

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO OESTE - UNICENTRO, PR.

**Eletrodos Quimicamente Modificados com Materiais Mistos Coloidais
Argila/[CoOOH] Utilizados Como Sensores Eletroquímicos**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

LUCÉLI ROLOFF

GUARAPUAVA

2012

LUCÉLI ROLOFF

**Eletrodos Quimicamente Modificados com Materiais Mistos Coloidais
Argila/[CoOOH] Utilizados Como Sensores Eletroquímicos**

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

Prof^o Dr. Fauze Jacó Anaissi
Orientador

GUARAPUAVA-PR
2012

Roloff, Lucéli

R755e Eletrodos quimicamente modificados com materiais mistos coloidais argila/[CoOOH] utilizados como sensores eletroquímicos / Lucéli Roloff. -- Guarapuava, 2012
xix, 72 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Aplicada, 2012

Orientador: Fauze Jacó Anaissi

Banca examinadora: Leliz Ticona Arenas, Andressa Galli

Bibliografia

1. Química aplicada. 2. Materiais mistos. 3. Argilas. 4. Óxido-hidróxido de cobalto. 5. Técnicas eletroquímicas. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Química.

CDD 541.37

Aos meus pais, exemplos de vida e força, que souberam me acolher quando a tarefa se mostrava árdua e impulsionaram-me para superar os obstáculos.

“Procure ser uma pessoa de valor, em vez de procurar ser uma pessoa de sucesso.
O sucesso é consequência.”
Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pois sem ele nada somos e nada podemos.

Aos meus pais e ao meu irmão pelo apoio, amor, incentivo e compreensão durante os momentos difíceis.

Ao prof^o Dr Fauze Jacó Anaissi, pela orientação, pelo crescimento pessoal e intelectual que me proporcionou; por sua compreensão e amizade;

As professoras doutoras Eryza Castro e Andressa Galli pela amizade e pelas valiosas contribuições no aperfeiçoamento deste trabalho.

A Elisangela Caldas, grande amiga, que iniciou este trabalho e que mesmo longe estava perto e sempre pronta a ajudar.

As amigas de todas as horas que torceram pela realização deste trabalho: Adrieli, Angélica, Cintia, Francini, Lúcia, Monica e Solange.

A todos os colegas de trabalho do LabMat, em especial ao Juan e a Mariane pela paciência e ajuda sempre que precisei.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Química, pelos ensinamentos.

A CAPES pela bolsa concedida.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	i
LISTA DE FIGURAS	ii
LISTA DE TABELAS.....	vii
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	ix
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivos Gerais	3
2.2 Objetivos Específicos.....	3
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	4
3.1 Argilas.....	4
3.2 Sensores Eletroquímicos	7
3.3 Eletrodos Quimicamente Modificados	9
3.3.1 Métodos de Modificação da Superfície do Eletrodo.....	10
3.3.2 Eletrodos Quimicamente Modificados com Filmes de Argila.....	11
3.4 Técnicas Eletroanalíticas.....	12
3.5 Voltametria Cíclica.....	13
3.6 Voltametria de Onda Quadrada	14
3.7 Analitos Redox	16
3.7.1 Ácido Ascórbico (AA).....	16
3.7.2 Ácido Oxálico (AO)	16
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	18
4.1 Reagentes	18
4.2 Soluções	18
4.2.1 Solução Estoque de Ácido Áscórbico e Oxálico	18
4.3 Preparação das Dispersões das Argilas Bentonitas	18
4.4 Preparação do Gel de Cobalto	19
4.5 Preparação dos Materiais Mistos	19
4.6 Instrumentação	19
4.7 Eletrodos	20

4.8	Célula Eletroquímica	20
4.9	Pré Tratamento do Eletrodo de Trabalho	21
4.10	Modificação da Superfície do Eletrodo de Trabalho.....	21
4.11	Eletrólito Suporte.....	21
4.12	Voltametria Cíclica.....	22
4.13	Voltametria de Onda Quadrada	22
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
5.1	Difração de Raio X.....	23
5.2	Reações Eletroquímicas do gel de cobalto	23
5.3	Voltametria Cíclica (VC).....	24
5.3.1	Estudo da velocidade de varredura para o eletrodo de platina e para o eletrodo de platina modificado com os MMs na presença do eletrólito suporte	24
5.3.2	Estudo da Velocidade de Varredura da Platina e dos MMs na presença do Ácido Ascórbico	28
5.3.3	Estudo da Velocidade de Varredura da Platina e dos MMs na presença do Ácido Oxálico	33
5.4	Voltametria de Onda Quadrada (VOQ).....	38
5.5	Estudo de Caso 1: Ácido Ascórbico.....	38
5.5.1	Estudo da variação da amplitude de pulsos (ΔE_p).....	39
5.5.2	Estudo da variação da frequência de aplicação dos pulsos (f).....	40
5.5.3	Estudo da variação do incremento de varredura (ΔE_s)	44
5.5.4	Determinação da Curva Analítica.....	46
5.5.5	Repetibilidade e Reprodutibilidade.....	49
5.6	Estudo de Caso 2: Ácido Oxálico	50
5.6.1	Estudo da variação da amplitude de pulsos (ΔE_p).....	51
5.6.2	Estudo da variação da frequência de aplicação dos pulsos (f).....	53
5.6.3	Estudo da variação do incremento de varredura (ΔE_s)	57
5.6.4	Determinação da Curva Analítica.....	58
5.6.5	Repetibilidade e Reprodutibilidade.....	60
6.	CONCLUSÕES	62
6.1	Perspectivas Futuras	62
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<i>EQM</i>	Eletrodo Quimicamente Modificado
<i>VC</i>	Voltametria Cíclica
<i>VOQ</i>	Voltametria de Onda Quadrada
<i>MMs</i>	Materiais Mistos
<i>CTC</i>	Capacidade de Troca de Cátions
<i>E</i>	Potencial
<i>i</i>	Corrente
<i>i_c</i>	Corrente Capacitiva
<i>i_f</i>	Corrente Faradaica
<i>E_{pa}</i>	Potencial de Pico Anódico
<i>E_{pc}</i>	Potencial de Pico Catódico
<i>i_{pa}</i>	Corrente de Pico Anódica
<i>i_{pc}</i>	Corrente de Pico Catódica
ΔE_p	Amplitude
ΔE_s	Incremento
<i>f</i>	Frequência
<i>v</i>	Velocidade
<i>AA</i>	Ácido Ascórbico
<i>AO</i>	Ácido Oxálico
<i>DHA</i>	Ácido Dehidroascórbico
<i>Br</i>	Brasgel
<i>Br-Co</i>	Brasgel-Cobalto Coloidal
<i>Ch</i>	Chocolate
<i>Ch-Co</i>	Chocolate-Cobalto Coloidal
<i>SI</i>	Sódica Importada
<i>SI-Co</i>	Sódica Importada-Cobalto Coloidal
<i>VL</i>	Verde Lodo
<i>VI-Co</i>	Verde Lodo-Cobalto Coloidal
<i>LabMat</i>	Laboratório de Materiais e Compostos Inorgânicos
<i>DPR</i>	Desvio Padrão Relativo
<i>LD</i>	Limite de Detecção
<i>LQ</i>	Limite de Quantificação

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Estrutura de duas lamelas de montmorilonita [3].
- Figura 2.** Representação esquemática da hidratação da montmorilonita cálcica e sódica [9].
- Figura 3.** Esquema geral dos principais componentes de um sensor eletroquímico [12].
- Figura 4.** Influência da concentração da espécie eletroativa nas correntes capacitiva (I_c) e faradaica (I_F em duas situações A e B).[12]
- Figura 5.** Resposta de corrente-voltagem para um par redox reversível em VC [35].
- Figura 6.** Forma de aplicação do potencial na voltametria de onda quadrada. [31].
- Figura 7.** Mecanismo de eletro-oxidação do ácido ascórbico (AA) ao ácido dehidroascórbico (DHA). [42]
- Figura 8.** Materiais mistos: A) Br-Co, B) Ch-Co, C) SI-Co e D) VL-Co.
- Figura 9.** Célula eletroquímica utilizada nas medidas de VC e VOQ. A) Eletrodo de Referência; B) Eletrodo de Trabalho; C) Eletrodo Auxiliar e D) Sistema de Desaeração.
- Figura 10.** Representação esquemática da modificação da superfície do eletrodo com os MMs [8].
- Figura 11.** VC da platina lisa em função da variação da velocidade de varredura em solução aquosa de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).
- Figura 12.** VC do material Br-Co em função da variação da velocidade de varredura em solução aquosa de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).
- Figura 13.** VC do material Ch-Co em função da variação da velocidade de varredura em solução aquosa de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).
- Figura 14.** VC do material SI-Co em função da variação da velocidade de varredura em solução aquosa de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).
- Figura 15.** VC do material VL-Co em função da variação da velocidade de varredura em solução aquosa de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).
- Figura 16.** Voltamogramas comparativos da platina lisa e dos MMs na velocidade de varredura de 200 mV.s^{-1} em solução aquosa de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).
- Figura 17.** VC em função da velocidade de varredura para a platina lisa na presença de ácido ascórbico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).
- Figura 18.** VC em função da velocidade de varredura para o material Br-Co na presença de ácido ascórbico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).
- Figura 19.** VC em função da velocidade de varredura para o material SI-Co na presença de ácido ascórbico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).

- Figura 20.** Dependência da corrente de pico anódica vs a velocidade de varredura para o ácido ascórbico sobre a platina lisa em solução aquosa de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).
- Figura 21.** Dependência da corrente de pico anódica vs a velocidade de varredura para o ácido ascórbico sobre a platina modificada com o material Br-Co em solução aquosa de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).
- Figura 22.** Dependência da corrente de pico anódica vs a velocidade de varredura para o ácido ascórbico sobre a platina modificada com o material SI-Co em solução aquosa de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).
- Figura 23.** Dependência da corrente de pico anódica vs a raiz quadrada da velocidade de varredura para o ácido ascórbico sobre a platina em solução de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).
- Figura 24.** Dependência da corrente de pico anódica vs a raiz quadrada da velocidade de varredura para o ácido ascórbico sobre a platina modificada com o material Br-Co em solução de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).
- Figura 25.** Dependência da corrente de pico anódica vs a raiz quadrada da velocidade de varredura para o ácido ascórbico sobre a platina modificada com o material SI-Co em solução de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).
- Figura 26.** Voltamograma cíclico em função da velocidade de varredura para a platina na presença de ácido oxálico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).
- Figura 27.** Voltamograma cíclico em função da velocidade de varredura para o material Br-Co na presença de ácido oxálico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).
- Figura 28.** Voltamograma cíclico em função da velocidade de varredura para o material SI-Co na presença de ácido oxálico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).
- Figura 29.** Dependência da corrente de pico anódica vs a velocidade de varredura para o ácido oxálico sobre a platina lisa em solução aquosa de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).
- Figura 30.** Dependência da corrente de pico anódica vs a velocidade de varredura para o ácido oxálico sobre a platina modificada com o material Br-Co em solução aquosa de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).
- Figura 31.** Dependência da corrente de pico anódica vs a velocidade de varredura para o ácido oxálico sobre a platina modificada com o material SI-Co em solução aquosa de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).
- Figura 32.** Dependência da corrente de pico anódica vs a raiz quadrada da velocidade de varredura para o ácido oxálico sobre a em solução de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).
- Figura 33.** Dependência da corrente de pico anódica vs a raiz quadrada da velocidade de varredura para o ácido oxálico sobre a platina modificada com o material Br-Co

em solução de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).

Figura 34. Dependência da corrente de pico anódica vs a raiz quadrada da velocidade de varredura para o ácido oxálico sobre a platina modificada com o material SI-Co em solução de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).

Figura 35. VOQ para a platina e para os MMs na presença de ácido ascórbico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), com $\Delta E_p = 50 \text{ mV}$, $f = 100 \text{ s}^{-1}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$, em solução aquosa de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).

Figura 36. VOQ para a platina lisa na presença de ácido ascórbico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), com $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ em função da variação da amplitude de pulsos.

Figura 37. VOQ para a platina modificada com o material Br-Co na presença de ácido ascórbico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), com $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ em função da variação da amplitude de pulsos.

Figura 38. VOQ para a platina lisa na presença de ácido ascórbico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), com $\Delta E_p = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ em função da variação da frequência de aplicação de pulsos.

Figura 39. VOQ para a platina modificada com o material Br-Co na presença de ácido ascórbico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), com $\Delta E_p = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ em função da variação da frequência de aplicação de pulsos.

Figura 40. Dependência da corrente de pico com a frequência para o AA sobre eletrodo de Pt.

Figura 41. Dependência da corrente de pico com a frequência para o ácido ascórbico sobre a platina modificada com o material Br-Co.

Figura 42. Dependência da corrente de pico com a raiz quadrada da frequência para o ácido ascórbico sobre a platina.

Figura 43. Dependência da corrente de pico com a raiz quadrada da frequência para o ácido ascórbico sobre a platina modificada com o material Br-Co.

Figura 44. Dependência do logaritmo da intensidade de corrente de pico vs o logaritmo da frequência para o ácido ascórbico sobre a platina.

Figura 45. Dependência do logaritmo da intensidade de corrente de pico vs o logaritmo da frequência para o ácido ascórbico sobre o material Br-Co.

Figura 46. VOQ para a platina lisa na presença de ácido ascórbico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), com $\Delta E_p = 50 \text{ mV}$, $f = 100 \text{ s}^{-1}$ em função da variação do incremento de varredura.

Figura 47. VOQ para a platina modificada com o material Br-Co na presença de ácido ascórbico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), com $\Delta E_p = 50 \text{ mV}$, $f = 100 \text{ s}^{-1}$ em função da variação do incremento de varredura.

Figura 48. VOQ para a platina lisa, em diferentes concentrações de ácido ascórbico com $f =$

200 s^{-1} , $\Delta E_p = 60 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$.

- Figura 49.** VOQ para a platina modificada com o material Br-Co, em diferentes concentrações de ácido ascórbico com $f = 200 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_p = 60 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$.
- Figura 50.** Gráfico da curva linear para a platina no potencial de pico mais definido em função da concentração de AA: $4,99 \times 10^{-4}$ a $4,95 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, NaOH ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$).
- Figura 51.** Gráfico da curva linear para a platina modificada com o material Br-Co no potencial de pico mais definido em função da concentração de AA: $4,99 \times 10^{-4}$ a $4,95 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, NaOH ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$).
- Figura 52.** VOQ para a platina e para os MMs na presença de ácido oxálico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), com $\Delta E_p = 50 \text{ mV}$, $f = 100 \text{ s}^{-1}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$, em solução aquosa de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).
- Figura 53.** VOQ para a platina lisa na presença de ácido oxálico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), com $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ em função da variação da amplitude de pulsos.
- Figura 54.** VOQ para a platina modificada com o material SI-Co na presença de ácido oxálico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), com $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ em função da variação da amplitude de pulsos.
- Figura 55.** VOQ para a platina lisa na presença de ácido oxálico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), com $\Delta E_p = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ em função da variação da frequência de aplicação de pulsos.
- Figura 56.** VOQ para a platina modificada com o material SI-Co na presença de ácido oxálico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), com $\Delta E_p = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ em função da variação da frequência de aplicação de pulsos.
- Figura 57.** Dependência da corrente de pico com a frequência para o ácido oxálico sobre a platina.
- Figura 58.** Dependência da corrente de pico com a frequência para o ácido oxálico sobre a platina modificada com o material SI-Co.
- Figura 59.** Dependência da corrente de pico com a raiz quadrada da frequência para o ácido oxálico sobre a platina.
- Figura 60.** Dependência da corrente de pico com a raiz quadrada da frequência para o ácido oxálico sobre a platina modificada com o material SI-Co.
- Figura 61.** Dependência do logaritmo da intensidade de corrente de pico vs o logaritmo da frequência para o ácido oxálico sobre a platina.
- Figura 62.** Dependência do logaritmo da intensidade de corrente de pico vs o logaritmo da frequência para o ácido oxálico sobre o material SI-Co.

- Figura 63.** VOQ para a platina na presença de ácido oxálico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), com $\Delta E_p = 50 \text{ mV}$, $f = 100 \text{ s}^{-1}$ em função da variação do incremento de varredura.
- Figura 64.** VOQ para a platina modificada com o material SI-Co na presença de ácido oxálico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), com $\Delta E_p = 50 \text{ mV}$, $f = 100 \text{ s}^{-1}$ em função da variação do incremento de varredura.
- Figura 65.** VOQ para a platina, em diferentes concentrações de ácido oxálico com $f = 200 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_p = 100 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$.
- Figura 66.** VOQ para a platina modificada com o material SI-Co, em diferentes concentrações de ácido oxálico com $f = 200 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_p = 80 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$.
- Figura 67.** Gráfico da curva linear para a platina modificada com o material SI-Co no potencial de pico mais definido em função da concentração de AO: $4,99 \times 10^{-4}$ a $4,95 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, NaOH ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$).

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição dos tipos de argila usadas em eletrodos modificados.

Tabela 2: Materiais utilizados na preparação dos MMs e das soluções.

Tabela 3: Espaçamentos interplanares (d_{001}) das argilas e dos materiais mistos.

Tabela 4: Parâmetros importantes considerados na voltametria cíclica.

Tabela 5: Dados voltamétricos obtidos da Figura 12, (E_{pa}), (E_{pc}) e (i_{pa}).

Tabela 6: Estudo da repetibilidade do eletrodo de platina e do eletrodo de platina modificado com o material Br-Co

Tabela 7: Estudo da reprodutibilidade do eletrodo de platina e do eletrodo de platina modificado com o material Br-Co

Tabela 8: Estudo da repetibilidade do eletrodo de platina modificado com o material SI-Co.

Tabela 9: Estudo da reprodutibilidade do eletrodo de platina modificado com o material SI-Co

RESUMO

Lucéli Roloff. *Eletrodos Quimicamente Modificados com Materiais Mistos Coloidais Argila/[CoOOH] Utilizados Como Sensores Eletroquímicos.*

Os eletrodos quimicamente modificados (EQM) são eletrodos com espécies quimicamente ativas, imobilizadas em suas superfícies, com o objetivo de pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução. Do ponto de vista analítico, sensibilidade e/ou seletividade de uma determinação deve aumentar com a utilização de um EQM para que seu uso seja justificado. EQMs com argila têm atraído à atenção de muitos pesquisadores devido a sua boa capacidade de troca iônica e estrutura lamelar. Neste trabalho, foram utilizados materiais mistos (MMs) baseados na interação de cobalto coloidal [CoOOH] com suspensões aquosas de argilas do tipo montmorilonita. Estes materiais foram utilizados para modificar a superfície de um eletrodo de trabalho com o objetivo de gerar um sensor eletroquímico mais sensível e mais seletivo para espécies redox, tais como ácido ascórbico (AA) e ácido oxálico (AO). O comportamento eletroquímico dos MMs foi estudado utilizando as técnicas de voltametria cíclica (VC) e voltametria de onda quadrada (VOQ). Os voltamogramas cíclicos dos MMs apresentaram picos anódicos e catódicos bem definidos, atribuídos ao processo Co(II)/Co(III), obtendo-se picos mais definidos para velocidades de varredura maiores. Após a otimização dos parâmetros da VOQ foram calculados os limites de detecção para o eletrodo de platina e para o eletrodo de platina modificado com os materiais mistos. Na presença de ácido ascórbico o valor calculado para o eletrodo de platina foi de $6,65 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e para o eletrodo modificado com o material Brasgel-Cobalto Coloidal, foi de $3,28 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Na presença de ácido oxálico o eletrodo de platina não apresentou resposta voltamétrica, ocorrendo a inexistência de variação de corrente na faixa de concentração do analito estudada. O limite de detecção calculado para o material Sódica Importada-Cobalto Coloidal foi de $2,55 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Palavras-Chave: Materiais Mistos, Argilas, Óxido-Hidróxido de Cobalto, Técnicas Eletroquímicas.

ABSTRACT

Lúceli Roloff. Chemically Modified Electrodes Based on Colloidal Mixed Materials Clay/[CoOOH]: Used as Electrochemical Sensors.

The chemically modified electrodes (CME) are electrodes with chemically active species, immobilized on their surfaces, in order to pre-establish and control physico-chemical nature of the interface electrode / solution. From the analytical point of view, sensitivity and /or selectivity of a determination must increase by the use of a CME, so its use is justified. CMEs clay has attracted the attention of many researchers because of their good electrochemical ion exchange capacity and lamellar structure. In this study it were used mixed materials (MMs) based on colloidal cobalt interaction [CoOOH] with clays aqueous suspensions like montmorillonite. These materials were used to modify the working electrode surface in order to generate an electrochemical sensor more sensitive and selective for redox species such as ascorbic acid (AA) and oxalic acid (OA). The MMs electrochemical behavior was studied using cyclic voltammetry (CV) and square wave voltammetry (SWV). Cyclic voltammograms of MMs showed anodic and cathodic peaks, attributed to the process Co (II) / Co (III), obtaining sharper peaks for higher scan rates. After SWV parameters optimization, it were calculated detection limits for the platinum electrode and for the electrode modified with the Colloidal Brasgel Cobalt material. In the presence of ascorbic acid, the value calculated for the platinum electrode was 6.65×10^{-7} mol. L⁻¹ and for the electrode modified by the Co-Br material, was 3.28×10^{-5} mol L⁻¹. In the presence of oxalic acid the platinum electrode does not act as acid sensor, thus there is no current change in the range of analyte concentration studied. The calculated detection limit for the Imported Sodium-Colloidal Cobalt material was 2.55×10^{-5} mol L⁻¹.

Keywords: Mixed Materials, Clay, Cobalt oxide-hydroxide, Electrochemical Techniques

1. INTRODUÇÃO

Dentro da eletroanalítica, o desenvolvimento de sensores eletroquímicos é uma das áreas de maior e mais rápido crescimento [1]. Os sensores eletroquímicos são dispositivos que permitem a coleta de dados e obtenção de informações com manipulação mínima do sistema estudado. Todos os sensores eletroquímicos consistem em um transdutor, que transforma a resposta em um sinal registrado em um determinado equipamento, e uma camada quimicamente seletiva que isola a resposta do analito de seu ambiente imediato.

Os sensores eletroquímicos apresentam grande versatilidade e potencialidade, contudo, a utilidade de um eletrodo é muitas vezes limitada devido à presença de interferentes, os quais podem inibir ou mascarar a resposta eletroquímica da espécie de interesse. Isto ocorre devido à 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 cinética de transferência de elétrons entre estes compostos e os materiais dos eletrodos pode ser excessivamente lenta o que prejudica a sensibilidade de muitos analitos importantes. Outra limitação é a dificuldade de discriminar compostos alvos que possuem potenciais de redução e oxidação similares [1].

Uma área que oferece grande potencial para minimizar os problemas acima descritos, e conseqüentemente para aumentar a aplicabilidade e eficiência dos sensores eletroquímicos, é a que compreende os chamados eletrodos quimicamente modificados (EQMs) [1]. Em comparação com os eletrodos convencionais, a modificação na superfície do eletrodo permite maior controle das características do eletrodo e da reatividade, uma vez que a imobilização transfere as propriedades do modificador para a superfície do eletrodo. Dessa maneira, é possível contornar efetivamente muitos dos problemas apresentados pelos sensores eletroquímicos tradicionais.

A maioria dos EQMs pode ser obtida por adsorção, ligação covalente e deposição de filmes. Entre a ampla variedade de modificadores de eletrodos, materiais inorgânicos, tais como as argilas, têm atraído a atenção de eletroquímicos, devido a sua boa capacidade de troca iônica e devido a sua estrutura lamelar, o que facilita a incorporação de outros materiais. Além disso, as argilas são encontradas em abundância na natureza e, portanto, apresentam baixo custo [2].

A transferência eletrônica em eletrodos modificados com argilas tem sido extensivamente estudada. Espécies eletroativas podem ser incorporadas nos espaços interlamelares, contudo, só uma pequena fração dessas espécies apresenta atividade redox (10-30%). De fato, um problema comum encontrado quando se utiliza sólidos não condutores

para a modificação de eletrodos é o baixo transporte de cargas. Este problema pode ser contornado por meio da intercalação de espécies na argila. Este processo permite o acesso mais rápido dos íons nos espaços interlamelares da argila.

Neste trabalho foram preparados, por meio do processo sol-gel, materiais mistos tendo como matriz inorgânica argilas do tipo montmorilonita modificadas com cobalto coloidal. As argilas do tipo montmorilonita foram escolhidas em função de suas propriedades tais como elevada capacidade de troca de cátions e também por suas características estruturais de facilidade de intercalação de um sem número de compostos orgânicos e inorgânicos. Desta forma, as argilas montmorilonitas possuem mais usos que os demais tipos de argilas reunidas, sendo um material extremamente versátil.

O comportamento eletroquímico dos materiais mistos foi estudado por meio da técnica de voltametria cíclica (VC) e os testes como sensor para o ácido ascórbico e ácido oxálico foram estudados por meio das técnicas de voltametria de onda quadrada (VOQ). A VC foi utilizada no trabalho para gerar informações sobre os processos redox na platina lisa e modificada com os materiais mistos frente ao eletrólito suporte e na presença dos analitos, bem como para determinar o tipo de processo que ocorre na superfície dos eletrodos. Enquanto que a VOQ, por ser uma das técnicas voltamétricas de pulso mais rápidas e sensíveis foi utilizada no desenvolvimento e aplicação da metodologia eletroanalítica.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Utilizar os materiais mistos formados pela interação de um gel de cobalto coloidal com argilas, como sensores de espécies redox para analitos orgânicos tais como o ácido ascórbico e ácido oxálico.

