Universidade Estadual do Centro-Oeste (Unicentro), Guarapuava-PR, 2013.
- [27] FONSECA, I.; PROENÇA, L.; CAPELO, S. A voltametria cíclica e de varrimento linear unidirecional: Suas potencialidades na caracterização de processos de corrosão, *Corrosão e Proteção de Materiais*, vol. 34, n° 1, (2015) 12-21.
- [28] SILVA, M. F. C. G. da. Voltametria Cíclica — Aplicações ao Estudo de Mecanismos de Reações Induzidas por Transferência Eletrônica, *Química – Técnicas Experimentais*, pg. 20-26, 1998.
- [29] PEÑA, R. M. C. Fabricação, caracterização do comportamento eletroquímico e aproveitamento analítico de eletrodos modificados para a determinação de peróxido de hidrogênio, pg. 14-20, *Tese*, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- [30] BARBOSA, E. M. C. Materiais mistos nanoestruturados baseados em argilas bentonitas e cobalto coloidal, *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual do Centro-Oeste (Unicentro), Guarapuava-PR, 2009.
- [31] SOUZA, M. de F. B. Eletrodos Quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem, *Química Nova*, vol. 20, n° 2, (1997) 191-195.
- [32] CARMO, D. R. do; SILVA, R. M. da; STRADIOTTO, N. R. Electrocatalysis and determination of ascorbic acid through grafite paste electrode modified with iron nitroprusside, *Portugaliae Electrochimica Acta*, vol. 22, (2004) 71-79.
- [33] EDWARDS, G. A.; BERGREN, A. J.; PORTER M. D. Chemically Modified Electrodes, Iowa State University, Ames, IA 50011, USA, 298-327.
- [34] PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. de S.; KUBOTA, L. T. Tendências em modificações de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas, *Química Nova*, vol. 25, n° 6, (2002) 1012-1021.
- [35] OPALLO, M.; LESNIEWSKI, A. A review on electrodes modified with ionic liquids, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 656 (2011) 2-16.
- [36] CASELLA, I. G.; GUASCITO, M. R. Electrochemical preparation of a composite gold-cobalt electrode and its electrocatalytic activity in alkaline medium, *Electrochimica Acta*, vol. 45, (1999) 1113-1120.
- [37] CHEN, S. M. Preparation, characterization, and electrocatalytic oxidation properties of iron, cobalt, nickel, and indium hexacyanoferrate, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 521, (2002) 29-52.
-

-
- [38] MOUSTY, C. Sensors and biosensors based on clay-modified electrodes – new trends, *Applied Clay Science*, vol. 27, (2004) 159-177.
- [39] VERMA, P.; MAIRE, P.; NOVAK, P. Concatenation of electrochemical grafting with chemical or electrochemical modification for preparing electrodes with specific surface functionality, *Electrochimica Acta*, vol. 56, (2011) 3555-3561.
- [40] ALVARADO, S.R.; GUO, Y.; RUBERU, T.P. a.; BAKAC, A.; VELA, J. Photochemical versus thermal synthesis of cobalt oxyhydroxide nanocrystals, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, (2012) 10382–10389.
- [41] GENG, B.; ZHAN, F.; JIANG, H.; XING, Z.; FANG, C. Facile production of self-assembly hierarchical dumbbell-like CoOOH nanostructures and their room-temperature CO-gassensing, *Crystal Growth & Design*, (2008) 497–3500.
- [42] CHANG, Z.; LI, H.; TANG, H.; YUAN, X.Z.; WANG, H. Synthesis of γ -CoOOH and its effects on the positive electrodes of nickel batteries, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, (2009) 2435–2439.
- [43] BUTEL, M.; GAUTIER, L.; DELMAS, C. Cobalt oxyhydroxides obtained by “chimie douce” reactions: structure and electronic conductivity properties, *Solid State Ionics*, vol. 122, (1999) 271–284.
- [44] TRONEL, F.; GUERLOU-DEMOURGUES, L.; GOUBAULT, L.; BERNARD, P.; DELMAS, C. Study of the electro-oxidation of CoO and Co(OH)₂ at 90°C in alkaline médium, *Journal of Power Sources*, vol. 179, (2008) 837–847.
- [45] AVRAMOV, L.K. Kinetic study of thermal decomposition of CoOOH, *Thermochimica Acta*, vol. 10, (1974) 409–414.
- [46] WU, R. J.; WU, J. G.; TSAI, T. K.; YEH, C. T. Use of cobalt oxide CoOOH in a carbon monoxide sensor operating at low temperatures, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 120, (2006) 104-109.
- [47] TOBIAS, J. R.; WASS, J.; PANAS, I.; ÁSBJÖRNSSON, J.; AHLBERG, E. Quantum Chemical modeling of oxygen reduction on cobalt hydroxide and oxyhydroxide, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 599, (2007) 295-312.
- [48] HAN, S.; FENG, Z. F.; HU, L.; LI, Y.; HAO, J.; ZHANG, J. Synthesis and electrochemical performance of β -Co(OH)₂, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 124, (2010) 17-20.
- [49] WANG, S. L.; QIAN, L. Q.; XU, H.; LÜ, W. J.; DONG, W. J.; TANG, W. H. Synthesis and structural characterization of cobalt hydroxide carbonate nanorods and nanosheets, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 476 (2009) 739–743.
-

