

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE, UNICENTRO-PR**

**APLICAÇÃO DE ELETRODOS MODIFICADOS**

**COM COBALTO COMO SENSOR**

**ELETROQUÍMICO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ANDRÉIA STADNIK**

**GUARAPUAVA - PR**

**2011**

**ANDRÉIA STADNIK**

**APLICAÇÃO DE ELETRODOS MODIFICADOS COM COBALTO COMO  
SENSOR ELETROQUÍMICO**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Aplicada, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi  
Orientador

GUARAPUAVA - PR  
2011

Stadnik, Andréia

S777a Aplicação de eletrodos modificados com cobalto como sensor eletroquímico /  
Andréia Stadnik. -- Guarapuava, 2011  
xiii, 110 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de  
Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Aplicada, 2011

Orientador: Fauze Jacó Anaissi

Banca examinadora: Lúcia Helena Mascaro, Andressa Galli

#### Bibliografia

1. Química aplicada. 2. Gel de cobalto. 3. Eletrodo quimicamente  
modificado. 4. Técnicas eletroquímicas. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em  
Química.

CDD 541.37

## AGRADECIMENTOS

Á Deus primeiramente, por sua presença constante durante todos os momentos de minha vida. Aos meus familiares pelo apoio, incentivo na realização de todos os meus projetos, presença e compreensão durante os momentos difíceis. Em especial a Rafael pelo apoio, companheirismo, cumplicidade e dedicação durante esta trajetória.

Ao prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi por sua orientação, exemplo de ética, respeito e dedicação ao trabalho científico. Pela compreensão às minhas falhas e ausências, assim como pela oportunidade da realização deste trabalho.

A professora Dra. Andressa Galli por sua colaboração na realização deste trabalho, transmitindo seus conhecimentos e estando sempre disposta a ajudar.

Aos professores Dra. Lúcia Helena Mascaro e Dr. Ernesto Chaves Pereira pela oportunidade de realização das medidas experimentais, pelas sugestões e contribuições na dissertação. Assim como, pela oportunidade de crescimento pessoal e profissional, através de tudo que me foi oferecido durante a permanência no Liec, UFSCAR.

A todos os colegas de trabalho do LabMat, que muitas vezes me ofereceram ajuda. Em especial a Karine, Andressa e Franciely que sempre estiveram dispostas a ajudar e que permaneceram amigas em todos os momentos.

Aos alunos do Liec, em especial à Janaína e Roberto que me ensinaram e auxiliaram nas realizações de medidas de microbalança, ao Alex que esteve sempre disposto a colaborar com as medidas e programas utilizados. Assim como aos demais alunos, que de alguma forma contribuíram nessa fase de aprendizado.

A Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR), Liec, pela possibilidade de realização do meu trabalho em seu espaço educacional, promovendo esta parceria com a Unicentro.

A toda a equipe de professores do curso de Pós-Graduação em Química Aplicada. Assim, como dos programas colaboradores do curso de Pós-Graduação.

*"Hoje levantei cedo pensando no que tenho a fazer antes que o relógio marque meia-noite.*

*É minha função escolher que tipo de dia vou ter hoje.*

*Posso reclamar porque está chovendo ou agradecer às águas por lavarem a poluição. Posso ficar triste por não ter dinheiro ou me sentir encorajado para administrar minhas finanças, evitando o desperdício.*

*Posso reclamar sobre minha saúde ou dar graças por estar vivo. Posso me queixar dos meus pais por não terem me dado tudo o que eu queria ou posso ser grato por ter nascido.*

*Posso reclamar por ter que ir trabalhar ou agradecer por ter trabalho.*

*Posso sentir tédio com as tarefas da casa ou agradecer a Deus por ter um teto para morar.*

*Posso lamentar decepções com amigos ou me entusiasmar com a possibilidade de fazer novas amizades.*

*Se as coisas não saíram como planejei, posso ficar feliz por ter hoje para recomeçar.*

*O dia está na minha frente esperando para ser o que eu quiser.*

*E aqui estou eu, o escultor que pode dar forma. Tudo depende só de mim."*

*(Charles Chaplin)*

## SUMÁRIO

<b>Resumo.....</b>	<b>x</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>xi</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>5</b>
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>6</b>
3.1 Sensor Químico.....	6
3.1.1 Eletrodo Quimicamente Modificado (EQM).....	7
3.2 Métodos Eletrolíticos.....	9
3.2.1 Voltametria Cíclica (VC).....	11
3.2.2 Voltametria de Onda Quadrada.....	13
3.3 Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (MECQ).....	15
3.3.1 Princípios Básicos da Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo.....	16
3.3.2 Relação entre variação de frequência de ressonância e massa.....	20
3.3.3 Relação Massa-Frequência.....	22
3.4 Cobalto.....	23
3.4.1 Filme Fino de Gel de Cobalto.....	25
3.4.2 Colóides.....	27
3.5 Catálise.....	28
3.6 Analitos Redox.....	28
3.6.1 Ácido Ascórbico (AA).....	28
3.6.2 Ácido Oxálico (AO).....	29
3.7 Eletrólitos.....	30
3.8 Estado da Arte.....	31
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>37</b>
4.1 Reagentes e Soluções.....	37
4.2 Preparação do Gel de Cobalto.....	37
4.3 Célula Eletroquímica.....	38
4.4 Equipamentos.....	40
4.5 Métodos.....	41
4.5.1 Planejamento Fatorial.....	42

4.5.2 Planejamento Fatorial 2 <sup>3</sup> .....	44
4.5.3 Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo.....	45
4.5.4 Limpeza do Material Utilizado.....	46
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>47</b>
5.1 Comportamento Eletroquímico da Platina.....	47
5.1.1 Comportamento do AA na Platina.....	49
5.1.2 Comportamento do AO na Platina.....	51
5.1.3 Comportamento da Mistura de AA + AO na Platina.....	52
5.2 Gel de Cobalto.....	54
5.3 Comportamento Eletroquímico do Gel em Função do Eletrólito Suporte....	56
5.4 Estudo de Caso 1: Ácido Ascórbico (AA).....	61
5.5 Estudo de Caso 2: Ácido Oxálico (AO).....	65
5.6 Estudo de Caso 3: Ácido Oxálico + Ácido Ascórbico.....	68
5.7 Voltametria de Onda Quadrada (VOQ).....	70
5.7.1 VOQ para AA.....	71
5.7.2 VOQ para AO.....	74
5.8 MECQ.....	77
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>82</b>
<b>7. PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>	<b>84</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>85</b>
<b>ANEXO.....</b>	<b>91</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Sinais de excitação de tensão <i>versus</i> tempos empregados na voltametria.....	10
<b>Figura 2:</b> Forma de aplicação do potencial (1) com a) varredura direta, b) potencial de inflexão e c) varredura inversa, e resposta de corrente-voltagem na voltametria cíclica (2).....	12
<b>Figura 3:</b> (1) Forma de aplicação do potencial na VOQ e (2) Voltamograma de onda quadrada teórico para um sistema totalmente reversível.....	13
<b>Figura 4:</b> Desenho esquemático de um cristal, mostrando o modo da onda acústica passando pelo centro do disco e a deformação causada pelo cisalhamento.....	17
<b>Figura 5:</b> Desenho esquemático da vista superior e lateral de um cristal de quartzo com depósitos metálicos em ambos os lados.....	17
<b>Figura 6:</b> Esquema do arranjo experimental da MECQ utilizada no laboratório dos autores.....	19
<b>Figura 7:</b> Esquema ilustrativo do processo de gelatinização para sistemas coloidais (a) e poliméricos (b).....	26
<b>Figura 8:</b> Esquema dos processos ocorridos num eletrodo modificado com filme de um material redox.....	27
<b>Figura 9:</b> Oxidação do ácido ascórbico ao ácido de hidroascórbico.....	29
<b>Figura 10:</b> Voltamogramas Cíclicos de CGE (a) e Co/GCE (b) em solução de 0,1 Mol/L de NaOH, 100 mV/s.....	34
<b>Figura 11:</b> Fotografia do gel de cobalto, utilizado para a modificação do eletrodo.....	37
<b>Figura 12:</b> Fotografia de uma célula eletroquímica convencional com três eletrodos: trabalho, referência e contra eletrodo.....	38
<b>Figura 13:</b> Fotografia de uma célula eletroquímica utilizadas nas medidas de MECQ.....	40
<b>Figura 14:</b> Fotografia do eletrodo de cristal de quartzo utilizado nas medidas de MECQ.....	40
<b>Figura 15:</b> Fotografia dos equipamentos acoplados utilizados nas medidas de MECQ: (A) Gaiola de Faraday, (B) microbalança, modelo QCA-917, SEIKO EG&G e (C) Potenciostato/Galvanostato modelo 283AEG&G PAR.....	41

<b>Figura 16:</b> Representação esquemática do processo de modificação da superfície eletródica com o gel de cobalto.....	<b>42</b>
<b>Figura 17:</b> VC do eletrodo de platina, NaOH [0,5 Mol/L], $v= 100$ mV/s.....	<b>48</b>
<b>Figura 18:</b> VCs obtidos utilizando o eletrodo de platina na presença de diferentes concentrações do ácido ascórbico (AA), NaOH [0,5 Mol/L], $v= 100$ mV/s.....	<b>50</b>
<b>Figura 19:</b> Gráfico da curva linear da variação da corrente anódica em função da concentração do ácido ascórbico, NaOH [0,5 Mol/L], $v= 100$ mV/s.....	<b>50</b>
<b>Figura 20:</b> VCs obtidos utilizando o eletrodo de platina na presença de diferentes concentrações do ácido oxálico (AO), NaOH [0,5 Mol/L], $v= 100$ mV/s.....	<b>51</b>
<b>Figura 21:</b> VCs obtidos utilizando o eletrodo de platina na presença da mistura equimolar de ácido ascórbico e ácido oxálico, NaOH [0,5 Mol/L], $v= 100$ mV/s.....	<b>53</b>
<b>Figura 22:</b> Gráfico da curva linear da variação da corrente anódica em função da concentração da mistura equimolar do ácido ascórbico e ácido oxálico, NaOH [0,5 Mol/L], $v= 100$ mV/s.....	<b>53</b>
<b>Figura 23:</b> VC para o eletrodo modificado com gel de cobalto em solução de NaOH [0,5 Mol/L], $v=100$ mV/s, após 10 ciclagens para ativação dos sítios do filme.....	<b>54</b>
<b>Figura 24:</b> VC para o eletrodo modificado com gel de cobalto em solução de NaOH [0,5 Mol/L], $v= 100$ mV/s, representação dos 5 primeiros ciclos (sem ativação) e do décimo ciclo (sítios ativos).....	<b>55</b>
<b>Figura 25:</b> VCs do eletrodo modificado com cobalto coloidal frente a diferentes eletrólitos suportes [0,5 Mol/L] A) KOH, B) LiOH e C) NaOH.....	<b>57</b>
<b>Figura 26:</b> VCs do eletrodo modificado com cobalto coloidal frente ao eletrólito suporte NaOH em diferentes concentrações: A) 0,1 Mol/L, B) 0,5 Mol/L e C) 1 Mol/L.....	<b>60</b>
<b>Figura 27:</b> Voltamogramas referentes ao número de ciclagens do gel de cobalto frente ao ácido ascórbico na concentração de $3,75 \times 10^{-5}$ Mol/L, NaOH [0,5 Mol/L], $v= 100$ mV/s. <b>Insert:</b> Variação da intensidade da corrente anódica na eletrooxidação do ácido ascórbico após sucessivas varreduras....	<b>62</b>

<b>Figura 28:</b> Gráfico de VCs para a reprodutibilidade do eletrodo modificado na presença do ácido ascórbico, na concentração de $3,75 \times 10^{-5}$ Mol/L, NaOH [0,5 Mol/L], $v = 100$ mV/s.....	<b>62</b>
<b>Figura 29:</b> VCs para o eletrodo modificado com CoO(OH), com adições sucessivas de AA, utilizando NaOH [0,5 Mol/L] como eletrólito suporte. <b>Insert:</b> Gráfico da curva linear do potencial de pico da oxidação do cobalto ( $E_{pa} = 330$ mV) em função da concentração de AA: de $0,50 \times 10^{-5}$ a $5,0 \times 10^{-5}$ Mol/L.....	<b>64</b>
<b>Figura 30:</b> VCs referentes ao número de ciclagens do gel de cobalto frente ao ácido oxálico na concentração de $3,75 \times 10^{-5}$ Mol/L, NaOH [0,5 Mol/L], $v = 100$ mV/s. <b>Insert:</b> Gráfico da variação da corrente de pico anódica (pico III) vs. número de ciclagens.....	<b>66</b>
<b>Figura 31:</b> Gráfico de VCs para a reprodutibilidade do eletrodo modificado na presença do ácido oxálico, na concentração de $3,75 \times 10^{-5}$ Mol/L, NaOH [0,5 Mol/L], $v = 100$ mV/s.....	<b>66</b>
<b>Figura 32:</b> VCs para o eletrodo modificado com CoO(OH) com adições sucessivas de AO, utilizando NaOH [0,5 Mol/L] como eletrólito suporte, $v = 100$ mV/s. <b>Insert:</b> Gráfico da curva linear do potencial de pico da oxidação do cobalto ( $E_{pa} = 246$ mV) em função da concentração de AO: de $3,00 \times 10^{-5}$ a $7,49 \times 10^{-5}$ Mol/L.....	<b>68</b>
<b>Figura 33:</b> VCs obtidos utilizando o eletrodo de platina modificado com CoO(OH), com adições sucessivas de AA e AO em condições equimolares em solução de NaOH [0,5 Mol/L], $v = 100$ mV/s.....	<b>69</b>
<b>Figura 34:</b> VCs obtidos utilizando o eletrodo de platina modificado com CoO(OH), na presença dos ácidos ascórbico, oxálico e mistura dos dois ácidos, todos na concentração de $3,00 \times 10^{-5}$ Mol/L, NaOH [0,5 Mol/L], $v = 100$ mV/s.....	<b>70</b>
<b>Figura 35:</b> VOQ para o eletrodo de platina modificado com gel de cobalto na presença de diferentes concentrações de ácido ascórbico (AA), NaOH [0,5 Mol/L], $a = 50$ mV, $\Delta E_s = 4$ mV, $f = 30$ Hz. <b>Insert:</b> Gráfico da curva linear do potencial de pico da oxidação do cobalto ( $E_p = 229$ mV) em função da concentração de AA: de $0,5 \times 10^{-5}$ a $5,0 \times 10^{-5}$ Mol/L.....	<b>73</b>
<b>Figura 36:</b> VOQ para o eletrodo de platina modificado com gel de cobalto na	

presença de diferentes concentrações de ácido oxálico, NaOH [0,5 Mol/L],  
 $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$ ,  $f = 30 \text{ Hz}$ . **Insert:** Gráfico da curva linear do potencial  
de pico da oxidação do cobalto ( $E_p = 218 \text{ mV}$ ) em função da concentração  
de AA: de  $0,5 \times 10^{-5}$  a  $4,0 \times 10^{-5} \text{ Mol/L}$ ..... **76**

**Figura 37:** Gráficos referentes à voltametria cíclica (—) e MECQ (—) para  
LiOH (A1, A10, A30), NaOH (B1, B10, B30) e KOH (C1, C10, C30),  
eletrólitos na concentração 0,5 Mol/L,  $v = 100 \text{ mV/s}$ ..... **78**

**Figura 38:** Gráficos referentes à voltametria cíclica (—) e MECQ (—) para  
LiOH (A1\*, A10\*), NaOH (B1\*, B10\*) e KOH (C1\*, C10\*) após 3 horas do  
sistema em repouso, eletrólitos na concentração 0,5 Mol/L,  $v = 100 \text{ mV/s}$ ..... **80**

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Tabela que relaciona alguns métodos para a introdução de agente modificador no eletrodo base.....	<b>9</b>
<b>Tabela 2:</b> Tabela que relaciona os parâmetros da voltametria da onda quadrada.....	<b>45</b>
<b>Tabela 3:</b> Representação das combinações dos fatores para os 8 ensaios.....	<b>45</b>
<b>Tabela 4:</b> Planejamento fatorial para escolha de parâmetros para a realização das medidas de VOQ para o ácido ascórbico.....	<b>71</b>
<b>Tabela 5:</b> Efeitos gerados pelas combinações dos fatores e da interação entre eles para o ácido ascórbico.....	<b>72</b>
<b>Tabela 6:</b> Planejamento fatorial para escolha de parâmetros para a realização das medidas de VOQ para o ácido oxálico.....	<b>74</b>
<b>Tabela 7:</b> Efeitos gerados pelas combinações dos fatores e da interação entre eles para o ácido oxálico.....	<b>75</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CoO(OH)	Óxido Hidróxido de cobalto
EQM	Eletrodo Quimicamente Modificado
AA	Ácido Ascórbico
AO	Ácido Oxálico
VC	Voltametria Cíclica
VOQ	Voltametria de Onda Quadrada
MECQ	Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo
EGM	Eletrodo Gotejante de Mercúrio
$E_{pc}$	Potencial de pico catódico
$E_{pa}$	Potencial de pico anódico
$I_{pc}$	Corrente de pico catódico
$I_{pa}$	Corrente de pico anódico
$\Delta E_p$	Varição de potencial de pico
$\Delta E_s$	Incremento de varredura de potenciais
$t$	Período
MCQ	Microbalança de Cristal de Quartzo
$\Delta f$	Varição de frequência de ressonância
A	Área geométrica piezoelectricamente ativa
$f_0$	Frequência fundamental do Cristal
$\Delta m$	Varição de massa
$\mu_i$	Módulo de Ressonância do Cristal de Quartzo
$\rho_i$	Densidade do Quartzo
K	Fator de Sensibilidade
RRO	Reação de redução do Oxigênio
HER	Reação de evolução de Hidrogênio
GCE	Eletrodo de Carbono Vítreo
REQCM	Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo rotativa
SCE	Eletrodo de Calomelano Saturado
F	Constante de Faraday
$\Delta Q$	Varição de carga
M/z	Massa molar pelo número de elétrons

LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
Sb	Desvio padrão
b	Coefficiente angular
E°	Potencial Padrão
$\Delta a$	Varição da amplitude
f	frequência

## RESUMO

Andréia Stadnik. **Aplicação de eletrodos modificados com cobalto como sensor eletroquímico.**

Neste trabalho, modificou-se o eletrodo de trabalho com o gel de cobalto [CoO(OH)], com objetivo de gerar um sensor eletroquímico para analitos redox, como ácido ascórbico (AA) e ácido oxálico (AO). Na realização dos estudos, fez-se testes com os eletrólitos: NaOH, LiOH e KOH e verificou-se melhores resultados voltamétricos do EQM no eletrólito suporte de NaOH [0,5 Mol/L], que apresentou melhor resposta eletroquímica/voltamétrica. Foram realizadas medidas de voltametria cíclica e de onda quadrada para determinação de sensibilidade do sensor de cobalto para os analitos. Para a técnica de microbalança eletroquímica de cristal de quartzo foi possível analisar as variações de massa do eletrodo modificado com o gel frente aos três eletrólitos em estudo: NaOH, LiOH e KOH, para verificação dos possíveis mecanismos do gel frente ao eletrólito escolhido, NaOH. Os estudos realizados para os analitos, e a mistura dos dois, apresentaram boas respostas eletroanalíticas na voltametria cíclica, nas concentrações de  $10^{-5}$  e  $10^{-6}$  Mol/L. Os voltamogramas apresentaram picos anódicos e catódicos definidos, devido à oxidação/redução do gel de cobalto. Observou-se também maior sensibilidade do cobalto frente ao ácido oxálico com melhores resultados na técnica de VC, já o ácido ascórbico apresentou melhores respostas na VOQ. Dessa forma, o eletrodo modificado com gel de cobalto apresentou seletividade, boa sensibilidade e respostas confiáveis.

**Palavras-chave:** gel de cobalto, eletrodo quimicamente modificado, técnicas eletroquímicas.

## ABSTRACT

Andréia Stadnik. **Application of electrodes modified with cobalt as electrochemical sensor.**

In this work, has changed the working electrode gel with cobalt [CoO(OH)], in order to generate an electrochemical sensor for redox analytes such as ascorbic acid (AA) and oxalic acid (OA). In the studies, tests were made with electrolytes: NaOH, LiOH and KOH and found the best results voltammetric NDE in supporting electrolyte of NaOH [0,5 Mol/L], which showed higher electrochemical response / voltammetric. Measurements were carried out cyclic voltammetry and square wave to determine the sensor sensitivity for the analytes of cobalt. For technical Microbalance Electrochemical Quartz Crystal was able to analyze the variations in mass of the modified electrode with gel electrolyte compared to the three studied: NaOH, KOH and LiOH, to find possible mechanisms of the front of the gel electrolyte chosen, NaOH. Studies for the analytes, and mixing the two, showed good responses in electroanalytical cyclic voltammetry at concentrations of  $10^{-5}$  and  $10^{-6}$  mol/L. The VCs had defined anodic and cathodic peaks due to oxidation/reduction of cobalt gel. We also observed increased sensitivity of cobalt against the oxalic acid with better results the technique of VC, as ascorbic acid showed better responses in the SWV. Thus, the gel electrode modified with cobalt showed selectivity, good sensitivity and reliable answers.

**Keywords:** cobalt gel, chemically modified electrodes, electrochemical techniques.

## 1- INTRODUÇÃO

Em um passado recente, determinar substâncias químicas presentes nas misturas exigia operações trabalhosas e muitas vezes complexas. Nos últimos anos, ocorreu um avanço no desenvolvimento de sensores químicos, possibilitando a melhoria na determinação e estudo de diversos componentes.

Os sensores são normalmente projetados para operar em condições bem definidas para os analitos especificados em certos tipos de amostras. Sob condições de operação cuidadosamente controlada, o sinal do analito pode ser independente de outros componentes da amostra, permitindo assim a determinação do analito, sem qualquer preliminar principal de tratamento da amostra<sup>[2]</sup>.

A utilização destes sensores nas técnicas eletroquímicas, apesar de ser de grande versatilidade e perspectiva, muitas vezes é limitada devido a uma passivação gradual de sua superfície, que é conseqüência principalmente da adsorção dos produtos da própria reação de óxido-redução utilizada na detecção, ou ainda, dos subprodutos destas reações que podem se polimerizar e se depositar sobre a superfície dos eletrodos. Além disso, a sensibilidade de muitos analitos importantes pode ser prejudicada em função da cinética de transferência de elétrons entre estes compostos e os materiais dos eletrodos serem excessivamente lenta, outra limitação é a dificuldade de discriminar entre compostos alvos que possuam características redox similares<sup>[3]</sup>.

Eletrodos convencionais respondem a determinados compostos, promovendo sua identificação, ou mesmo quantificação, porém, estes podem perder facilmente sua utilidade. Para resolver esse problema, a utilização de eletros modificados se faz necessária. Os EQM's possuem algumas vantagens sobre eletrodos convencionais, contribuindo no desenvolvimento de inúmeras aplicações eletroanalíticas, as quais incluem: eletrocatalise, sensores eletroquímicos<sup>[1]</sup>, dentre outras áreas de desenvolvimento.

Os primeiros exemplos de EQM devem-se ao trabalho pioneiro de Lane e Hubbard que, aproveitando o fato dos alcenos e alcinos adsorverem irreversivelmente sobre a platina, imobilizaram olefinas. Desde então, este campo de pesquisa tem experimentado um notável desenvolvimento, com a imobilização de um grande número de sistemas orgânicos e inorgânicos sobre a superfície de eletrodos<sup>[4]</sup>.

O que torna o estudo do EQM atrativo é a ampla possibilidade de aplicações que podem ser encontradas para eles. A aplicação mais óbvia por um EQM está na eletrocatalise. Muitas reações eletroquímicas apresentam velocidade de transferência eletrônica muito lenta em eletrodos descobertos, o que acarreta a necessidade de aplicação de um considerável sobrepotencial para vencer a barreira cinética<sup>[4]</sup>.

Os estudos dos eletrodos modificados por meio das técnicas eletroanalíticas se mostram bastante eficientes. Atualmente, a sensibilidade das técnicas eletroanalíticas é comparada à de qualquer técnica cromatográfica e espectroscópica. Esta comparação é possível graças ao desenvolvimento tecnológico, o qual possibilitou um grande avanço da instrumentação eletroanalítica, contribuindo intensamente na melhoria da sensibilidade<sup>[5]</sup>. Assim, as técnicas eletroanalíticas estão sendo cada vez mais utilizadas em áreas como medicina, bioquímica, biologia molecular, química ambiental e físico-química, com o objetivo de se obter informações fundamentais sobre propriedades intrínsecas das substâncias<sup>[6]</sup>.

Dentre as técnicas eletroanalíticas, a primeira utilizada no trabalho foi a técnica de voltametria cíclica, para gerar informações qualitativas sobre processos eletroquímicos. Frequentemente é a primeira técnica selecionada na investigação de um sistema que contém espécies eletroativas, por fornecer informações sobre o sistema redox de maneira geral. Geralmente os voltamogramas cíclicos deverão revelar a presença de intermediários em reações redox<sup>[7]</sup>. Apesar de ser uma técnica que possibilita estudos envolvendo cinética e mecanismos de processos redox, a VC não oferece resultados satisfatórios considerando-se análises de traços contaminantes. Com isto, outras técnicas voltamétricas começaram a ser utilizadas para tais objetivos, sendo as técnicas de pulso as que apresentam as melhores respostas voltamétricas, já que minimizam os efeitos negativos provenientes da corrente capacitiva, que é uma das responsáveis pela baixa sensibilidade das técnicas lineares<sup>[8]</sup>.

Realizados os primeiros estudos com a VC, o trabalho teve prosseguimento com a técnica da voltametria de onda quadrada, que é uma das técnicas de pulso mais rápida e sensível, com limite de detecção da ordem de  $10^{-12}$  mol/L. Além disso, a análise dos resultados também possibilita a avaliação

cinética e mecanística considerando-se espécies adsorvidas ou não à superfície do eletrodo de trabalho<sup>[9]</sup>.

Assim, o desenvolvimento de eletrodos modificados promove vários fins e aplicações: catálises de reações orgânicas e inorgânicas, transferência de elétrons em moléculas de interesse, na saúde pública (onde sensores *in vivo* podem ser usados na detecção de drogas), sensores com rápida detecção. A alta sensibilidade e especificidade são requisitos importantes em hospitais ou laboratórios satélites, nas indústrias de alimentos e bioprocessos, ou ainda em aplicações ambientais onde, tanto a indústria quanto os órgãos de vigilância ambiental, necessitam de sensores para análise quantitativa ou diferencial de inúmeros rejeitos industriais, tais como misturas gasosas, óleos, compostos orgânicos voláteis, metais pesados, etc<sup>[10]</sup>.

Na investigação da propriedade de sensor do CoO(OH), uma técnica importante no estudo do comportamento do gel e que pode propor possíveis mecanismos de reações foi a Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (MECQ). As primeiras aplicações da MECQ incluíram investigações na área de eletrodeposição de metais sobre superfícies de eletrodos diversos, foi utilizada no estudo da adsorção e óxido-redução de várias moléculas de interesse biológico. Entre as quais, merecem atenção especial os estudos de imobilização de DNA e em sensores para anticorpos, também amplamente utilizada na caracterização dos mecanismos redox de óxidos de metais de transição depositados na forma de filmes finos<sup>[11]</sup>. O gel de cobalto apresenta uma vasta e crescente gama de aplicações, o estudo sobre este material e suas propriedades vêm crescendo gradativamente.

A deposição de metais por técnicas eletroquímicas é empregada com frequência, porque filmes muito finos e uniformes possuem um elevado grau de aderência na área coberta. Além disso, as características do filme podem facilmente ser moduladas por meio dos parâmetros que afetam os processos de eletrodeposição<sup>[12]</sup>.

Devido a composição uniforme das misturas de metais, óxidos-hidróxidos e suas ligas metálicas, estas são usadas de maneira significativa em diversas áreas, tais como: na proteção de corrosão de revestimentos, capacitores eletroquímicos na indústria eletrônica, nanoestruturas magnéticas, conversão de energia fotoquímica e novas tecnologias. Além disso, filmes de óxido de metal são

a classe mais interessante de materiais em eletrocatalise e são amplamente utilizados como ânodos para a eletrooxidação de diferentes compostos de moléculas orgânicas, ozônio e evolução de oxigênio. Altamente dispersos em ligas metálicas, relacionando métodos eficientes para a sua preparação e são de grande desenvolvimento tecnológico, bem como interesse científico<sup>[13]</sup>.

Como perspectiva futura, um dos grandes desafios para a área eletroanalítica é o desenvolvimento de sensores eletroquímicos estáveis e com alto grau de seletividade, possibilitando a construção de dispositivos portáteis de fácil manipulação, que possam ser comercializados, como por exemplo, os sensores de glicose e uréia, entre outros já disponíveis. Assim como, o desenvolvimento de sensores para aplicações *in vivo* mais estáveis possíveis<sup>[10]</sup>.

## 2- OBJETIVOS

Este trabalho visa analisar o comportamento do gel de cobalto, [CoO(OH)], através de testes eletroquímicos, utilizando um eletrodo modificado com o gel como sensor de espécies redox de analitos orgânicos: ácido ascórbico e ácido oxálico.

Aplicar algumas técnicas eletroquímicas (Voltametria Cíclica - VC, Voltametria de Onda Quadrada – VOQ, e Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo - MECQ) para o estudo do eletrodo modificado com o gel de cobalto como sensor.

Por fim, os resultados obtidos pelas técnicas eletroquímicas utilizadas serão analisados, para uma melhor compreensão do comportamento do eletrodo modificado com o gel de cobalto frente às espécies redox.