2.2 Objetivos Específicos

- Preparar o gel de cobalto;
- Preparar os materiais mistos a partir da interação do gel de cobalto com as suspensões de quatro tipos de argilas bentonitas;
- Estudar o comportamento eletroquímico dos materiais mistos via voltametria cíclica e voltametria de onda quadrada;
- Testar os materiais mistos como sensores de ácido ascórbico e ácido oxálico.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Argilas

A definição clássica designa argila como um material natural, terroso, de granulação fina que quando umedecido com água apresenta plasticidade; quimicamente, são materiais formados essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, denominados argilominerais [3]. Apresentam uma estrutura cristalina em camadas ou lamelas características dos filossilicatos, formadas por lâminas tetraédricas unidas a lâminas octaédricas.[3]

As argilas podem ser divididas em duas classes principais: argilas catiônicas (que têm carga negativa) e argilas aniônicas (que têm carga positiva). A neutralidade desses materiais é assegurada por íons, cátions ou ânions, dependendo do tipo de argila, que equilibram as cargas nos espaços interlamelares. As argilas catiônicas estão entre os minerais mais comuns na superfície da Terra. Elas são muito utilizadas para produzir cerâmica. Além disso, elas são usadas em cosméticos, medicamentos, agentes aglutinantes em fundições, como catalisadores, adsorventes e trocadores de íons. Estas últimas aplicações são particularmente úteis para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos. A maioria das argilas utilizadas para a modificação de eletrodos são argilas esmectitas [2]. A tabela abaixo mostra os nomes e as fórmulas dessas argilas.

Tabela 1. Composição dos tipos de argila usadas em eletrodos modificados [2]

Tipo de Argila	Nome	Fórmula Idealizada
Catiônica 2:1	Montmorilonita	$(Al_{2-x}Mg_x)Si_4O_{10}(OH)_2 (Na_x^+, nH_2O)$
dioctaédrica	Nontronita	$Fe_2^{3+}(Si_{4-x}Al_xO_{10})(OH)_2 (Na_x^+ nH_2O)$
Catiônica 2:1	Hectorita	$(Mg_{3-x}Li_x)Si_4O_{10}(OH)_2 (Na_x^+, nH_2O)$
trioctaédrica	Laponita	$(Mg_{5.5}Li_{0.5})Si_4O_{10}(OH)_2 (Na_x^+, nH_2O)$
	Vermiculita	$Mg_3(Si_{4-x}Al_xO_{10})(OH)_2 (Na_x^+, Ca_{x/2}^{2+}.nH_2O)$
Aniônica	Hidrotalcita	$[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3.4H_2O$
	Hidróxidos Duplos	$[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]X.nH_2O$
	[Zn ₃ -Al-Cl]	$[Zn_3Al(OH)_8]Cl.2H_2O$

As argilas esmectitas são materiais constituídos por um, ou mais, argilominerais esmectíticos e por alguns minerais acessórios (principalmente quartzo, cristobalita, micas e feldspatos). Esses argilominerais são alumino-silicatos de sódio, cálcio, magnésio, ferro, potássio e lítio, que inclui: montmorilonita, nontronita, saponita, hectorita, sauconita, beidelita e volconsoíta. [3]

Os argilominerais esmectíticos caracterizam-se por apresentarem, dentro de sua estrutura cristalográfica, o alumínio substituído parcial ou totalmente por Mg^{2+} ou Fe^{3+} , principalmente. Esta substituição isomórfica, juntamente com as ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e à interação dos íons H_3O^+ com as cargas nestas ligações quebradas (dependendo do pH), origina um excesso de carga negativa nas superfícies das unidades estruturais, que são compensadas por cátions [3]. Esses cátions de compensação, adsorvidos na superfície das partículas, podem ser trocados por outros cátions, conferindo a estes argilominerais a propriedade de troca catiônica. O número total de cátions trocáveis que uma argila pode reter (a quantidade de sua carga negativa) é chamado de sua capacidade de troca (adsorção) de cátions (CTC). Esta é uma das propriedades mais importantes das argilas. Quanto maior a CTC da argila, maior o número de cátions que ela pode reter. [4,5]

Dentre os argilominerais esmectíticos, destaca-se o grupo da montmorilonita, no qual se encontram as argilas do tipo Bentonita. A Bentonita pode ser definida como uma argila constituída essencialmente de minerais do grupo das esmectitas, independentemente de sua origem ou ocorrência. As esmectitas são uma classe de argilominerais que possuem carga superficial entre 0,2 e 0,6 por fórmula unitária e apresentam entumescimento (afastamento das lamelas) quando em presença de água. [6]

Ela é constituída por partículas cristalinas e lamelares, descritas como placas ou lâminas de perfil irregular, muito finas dispostas em arranjo T–O–T 2:1, indicando que se repetem duas camadas tetraédricas (T) de silício alternadas com uma octaédrica (O) de metais (que podem ser Fe, Mg, entre outros, porém mais comumente Al) como mostrado na Figura 1. Os espaçamentos entre as camadas são ocupados por água e cátions trocáveis, tipicamente Na^+ e/ou Ca^{2+} que balanceiam a deficiência de carga resultante da substituição isomórfica nos sítios tetraédricos provenientes da troca do Si^{4+} pelo Al^{3+} e nos sítios octaédricos do Al^{3+} pelo Mg^{2+} ou do Mg^{2+} pelo Li^+ . [7,8]

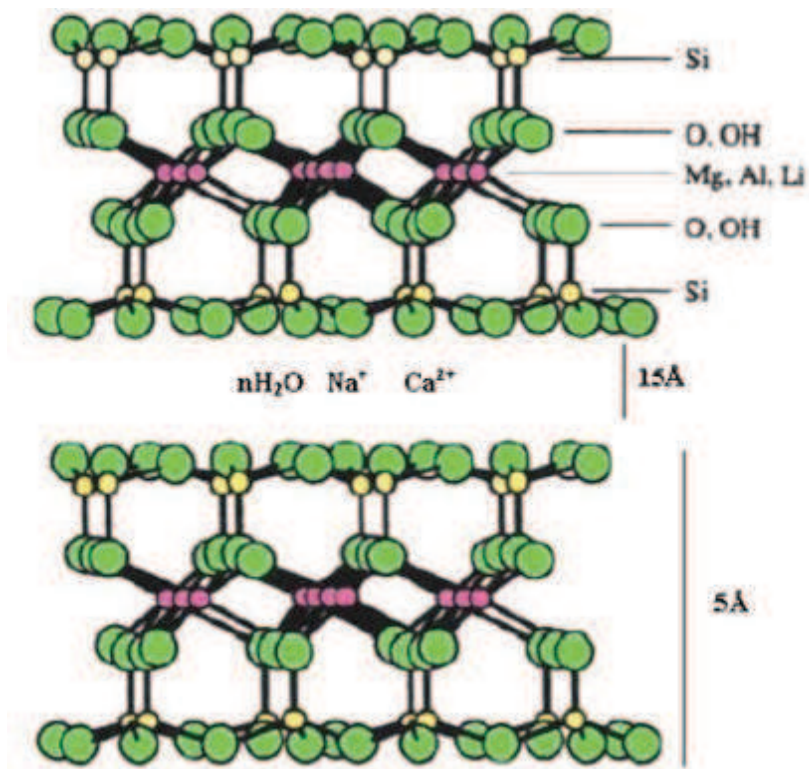


Figura 1. Estrutura de duas lamelas de montmorilonita [3].

Quando as lamelas individuais de montmorilonita são expostas à água, as moléculas de água são adsorvidas na superfície das folhas de sílica, que são então separadas umas das outras. Este comportamento é chamado de entumescimento interlamelar e é controlado pelo cátion associado à estrutura da argila. A espessura da camada de água interlamelar, varia com a natureza do cátion adsorvido e da quantidade de água disponível. [9]

No caso das argilas cálcicas ou policatiônicas, a quantidade de água adsorvida é limitada e as partículas continuam unidas umas às outras por interações elétricas e de massa. A diferença no entumescimento das montmorilonitas sódicas e cálcicas deve-se a força de atração entre as camadas, que é acrescida pela presença do cálcio, reduzindo a quantidade de água que poderá ser adsorvida, enquanto que o cátion sódio provoca uma menor força atrativa, permitindo que uma maior quantidade de água penetre entre as camadas, e seja então adsorvida. Esta diferença está representada na Figura 2. [9]

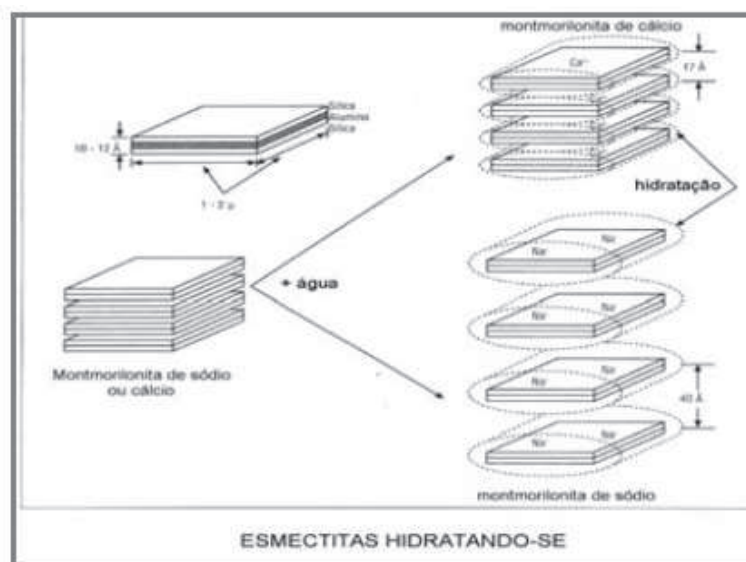


Figura 2. Representação esquemática da hidratação da montmorilonita cálcica e sódica [9].

3.2 Sensores Eletroquímicos

Uma visão geral do desenvolvimento da química analítica demonstra que os sensores eletroquímicos representam a classe de sensores químicos que mais rapidamente cresce. Um sensor eletroquímico pode ser definido como um dispositivo que fornece informações contínuas sobre seu ambiente. Idealmente, um sensor eletroquímico fornece uma resposta diretamente relacionada à quantidade de uma espécie química específica. Todos os sensores eletroquímicos consistem de um transdutor, que transforma a resposta em um sinal detectável, e uma camada quimicamente seletiva, que isola a resposta do analito de seu ambiente imediato [11].

A figura 3 apresenta um esquema geral dos principais componentes de um sensor químico. A obtenção de informação analítica depende essencialmente da capacidade da membrana, usualmente posicionada na extremidade do dispositivo, em reconhecer a espécie de interesse de maneira seletiva. Há inúmeras alternativas de imobilização desta membrana na superfície do sensor e um aspecto relevante associado a esta operação envolve a necessidade de acesso a algum processo químico que viabilize a transdução do sinal para o detector. Por sua vez, o sinal transmitido deve ser maximizado em relação às informações sobre o analito, ou seja, deseja-se minimizar o efeito de contribuições estranhas como, por ex., interferentes, ruídos eletrônicos ou erros experimentais. Neste sentido, a efetiva capacidade do dispositivo em discriminar o analito constitui-se em aspecto de grande importância na fabricação de sensores de uso geral e em larga escala, devendo-se ressaltar, entretanto, que aspectos referentes à sensibilidade, estabilidade e robustez também devem ser considerados [12].



Figura 3. Esquema geral dos principais componentes de um sensor eletroquímico [12].

Existem quatro tipos principais de sensores eletroquímicos: voltamétrico, potenciométrico, amperométrico e condutométrico. Os sensores que dependem da medida da corrente em função do potencial aplicado são chamados de voltamétricos. Nos sensores potenciométricos, um equilíbrio local é estabelecido na interface sensor, onde tanto o eletrodo ou potencial de membrana é medido, e informações sobre a composição de uma amostra são obtidas a partir da diferença de potencial entre dois eletrodos. Os sensores amperométricos exploram o uso de um potencial aplicado entre um eletrodo de referência e um eletrodo de trabalho, para causar a oxidação ou redução de uma espécie eletroativa, a corrente resultante é medida. Por outro lado, os sensores condutométricos envolvidos medem a condutividade em uma série de frequências. [13]

Neste trabalho, será dedicada uma atenção especial aos sensores voltamétricos. Deste modo, o funcionamento dos sensores amperométricos, potenciométricos e condutométricos não será abordado. Os sensores voltamétricos constituem-se em dispositivos mantidos em potencial fixo e que propiciam sinais de corrente faradaica proporcionais à concentração do analito, em função de processos eletródicos que ocorrem na interface eletrodo/solução. Todavia, a corrente medida em experimentos eletroquímicos também possui um componente capacitivo, associado a mudanças da capacitância da dupla camada elétrica durante variações de potencial. A figura 4 representa, de maneira esquemática, a influência da concentração da espécie eletroativa para ambas as situações e observa-se claramente que a busca de informações sobre a concentração da espécie eletroativa depende de uma nítida distinção entre as correntes capacitiva e faradaica. Pela análise da figura conclui-se que informações analíticas em concentrações mais baixas podem ser obtidas com mais confiabilidade melhorando-se a sensibilidade das determinações (aumento da inclinação da reta, curva $I_{F(B)}$) e/ou pela diminuição da corrente capacitiva, condições nas quais a discriminação entre correntes faradaica e capacitiva é otimizada. Visto que no caso de sensores voltamétricos o potencial é mantido constante durante a medição da corrente, deve-se destacar também a importância da avaliação da seletividade das determinações uma vez que, via de regra, em amostras complexas podem existir espécies químicas que também são eletroativas no potencial selecionado [12].

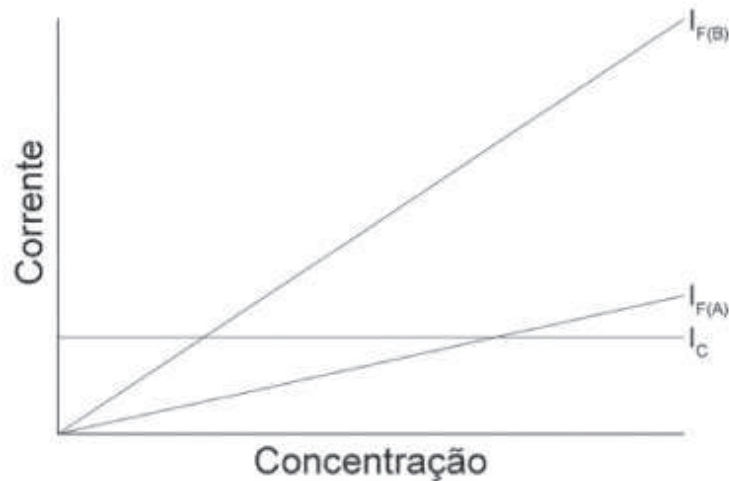


Figura 4. Influência da concentração da espécie eletroativa nas correntes capacitiva (I_C) e faradaica (I_F em duas situações A e B).[12]

3.3 Eletrodos Quimicamente Modificados

O termo eletrodo quimicamente modificado (EQM) é o termo utilizado para designar eletrodos com espécies quimicamente ativas, imobilizadas em suas superfícies, com o objetivo de pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução. O desenvolvimento desses sensores, os quais apresentam características diferenciadas, é uma área em crescimento e de grande interesse da eletroquímica e da eletroanalítica. A modificação da superfície do eletrodo, sendo uma forma de impor e controlar sua reatividade e/ou seletividade, possibilita o desenvolvimento de eletrodos para vários propósitos e aplicações. [14]

A escolha do material como eletrodo base, cuja superfície será modificada, é um aspecto importante na preparação de um EQM. Este substrato deve apresentar características apropriadas e também ser adequado para o método de modificação escolhido. Há vários materiais que servem como substratos, dentre os materiais convencionais destaca-se o ouro, platina, carbono vítreo, mercúrio na forma de filme, fibra de carbono e pasta de carbono. [15]

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. Além dessas funções básicas, os EQM's têm sido utilizados para outros fins, como por exemplo, conversão e armazenamento de energia solar, síntese seletiva eletro-orgânica, proteção contra corrosão, etc. [14,16].

3.3.1 Métodos de Modificação da Superfície do Eletrodo

Na história dos EQMs, o uso de camadas de agentes modificadores sobre a superfície do eletrodo base tem sido a forma mais comum de modificar a superfície de um eletrodo. De forma geral, os métodos mais importantes utilizados para a introdução de um agente modificador sobre o eletrodo são:

Adsorção

Adsorção, ou mais apropriadamente quimisorção, foi o processo pioneiro e é a maneira mais simples de fixar um modificador ao substrato do eletrodo base. Consiste na dissolução do agente modificador em um solvente apropriado, e na exposição, em geral por imersão, do eletrodo a esta solução. Pode também envolver a disposição desta solução, por exemplo, com o auxílio de uma micro-pipeta, sobre a superfície a ser modificada, com posterior evaporação do solvente.[14]

Uma desvantagem deste método é a de produzir EQM's com no máximo uma monocamada do modificador imobilizado, o que geralmente limita a faixa de resposta linear. Por outro lado, a adsorção é um processo de equilíbrio, o que pode levar à ocorrência de dessorção do modificador para o meio durante sua utilização, resultando na perda de reprodutibilidade e redução da vida útil do EQM preparado desta forma [15].

Ligação Covalente

Outra forma de imobilizar o agente modificador é através da ligação covalente, na qual o modificador é ligado covalentemente ao substrato do eletrodo. Reações de silanização, envolvendo organosilanos e óxidos presentes à superfície do eletrodo, são bastante exploradas. Eletrodos metálicos, quando oxidados em meio ácido, são recobertos com uma fina camada de óxido. Desta forma, um eletrodo metálico, após ser oxidado, pode ser silanizado e posteriormente reagir com outra molécula, levando à incorporação do grupo funcional que se queira imobilizar, ligado covalentemente.[15]

Os eletrodos modificados via ligação covalente são mais estáveis em relação aos obtidos pelos demais métodos, entretanto são mais difíceis de preparar. Da mesma forma que a modificação por adsorção, esta metodologia também gera coberturas com no máximo uma monocamada imobilizada.[14]

Recobrimento com Membranas Poliméricas

Esta técnica consiste no recobrimento da superfície do eletrodo com filmes

poliméricos condutores ou permeáveis ao eletrólito suporte e à espécie de interesse. Vários métodos são utilizados na formação do filme polimérico na superfície do eletrodo, tais como: recobrimento por imersão (dip-coating), eletrodeposição, fotodeposição, eletropolimerização, entre outros. Ao contrário das técnicas vistas anteriormente, a modificação com membranas poliméricas permite a imobilização de muitas monocamadas da espécie ativa na superfície modificada, o que resulta na ampliação da resposta eletroquímica.[17]

3.3.2 Eletrodos Quimicamente Modificados com Filmes de Argila

Nas últimas décadas, muitos esforços têm sido feitos para o desenvolvimento de novos eletrodos quimicamente modificados, que podem ser usados de maneira simples e rápida em testes analíticos para a determinação de concentrações de substâncias importantes. Materiais diferentes, como polímeros, óxidos, zeólitas, filmes inorgânicos ou orgânicos, têm sido utilizados para imobilizar diferentes espécies eletroativas na superfície de eletrodos usados como sensores amperométricos. Eletrodos modificados com argila, em especial argilas do tipo montmorilonita, têm atraído à atenção de muitos eletroquímicos devido às propriedades de troca iônica das argilas, sua estrutura lamelar, condutância elevada e sua capacidade de adsorção e intercalação de vários compostos. [18,19, 20]

Os eletrodos modificados com argilas são preparados depositando filmes finos de argila sobre materiais condutores. Os materiais condutores (Pt, Au, SnO₂, carbono vítreo ou grafite pirolítico, raramente de pasta de carbono) servem como um suporte para o filme de argila. O filme de argila é formado pela deposição e secagem de uma suspensão de argila coloidal. O tipo de argila, o tamanho das partículas da argila e a forma de secagem são os fatores cruciais para a obtenção de uma película de argila com estabilidade, uniformidade e espessura.[21, 22]

O objetivo da modificação da superfície do eletrodo é usar as propriedades químicas e físicas da argila para controlar a sensibilidade ou a seletividade do eletrodo para as espécies em solução. No entanto, as argilas são materiais eletronicamente não condutores. O transporte de elétrons em eletrodos quimicamente modificados com argila depende de uma combinação da difusão das espécies eletroativas adsorvidas no filme e do movimento eletrônico das espécies adsorvidas. Isto faz com que dois problemas apareçam. O primeiro é a baixa mobilidade dos íons dentro dos filmes de argila. Isso significa que apenas uma pequena fração deles pode atingir o material condutor para participar da reação eletroquímica. O segundo problema é que os processos de transferência de elétrons em eletrodos quimicamente modificados com argila na verdade, não ocorrem dentro dos espaços interlamelares de argila.

Para participar da reação eletroquímica as espécies intercaladas devem primeiro difundir para fora dos espaços interlamelares. [21]

O transporte de carga dentro do filme de argila pode ser aumentado com a utilização de espécies eletroativas. Diversas estratégias foram desenvolvidas, dentre elas, destaca-se: a utilização de sítios redox ativos de cátions dentro do retículo cristalino (ferro, cobalto ou cobre para argilas catiônicas e níquel, cobalto ou manganês para argilas aniônicas) para transferir elétrons dos íons intercalados ao substrato condutor [23, 24, 25]. Outra possibilidade para aumentar o transporte de cargas é o uso de um polímero condutor (polipirrol) dentro da lamela da argila [26]. Ou ainda a intercalação de um material compósito condutor [27].

3.4 Técnicas Eletroanalíticas

As técnicas eletroanalíticas possibilitam a relação entre a concentração do analito e algumas propriedades elétricas como: corrente, potencial, condutividade, resistência e carga elétrica. Estas técnicas são utilizadas para estudar a influência das variações de potencial sobre correntes elétricas que fluem por uma célula eletroquímica e também no estudo da influência dos potenciais elétricos com relação à variação de tempo quando saltos de potencial são aplicados. Como as medidas destas propriedades são facilmente acessíveis experimentalmente, as técnicas eletroanalíticas são adequadamente utilizadas na quantificação de espécies de interesse nas diferentes áreas de estudo.[28]

Geralmente estas técnicas utilizam três eletrodos para a realização das medidas. O eletrodo de trabalho, onde se varia o potencial, pode ser de platina (Pt), ouro (Au), mercúrio (Hg), grafite, etc. Estes eletrodos são relativamente pequenos, com áreas de alguns milímetros quadrados e, no máximo, em algumas aplicações, apenas alguns micrômetros quadrados. [29, 30]

O eletrodo de referência possui um potencial constante, sendo que os mais utilizados são os de prata-cloreto de prata (Ag/AgCl), calomelano saturado (Hg/Hg₂Cl₂) e hidrogênio (H₂), dependendo da aplicação. O último é o eletrodo auxiliar ou contra eletrodo, que é por onde circulam os elétrons envolvidos nos processos redox. Este eletrodo é geralmente constituído de um metal inerte como a platina.

As técnicas eletroanalíticas apresentam algumas vantagens frente às técnicas tradicionais. A principal delas é a possibilidade, na maioria das vezes, de análise direta da amostra, sem a necessidade de etapa de separação ou pré-tratamento. A análise direta é, analiticamente, muito conveniente já que o uso de técnicas espectroscópicas e métodos

ópticos, na maioria das vezes, requerem separações preliminares. Em geral, as respostas obtidas com a utilização de técnicas eletroanalíticas sofrem uma menor influência de interferentes presentes nas amostras, comparando-se com técnicas cromatográfica. Isto tornou seu uso mais frequente e ainda incentivou o surgimento de diversos tipos de técnicas, cada qual mais sensível e com diferentes vantagens e diferentes tipos de aplicações [30, 31].

Os métodos eletroanalíticos que dependem da medida da corrente em função do potencial aplicado são chamados de métodos voltamétricos. A voltametria é uma técnica eletroquímica que se baseia nos fenômenos que ocorrem entre o eletrodo de trabalho e a camada de solução adjacente a sua superfície. Nesta técnica as informações sobre o analito são obtidas medindo-se a magnitude da corrente elétrica que passa pelo eletrodo de trabalho, ao se aplicar um potencial entre este e um eletrodo auxiliar. Portanto, o parâmetro ajustável é o potencial (E) e o parâmetro medido é a corrente resultante (i), sendo que o gráfico da corrente em função do potencial é denominado voltamograma [32].