-
- [50] WANG, J.; DIAO, P. Direct electrochemical detection of pyruvic acid by cobalt oxyhydroxide modified indium tin oxide electrodes, *Electrochimica Acta*, vol. 56, (2011) 10159–10165.
- [51] YANG, J.; LIU, H. W.; MARTINS, W. N.; FROST, R. L. Synthesis and Characterization of Cobalt Hydroxide, Cobalt Oxyhydroxide, and Cobalt Oxide Nanodiscs, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, (2010) 111-119.
- [52] BHATT, A. S.; BHAT, D. K.; TAI, C.; SANTOSH, M. S. Microwave-assisted synthesis and magnetic studies of cobalt oxide nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 125, (2011) 347–350.
- [53] LIMA, A. F. Interpretation of the optical absorption spectrum of Co_3O_4 with normal spinel structure from first principles calculations, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 75, (2014) 148–152.
- [54] TAO, L.; YING, L.; DENGLIANG, H.; GOUHUA, M. Preparation of Cobalt Nanofibres by Means of Mid Thermal Precipitation and Thermal Decomposition Process, *Rare Metal Materials and Engineering*, vol. 41, n° 9, (2012) 1527-1530.
- [55] TIAN, L.; BIAN, J.; WANG, B.; QI, Y. Electrochemical study on cobalt film modified glassy carbon electrode and its application, *Electrochimica Acta*, vol. 55, (2010) 3083-3088.
- [56] WANG, Y.; ZHANG, D.; LIU, H. A study of the catalysis of cobalt hydroxide towards the oxygen reduction in alkaline media, *Journal of Power Sources*, vol. 195, (2010) 3135-3139.
- [57] TSONCHEVA, T.; GALLO, A.; SCOTTI, N.; DIMITROV, M.; DELAIGLE, R.; GAINGNEAUSC, E.M.; KOVACHEVA, D.; SANTO, V. D.; RAVASIO, N. Optimization of the preparation procedure of cobalt modified silicas as catalysts in methanol decomposition, *Applied Catalysis A: General*, 417-418, (2012) 209-219.
- [58] WU, R.; WU, J.; TSAI, T.; YEH, C. Use of cobalt oxide $\text{CoO}(\text{OH})$ in a carbon monoxide sensor operating at low temperatures, *Sensors and Actuators B*, vol. 120, (2006) 104-109.
- [59] RAMESH, T. N.; KAMATH, P. V. Bi_2O_3 modified cobalt hydroxide as an electrode for alkaline batteries, *Electrochimica Acta*, vol. 53, (2008) 4721-4726.
- [60] RAHIM, A.; BARROS, S. B. A.; ARENAS, L. T.; GUSHIKEM, Y. Evaluation as an electrochemical sensor for oxalic acid, *Electrochimica Acta*, vol. 56, n° 3, (2011) 1256-1261.
- [61] HAN, S.; FENG, Z.; HU, L.; LI, Y.; HAO, J.; ZHANG, J. Synthesis and electrochemical performance of $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 124, (2010) 17-20.
- [62] CHANG, Z.; LI, H.; TANG, H.; YUAN, X. Z.; WANG, H. Synthesis of $\gamma\text{-CoO}(\text{OH})$ and its effects on the positive electrodes of nickel batteries, *International Journal of hydrogen energy*, vol. 34, (2009) 2435-2439.
-