### 3- FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Sensor Químico

Os sensores químicos são dispositivos pequenos, robustos, portáteis, de fácil manipulação<sup>[14]</sup>, que têm possibilidade de miniaturização, baixo custo<sup>[15]</sup> e medições no campo. Podem-se obter respostas rápidas com dados em tempo real<sup>[16]</sup>, não necessitam da adição contínua de reagentes para a sua operação, podendo assim, fornecer informações confiáveis continuamente<sup>[14]</sup>. Um sensor é um dispositivo físico que fornece informações sobre uma propriedade física do sistema<sup>[2]</sup>. Mesmo que as medidas não tenham precisão e exatidão comparáveis às dos métodos instrumentais<sup>[15]</sup>.

O sensor transforma a informação química, que pode ser a concentração de um componente específico da amostra para análise da composição total, em um sinal útil analiticamente. Essas informações químicas, podem ser provenientes de uma reação química da substância ou de uma propriedade física do sistema investigado<sup>[2]</sup>.

A presença de interferentes, os quais podem inibir ou mascarar a resposta eletroquímica da espécie de interesse, pode ocorrer em geral devido aos seguintes fenômenos: à passivação do eletrodo, competição dos interferentes com a espécie de interesse pelos sítios ligantes existentes à superfície do eletrodo, eletrólise do interferente com valor de potencial próximo ao potencial de eletrólise da espécie de interesse<sup>[10]</sup>.

As características de um sensor ideal são: resposta rápida, reversibilidade, elevada sensibilidade e seletividade, reprodutibilidade, miniaturização e baixo custo. Os sensores podem ser classificados de acordo com o princípio de operação do sistema de transdução sendo que os três principais sensores são<sup>[59]</sup>:

(a) sensores voltamétricos, incluindo dispositivos amperométricos<sup>[2]</sup> onde a informação é obtida da relação corrente-concentração. Quando a diferença de potencial em uma célula eletroquímica é variada de um valor a outro e a corrente resultante é registrada como função do potencial, obtendo-se uma curva conhecida como curva de polarização<sup>[2]</sup>, este subgrupo pode incluir sensores baseados em eletrodos quimicamente inertes, quimicamente ativos e modificados<sup>[2]</sup>. Exploram o uso de um potencial aplicado entre uma referência e um eletrodo de funcionamento, causando a oxidação ou redução de espécies

eletroativas, e depois é medida a corrente resultante<sup>[17]</sup>. Neste grupo estão incluídos sensores com e sem (sensor galvânico) fonte de corrente externa<sup>[2]</sup>.

b) sensores potenciométricos, em que o potencial do eletrodo indicador (eletrodo íon-seletivo, eletrodo redox, eletrodo do óxido de metal) é medido contra um eletrodo de referência<sup>[2]</sup>. Um equilíbrio local é estabelecido na interface do sensor, onde os eletrodos ou membrana medem o potencial gerado por íons, e a informação sobre a composição de uma amostra é obtida pela diferença do potencial entre os eletrodos<sup>[17]</sup>. O princípio de funcionamento dos sensores potenciométricos está baseado na medida do potencial de equilíbrio que se estabelece na interface sensor/meio. O procedimento consiste em medir a diferença de potencial entre dois eletrodos mergulhados numa solução eletrolítica, onde o potencial do eletrodo de referência não é afetado, mantendo-se constante durante seu emprego<sup>[59]</sup>.

(c) sensores condutométricos: estão envolvidos com a medida de condutividade a uma série de frequências<sup>[17]</sup>.

Os sensores também foram classificados de acordo com a aplicação para detectar ou determinar um dado analito. Exemplos disso são: os sensores de pH, sensores para íons de metal ou para submeter a determinação de oxigênio ou de outros gases, sensores para o uso *in vivo*, sensores para monitoramento de processos, etc<sup>[2]</sup>.

### **3.1.1 Eletrodo Quimicamente Modificado (EQM)**

A denominação eletrodo quimicamente modificado (EQM) foi inicialmente utilizado na eletroquímica por Murray e colaboradores, na década de 70<sup>[10]</sup>. EQM é a denominação que se dá ao eletrodo com espécies quimicamente ativas e convenientemente imobilizadas em sua superfície<sup>[17,18]</sup>, com o objetivo de pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução, sendo uma forma de impor e controlar sua reatividade<sup>[18]</sup>, seletividade<sup>[18,1]</sup>, sensibilidade<sup>[18]</sup> reprodutibilidade e aplicabilidade<sup>[10]</sup>. Além de promover a capacidade de catalisar a oxidação de algumas espécies que exibem elevado potencial em eletrodos não modificados<sup>[1]</sup>.

O resultado consiste em bloquear o acesso direto ao eletrodo, inibindo alguns processos do eletrodo e promovendo outros. As modificações das

superfícies eletródicas tornaram-se importantes, pois são específicas para determinado tipo de analito<sup>[17]</sup>.

Como funções básicas dos EQM's destacam-se: interações seletivas e pré-concentração de um analito na camada modificadora, eletrocatalise de reações redox de um analito com transferência lenta de elétrons sobre o eletrodo base, permeseletividade com o uso de membranas para inibir interferentes eletroativos, detecção eletroquímica de analitos iônicos não-redox, incorporação de biomoléculas, particularmente enzimas, no desenvolvimento de biossensores, etc<sup>[10]</sup>.

Substratos químicos específicos de eletrodos que possuem funcionalidades intencionalmente ligadas à sua superfície, e ou espécies ativas redox como oxi-hidróxidos de vários metais de transição, têm demonstrado possuir vantagens distintas sobre eletrodos convencionais puros em numerosas áreas de aplicação, tais como: eletrocatalise, eletropolimerização e fotoeletroquímica<sup>[19]</sup>.

Filmes de óxidos podem ser obtidos por deposição de várias técnicas, tais como: evaporação a vácuo ou sputtering, precipitação química de complexos metálicos insolúveis, quimissorção dos íons metálicos sobre superfícies de grafite ou em matrizes poliméricas, deposição eletroquímica de metais ou seus complexos eletroativos. Filmes muito finos e uniformes podem ser preparados com morfologia final e textura de eletrodeposição facilmente modulada por meio de vários parâmetros que afetam o processo de eletrodeposição (eletrólitos, tempo de eletrólise, potencial ou corrente aplicada, etc)<sup>[19]</sup>.

De forma geral, os métodos mais importantes utilizados para a introdução de um agente modificador sobre o eletrodo base consistem em: adsorção irreversível direta, ligação covalente a sítios específicos da superfície do eletrodo, recobrimento com filmes poliméricos, como resumido na Tabela 1<sup>[10]</sup>.

Outro método que encontra bastante uso atualmente para a modificação de eletrodo é o da pasta de carbono. A adsorção representa a maneira mais simples de se modificar a superfície de um eletrodo, porém possui a desvantagem de que o equilíbrio de dessorção possa ocorrer e a sua durabilidade seja comprometida. Para se contornar este problema, pode-se promover uma ligação covalente entre a superfície e uma molécula resultando em um EQM mais estável<sup>[4]</sup>.

**Tabela 1:** Alguns métodos importantes para a introdução de um agente modificador no eletrodo base<sup>[10]</sup>.

<b>Modificações</b>	<b>Características</b>
Adsorção	Incorporação simples e rápida de compostos em uma ampla gama de eletrodos base.
Ligação Covalente	Incorporação de um vasto número de substâncias, de maneira estável, através da manipulação da reatividade dos grupos funcionais existentes na superfície do eletrodo.
Filmes Poliméricos	Imobilização de policamadas da espécie ativa na superfície do eletrodo. Ampliação da resposta eletroquímica.
Materiais compósitos	Possibilidade de modificação interna do material eletródico. Exemplos: pasta de carbono, resina epóxi, poliestireno, etc.

### 3.2 Métodos Eletroanalíticos

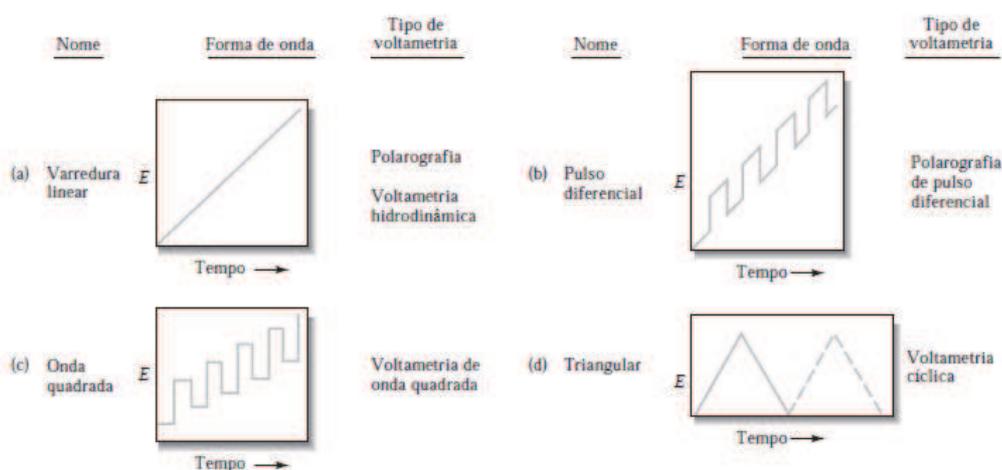
Em princípio, esses métodos oferecem uma forma relativamente seletiva de separar e determinar inúmeras espécies iônicas. A viabilidade dos mesmos e as condições teóricas para o alcance de uma dada separação podem ser obtidas a partir dos potenciais padrão de eletrodo das espécies de interesse<sup>[7]</sup>.

Os métodos eletroanalíticos que dependem da medida da corrente, em função do potencial aplicado, são chamados *métodos voltamétricos*. Esses métodos empregam condições que favorecem a polarização do eletrodo de trabalho<sup>[7]</sup>.

O campo da voltametria desenvolveu-se a partir da *polarografia*, um tipo de voltametria que foi descoberta pelo químico checoslovaco Jaroslav Heyrovsky no início dos anos 1920. A polarografia, que ainda é um ramo importante da voltametria, difere de outros tipos de voltametria porque, nesse caso, um eletrodo gotejante de mercúrio (EGM) é empregado como eletrodo de trabalho<sup>[7]</sup>.

A voltametria baseia-se na medida da corrente em uma célula eletroquímica sob condições de completa polarização da concentração, na qual a velocidade de oxidação ou redução do analito é limitada pela velocidade de transferência de massa do analito para a superfície do eletrodo<sup>[7]</sup>.

Na voltametria, a voltagem no eletrodo de trabalho varia sistematicamente enquanto a resposta de corrente é medida. Várias funções voltagem-tempo, chamadas sinais de excitação, podem ser aplicadas ao eletrodo. A mais simples delas é a varredura linear, na qual o potencial no eletrodo de trabalho muda linearmente com o tempo. Outras formas de onda que podem ser aplicadas são as ondas pulsadas e triangulares. As formas de onda de excitação de quatro dos sinais mais comuns empregados na voltametria são mostradas na Figura 1<sup>[7]</sup>.



**Figura 1:** Sinais de excitação de tensão *versus* tempos empregados na voltametria<sup>[7]</sup>.

As informações obtidas com o uso de técnicas eletroanalíticas são dependentes da superfície eletródica, que deve apresentar elevada razão sinal-ruído e boa reprodutibilidade. O eletrodo de trabalho a ser utilizado depende de dois fatores: do comportamento redox do analito e das correntes residuais obtidas no intervalo de potencial avaliado. Também se deve considerar a janela de potencial de trabalho, condutividade elétrica, reprodutibilidade da superfície, as propriedades mecânicas, o custo de fabricação, a disponibilidade e toxicidade<sup>[5]</sup>. A voltametria é amplamente empregada por químicos analíticos, inorgânicos, físico-químicos e bioquímicos para estudos fundamentais de (1) processos de oxidação e redução em vários meios, (2) processos de adsorção às superfícies e (3) mecanismos de transferência de elétrons em superfícies modificadas de eletrodos. Os métodos voltamétricos modernos continuam a ser ferramentas poderosas empregadas por vários tipos diferentes de químicos interessados no estudo e no emprego de processos de oxidação, redução e adsorção<sup>[7]</sup>.

Os métodos eletroanalíticos podem ser amplamente beneficiados pelo EQM, uma vez que torna possível controlar a cinética e a seletividade das reações eletroquímicas, evita efeitos de adsorção ou de recobrimento de substâncias sobre o eletrodo, além de outras propriedades de interesse analítico<sup>[4]</sup>.

### 3.2.1 Voltametria Cíclica (VC)

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica eletroanalítica importante e amplamente empregada, qual tem encontrado aplicação considerável como uma ferramenta de diagnóstico que fornece informações sobre mecanismos de reações redox realizadas sob várias condições<sup>[7]</sup>.

Embora não seja utilizada com frequência na análise quantitativa, ela encontra ampla aplicabilidade no estudo de reações redox, na detecção de intermediários de reação, na observação e no acompanhamento de reações envolvendo produtos formados nos eletrodos<sup>[7]</sup>.

A técnica consiste em aplicar sobre o eletrodo de trabalho um potencial contínuo, que varia com o tempo; ocasionando reações de oxidação e redução nas espécies eletroativas presentes na solução<sup>[17]</sup>. Em primeiro lugar a varredura de potencial é feita em uma direção e, em seguida na outra, enquanto a corrente é medida. Um experimento envolvendo VC pode empregar um ciclo inteiro, um ciclo parcial ou ainda vários ciclos<sup>[7]</sup>.

As informações qualitativas e quantitativas sobre as espécies químicas, que são obtidas a partir desta técnica são representadas em uma curva de corrente-potencial chamado de voltamograma<sup>[17]</sup>, Figura 2.

A técnica consiste em realizar a varredura do potencial direto e inverso em vários ciclos sucessivos, observando-se os picos catódicos e anódicos da espécie eletroativa. Se houver adsorção da espécie eletroativa no eletrodo, os picos catódicos e anódicos irão crescer a cada varredura, até que haja saturação na superfície do eletrodo. Este crescimento irá ocorrer no mesmo potencial se o sistema for reversível, isto é, se a quantidade de cargas envolvidas nas varreduras catódicas e anódicas forem idênticas<sup>[17]</sup>.

Os parâmetros importantes em um voltamograma cíclico são o potencial de pico catódico,  $E_{pc}$ , o potencial de pico anódico,  $E_{pa}$ , a corrente de pico catódica,  $i_{pc}$ , e a corrente de pico anódica,  $i_{pa}$ . Para uma reação eletródica reversível, os

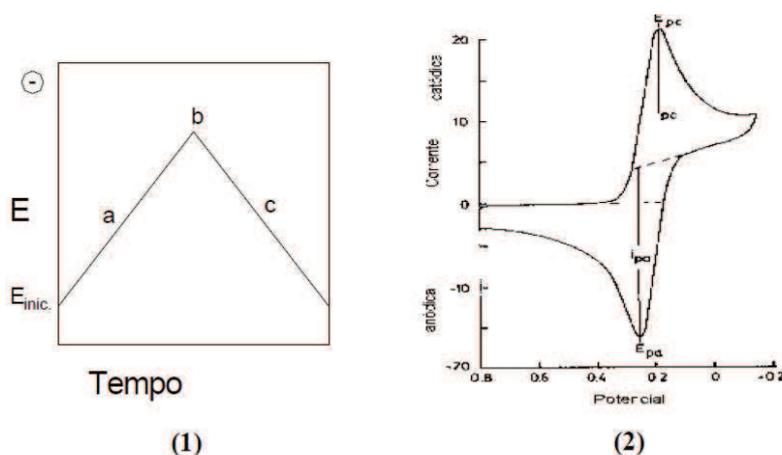
picos de corrente catódica e anódica são aproximadamente iguais em valores absolutos, mas com sinais opostos<sup>[7]</sup>.

Para uma reação eletródica reversível, a 25°C, a diferença entre os potenciais de pico,  $\Delta E_p$ , deve ser:

$$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| = 0,059/n \quad (\text{eq. 1})$$

onde  $n$  é o número de elétrons envolvidos na semi-reação. A irreversibilidade causada por cinéticas lentas de transferência de elétrons resulta em valores de  $\Delta E_p$  que excedem os valores previstos. Embora uma reação de transferência de elétrons possa parecer reversível sob baixas velocidades de varredura, o aumento dessa velocidade pode levar ao acréscimo dos valores de  $\Delta E_p$ , o que representa um sinal seguro de irreversibilidade<sup>[7]</sup>.

A voltametria cíclica oferece uma forma de determinação de coeficientes de difusão se a concentração, a área do eletrodo e a velocidade de varredura forem conhecidas<sup>[7]</sup>.



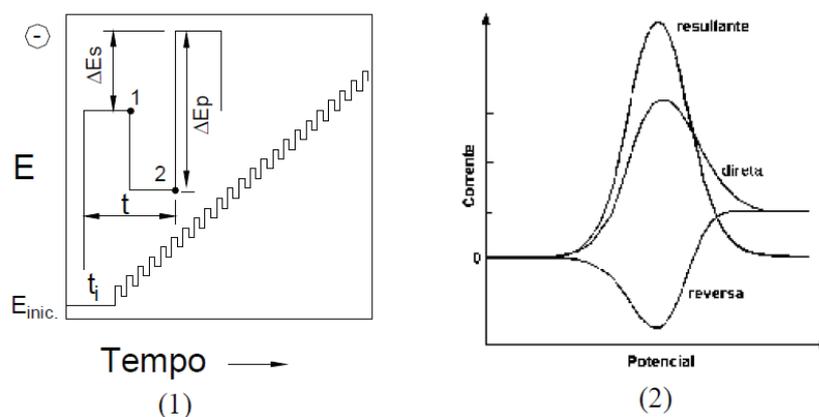
**Figura 2:** Forma de aplicação do potencial (1) com, a) varredura direta, b) potencial de inflexão e c) varredura inversa, e resposta de corrente-voltagem na voltametria cíclica (2)<sup>[8]</sup>.

### 3.2.2 Voltametria de Onda Quadrada (VOQ)

A voltametria de onda quadrada (VOQ), é uma técnica voltamétrica de pulso onde a forma do pico de corrente resultante é proveniente da sobreposição de pulsos de potencial de altura  $a$  (amplitude de pulsos), a uma escada de potenciais de largura  $\Delta E_s$  (incremento de varredura de potenciais) e duração  $2t$  (período)<sup>[8]</sup>.

Uma diferença de potencial de onda quadrada com uma pequena amplitude de pulso (1-50 mV) e uma frequência de até 200 Hz, é sobreposta a uma diferença de potencial que aumenta com o tempo. Como se faz a amostragem de corrente em ambos os pulsos, positivo e negativo, os picos correspondendo à oxidação ou à redução das espécies eletroativas na superfície do eletrodo podem ser obtidos na mesma experiência<sup>[20]</sup>. As medidas de corrente são feitas no final dos pulsos diretos e reversos e o sinal obtido, após derivação, é dado como uma intensidade da corrente resultante, apresentando excelente sensibilidade e alta rejeição a correntes capacitivas<sup>[8]</sup>.

O pico voltamétrico resultante apresenta posição, largura e altura características do tipo de sistema redox avaliado. A Figura 3 apresenta a forma de aplicação do potencial da VOQ<sup>[21]</sup>, e a forma de aplicação do potencial na VOQ e um voltamograma teórico resultante para um sistema totalmente reversível<sup>[8]</sup>.



**Figura 3:** (1) Forma de aplicação do potencial na VOQ e (2) Voltamograma de onda quadrada teórico, para um sistema totalmente reversível<sup>[8]</sup>.

A velocidade efetiva na voltametria de onda quadrada é o resultado do produto da frequência pelo incremento de varredura. Deste modo, um incremento de varredura maior pode aumentar o sinal obtido e, assim, melhorar a sensibilidade do método. No entanto, com incrementos maiores pode ocorrer um

alargamento nos picos obtidos e, assim, a resolução do voltamograma pode ser comprometida. Conseqüentemente, este é um parâmetro que também deve ser analisado<sup>[9]</sup>.

A VOQ apresenta várias vantagens em relação a outras técnicas. Do ponto de vista prático, está à facilidade da apresentação do pico simétrico com maior intensidade de corrente e a facilidade em medir as correntes faradaicas num intervalo de tempo em que as correntes capacitivas são negligenciáveis. Outra vantagem muito importante está relacionada com a velocidade de varredura, que é dada em função do incremento de varredura de potencial e a freqüência de aplicação dos pulsos de potencial, possibilitando trabalhar com velocidades de até 1 V/s. Como a corrente de pico é dada em função da velocidade, a sensibilidade da técnica se torna muito alta, podendo chegar a  $10^{-12}$  Mol/L, dependendo do sistema. Adicionalmente, observando-se o sinal das varreduras diretas e reversas, é possível conseguir informações mecanísticas mais precisas que aquelas obtidas com a voltametria cíclica. Além disso, a VOQ não possui a mesma limitação da VC, onde os sistemas irreversíveis são poucos atrativos visto que sua sensibilidade e resolução diminuem, pois são dependentes da corrente de pico<sup>[8]</sup>.

Dentre as técnicas de pulso, a VOQ é uma das mais modernas, podendo ser usada para investigações analíticas ou cinéticas<sup>[8]</sup>. Em função das vantagens apresentadas pela VOQ, ela está sendo cada vez mais empregada na determinação de compostos orgânicos<sup>[9]</sup>. Dentre outras importantes vantagens apresentadas pela VOQ podem-se destacar<sup>[21]</sup>:

- 1) ausência da interferência proveniente da corrente capacitiva, já que as medidas de corrente são realizadas ao final do degrau de potencial onde a corrente capacitiva já se tornou negligenciável, melhorando a resolução dos dados experimentais, a sensibilidade analítica e, ainda, possibilitando a realização das análises em altas velocidades de varredura<sup>[21]</sup>;
- 2) a análise de componentes de corrente direta e reversa possibilita a obtenção de dados mecanísticos semelhantes àqueles obtidos por voltametria cíclica, porém com maior sensibilidade, devido à minimização das correntes capacitivas<sup>[21]</sup>.

Instrumentos comerciais de diferentes fabricantes estão disponíveis, atualmente, para análises envolvendo a voltametria de onda quadrada e, como

conseqüência, parece que essa técnica deverá ganhar uma utilização considerável na análise de espécies inorgânicas e orgânicas, assim como, também tem sido empregada como detector em cromatografia líquida<sup>[7]</sup>.

### **3.3 Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (MECQ)**

Incluída no grupo das técnicas *in situ*, a MECQ tem demonstrado ser uma ferramenta poderosa no estudo de reações eletroquímicas que produzem modificações na interface eletrodo/eletrólito em uma magnitude suficiente para ser detectada pela técnica e se destaca como sendo de baixo custo relativo quando comparada a outras utilizadas em eletroquímica<sup>[11]</sup>.

Nos primeiros trabalhos, a microbalança a cristal de quartzo (MCQ) foi utilizada *ex situ* para medir massas de metais eletrodepositados sobre eletrodos. Posteriormente, os métodos experimentais requeridos para a utilização da MCQ como sensor de massa *in situ* para estudo de filmes finos sobre eletrodos foram desenvolvidos independentemente por vários grupos. Uma vez que a MCQ começou a ser utilizada *in situ* em sistemas eletroquímicos, passou a ser denominada MECQ em lugar de MCQ. Nos últimos anos, a MECQ começou a ser utilizada de maneira mais sofisticada, empregando além das medidas de variação de freqüência, medidas de impedância eletroacústica do cristal de quartzo<sup>[11]</sup>.

Quando a MCQ é usada *in situ* em experimentos eletroquímicos, o eletrodo de uma das faces do cristal (que estará conectado ao terra), é utilizado como eletrodo de trabalho, e quando acoplado a uma célula eletroquímica convencional contendo uma solução eletrolítica, é possível fazer o monitoramento simultâneo dos parâmetros eletroquímicos do sistema assim como da massa efetiva depositada ou dissolvida sobre sua superfície. Então, o termo microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ) é usado<sup>[22]</sup>.

No momento em que as reações de redução e/ou oxidação são produzidas, ocorrem variações de massa no eletrodo, o que provoca mudanças na frequência de ressonância do cristal. Considerando a formação de filmes rigidamente aderidos a superfície do eletrodo e de espessuras menores que 2% do valor da espessura do cristal, a relação entre as alterações na frequência ressonante e variações de massa no cristal, são dadas pela equação de Sauerbrey, o qual foi o pioneiro a apresentar este dispositivo como uma ferramenta para investigar variações de massa na superfície do cristal<sup>[22]</sup>.

O uso da técnica de Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo é utilizada juntamente com as medidas de voltametria cíclica, como uma alternativa para obtenção de informações de processos envolvidos no sistema, como variações de massa e número de elétrons envolvidos nas reações redox. Desta forma, com a ajuda destas informações pode-se tentar propor os mecanismos existentes neste processo.

Na microbalança eletroquímica de cristal de quartzo, no momento em que as reações de redução e/ou oxidação ocorrem, produzem variações de massa no eletrodo, o que provoca mudanças na frequência de ressonância do cristal. O princípio de funcionamento da técnica se dá pela deposição de filmes rigidamente aderidos a superfície do eletrodo, este deve apresentar espessura menor que 2% do valor da espessura do cristal, onde a relação entre as alterações na frequência ressonante e as variações de massa no cristal são dadas pela equação de Sauerbrey<sup>[22]</sup>.

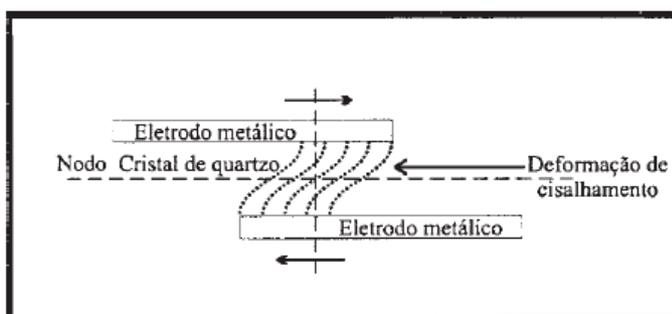
### **3.3.1 Princípios Básicos da MECQ**

O princípio de operação da MECQ está relacionado com o efeito piezoelétrico. Este efeito se deve à propriedade de certos materiais gerarem um campo elétrico quando são submetidos a deformações ou pressões externas. Quando a polaridade da perturbação mecânica varia, varia também a polaridade do campo elétrico gerado. Este fenômeno é denominado efeito piezoelétrico direto e os cristais que exibem este efeito são chamados cristais piezoelétricos. Também é possível aplicar um campo elétrico sobre o material piezoelétrico provocando uma deformação, e estas variações mecânicas no cristal podem seguir as variações de direção da mesma maneira que a perturbação elétrica. Neste caso, observa-se a ocorrência do efeito piezoelétrico reverso. Quando a perturbação elétrica tem as características adequadas (amplitude e frequência), as quais são determinadas pela geometria e propriedades do cristal, este oscilará mecanicamente em um modo ressonante. Estas condições significam que um cristal piezoelétrico pode oscilar em seu modo de cisalhamento (propagação da onda perpendicularmente ao campo elétrico) devido ao efeito piezoelétrico reverso<sup>[11]</sup>.

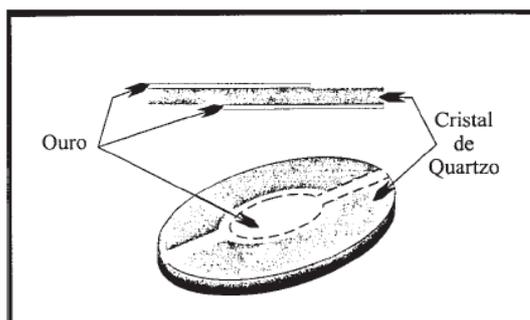
A microbalança de cristal de quartzo (MCQ) é capaz de detectar atualmente variações de massa sobre a superfície da ordem de nanogramas<sup>[22]</sup>. A

Figura 4 mostra um desenho esquemático representando o deslocamento cisalhante dos planos do cristal quando se aplica um campo elétrico perpendicular à superfície do mesmo<sup>[11]</sup>.

No caso da MECQ, o campo elétrico é aplicado sobre eletrodos de depósitos metálicos feitos sobre ambas as faces do disco. Na Figura 5 está ilustrada uma visão superior e lateral de um cristal de quartzo com depósitos de um metal (ouro, por exemplo) para aplicação do campo elétrico<sup>[11]</sup>.



**Figura 4:** Desenho esquemático de um cristal, mostrando o nodo da onda acústica passando pelo centro do disco e a deformação causada pelo cisalhamento<sup>[11]</sup>.



**Figura 5:** Desenho esquemático da vista superior e lateral de um cristal de quartzo com depósitos metálicos em ambos os lados<sup>[11]</sup>.

Os distintos tipos de cristais são obtidos dependendo do ângulo de corte em relação ao eixo do monocristal. No caso de aplicações utilizando a MECQ os mais comuns são AT, BT e SC, definidos de acordo com o ângulo de corte em relação ao eixo z, como por exemplo, 35° e 45° para os cortes AT e BT, respectivamente. Os mais utilizados são os de corte AT devido ao coeficiente de dependência com a temperatura ser praticamente zero. No entanto, é importante ressaltar neste ponto que a dependência com a temperatura, no caso de uma MECQ em líquido, está relacionada fundamentalmente com as variações da

viscosidade do mesmo. O corte SC apresenta uma particularidade importante porque elimina a influência de pressões externas sobre as variações de frequências, mas não tem sido muito utilizado no caso da MECQ<sup>[11]</sup>.

Os cristais podem ser obtidos comercialmente com diferentes tratamentos superficiais. Os mais comuns são os polidos mecanicamente e sendo opticamente rugosos. As superfícies com estas características incrementam a aderência do metal sobre o cristal, mas podem causar problemas na determinação das variações de frequência quando o cristal é transferido do ar a um líquido<sup>[11]</sup>.

As frequências fundamentais mais utilizadas estão entre 5 e 10 MHz porque os cristais têm espessuras razoáveis que facilitam o manuseio e o arranjo experimental. Como a sensibilidade de detecção depende da frequência de ressonância, a sensibilidade é maior para frequências maiores, o compromisso entre a facilidade de manuseio e a sensibilidade indica que, para a maioria dos casos, excelentes resultados são obtidos com cristais cuja frequência característica está entre 5 e 10 MHz<sup>[11]</sup>.