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. [33]

3.5 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma das técnicas mais comumente utilizadas para a obtenção de informações termodinâmicas e cinéticas sobre os processos eletroquímicos de um sistema. A importância dessa técnica resulta de sua habilidade em fornecer informações sobre a termodinâmica de processos redox em vários meios, a cinética de transferência de elétrons, além de informações sobre processos de adsorção em superfícies e mecanismos de transferência de elétrons em eletrodos quimicamente modificados. A voltametria cíclica mostra-se particularmente eficiente quando se deseja conhecer a eletroatividade de compostos, investigar reações químicas acopladas e estudar superfícies de eletrodos. A técnica também fornece informações sobre a reversibilidade de um sistema. A reversibilidade eletroquímica está associada à troca rápida de elétrons entre as espécies redox e o eletrodo.[29,34]

A técnica consiste em aplicar um potencial na forma de onda triangular sobre um eletrodo de trabalho estacionário em uma solução sem agitação. A varredura se inicia em um valor de potencial no qual nenhuma reação ocorre, seguindo até um potencial de inversão e

retornando ao potencial inicial. As faixas de potenciais são convenientemente escolhidas de acordo com o sistema em estudo, de modo a se ter linhas bases anódicas e/ou catódicas bem definidas.[35]

A varredura inicial pode ser no sentido positivo ou negativo. Iniciando-se, por exemplo, a varredura de potencial no sentido negativo (varredura catódica), em um dado potencial (E_{pc}) ocorre a redução do composto em solução, gerando um pico de corrente (i_{pc}) que é proporcional à concentração da espécie redox. Quando o potencial já tiver atingido um valor que nenhuma reação de oxidação ocorre, o sentido de varredura de potencial é invertido até voltar ao valor inicial (varredura anódica). Durante essa etapa, no caso de uma reação reversível, em um dado potencial (E_{pa}), as espécies que foram reduzidas durante a varredura catódica serão reoxidadas, gerando um pico de corrente (i_{pa}) como mostrado na Figura 5. [35]

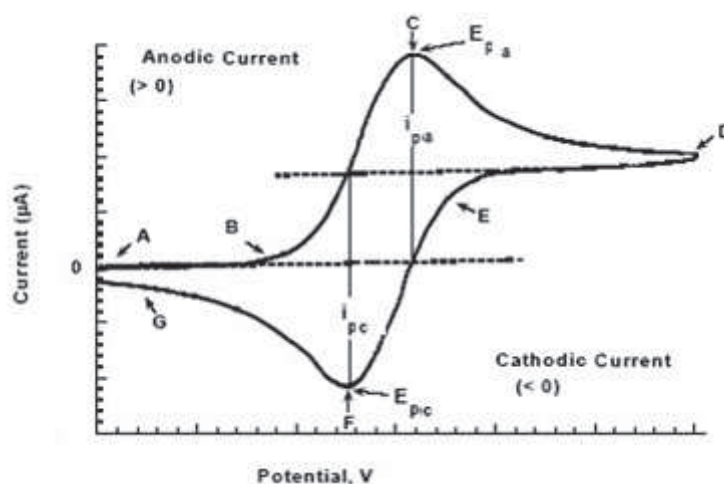


Figura 5. Resposta de corrente-voltagem para um par redox reversível em VC [35].

3.6 Voltametria de Onda Quadrada

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 ΔE_p (amplitude de pulsos), a uma escada de potenciais de largura ΔE_s (incremento de varredura de potenciais) e duração $2t$ (período). A corrente é mostrada duas vezes, uma ao final do pulso direto, quando a direção do pulso é igual à direção da varredura, e outro ao final do pulso reverso (que ocorre no meio do “degrau” da onda), onde a direção do pulso é contrária à direção da varredura. Esta dupla amostragem da corrente garante uma minimização da contribuição da corrente capacitiva sobre a corrente total lida.[31]

A VOQ apresenta várias vantagens em relação a outras técnicas. Do ponto de vista prático, a 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 [36]. Outra vantagem muito importante está relacionada com a velocidade de varredura, que é dada em função do incremento de varredura de potencial e a frequência de aplicação dos pulsos de potencial, possibilitando trabalhar com velocidades de até 1 Vs^{-1} . Como a corrente de pico é em função da velocidade, a sensibilidade da técnica se torna muito alta, podendo chegar a $10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$, 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 [37]. A Figura 6 apresenta um detalhamento da forma de aplicação do potencial na VOQ.

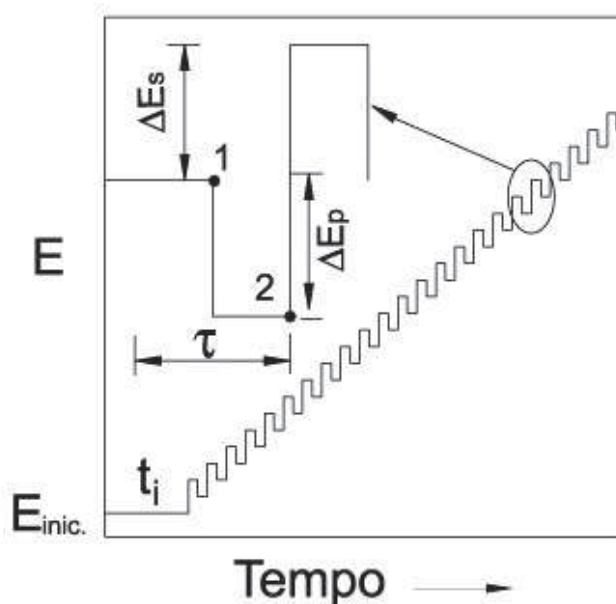


Figura 6. Forma de aplicação do potencial na voltametria de onda quadrada. [31].

Dentre outras importantes vantagens apresentadas pela VOQ podem-se destacar:

- 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;
- 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 [38].

3.7 Analitos Redox

3.7.1 Ácido Ascórbico (AA)

O ácido ascórbico faz parte de um grupo de substâncias químicas complexas necessárias para o funcionamento adequado do organismo. Apresenta grande importância para sistemas bioquímicos, farmacológicos, eletroquímicos, processamento de alimentos e outros, sendo suas propriedades redox uma das características químicas de maior interesse. Encontra-se em equilíbrio entre as formas reduzidas e oxidadas (ácido L-ascórbico e ácido L-dehidroascórbico, respectivamente). Atua como antioxidante contra uma variedade de doenças e é indispensável para vida. Pode ser sintetizado por plantas e muitos mamíferos, mas não pelo homem. A carência dessa vitamina pode ser originada por meio 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. [39,40, 41]

O mecanismo de eletro-oxidação do ácido L-ascórbico foi estudado por muitos pesquisadores. Em geral, acredita-se que a eletro-oxidação do ácido L-ascórbico em ácido L-dehidroascórbico é um processo envolvendo a transferência de dois elétrons, como mostrado na Figura 7. [42]

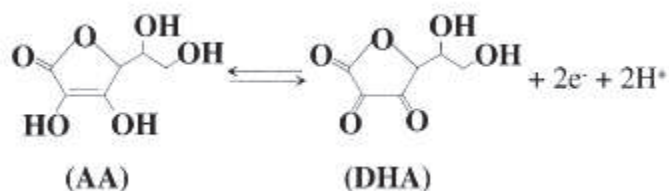


Figura 7. Mecanismo de eletro-oxidação do ácido ascórbico (AA) ao ácido dehidroascórbico (DHA). [42]

A determinação do ácido ascórbico pode ser realizada por meio de métodos espectrofotométricos, cromatográficos, enzimáticos e eletroanalíticos. Todos estes métodos envolvem técnicas de pré-tratamento complicadas e instrumentos caros. A análise eletroquímica pode evitar esses inconvenientes por ser um método mais simples, com alta sensibilidade e seletividade [41].

3.7.2 Ácido Oxálico (AO)

O ácido oxálico é formado nas plantas através da oxidação incompleta de carboidratos, por fungos (*aspergillus niger*) ou bactérias (*acetobacter*) e nos animais através do metabolismo de carboidratos via ciclo do ácido tricarbóxico. A urina humana e na

maioria dos mamíferos também contêm uma pequena quantidade de oxalato de cálcio (normalmente o ácido oxálico apresenta-se na forma de sais). Nos casos patológicos, um aumento do oxalato de cálcio contido na urina leva à formação de pedras no rim. Assim como outros ácidos, o ácido oxálico tem um efeito cáustico local. O composto é relativamente absorvido por meio da pele e muito por meio das membranas mucosas, assim o contato com grandes quantidades pode levar rapidamente ao envenenamento. Cerca de 4-5 g de ácido oxálico pode ser fatal para os humanos porque o oxalato de cálcio precipitado pode obstruir os canais dos rins. [43]

Assim como para o ácido ascórbico, a determinação do ácido oxálico pode ser realizada através de métodos espectrofotométricos, cromatográficos, enzimáticos e eletroanalíticos. Todos estes métodos envolvem técnicas de pré-tratamento complicadas e instrumentos caros. A análise eletroquímica pode evitar esses inconvenientes por ser um método mais simples, com alta sensibilidade e seletividade. [44]

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

As argilas Bentonita utilizadas para a preparação dos MM foram repassadas ao *LABMAT* (UNICENTRO), por um grupo de pesquisa da Universidade Estadual de Campina Grande e nomeadas Brasgel (Br), Chocolate (Ch), Sódica Importada (SI) e Verde Lodo (VL). Destas, características estruturais classificam a Brasgel e Sódica Importada como argilas sódicas naturais, enquanto que Chocolate e Verde Lodo como cálcicas. Além das argilas, os reagentes listados na tabela abaixo, foram utilizados na preparação dos MMs e das soluções:

Tabela 2: Materiais utilizados na preparação dos MMs e das soluções.

Reagente	Fornecedor	Grau de Pureza
Acetato de cobalto II	Synth	PA
Glicerina	Synth	PA
Alcool Etilico	Biotec	PA
Hidróxido de Sódio	Vetec	PA
Ácido Ascórbico	Nuclear	99%
Ácido Oxálico	Biotec	PA

4.2 Soluções

Todo material utilizado (balões volumétricos, espátulas, béqueres, etc), no preparo das soluções passou por um procedimento de limpeza adotado com o intuito de assegurar a ausência de quaisquer resíduos que pudessem interferir nas medidas. Para isto foi utilizada uma solução sulfonítrica [$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ 1:1 (v/v)] e posterior lavagem com água destilada. No preparo de todas as soluções foi utilizada água ultrapura.

4.2.1 Solução Estoque de Ácido Ascórbico e Oxálico

As soluções estoque de ácido ascórbico e ácido oxálico na concentração $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, foram preparadas com água fervida, foram adicionadas ao eletrólito suporte na célula eletroquímica em diferentes alíquotas.

4.3 Preparação das Dispersões das Argilas Bentonitas

Todo procedimento realizado no preparo das dispersões e dos materiais mistos já foi realizado anteriormente em outro trabalho do nosso grupo de pesquisa. [8]

Suspensões coloidais de argila foram preparadas pela adição de 3g de argila em 1,5 L

de água sob agitação por 24h. As amostras foram mantidas em repouso por sete dias para total intumescimento.

4.4 Preparação do Gel de Cobalto

Sob agitação, em 400 mL de glicerina foram dissolvidos 16g de acetato de cobalto $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Adicionou-se 167 mL de NaOH alcoólico (etanol) e 167 mL de álcool etílico. Após três dias obteve-se o gel de cobalto coloidal que foi lavado com água ultrapura com objetivo de remover íons acetato e sódio, além de impurezas como metal coloidal e glicerina.

4.5 Preparação dos Materiais Mistos

Às suspensões coloidais de argila foram adicionados 50 mL do gel de cobalto sob agitação por 24 h. O material gelatinoso formado foi disperso em água, e separado por decantação.

Os materiais mistos foram mantidos em suspensão aquosa, facilitando a formação de filmes. Os novos materiais mistos foram nomeados considerando a sigla adotada para cada argila acompanhada de Co para designar o cobalto coloidal, conforme segue: Br-Co, Ch-Co, SI-Co e VL-Co (Figura 8).

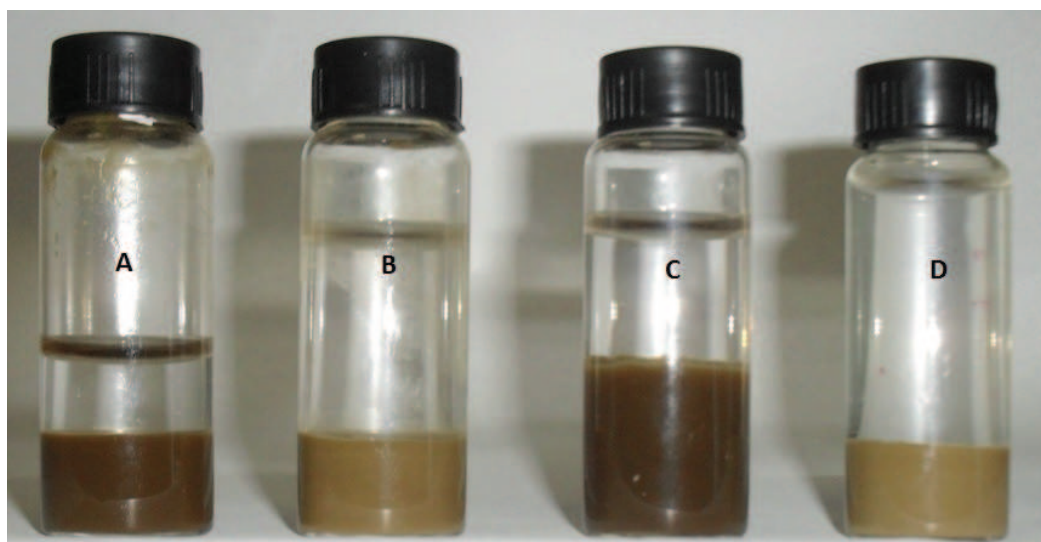


Figura 8. Materiais mistos: A) Br-Co, B) Ch-Co, C) SI-Co e D) VL-Co.

4.6 Instrumentação

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em um potenciostato/galvanostato da BAS modelo EPSILON acoplado a um microcomputador dotado com o software BASi Epsilon-EC- Ver 1.6.70, também da BAS.

4.7 Eletrodos

Nos experimentos eletroquímicos foram utilizados os seguintes eletrodos:

Eletrodo de Referência: Ag/Ag/Cl em NaCl 3 mol L⁻¹

Eletrodo de Trabalho: Disco de Platina com área de 2mm²

Eletrodo Auxiliar: Fio de Platina

4.8 Célula Eletroquímica

Nos experimentos de voltametria cíclica (VC) e voltametria de onda quadrada (VOQ) utilizou-se uma célula de vidro, na configuração convencional de três eletrodos com orifícios para a desoxigenação da amostra como mostrado na Figura 9. Para a eliminação do O₂ dissolvido na solução, foi purgado gás nitrogênio durante 5 minutos antes de cada série de medidas. O nitrogênio é o gás mais usado por ser inerte e por poder ser facilmente obtido com alta pureza e baixo custo.



Figura 9. Célula eletroquímica utilizada nas medidas de VC e VOQ. A) Eletrodo de Referência; B) Eletrodo de Trabalho; C) Eletrodo Auxiliar e D) Sistema de Desaeração.

4.9 Pré Tratamento do Eletrodo de Trabalho

O eletrodo de trabalho, antes de cada série de medidas, recebeu polimento mecânico com feltro, realizando-se movimentos em forma de “oito”. Sua superfície foi limpa submetendo o mesmo a cem varreduras cíclicas em ácido sulfúrico $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em um intervalo de potencial de -200 a 1000 mV com velocidade de varredura $(v) = 300 \text{ mV s}^{-1}$. A ativação da sua superfície foi feita submetendo-se o mesmo a cem varreduras cíclicas em hidróxido de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em um intervalo de potencial de -500 a 500 mV com velocidade de varredura $(v) = 300 \text{ mV s}^{-1}$.

4.10 Modificação da Superfície do Eletrodo de Trabalho

Os eletrodos modificados foram preparados pela técnica de “casting” (evaporação do solvente). Uma alíquota de $1 \mu\text{L}$ das suspensões dos MMs foi depositada sobre a superfície do sensor base que foi seco a temperatura ambiente para completa evaporação do solvente, conforme Figura 10.

Após as medidas voltamétricas, a remoção da modificação foi feita lavando o eletrodo com água ultra pura, sendo a superfície regenerada com polimento em feltro.

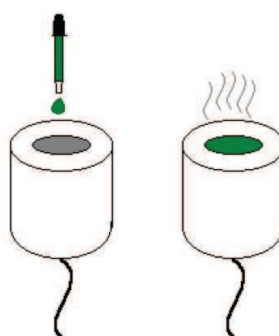


Figura 10. Representação esquemática da modificação da superfície do eletrodo com os MMs [8].

4.11 Eletrólito Suporte

Como eletrólito suporte foi utilizado 10 mL de uma solução de hidróxido de sódio ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$). A escolha desse eletrólito deve-se ao fato de que materiais óxihidróxidos de metais de transição, como o cobalto, mostrarem uma boa estabilidade química e eletroativa em condições alcalinas. Além disso, em outros trabalhos de mestrado de alunos do LabMat [8,29] com eletrólitos alcalinos e salinos, a utilização de NaOH foi a que promoveu maior reversibilidade do par redox Co (II)/ Co (III).

4.12 Voltametria Cíclica

O comportamento eletroquímico da platina e dos MMs foi investigado por meio da voltametria cíclica em meio alcalino ($\text{NaOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$) e na presença dos ácidos ascórbico e oxálico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Os voltamogramas cíclicos foram obtidos empregando um intervalo de potencial de - 500 a 500 mV *vs* eletrodo de referência de Ag/AgCl, em diferentes velocidades de varredura (10, 20, 50, 100, 150, 200 e 300 mV.s^{-1}). Os VCs foram obtidos imediatamente após a secagem do eletrodo de trabalho à temperatura ambiente. Durante a análise dos dados obtidos, os valores de E_{pc} , E_{pa} , e i_{pa} foram obtidos diretamente dos voltamogramas. As medidas foram feitas em triplicata.

4.13 Voltametria de Onda Quadrada

As medidas de VOQ caracterizaram-se pelo estudo da variação da frequência de aplicação dos pulsos de potencial, do incremento de varredura e da amplitude. Para a determinação quantitativa dos compostos, curvas analíticas do padrão foram construídas e o limite de detecção e quantificação dos ácidos ascórbico e oxálico foi calculado.

As medidas voltamétricas para a determinação quantitativa do ácido ascórbico foram efetuadas nas condições experimentais otimizadas, sendo as mesmas condições para a platina e para o material Br-Co (amplitude 60 mV, frequência 200 s^{-1} e incremento 2 mV). As medidas voltamétricas para a determinação quantitativa do ácido oxálico também foram efetuadas nas condições experimentais otimizadas, sendo para a platina amplitude 100 mV, frequência 200 s^{-1} e incremento 4 mV e para o material SI-Co amplitude 80 mV, frequência 200 s^{-1} e incremento 2 mV. Os VOQs foram obtidos imediatamente após a secagem do eletrodo de trabalho à temperatura ambiente.

Os voltamogramas de onda quadrada foram registrados no intervalo de potencial de - 450 mV a 400 mV *vs* eletrodo de referência de Ag/AgCl/NaCl. A solução estoque de ácido ascórbico e ácido oxálico na concentração $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ foram adicionada ao eletrólito suporte na cela eletroquímica em alíquotas na concentração $4,99 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ até completar $4,95 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$. As medidas foram feitas em triplicata.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização estrutural e o comportamento eletroquímico do gel de cobalto e dos MMs, já foram realizados em outros trabalhos de mestrado de alunos do LabMat [8, 29, 45]. Assim, para compreender o comportamento eletroquímico dos MMs e os dados obtidos na voltametria cíclica e de onda quadrada, além dos resultados como sensor eletroquímico dos ácidos ascórbico e oxálico, alguns resultados da caracterização estrutural e as reações eletroquímicas do gel de cobalto serão apresentados aqui.

5.1 Difração de Raio X

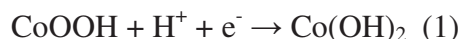
Na tabela 3 são apresentados os espaçamentos interplanares (d_{001}) das argilas e dos MMs. Pode-se observar claramente um deslocamento no pico 001 nos MMs SI-Co e Br-Co, os quais foram obtidos partindo-se de argilas sódicas. Este deslocamento está relacionado com o aumento da distância basal interlamelar, indicando a intercalação do cobalto coloidal entre as lamelas da argila. Entretanto, para os MMs obtidos a partir das argilas cálcicas verde-lodo e chocolate (Ch e VL) não há um deslocamento significativo do pico 001 . [45]

Tabela 3: Espaçamentos interplanares (d_{001}) das argilas e dos materiais mistos.

Argila	d_{001} (Å)	Material	d_{001} (Å)	Δd_{001} (Å)
Brasgel	12,93	Br-Co	15,74	2,81
Chocolate	15,13	Ch-Co	15,33	0,20
Sódica Importada	12,46	SI-Co	15,26	2,80
Verde Lodo	15,15	VL-Co	15,26	0,11

5.2 Reações Eletroquímicas do gel de cobalto

As reações eletroquímicas do gel de cobalto envolvem a intercalação/desintercalação de H^+ , como sugere a equação abaixo.



A presença de íons OH^- possibilita 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.



A equação completa pode ser representada por [46]:



5.3 Voltametria Cíclica (VC)

5.3.1 Estudo da velocidade de varredura para o eletrodo de platina e para o eletrodo de platina modificado com os MMs na presença do eletrólito suporte

Nas Figuras 11, 12, 13, 14, 15 e 16 são mostrados os voltamogramas cíclicos em função da velocidade de varredura para o eletrodo de platina e para o eletrodo de platina modificado com os MMs, bem como um voltamograma comparativo da platina e dos MMs na velocidade de varredura de $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Os picos II e III nos voltamogramas dos materiais Br-Co, Ch-Co e SI-Co são atribuídos ao processo Co(II)/Co(III). A ausência desses picos para o material VL-Co pode ser explicada pelos resultados obtidos no raio X que mostram que o cobalto coloidal não foi intercalado neste material. O pico I que aparece nos voltamogramas de todos os materiais e também no da platina é atribuído possivelmente a adsorção de próton (H^+).

Pela análise das Figuras 11, 12, 13, 14, 15 e 16 é possível observar também que, com exceção da platina e do material VL-Co, para os outros materiais, o aumento da velocidade de varredura promoveu um aumento na intensidade da corrente de pico nas reações anódicas, sendo que a maior corrente de pico anódica foi a do material SI-Co. Estes materiais apresentaram picos mais simétricos evidenciando o processo redox ocorrido. Com exceção do VL-Co e da platina lisa, todos os outros sistemas se mostram quase reversíveis.

A Tabela 4 mostra um resumo dos potenciais de pico anódicos e catódicos e a corrente de pico anódica atribuídos ao processo Co(II)/Co(III) para cada um dos materiais.

Tabela 4: Dados voltamétricos obtidos da Figuras 12, 13, 14 e 15, (E_{pa}), (E_{pc}) e (i_{pa})

Material	E_{pa} (mV)	E_{pc} (mV)	i_{pa} (μA) ($v = 200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)
Br-Co	154	106	16,5
Ch-Co	144	64	15,4
SI-Co	180	107	25,7
VL-Co	161	-	11,0

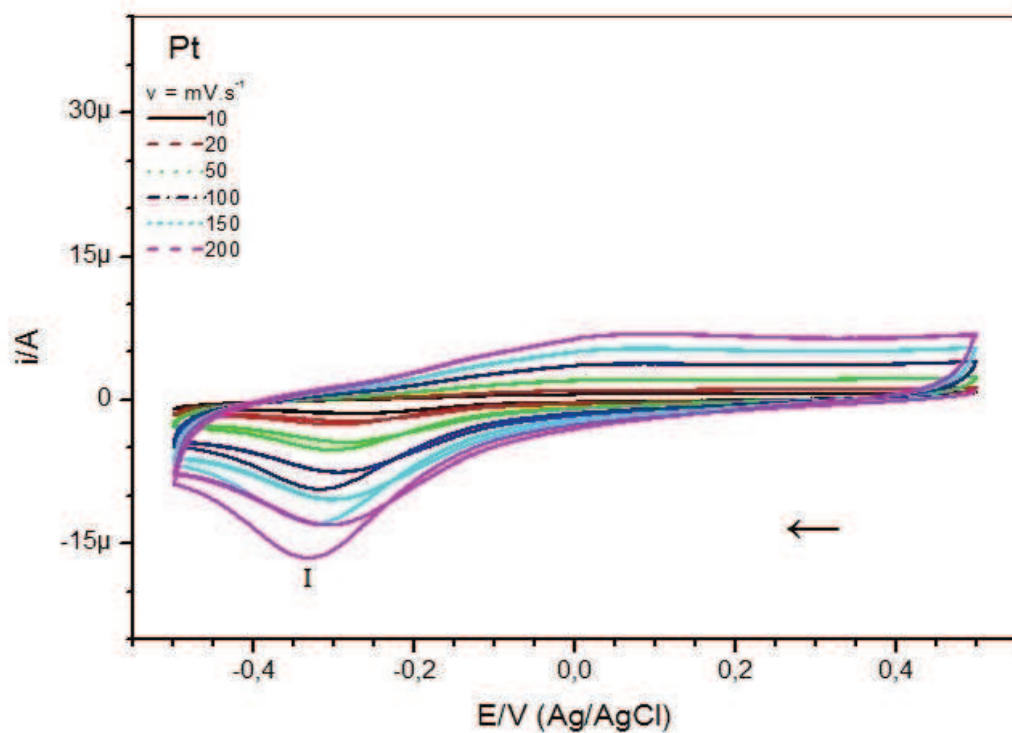


Figura 11. VC da platina lisa em função da variação da velocidade de varredura em solução aquosa de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).