-
- [63] LI, X. F.; XIA, T.; LI, J. Consumption reduction of AB5 alloy in Ni-MH battery by the use of cobalt oxyhydroxide coated nickel hydroxide, *Journal of Alloys and compounds*, vol. 477, (2009) 836-839.
- [64] KANDALKAR, S. G.; LEE, H.; CHAE, H.; KIM, C. Structural, morphological, and electrical characteristics of the electrodeposited cobalt oxide electrode for supercapacitor applications, *Materials Research Bulletin*, vol. 46, (2011) 48-51.
- [65] CHRISTOSKOVA, S. G.; STOJANOVA, M.; GEORGIEVA, M.; MEHANDZHIEV, D. Study on the thermal stability of a high Co-oxide used as low-temperature catalyst and oxidant for complete oxidation, *Thermochimica Acta*, vol. 292 (1997) 77-83.
- [66] ZHUIYKOV, S. Carbon monoxide detection at low temperatures by semiconductor sensor with nanostructured Au-doped CoOOH films, *Sensors and Actuators B*, vol. 129, (2008) 431-441.
- [67] JANGADALE, A. D.; KUMBHAR, V.S.; LOKHANDE, C.D. Supercapacitive activities of potentiodynamically deposited nanoflakes of cobalt oxide (Co₃O₄) thin film electrode, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 406, (2013) 225–230.
- [68] YAMAZAKI, S.; FUJIWARA, N.; YASUDA, K. A catalyst that uses a rhodium phthalocyanin for oxalic acid oxidation and its application to an oxalic acid sensor, *Electrochimica Acta*, vol. 55, (2010) 753.
- [69] GILMAN, S. Coulometric study of rates of oxalic acid adsorption at a polycrystalline Platinum Electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 692, (2013) 53-59.
- [70] ARAUJO, E. G.; OLIVEIRA, G. R.; SANTOS, E. V.; MARTÍNES-HUITLE, C. A.; PANIZZA, M.; FERNANDEZ, N. S. Applicability of electroanalysis for monitoring oxalic acid (AO) concentration during its electrochemical oxidation, *Journal of electroanalytical Chemistry*, vol. 701, (2013) 32-35.
- [71] ALVARADO, S. R.; GUO, Y.; PURNINA, T.; RUBERU, A.; BAKAC, A.; VILA, J. Photochemical versus Thermal Synthesis of Cobalt Oxyhydroxide Nanocrystals, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, (2012) 10382-10389.
- [72] TKACH, V. V.; IVANUSHKO, Y. G.; OLIVEIRA, S. de; SILVA, G. R. da; OJANI, R.; YAGODYNETS, P. I. The Theoretical Evaluation of the Possibility of CoO(OH)-Assisted Omeprazole Electrochemical Detection, *Analytical & Bioanalytical Electrochemistry*, vol. 8 , n° 6, (2016) 749-760.
- [73] BONINI, J. S.; MARIANI, F. Q.; CASTRO, E. G. de.; GALLI, A.; MARANGONI, R.; ANAISSI, F. J. Partículas de CoO(OH) Dispersas em Pasta de Carbono Aplicado na Eletrooxidação de Compostos Fenólicos, *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry journal*, vol. 7, n° 4, (2015) 1984-6428.
-