A MECQ consiste da utilização da MCQ com uma das faces do cristal em contato com uma solução eletrolítica, sendo também o eletrodo de trabalho. Neste eletrodo, uma reação redox é produzida pela aplicação de um sinal de potencial ou corrente<sup>[11]</sup>. Neste caso, para induzir a oscilação mecânica, um campo elétrico é aplicado entre os dois depósitos metálicos sobre cristal. Em geral, um dos maiores problemas experimentais está relacionado à aderência destes depósitos metálicos sobre o cristal de quartzo, pois uma má aderência produz uma grande instabilidade na frequência de ressonância medida<sup>[11]</sup>.

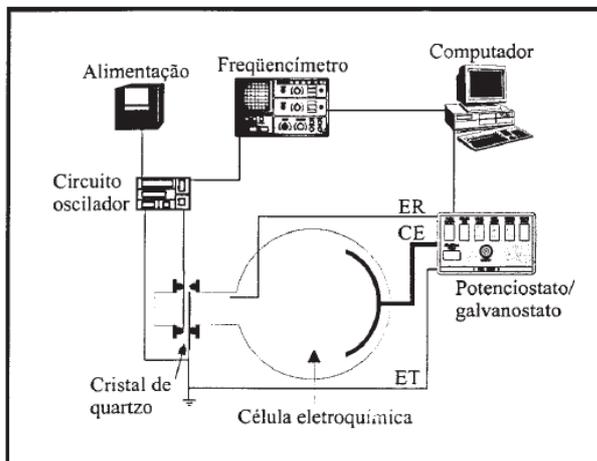
A aplicação de um campo elétrico alternado produz a oscilação no centro do cristal (Figura 5), esta oscilação está confinada à região do cristal definida pela superfície do filme metálico depositado. Esta configuração permite situar o cristal em uma célula eletroquímica, por exemplo, montado entre anéis com alta resistência química e elasticidade (silicone ou viton)<sup>[11]</sup>. O diâmetro dos anéis utilizados deve ser maior que a superfície ativa (definida pelo diâmetro do filme metálico depositado) para evitar a produção de tensão mecânica na zona de oscilação do cristal<sup>[11]</sup>.

O circuito oscilador determina as características da MECQ e deve produzir oscilações do cristal em meios altamente viscosos. Existem vários tipos diferentes de circuitos utilizados, alguns dos quais utilizam um quartzo de referência externa

à célula eletroquímica e medem a diferença entre a variação de freqüência de ressonância do quartzo de trabalho em relação ao de referência. Dependendo do circuito, deve-se utilizar um conversor de freqüência-voltagem ou, diretamente, um freqüencímetro<sup>[11]</sup>.

Os circuitos mais utilizados são, em geral, baseados no oscilador de Pierce-Miller 4, onde modificações são realizadas para aumentar a potência (para meios mais viscosos). Nestes circuitos, um dos eletrodos está conectado a terra, facilitando sua conexão com os aparatos para realizar a parte eletroquímica (por exemplo, um potenciostato)<sup>[11]</sup>. A reação redox produzida pela aplicação da perturbação eletroquímica produzirá variações de massa que serão observadas como variações de freqüência da oscilação do cristal. Estas variações são medidas, nesse caso, utilizando um freqüencímetro comercial, com o qual, para um tempo de integração de 0,01 s, é possível medir variações de 0,01 Hz que superam a sensibilidade real da MECQ<sup>[11]</sup>.

Todo o sistema é conectado a um computador pessoal, permitindo a obtenção dos dados e o controle do experimento, Figura 6<sup>[11]</sup>.



**Figura 6:** Esquema do arranjo experimental da MECQ utilizada no laboratório dos autores<sup>[11]</sup>.

Como outras técnicas, a MECQ requer alguns cuidados quando da sua utilização, os principais aparecem listados a seguir<sup>[11]</sup>.

(a) Excelente aderência do metal sobre o cristal para a obtenção de medidas reproduzíveis. Cuidadosa limpeza do quartzo com substâncias para desengordurar a superfície e depósitos do metal de alta pureza e alta condutividade elétrica<sup>[11]</sup>;

(b) Boas conexões elétricas do cristal com o circuito oscilador (utilizar resina epóxi condutora de boa qualidade) e com o potenciostato. Distância fixa e pequena entre o quartzo e o circuito. Cabo curto (máximo de 40 cm) entre o circuito e o freqüencímetro<sup>[11]</sup>;

(c) Utilizar os anéis de material adequado às propriedades químicas do eletrólito e de um diâmetro bem superior ao da superfície ativa<sup>[11]</sup>;

(d) Somente um dos eletrodos (faces do cristal) deve estar em contato com a solução. No caso dos dois estarem em contato com a solução há uma perda da oscilação e somente alguns circuitos são capazes de manter a oscilação nessas condições<sup>[11]</sup>;

(e) Presença de bolhas causa variações aleatórias de freqüência que podem induzir a interpretações errôneas<sup>[11]</sup>;

(f) Para experimentos onde é necessário observar variações de freqüência de ressonância muito pequenas (< 5 Hz) é absolutamente necessário controlar a temperatura da célula eletroquímica para evitar variações nas propriedades físicoquímicas do eletrólito que induziriam a variações na freqüência de ressonância<sup>[11]</sup>.

### 3.3.2 Relação entre variação de freqüência de ressonância e massa

As variações na freqüência que correspondem a uma adição ou subtração de massa podem ser descritas utilizando a equação de Sauerbrey<sup>[11]</sup>.

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2 \Delta m}{A\sqrt{\mu_i \rho_i}} = -K \cdot \Delta m \quad (\text{eq. 2})$$

Onde:  $\Delta f$  é a variação de freqüência de ressonância em Hz,

$A$  é a área geométrica piezoeletricamente ativa em cm<sup>2</sup> definida pela projeção dos filmes metálicos depositadas sobre o cristal,

$f_0$  é a frequência fundamental do cristal,  
 $\Delta m$  é a variação de massa,  
 $\mu_i$  módulo de ressonância do cristal de quartzo de corte AT ( $2,97 \times 10^{11} \text{g.cm}^{-1}.\text{s}^{-2}$ ),  
 $\rho_i$  densidade do quartzo ( $2,648 \text{g.cm}^{-3}$ ),  
 $K$  fator de sensibilidade<sup>[22]</sup>.

Como pode ser observado através da equação de Sauerbrey é possível correlacionar diretamente variações de frequência do cristal com variações de massa que ocorrem na superfície do eletrodo metálico. A sensibilidade de uma microbalança dependerá diretamente de alguns parâmetros físicos do sensor de cristal de quartzo que, quando agrupados, formam a constante ( $k$ ). Esta constante deve ser considerada como o fator de sensibilidade intrínseco da MECQ<sup>[22]</sup>.

O cristal de quartzo mais utilizado em MECQ é o de corte AT (cortado a  $35^\circ 15'$  em relação ao eixo  $z$ ), por não exibir variações de frequências dependentes da temperatura entre  $20^\circ\text{C}$  e  $40^\circ\text{C}$ , sendo este fator, extremamente relevante para medidas em meio líquido. Variações da temperatura podem causar alterações na viscosidade do meio, podendo assim, dependendo do cristal usado, provocar alterações na frequência de ressonância não relacionadas a variações de massa na interface eletrodo/solução ou filme/solução<sup>[22]</sup>.

A sensibilidade integral teórica da MECQ está, a princípio, definida pela relação dos parâmetros físicos do cristal de quartzo utilizado. Para o caso de um quartzo de corte AT, com uma frequência de ressonância de 6 MHz, a sensibilidade integral teórica é de  $81,5 \text{Hz}.\mu\text{g}^{-1}.\text{cm}^2$ . Para obter a equação de Sauerbrey, supõe-se que o cristal tem um diâmetro infinito<sup>[11]</sup>.

Outra observação importante é que a sensibilidade integral é um valor médio que só se deve utilizar quando as variações de massa estão homoganeamente distribuídas em toda a superfície ativa. Nos casos onde as variações de massa são dependentes da posição sobre o eletrodo (como corrosão localizada, por exemplo) se deve ter em conta que a amplitude da oscilação mecânica depende da posição. Esta magnitude é máxima no centro e, teoricamente, zero nas bordas da área ativa. Em geral, a sensibilidade diferencial segue uma distribuição radial de forma gaussiana, que é máxima no centro e tem um valor finito nas bordas da área ativa, relacionado ao efeito de condutividade proporcionado pelo eletrólito<sup>[11]</sup>.

Portanto, assume importância capital determinar se o sistema se comporta de maneira rígida ou não. De uma forma geral, em sistemas eletroquímicos de filmes muito finos, torna-se viável a suposição de que as variações de frequência podem ser atribuídas a variações de massa<sup>[11]</sup>.

Com a modernização dos equipamentos e acessórios utilizados na técnica de microbalança, há hoje sensores de cristal de quartzo que podem ser obtidos comercialmente com espessuras, tamanhos e formas variadas, com diferentes recobrimentos metálicos (ouro e platina são os mais usados), rugosos ou polidos, etc., que propiciam medidas mais estáveis, maior sensibilidade, resultados mais confiáveis, favorecendo um melhor entendimento dos fenômenos envolvidos em interfaces eletroquímica<sup>[22]</sup>.

### **3.3.3 Relação Massa-Frequência**

É conhecido que as variações de frequência de ressonância são provocadas por diversos fatores além da massa. Os mais importantes são variações de viscoelasticidade ou de tensão mecânica<sup>[11]</sup>.

Como toda técnica, a MECQ apresenta vantagens e complicações. Talvez uma das principais vantagens seja a de ter um custo reduzido tratando-se de uma técnica *in situ* de alta sensibilidade. Além desta, pode-se enumerar uma relação linear entre a massa e a frequência (no limite de filmes finos) o que a transforma em uma técnica de aplicação simples<sup>[11]</sup>.

Nos estudos com a EQCM, é de fundamental importância determinar o coeficiente de sensibilidade  $K$ , para transpor valores medidos de variação de frequência de oscilação do cristal de quartzo em valores de massa. Utilizando-se a equação de Saurbrey (Equação (2)), pode ser encontrado o valor de  $K_{\text{teórico}}$ , já que  $f_0 = 9 \text{ MHz}$ <sup>[23]</sup>.

Entretanto, sobre condições experimentais podem ocorrer mudanças neste valor, principalmente devido a  $f_0$  possuir um valor diferente quando o eletrodo de cristal de quartzo se encontra imerso em solução. Para tanto, a microbalança deve ser calibrada de maneira precisa<sup>[23]</sup>.

### 3.4 Cobalto

O cobalto é um elemento que pertence à série de metais de transição, com número atômico 27 e aparência similar à prata. O metal cobalto foi isolado em 1735 por W. Bandt, na Suécia e estabelecido como elemento em 1780 por Bergman. Durante a dinastia Ming, os compostos de cobalto foram utilizados na produção de vidros coloridos com o nome de Azul de Mohammedan<sup>[24]</sup>.

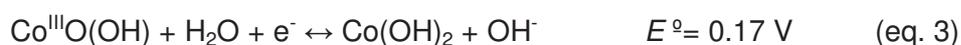
O Co, assim como Fe e Ni, são ferromagnéticos-magnéticos (em ambas as formas alotrópicas)<sup>[24]</sup>. É relativamente estável contra a corrosão e fácil de manusear, o que torna ainda mais útil para as aplicações técnicas. Desde microeletrônica tem sido desenvolvido para um dos ramos mais importantes da indústria, a fabricação de camadas finas de metal, que é um processo muito importante<sup>[25]</sup>.

É estável ao ar, a menos que seja aquecido. Os estados mais comuns de oxidação do cobalto são +2 e +3. Os compostos  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  e  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  são conhecidos, mas o último é um forte agente oxidante em solução aquosa, a menos que seja ácido, se decompõe rapidamente como  $\text{Co}^{\text{III}}$  e oxida a água com evolução de oxigênio. Por conseguinte, em contraste com o  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}$  fornece alguns sais simples, e aqueles que ocorrem são instáveis<sup>[24]</sup>.

O  $\text{Co}(\text{OH})_2$  é um material importante para reação de redução do oxigênio (RRO) em baterias metal-ar e alternativa de energia limpa para amenizar o agravamento efeito de estufa. Como um material eletroquímico importante, o hidróxido de cobalto tem sido amplamente utilizado como um aditivo para melhorar a atividade eletroquímica de pilhas alcalinas secundária e como eletrodo de materiais alternativos em substituição de óxidos de metais nobres para supercapacitores<sup>[26]</sup>. Estudos de óxidos de cobalto como um material de eletrodo para aplicações supercapacitor começou cerca de uma década atrás<sup>[27]</sup>. Além disso, os filmes de hidróxido de cobalto podem ser utilizados como matérias eletrocatalítica para a oxidação de metanol, ácidos, hidroquinona e aminoácidos<sup>[26]</sup>.

Óxidos de cobalto e suas misturas têm sido amplamente utilizados como materiais de eletrodos para várias aplicações, tais como: dispositivos eletrocrômicos, baterias de íon-lítio, supercapacitores, bem como a proteção filmes de cátodos em células de combustível. Para estas aplicações, hidróxidos de Co, são geralmente, os materiais preferidos em sistemas aquosos por causa

da excelente atividade eletroquímica e/ou reversibilidade. Vários métodos, tais como: spray pirólise, sputtering, decomposição térmica, sol-gel, e deposição eletroquímica foram desenvolvidos para a síntese de óxidos de Co. A presença de grandes transições redox reversíveis em uma ampla região potencial indica suas potenciais aplicações em supercapacitores eletroquímicos<sup>[28]</sup>. A oxidação de  $\text{Co(OH)}_2$ , ou a adição de solução aquosa álcali a um complexo de cobalto(III), produz um material marrom escuro que na secagem a  $150^\circ\text{C}$ , dá origem ao óxido-hidróxido de Cobalto (III),  $\text{CoO(OH)}$ . A facilidade do cobalto se reduzir, facilitando assim a oxidação ao estado +3, de acordo com a equação 3<sup>[24]</sup>.



O cobalto possui três óxidos bem definidos:  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , é um semicondutor do tipo p, de baixa mobilidade de transporte de carga. A condutividade elétrica deste óxido é similar a do óxido de níquel, apresentado uma banda metálica 3d. Esta condutividade ocorre devido a defeitos atômicos (aceitadores). A condutividade do  $\text{CoO}$  depende da temperatura porque a mobilidade dos buracos aumenta exponencialmente com a temperatura. Os óxidos de cobalto, como o níquel, possuem múltiplos estados de oxidação. O estado de oxidação +3 é muito conhecido nestes dois metais na fase de óxido-hidróxido<sup>[29]</sup>.

Óxido de cobalto baseado em materiais, quando usado como catalisadores heterogêneos, para a eletrooxidação de carboidratos e outras moléculas eletroativas, mostram boa estabilidade química e alta atividade catalítica, apenas em condições moderadamente alcalina<sup>[13]</sup>.

Óxido e hidróxido de cobalto são importantes materiais magnéticos, materiais catalíticos, trocadores iônicos. Além disso, os óxidos de cobalto de valência mista, têm uma estrutura eletrônica única e maior exposição para as atividades de difusão de oxigênio ou de transporte de oxigênio. Esses benefícios provavelmente levam a maior eficiência de carga do hidróxido de níquel revestidos com  $\text{CoO(OH)}$ <sup>[30]</sup>.

Embora filmes de oxi-hidróxido de cobalto pareçam ter alta condutividade elétrica e boas propriedades eletrocatalítica para a evolução de gás oxigênio e eletrooxidação de carboidratos em meio alcalino, pouca atenção tem sido dedicada à preparação e caracterização espectroscópica de partículas de

hidróxido de cobalto depositado anodicamente em solução aquosa contendo íons  $\text{Co}^{\text{II}}$ , onde os efeitos de passivação observados durante oxidação do cobalto em soluções alcalinas, foram geralmente atribuída à formação de uma fina camada de óxido de  $\text{Co}^{\text{II}}$  próxima à superfície do eletrodo<sup>[12]</sup>.

Filmes baseados em óxido de cobalto, em particular, têm atraído um grande interesse devido às suas potenciais aplicações em diversas áreas científicas e tecnológicas. Essa perspectiva de ampla utilização tem aumentado a importância do processo de síntese baseado em técnicas eletroquímicas<sup>[13]</sup>.

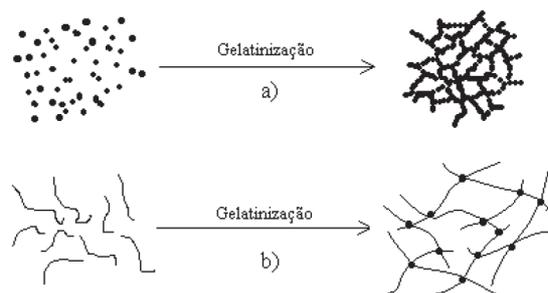
Materiais a base de cobalto, quando usado como catalisadores heterogêneos, mostram uma boa estabilidade química e eletroatividade apenas em condições moderadamente alcalina. Por isso, estudos sobre filmes finos de cobalto diretamente no meio alcalino são incentivados<sup>[31]</sup>.

De maneira geral, materiais a base de cobalto, têm sido amplamente usado para o sistema de armazenamento de energia, dispositivos magnetorresistivos e catálise heterogênea. Muitos eletrodos modificados com óxidos de cobalto ou oxihidróxido foram preparados e usado para detectar moléculas diferentes, tais como glicose, cisteína, propilamina, hidroquinona, metanol e  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>[31]</sup>.

### 3.4.1 Filme fino do Gel de Cobalto

O gel de cobalto utilizado neste trabalho foi preparado através do processo sol-gel. O qual, trata de qualquer rota de síntese de materiais onde num determinado momento ocorre uma transição do sistema *sol* para um sistema *gel*<sup>[17]</sup>.

O termo sol é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estável em um fluido, enquanto que o gel pode ser visto como sendo o sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. Desse modo, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias (Figura 7a), que só ocorre pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Por outro lado, os géis poliméricos são, geralmente, preparados a partir de soluções onde promove-se reações de polimerização. Neste caso a gelatinização ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares (Figura 7b)<sup>[32]</sup>.



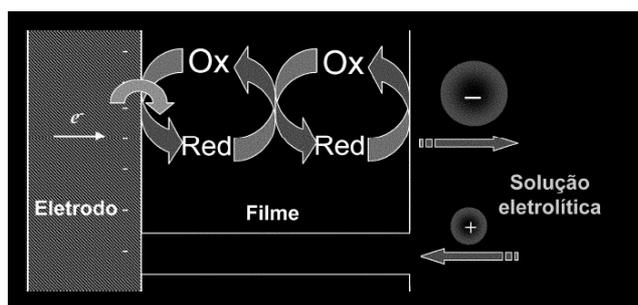
**Figura 7:** Esquema ilustrativo do processo de gelatinização para sistemas coloidais (a) e poliméricos (b)<sup>[32]</sup>.

O processo sol-gel é bastante interessante, pois permite preparar materiais com estruturas distintas a partir do controle da cinética de transformação<sup>[32]</sup>.

Para a modificação do eletrodo de trabalho com o gel de cobalto, o gel depositado sobre o eletrodo foi uma pequena alíquota para formar um filme fino sobre a superfície. O processo eletroquímico de um eletrodo modificado com um filme fino de um eletrodo modificado com o gel de cobalto está esquematizado na Figura 8. No diagrama, o eletrodo está polarizado negativamente, Ox e Red correspondem aos sítios eletroativos imobilizados. Ânions e cátions são trocados com a solução eletrolítica de modo a garantir a neutralidade de cargas durante o processo eletroquímico<sup>[33]</sup>.

O processo de transferência de carga entre eletrodo e o filme é função de potencial aplicado na interface. De modo a haver balanceamento de carga dentro do material eletroativo, íons da solução eletrolítica são trocados por meio dos poros do filme (Figura 8)<sup>[33]</sup>.

Em uma de suas aplicações o gel de cobalto,  $\text{CoO}(\text{OH})$ , que é um material ativo é usado em conjunto com o hidróxido de níquel em células Ni-H. Óxido de cobalto é revestido em eletrodos positivos nas baterias alcalinas de níquel para alcançar a alta eficiência eletroquímica. A alta condutividade de  $\text{CoO}(\text{OH})$  torna muito adequado para uso em resistência para sensores de gases, dessa forma o  $\text{CoO}(\text{OH})$  é um material promissor para a utilização em sensores de  $\text{CO}$ <sup>[34]</sup>.



**Figura 8:** Esquema dos processos ocorridos num eletrodo modificado com filme de um material redox<sup>[33]</sup>.

### 3.4.2 Colóides

Um *colóide* ou *fase dispersa*, é uma dispersão de pequenas partículas de um material em outro material. Caracteriza uma dimensão menor do que cerca de 500 nm. Em geral, as partículas coloidais são agregadas de numerosos átomos, ou moléculas, mas muito pequenas para serem vistas ao microscópios óticos comuns<sup>[35]</sup>.

O nome dado a um colóide depende das duas fases presentes. Um sol é uma dispersão de um sólido num líquido ou de um sólido num sólido<sup>[35]</sup>.

Outra classificação dos colóides divide-se em duas classes: a dos colóides líofilos, que atraem o solvente, e a dos líofobos, que repelem o solvente. Se o solvente for a água, diz-se que os colóides são hidrófilos ou hidrófobos, respectivamente. Entre os colóides líofobos estão os sóis de metais. Os colóides líofilos têm, em geral, uma certa semelhança química com os solvente, como por exemplo um grupo –OH capaz de formar ligações de hidrogênio. Um gel é um sistema semi-rígido de um sol líofilo no qual todo o meio de dispersão (solvente) penetrou nas partículas do sol<sup>[35]</sup>.

Estrutura e estabilidade: uma fase coloidal é termodinamicamente instável em relação à fase contínua. A existência dos colóides se deve então à cinética da diminuição da área superficial. Os colóides são termodinamicamente instáveis, mas cineticamente não são lábeis<sup>[35]</sup>.

A fonte mais importante da estabilidade cinética dos colóides é a carga elétrica na superfície das partículas. Graças a essa carga, os íons com cargas de sinais opostos tendem a se agrupar em torno delas e forma-se uma atmosfera iônica, de maneira semelhante ao que acontece com os íons<sup>[35]</sup>.

### 3.5 Catálise

Os processos catalíticos de reações redox, representam uma área bastante ampla que compreende aspectos teóricos, sintéticos, analíticos (sensores), etc. O termo eletrocatalise vem sendo usado para designar processos catalíticos de reações eletroquímicas<sup>[33]</sup>.

A eletrocatalise consiste na redução de energia de ativação de transferência de elétrons numa célula eletroquímica. O processo redox de um substrato que apresenta uma cinética de transferência de elétrons lenta na superfície do eletrodo, mediada por um sistema que leve a uma troca de elétrons mais rápido com o eletrodo e o substrato, acarretando a redução do sobrepotencial de ativação em processos que podem ser eletroquímico-químico ou na ordem inversa. A redução do sobrepotencial aumenta a seletividade das medidas, uma vez que reduz a possibilidade de que os potenciais de eletrólise de espécies interferentes presentes sejam atingidos<sup>[10]</sup>.

### 3.6 Analitos Redox

#### 3.6.1 Ácido Ascórbico (AA)

O ácido ascórbico faz parte de um grupo de substâncias químicas complexas necessárias para o funcionamento adequado do organismo. É uma vitamina hidrossolúvel, o que significa que o organismo usa o que necessita e elimina o excesso. Encontra-se em equilíbrio entre as formas reduzidas e oxidadas (ácido L-ascórbico e ácido L-dehidroascórbico, respectivamente, Figura 9). A carência dessa vitamina pode ser originada através de uma dieta mal equilibrada. Os ácidos L-ascórbico e dehidroascórbico ocorrem em quantidades significativas nas frutas cítricas, tomate, batata e em várias outras frutas e verduras<sup>[36]</sup>.

O ácido ascórbico, vitamina C, possui  $pK_{a1}$  4,2 e  $pK_{a2}$  11,34<sup>[17]</sup>, em pH abaixo do valor 4,17 as moléculas de AA encontram-se na forma neutra, ou seja, os prótons estão ligados aos oxigênios e acima desse valor as moléculas perdem prótons e se tornam carregadas negativamente<sup>[37]</sup>. Na oxidação eletroquímica, o ácido sofre oxidação pela transferência de 2 elétrons em duas etapas, perdendo um elétron em cada etapa<sup>[17]</sup>.

A utilização de eletrodos modificados na determinação de ácido ascórbico



ceto butírico,  $\alpha$ -ceto glutárico e  $\alpha$ -ceto isocapróico) em meios fisiológicos, tais como urina e sangue, pois trata-se de um ensaio clínico para o diagnóstico das condições de numerosas doenças humanas<sup>[40]</sup>. O ácido oxálico em solução aquosa apresenta as seguintes constantes de dissociação,  $pK_{a1} = 1,23$  e  $pK_{a2} = 4,19$ . Portanto, seu potencial de oxidação é dependente do pH da solução sobre o qual a medida é realizada<sup>[40]</sup>.

### 3.7 Eletrólitos

O eletrólito suporte tem ampla influência nos processos entre eletrodos e, a princípio, deve apresentar como propriedades, alta solubilidade, alto grau de ionização, estabilidade química e eletroquímica, deve manter os coeficientes de atividade praticamente constantes, o número de transporte da espécie eletroativa praticamente igual a zero, diminuir a espessura da dupla camada elétrica, manter a viscosidade, o coeficiente de difusão e o número médio de ligantes (no caso de ser o ânion um complexante) constantes, além de incrementar a condutividade em meios de solventes polares, tanto orgânicos quanto inorgânicos<sup>[52]</sup>.

“Eletrólito é uma substância que, quando dissolvida em um dado solvente, produz uma solução com uma condutividade elétrica maior que a condutividade do solvente”. Considerando como solvente a água, servem de exemplos como eletrólitos: sais (cloreto de sódio), ácidos (ácido sulfúrico) e bases (hidróxido de sódio)<sup>[52]</sup>.

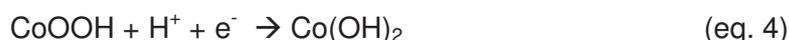
Em sistemas eletroquímicos o eletrólito suporte (ou eletrólito de suporte) é um eletrólito que, adicionado em altas concentrações (cerca de cem vezes maior que a da espécie eletroativa), pode conferir à solução e à interface (do tipo metal-solução) em estudo uma série de propriedades. Tais propriedades, em geral são resultantes da manutenção da força iônica alta e constante da solução, o que, simplifica a análise dos sistemas eletroquímicos<sup>[52]</sup>.

O efeito do eletrólito suporte nos valores dos parâmetros cinéticos de processos de eletrodo, tanto pode ser causado pela complexação dos íons metálicos por ligantes do eletrólito suporte, pela adsorção de ânions do eletrólito suporte ou, ainda, pela participação do eletrólito suporte no transporte de massa, reduzindo o transporte por migração do íon eletroativo<sup>[52]</sup>.

### 3.8 Estado da Arte

Ao se realizar um estudo sobre determinado material de interesse, neste caso o gel de cobalto, faz-se necessário um estudo prévio do material e descrição de trabalhos já realizados, para obter dados que complementem ou mesmo predigam sobre o comportamento do composto analisado. Desta forma, tem-se neste tópico resumos de alguns estudos realizados.

Através de medidas volatmétricas do EQM de cobalto fez um estudo do comportamento do gel em relação ao eletrólito a ser utilizado nos experimentos. Nesses estudos verificou-se o processo de intercalação/desintercalação de  $H^+$  na estrutura do gel, como sugere a equação (4)<sup>[17]</sup>.



Nesse processo, a presença de íons  $OH^-$  possibilitam a entrada de  $H^+$  durante a redução e sua saída durante a oxidação com a formação de hidróxido de cobalto e do óxido-hidróxido de cobalto<sup>[17]</sup>.



A equação completa pode ser representada por<sup>[17]</sup>:



A entrada e saída de  $H^+$  foi evidenciada, quando substituídos os eletrólitos alcalinos por eletrólitos salino ( $NaCl$ ,  $NaClO_4$ ), não ocorrendo os processos redox registrados em meio alcalino. Isso sugere que os filmes de géis inorgânicos alcalinos são dependentes da natureza do eletrólito suporte para que ocorra a condução iônica e posteriormente a condução eletrônica<sup>[17]</sup>.

Um estudo da deposição eletroquímica de Co, Pt e ligas de Pt-Co com a microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ) sobre substrato de ouro, onde o Co foi depositado a partir de banho de sulfato ácido, contendo ácido bórico. Eletrodeposição de Co no substrato de Au foi observado à formação de uma liga de Co-Au. Em potencial abaixo -0,5 V; Co metálico é formado e o filme é completamente dissolvido em potenciais positivos, provavelmente pela formação de  $Co(OH)_2$ . Em potenciais negativos a eficiência diminui devido à redução paralela da água. A co-deposição de Co e Pt também foi estudada em banho de ácido, onde foi observado que a diminuição do pH devido à redução da água sobre os depósitos de Pt deram origem à precipitação de  $Co(OH)_2$ , juntamente com a deposição de Pt metálica e  $Co$ <sup>[41]</sup>.

Foi analisada a eletrodeposição de cobalto em soluções de sulfato em diferentes valores de pH, usando a técnica MECQ juntamente com voltametria cíclica. Os resultados mostraram que o hidróxido de cobalto é formado em simultâneo com a deposição de cobalto durante as fases iniciais de redução, devido a variação de pH próximo à superfície do eletrodo causado pela reação paralela de evolução de hidrogênio (HER). Desenvolvendo um modelo de fluxo pressupôs uma redução direta de cobalto, HER simultânea e a formação de hidróxido de cobalto durante a estágios iniciais de deposição em pH 4,10. Quando o pH da solução foi reduzido para 3,33 só a redução do cobalto direta foi observada sem qualquer formação de espécies hidroxiladas<sup>[42]</sup>.