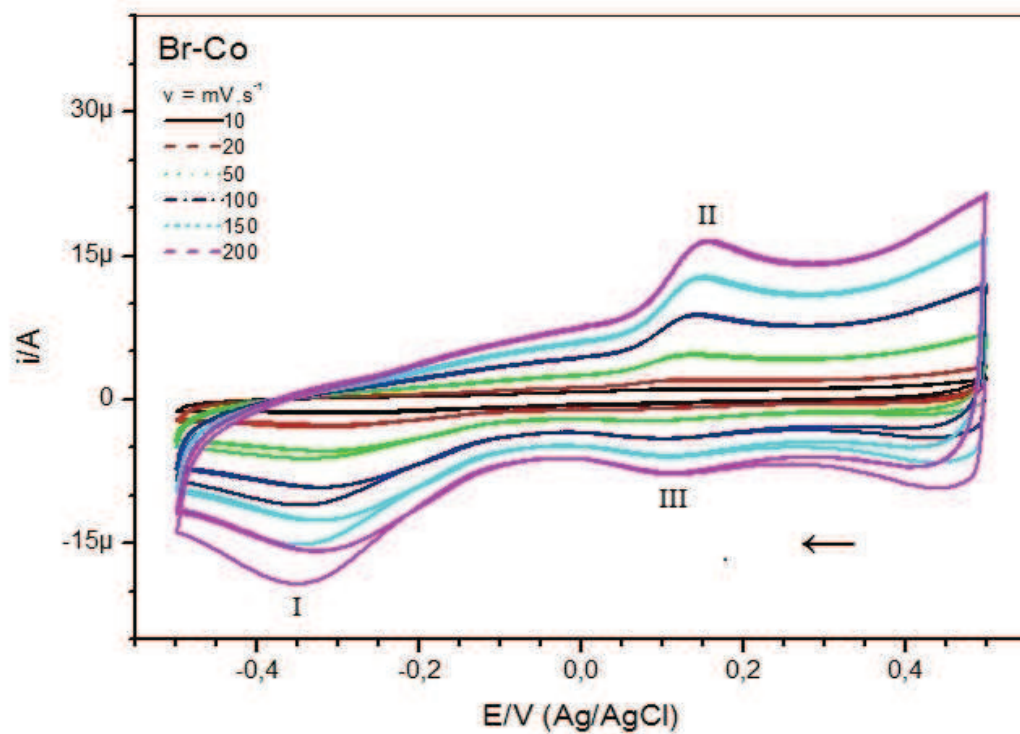


Figura 12. VC do material Br-Co em função da variação da velocidade de varredura em solução aquosa de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).

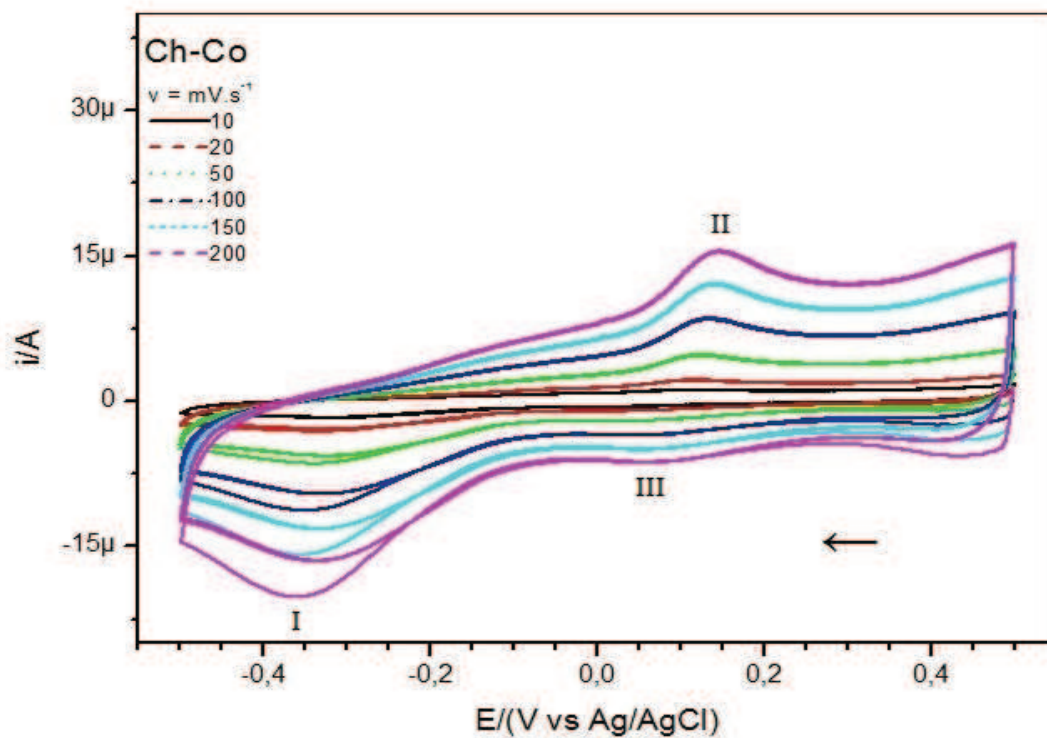


Figura 13. VC do material Ch-Co em função da variação da velocidade de varredura em solução aquosa de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).

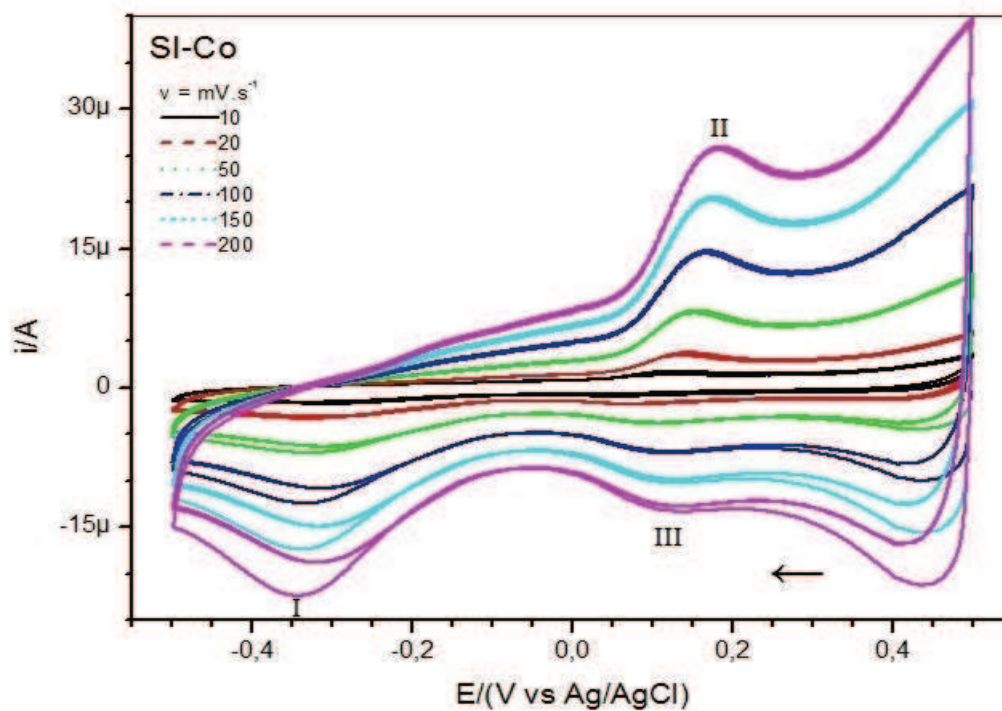


Figura 14. VC do material SI-Co em função da variação da velocidade de varredura em solução aquosa de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).

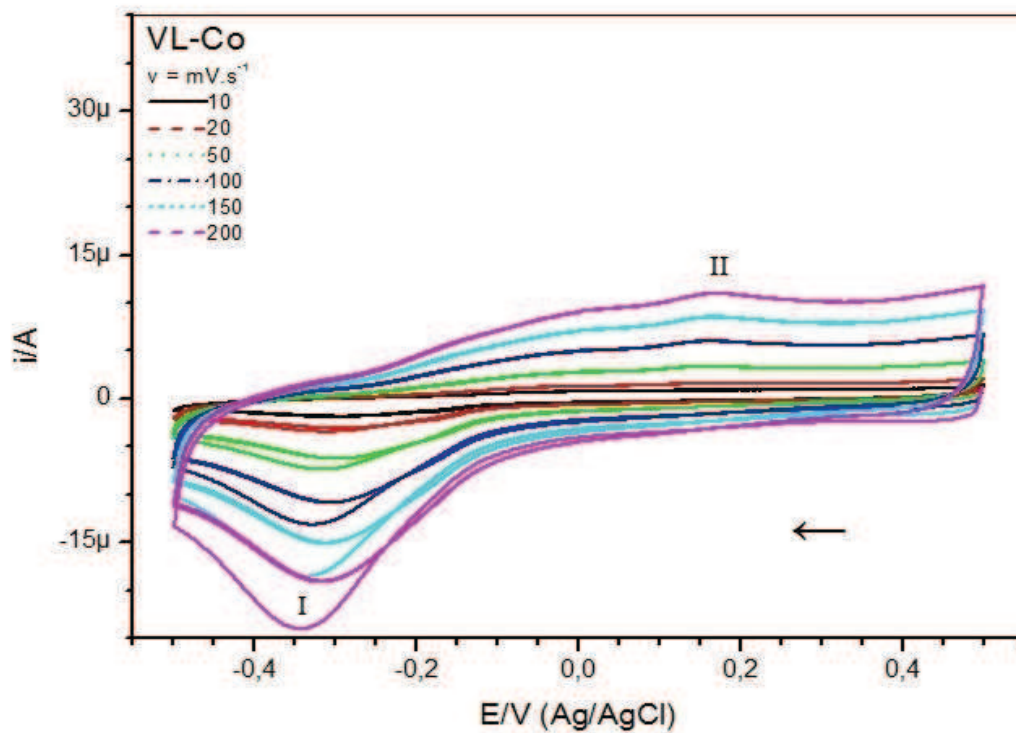


Figura 15. VC do material VL-Co em função da variação da velocidade de varredura em solução aquosa de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).

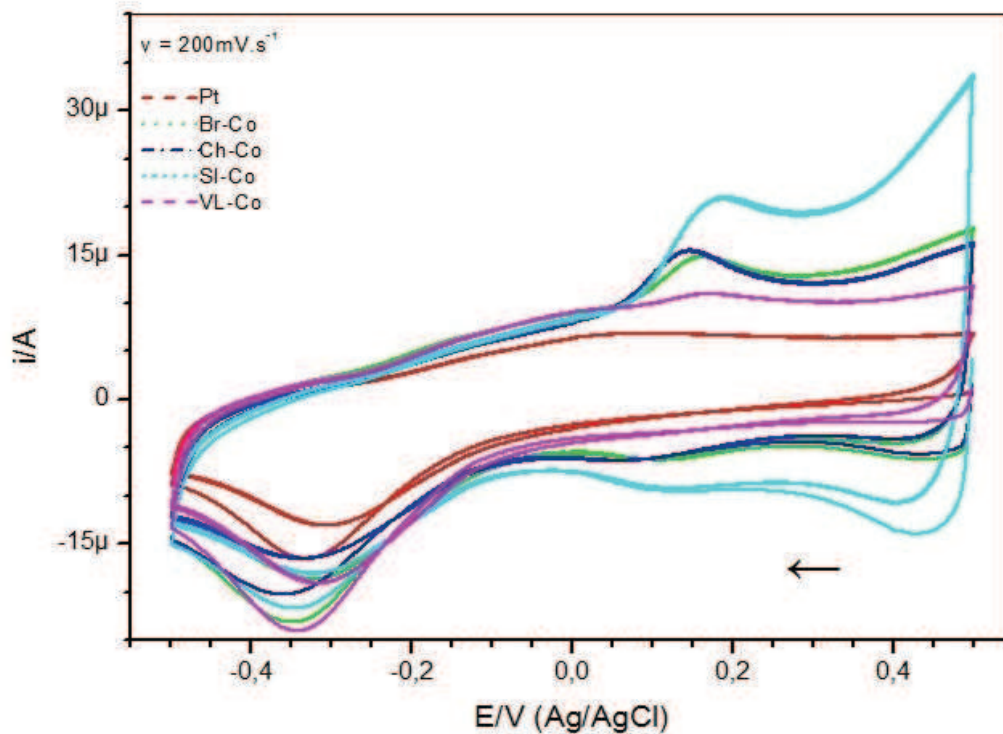


Figura 16. Voltamogramas comparativos da platina lisa e dos MMs na velocidade de varredura de $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ em solução aquosa de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).

Devido aos dados obtidos com a técnica de difração de raio X (Tabela 3) e os voltamogramas cíclicos na presença do eletrólito suporte, apenas os materiais Br-Co e SI-Co (argilas sódicas) foram testados na presença dos ácidos ascórbico e oxálico.

5.3.2 Estudo da Velocidade de Varredura da Platina e dos MMs na presença do Ácido Ascórbico

Os voltamogramas cíclicos da platina e dos MMs na presença de ácido ascórbico em função da velocidade de varredura podem ser observados nas Figuras 17, 18 e 19. Com o aumento da velocidade de varredura há um pequeno deslocamento dos potenciais de pico anódico para regiões mais positivas. O pico I é atribuído à oxidação do ácido ascórbico (processo irreversível) e o pico II a presença de um interferente, possivelmente adsorção de próton (H^+).

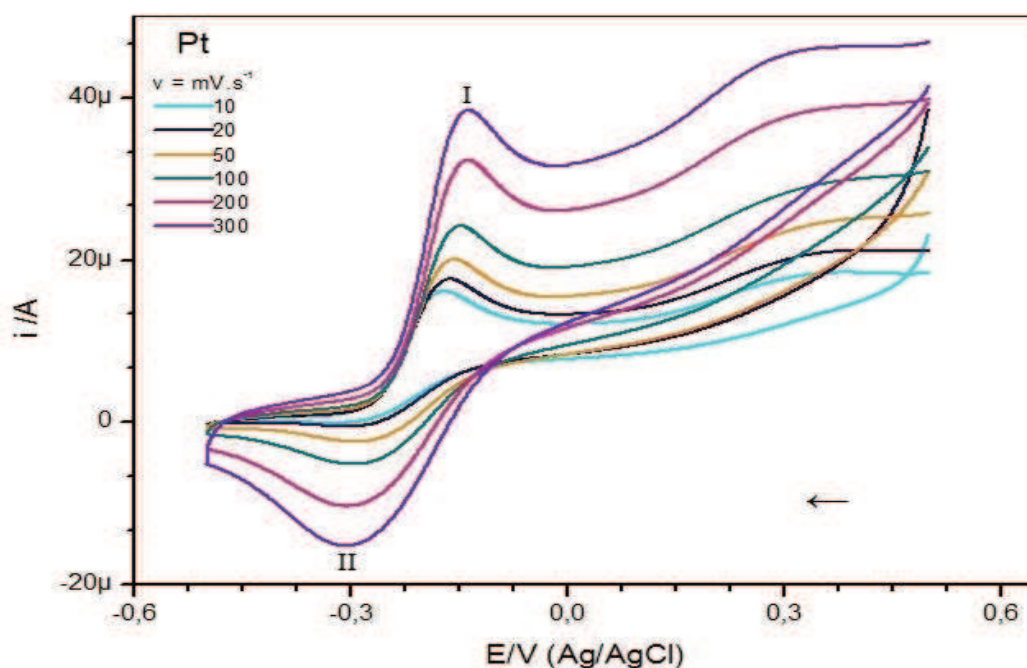


Figura 17. VC em função da velocidade de varredura para a platina lisa na presença de ácido ascórbico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).

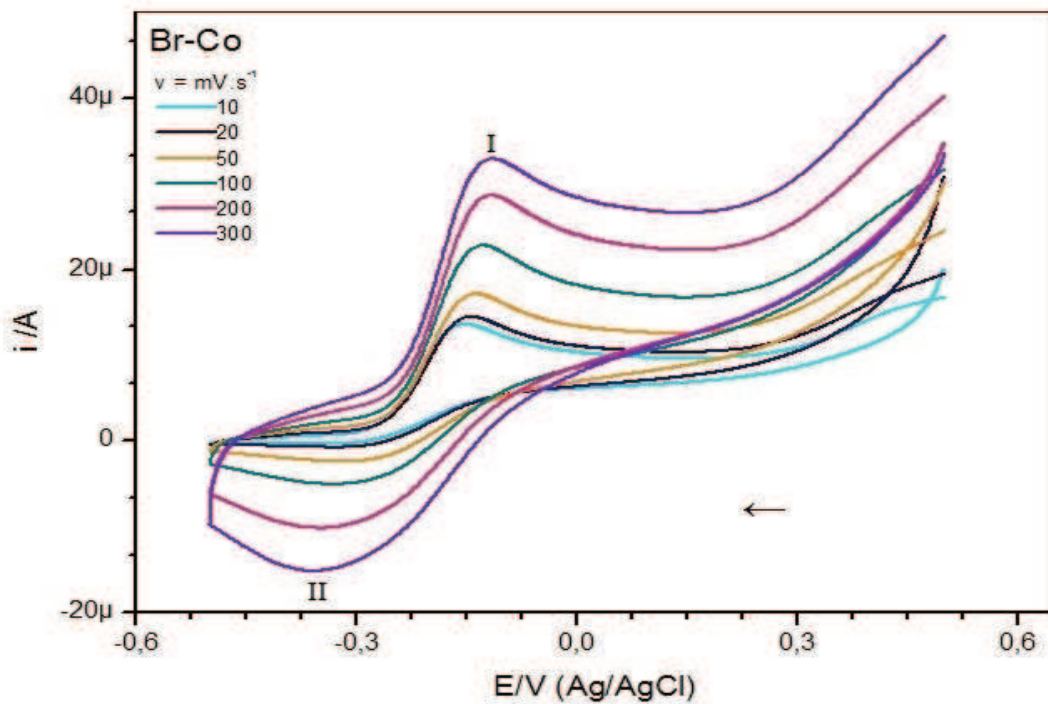


Figura 18. VC em função da velocidade de varredura para o material Br-Co na presença de ácido ascórbico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).

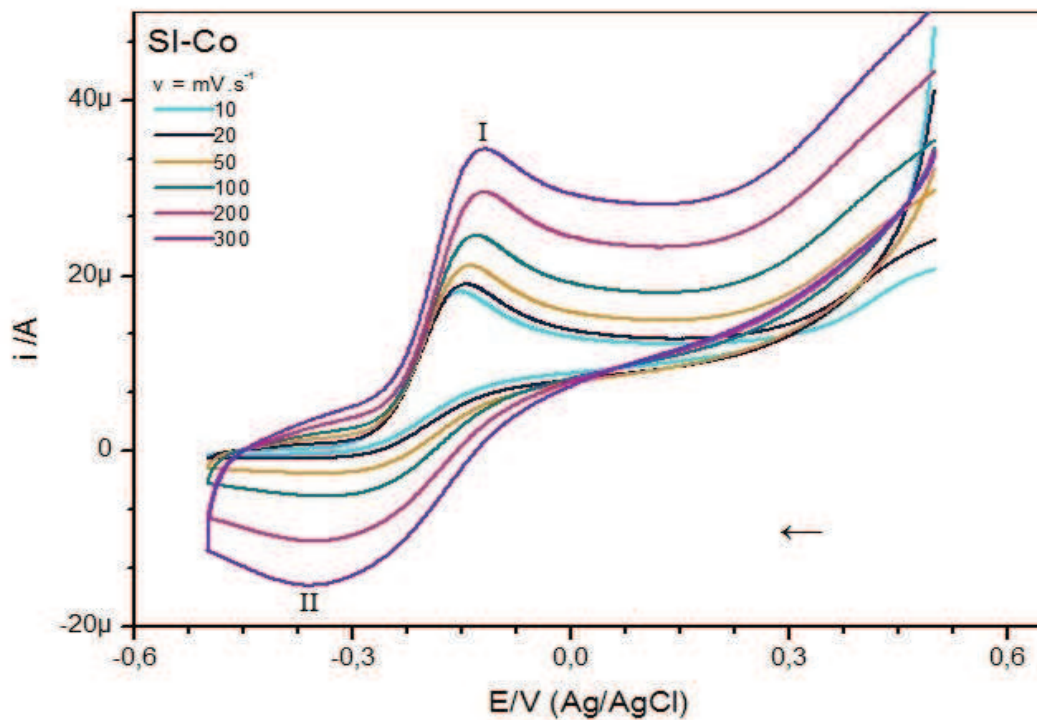


Figura 19. VC em função da velocidade de varredura para o material SI-Co na presença de ácido ascórbico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).

A corrente de pico varia linearmente com a velocidade de varredura no intervalo de 10 a 300 mV s^{-1} , indicando que o processo é adsortivo como mostram as Figuras 20, 21 e 22.

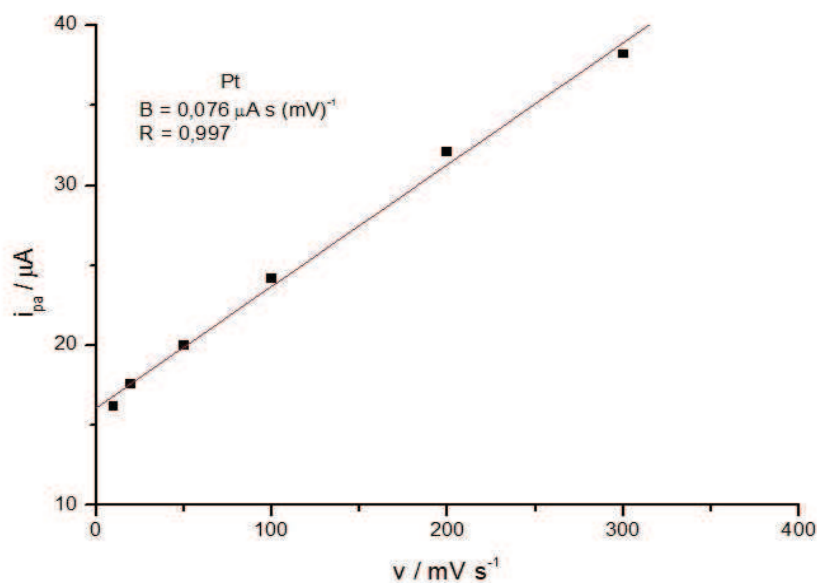


Figura 20. Dependência da corrente de pico anódica vs a velocidade de varredura para o ácido ascórbico sobre a platina lisa em solução aquosa de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).

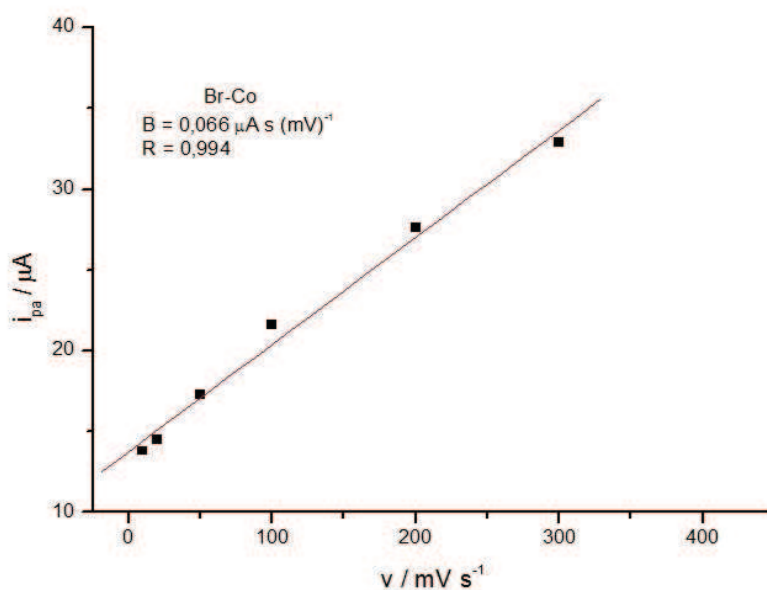


Figura 21. Dependência da corrente de pico anódica vs a velocidade de varredura para o ácido ascórbico sobre a platina modificada com o material Br-Co em solução aquosa de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).

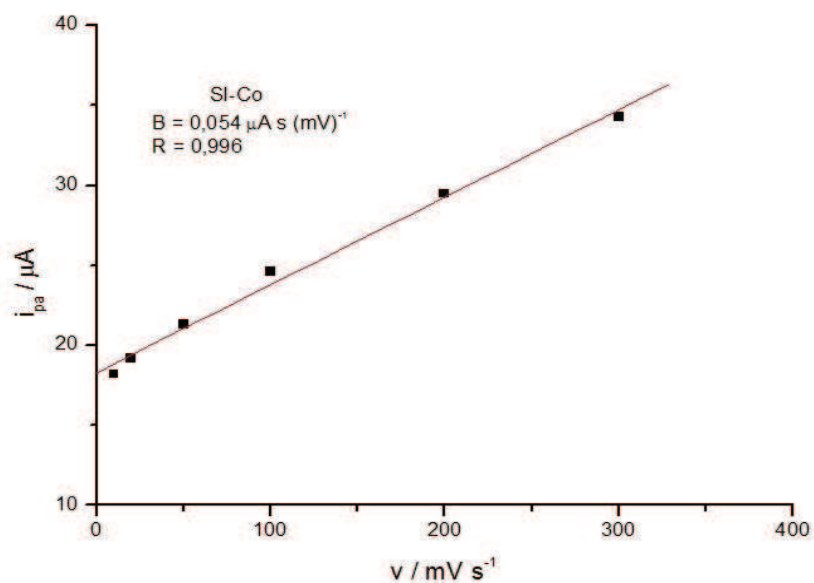


Figura 22. Dependência da corrente de pico anódica vs a velocidade de varredura para o ácido ascórbico sobre a platina modificada com o material SI-Co em solução aquosa de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).

A relação da corrente de pico vs a raiz quadrada da velocidade de varredura no intervalo de 10 a 300 mV s^{-1} apresentou comportamento não-linear, como é mostrado nas Figuras 23, 24 e 25.