-
- [74] ALVES, H. M. B. Imobilização de Complexos Metálicos em Argilas e suas Aplicações Catalíticas, pg. 6-10 e 26-27, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, *Dissertação*, 2008.
- [75] NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; CIONE, A. P. P.; SARTORI, R. A.; CAVALHEIRO, S. C. C. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. *Química Nova*, vol. 23, n° 6, (2000) 818-824.
- [76] COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas Especiais: O que são, caracterização e propriedades, *Química Nova*, vol. 30, n° 1, (2007) 146-152.
- [77] FONSECA, M. G. da; AIROLD, C. Híbridos Inorgânicos-Orgânicos derivados da reação de filossilicatos com organossilanos, *Química Nova*, vol. 26, n° 5, (2003) 699-707.
- [78] SZABO, T.; WANG, J.; VOLODIN, A.; HAESSENDONCK, C. V.; DEKANY, I.; SCHOONHEYDT, R. A. AFM study of smectites in hybrid Langmuir-Blodgett films: Saponite, Wyoming bentonite, Hectorite, and Laponite, *Clays and Clay Minerals*, vol. 57, n° 6, (2009) 513–521.
- [79] GUIMARÃES, A. de M. F.; CIMINELLI, V. S. T.; VASCONCELOS, W. L. Surface Modification of Synthetic Clay Aimed at Biomolecule Adsorption: Synthesis and Characterization, *Materials Research*, vol. 10, n° 1, (2007) 37-41.
- [80] MARIANI, F. Q. Argilas Esmectitas modificadas com cobalto coloidal utilizadas como catalisadores na destilação catalítica de Glicerol, *Dissertação de mestrado*, Universidade Estadual do Centro-Oeste (Unicentro), Guarapuava-PR, 2011.
- [81] HILL, E. H.; ZHANG, Y.; WHITTEN, D. G. Aggregation of cationic p-phenylene ethynylenes on Laponite clay in aqueous dispersions and solid films, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 449, (2015) 347-356. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2014.12.006>.
- [82] ANDRADE, D. A. Síntese de Nanopartículas de Ferrita de Cobalto em Solução de Laponita, pg. 29-30, *Dissertação*, Faculdade UNB Planaltina, Brasília, 2013.
- [83] COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. de S. Argilas Especiais: Argilas Quimicamente modificadas – Uma revisão, *Química Nova*, vol. 30, n° 5, (2007) 1282-1294.
- [84] DUAN, B. R.; CAO, Q. Hierarchically porous Co_3O_4 film prepared by hydrothermal synthesis method based on colloidal crystal template for supercapacitor application, *Electrochimica Acta*, vol. 64, (2012) 154–161.
- [85] SANTOS, G. A.; SANTOS, M. B.; SILVA, S.W.; URQUITETA-GONZÁLEZ, E. A.; SARTORATTO, P. P.C. Sol–gel synthesis of silica–cobalt composites by employing Co_3O_4 colloidal dispersions, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspect*, vol. 395, (2012) 217–224.
- [86] FARIA, R. de B. Introdução aos Sistemas Químicos Oscilantes, *Química Nova*, vol. 18,
-

n° 3, (1995) 281-294.

[87] LEE, K. K.; LOH, P. Y.; SOW, C. H.; CHIN, W. S. CoOOH nanosheets on cobalt substrate as a non-enzymatic glucose sensor, *Electrochemistry Communications*, vol. 20, (2012) 128-132.

[88] ZHANG, Z.; GU, S.; DING, Y.; JIN, J. A novel nonenzymatic sensor based on LaNi_{0,6}Co_{0,4}O₃ modified electrode for hydrogen peroxide and glucose, *Analytica Chimica Acta*, vol. 745, (2012) 112-117.