O comportamento eletroquímico do cobalto eletrodepositado em uma solução aquosa 1 M de KOH, em potenciais abaixo de - 700 mV vs. eletrodo de calomelano saturado, utilizou-se de uma microbalança eletroquímica de cristal de quartzo e um eletrodo de anel de disco rotatório foram utilizados nos estudos. Houve a formação de uma camada passiva que pôde ser reduzida apenas em potencial abaixo de - 900 mV<sup>[43]</sup>.

No desenvolvimento de um novo material eletroativo para a determinação de ácido ascórbico (AA), o filme de cobalto foi depositado sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo (GCE), em solução de  $\text{CoSO}_4$ , por meio de ciclagem de potencial, assim como, na ativação por ciclagem, em NaOH [0,1 mol/L]. O desempenho eletroquímico do filme (Co/GCE) e os fatores que afetam a sua atividade eletroquímica foram investigadas por voltametria cíclica e amperometria. Este filme exibiu boa atividade electrocatalítica para a oxidação de AA, tendo uma rápida resposta do AA na concentração faixa de  $3 \times 10^{-7}$  a  $1 \times 10^{-4}$  Mol/L obtendo-se um limite de detecção de  $2 \times 10^{-7}$  Mol/L. Além disso, a seletividade, estabilidade e reprodutibilidade do biossensor foram avaliados com resultados satisfatórios<sup>[31]</sup>.

O estudo do armazenamento de bateria de níquel (Ni-MH) com o co-precipitado de hidróxido de cobalto e compostos de cobalto pós-adicionados como os aditivos para o eletrodo de  $\text{Ni(OH)}_2$ . Neste trabalho foram utilizadas as técnicas galvanostática de carga-descarga e voltametria cíclica e difração de raios X (XRD). Foi observado que os derivados de  $\text{CoO(OH)}$  e co-precipitado de hidróxido de cobalto apresentaram uma estabilidade melhor do que o composto de cobalto pós-agregado. A reação  $\text{Co}^{+3}\text{O(OH)}$  foi obtida a partir do eletrodo de

Ni(OH)<sub>2</sub> com composto de cobalto pós-adicionados e foi responsável pela deterioração de propriedade da bateria Ni-MH<sup>[44]</sup>.

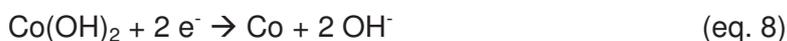
Uma microbalança eletroquímica de cristal de quartzo rotativa (REQCM) foi utilizada para estudar o efeito de variáveis experimentais sobre a eficiência do processo de eletrólise. O uso do REQCM permitiu que a reação de deposição de cobalto pudesse ser diferenciada da evolução de hidrogênio. Mostrou que o aumento do pH aumenta a reação de deposição de cobalto e reduz a quantidade de hidrogênio desprendido, resultando em uma alta eficiência. Foi encontrado que o aumento da temperatura favoreceu a reação de deposição de cobalto, juntamente com a taxa de evolução de hidrogênio, resultando em pequena mudança na eficiência de corrente<sup>[45]</sup>.

A investigação da reação de oxidação de Co(OH)<sub>2</sub> → CoOOH em meios de KOH. A reação foi determinada por meio de difração de raios X, microscopia eletrônica e medidas de absorção atômica, que ocorreu através de processo por meio de um mecanismo de duas etapas que envolve um processo de dissolução do primeiro seguido de um estado sólido, etapa que permite a preparação da dissolução, ajustando as condições de ciclagem, de oxi-hidróxido de cobalto com morfologia bem definida<sup>[46]</sup>.

Eletrodos de Co(OH)<sub>2</sub> preparados quimicamente foram submetidos a estudos potenciodinâmicos em eletrólito de KOH em várias concentrações. Os dados sugeriram que Co(OH)<sub>2</sub> sofreu oxidação para CoO(OH) antes da evolução de oxigênio. O Co(OH)<sub>2</sub> têm redução quase reversível do cobalto em potenciais próximos à reação de evolução de hidrogênio. Entre a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) e a reação de desprendimento de hidrogênio (HER), o eletrodo sofreu dois pares de reações. Picos perto da RDO foram atribuídos à oxidação quase reversíveis de Co(OH)<sub>2</sub> a CoO(OH), enquanto que o par de picos de corrente próximo ao HER foram devidos à redução quase reversíveis de Co(OH)<sub>2</sub> para Co. Os picos observados referem-se ao par CoO(OH)/Co(OH)<sub>2</sub><sup>[47]</sup>:



A oxidação ocorre de Co(OH)<sub>2</sub> a CoO(OH) e na redução o processo é inverso. Nesse estudo a região de potencial foi entre -0,2 e -1,2 V e mostrou um par de correntes de pico antes da HER, assim, esses picos foram atribuídos à equação 8<sup>[47]</sup>:

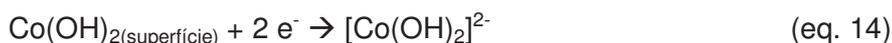
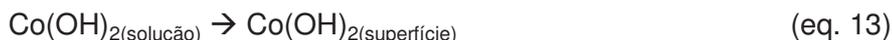


Reduzindo de  $\text{Co(OH)}_2$  a  $\text{Co}$ , que ocorre antes da HER e sua oxidação do  $\text{Co}$  para  $\text{Co(OH)}_2$  (ou seja, o inverso da reação 7)<sup>[47]</sup>.

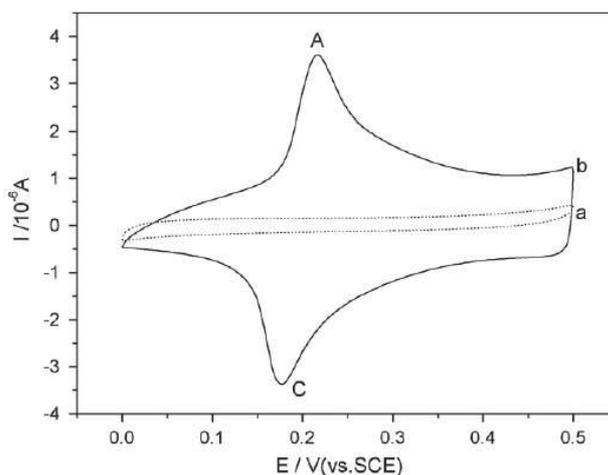
Em estudos foi considerada semelhante a estrutura de  $\text{Ni(OH)}_2$  a do  $\text{Co(OH)}_2$  reconhecendo consistir de camadas de  $\text{CoO}^{2-}$  com prótons dentro dos espaços intercalares. A oxidação do  $\text{Co(OH)}_2^+$  foi considerada de ocorrência simultânea com desprotonação para produzir  $\text{CoO(OH)}$  (eq. 11), o que indicou a influência da concentração de álcali na reação. Assim, o mecanismo de reação foi proposta para ser<sup>[47]</sup>:



De forma semelhante, o redução de  $\text{Co(OH)}_2$  a  $\text{Co}$  (eq. 15) foi considerada proceder via<sup>[47]</sup>:



A formação de uma camada passiva dificilmente redutível é o principal motivo da evolução temporal nos perfis de VC de um eletrodo de cobalto em uma solução alcalina, Figura 10<sup>[31]</sup>.



**Figura 10:** Voltamogramas cíclicos de GCE (a) e Co/GCE (b) em solução de 0,1 Mol/L de NaOH, 100 mV/s<sup>[31]</sup>.

O pico A foi atribuído à reação de oxidação do Co(II)/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Assim, o possível mecanismo que envolveu o processo eletroquímico pôde ser expresso da seguinte forma<sup>[31]</sup>:

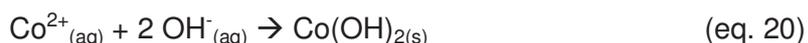


Os potenciais de pico encontrados dependentes da velocidade de varredura, foram reflexo da difusão relativamente lenta dos íons hidróxido na superfície do eletrodo. Com o aumento das taxas de verificação, as separações começam a aumentar o pico, que indicou a limitação decorrente de transferência de carga cinética<sup>[31]</sup>.

Diferentes mecanismos são relacionados à eletrodeposição de Co, na qual a deposição se prossegue através da formação de CoOH<sup>+</sup> ou CoOH<sup>+</sup> e Co(OH)<sub>2</sub>. Em baixos valores de pH, foi proposto que a formação de hidrogênio adsorvido ocorre. Em valores de pH entre 4 e 4,5, a formação de espécies de cobalto, instáveis, podem ser o passo limitante. Para o efeito de elaborar um modelo matemático de fluxo, presumiu-se que só a redução direta de cobalto ocorreu<sup>[42]</sup>:



Durante a eletrodeposição de metal em solução aquosa em potenciais negativos, a reação paralela da eletrólise da água ocorreu. Essa reação pôde ser relacionada com a formação de hidróxido de cobalto como mostrado abaixo<sup>[42]</sup>:



As equações (19) e (20) foram relacionadas à formação de Co(OH)<sub>2</sub>, enquanto a Eq. (18) foi relacionada com a deposição direta de cobalto. A redução de Hidróxido de Cobalto exige muito mais potencial negativo que a redução direta de cobalto<sup>[42]</sup>.

Duas abordagens de nanoestruturação do substrato e incorporação de sulfeto, foram estudadas com o objetivo de aumento da capacidade eletroquímica do óxido-hidróxido de cobalto. Filme de Hidróxido de cobalto foi formado no substrato nanoestruturado por polarização anódica em uma solução alcalina, que foi avaliado por voltametria cíclica em conjunto com a microbalança eletroquímica a cristal de quartzo (MECQ). Um comportamento irreversível era típico dos primeiros ciclos de polarização anódica, que virou gradualmente para uma reversível uma durante as ciclagens subseqüentes. Medições MECQ do

crescimento exponencial de massa no eletrodo foi indicado durante o primeiro ciclo, com a posterior transição para um estado quase passível. As transições redox  $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(IV)}$ , pseudo transição, não causou notável mudança de massa no eletrodo. A capacidade eletroquímica da amostra de fibras foi encontrado até cinco vezes maior quando comparado ao que se formou no cobalto. Medições mostraram que cerca de 10% da estrutura de todo hidróxido participou do processo capacitivo. O sistema mostrou-se uma promessa para aplicações práticas, devido ao seu baixo custo técnico e simplicidade<sup>[27]</sup>.

## 4- MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Reagentes e Soluções

Os reagentes utilizados foram hidróxido de sódio (NaOH, Ohemis), hidróxido de lítio (LiOH, Vetec) e hidróxido de potássio (KOH, Synth), como eletrólitos suporte. Ácido ascórbico ( $C_6H_8O_6$ , Biotec) e ácido oxálico ( $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ , Sigma-Aldrich) como analitos redox.

As soluções de trabalho utilizadas foram para os analitos na concentração 0,05 Mol/L, e para os eletrólitos 0,1; 0,5 e 1 Mol/L.

No preparo de todas as soluções foram utilizadas água ultrapura.

### 4.2 Preparação do Gel de Cobalto

Em 100 mL de glicerina [ $C_3H_5(OH)_3$ ] foram dissolvidos 4 g de acetato de cobalto [ $Co(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$ ]. Sob agitação adicionou-se 80 mL de NaOH alcoólico (1 Mol/L, etanol) e 40 mL de álcool etílico adicionais. Após aproximadamente três dias obteve-se o gel de cobalto (Figura 11) que foi lavado com água ultrapura, por três vezes, com objetivo de remover íons acetato e sódio, além de impurezas como metal coloidal e glicerina.

A preparação de sol-gel é fortemente influenciada por vários parâmetros, como o precursor a ser utilizado, água, pH, solvente, catalisador, temperatura, entre outros, que afetam as taxas de hidrólise e condensação e conseqüentemente, permitem o controle da microestrutura do material final<sup>[48]</sup>.



**Figura 11:** Fotografia do gel de cobalto<sup>[17]</sup>, utilizado para a modificação do eletrodo.

### 4.3 Célula Eletroquímica

A célula eletroquímica (Figura 12) é composta de um arranjo convencional de três eletrodos, sendo um eletrodo de trabalho, um contra eletrodo ou eletrodo auxiliar e um eletrodo de referência.

No eletrodo de trabalho ocorre a semi-reação de interesse analítico podendo atuar como cátodo ou ânodo da célula eletroquímica. Possui área superficial mínima e pode ser constituído de metal nobre (ouro ou platina), grafite pirolítico, carbono vítreo, etc<sup>[49]</sup>. Para os materiais como platina, ouro, paládio e carbono estes podem ser empregados para monitorar sistemas redox<sup>[7]</sup>. O eletrodo de referência ideal tem um potencial conhecido, constante e não sensível à composição da solução do analito<sup>[7]</sup>. Serve como referência para o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho, não drena corrente elétrica da cela, e é geralmente prata cloreto de prata ou eletrodo de calomelano saturado<sup>[49]</sup>.

No eletrodo auxiliar ocorre a semi-reação secundária com o solvente ou outra espécie química presente na solução.



**Figura 12:** Fotografia da uma célula eletroquímica convencional com 3 eletrodos: trabalho, referência e contra eletrodo<sup>[7]</sup>.

Esses três eletrodos ficam imersos em um eletrólito suporte, que tem função de inibir o transporte de massa do analito para o eletrodo de trabalho através do mecanismo de migração e, consiste de um eletrólito inerte ao eletrodo de trabalho adicionado com concentração alta à solução da amostra, por fim, a solução é desaerada com nitrogênio gasoso<sup>[49]</sup>.

A remoção prévia do oxigênio faz-se necessária devido à reação de redução do O<sub>2</sub> na superfície do eletrodo de trabalho. O oxigênio é reduzido em duas etapas consecutivas de dois elétrons ou em uma única etapa de quatro elétrons que variam entre -0,05 V e -0,90 V vs. SCE, dependendo do pH e do material do eletrodo em solução alcalina<sup>[2]</sup>:



Estas reações contribuem para a corrente medida e também para a oxidação da superfície do eletrodo<sup>[2]</sup>, sensores para glicose que funcionam e respondem pelo consumo de O<sub>2</sub> podem ter resposta comprometida. A remoção é necessária para estudos realizados em regiões de potenciais negativos. A primeira equação resulta da redução do oxigênio para formar peróxido (eq. 21) e a segunda corresponde à redução posterior do peróxido de hidrogênio (eq. 22). Durante a análise, um fluxo de nitrogênio é mantido acima da superfície para prevenir a reentrada de oxigênio na solução<sup>[7]</sup>.

Em todos os experimentos eletroquímicos realizados neste trabalho, foi utilizado uma célula de vidro Pyrex<sup>®</sup> com capacidade para 50 mL com tampa confeccionada em Teflon, com quatro orifícios para os eletrodos de trabalho (eletrodo de platina de área 0,5 cm<sup>2</sup>- modificado com o gel de cobalto), referência (Ag/AgCl), contra eletrodo (fio de platina) e saída para gás nitrogênio (Figura 12).

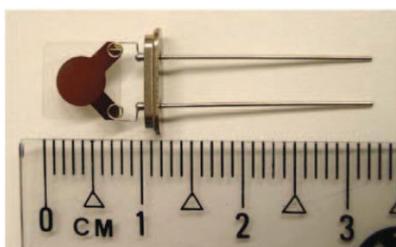
Para os experimentos eletroquímicos acoplados a MECQ foi utilizado também uma célula de vidro Pyrex<sup>®</sup> com capacidade total de 50 mL, onde a tampa constituída de Teflon apresentava quatro orifícios, sendo estes utilizados para encaixe dos eletrodos (referência e contra eletrodo), além da saída para gás nitrogênio. Na parte inferior da célula da MECQ foi acoplado outro encaixe confeccionado em Teflon onde permaneceu o eletrodo de trabalho, cristal de quartzo de platina, Figura 13.

O eletrodo de trabalho utilizado na MECQ foi de cristal de quartzo (SEIKO) de corte AT com frequência fundamental de 9 MHz revestido parcialmente com platina policristalina polida em ambas as faces, com área geométrica de 0,2 cm<sup>2</sup>. A figura abaixo mostra a foto de um eletrodo de cristal de quartzo utilizado em MECQ, Figura 14.

Para todos os experimentos foi utilizado como eletrodo de referência o eletrodo de Ag/AgCl. O contra eletrodo utilizado foi uma placa de platina com área aproximadamente  $0,5 \text{ cm}^2$ .



**Figura 13:** Fotografia da célula eletroquímica utilizadas nas medidas de MECQ<sup>[22]</sup>.



**Figura 14:** Foto do eletrodo de cristal de quartzo utilizada nas medidas de MECQ<sup>[22]</sup>.

#### 4.4 Equipamentos

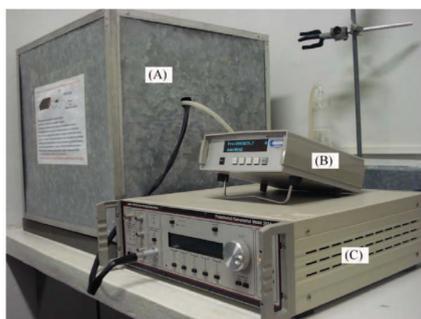
Para as medidas de voltametria cíclica e de onda quadrada utilizou-se um potenciostato/galvanostato Autolab, modelo PGSTAT 20, acoplado a um microcomputador e controlado por um software GPES 5.8. Uma cela eletroquímica (Figura 12), em um arranjo convencional de três eletrodos foi também acoplado a este sistema. O eletrodo de trabalho foi um disco de platina com diâmetro de  $0,5 \text{ cm}^2$ , o qual foi modificado com o gel de cobalto  $[\text{CoO}(\text{OH})]$ , um eletrodo de referência Ag/AgCl ( $0,3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  em KCl), e um fio de platina com eletrodo auxiliar.

Para experimentos eletroquímicos em MECQ a célula utilizada nas medidas foi colocada em uma gaiola de Faraday (Figura 15A) para evitar interferências de campos elétricos durante as medidas de frequência do cristal de quartzo. O aparelho utilizado para a realização das medidas foi um

Potenciostato/Galvanostato modelo 283A da EG&G PAR (Figura 15C) acoplado a um microcomputador utilizando o software M270.

As variações de massa detectadas sobre a superfície do eletrodo de trabalho foram registradas por uma microbalança de cristal de quartzo modelo QCA-917 da SEIKO EG&G (Figura 15B), acoplado também ao computador para obtenção de dados.

Para o uso da MECQ, alguns cuidados importantes foram tomados como: usar eletrodos de trabalho devidamente limpos, ter conexões elétricas perfeitas entre cristal e circuito oscilador, remover ou evitar bolhas que se formam na superfície do eletrodo, usar O-rings de materiais resistentes à solução de trabalho, controlar a temperatura (ambiente climatizado), evitar ruídos excessivos próximo ao sistema, a fim de evitar sinais indesejáveis que possam interferir nos valores de frequências<sup>[22]</sup>.



**Figura 15:** Fotografia dos equipamentos acoplados utilizados nas medidas de MECQ: (A) gaiola de Faraday, (B) microbalança de cristal de quartzo modelo QCA-917 da SEIKO EG&G e (C) Potenciostato/Galvanostato modelo 283A da EG&G PAR<sup>[22]</sup>.

#### 4.5 Métodos

Os experimentos realizados neste trabalho consistem nas seguintes etapas:

(1<sup>o</sup>) Modificação do eletrodo de platina com o gel de cobalto,  $\text{CoO}(\text{OH})$  – simples deposição do gel;

(2<sup>o</sup>) Testes e definições de parâmetros para realização das medidas, tais como: velocidade, escolha do melhor eletrólito suporte, faixa de potencial, etc;

(3<sup>o</sup>) Análise do comportamento eletroquímico do gel de cobalto através das técnicas: VC, VOQ e MECQ;

(4<sup>o</sup>) Testes do eletrodo modificado como sensor para ácido ascórbico, ácido oxálico e mistura dos dois ácidos.

Para uma melhor análise do comportamento eletroquímico do gel de cobalto [CoO(OH)], foram utilizados dois analitos, ácido ascórbico (AA) e ácido oxálico (AO), assim como a mistura dos dois ácidos. Utilizou-se o mesmo procedimento para os analitos, onde a superfície do eletrodo de trabalho foi modificada com uma pequena quantidade do gel cobalto, de modo que espalhasse sobre a superfície do disco de platina, o qual foi seco a temperatura ambiente formando um filme eletroativo (Figura 16).



**Figura 16:** Representação esquemática do processo de modificação da superfície eletródica<sup>[17]</sup> com o gel de cobalto.

Na VC e VOQ como eletrólito suporte foi utilizado um volume de 20 mL de uma solução de hidróxido de sódio na concentração de 0,5 Mol/L. As soluções estoques de ácido ascórbico e ácido oxálico, ambos na concentração 0,05 Mol/L, foram preparadas com água deionizada e fervida preferencialmente para o ácido ascórbico, as quais foram adicionadas ao eletrólito suporte na cela eletroquímica em alíquotas na concentração  $7,5 \times 10^{-6}$  até completar  $7,5 \times 10^{-5}$  Mol/L para AO, da mesma forma para a mistura dos ácidos, e para o AA foram adicionados na cela alíquotas na concentração de  $5 \times 10^{-6}$  até completar  $5 \times 10^{-5}$  Mol/L.

Antes do uso do eletrodo de trabalho, realizou-se sempre o polimento mecânico em uma lixa umedecida para sua limpeza. Uso de nitrogênio para purgar a solução do eletrólito suporte por um período de aproximadamente 10 minutos antes da realização das medidas.

#### 4.5.1 Planejamento Fatorial

Um dos problemas mais comuns para quem faz experimentos é determinar a influência de uma ou mais variáveis sobre outra variável de interesse. Certo número de fatores,  $F_1, F_2, \dots, F_k$ , atuando sobre o sistema em estudo, produz as respostas  $R_1, R_2, \dots, R_j$ . O sistema atua como uma função – desconhecida, em princípio, senão não seria necessário de experimentos – que opera sobre as

variáveis de entrada (os fatores) e produz como saída às respostas observadas. O objetivo da pessoa que realiza os experimentos é descobrir essa função, ou pelo menos obter uma aproximação satisfatória para ela. Com esse conhecimento, ela poderá entender a natureza da reação em estudo, e assim escolher melhor condições de operação do sistema<sup>[50]</sup>.

No planejamento de qualquer experimento, a primeira coisa que deve-se fazer é decidir quais são os fatores e as respostas de interesse. Os fatores, em geral, são as variáveis que o experimentador tem condições de controlar. Podem ser qualitativos, como o tipo de catalisador, ou quantitativos, como a temperatura. As respostas são variáveis de saída do sistema, nas quais estamos interessados, e que serão – ou não - afetadas por modificações provocadas nos fatores (as tais manipulações). Também podem ser qualitativas ou quantitativas. Dependendo do problema, pode-se ter várias respostas de interesse, que talvez precisem ser consideradas simultaneamente. Tendo identificado todos os fatores e respostas, o próximo passo é definir, com o máximo de clareza, o objetivo que se pretende alcançar com os experimentos, para que então se possa escolher o planejamento mais apropriado<sup>[50]</sup>.

Para fazer um planejamento fatorial completo, deve-se realizar experimentos em todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Cada um desses experimentos, em que o sistema é submetido a um conjunto de níveis definido, é um ensaio experimental. Em geral, se houver  $n_1$  níveis do fator 1,  $n_2$  do fator 2, ..., e  $n_k$  do fator k, o planejamento será um fatorial  $n_1 \times n_2 \times \dots \times n_k$ <sup>[50]</sup>.

Para estudar o efeito de qualquer fator sobre uma dada resposta, é preciso fazê-lo variar de nível, e observar o resultado que essa variação produz sobre a resposta. Como para isso, é preciso ter o fator em pelo menos dois níveis diferentes, pode-se concluir que o planejamento mais simples é aquele em que todos os fatores são estudados em apenas dois níveis<sup>[50]</sup>.

Para k fatores, isto é, k variáveis controladas pelo experimentador, um planejamento completo de dois níveis exige a realização de  $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$  ensaios diferentes, sendo chamado por isso de *planejamento fatorial*  $2^k$ <sup>[50]</sup>.

#### 4.5.2 Planejamento Fatorial $2^3$

Considerando um experimento que apresente 3 variáveis, por exemplo, no caso da Voltametria de Onda Quadrada, em que, apresenta frequência, amplitude e incremento a serem analisados, o planejamento completo passa a ter, portanto,  $2^3 = 8$  ensaios<sup>[50]</sup>.

Os ensaios são dispostos em uma tabela chamada *ordem-padrão*. Todas as colunas começam com o nível (-) e depois os sinais vão se alternando. Um a um na primeira coluna (- + - +), depois dois a dois (- - + +), e finalmente quatro sinais negativos e quatro positivos, na terceira coluna<sup>[50]</sup>.

A partir da matriz de planejamento pode-se formar a tabela de coeficientes de contraste, multiplicando os sinais das colunas apropriadas para obter as colunas correspondendo às interações. Temos então, além dos três efeitos principais 1 (amplitude), 2 (frequência) e 3 (incremento), três interações de dois fatores (12, 13 e 23)<sup>[50]</sup>.

Como existem três fatores, o efeito de interação de dois deles em princípio depende do nível do terceiro. A interação 12, por exemplo, terá certo valor quando o fator 3 estiver no nível (+), e possivelmente outro valor quando ele estiver no nível (-). Trata-se do efeito de interação entre os três fatores, para o qual usamos a notação 123. Os sinais para calcular esse efeito são obtidos multiplicando-se as três colunas 1, 2 e 3. Acrescentando finalmente a coluna de sinais positivos para o cálculo da média, teremos ao todo  $2^3 = 8$  colunas de coeficientes de contraste<sup>[50]</sup>.

Através do planejamento fatorial, realizaram-se medidas para determinação de parâmetros da técnica de VOQ para análise do eletrodo modificado com gel de cobalto, para teste como sensor de ácido ascórbico e ácido oxálico.

Os parâmetros das medidas de VOQ foram feitos levando-se em conta o planejamento fatorial  $2^3$ , sendo 2 níveis e 3 fatores.

K(3)= amplitude (1), frequência (2), incremento (3).

$2^k \rightarrow 2^3 = 2 \times 2 \times 2 = 8$  ensaios.

A tabela 2 relaciona os valores de máximos e mínimos dentro de cada fator para escolha das medidas de VOQ.

**Tabela 2:** Fatores relacionados aos parâmetros da Voltametria de onda quadrada.

<b>Fatores</b>	<b>-</b>	<b>+</b>
<b>1: Amplitude</b>	<b>25</b>	<b>50</b>
<b>2: Frequência</b>	<b>20</b>	<b>30</b>
<b>3: Incremento</b>	<b>2</b>	<b>4</b>

Esses valores da Tabela 2 foram combinados de acordo com o planejamento fatorial e relacionados na Tabela 3.

**Tabela 3:** Representação das combinações dos fatores para os 8 ensaios.

<b>Ensaio</b>	<b>Amplitude</b>	<b>Frequência</b>	<b>Incremento</b>
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

#### **4.5.3 Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo**

Para a MECQ, após o procedimento de limpeza do eletrodo de trabalho a célula foi preenchida com cerca de 7 mL da solução eletrolítica, antes de iniciar os experimentos eletroquímicos gás N<sub>2</sub> foi borbulhado na solução por cerca de 10 minutos. Após este tempo, o fluxo de N<sub>2</sub> era deixado fora da solução mantendo a atmosfera saturada com o gás inerte.

Antes de cada experimento se fez necessário registrar o valor inicial da frequência fundamental do cristal de quartzo, que foi tomado como ponto de partida, ou seja, o “zero” de massa. Esses valores eram acertados durante os 30 segundos iniciais em que o eletrodo permanecia polarizado em 1,0V (E<sub>i</sub>). As variações de frequência foram medidas, neste caso utilizando um frequencímetro comercial.

O valor do fator de sensibilidade (*k*) do aparelho foi determinado pelo previamente em outros experimentos pelo método de eletrodeposição de prata e

cobre sobre condições potencioestáticas variando o tempo de deposição. Pelas cargas de dissolução dos depósitos, calcularam-se as massas utilizando a equação  $\Delta m = M/z\Delta Q/F$ . O valor de  $K$  foi determinado pelo coeficiente angular da reta traçada pelo gráfico de  $\Delta f$  vs.  $\Delta m$ <sup>[22]</sup>. A sensibilidade da microbalança dependerá diretamente de alguns parâmetros físicos do sensor de cristal de quartzo que, quando agrupados, formam a constante ( $K$ ). Esta constante deve ser considerada como o fator de sensibilidade intrínseco da MECQ.

O coeficiente de sensibilidade,  $8.858 \text{ Hz/ng.cm}^{-2}$ , para a microbalança utilizada nos experimentos deste trabalho, em um cristal de quartzo de platina de corte AT otimizado para 25°C com frequência de 9 MHz.

#### **4.5.4 Limpeza do material utilizado**

Para a limpeza da vidraria antes de todas as medidas realizadas, foi utilizado uma solução sulfonítrica (mistura das proporções 1/1 de ácido sulfúrico (Synth) e ácido nítrico (Synth)), que foi devidamente armazenado e utilizado em capela, para a limpeza eletroquímica dos eletrodos de trabalho e cela eletroquímica, nas medidas da MECQ foram utilizadas soluções contendo 0,1 Mol/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Synth).

Antes de iniciar qualquer medida eletroquímica de MECQ toda a célula era submetida a um processo de limpeza, que consistia em fazer sucessivas VCs no eletrodo, oxidando e reduzindo a superfície, até que impurezas adsorvidas fossem removidas. A região de potencial percorrida foi de -0,3 a 1,3V (vs. Ag/AgCl) em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 Mol/L na qual se realizava uma sequência de 500 ciclos a 0,2 V/s, 200 ciclos a 0,1 V/s, 100 ciclos a 0,05 V/s e 50 ciclos a 0,03 V/s. A cada nova série realizada a solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  era trocada. Após a limpeza do sistema, obtinha-se um perfil com picos de adsorção e dessorção característicos da platina livre de impurezas na superfície, e assim, pronta para ser usada nas medidas com eletrodo modificado. O eletrodo de trabalho a ser modificado era fixado ao suporte de Teflon® (Figura 13) onde a área exposta ao eletrólito era definida por um O-ring de Viton, utilizado também para selar a parte inferior do eletrodo.