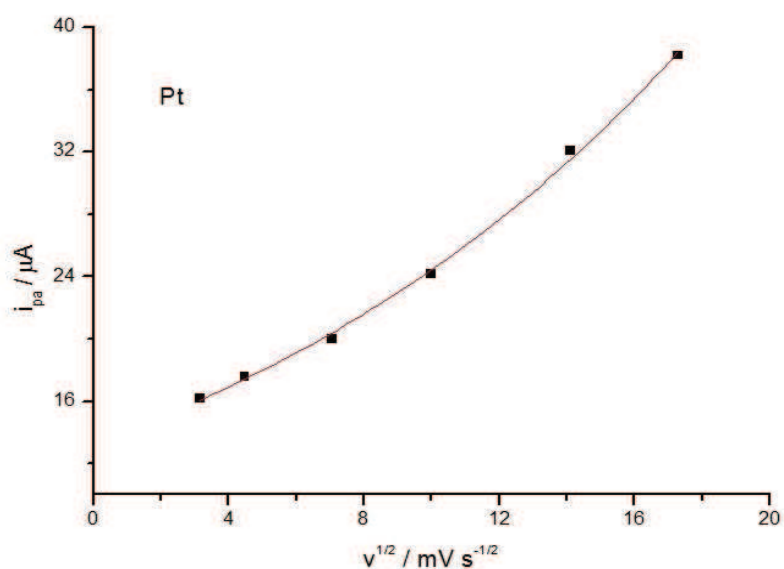


Figura 23. Dependência da corrente de pico anódica vs a raiz quadrada da velocidade de varredura para o ácido ascórbico sobre a platina em solução de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).

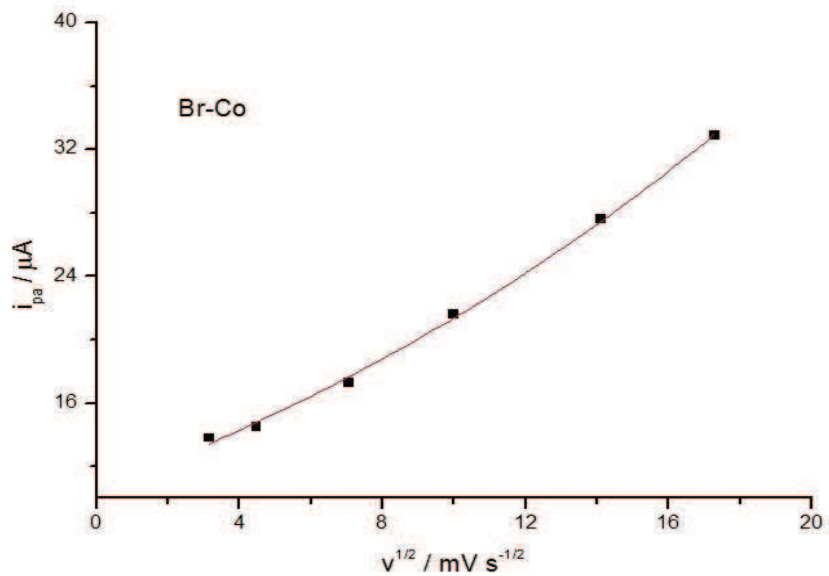


Figura 24. Dependência da corrente de pico anódica vs a raiz quadrada da velocidade de varredura para o ácido ascórbico sobre a platina modificada com o material Br-Co em solução de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).

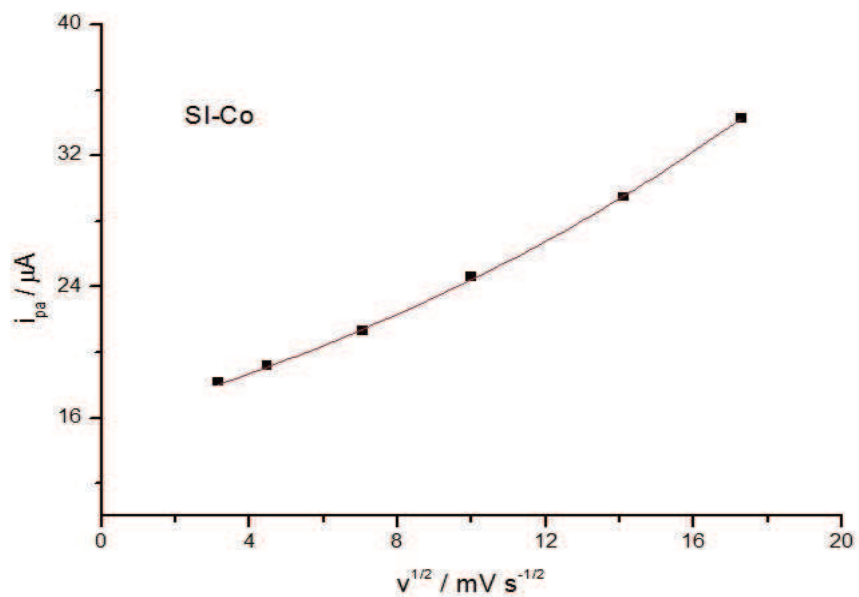


Figura 25. Dependência da corrente de pico anódica vs a raiz quadrada da velocidade de varredura para o ácido ascórbico sobre a platina modificada com o material SI-Co em solução de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).

5.3.3 Estudo da Velocidade de Varredura da Platina e dos MMs na presença do Ácido Oxálico

Os voltamogramas cíclicos da platina e dos MMs na presença do ácido oxálico em função da velocidade de varredura podem ser observados nas Figuras 26, 27 e 28. Com o aumento da velocidade de varredura os picos anódicos começam a aparecer. O pico I é atribuído à oxidação do ácido oxálico (processo irreversível) e o pico II a presença de um interferente, possivelmente adsorção de próton (H^+).

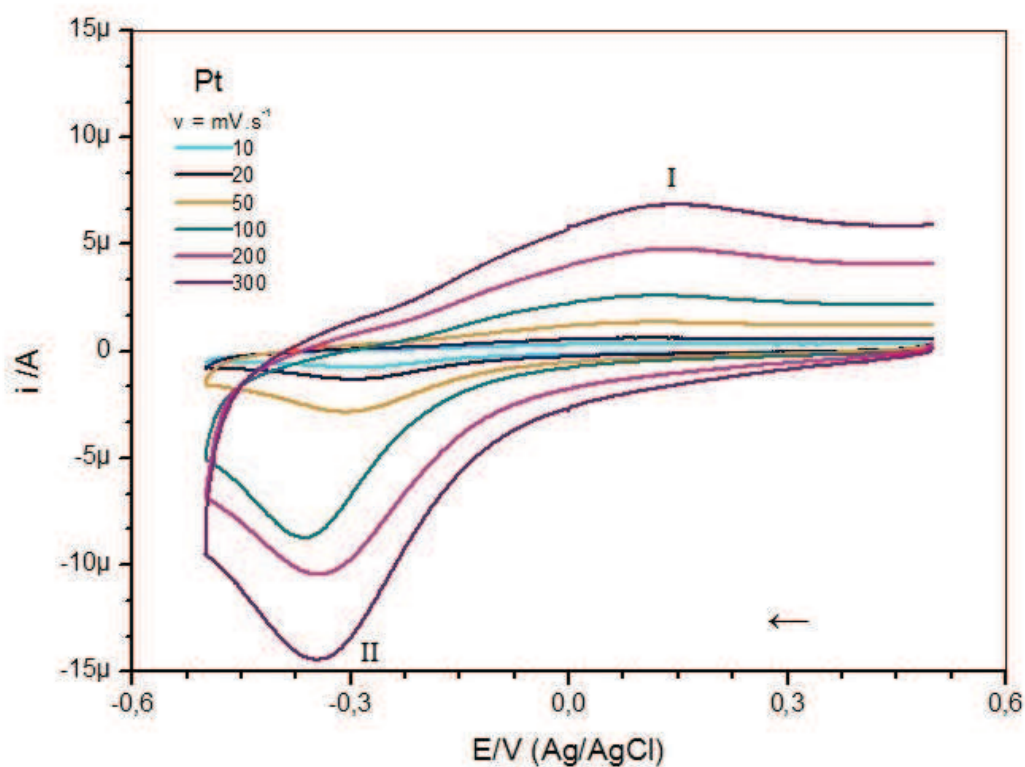


Figura 26. Voltamograma cíclico em função da velocidade de varredura para a platina na presença de ácido oxálico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).

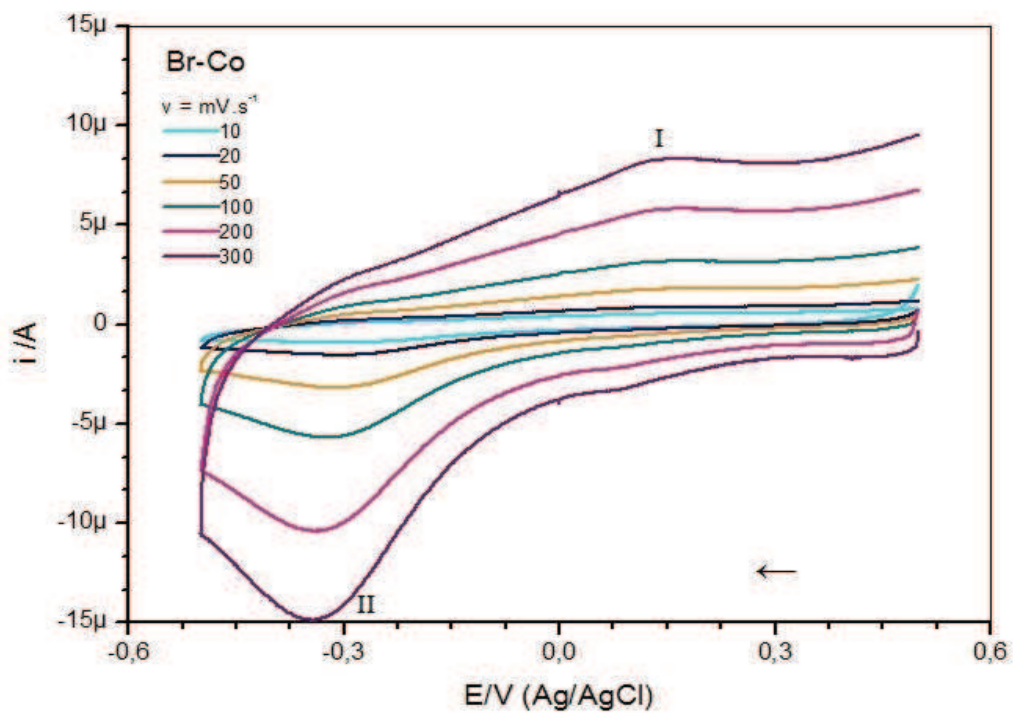


Figura 27. Voltamograma cíclico em função da velocidade de varredura para o material Br-Co na presença de ácido oxálico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).

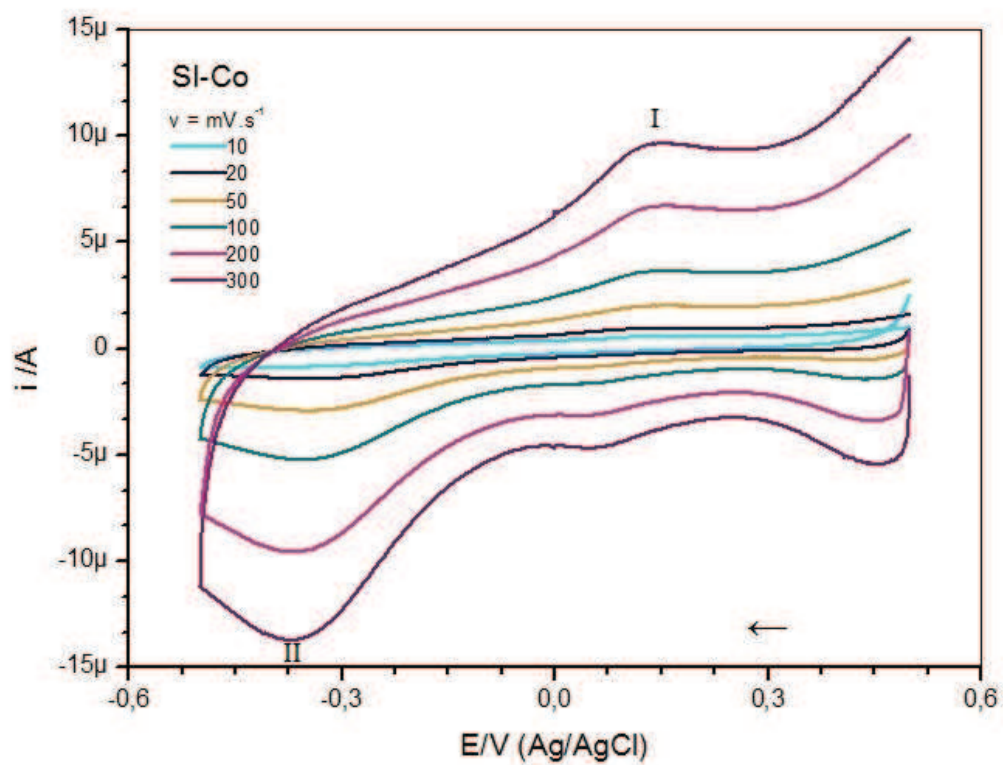


Figura 28. Voltamograma cíclico em função da velocidade de varredura para o material SI-Co na presença de ácido oxálico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).

A corrente de pico varia linearmente com a velocidade de varredura no intervalo de 10 a 300 mV s^{-1} , indicando que o processo é adsortivo como mostram as Figuras 29, 30 e 31.

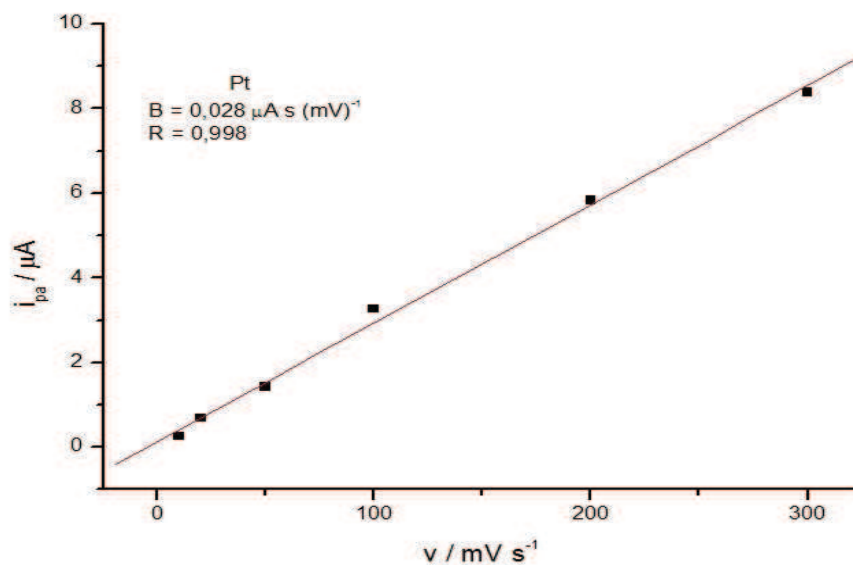


Figura 29. Dependência da corrente de pico anódica vs a velocidade de varredura para o ácido oxálico sobre a platina lisa em solução aquosa de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).

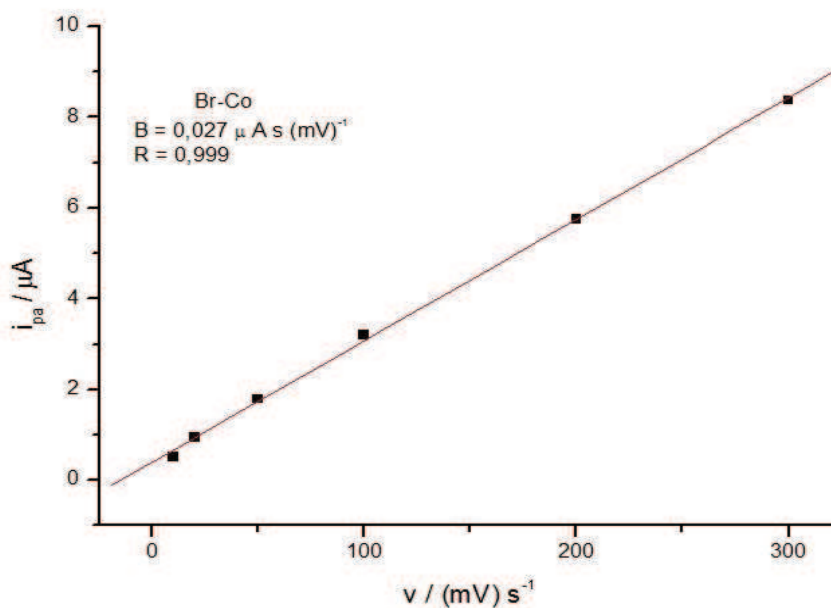


Figura 30. Dependência da corrente de pico anódica vs a velocidade de varredura para o ácido oxálico sobre a platina modificada com o material Br-Co em solução aquosa de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).

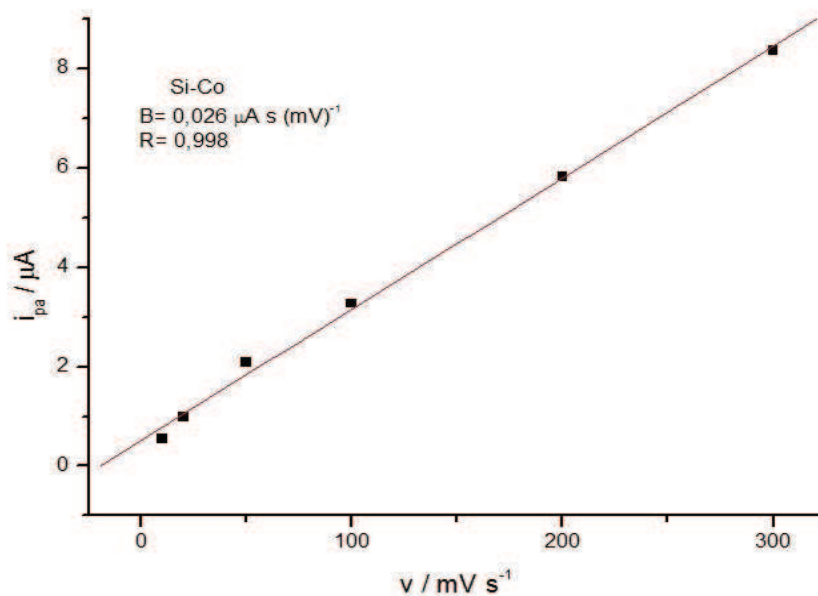


Figura 31. Dependência da corrente de pico anódica vs a velocidade de varredura para o ácido oxálico sobre a platina modificada com o material SI-Co em solução aquosa de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).

A relação da corrente de pico vs a raiz quadrada da velocidade de varredura no intervalo de 10 a 300 mV s^{-1} apresentou comportamento não-linear, como é mostrado nas figuras 32, 33 e 34.

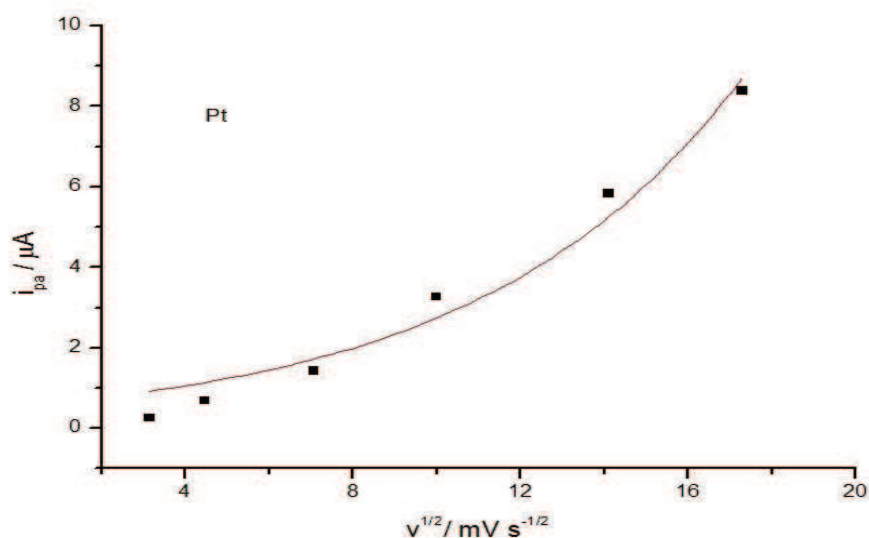


Figura 32. Dependência da corrente de pico anódica vs a raiz quadrada da velocidade de varredura para o ácido oxálico sobre a em solução de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).

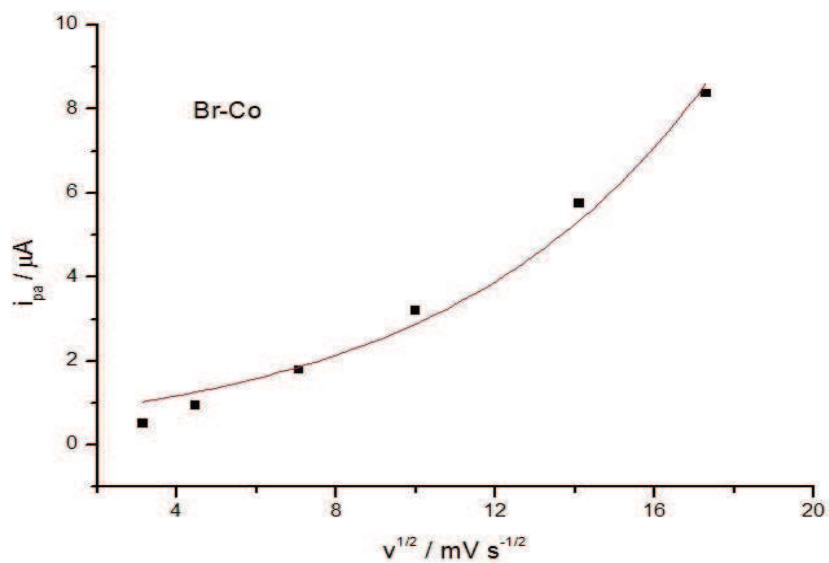


Figura 33. Dependência da corrente de pico anódica vs a raiz quadrada da velocidade de varredura para o ácido oxálico sobre a platina modificada com o material Br-Co em solução de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).

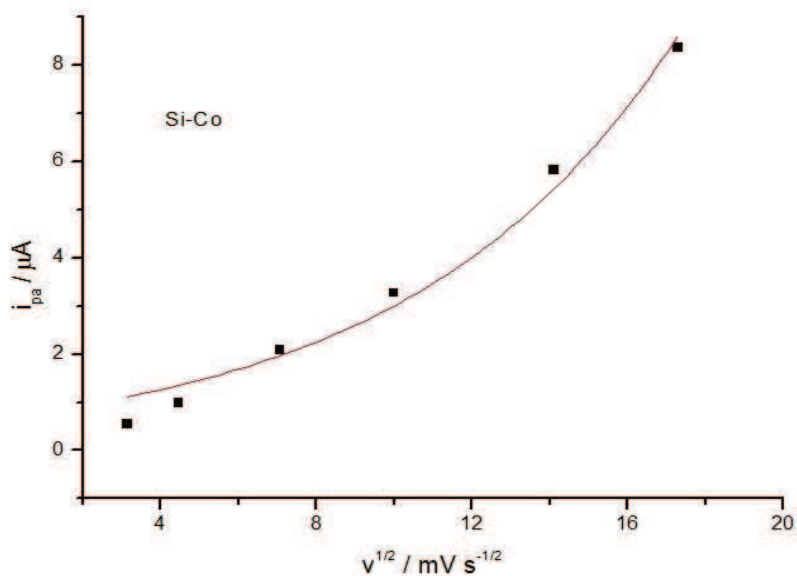


Figura 34. Dependência da corrente de pico anódica vs a raiz quadrada da velocidade de varredura para o ácido oxálico sobre a platina modificada com o material SI-Co em solução de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).

5.4 Voltametria de Onda Quadrada (VOQ)

5.5 Estudo de Caso 1: Ácido Ascórbico

A Figura 36 mostra os voltamogramas obtidos para a platina e para os MMs na presença de ácido ascórbico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), utilizando amplitude de 50 mV frequência de 100 s^{-1} e incremento de 2 mV. Estes voltamogramas apresentaram comportamento semelhante àqueles obtidos por voltametria cíclica, apresentando um pico de oxidação do ácido ascórbico em torno de $-0,167 \text{ V}$.

Pela análise da Figura 35 é possível observar que a maior corrente de pico e a melhor definição do pico foi obtida com a platina lisa. Dentre os materiais, o que apresentou maior corrente de pico e pico mais definido foi o Br-Co. Por este motivo, esse material foi escolhido para realizar o teste como sensor de ácido ascórbico.

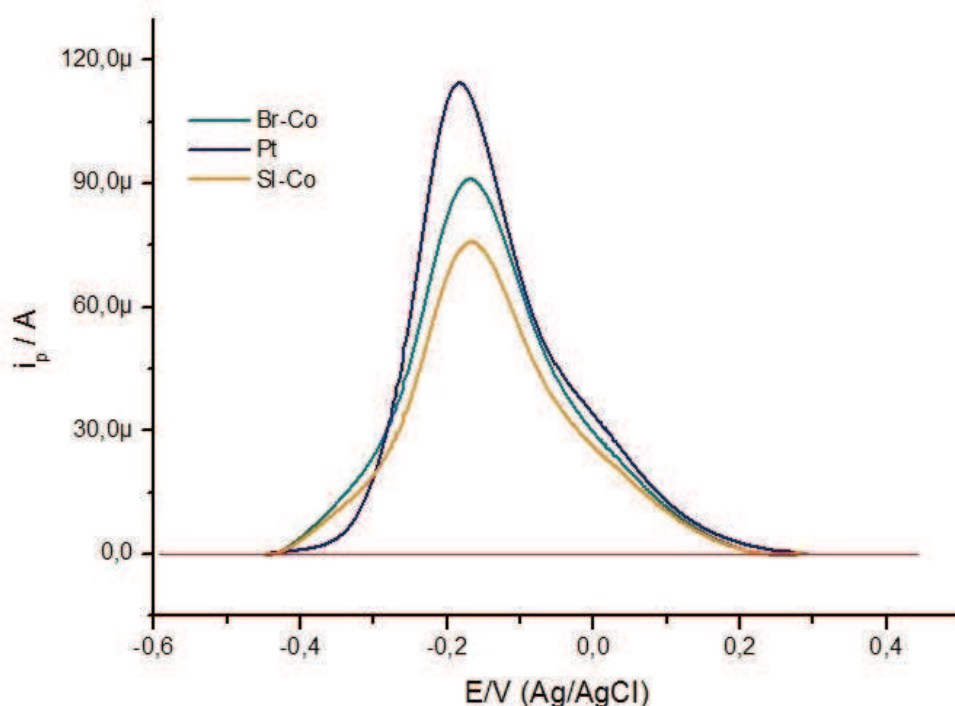


Figura 35. VOQ para a platina e para os MMs na presença de ácido ascórbico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), com $\Delta E_p = 50 \text{ mV}$, $f = 100 \text{ s}^{-1}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$, em solução aquosa de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).