[89] GUIMARÃES, A. de M. F. Materiais Híbridos Nanoestruturados Sintetizados a partir da funcionalização de Esmectitas para imobilização de espécies inorgânicas e Orgânicas, pg. 02-19, *Tese*, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG, 2007.

[90] BARBOSA, T. P.; NETO, H. D. Preparação de derivados do Lapachol em meio ácido e em meio básico: Uma proposta de experimentos para a disciplina de Química Orgânica Experimental, *Química Nova*, vol. 36, n° 2, (2013) 331-334.

[91] SILVA, M. N. da; FERREIRA, V. F.; SOUZA, M. C. B. V. de. Um Panorama atual da Química e da Farmacologia de Naftoquinonas, com ênfase na β-Lapachona e Derivados, *Química Nova*, vol. 26, n° 3, (2003) 407-416.

[92] FONSECA, S. G. da C.; BRAGA, R. M. C.; SANTANA, D. P. de S. Lapachol-chemistry, pharmacology and assay methods, *Revista Brasileira de Farmácia*, vol. 84, n° 1, (2003) 9-16.

[93] PATIL, V.; JOSHI, P.; CHOUGULE, M.; SEN, S. Synthesis and Characterization of Co₃O₄ thin film, *Soft Nanoscience Letters*, vol. 2, (2012) 1-7.

[94] FAN, L. F.; WU, X. Q.; GUO, M.D.; GAO, Y.T. Cobalt hydroxide film deposited on glassy carbon electrode for electrocatalytic oxidation of hydroquinone, *Electrochimica Acta*, vol. 52, (2007) 3654–3659.

[95] STADNIK, A.; CALDAS, E. M.; GALLI, A.; ANAISSI, F. J. Eletrodo Modificado com [CoO(OH)] coloidal aplicado na detecção de ácido oxálico, *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry journal*, vol. 7, n° 2, (2015) 122-130.

[96] CRNKOVIC, P. M.; KOCHC, C.; AVILA, I.; MORTARI, D. A.; CORDOBA, A. M.; SANTOS, A. M. dos. Determination of the activation energies of beef tallow crude glycerin combustion using thermogravimetry, *Biomass and bioenergy*, vol. 44, (2012) 8-16.

[97] INGIER-STOCKA, E.; GRABOWSKA, A. Análise Térmica de Sais de Cobalto (II) com alguns ácidos carboxílicos, *Journal of Thermal Analysis*, vol. 54, (1998) 115-123.

[98] EHRHARDT, C.; GJIKAJ, M.; BROCKNER, W. Thermal decomposition of cobalt nitrate compounds: Preparation of anhydrous cobalt (II) nitrate and its characterisation by Infrared and Raman spectra, *Thermochimica Acta*, vol. 432, (2005) 36–40.