## 5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o estudo e determinação de espécies eletroativas, tanto orgânicas quanto inorgânicas, fica evidente a importância da utilização de técnicas eletroanalíticas. Na realização deste trabalho, estas técnicas foram importantes para melhor compreensão do comportamento do gel de cobalto e da ação deste sobre os analitos: ácido ascórbico e ácido oxálico, sendo estes importantes, devido suas propriedades químicas e biológicas.

Tendo como um dos principais componentes de estudo o gel de cobalto, modificador químico do eletrodo de trabalho, teve-se a necessidade de melhor compreensão do comportamento eletroquímico desse material. O eletrodo utilizado apresenta uma resposta voltamétrica, onde o eletrodo modificado com gel de cobalto responde a um potencial aplicado.

Devido algumas propriedades, como diminuir o potencial de oxidação, eletrodos modificados podem ser utilizados também para determinação simultânea de dois ou mais compostos com atividade eletrocatalítica<sup>[37]</sup>. Dessa forma, analisou-se o comportamento de dois analitos: AA e AO.

### 5.1 Comportamento Eletroquímico da Platina

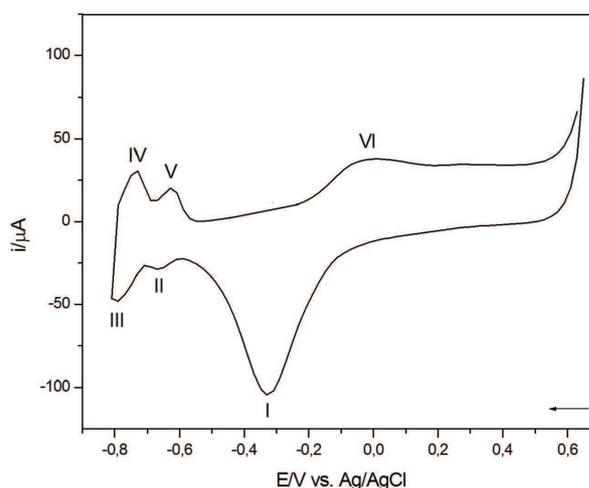
Neste estudo o metal platina, que atua como substrato, possui composição química diferente do material depositado, gel de cobalto, e é eletroquimicamente inativo na faixa de potencial estudado, pois a janela de potencial é restringida ao se utilizar o modificador químico.

A Figura 17 representa o perfil do eletrodo de platina com seus picos característicos dos processos de adsorção/dessorção de hidrogênio na faixa de potencial de -800 a -620 mV, com oxidação da platina seguido da dissociação da água e adsorção de espécies oxigenadas sobre o eletrodo na faixa de potencial entre -400 a 100 mV, assim como a região de formação da dupla camada elétrica entre -620 a 200 mV.

No VC (Figura 17) tem-se a platina em meio básico, NaOH [0,5 Mol/L], onde observa-se que os picos característicos da platina se deslocaram para valores mais negativos.

A adsorção do hidrogênio na superfície do eletrodo de platina é conseguida através da aplicação de potenciais suficientemente negativos para o eletrodo

quando este está em contato com uma solução aquosa. A região de oxidação da platina ocorre em potenciais positivos. Durante a varredura positiva prévia para a evolução do O<sub>2</sub>, uma monocamada de óxido de Pt hidratado é formado (corrente anódica). No centro da curva voltamétrica é uma região onde só baixas correntes (anódica positiva para varredura positivas e negativa para varredura negativa) pode ser encontrado. Esta é a região da dupla camada onde somente os processos capacitivos ocorrem. A região de formação e dissolução de hidrogênio é encontrado em potenciais negativos<sup>[51]</sup>. Todo esse processo dá origem ao aumento acentuado da corrente catódica que é conhecida como evolução de hidrogênio.



**Figura 17:** VC do eletrodo de platina, NaOH 0,5 Mol/L,  $v = 100$  mV/s.

Para evitar que ocorram reações com oxigênio, procedimentos como borbulhamento de N<sub>2(g)</sub> se fazem necessários. Na reação abaixo (eq. 23) tem-se a reação do oxigênio possível quando presente no meio reacional.



Para prevenir a reentrada de oxigênio na solução deixa-se a superfície deaerada com nitrogênio durante a realização das medidas.

Como o objetivo deste trabalho é estudar o eletrodo modificado com cobalto como sensor dos analitos ácido ascórbico e ácido oxálico, realizou-se medidas comparativas destes, somente no eletrodo de platina, para verificar e comprovar as vantagens da utilização de um EQM. Sendo uma delas, a restrição

da janela de potencial, conseqüente diminuição de interferentes (efeito de matriz) e melhora da resposta para detecção de AA e AO.

### 5.1.1 Comportamento do AA na Platina

A fim de comprovar as melhores respostas do EQM como sensor do AA foram realizados testes do eletrodo de platina não modificado na presença de AA.

Na Figura 18, o gráfico da VC apresenta várias ciclagens do eletrodo de platina frente ao ácido ascórbico, em diferentes concentrações. Observa-se um aumento linear da corrente de pico anódico (pico VI), no eletrodo de platina frente ao ácido ascórbico, o qual aumenta proporcionalmente com a concentração do ácido. Porém, apresenta um decréscimo de corrente de pico catódico bastante evidente no pico I, a cada adição de AA.

Como já observado na Figura 18, a oxidação eletroquímica direta de AA é possível, mas requer alto sobrepotencial na Pt, que é frequentemente confrontado com envenenamento do eletrodo, reprodutibilidade e sensibilidade pobres, de baixa seletividade. Portanto, esta técnica é pouco empregada<sup>[31]</sup>.

A partir do gráfico corrente vs. potencial (Figura 18), tomando-se como referência a corrente de pico anódica, pico VI, ( $E_{pa} = 83,1$  mV) calculou-se a corrente de pico ( $i_{pa}$ ) para cada adição do ácido e plotou-se uma curva analítica para a variação de corrente vs. concentração do AA, Figura 19.

A Figura 19 fornece a equação  $i_{pa} = -0,204 + 1,401.[AA]$  que relaciona de maneira linear a concentração do analito com a corrente anódica. A faixa de detecção medida variou entre  $0,75 \times 10^{-5}$  a  $7,49 \times 10^{-5}$  Mol/L.

A partir dos dados obtidos foi medido o limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) para a platina como sensor de AA, sendo estes obtidos dos parâmetros estatísticos da curva analítica. Para o cálculo do LD utilizou-se do desvio padrão da média aritmética de dez voltamogramas obtidos da platina (branco), a partir das correntes médias no mesmo potencial de pico de oxidação (pico VI), na presença do ácido ascórbico e aplicando-se na equação 24:

$$LD = 3 \times S_b / b \quad (\text{Eq. 24})$$

onde o LD é o limite de detecção, o qual pode ser definido como a menor concentração de um analito em uma amostra que pode ser detectado, mas não necessariamente quantificada<sup>[48]</sup>. O valor de  $S_b$  corresponde ao desvio padrão da média aritmética do branco e  $b$  o valor do coeficiente angular (inclinação) da curva analítica.

O LQ foi calculado utilizando a equação 25,

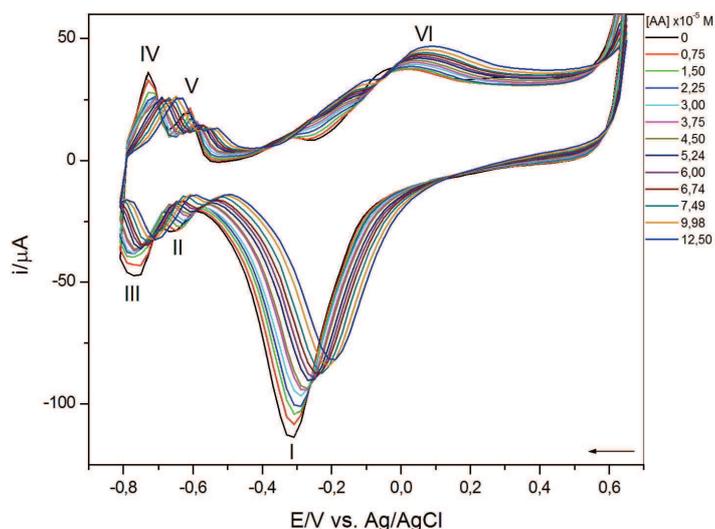
$$LQ = 10 \times S_b/b \quad (\text{Eq. 25})$$

onde LQ é o limite de quantificação, que pode ser definido como a menor concentração de um analito que pode ser detectável em um nível aceitável de precisão.

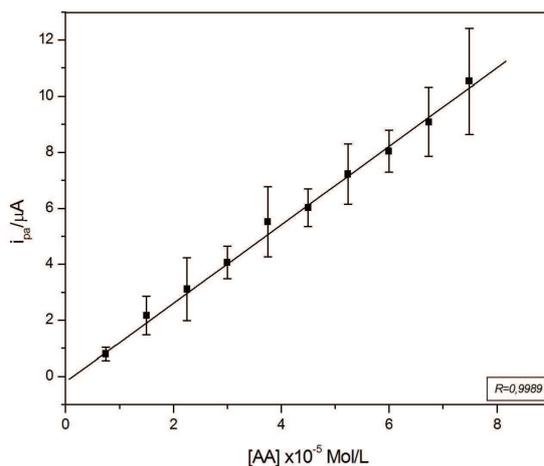
Os valores de LD e LQ calculados foram:

LD:  $1,18 \times 10^{-5}$  mol/L;

LQ:  $3,93 \times 10^{-5}$  mol/L.



**Figura 18:** VCs obtidos utilizando o eletrodo de platina na presença de diferentes concentrações do ácido ascórbico, NaOH [0,5 Mol/L],  $E_{pa} = 83,1$  mV,  $v = 100$  mV/s.

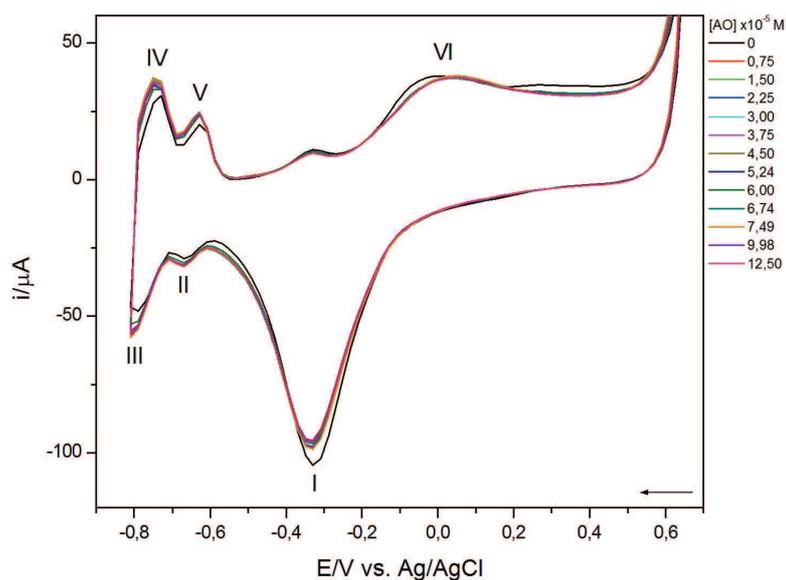


**Figura 19:** Gráfico da curva linear da variação de corrente anódica em função da concentração do ácido ascórbico em NaOH [0,5 Mol/L], faixa de concentração:  $0,75$  a  $7,49 \times 10^{-5}$  Mol/L,  $E_{pa} = 83,1$  mV,  $v = 100$  mV/s, (medidas em duplicatas).

### 5.1.2 Comportamento do AO na Platina

Assim como para o AA, foi realizado o teste do eletrodo de platina puro como sensor do ácido oxálico para estudos de comparação do EQM de cobalto como sensor. Foram feitas VCs para registrar o comportamento da platina para cada adição do AO, Figura 20.

De acordo com os VCs obtidos (Figura 20), observa-se que para este analito, não ocorrem variações significativas da corrente de pico em função da concentração, ao menos na faixa de concentração analisada ( $0,75 \times 10^{-5}$  à  $12,5 \times 10^{-5}$  Mol/L), o eletrodo não responde como sensor do ácido, ocorrendo a inexistência de variação de corrente na faixa de concentração do analito estudada.



**Figura 20:** VCs obtidos utilizando o eletrodo de platina na presença de diferentes concentrações do ácido oxálico, NaOH [0,5 Mol/L],  $v= 100$  mV/s.

### 5.1.3 Comportamento da mistura AA + AO na Platina

Além do estudo de cada analito, fez-se um estudo da mistura equimolar dos dois ácidos. Foram feitos VCs para cada adição da mistura, Figura 21. Observa-se que a resposta para a mistura se mostra de maneira semelhante ao perfil voltamétrico no estudo do ácido ascórbico (Figura 18), com um aumento linear da corrente de picos anódicos, os quais aumentam proporcionalmente com as concentrações dos analitos. Com paralela diminuição da corrente de pico catódico, evidente no processo I, com valores de corrente de pico cada vez mais positivos a cada adição da mistura.

A partir do gráfico corrente vs. potencial (Figura 21), tomando-se como referência o pico de corrente anódico, pico VI ( $E_{pa} = 52,3$  mV), calculou-se a corrente de pico ( $i_{pa}$ ) para cada adição da mistura e plotou-se uma curva analítica para a variação de corrente vs. concentração do AA + AO, Figura 22.

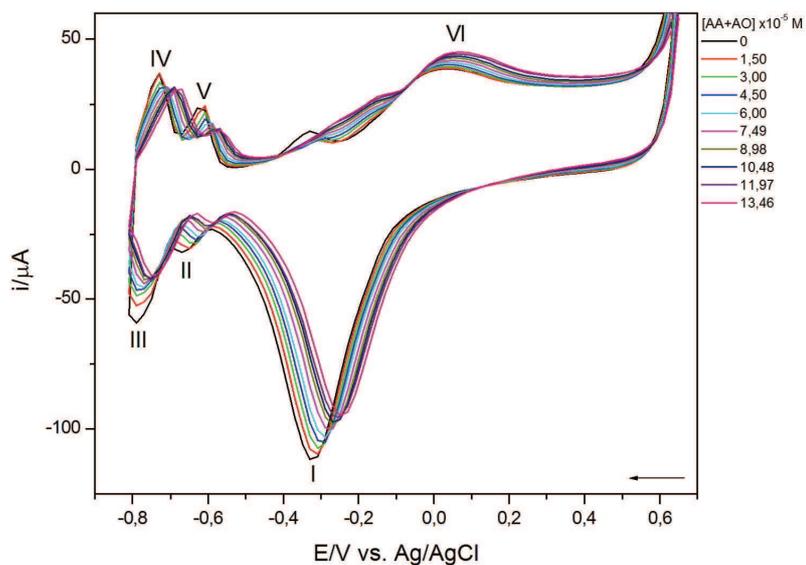
A Figura 22 fornece a equação  $I_{pa} = -0,071 + 0,554 \cdot [AA+AO]$  que relaciona, de maneira linear, a concentração do AA+AO com a corrente anódica. A faixa de detecção medida variou entre  $1,50 \times 10^{-5}$  a  $13,46 \times 10^{-5}$  Mol/L. No gráfico (Figura 21), nota-se como já mencionado, que o perfil voltamétrico da mistura dos ácidos se assemelha ao perfil do AA (Figura 18), este fato pode ser explicado pela complexidade estrutural da molécula (AA). Podendo esta ter predominância na resposta eletroanalítica, já que através do gráfico (Figura 20) observa-se que o ácido oxálico não responde no eletrodo de platina.

A partir dos dados obtidos foram calculados os limites de detecção (LD) e os limites de quantificação (LQ) para a platina como sensor de AA + AO, sendo estes obtidos dos parâmetros estatísticos da curva analítica. O LD calculado utilizou-se do desvio padrão da média aritmética de dez voltamogramas obtidos da platina (branco), a partir das correntes médias no mesmo potencial de pico de oxidação, (pico VI), na presença do ácido oxálico e ascórbico, e aplicando-se na equação 24 e 25, respectivamente.

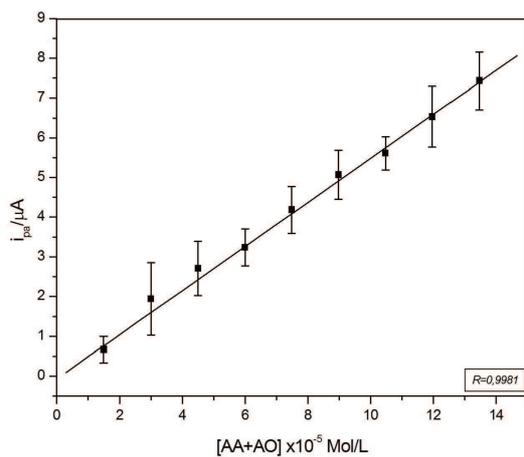
Os valores de LD e LQ calculados foram:

LD:  $5,117 \times 10^{-5}$  mol/L;

LQ:  $1,706 \times 10^{-4}$  mol/L.



**Figura 21:** VCs obtidos utilizando o eletrodo de platina na presença da mistura equimolar de ácido ascórbico e ácido oxálico, NaOH [0,5 Mol/L],  $E_{pa} = 52,3$  mV,  $v = 100$  mV/s.



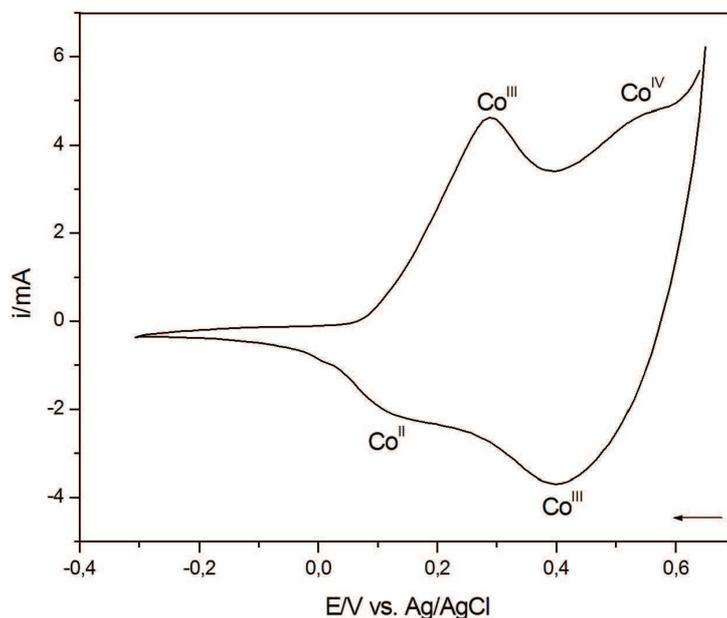
**Figura 22:** Gráfico da variação de corrente anódica em função da concentração da mistura equimolar dos ácidos ascórbico e oxálico, NaOH [0,5 Mol/L], faixa de concentração: 1,50 a  $13,46 \times 10^{-5}$  Mol/L,  $E_{pa} = 52,3$  mV,  $v = 100$  mV/s.

## 5.2 Gel de Cobalto

O gel de cobalto utilizado no EQM, deve apresentar boa estabilidade em solução aquosa, assim como algumas características importantes para que seja utilizado como modificador de eletrodo. Entre elas: apresentar uma restrição na janela de potencial quando comparada a platina (para evitar interferentes), aumento de sensibilidade, seletividade, etc.

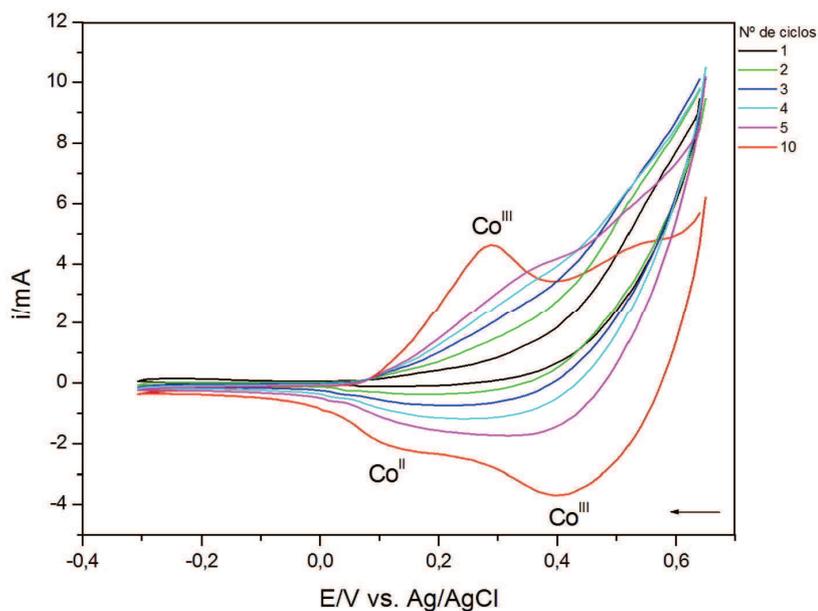
Na Figura 23, tem-se o perfil do comportamento do eletrodo modificado com gel de cobalto na presença do eletrólito suporte, NaOH [0,5 Mol/L], após ciclagem em VC. O perfil voltamétrico obtido é referente ao gel de cobalto já ativo, pois, nos experimentos verificou-se que após aproximadamente a décima ciclagem, dependendo da quantidade de filme depositado (devendo ser uma quantidade mínima, somente para a formação de um filme fino) os dois processos referentes ao cobalto tornam-se distinguíveis (pares  $\text{Co}^{\text{IV}}/\text{Co}^{\text{III}}$  e  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ ).

De acordo com a Figura 23 observa-se o aparecimento dos processos característicos do cobalto, onde têm-se uma restrição da janela de potencial em relação à platina, conferindo ao eletrodo modificado com cobalto respostas eletroanalíticas confiáveis.



**Figura 23:** VC para o eletrodo modificado com gel de cobalto em solução de NaOH [0,5 Mol/L],  $v=100$  mV/s, após 10 ciclagens para ativação dos sítios do filme.

Para a realização de todas as medidas, após a modificação do eletrodo, fez-se necessário 10 ciclagens para iniciar o registro do comportamento do gel. No voltamograma (Figura 24) tem-se as 5 primeiras ciclagens do EQM onde não há os dois processos referentes ao cobalto, comprovando a não ativação dos sítios. A partir do décimo ciclo ocorre o aparecimento dos processos característicos do cobalto.



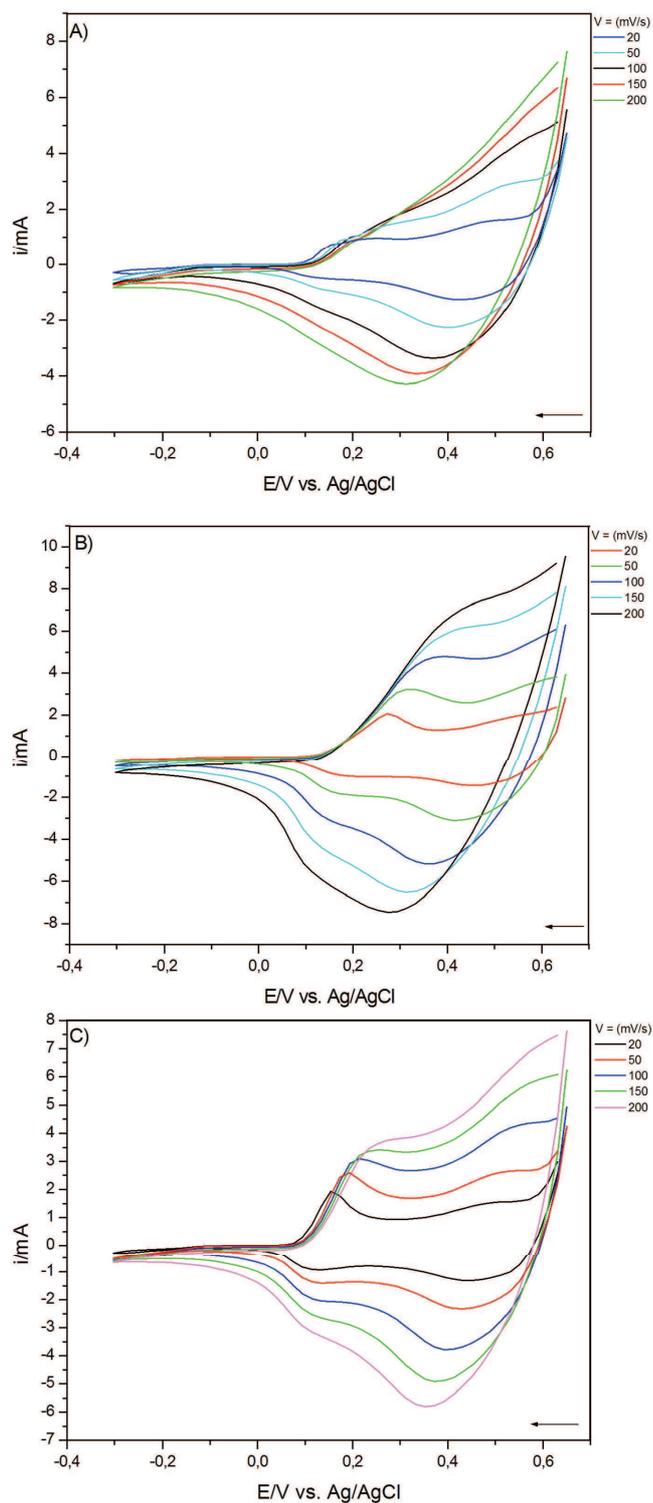
**Figura 24:** VC para o eletrodo modificado com gel de cobalto em solução aquosa de NaOH [0,5 Mol/L],  $v= 100$  mV/s, representação dos 5 primeiros ciclos (sem ativação) e do décimo ciclo (sítios ativos).

### **5.3 Comportamento Eletroquímico do Gel em Função do Eletrólito Suporte**

Para melhores resultados do eletrodo modificado com cobalto coloidal, se fez necessário um estudo do eletrólito suporte, para comprovação e/ou comparação com dados que referem-se ao NaOH, como eletrólito de melhor resposta eletroquímica. Desta forma, foram realizados testes com os seguintes eletrólitos: KOH, LiOH e NaOH, concentração 0,5 Mol/L. Na Figura 25, tem-se os perfis voltamétricos para os três eletrólitos frente ao eletrodo modificado com gel de cobalto.

Utilizou-se a voltametria cíclica para a realização dos estudos eletroquímicos. Inicialmente fez-se a otimização dos parâmetros para as medidas, as quais foram realizadas em diferentes velocidades: 20, 50, 100, 150 e 200 mV/s, sendo os mesmos parâmetros da VC para os 3 eletrólitos. Foram realizadas voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de varredura, e assim verificar quais os efeitos desta variável sobre os processos evidenciados sobre os diferentes eletrólitos, em função do eletrodo modificado.

De acordo com gráfico (Figura 25A), observa-se que para o eletrólito KOH, na velocidade 20 mV/s até ocorre a formação de picos, mas estes se deformam muito rapidamente a medida que aumenta a velocidade. Para o eletrólito LiOH (Figura 25B) observa-se que ocorre a formação de picos com pelo menos o dobro dos valores de correntes em relação aos outros dois eletrólitos, aproximadamente 8mA, os quais também sofrem deformações até desaparecerem. Enquanto que para o eletrólito NaOH (Figura 25C), consegue-se observar de maneira evidente os processos característicos do cobalto, com a formação dos dois pares de picos de corrente e mesmo estes picos se deformando com o aumento da velocidade, deformação bem mais lenta em relação aos eletrólitos LiOH e KOH.



**Figura 25:** VCs do eletrodo modificado com cobalto coloidal frente à diferentes eletrólitos suportes [0,5 Mol/L]: (A) KOH, (B) LiOH e (C) NaOH.

As observações experimentais são discutidas lembrando-se que o comportamento voltamétrico de espécies adsorvidas ou na forma de filmes na superfície do eletrodo é dependente de vários fatores como: o mecanismo de transferência eletrônica e o transporte através do filme, principalmente onde os sítios ativos estão distantes da superfície do eletrodo, o movimento das cadeias ou unidades do filme a fim de acomodar espécies como íons de compensação de carga e moléculas do solvente dentro de sua estrutura. Dessa forma, muitas vezes nem a teoria difusional, nem a da adsorção irreversível podem ser aplicadas rigorosamente<sup>[58]</sup>.