5.5.1 Estudo da variação da amplitude de pulsos (ΔE_p)

As figuras 36 e 37 mostram os voltamogramas obtidos para a platina e para o material Br-Co na presença de ácido ascórbico em função da variação da amplitude da onda quadrada. Pela análise das Figuras 36 e 37 é possível observar que tanto para a platina como para o material Br-Co a melhor definição de pico se dá com a amplitude de 60 mV, sendo esse o valor escolhido para os experimentos neste trabalho. Para valores acima de 60 mV há um alargamento e uma deformação nos picos.

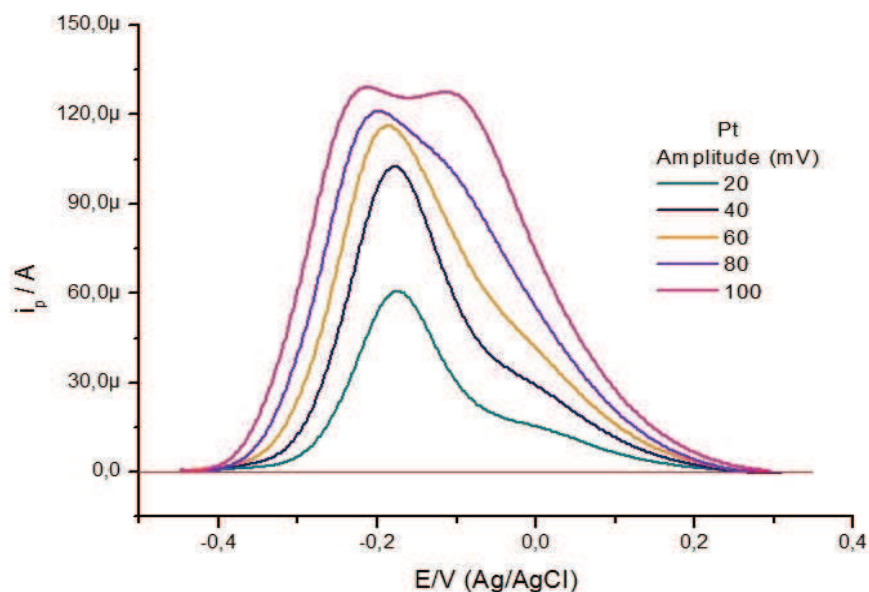


Figura 36. VOQ para a platina lisa na presença de ácido ascórbico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ em função da variação da amplitude de pulsos.

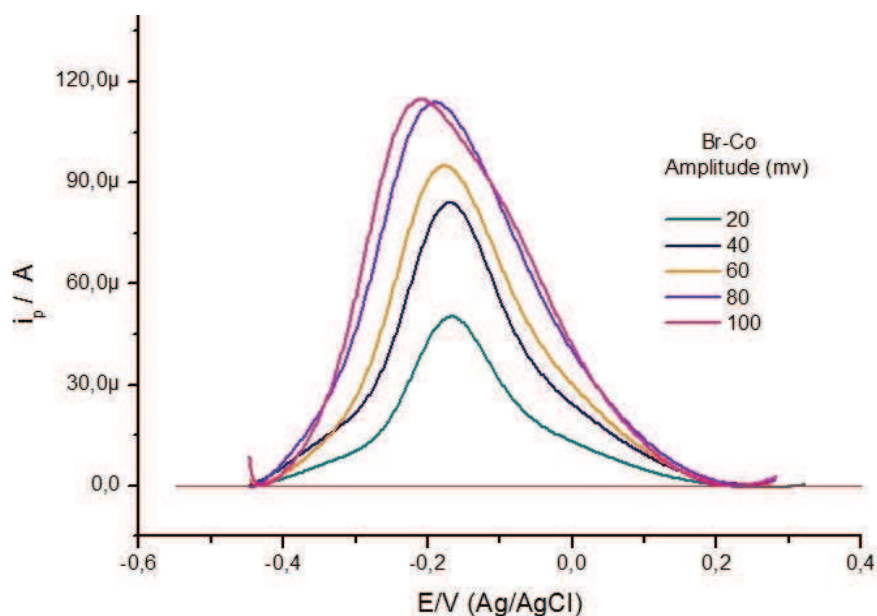


Figura 37. VOQ para a Pt modificada com o material Br-Co na presença de AA ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ em função da variação da amplitude de pulsos.

5.5.2 Estudo da variação da frequência de aplicação dos pulsos (f)

A frequência indica a quantidade de pulsos de potencial que serão aplicados por segundo ao eletrodo de trabalho. É um dos mais importantes parâmetros envolvidos na VOQ, pois além de melhorar a sensibilidade da análise ainda possibilita uma observação do tipo de processo e o número de elétrons envolvidos na transferência eletrônica.

As Figuras 38 e 39 mostram os voltamogramas de onda quadrada obtidos para a platina e para o material Br-Co na presença de ácido ascórbico em função da variação da frequência de aplicação dos pulsos. Pela análise das Figuras é possível observar que tanto para a platina como para o material Br-Co a melhor definição de pico se dá com a frequência de 200 s^{-1} , sendo esse o valor escolhido para os experimentos neste trabalho.

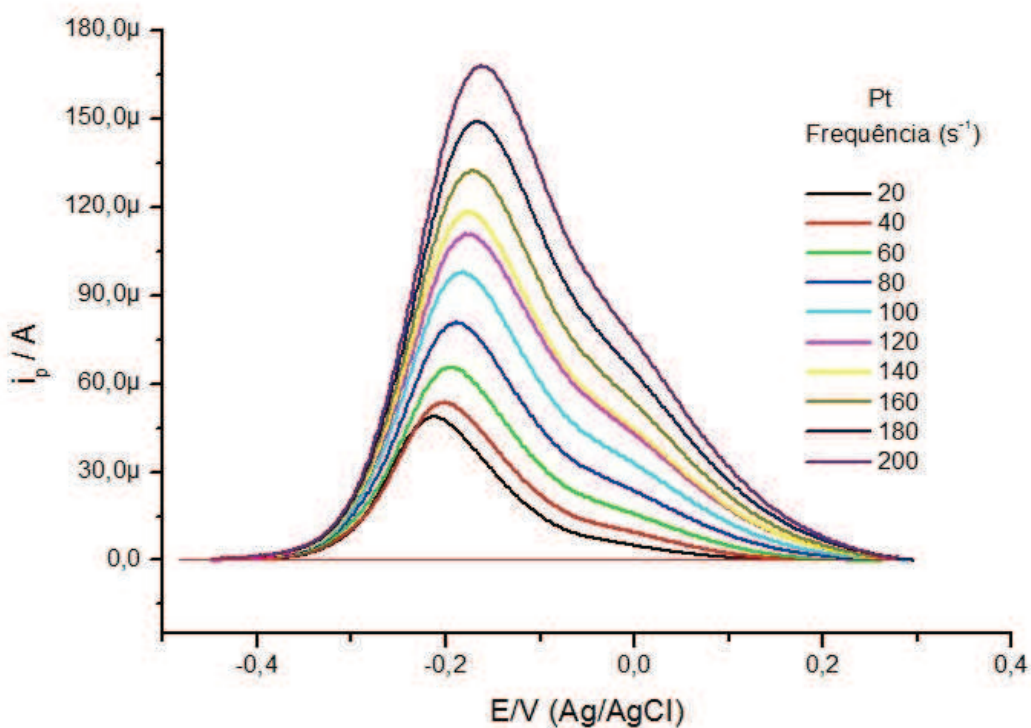


Figura 38. VOQ para a platina lisa na presença de ácido ascórbico ($4,9 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$), com $\Delta E_p = 50\text{ mV}$, $\Delta E_s = 2\text{ mV}$ em função da variação da frequência de aplicação de pulsos.

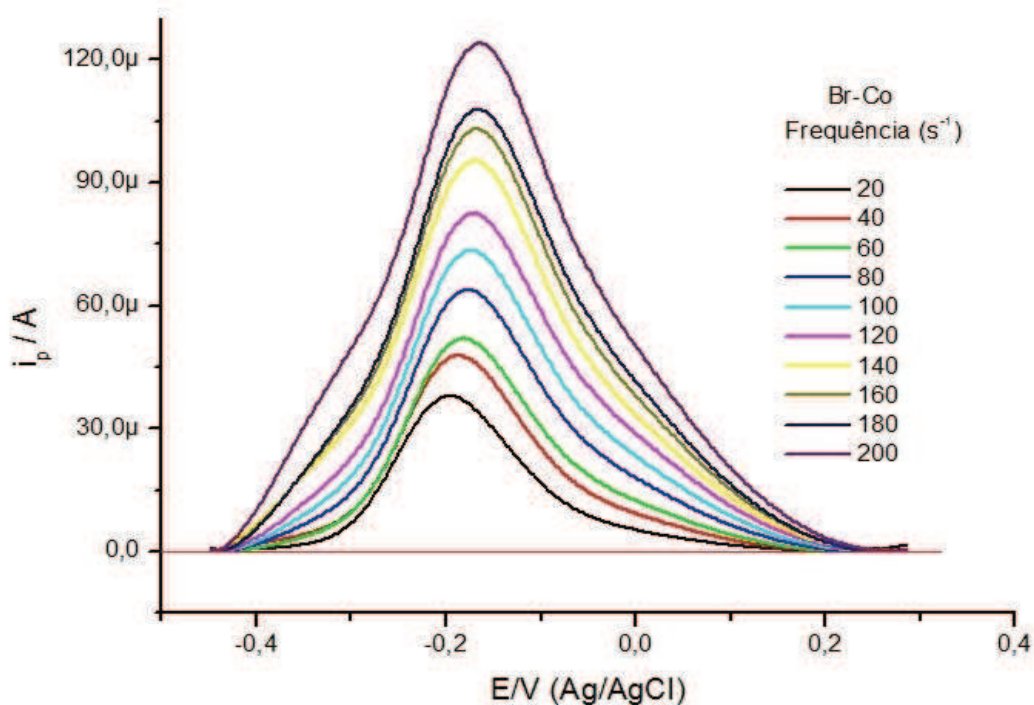


Figura 39. VOQ para a platina modificada com o material Br-Co na presença de ácido ascórbico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), com $\Delta E_p = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ em função da variação da frequência de aplicação de pulsos.

A corrente de pico (i_p) apresenta uma relação linear com a frequência de aplicação do pulso de potencial, se a reação é totalmente irreversível como é mostrado nas Figuras 40 e 41.

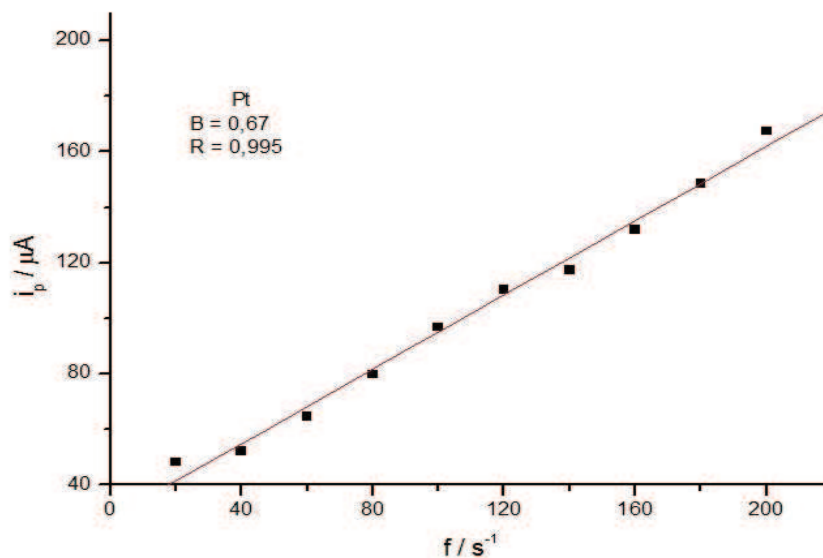


Figura 40. Dependência da corrente de pico com a frequência para o AA sobre eletrodo de Pt.

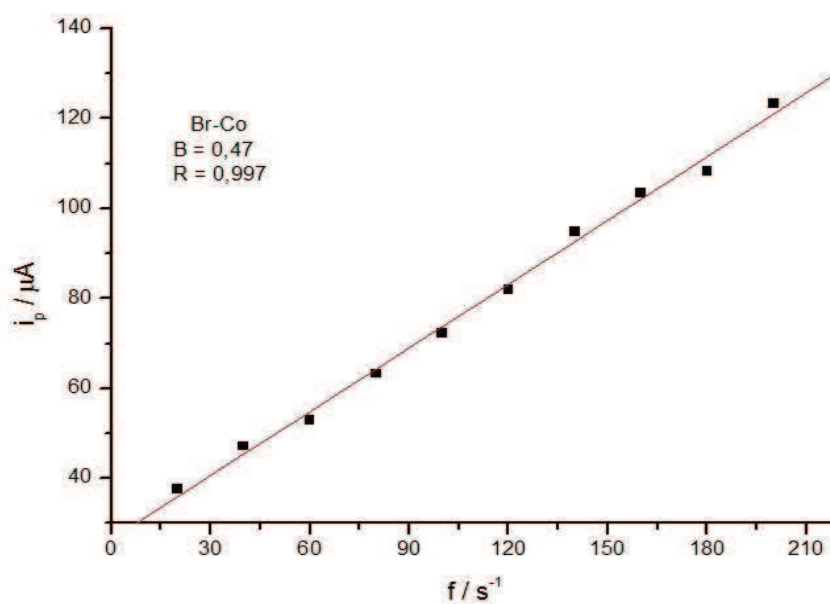


Figura 41. Dependência da corrente de pico com a frequência para o ácido ascórbico sobre a platina modificada com o material Br-Co.

A relação da corrente de pico vs a raiz quadrada da frequência de aplicação dos pulsos no intervalo de 20 a 200 s⁻¹ apresentou comportamento não-linear, como é mostrado nas Figuras 42 e 43.

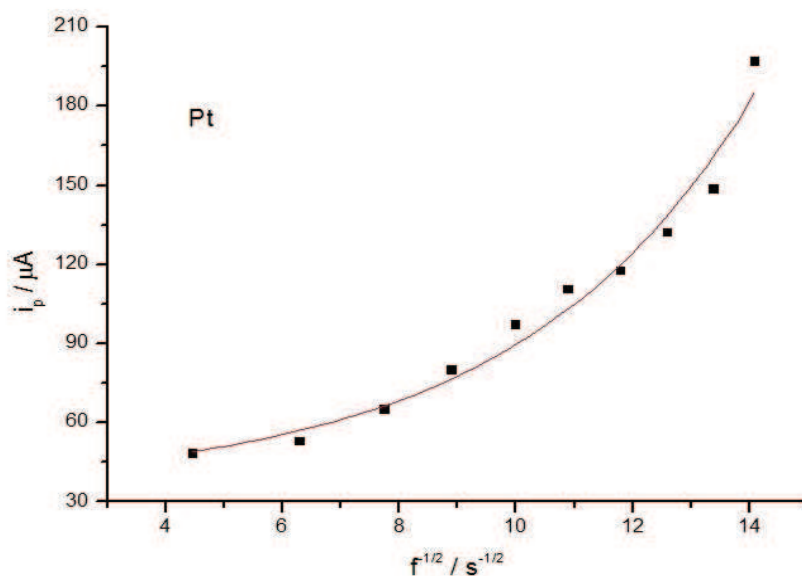


Figura 42. Dependência da corrente de pico com a raiz quadrada da frequência para o ácido ascórbico sobre a platina.

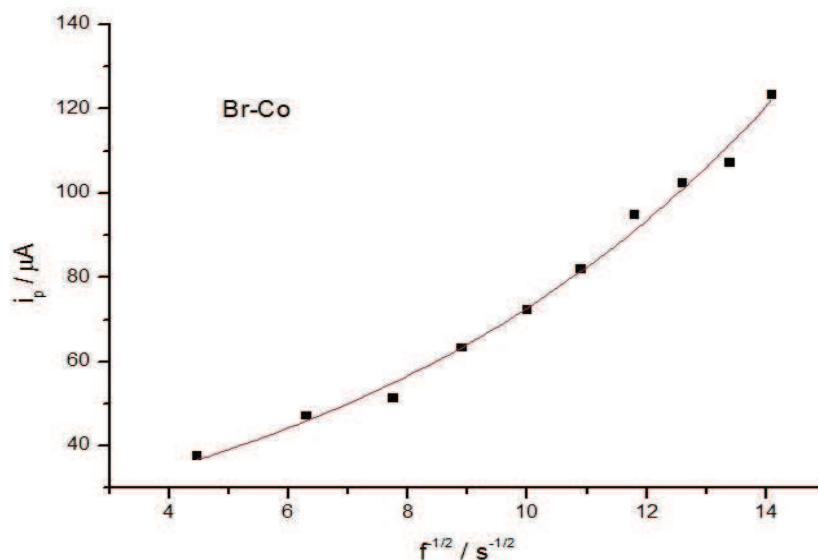


Figura 43. Dependência da corrente de pico com a raiz quadrada da frequência para o ácido ascórbico sobre a platina modificada com o material Br-Co.

Os gráficos de logaritmo da intensidade de corrente em função do logaritmo da frequência (Figuras 44 e 45) apresentaram comportamento linear com inclinações de 0,71 para a platina e 0,6 para o material Br-Co. Por meio dessa resposta e de acordo com os critérios de diagnóstico da VOQ [48,49], pode-se afirmar que o processo de oxidação do ácido ascórbico na platina e no material Br-Co tem problemas cinéticos envolvidos, seguido de adsorção.

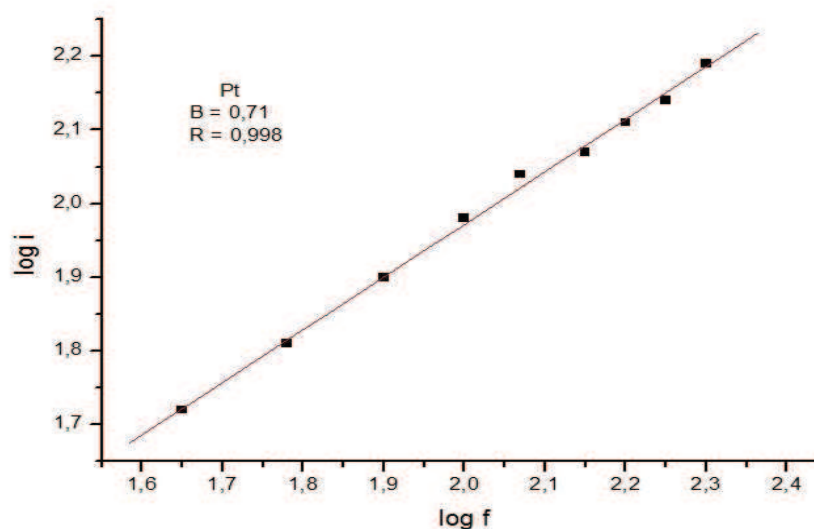


Figura 44. Dependência do logaritmo da intensidade de corrente de pico vs o logaritmo da frequência para o ácido ascórbico sobre a platina .

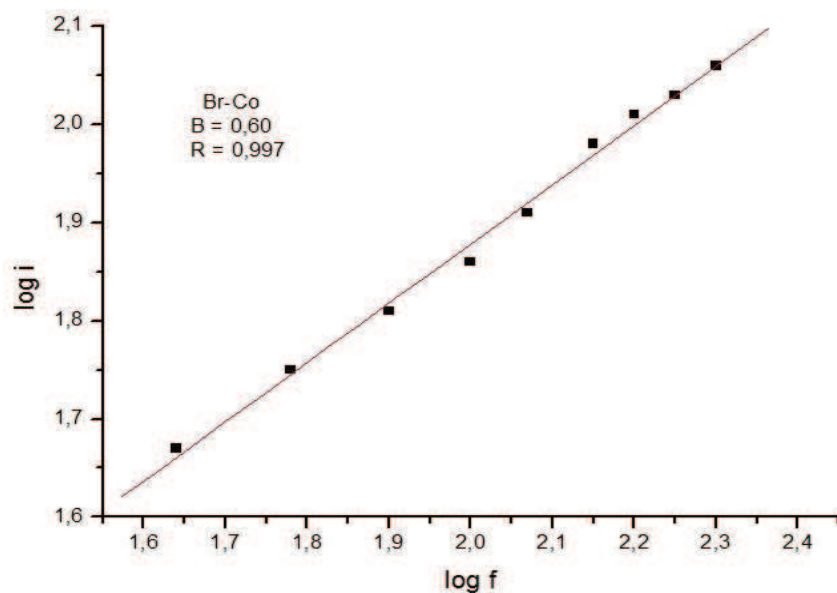


Figura 45. Dependência do logaritmo da intensidade de corrente de pico vs o logaritmo da frequência para o ácido ascórbico sobre o material Br-Co.

5.5.3 Estudo da variação do incremento de varredura (ΔE_s)

O incremento de varredura é um dos responsáveis pela definição da velocidade de varredura de potenciais, já que esta é obtida pelo produto do incremento de varredura pela frequência de aplicação dos pulsos.

As Figuras 46 e 47 mostram os voltamogramas de onda quadrada obtidos para a platina e para o material Br-Co na presença de ácido ascórbico em função do incremento de varredura.

Pela análise das figuras 46 e 47, observou-se que com o aumento do incremento de potencial ocorreu um aumento na intensidade da corrente de pico. Porém, durante as medidas para a construção da curva analítica, o incremento de 10 mV provocou uma deformação nos picos, comprometendo as respostas e levando a uma perda de resolução, assim, optou-se por trabalhar com o valor de 2 mV de incremento de varredura.

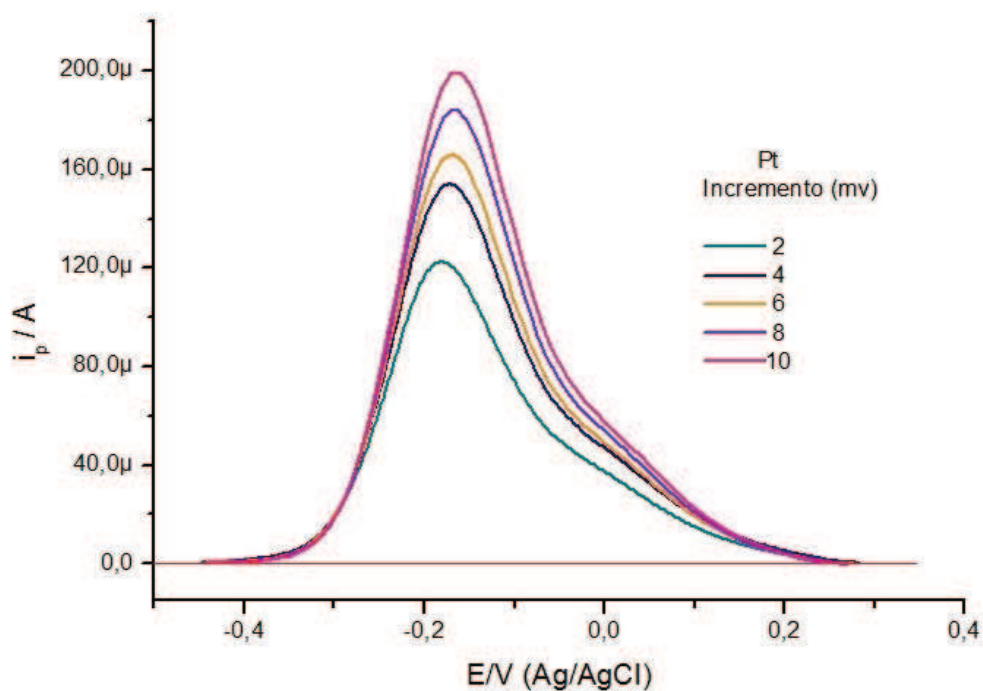


Figura 46. VOQ para a platina lisa na presença de ácido ascórbico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), com $\Delta E_p = 50 \text{ mV}$, $f = 100 \text{ s}^{-1}$ em função da variação do incremento de varredura.