-
- [99] SILVA, A. O. S. da. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química/Programa de Recursos Humanos N° 14 da Agência Nacional do Petróleo – UFRN, *Tese de Doutorado*, (2004).
- [100] YANG, Y.; LIU, R.; HUANG, K.; WANG, L.; LIU, S.; ZENG, W. Preparation and electrochemical performance of nanosized Co_3O_4 via hydrothermal method, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 17, (2007) 1334-1338.
- [101] GUALANDI, I.; SCAVETTA, E.; ZAPPOLI, S.; TONELLI, D. Electrocatalytic oxidation of salicylic acid by a cobalt hydrotalcite-like compound modified Pt electrode, *Biosensors & Bioelectronics*, vol. 26, (2011) 3200–3206.
- [102] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 6ª Edição, Editora LTC, Rio de Janeiro-RJ, pg. 82-84, 2000.
- [103] CÓTICA, L. F.; FREITAS, V. F.; SANTOS, J. A.; BARABACH, M.; ANAISSI, F. J.; MYAHARA, R. Y.; SARVEZUK, P. W. C. Cobalt-modified Brazilian bentonites: Preparation, characterization and thermal stability, *Applied Clay Science*, vol. 51, (2011) 187-191.
- [104] OHLWEILER, O. A. Fundamentos de Análise Instrumental - Livros Técnicos e Científicos, Conduetometria, Rio de Janeiro-RJ, 1981.
- [105] MATSUMOTO, Y.; BANDO, N.; HOMBO, J.; SASAKI, T. Analysis of hydration number in cobalt oxyhydroxide films using the quartz crystal microbalance, *Journal of electroanalytical chemistry*, vol. 395, (1995) 45-49.
- [106] RAY, A.; ROSAIR, G. M.; KADAM, R. K.; MITRA, S. Three new mono-di-trinuclear cobalt complexes of selectively and non-selectively condensed schilf bases with N_2O and N_2O_2 donor sets: Syntheses, structural variations, EPR and DNA binding studies, *Polyhedron*, vol. 28, (2009) 796-806.
- [107] BROWNSON, J. R. S.; CLÉMENT, C. L. Nanostructured α - and β -cobalt hydroxide thin films, *Electrochimica Acta*, vol. 54, (2009) 6637-6644.
- [108] DENG, H.; TEO, H. D. A. K. L.; GAO, Z. An interference-free glucose biosensor based on a novel low potential redox polymer mediator, *Sensors and Actuators B*, vol. 191, (2014) 522-528.
- [109] SHAN, D.; ZHANG, J.; XUE, H.; DING, S.; COSNIER, S. Colloidal laponite nanoparticles: Extended application in direct electrochemistry of glucose oxidase and reagentes glucose biosensing, *Biosensores and Bioelectronics*, vol. 25, (2010) 1427-1433.
- [110] HERRERO, M.; BENITO, P.; LABAJOS, F.M.; RIVES, V. Stabilization of Co^{2+} in layered double hydroxides (LDHs) by microwave-assisted ageing, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 180, (2007) 873–884.
-

-
- [111] ATKINS, S. Química Inorgânica, Porto Alegre: 2008.
- [112] VIJAYAKUMAR, S.; PONNALAGI, A. K.; NAGAMUTHU, S.; MURALIDHARAN, G. Microwave assisted synthesis of Co_3O_4 nanoparticles for high-performance supercapacitors, *Electrochimica Acta*, vol. 106, (2013) 500–505.
- [113] INAMDAR, S. N.; INGOLE, P. P.; HARAM, S. K. Determination of band structure parameters and the quasi-particle gap of CdSe quantum dots by cyclic voltammetry, *A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*, vol. 9, (2008) 2574.
- [114] SANTOS, A. C.; LUZ, R. A. S.; FERREIRA, L. G. F.; RIBEIRO, J.; SILVA, C.; CRESPILO, F. N. Organização supramolecular da ftalocianina de cobalto(II) e seu efeito na oxidação do aminoácido cisteína, *Química Nova*, vol. 33, (2010) 539–546.
- [115] OGWU, A. A.; BOUQUEREL, E.; ADEMOSU, O.; MOH, S.; CROSSAN, E.; PLACIDO, F. The influence of rf power and oxygen flow rate during deposition on the optical transmittance of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 38, (2005) 266-271.
- [116] MISRA, A.; KUMAR, P.; SRIVASTAVA, R.; DHAWAN, S.K.; KAMALASANAN, M.N.; CHANDRA, S. Eletroquímica and optical studies of conjugated polymers for three primary colours, *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, vol 43, (2005) 921–925.
- [117] LIEN, C.; CHEN, J.; HU, C.; WONG, D. S. Cathodic deposition of binary nickel-cobalt hydroxide for non-enzymatic glucose sensing, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 45, n° 3, (2014) 846-851.
- [118] JESUS, C. G. de. Sensores Eletroquímicos baseados em filmes LBL de Ftalocianina metalada e polímero silsesquioxano, *Tese*, Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), Ponta Grossa-PR, 2013.