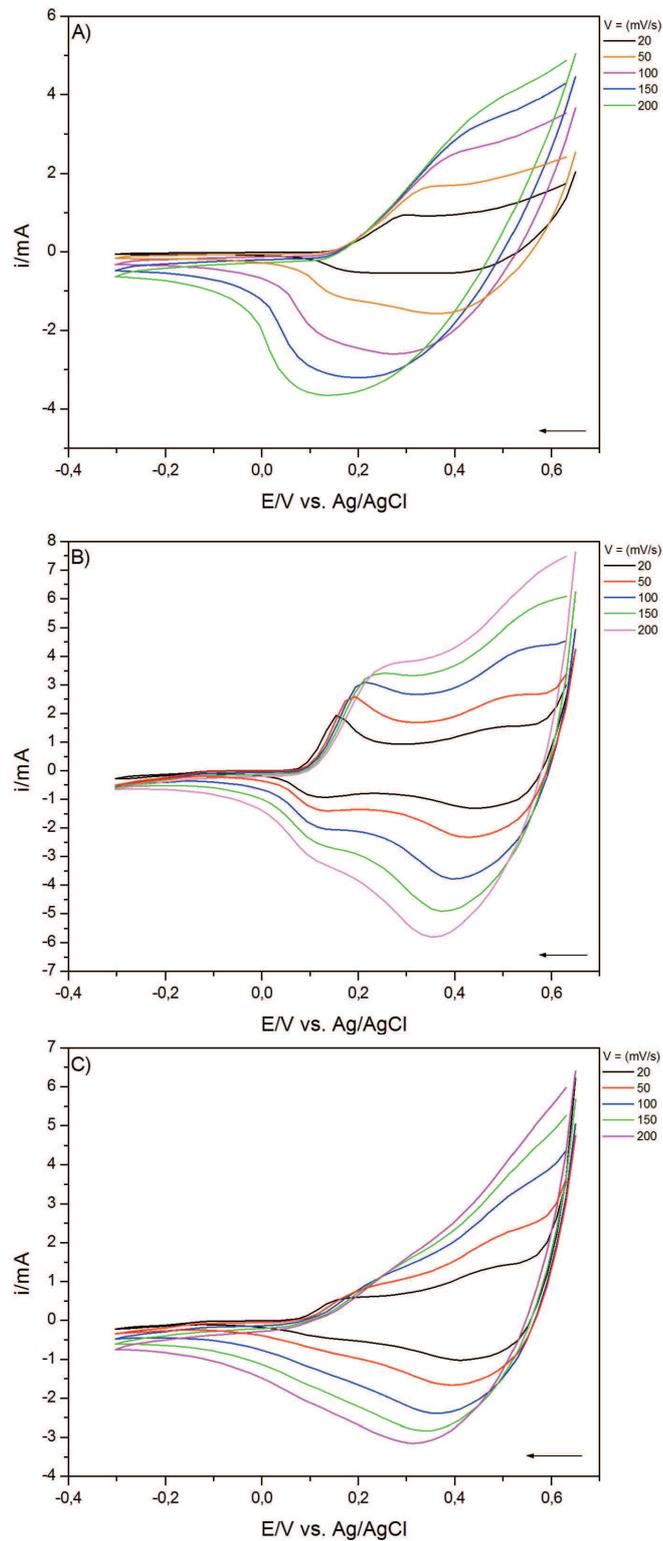
A capacidade de uma superfície contendo cargas fixas em atrair íons de metais alcalinos pode ser explicada pelas energias de hidratação iônica e de ligação eletrostática. Metais com elevada energia de hidratação tenderiam a permanecer em solução. Assim, as medidas de mobilidade ou condutividade iônica em soluções aquosas revelam que, quanto maior o raio do íon hidratado, menor é a sua mobilidade<sup>[55]</sup>.

A ordem das condutâncias equivalentes dos íons dos metais alcalinos ( $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Rb}^+$ ) é inversa à dos raios cristalinos dos mesmos íons (salvo íons  $\text{Cs}^+$ ). A mobilidade do íon; com menor raio cristalino, forma um campo eletrostático mais forte do que qualquer outro do grupo e atrai um número maior de moléculas dipolares da água. O grau de hidratação dos íons dos metais alcalinos segue a mesma ordem que as respectivas condutâncias equivalentes. A velocidade absoluta com que um íon se movimenta através de uma solução depende da natureza do íon, da concentração da solução, da temperatura e do gradiente de potencial<sup>[56]</sup>.

Como os íons  $\text{Li}^+$  são pequenos, seria de se esperar que as soluções de lítio conduzissem melhor a corrente elétrica que as soluções de outros íons de elementos pertencentes a sua família, porém ele possui propriedades muito distintas, entre elas a característica de ser menos básico que os demais elementos do grupo. Contudo, medidas de mobilidade ou condutividade iônica em soluções aquosas levam a sequência:  $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ . A causa dessa aparente anomalia é a hidratação dos íons em solução. Como o lítio é muito pequeno, ele é muito hidratado. Assim, o raio do íon hidratado será grande e se difundirá lentamente<sup>[54]</sup>.

Já os íons  $K^+$  e  $Na^+$  (que possuem características muito semelhantes) são menos hidratados, de modo que seus raios hidratados são menores que o raio do  $Li^+$  hidratado. Os íons  $Na^+$  e  $K^+$  se movem mais rapidamente na solução, entretanto o  $Na^+$  tem maior interação com o gel, mantendo os picos característicos dos processos do cobalto em diferentes velocidades de varredura. Por isso, se liga de maneira mais efetiva com o gel de cobalto, o qual é hidrofóbico. Em meio aquoso, a interação por forças estruturais entre superfícies hidrofílicas é repulsiva, e sua intensidade depende do grau de hidratação das superfícies ou grupos superficiais. A aproximação de duas partículas com superfícies hidratadas é geralmente impedida por uma interação repulsiva extra, distinta da repulsão eletrostática. Esta repulsão por hidratação surge essencialmente da necessidade das superfícies se desidratarem para que o contato entre elas ocorra. Entre superfícies hidrofóbicas, a interação é atrativa e sua intensidade neste caso depende da hidrofobicidade da superfície ou dos grupos superficiais<sup>[57]</sup>.

Com a definição do NaOH como eletrólito suporte ficou estabelecido também a melhor velocidade utilizada para o estudo do eletrodo modificado com o gel de cobalto, em função da maior definição e corrente de pico, e sem a sua deformação. Assim, pelo conjunto de gráficos (Figura 25.C) observa-se um aumento da corrente com o aumento da velocidade, porém na velocidade de 100 mV/s começa a ocorrer deformação do pico de corrente. Sendo um dos parâmetros para o uso na VC a velocidade de 100 mV/s, evitando desta forma a utilização de velocidades muito baixas por causa de interferentes, assim como, velocidades mais altas devido as distorções da forma nos picos dos voltamogramas. Após a escolha do eletrólito, NaOH, testou-se também algumas concentrações do eletrólito, 0,1; 0,5 e 1 Mol/L variando-se a velocidade de varredura, para observar possíveis mudanças do comportamento do gel no eletrólito, Figura 26. O intuito deste estudo envolve a verificação da influência da variação da concentração ou alteração da força iônica da solução eletrolítica.



**Figura 26:** VCs o eletrodo modificado com cobalto coloidal frente ao eletrólito suporte NaOH em diferentes concentrações: (A) 0,1 Mol/L, (B) 0,5 Mol/L e (C) 1 Mol/L.

De acordo com os VCs nas diferentes concentrações do NaOH, verificou-se que a melhor resposta eletroquímica é confirmada para a concentração de 0,5 Mol/L, onde o perfil dos picos referentes aos processos característicos do cobalto permanecem definidos durante as ciclagens para diferentes velocidades. Enquanto que, os perfis para as concentrações 0,1 e 1,0 Mol/L apresentam distorção total do pico. Desta forma, a concentração de 0,5 Mol/L passou a ser utilizada no estudo do eletrodo modificado com cobalto.

Assim, verifica-se melhor a resposta eletroquímica do NaOH, o qual apresenta maior reversibilidade sendo o mais utilizado nos estudos envolvendo géis inorgânicos alcalinos<sup>[13]</sup>.

A partir destes perfis voltamétricos, tomou-se como eletrólito suporte o NaOH, que foi o eletrólito que apresentou melhor resposta voltamétrica, onde os processos característicos do cobalto se mantêm de maneira mais estável, mesmo com o aumento da velocidade de varredura.

#### **5.4 Estudo de caso 1: Ácido Ascórbico (AA)**

Para iniciar o estudo do gel frente ao ácido ascórbico foi necessário estudar a repetibilidade de medida do filme frente ao analito. Desta forma, foram realizadas várias ciclagens (cerca de 70) sobre o eletrodo modificado frente ao ácido ascórbico na concentração de  $3,75 \times 10^{-5}$  Mol/L, NaOH [0,5 Mol/L], (Figura 27).

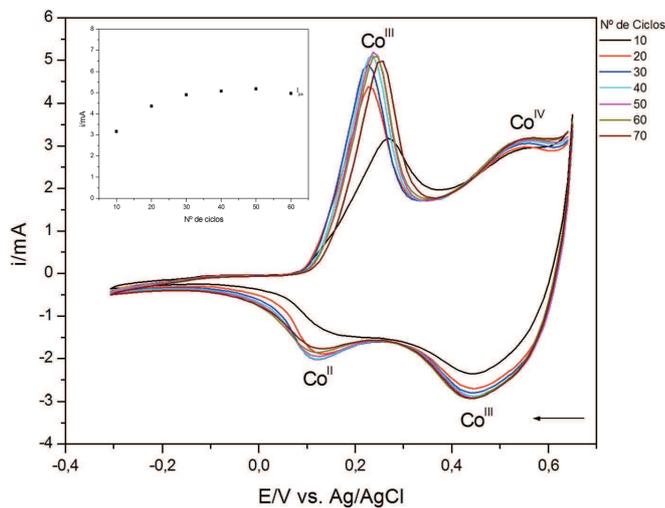
A partir do gráfico (Figura 27), através da corrente de pico ( $E_{pa} = 220$  mV) das ciclagens, 10; 20; 30; 40; 50; 60 e 70, plotou-se uma curva analítica da corrente de cada pico vs. ciclagens, **insert** Figura 27.

De acordo com a Figura 27 inset, o filme do gel de cobalto frente ao ácido ascórbico apresenta boa estabilidade, as correntes de pico referentes às ciclagens mantêm-se estáveis, mesmo o primeiro ponto estando um pouco abaixo, o décimo ciclo corresponde à ativação do filme.

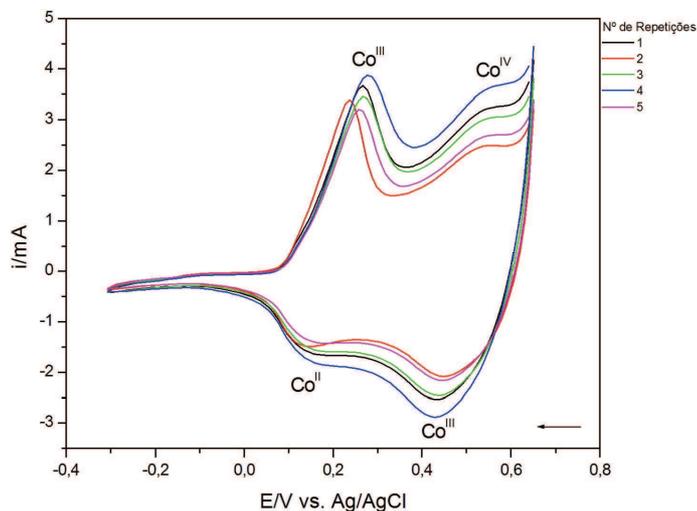
Além disso, foi realizado teste para reprodutibilidade de medida do filme de CoO(OH), (Figura 28), onde fez-se 5 medidas do eletrodo modificado com o gel de cobalto, em NaOH, frente ao ácido ascórbico na concentração de  $3,47 \times 10^{-5}$  Mol/L (em cada ensaio, foram realizadas 10 ciclagens para ativar o eletrodo).

O comportamento eletroquímico do gel na presença do ácido ascórbico, Figura 28, apresenta boa reprodutibilidade, o gráfico demonstra perfis

voltamétricos semelhantes, onde as correntes de picos anódicos e catódicos (IV/III e II/III) se mantêm a cada medida no mesmo potencial, não se sobrepondo devido à diferença da concentração do cobalto, que a cada medida varia devido à deposição do gel no eletrodo ser passível de variação.



**Figura 27:** Voltamogramas referentes ao número de ciclagens do gel de cobalto frente ao ácido ascórbico, concentração de  $3,75 \times 10^{-5}$  Mol/L, NaOH [0,5 Mol/L],  $v= 100$  mV/s. **Insert** Variação da intensidade de corrente anódica na eletrooxidação do ácido ascórbico após sucessivas varreduras de potencial.



**Figura 28:** Gráfico de VCs para a reprodutibilidade do eletrodo modificado na presença do ácido ascórbico, na concentração de  $3,75 \times 10^{-5}$  Mol/L, NaOH [0,5 Mol/L],  $v= 100$  mV/s.

Para analisar as propriedades eletroquímicas do gel de cobalto, como sensor do ácido ascórbico, foram realizados testes para verificar o comportamento do gel a cada adição de alíquotas de AA e com isso registrar os voltamogramas. Os VCs obtidos são representados na Figura 29.

A solução do AA foi preparada minutos antes da utilização devido à forte ação oxidante do analito. O eletrodo modificado com o gel de cobalto demonstrou resposta linear para a oxidação do ácido ascórbico (Figura 29). Como pode-se observar, dentro dos limites investigados de concentração, a corrente de pico aumenta ( $E_{pa} = 310$  mV, pico III) de maneira linear com o aumento da concentração, onde o potencial de pico anódico, desloca sutilmente para valores mais negativos e os potenciais de pico catódico, pico III e II, têm seus valores tendendo para valores mais positivos à medida que a concentração aumenta. O perfil do cobalto frente ao AA não apresenta a formação de um segundo pico anódico característico dos processos do cobalto, pico IV, como demonstrado no gráfico (Figura 29) referente a Vc somente do gel, provavelmente devido a forte adsorção da molécula de AA.

A velocidade de varredura estabelecida foi de 100 mV/s, o VC (Figura 29) apresentou formação de um pico anódico em 310 mV, este potencial de pico correspondente a um dos picos característicos do comportamento do cobalto, que atua como mediador de elétrons, o perfil voltamétrico demonstra um processo de reversibilidade, pico II/III.

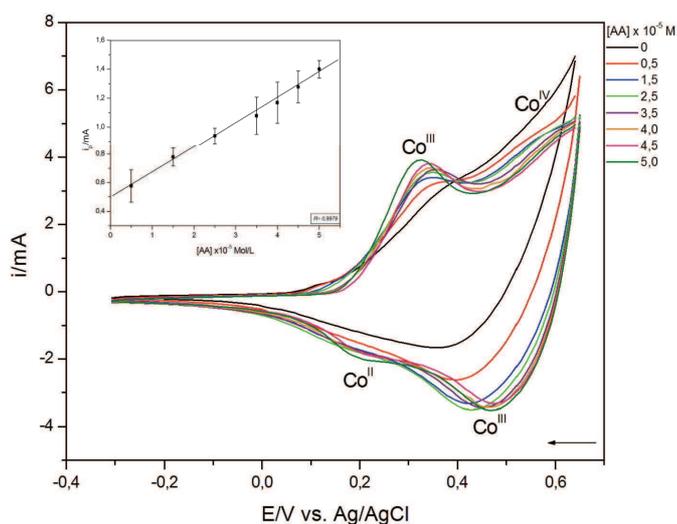
A corrente catalítica foi estimada pela diferença entre a corrente medida na presença do ácido ascórbico e aquela gerada na sua ausência (branco). O Co oxida durante a varredura anódica “eletroquimicamente” devido a aplicação de potencial no processo  $Co^{II}/Co^{III}$ , e “quimicamente” oxida o ácido ascórbico, enquanto o Co é reduzido de  $Co^{IV}$  a  $Co^{III}$ . Desta forma, o ácido ascórbico é eletrocataliticamente reduzido na superfície do eletrodo.

A oxidação ou redução de um substrato que apresenta uma cinética de transferência de elétrons lenta, à superfície do eletrodo, é mediada por um sistema redox que pode trocar elétrons mais rapidamente com o eletrodo e o substrato nesta ordem (processo EC - eletroquímico-químico) ou na ordem inversa (processo CE - químico-eletroquímico), reduzindo o sobrepotencial de ativação. O sobrepotencial de ativação é o potencial adicional a  $E^0$ , necessário para vencer a barreira da energia de ativação de uma dada eletrólise em um dado

eletrodo, e manter a reação a uma dada velocidade. A redução do sobrepotencial de ativação aumenta a seletividade da medida porque permite a aplicação de potenciais de operação mais baixos, e a especificidade é inversamente relacionada à magnitude do potencial aplicado. Isto porque assim fica reduzida, ou mesmo eliminada, a possibilidade de que os potenciais de eletrólise de outras espécies presentes sejam atingidos<sup>[18]</sup>.

A não formação de um pico catódico ocorre provavelmente devido à sobreposição de Co e processos de redução de prótons. Deve-se considerar que a corrente de pico catódica é originada por dois componentes, o primeiro é a corrente de transição necessária para ajustar a concentração dos reagentes na superfície para a concentração de equilíbrio e a segunda é a corrente controlada por difusão. A formação de sítios ativos do cobalto favorece a redução de prótons no processo. Assim, quando os sítios ativos do cobalto é formado na superfície, ocorre um processo de redução de prótons aumentando a corrente registrada no voltamograma. Uma alternativa para determinar a presença de picos catódicos é a escolha de diferentes substratos em que a transferência constante de carga do elétron é diferente<sup>[53]</sup>.

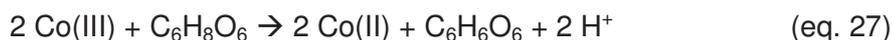
Através do gráfico da corrente vs. potencial, Figura 29, plotou-se um gráfico da curva linear do potencial de pico da oxidação do cobalto, traçando-se uma curva de  $i_{pa}$  vs. [AA], Insert Figura 29.



**Figura 29:** VCs para o eletrodo modificado com CoO(OH), com adições sucessivas de AA, utilizando NaOH [0,5 Mol/L] como eletrólito suporte. **Insert:** Gráfico da curva linear do potencial de pico da oxidação do cobalto ( $E_{pa} = 330$  mV) em função da concentração de AA: de  $0,50 \times 10^{-5}$  a  $5,0 \times 10^{-5}$  Mol/L (medidas em duplicata).

O gráfico (Insert Figura 29) fornece a equação  $i_{pa} = 4,985 \times 10^{-4} + 1,774 \times 10^{-4} \cdot [AA]$  que relaciona de maneira linear, a concentração do ácido ascórbico com a corrente anódica. A faixa de detecção medida variou entre  $0,50 \times 10^{-5}$  a  $5,0 \times 10^{-5}$  Mol/L.

O comportamento catalítico de Co/Pt para AA pode ser explicado pelo seguinte mecanismo<sup>[31]</sup>:



Onde: ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , ácido ascórbico) e ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ , ácido ascórbico dehidro)<sup>[31]</sup>.

A partir dos dados obtidos foram medidos os limites de detecção (LD) e os limites de quantificação (LQ) do EQM como sensor de AA, sendo estes obtidos dos parâmetros estatísticos da curva analítica. O LD calculado utilizou-se do desvio padrão da média aritmética de dez voltamogramas obtidos do branco, a partir das correntes médias no mesmo potencial de pico de oxidação do cobalto, (pico III), na presença do ácido ascórbico aplicando-se na equação 24 e 25 respectivamente.

Os valores de LD e LQ calculados foram:

LD:  $1,67 \times 10^{-6}$  mol/L;

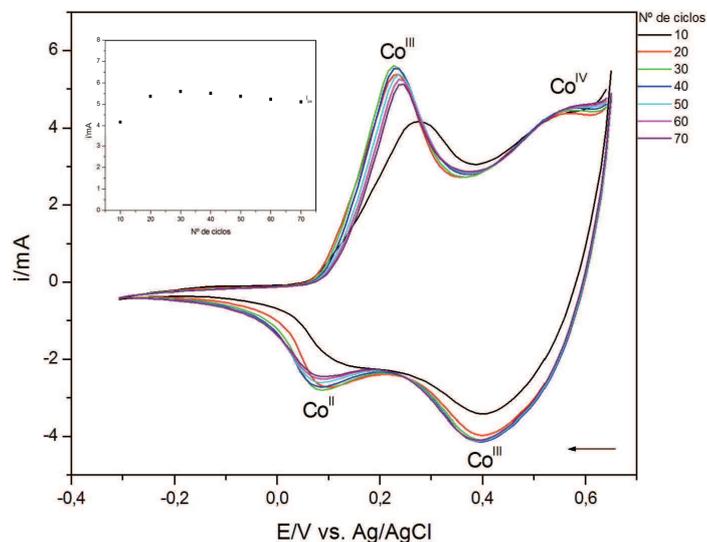
LQ:  $5,56 \times 10^{-6}$  mol/L.

Apesar da complexidade da molécula de AA, de acordo com a VC o eletrodo modificado apresenta uma boa sensibilidade e estabilidade na presença deste analito, como observado nesta faixa de concentração estudada,  $0,5 \times 10^{-5}$  a  $5 \times 10^{-5}$  Mol/L.

### 5.5 Estudo de Caso 2: Ácido Oxálico

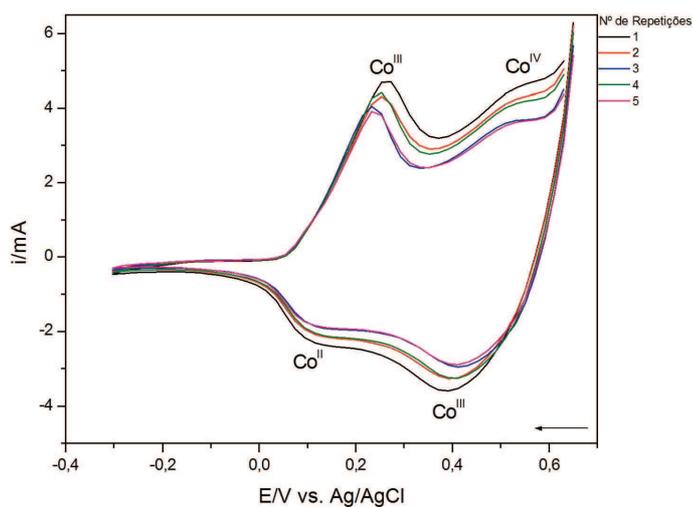
Ao iniciar os testes com o ácido oxálico também foi feito um estudo da estabilidade do gel frente o analito, onde foram realizadas ciclagens sucessivas (~70 ciclos), e assim estabelecer quanto o EQM de cobalto fica estável frente ao AO, Figura 30. Para verificar a estabilidade da corrente de pico referente ao filme frente ao analito, plotou-se uma curva do pico de corrente anódica, pico III, vs. número de ciclagens, Insert Figura 30.

Da mesma forma que para o AA, o filme mostra-se estável, considerando o primeiro ponto pouco abaixo em relação aos outros por se referir à décima ciclagem, onde ocorre a ativação dos sítios do cobalto.



**Figura 30:** VCs referente ao número de ciclagens do gel de cobalto na presença de ácido oxálico na concentração de  $3,75 \times 10^{-5}$  Mol/L, NaOH [0,5 Mol/L],  $v = 100$  mV/s. **Insert:** Gráfico da variação da corrente pico de anódica (pico III) vs. número de ciclagens.

Para os testes de reprodutibilidade do filme de  $\text{CoO}(\text{OH})$ , fez-se 5 medidas do eletrodo modificado, em NaOH [0,5 Mol/L], frente ao ácido oxálico na concentração de  $3,47 \times 10^{-5}$  Mol/L (a cada ensaio, foram feitas 10 ciclagens para ativar o eletrodo). A Figura 31 mostra perfis voltamétricos semelhantes que demonstram reprodutibilidade do material na presença do analito.



**Figura 31:** Gráfico de VCs para a reprodutibilidade do eletrodo modificado na presença do ácido oxálico, na concentração de  $3,75 \times 10^{-5}$  Mol/L, NaOH [0,5 Mol/L],  $v = 100$  mV/s.

Para o estudo da eletrocatalise, foram obtidos VCs para cada adiçao de AO, no qual ocorre um aumento na corrente de pico correspondente ao aumento da concentraçao, este aumento de corrente foi monitorado atraves do pico anodico, pico III ( $E_{pa} = 218 \text{ mV}$ ), Figura 32.

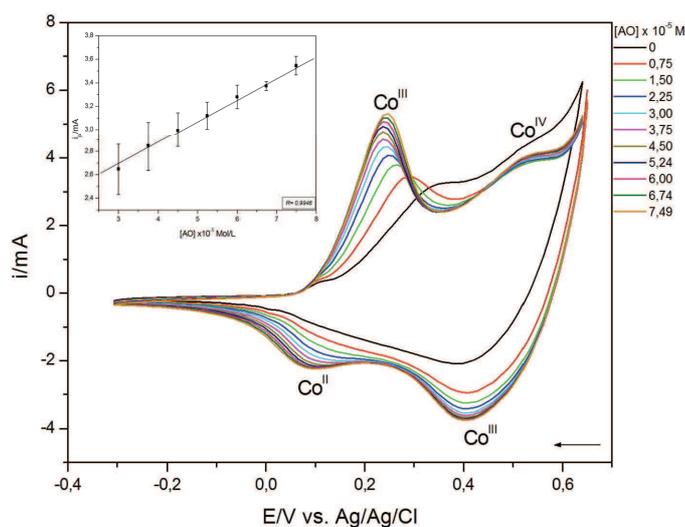
O processo redox do VCs (Figura 32) mostra que a oxidaçao do AO ocorre quimicamente pela transferencia do eltron diretamente para o metal, o  $\text{Co(II)}$  e oxidado eletroquimicamente a  $\text{Co(III)}$ , processo referente ao par de picos II/III, assim como no caso do AA. Alm deste, existe outro par de picos redox que provavelmente corresponde ao processo redox  $\text{Co(IV)/Co(III)}$ . No voltamograma observa-se o perfil das ciclagens, que ocorre um processo reversivel para os dois processos, pico IV/III e II/III, onde ha o surgimento tanto dos picos anodicos quanto catodicos de cada processo. Entre os picos II/III e IV/III ve-se uma acentuada separaçao dos processos, especie de "ombro" (separaçao dos processos), que se forma a medida que a concentraçao aumenta.

A partir do grafico (Figura 32), obteve-se a curva analitica para a corrente de pico de oxidaçao do cobalto,  $E_{pa} = 246 \text{ mV}$ . Traçando-se uma curva de  $i_{pa}$  vs. [AO] como visto no grafico insert Figura 32.

O grafico (insert da Figura 32), fornece a equaçao  $i_{pa} = 2,15 \times 10^{-3} + 1,375 \times 10^{-4} \cdot [\text{AO}]$  que relaciona, de maneira linear, a concentraçao do acido oxalico e a corrente anodica. A faixa de detecçao variou entre  $3,00 \times 10^{-5}$  a  $7,49 \times 10^{-5} \text{ Mol/L}$ .

O eletrodo modificado com o gel de cobalto mostrou resposta linear para o processo catalitico do AO, a medida que aumentou a concentraçao aumentou tambem a corrente de pico anodica, isto reflete o processo de oxidaçao sofrida pelo cobalto que atua como mediador de eltrons (intensificador amperometrico) na reaçaõ com os analitos.

Comparativamente, a sensibilidade da platina pura e do eletrodo modificado com o cobalto frente ao analito, notou-se grande melhora quando utilizado o EQM, ja que para o eletrodo de platina pura o AO não foi detectado na concentraçao estudada, este fator se mostra de grande relevancia para utilizaçao do EQM de cobalto como sensor de AO.



**Figura 32:** VCs para o eletrodo modificado com CoO(OH) com adições sucessivas de AO, em NaOH [0,5 Mol/L] como eletrólito suporte,  $v = 100$  mV/s. **Insert:** Gráfico do potencial de pico da oxidação do cobalto ( $E_{pa} = 246$  mV) em função da concentração de AO: de  $3 \times 10^{-5}$  a  $7,49 \times 10^{-5}$  Mol/L (medidas em duplicata).

A partir dos dados obtidos foram medidos os limites de detecção (LD) e os limites de quantificação (LQ) para a platina como sensor de AO, sendo estes obtidos dos parâmetros estatísticos da curva analítica. O LD calculado utilizou-se do desvio padrão da média aritmética de dez voltamogramas obtidos do branco, a partir das correntes médias no mesmo potencial de pico de oxidação do cobalto, (pico III), na presença do ácido oxálico aplicando-se na equação 24 e 25 respectivamente.

Os valores de LD e LQ calculados foram:

LD:  $1,15 \times 10^{-6}$  mol/L;

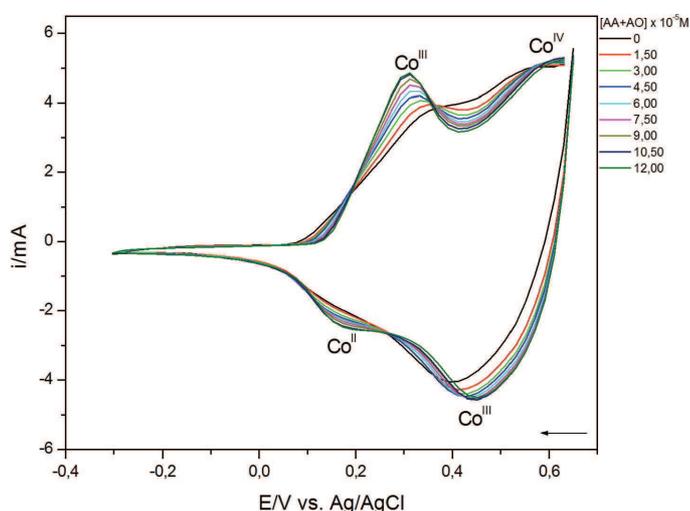
LQ:  $3,83 \times 10^{-5}$  mol/L.

### 5.6 Estudo de Caso 3: Ácido Oxálico + Ácido Ascórbico

Além da análise de cada analito separadamente, estudou-se o comportamento dos analitos na mesma solução, em concentrações equimolares. O comportamento dos dois frente ao EQM de cobalto está representado na Figura 33.