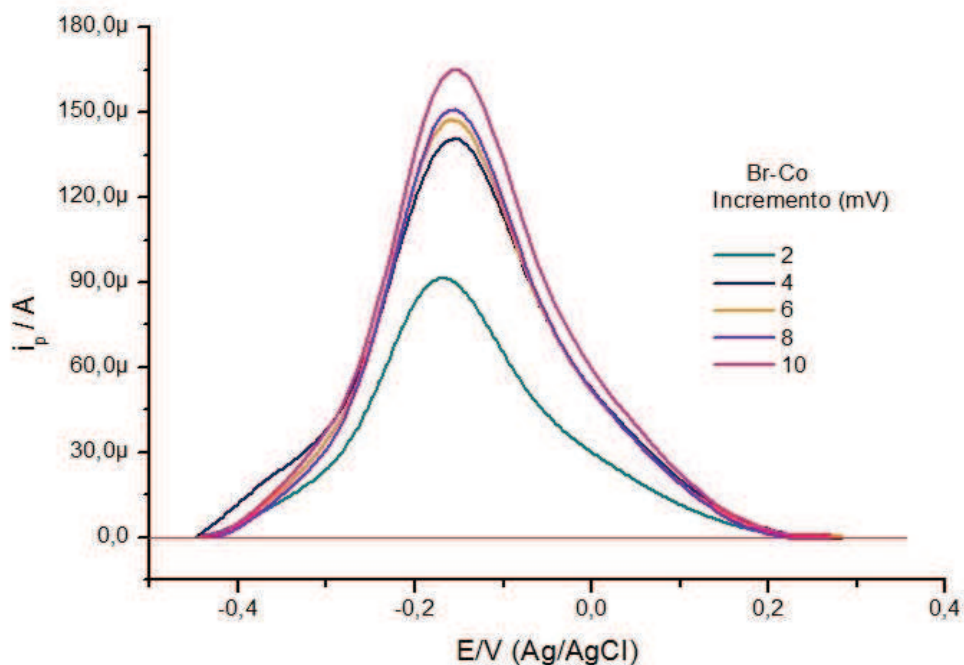


Figura 47. VOQ para a platina modificada com o material Br-Co na presença de ácido ascórbico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), com $\Delta E_p = 50 \text{ mV}$, $f = 100 \text{ s}^{-1}$ em função da variação do incremento de varredura.

5.5.4 Determinação da Curva Analítica

O comportamento eletroquímico da platina e do material Br-Co na presença de ácido ascórbico foi investigado por meio da VOQ em meio alcalino ($\text{NaOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$). As condições otimizadas do experimento são de amplitude 60 mV, incremento de 2 mV e frequência de 200 s^{-1} tanto para a platina como para o material Br-Co. Os VOQs foram obtidos imediatamente após a secagem do eletrodo de trabalho a temperatura ambiente. As medidas foram feitas em triplicata.

Nas Figuras 48 e 49 são mostrados os voltamogramas para o eletrodo de platina liso e para o eletrodo de platina modificado com o material Br-Co, frente a adições sucessivas de ácido ascórbico. Observa-se que a corrente de pico aumenta proporcionalmente com o aumento da concentração de ácido ascórbico.

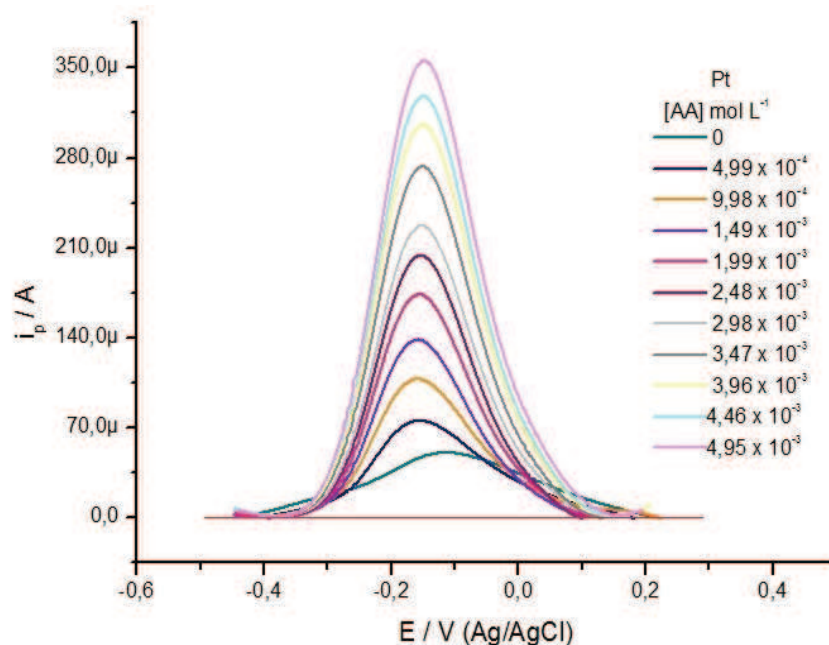


Figura 48. VOQ para a platina lisa, em diferentes concentrações de ácido ascórbico com $f = 200 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_p = 60 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$.

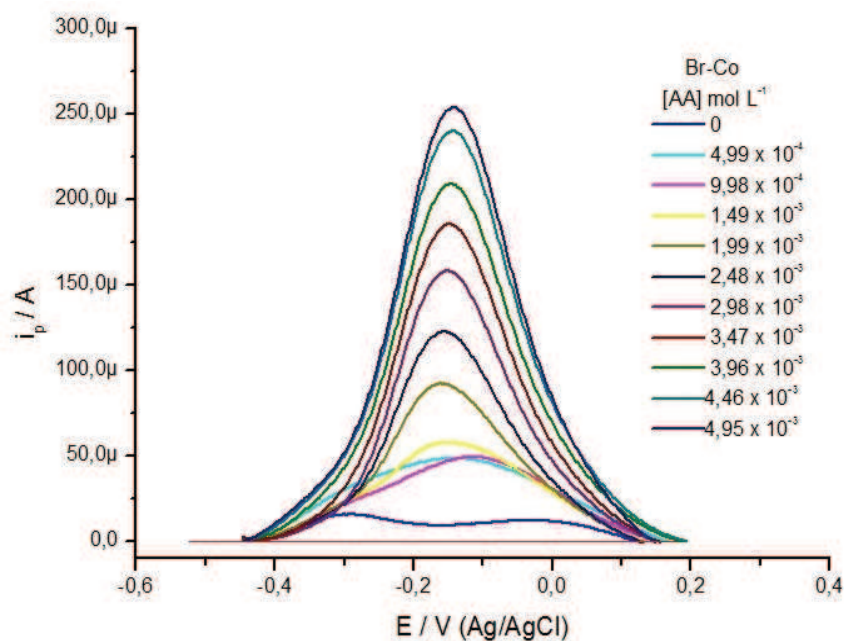


Figura 49. VOQ para a platina modificada com o material Br-Co, em diferentes concentrações de ácido ascórbico com $f = 200 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_p = 60 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$.

A partir dos dados obtidos dos voltamogramas, foi construída uma curva analítica, por meio do método da adição padrão. Para o cálculo do LD utilizou-se o desvio padrão da média aritmética de dez voltamogramas obtidos da platina e do material Br-Co (branco), a partir das correntes médias no potencial de pico mais definido (maior concentração de AA) na presença do ácido ascórbico e a relação,

$$LD = 3 \times S_b/b \quad (5)$$

onde o LD é o limite de detecção, O LD é a menor concentração do analito a ser detectada e é responsável por um sinal que é igual a três vezes o nível de ruído da linha de base, não sendo necessariamente quantificado. O valor de S_b é o desvio padrão da média aritmética das correntes obtidas dos brancos e b o valor do coeficiente angular (inclinação) da curva analítica.[51]

O valor calculado para o eletrodo de platina foi de $6,65 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e para o eletrodo modificado com os material Br-Co, foi de $3,28 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

O LQ foi calculado utilizando a equação 6,

$$LQ = 10 \times S_b/b \quad (6)$$

onde LQ é o limite de quantificação, que consiste na menor concentração do analito que pode

ser quantificada na amostra, com precisão e exatidão aceitáveis, sob as condições em que foram estabelecidos os ensaios, onde se considera que o limite do potenciostato ainda não tenha sido atingido.[51]

O valor calculado para o eletrodo de platina foi de $6,65 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e para o eletrodo modificado com os material Br-Co, foi de $3,28 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

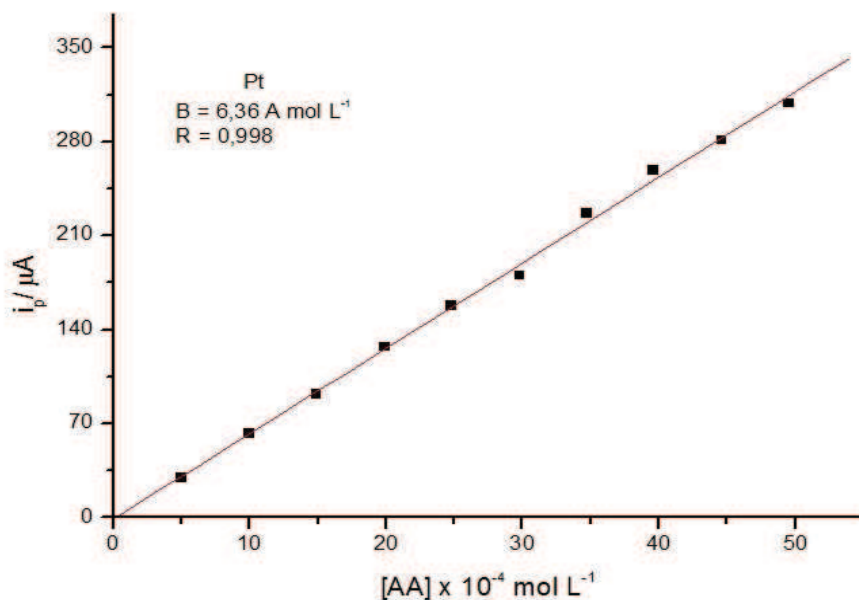


Figura 50. Gráfico da curva linear para a platina no potencial de pico mais definido em função da concentração de AA: $4,99 \times 10^{-4}$ a $4,95 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, NaOH ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$).

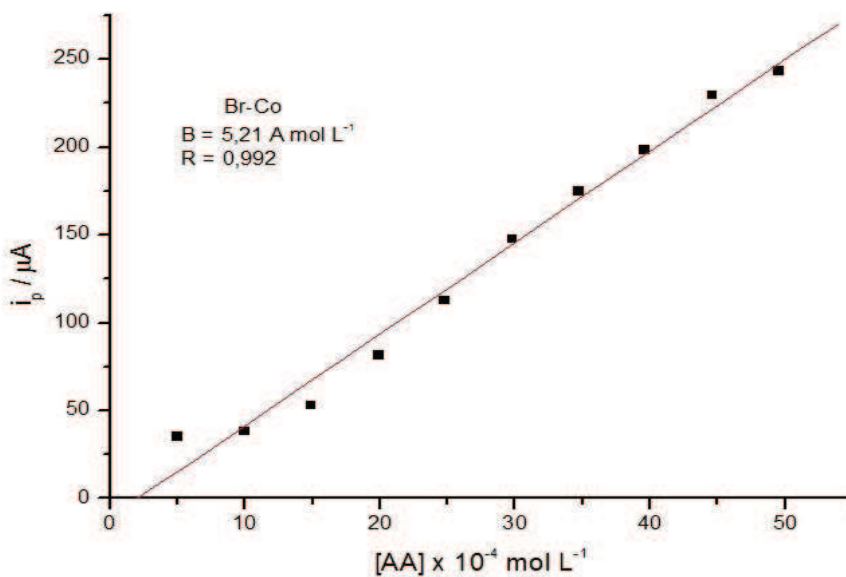


Figura 51. Gráfico da curva linear para a platina modificada com o material Br-Co no potencial de pico mais definido em função da concentração de AA: $4,99 \times 10^{-4}$ a $4,95 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, NaOH ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$).

5.5.5 Repetibilidade e Reprodutibilidade

A precisão foi avaliada com base no nível de repetibilidade (diferença máxima aceitável entre as repetições dos voltamogramas em um mesmo nível de concentração da amostra) e de reprodutibilidade (diferença máxima aceitável entre resultados obtidos para o registro do voltamograma em amostras diferentes) do sensor proposto, em termos do Desvio Padrão Relativo (DPR), de acordo com a equação 7, cujo inverso corresponde à relação sinal-ruído (S/R). [51]

$$\% \text{ DPR} = S / x \cdot 100\% \quad (7)$$

onde S é o desvio-padrão do grupo de medidas e x a média do grupo de medições.

A repetibilidade foi estimada considerando-se 10 medições sucessivas realizadas em uma mesma solução contendo $4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido ascórbico, nas mesmas condições da curva analítica. A Tabela 5 apresenta os valores das correntes de pico do ácido ascórbico para a repetibilidade do eletrodo de platina liso e para o eletrodo de platina modificado com o material Br-Co.

Tabela 5: Estudo da repetibilidade do eletrodo de platina e do eletrodo de platina modificado com o material Br-Co

Replicata (Pt)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$i_p (\mu\text{A})$	198	200	192	277	239	229	211	210	202	210
Média	215,8 μA				Desvio Padrão			1,41 μA		
DPR (%)	0,65									
Replicata (Br-Co)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$i_p (\mu\text{A})$	152	160	159	160	162	161	161	162	164	163
Média	160,4 μA				Desvio Padrão			7,78 μA		
DPR (%)	4,85									

A reprodutibilidade foi estudada considerando-se 5 medições diferentes, em soluções diferentes e em 5 sensores diferentes, em solução contendo $4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido ascórbico, nas condições consideradas otimizadas. A Tabela 6 mostra os valores das correntes de pico do ácido ascórbico para a reprodutibilidade do eletrodo de platina e do eletrodo de

platina modificado com o material Br-Co. O desvio padrão relativo foi então calculado de acordo com a equação 7.

Tabela 6: Estudo da reprodutibilidade do eletrodo de platina e do eletrodo de platina modificado com o material Br-Co

Replicata (Pt)	1	2	3	4	5
i_p (μA)	315	279	258	245	280
Média	275,4 μA		Desvio Padrão 24,75 μA		
DPR (%)	8,98				
Replicata (Br-Co)	1	2	3	4	5
i_p (μA)	164	172	178	161	168
Média	168,6 μA		Desvio Padrão 2,83 μA		
DPR (%)	1,69				

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 5 e 6 foi observado que o sensor proposto, apesar de apresentar um limite de detecção menor que o eletrodo de platina, apresenta uma boa repetibilidade e reprodutibilidade, para determinação analítica de ácido ascórbico, uma vez que os desvios padrões relativos encontrados para o mesmo foram baixos.

5.6 Estudo de Caso 2: Ácido Oxálico

A Figura 52 mostra os voltamogramas obtidos para a platina e para os MMs na presença de ácido oxálico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), utilizando amplitude de 50 mV frequência de 100 s^{-1} e incremento de 2 mV. Estes voltamogramas apresentaram comportamento semelhante àqueles obtidos por voltametria cíclica, apresentando um pico de oxidação do ácido oxálico em torno de $-0,129 \text{ V}$ para a platina e um pequeno deslocamento para regiões mais positivas para o material Si-Co ($0,09 \text{ V}$), diminuindo a ação de interferentes, no caso da adsorção do hidrogênio.

Pela análise da Figura 52 é possível observar que a maior corrente de pico e a melhor definição do pico foi obtida com a platina. Dentre os materiais, o que apresentou maior corrente de pico e pico mais definido foi o SI-Co. Por este motivo, esse material foi escolhido para realizar o teste como sensor de ácido oxálico.

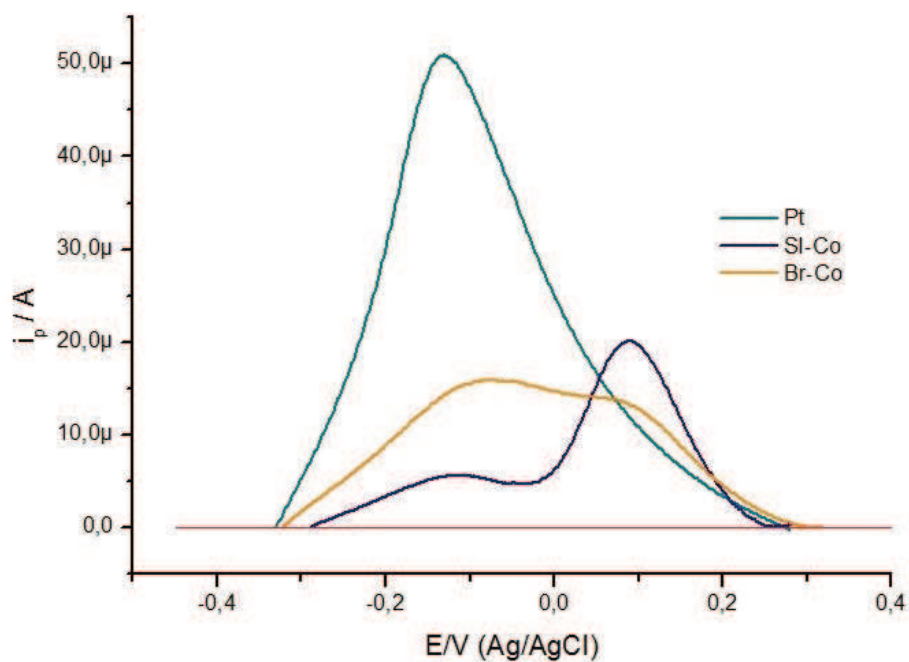


Figura 52. VOQ para a platina e para os MMs na presença de ácido oxálico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), com $\Delta E_p = 50 \text{ mV}$, $f = 100 \text{ s}^{-1}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$, em solução aquosa de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).

5.6.1 Estudo da variação da amplitude de pulsos (ΔE_p)

As Figuras 53 e 54 mostram os voltamogramas obtidos para a platina e para o material SI-Co na presença de ácido oxálico em função da variação da amplitude da onda quadrada. Pela análise das figuras é possível observar que para a platina a maior corrente de pico se dá na amplitude de 100 mV e para o material SI-Co na amplitude de 80 mV, sendo esses os valores escolhido para os experimentos neste trabalho.

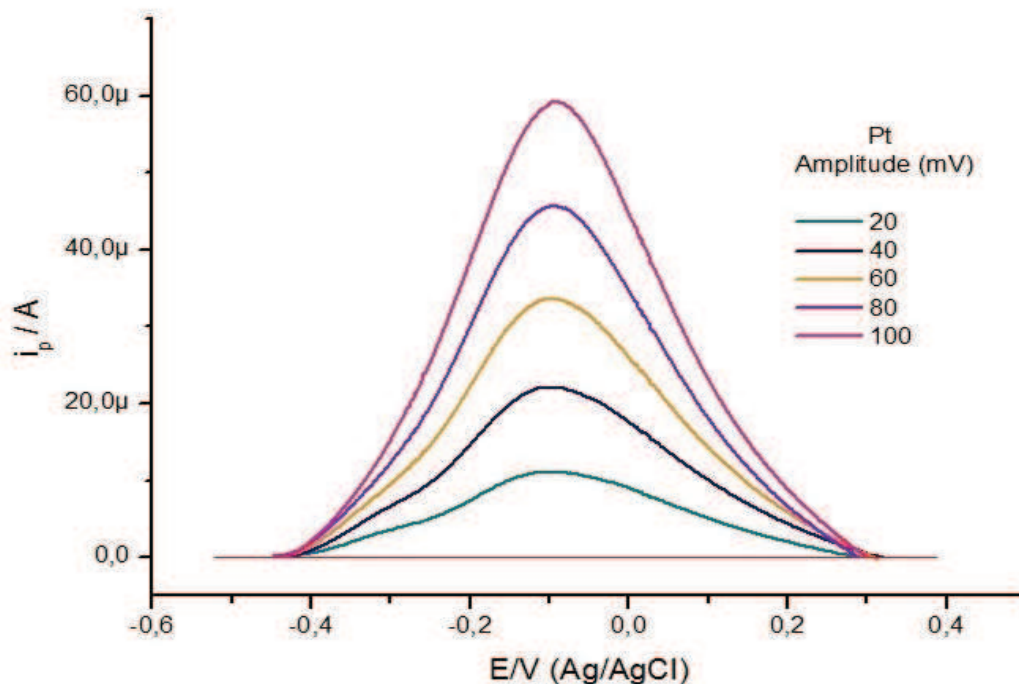


Figura 53. VOQ para a platina lisa na presença de ácido oxálico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), com $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ em função da variação da amplitude de pulsos.

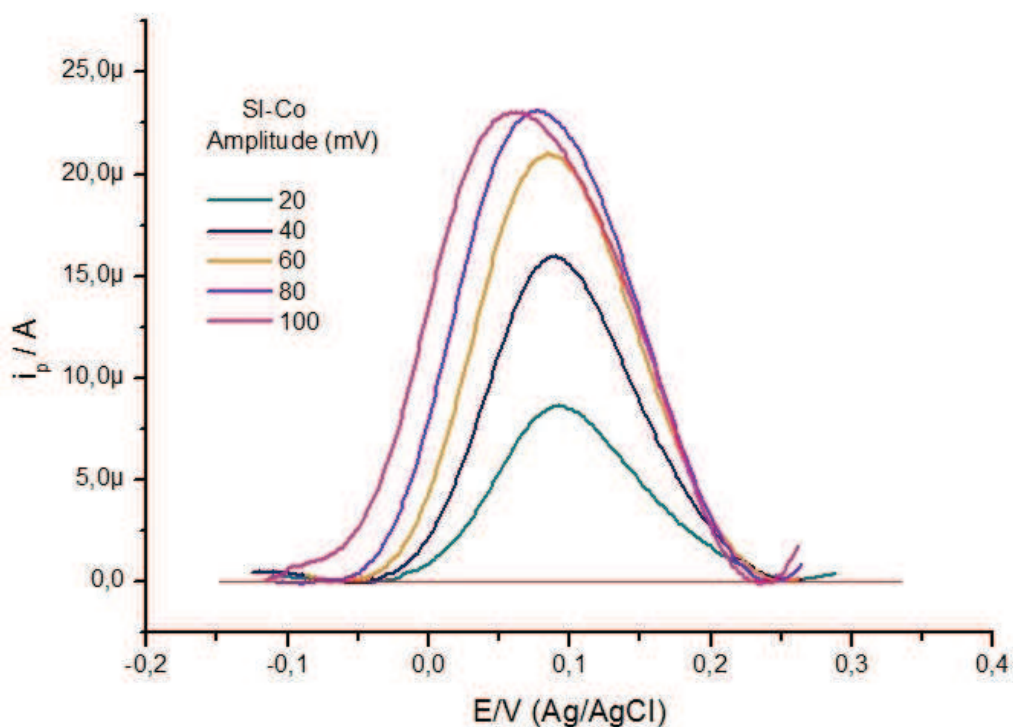


Figura 54. VOQ para a platina modificada com o material SI-Co na presença de ácido oxálico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), com $f = 100 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ em função da variação da amplitude de pulsos.

5.6.2 Estudo da variação da frequência de aplicação dos pulsos (f)

As Figuras 55 e 56 mostram os voltamogramas de onda quadrada obtidos para a platina e para o material SI-Co na presença de ácido oxálico em função da variação da frequência.

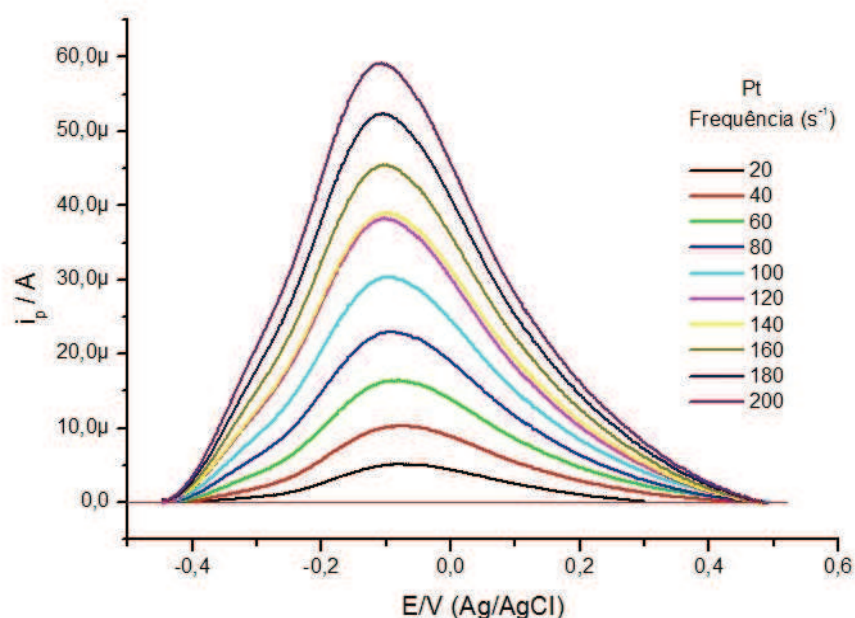


Figura 55. VOQ para a Pt lisa na presença de ácido oxálico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), $\Delta E_p = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ em função da variação da frequência de aplicação de pulsos.

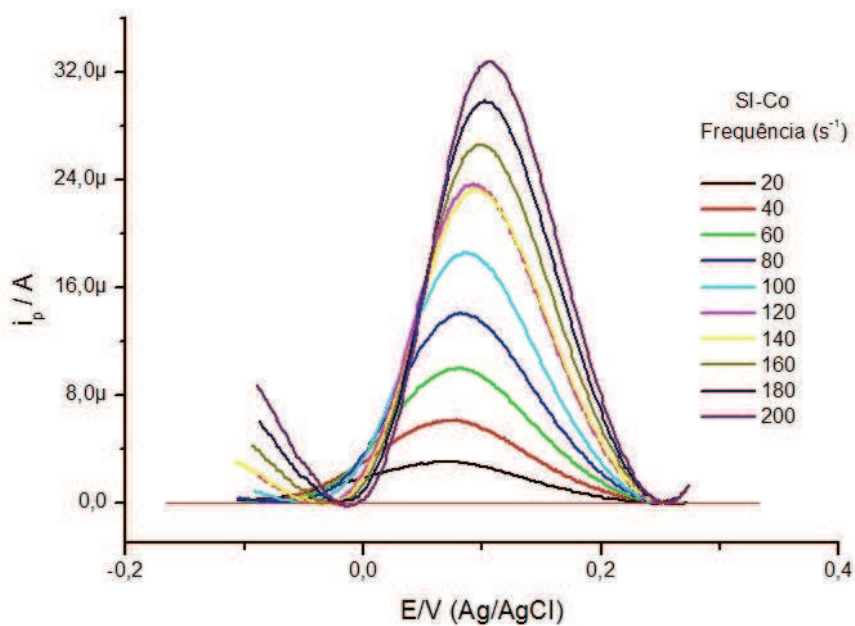


Figura 56. VOQ para a Pt modificada com SI-Co na presença de AO ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), $\Delta E_p = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ em função da variação da frequência de aplicação de pulsos.