Os VCs obtidos foram registrados para o estudo da eletrocatalise dos dois ácidos na faixa de concentração de  $1,50 \times 10^{-5}$  a  $12,0 \times 10^{-5}$  Mol/L. A velocidade de varredura estabelecida foi de 100 mV/s. Para a mistura equimolar dos dois ácidos

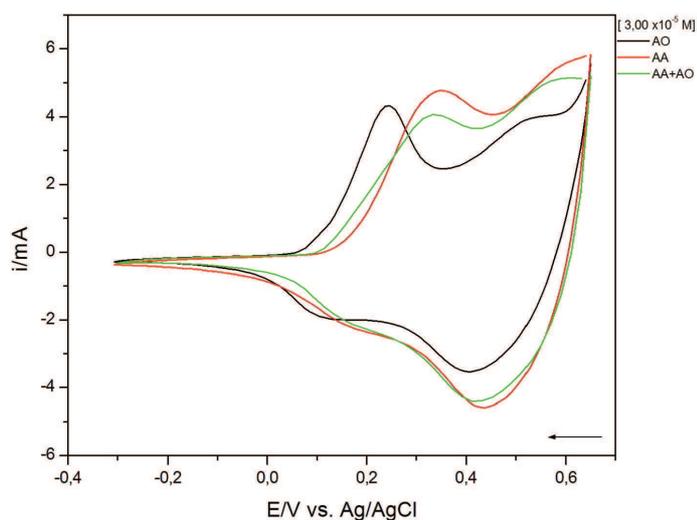
verifica-se um aumento da corrente de pico de forma linear a cada adição dos ácidos. Os picos no gráfico (Figura 33) são referentes ao cobalto, que é oxidado por ambos os ácidos, onde não se observa nenhum processo que não seja referente aos picos correspondentes ao cobalto. Não existem parâmetros para a definição de qual ácido reage primeiro, já que a técnica não consiste na separação dos picos. Ocorre a presença de um pico anódico definido em 311 mV, entre os picos IV/III e III/II como se observa no gráfico, ocorre a formação de um “ombro” (na faixa de 380 a 500 mV), à medida que a concentração dos analitos aumenta. De acordo com os VCs (Figura 33), observa-se que ocorre reversibilidade para os dois processos do cobalto (picos IV/III e II/III).



**Figura 33:** VCs obtidos utilizando o eletrodo de platina modificado com  $\text{CoO}(\text{OH})$  com adições sucessivas de AA e AO em concentrações equimolares, em solução de  $\text{NaOH}$   $[0,5 \text{ Mol/L}]$ ,  $v = 100 \text{ mV/s}$ .

Ao final do estudo por VC, tem-se o gráfico (Figura 34), onde destacam-se os VCs dos dois analitos e da mistura de ambos, na concentração de  $3,0 \times 10^{-5} \text{ Mol/L}$ . Nesta figura, observa-se que os processos de oxidação para os dois ácidos, onde cada analito apresenta um pico de oxidação característico. O ácido oxálico  $E_{pa} = 220 \text{ mV}$ , ácido ascórbico  $E_{pa} = 310 \text{ mV}$  e para a mistura  $E_{pa}$  em  $305 \text{ mV}$ , onde o ácido oxálico tende para valores mais negativos com a formação de pico anódico de maior corrente e formação de “ombros” mais acentuados. O pico de corrente do AO se mostra mais definido quando comparado ao AA e com a mistura dos ácidos. Os VCs para o AA e para a mistura apresentam valores de potencial de pico anódico praticamente iguais, porém com uma diminuição de corrente, em

seus VCs as correntes de pico tendem para valores mais positivos. A similaridade do perfil pode estar indicando uma predominância da ação do ácido ascórbico no processo de oxidação/redução na mistura dos analitos. Em potenciais próximo da reação de evolução de oxigênio o par redox  $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{IV}}$  é predominante. Neste estudo os resultados propõem um sistema  $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}(\text{OH})/\text{CoO}_2$ <sup>[30]</sup>.



**Figura 34:** VCs obtidos utilizando o eletrodo de platina modificado com  $\text{CoO}(\text{OH})$ , na presença do ácido ascórbico, oxálico e mistura dos dois ácidos, todos na concentração de  $3,00 \times 10^{-5}$  Mol/L,  $\text{NaOH}$  [0,5 mol/L],  $v = 100$  mV/s.

### 5.7 Voltametria de Onda Quadrada (VOQ)

Ao iniciar um estudo é necessário que levar em consideração todos os fatores que podem interferir ou mesmo predizer o comportamento de um sistema. Considerando o fato de que a VOQ é uma técnica que necessita estabelecer parâmetros para a realização das medidas, fez-se um planejamento fatorial, para analisar quais os melhores parâmetros a serem utilizados no estudo. O planejamento fatorial utilizado foi o de ordem  $2^3$ , pois na VOQ temos três fatores que interferem nos resultados, ou seja: amplitude, frequência e incremento e dois níveis, o que nos resulta em 8 ensaios à serem realizados. Antes de se estabelecer os valores destes fatores, fez-se um estudo em literatura para saber os valores mais utilizados em experimentos. Adotou-se sempre o mesmo procedimento para AA e AO.

### 5.7.1 VOQ para AA

Na Tabela 4, têm-se os valores das correntes de pico direta, reversa e resultante, que correspondem às variações dos fatores no planejamento fatorial para os 8 ensaios (Figuras complementares: 1, 2 e 3 em anexo). As correntes de pico foram registradas separadamente para obter a corrente de pico que apresentasse maior valor, para que este fosse utilizado no experimento. As medidas foram feitas em duplicatas e com isto, as correntes de pico medidas apresentam o valor do erro associado a cada pico.

**Tabela 4:** Planejamento fatorial para escolha dos parâmetros utilizados na VOQ para o ácido ascórbico.

Ensaio	Fatores			$i_{\text{pico}}$ (mA)	$i_{\text{pico}}$ (mA)	$i_{\text{pico}}$ (mA)
	1	2	3	(direta)	(resultante)	(reversa)
1	-	-	-	0,957±0,013	1,588±0,029	0,374±0,061
2	+	-	-	2,101±0,024	2,768±0,036	0,846±0,001
3	-	+	-	3,135±0,147	2,405±0,009	2,031±0,017
4	+	+	-	3,781±0,130	4,520±0,373	1,833±0,009
5	-	-	+	3,984±0,015	2,675±0,147	2,258±1,252
6	+	-	+	4,826±0,143	4,127±0,251	2,355±0,009
7	-	+	+	4,806±0,003	2,741±0,002	3,696±0,102
8	+	+	+	5,526±0,234	4,047±0,0002	3,225±0,020

A partir dos dados da Tabela 4, foi feita uma nova tabela que considera os efeitos causados por cada fator e da interação entre os fatores, Tabela 5.

De acordo com a Tabela 4, o ensaio 8 apresenta melhores resultados, onde a corrente direta apresenta um maior valor de pico, sendo 5,526 mA, assim, observou-se que os fatores com maiores valores contribuíram para maiores correntes. Desta forma, a corrente direta passou a ser utilizada nas medidas. Para a Tabela 5, observa-se que para o pico de corrente direta a qual mostra maior corrente de pico, o fator que mais causa efeito na medida é o fator 3, que corresponde ao incremento, o fator 1 a amplitude e o fator 2 a frequência. Desta forma, o incremento e a frequência promovem um aumento na velocidade da técnica, já que a velocidade da VOQ é dada pelo produto do incremento com a

frequência, porém, quanto maior o incremento maior o alargamento do pico, o que pode gerar uma má resolução nos voltamogramas.

Após o estudo do planejamento fatorial, definiu-se que as melhores condições seguem os parâmetros do ensaio 8 onde;  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$ ,  $f = 30 \text{ Hz}$ .

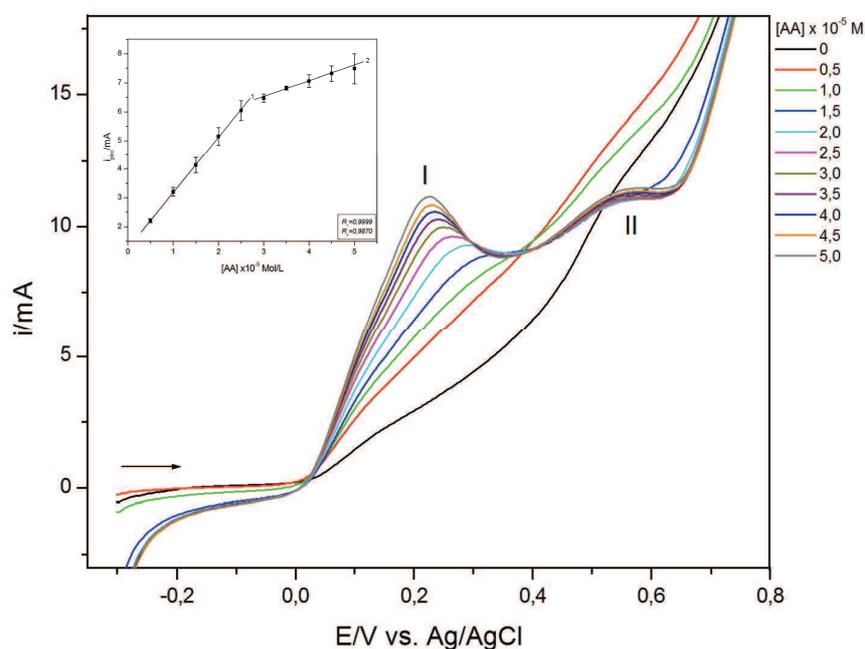
**Tabela 5:** Efeitos gerados pelas combinações dos fatores e da interação entre eles para o ácido ascórbico.

Fatores	Efeitos		
	$i_{\text{pico}}(\text{mA})\text{-Direta}$ 0,149	$i_{\text{pico}}(\text{mA})\text{-Resultante}$ 0,163	$i_{\text{pico}}(\text{mA})\text{-Reversa}$ 0,215
<b>1</b>	0,838	1,513	-0,025
<b>2</b>	1,344	0,639	1,238
<b>3</b>	2,292	0,577	1,612
<b>12</b>	-0,155	0,197	-0,310
<b>13</b>	-0,057	-0,134	-0,162
<b>23</b>	-0,584	-0,646	-0,084
<b>123</b>	-0,094	-0,270	0,025

No gráfico (Figura 35), a VOQ para o EQM de cobalto frente ao ácido ascórbico, tem-se a corrente de pico direta variando com a concentração do AA. O pico da corrente direta aumenta com a concentração do ácido ascórbico, a faixa de concentração estudada foi de  $0,5 \times 10^{-5}$  a  $5,0 \times 10^{-5} \text{ Mol/L}$ . Observa-se a formação de dois picos (III e II) os quais começam a se definir a partir da concentração  $1,5 \times 10^{-5} \text{ Mol/L}$ , estes dois processos começam a se separar e formam um “ombro” entre os dois picos, o pico I se torna mais evidente com o aumento das concentrações, enquanto o pico II, se forma na concentração de  $1,5 \times 10^{-5} \text{ Mol/L}$  e mantém-se constante.

Os valores correspondentes as correntes do pico I ( $E_{\text{pico}} = 229 \text{ mV}$ ), Figura 35, foram relacionadas em um gráfico de pico de corrente vs. concentração do ácido ascórbico, Insert Figura 35, que apresenta duas curvas lineares, para baixas e altas concentrações do ácido ascórbico, indicando processo adsorptivo das espécies presentes na solução. Ocorrendo um aumento de corrente de forma linear em função da concentração.

O gráfico insert da Figura 35, apresenta duas inclinações, que fornece a equação  $i_{\text{pico}} = 1,246 + 1,935 \cdot [\text{AA}]$  que relaciona, de maneira linear, a concentração do ácido ascórbico com a corrente para baixas concentrações, com faixa de detecção variando entre  $0,5 \times 10^{-5}$  a  $2,5 \times 10^{-5}$  Mol/L, e para altas concentrações tem-se pelo gráfico uma equação de  $i_{\text{pico}} = 4,899 + 0,544 \cdot [\text{AA}]$ , sendo a faixa de detecção medida entre  $3,0 \times 10^{-5}$  a  $5,0 \times 10^{-5}$  Mol/L. Apesar da alta velocidade gerada pelos parâmetros da técnica, o qual pode gerar alargamento do pico, vê-se a formação de picos bem definidos, Figura 35.



**Figura 35:** VOQ para o eletrodo de platina modificado com gel de cobalto na presença de diferentes concentrações de ácido ascórbico, NaOH [0,5 Mol/L],  $a = 50$  mV,  $\Delta E_s = 4$  mV,  $f = 30$  Hz.

**Insert:** Gráfico da curva linear do potencial de pico da oxidação do cobalto ( $E_{\text{pico}} = 229$  mV) em função da concentração de AA: de  $0,5 \times 10^{-5}$  a  $5,0 \times 10^{-5}$  Mol/L.

A partir dos dados obtidos foram medidos os limites de detecção (LD) e os limites de quantificação (LQ) para o EQM como sensor de AA, sendo estes obtidos dos parâmetros estatísticos da curva analítica. O LD calculado utilizou-se do desvio padrão da média aritmética de dez voltamogramas obtidos do branco, a partir das correntes médias no mesmo potencial de pico de oxidação do cobalto, (pico I), na presença do ácido ascórbico aplicando-se na equação 24 e 25, respectivamente.

Para baixas concentrações na faixa de concentração de  $0,5 \times 10^{-5}$  a  $2,5 \times 10^{-5}$  Mol/L, sendo:

LD:  $2,59 \times 10^{-6}$  mol/L;

LQ:  $8,64 \times 10^{-5}$  mol/L.

E para altas concentrações, a faixa de concentração analisada foi de  $3,0 \times 10^{-5}$  a  $5,0 \times 10^{-5}$  Mol/L, sendo o LD e LQ:

LD:  $7,29 \times 10^{-6}$  mol/L;

LQ:  $2,43 \times 10^{-5}$  mol/L.

### 5.7.2 VOQ para o AO

Da mesma forma que para o ácido ascórbico, foi realizado um planejamento fatorial para o ácido oxálico, planejamento  $2^3$ .

Na tabela 6, tem-se os valores das correntes de pico da direta, reversa e resultante, que correspondem às variações dos fatores no planejamento fatorial para os 8 ensaios (Figuras complementares: 4, 5 e 6 em anexo). Estas foram tiradas separadamente, para comparar qual apresenta maior valor de pico e assim ser utilizado no experimento. As medidas foram feitas em duplicata e assim temos o erro associado a cada pico.

**Tabela 6:** Planejamento fatorial para a escolha dos parâmetros para a realização das medidas de VOQ para o ácido oxálico.

Ensaio	Fatores			$i_{\text{pico}}$ (mV)	$i_{\text{pico}}$ (mV)	$i_{\text{pico}}$ (mV)
	1	2	3	(direta)	(resultante)	(reversa)
1	-	-	-	$2,208 \pm 0,60$	$2,593 \pm 0,175$	$1,257 \pm 0,216$
2	+	-	-	$3,114 \pm 0,329$	$4,523 \pm 0,146$	$0,797 \pm 0,055$
3	-	+	-	$3,373 \pm 0,041$	$3,068 \pm 0,001$	$1,195 \pm 1,581$
4	+	+	-	$4,221 \pm 0,0003$	$4,814 \pm 0,140$	$1,424 \pm 0,216$
5	-	-	+	$4,175 \pm 0,109$	$3,186 \pm 0,002$	$2,641 \pm 0,275$
6	+	-	+	$5,191 \pm 0,098$	$4,806 \pm 0,042$	$1,827 \pm 0,479$
7	-	+	+	$5,070 \pm 0,535$	$3,077 \pm 0,002$	$3,604 \pm 0,645$
8	+	+	+	$5,766 \pm 0,635$	$4,370 \pm 0,001$	$2,804 \pm 0,903$

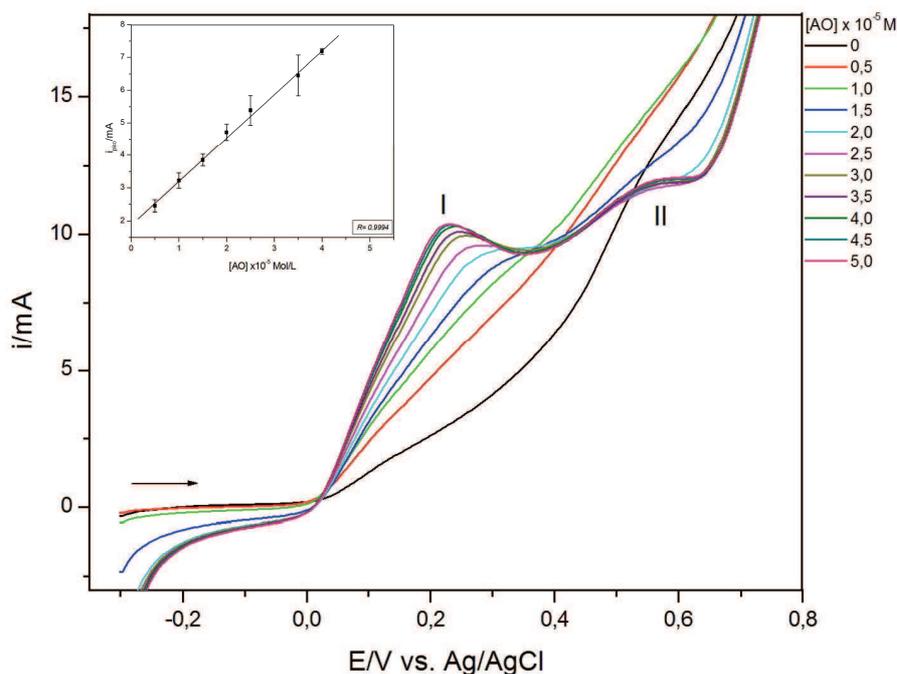
A partir dos dados da tabela 6, foi feita uma nova tabela que considera os efeitos causados por cada fator e pela combinação entre estes, Tabela 6.

De acordo com a Tabela 6, o ensaio 8 apresenta melhores resultados, onde a corrente direta apresenta maior valor de pico, sendo 5,766mA, assim, observou-se que os fatores com maiores valores contribuíram para maiores correntes, que passou a ser utilizada nas medidas. Para a Tabela 6 observa-se que para o pico de corrente direta que mostra maior corrente de pico, o fator que mais causa efeito na medida é o fator 3, que corresponde ao incremento, o fator 1 a amplitude e o fator 2 a frequência. Desta forma, o incremento e a frequência promovem um aumento na velocidade da técnica, já que a velocidade da VOQ é dada pelo produto do incremento com a frequência. Porém, quanto maior o incremento maior o alargamento do pico, o que pode gerar uma má resolução nos voltamogramas.

**Tabela 7:** Efeitos gerados pelas combinações dos fatores e da interação entre eles para o ácido oxálico.

Fatores	Efeitos		
	$I_{pico}$ (mV) Direta 0,271	$I_{pico}$ (mV) Resultante 0,126	$I_{pico}$ (mV) Reversa 0,37
<b>1</b>	0,867	1,647	- 0,461
<b>2</b>	0,936	0,055	0,627
<b>3</b>	1,822	0,111	1,551
<b>12</b>	- 0,094	- 0,128	0,176
<b>13</b>	- 0,011	- 0,191	- 0,346
<b>23</b>	- 0,201	- 0,328	0,344
<b>123</b>	- 0,065	- 0,035	- 0,169

Após o estudo do planejamento fatorial, assim como para o ácido ascórbico, escolheu-se que as melhores condições seguem os parâmetros do ensaio 8, onde:  $a= 50$  mV,  $\Delta E_s= 4$ mV,  $f= 30$  Hz. No gráfico (Figura 36), tem-se a VOQ para o EQM de cobalto frente ao ácido oxálico, nele os picos de corrente direta variam com a concentração do AO.



**Figura 36:** VOQ para o eletrodo de platina modificado com gel de cobalto na presença de diferentes concentrações de ácido oxálico, NaOH [0,5 Mol/L],  $a = 50$  mV,  $\Delta E_s = 4$  mV,  $f = 30$  Hz.

**Insert:** Gráfico da curva linear do potencial de pico da oxidação do cobalto ( $E_p = 218$  mV) em função da concentração de AO: de  $0,5 \times 10^{-5}$  a  $4,0 \times 10^{-5}$  Mol/L.

Na Figura 36, o pico da corrente direta aumenta com a concentração do ácido oxálico, a faixa de concentração estudada foi de  $0,5 \times 10^{-5}$  a  $5,0 \times 10^{-5}$  Mol/L. Observa-se a formação de dois picos (I e II) os quais começam a se definir a partir da concentração  $1,5 \times 10^{-5}$  Mol/L, estes dois processos começam a se separar e formar um “ombro” entre os dois picos, o pico I se torna mais evidente com o aumento das concentrações.

Os valores correspondentes as correntes do pico I ( $E_{pico} = 229$  mV), Figura 36, foram relacionadas em um gráfico de pico de corrente vs. concentração do ácido oxálico, insert Figura 36.

O gráfico, insert Figura 36, apresenta uma curva linear em relação à concentração do ácido oxálico. Com ele observa-se a linearidade do aumento de corrente em função da concentração.

A Figura 36 insert, fornece a equação  $i_{pico} = 1,859 + 1,335 \cdot [AO]$  que relaciona de maneira linear, a concentração do ácido oxálico com a corrente para o pico I, onde a faixa de detecção medida variou entre  $0,5 \times 10^{-5}$  a  $4,0 \times 10^{-5}$  Mol/L.

A partir dos dados obtidos foram medidos os limites de detecção (LD) e os limites de quantificação (LQ) para o EQM como sensor de AO, sendo estes obtidos dos parâmetros estatísticos da curva analítica. O LD calculado utilizou-se do desvio padrão da média aritmética de dez voltamogramas obtidos do branco, a partir das correntes médias no mesmo potencial de pico de oxidação do cobalto, (pico I), na presença do ácido ascórbico aplicando-se na equação 24 e 25, respectivamente.

LD:  $7,56 \times 10^{-6}$  mol/L;

LQ:  $2,52 \times 10^{-5}$  mol/L.

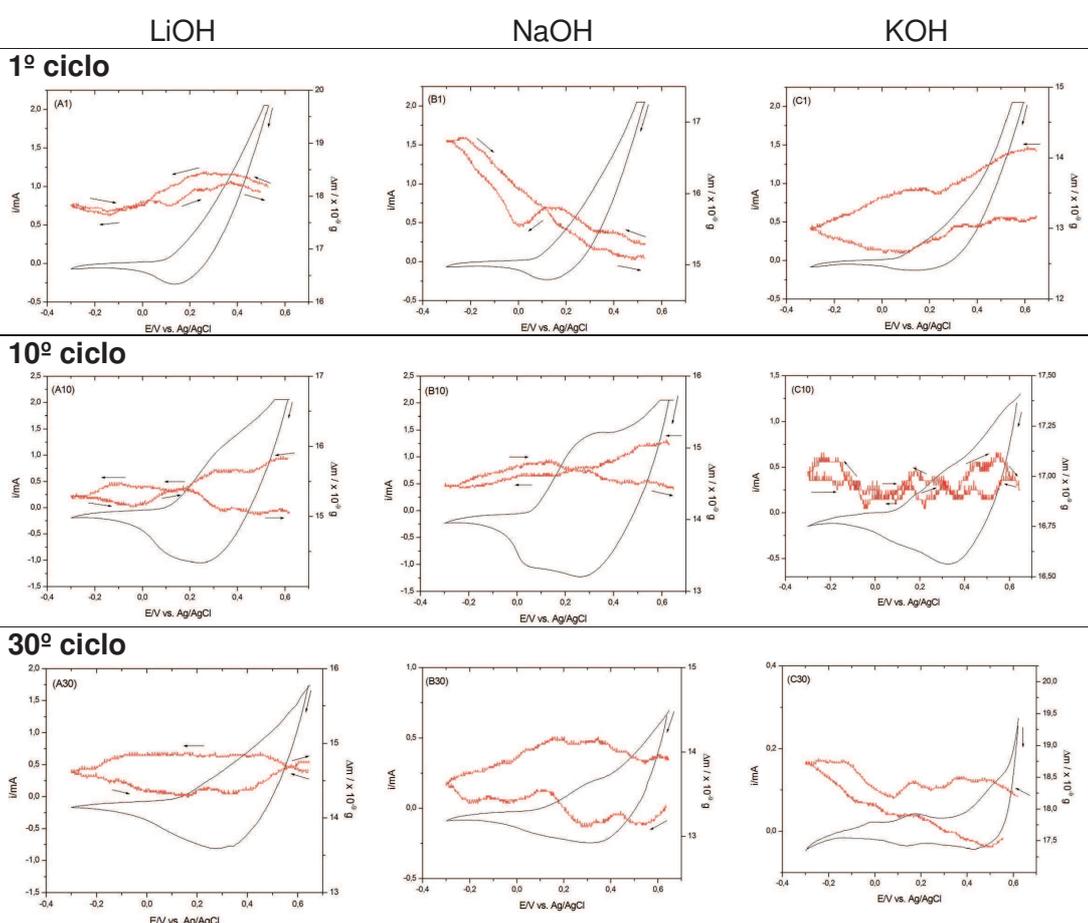
### 5.8 MECQ

Foi realizado um estudo eletrogravimétrico na MECQ (recoberto com platina), para analisar os processos envolvendo o gel de cobalto,  $\text{CoO}(\text{OH})$ , frente aos três eletrólitos: NaOH, LiOH e KOH, concentração 0,5 Mol/L, velocidade de 100 mV/s, as medidas relacionam a VC e MECQ, representando a variação de corrente e massa, respectivamente, em função de um potencial. A compreensão dos processos relacionados com o eletrólito tornam-se importantes, pois estes podem interferir no mecanismo da reação.

Os experimentos utilizando a MECQ para os eletrólitos: LiOH, NaOH e KOH, são representados pelos gráficos da Figura 37, (A1, B1 e C1) respectivamente, sendo o primeiro ciclo de varredura de cada eletrólito. Da mesma forma, os gráficos de A10, B10 e C10 representam o décimo ciclo e A30, B30 e C30 para o trigésimo ciclo de varredura em cada eletrólito. Desta forma, fez-se um estudo detalhado e comparativo, a fim de verificar quais as variações de massa poderiam estar ocorrendo.

O gel de cobalto foi estudado na presença dos eletrólitos para verificar a ocorrência das reações de adsorção/dessorção envolvendo os íons  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{OH}^-$  na estrutura do gel. Ao analisar A1, B1 e C1 (Figura 37), observa-se pelo gráfico de VC o perfil voltamétrico é semelhante, porém para o gráfico de MECQ para os mesmos mostram-se com diferentes variações de massa ( $\Delta m$ ) em função do potencial, onde tem-se faixas de variações aproximadas para (A1) de  $17,5$  à  $18,5 \times 10^{-9}$  g, (B1) de  $15$  à  $17 \times 10^{-9}$  g e (C1) de  $12,5$  à  $14 \times 10^{-9}$  g, com pequenas variações de massa.

A análise das variações de massa referente à todo o processo, os quais correspondem aos processos envolvidos no contato  $\text{CoOOH}/\text{solução}$ , fica evidente no gráfico de MECQ para A1 que o aumento e a queda de massa não expressam informações significativas ao ser comparado com o primeiro ciclo dos outros dois eletrólitos, enquanto B1 indica maior variação ( $\Delta m$ ) de massa e oscilações de aumento e queda de massa principalmente para valores de potenciais mais negativo, e C1 apesar de apresentar uma variação de massa ( $\Delta m$ ) próxima a B1, esta permaneceu constante.



**Figura 37:** Gráficos referentes a VC (—) e MECQ (---) para LiOH (A1, A10, A30), NaOH (B1, B10, B30) e KOH (C1, C10, C30), eletrólitos na concentração 0,5 Mol/L,  $v = 100$  mV/s.

Para A10, B10 e C10 que representam o décimo ciclo, observa-se no gráfico de VC que os perfis voltamétricos começam a se diferenciar, considerando que durante todo o estudo deste trabalho estabeleceu-se o décimo ciclo como ponto de partida para a ativação do gel de cobalto, e desta forma, no perfil de VC para cada eletrólito começa-se a observar os picos referentes aos processos do cobalto. Comparativamente o gráfico com os picos mais característicos se refere ao B10, na MECQ os mesmos mostram-se com perfis de variações de massa ( $\Delta m$ ) em função do potencial, com faixas aproximadas para (A10) de  $15$  à  $16 \times 10^{-9}$  g, (B10) de  $14,5$  à  $15 \times 10^{-9}$  g e (C10) de  $16,9$  à  $17,15 \times 10^{-9}$  g, também observando-se pequenas variações de massa. As variações de massa ficam evidentes na MECQ, onde ocorrem perfis similares para A10, B10, e C10 e as variações de massa não expressam variação coerentes com o processo.

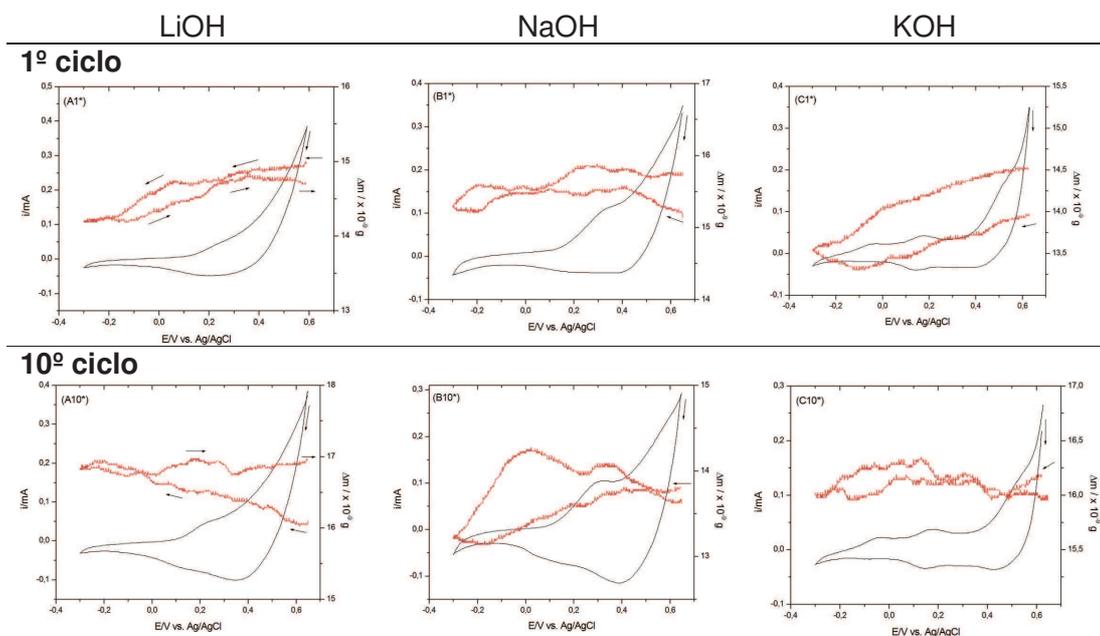
No processo envolvendo a trigésima ciclagem para os três eletrólitos, observa-se através dos perfis voltamétricos que estruturalmente o gel sofreu alterações, entretanto a variação de massa continua com valores aproximados aos ciclos anteriores, onde (A30) está na faixa de  $14,5$  à  $15 \times 10^{-9}$  g, (B30) de  $13$  à  $15 \times 10^{-9}$  g e (C30) de  $17,5$  à  $19 \times 10^{-9}$  g. Nesta etapa as variações de massa apresentam menos oscilações relacionadas ao aumento e queda de massa, a qual permanece relativamente constante para os três eletrólitos.

O filme usado na 30ª ciclagem de A30, B30 e C30 (Figura 37) permaneceu no sistema, o qual foi deixado em repouso durante um período de três horas (procedimento realizado para os três eletrólitos) e após este tempo realizou-se uma varredura (1º ciclo após 3 horas de repouso) registrou-se o vc e MECQ, assim como para a 10ª ciclagem (10º ciclo após 3 horas de repouso), Figura 38.

Após o sistema ter ficado em repouso por um período de três horas, continuou-se observando mudanças estruturais para o gel nos três eletrólitos (Figura 38), e mesmo assim o aumento e a queda de massa continuaram acontecendo. Através dos gráficos temos variações de massa na ordem de nanogramas, que representam o limite de detecção da MECQ, mas que apesar de pequenas expressam valores dos processos referentes ao cobalto.

Considerando-se os experimentos realizados que utilizaram como eletrólito suporte o NaOH, analisou-se o 10º ciclo onde observou-se dois picos referentes aos processos de redução do cobalto nos potenciais  $0,3$  e  $0,02$  V; o qual é acompanhado por uma diminuição de massa, que indica ativação do Co no

eletrodo. Depois de reverter o potencial de -0,3 V, a oxidação do cobalto prossegue até 0,3 V, onde ocorre um novo ganho de massa. Em outras regiões de potenciais onde a variação de massa permanece constante, não ocorre reação faradaica.



**Figura 38:** Gráficos referentes a VC (—) e MECQ (—) ap para LiOH (A1\*, A10\*), NaOH (B1\*, B10\*) e KOH (C1\*, C10\*) após 3 horas do sistema em repouso, concentração 0,5 Mol/L,  $v=100$  mV/s.

O valor de  $M/z$  combina os dados  $\Delta f$  e  $Q$  em um único fator que pode ser usado para discutir o mecanismo de reação em uma forma simples. O valor correspondente pode ser facilmente calculado para qualquer reação eletroquímica e indica se é uma reação única ou várias reações paralelas que ocorrem em superfície do eletrodo. Calculado o  $M/z$  este leva em conta a mudança para ambos os processos: aumento da massa devido à adsorção de moléculas menos a contribuição da massa de moléculas adsorvida do solvente<sup>[42]</sup>.

Ao relacionarmos o valor da massa em razão dos elétrons ( $M/z$ ) envolvidos na reação do cobalto obtidos através dos gráficos que relacionam a variação da massa pelo potencial, o  $\text{CoO}(\text{OH})$  deveria apresentar um valor de massa em torno de 92 g/mol, dessa forma, os valores de  $M/z$  devem representar valores aproximados com a variação correspondente a adsorção/dessorção dos cátions ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ). Apesar dos processos não representarem um valor claro nesta faixa, provavelmente devido à baixa densidade de corrente e mudanças de

freqüências perto do nível de ruído, pode-se observar que ocorre um processo de variação de massa resultante da interação do  $\text{CoO(OH)}$  com a solução ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{LiOH}$  e  $\text{KOH}$ ).

Deve-se levar em conta alguns fatores que podem afetar a resposta da MECQ e que não relacionam com a mudança de massa: mudanças de viscosidade, análise quantitativa precisa de  $\text{Co(II)}$ <sup>[44]</sup>, se a estrutura e/ou o tamanho da célula unitária do substrato e do metal eletrodepositado forem diferentes, um stress de rede pode vir a ocorrer ocasionando assim uma variação na frequência de ressonância do cristal de quartzo com uma maior intensidade. Também, adicionalmente é sensível a variações de rugosidade da superfície do eletrodo ou filme formado. Assim, quanto maior a rugosidade da superfície maior será a resistência à oscilação imposta pela solução ao cristal. Isso ocasionará uma diminuição da frequência que poderá ser significativa ou não na interpretação dos valores de massa encontrados<sup>[22]</sup>.

Com relação à análise da variação de massa ocorrida durante o processo redox do material, observa-se um aumento de massa (indicando um decréscimo na frequência) no pico catódico para todas as soluções eletrolíticas utilizadas.

## 6- CONCLUSÕES

Neste trabalho o filme preparado a partir do gel de oxi-hidróxido de cobalto sobre um substrato de platina como eletrodo foi caracterizado por voltametria cíclica, voltametria de onda quadrada e MECQ. Nos VCs o comportamento eletroquímico do EQM em solução de NaOH [0,5 Mol/L] apresentou melhor reversibilidade demonstrando melhores perfis voltamétricos para os processos característicos do cobalto ( $\text{Co}^{\text{IV}}/\text{Co}^{\text{III}}$  e  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ ). Comparando os voltamogramas (VC e VOQ) ficou evidente os melhores perfis de VC para o ácido oxálico do que para o ácido ascórbico devido a complexidade de sua molécula melhores respostas foram obtidas na VOQ, nas duas técnicas os processos envolvidos com o cobalto demonstram acentuada separação na forma de “ombros” entre os picos. Para as pequenas concentrações analisadas,  $10^{-6}$  e  $10^{-5}$  Mol/L o gel de cobalto mostrou boa sensibilidade, além de reprodutibilidade e estabilidade química. A mistura dos dois analitos demonstra predominância do AA na resposta voltamétrica.

A MECQ apresentou respostas de variação de massa nos voltamogramas para os 3 eletrólitos. Essa variação de massa corresponde aos íons relativos a cada eletrólito (NaOH, LiOH, KOH). Assim, os valores de M/z são correspondentes a adsorção/dessorção dos cátions ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ). Apesar de não haver mudança de massa significativa que correspondesse aos compostos envolvidos no processo redox do cobalto.

No estudo comparativo dos analitos no eletrodo de platina, sem modificação, confirmou-se a importância da utilização do EQM com gel de cobalto, principalmente para o AO, onde é inexistente a presença de corrente de pico na faixa de concentração estudada,  $0,75\text{-}12,5 \times 10^{-5}$  Mol/L, o qual ao ser utilizado, apresenta os pares de picos de oxi-redução do cobalto ( $\text{Co}^{\text{IV}}/\text{Co}^{\text{III}}$  e  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ ).

Os limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) utilizando a técnica de VC para o EQM como sensor de AA foi LD:  $1,67 \times 10^{-6}$  mol/L e LQ:  $5,56 \times 10^{-6}$  mol/L, enquanto que para o AO foram respectivamente  $1,15 \times 10^{-6}$  mol/L e  $3,83 \times 10^{-5}$  mol/L. Utilizando a VOQ, os valores obtidos foram para AA, LD:  $2,59 \times 10^{-6}$  mol/L; LQ:  $8,64 \times 10^{-5}$  mol/L em baixas concentrações; LD:  $7,29 \times 10^{-6}$

mol/L; LQ:  $2,43 \times 10^{-5}$  mol/L em altas concentrações e para o AO LD:  $7,56 \times 10^{-6}$  mol/L e LQ:  $2,52 \times 10^{-5}$  mol/L.

Através do trabalho comprovou-se a melhora das respostas eletroanalíticas com a modificação do eletrodo com o gel, diminuindo a janela de potencial, obtendo respostas mais sensíveis devido a diminuição ou mesmo inexistência de interferentes e aumentando a sensibilidade. Tendo boas características para utilização de sensor de AA e AO.

## **7- PERSPECTIVAS FUTURAS**

Para a continuidade do trabalho, novas técnicas podem ser utilizadas no estudo do gel de cobalto como sensor analítico, entre elas a impedância eletroquímica e o eletrodo de anel de disco rotatório.

Aplicar os estudos em amostras reais, avaliar a VOQ e analisar o efeito de interferentes.

Além do estudo destes analitos em outras técnicas, novos analitos podem ser testados no estudo do gel de cobalto como sensor.

## 8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CARMO, D. R. do; SILVA, R. M. da; STRADIOTTO, N. R. Electrocatalysis and determination of ascorbic acid through graphite paste electrode modified with iron nitroprusside, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 22, p. 71-79, 2004.
- [2] HULANICKI, A.; GEAB, S.; INGMAN, F. Chemical Sensors Definitions and Classification, *International Union of Pure and applied chemistry*, v. 63, n. 9, pg. 1247-1250, 1991.
- [3] FREIRE, R. S.; PESSOA, C. A.; KUBOTA, L. T. Emprego de monocamadas auto-organizadas no desenvolvimento de sensores eletroquímicos, *Química Nova*, v. 26, n. 3, p. 381-389, 2003.
- [4] MATSUMOTO, F. M. Eletrodos quimicamente modificados de Pentacianoferratos, *Tese*, pg. 5-7, 16,17, Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Paulo, 1995.
- [5] GALLI, A.; SOUZA, D. de; GARBELLINI, G. S.; COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos, *Química Nova*, v. 29, n. 1, p. 105-112, 2006.
- [6] SOUZA, D. de; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de Onda Quadrada. Primeira Parte: Aspectos Teóricos, *Química Nova*, v. 26, n. 1, p. 81-89, 2003.
- [7] SKOOG, D. A. Fundamentos de Química Analítica, tradução da 8ª edição norte-americana, cap. 13, p. 28, Editora Pioneira Thomson.
- [8] DRAGUNSKI, J. C. Desenvolvimento e aplicações de eletrodos modificados com a enzima acetilcolinesterase para a detecção de pesticidas em matrizes de alimentos, *Tese*, Universidade de São Paulo – USP, Instituto de Química de São Carlos – IQSC, Grupo de materiais Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos – GMEME, São Carlos - SP, 2007.
- [9] PEDROSA, V. A.; CODOGNOTO, L.; AVACA, L.A. Determinação Voltamétrica de 4-clorofenol sobre eletrodo de diamante dopado com boro utilizando a voltametria de onda quadrada, *Química Nova*, v. 26, n. 6, p. 844-849, 2003.
- [10] PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. de S.; KUBOTA, L. T. Tendências em modificações de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas, *Química Nova*, v. 25, n. 6, p. 1012-1021, 2002.

- [11] VARELA, H.; MALTA, M.; TORRESI, R. M. Técnicas *in situ* de baixo custo em eletroquímica: A microbalança a cristla de quartzo, *Química Nova*, v. 23, n. 5, 2000.
- [12] CASELLA, I. G.; GUASCITO, M. R. Anodic electrodeposition of conducting cobalt oxyhydroxide films on a gold surface XPS study and electrochemical behaviour in neutral and alkaline solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 476, p. 54-63, 1999.
- [13] CASELLA, I. G.; GATTA, M. Study of the electrochemical deposition and properties of cobalt oxide species in citrate alkaline solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 534, 2002, pg. 31-38.
- [14] HOFFEMEISTER, D. M. Eletrodo Modificado com gel de níquel como sensor de uréia e ácido ascórbico, *Monografia*, Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, PR, 2007.
- [15] LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. Sensores Eletroquímicos: Considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos, *Química Nova*, v. 29, n. 6, p. 1318-1325, 2006.
- [16] LIGOWSKI, G. Eletrodo modificado com gel de cobalto como sensor de ácido ascórbico e derivados, *Monografia*, Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, PR, 2007.
- [17] 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.
- [18] SOUZA, M. de F. B. Eletrodos Quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem, *Química Nova*, v. 20, n. 2, p. 191-195, 1997.
- [19] CASELLA, I. G.; GUASCITO, M. R. Electrochemical preparation of a composite gold-cobalt electrode and its electrocatalytic activity in alkaline medium, *Electrochimica Acta*, v. 45, p. 1113-1120, 1999.
- [20] ROSA, T. F.; SACZK, A. A.; ZANONI, M. V. B.; STRADIOTTO, N. R. Determinação Voltamétrica do nedocromil de sódio utilizando eletrodo de carbono vítreo, *Eclética Química*, v. 28, n. 2, p.63-68, 2003.
- [21] SOUZA, D.; CODOGNOTO, L.; MALAGUTTI, A. R.; TOLEDO, R. A.; PEDROSA, V. A.; OLIVEIRA, R. T. S.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S.

- A. S. Voltametria de onda quadrada. Segunda parte: aplicações, *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 790-797, 2004.
- [22] MATOS, R. De. Estudo Microgravimétrico da Formação de Filmes de Prata Eletrodepositados, *Tese*, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2009.
- [23] SANTOS, M. C.; MIWA, D. M.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Estudos da deposição em subtensão de cádmio sobre ouro policristalino na presença de diferentes ânions co-adsorvidos, *Química Nova*, v. 24, n. 4, p. 465-472, 2001.
- [24] GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. Chemistry of the Elements, p. 1113-1138, Second Edition, School of Chemistry - University of Leeds, U.K.
- [25] KRAUSE, A.; UHLEMANN, M.; GEBERT, A.; SCHULTZ, L. The effect of magnetic fields on the electrodeposition of cobalt, *Electrochimica Acta*, v. 49, p. 4127-4134, 2004.
- [26] 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*, v. 195, p. 3135-3139, 2010.
- [27] LICHUŠINA, S.; CHODOSOVSKAJA, A.; LEINARTAS, K.; SELSKIS, A.; JUZELIŪNAS, E. Sulfide-enhanced electrochemical capacitance of cobalt hydroxide on nanofibered parent substrate, *J Solid State Electrochem*, v. 14, p. 1577-1584, 2010.
- [28] HU, C. C.; HSU, T. Y. Effects of complex agents on the anodic deposition and electrochemical characteristics of cobalt oxides, *Electrochimica Acta*, v. 53, p. 2386-2395, 2008.
- [29] FONSECA, C. M. N. P. da. Eletrocromismo em filmes finos de oxi-hidróxido de Cobalto, *Tese*, Universidade Estadual de Campinas, outubro de 1992.
- [30] 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, *J. Phys. Chem. B*, v. 109, n. 12, p. 5392-5394, 2005.
- [31] TIAN, L.; BIAN, J.; WANG, B.; QI, Y. Electrochemical study on cobalt film modified glassy carbon electrode and its application, *Electrochimica Acta*, v. 55, p. 3083-3088, 2010.
- [32] HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O Processo Sol-Gel: Uma visão Físico-Química, *Química Nova*, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.

- [33] WINNISCHOFER, H. Interfaces e Dispositivos Baseados em Porfirinas Supramoleculares, *Tese*, Universidade de São Paulo – Instituto de Química; pg. 55-58, 88, 89; São Paulo, 2004.
- [34] 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, *Sensores and Actuators B*, v. 120, p. 104-109, 2006.
- [35] ATKINS, P.; PAULA, J. de. Atkins Físico-Química, volume 2, oitava edição, editora LTC, p. 115-118, 2006.
- [36] QUINÁIA, S. P.; FERREIRA, M. Determinação de ácido ascórbico em fármacos e sucos de frutas por titulação espectrofotométricas, *Ciências Exatas e Naturais*, v. 9, n. 1, jan/jun 2007.
- [37] SILVA, D. X. da; LIMA, M. M. de. Estudo Eletroquímico da oxidação de ácido ascórbico utilizando eletrodo modificado de poli-3-metil-tiofeno sobre platina, *XVII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, resumo.
- [38] CARMO, D. R. do, SILVA, R. M. da, STRADIOTTO, N. R. Electrocatalysis and Determination os Ascorbic Acid Through Graphite Paste Electrode Modified With Iron Nitroprusside; *Instituto de Química*, Universidade Estadual Paulista (UNESP) Araraquara-SP, 2004.
- [39] FORNARO, A.; COICHEV, N. Ácido L-ascórbico: Reações de complexação e de óxido redução com alguns óxidos metálicos de transição, *Química Nova*, v. 21, n. 5, p. 642-651, 1998.
- [40] RIBEIRO, E. S. Estudos das atividades eletrocatalíticas das Ftalocianinas de Co (II) e Fe (II) tetrassulfonadas suportadas sobre sílica gel quimicamente modificada com íon piridínio, *Dissertação*, Universidade Estadual de Campinas-Instituto de Química, p.5-7,18, 27, 30; Campinas-SP, 1999.
- [41] MARTÍN, A. J.; CHAPARRO, A. M.; DAZA, L. Electrochemical quartz crystal microbalance study of the electrodeposition of Co, Pt and Pt–Co alloy, *Journal of Power Sources*, v. 169, p. 65-70, 2007.
- [42] MATSUSHIMA, J. T.; TRIVINHO-STRIXINO, F.; PEREIRA, E. C. Investigation of cobalt deposition using the electrochemical quartz crystal microbalance, *Electrochimica Acta*, v. 51, p. 1960-1966, 2006.
- [43] GRDEŃ, M.; KLIMEK, K.; ROGULSKI, Z. A quartz crystal microbalance study on oxidation of a cobalt electrode in an alkaline solution, *Electrochemistry Communications*, v. 11, p. 499-503, 2009.

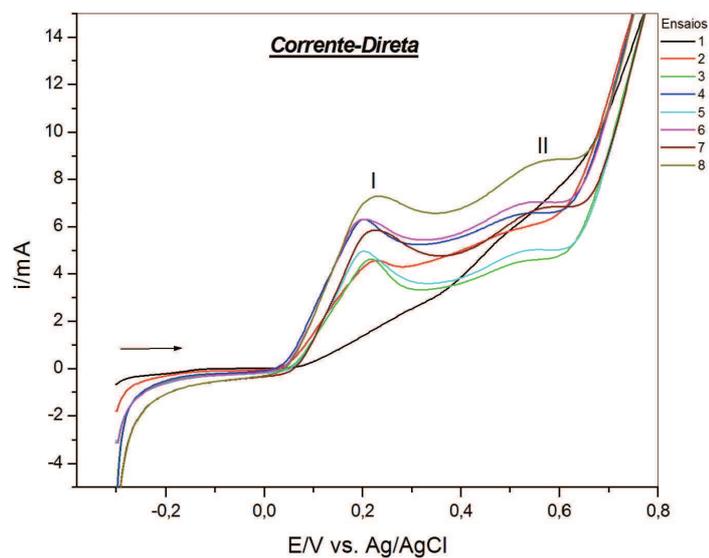
- [44] LI, X.; XIA, T.; DONG, H.; WEI, Y. Study on the reduction behavior of CoOOH during the storage of nickel/metal-hydride battery, *Materials Chemistry and Physics*, v. 100, p. 486-489, 2006.
- [45] JEFFREY, M. I.; CHOO, W. L.; BREUER, P. L. The Effect of additives and Impurities on the Cobalt Electrowinning Process, *Minerals Engineering*, vol. 13, n. 12, p. 1231-1241, 2000.
- [46] PRALONG, V.; DELAHAYE-VIDAL, A.; BEAUDOIN, B.; GE´RAND, B.; TARASCON, J-M. Oxidation mechanism of cobalt hydroxide to cobalt oxyhydroxide, *Journal of Materials Chemistry*, v. 9, p. 955-960, 1999.
- [47] ELUMALAI, P.; VASAN, H. N.; MUNICHANDRAIAH, N. Electrochemical studies of cobalt hydroxide – an additive for nickel electrodes, *Journal of Power Sources*, v. 93, p. 201-208, 2001.
- [48] GALLI, A.; PAULIUKAITE, R.; MACHADO, S. A. S; BRETT, C. M. A. Desenvolvimento e Aplicação de biossensores à base da enzima glicose oxidase imobilizada em matriz de sol-gel com proteção de membrana polimérica, *XVII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, resumo.
- [49] LIMA, C. A. de. Técnicas Eletroanalíticas aplicadas a determinação de compostos orgânicos e inorgânicos, *Monografia*, Universidade Estadual do Centro-Oeste (Unicentro), Guarapuava, 2009.
- [50] BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, L. S.; BRUNS, R. E. Como Fazer Experimentos – Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas: UNICAMP, 2001, pg. 101-102 e 120-124.
- [51] RODRÍGUEZ, J. M. D.; MELIÁN, J. A. H.; PEÑA, J. P. Determination of the Real Surface Area of Pt Electrodes by Hydrogen Adsorption using cyclic Voltammetry, *Journal of Chemical Education*, v. 77, n. 9, September 2000.
- [52] AGOSTINHO, S. M. L.; VILLAMIL, R. F. V; NETO, A. A.; ARANHA, H. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodos, *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 813-817, 2004.
- [53] HUIZAR, L. H. M.; REYES, C. H. R.; RIVERA, M. Cobalt Electrodeposition onto highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) electrode from ammonium sulfate solutions, *Química Nova*, v. 33, n. 5, p. 1109-1113, 2010.
- [54] LEE, J. D. Química Inorgânica – Não tão Concisa, pg. 150, 151, 141, 142, 155, São Paulo – SP, Editora Edgard Blücher Ltda, 1999.

- [55] SHINZATO, M. C. Remoção de metais pesados em solução por zeolitas naturais: Revisão Crítica, *Revista do Instituto Geológico*, 27-28, 65-78, São Paulo, 2007.
- [56] OHLWEILER, O. A. Fundamentos de Análise Instrumental, Capítulo 13 – Condutometria.
- [57] LINS, F. F.; ADAMIAN, R. Minerais Coloidais, Teoria DLVO Estendida e Forças Estruturais, *Série Tecnologia Mineral*, Rio de Janeiro, n. 78, 2000.
- [58] ROCHA, M. A. Nanocompósitos Baseados em Argila Bentonita e Hidróxido de Níquel Coloidal, *Monografia*, Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava-PR, 2004.
- [59] GALLI, A. Biossensores, Monografia, Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR), São Carlos-SP, 2007.

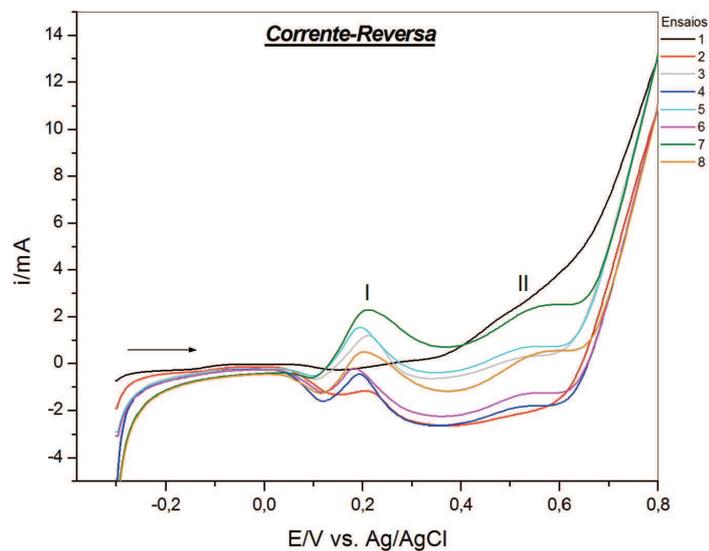
## ANEXO

## PRÉ-PARÂMETROS – VOQ (Figuras Complementares)

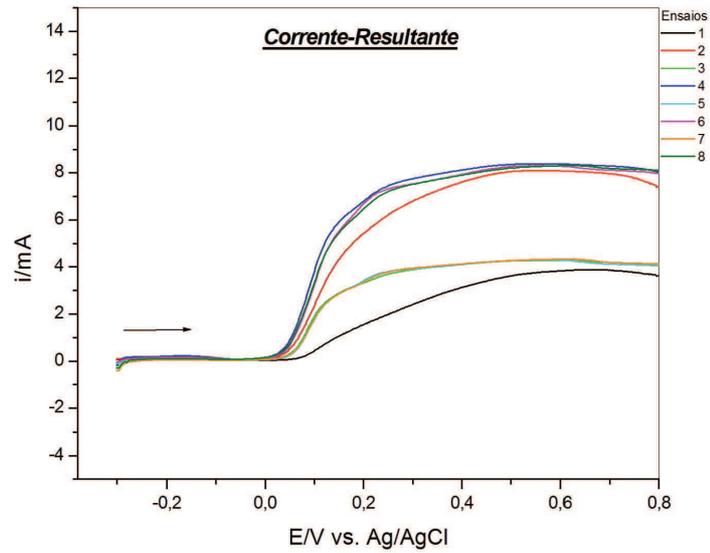
- AA – Ácido Ascórbico



**Figura C1:** VOQ para o eletrodo modificado com gel de cobalto como sensor de AA [ $3,75 \times 10^{-5}$  Mol/L], para os 8 ensaios relacionados à combinação dos fatores (tabela 3), NaOH 0,5 Mol/L, corrente direta.

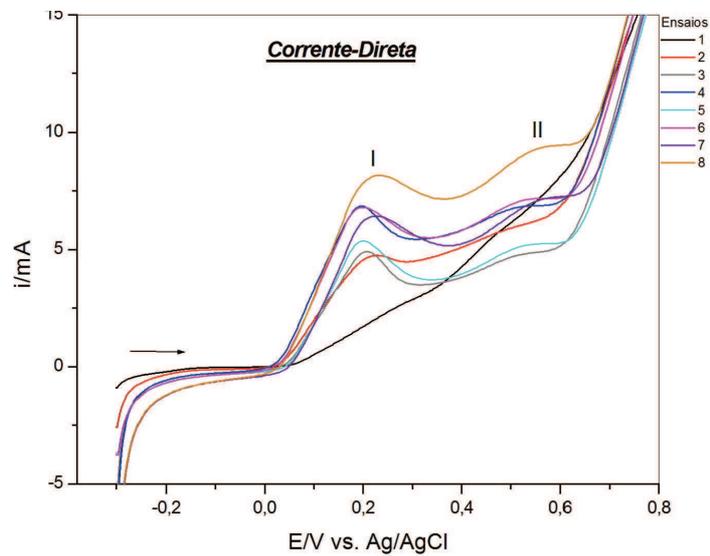


**Figura C2:** VOQ para o eletrodo modificado com gel de cobalto como sensor de AA [ $3,75 \times 10^{-5}$  Mol/L], para os 8 ensaios relacionados à combinação dos fatores (tabela 3), NaOH 0,5 Mol/L, corrente reversa.

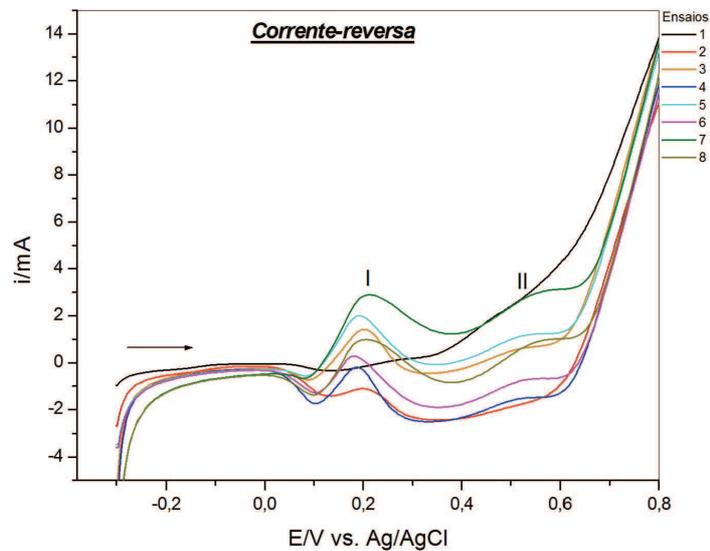


**Figura C3:** VOQ para o eletrodo modificado com gel de cobalto como sensor de AA [ $3,75 \times 10^{-5}$  Mol/L], para os 8 ensaios relacionados à combinação dos fatores (tabela 3), NaOH 0,5 Mol/L, corrente resultante.

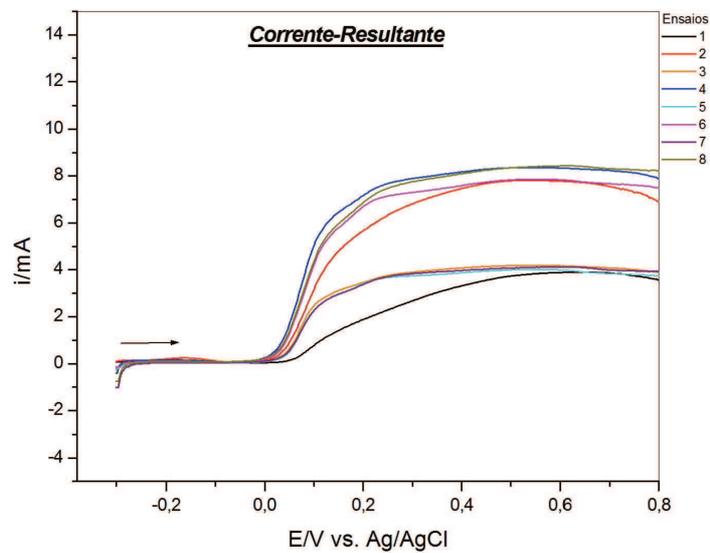
- **AO – Ácido Oxálico**



**Figura C4:** VOQ para o eletrodo modificado com gel de cobalto como sensor de AO [ $3,75 \times 10^{-5}$  Mol/L], para os 8 ensaios relacionados à combinação dos fatores (tabela 3), NaOH 0,5 Mol/L, corrente direta.



**Figura C5:** VOQ para o eletrodo modificado com gel de cobalto como sensor de AO [ $3,75 \times 10^{-5}$  Mol/L], para os 8 ensaios relacionados à combinação dos fatores (tabela 3), NaOH 0,5 Mol/L, corrente reversa.



**Figura C6:** VOQ para o eletrodo modificado com gel de cobalto como sensor de AO [ $3,75 \times 10^{-5}$  Mol/L], para os 8 ensaios relacionados à combinação dos fatores (tabela 3), NaOH 0,5 Mol/L, corrente resultante.