Pela análise das Figuras 55 e 56 é possível observar que as maiores correntes de pico, tanto para a platina como para o material SI-Co, aparecem para a frequência de 200 s^{-1} , sendo esse o valor escolhido para os experimentos deste trabalho.

A corrente de pico (i_p) apresenta uma relação linear com a frequência de aplicação do pulso de potencial, se a reação é totalmente irreversível como é mostrado nas Figuras 57 e 58.

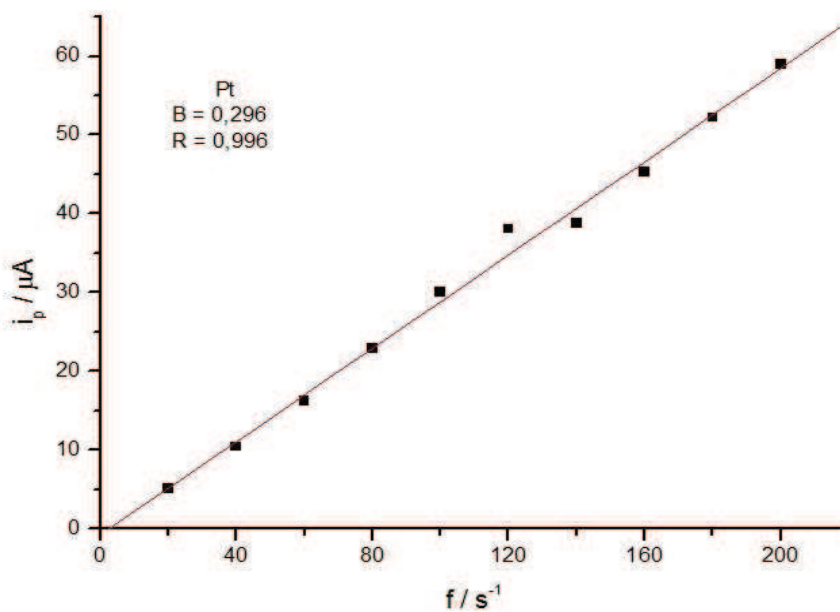


Figura 57. Dependência da corrente de pico com a frequência para o ácido oxálico sobre a platina.

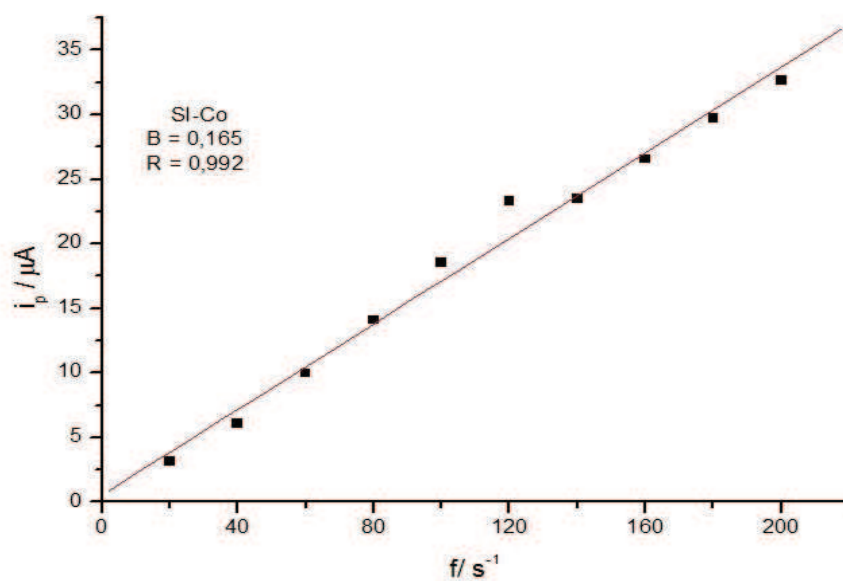


Figura 58. Dependência da corrente de pico com a frequência para o ácido oxálico sobre a platina modificada com o material SI-Co.

A relação da corrente de pico vs a raiz quadrada da frequência de aplicação dos pulsos no intervalo de 20 a 200 s⁻¹ apresentou comportamento não-linear, como é mostrado nas Figuras 59 e 60.

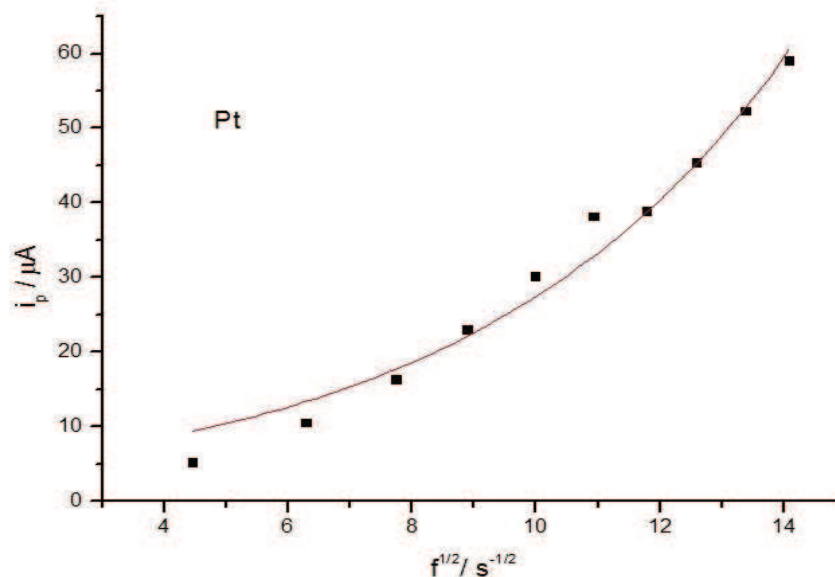


Figura 59. Dependência da corrente de pico com a raiz quadrada da frequência para o ácido oxálico sobre a platina.

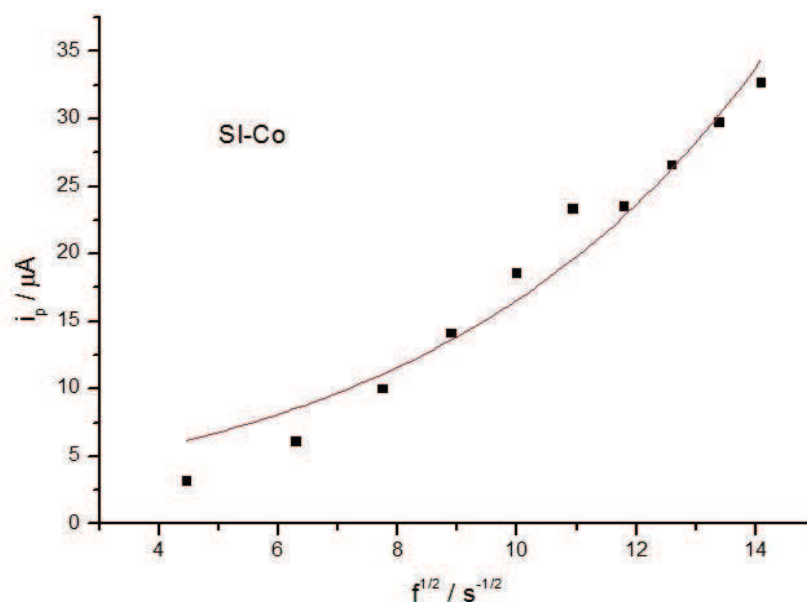


Figura 60. Dependência da corrente de pico com a raiz quadrada da frequência para o ácido oxálico sobre a platina modificada com o material SI-Co.

Os gráficos de logaritmo da intensidade de corrente em função do logaritmo da frequência (Figuras 61 e 62) apresentaram comportamento linear com inclinações de 1,06 para a platina e 1,04 para o material SI-Co. Por meio dessa resposta e de acordo com os critérios de diagnóstico da VOQ [48,49], pode-se afirmar que o processo de oxidação do ácido oxálico na platina e no material SI-Co é controlado por adsorção.

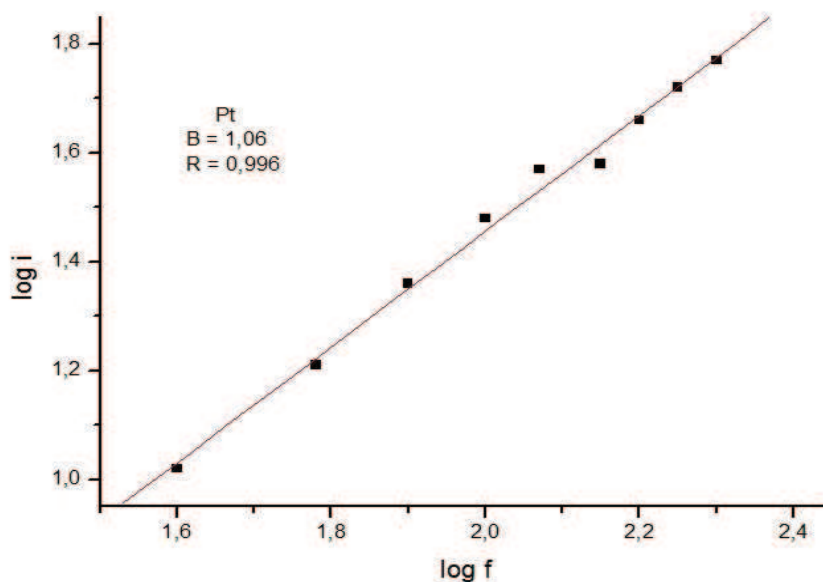


Figura 61. Dependência do logaritmo da intensidade de corrente de pico vs o logaritmo da frequência para o ácido oxálico sobre a platina.

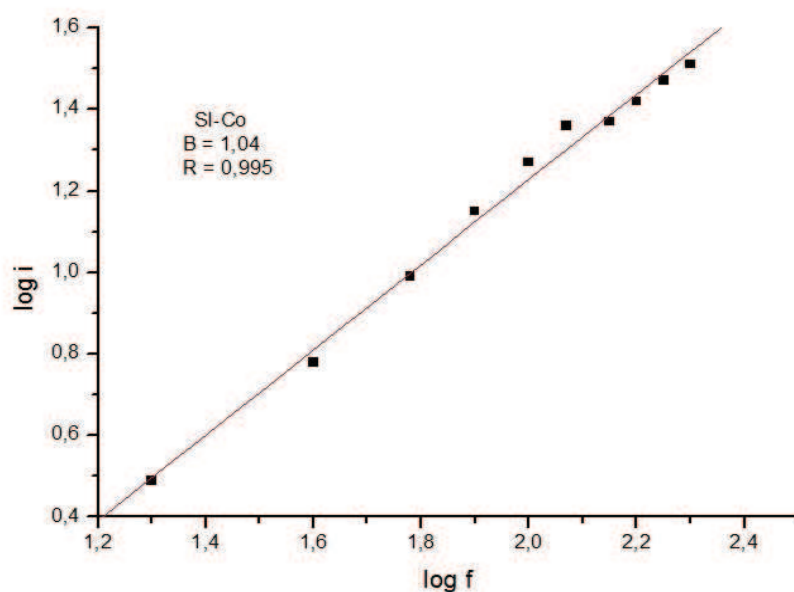


Figura 62. Dependência do logaritmo da intensidade de corrente de pico vs o logaritmo da frequência para o ácido oxálico sobre o material SI-Co.

5.6.3 Estudo da variação do incremento de varredura (ΔE_s)

As Figuras 63 e 64 mostram os voltamogramas de onda quadrada obtidos para a platina e para o material SI-Co na presença de ácido oxálico em função do incremento de varredura.

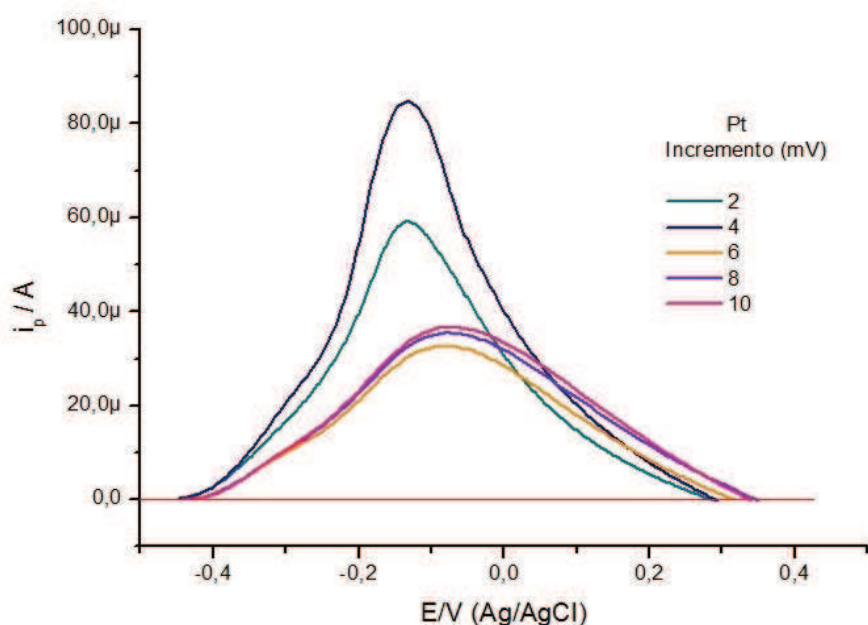


Figura 63. VOQ para a platina na presença de ácido oxálico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), com $\Delta E_p = 50 \text{ mV}$, $f = 100 \text{ s}^{-1}$ em função da variação do incremento de varredura.

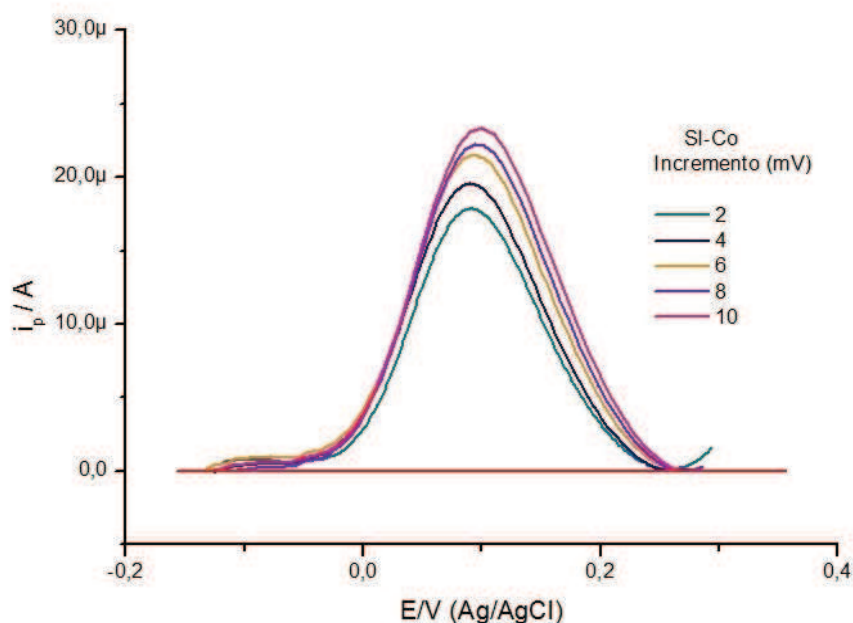


Figura 64. VOQ para a platina modificada com o material SI-Co na presença de ácido oxálico ($4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), com $\Delta E_p = 50 \text{ mV}$, $f = 100 \text{ s}^{-1}$ em função da variação do incremento de varredura.

Pela análise das Figuras 63 e 64, observou-se que com o aumento do incremento de potencial ocorreu um aumento na intensidade da corrente de pico apenas para o material SI-Co. Porém, durante as medidas para a construção da curva analítica, o incremento de 10 mV provocou uma deformação e alargamento dos picos, o que acarreta uma perda de resolução, assim, optou-se por trabalhar com o valor de 2 mV de incremento de varredura. Para a platina, a maior corrente de pico foi para o incremento de 4 mV, sendo este o valor escolhido para os experimentos deste trabalho.

5.6.4 Determinação da Curva Analítica

O comportamento eletroquímico da platina e do material SI-Co na presença de ácido oxálico foi investigado através da VOQ em meio alcalino (NaOH 0,5 mol L⁻¹). As condições otimizadas do experimento foram de amplitude 100 mV, o incremento de 4 mV e a frequência de 200 s⁻¹ para a platina e para o material SI-Co foram de amplitude 80 mV, o incremento de 2 mV e a frequência de 200 s⁻¹. Os VOQs foram obtidos imediatamente após a secagem do eletrodo de trabalho a temperatura ambiente. As medidas foram feitas em triplicata.

Nas Figuras 65 e 66 são mostrados os voltamogramas para o eletrodo de platina e para o eletrodo de platina modificado com o material SI-Co, frente a adições sucessivas de ácido oxálico. Observa-se que a corrente de pico aumenta proporcionalmente com o aumento da concentração e que ocorrem pequenos deslocamentos nos potenciais de pico para o material SI-Co. Já para a platina, não ocorrem variações significativas da corrente de pico em função da concentração, ao menos na faixa de concentração analisada ($4,99 \times 10^{-4}$ à $4,95 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹) e o eletrodo não responde como sensor do ácido.

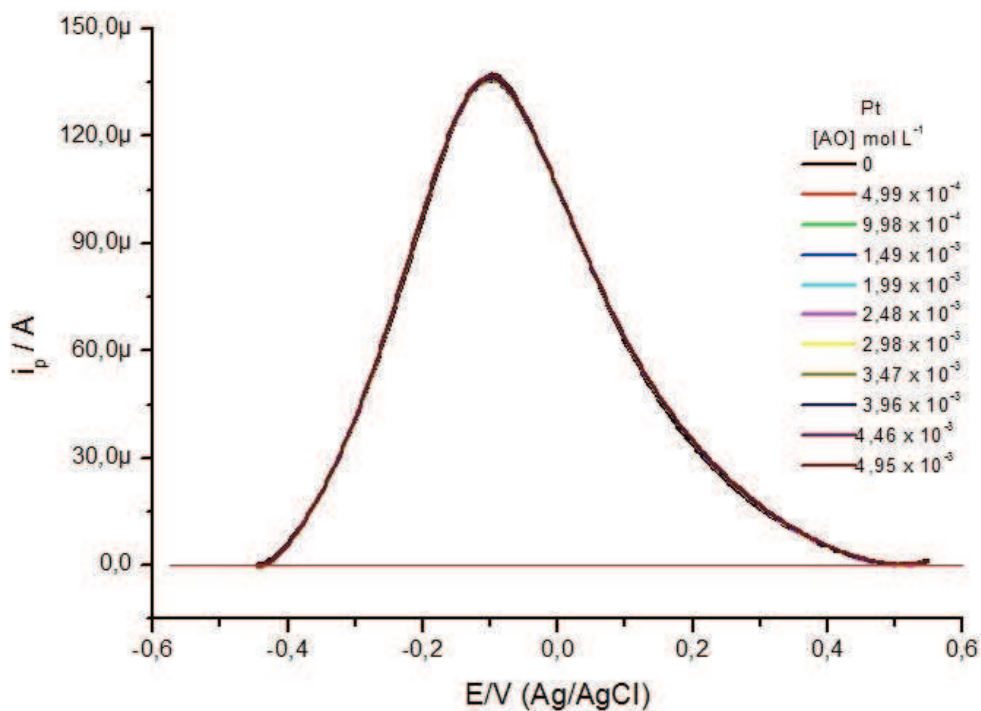


Figura 65. VOQ para a platina, em diferentes concentrações de ácido oxálico com $f = 200 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_p = 100 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$.

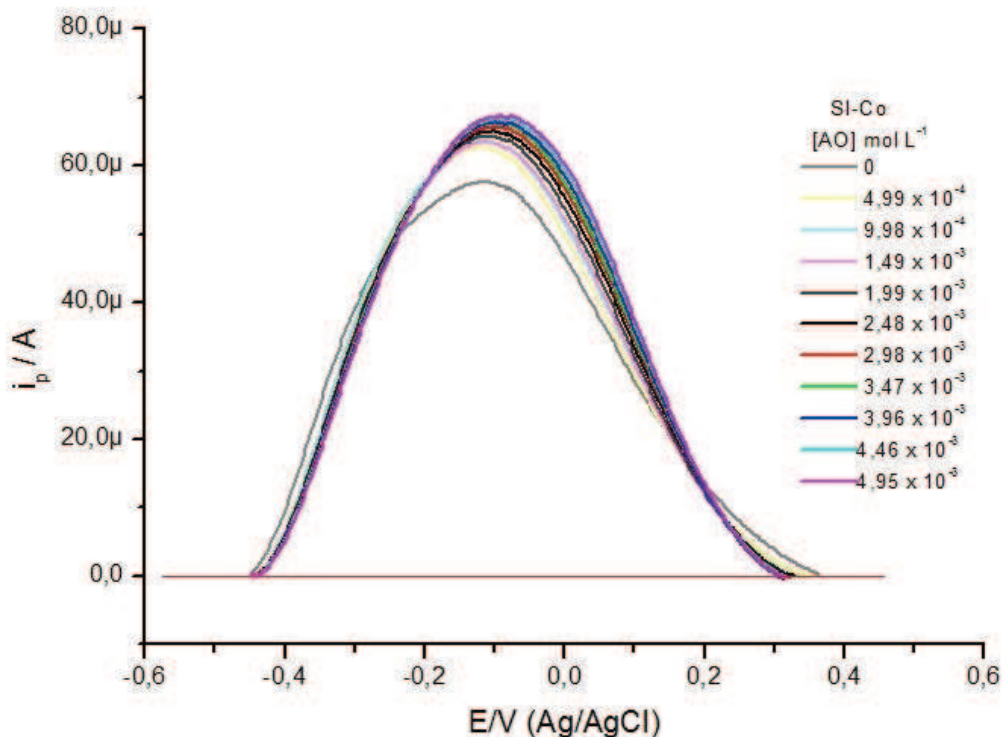


Figura 66. VOQ para a platina modificada com o material SI-Co, em diferentes concentrações de ácido oxálico com $f = 200 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_p = 80 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$.

A partir dos dados obtidos do voltamograma do material SI-Co, foi construída uma curva analítica, por meio do método da adição padrão. Para o cálculo do LD utilizou-se o desvio padrão da média aritmética de dez voltamogramas obtidos da platina e do material SI-Co (branco), a partir das correntes médias no potencial de pico mais definido (maior concentração de AO) na presença do ácido oxálico e a equação 5. O valor calculado para o eletrodo de platina modificado com o material SI-Co foi de $2,55 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. O LQ foi calculado utilizando a equação 6. O valor calculado para o eletrodo de platina modificado com o material SI-Co foi de $2,55 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

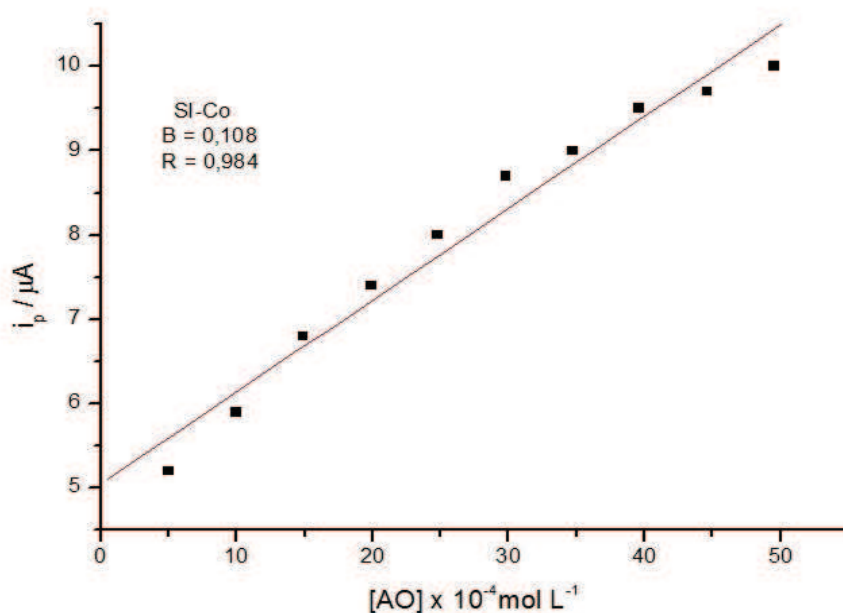


Figura 67. Gráfico da curva linear para a platina modificada com o material SI-Co no potencial de pico mais definido em função da concentração de AO: $4,99 \times 10^{-4}$ a $4,95 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, NaOH ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$).

5.6.5 Repetibilidade e Reprodutibilidade

A precisão foi avaliada com base no nível de repetibilidade e de reprodutibilidade do sensor proposto, em termos do Desvio Padrão Relativo (DPR), de acordo com a equação 7, cujo inverso corresponde à relação sinal-ruído (S/R).

A repetibilidade foi estimada considerando-se 10 medições sucessivas realizadas em uma mesma solução contendo $4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido oxálico, nas mesmas condições da curva analítica. A Tabela 7 apresenta os valores das correntes de pico do ácido oxálico para a repetibilidade do eletrodo de platina modificado com o material SI-Co.

Tabela 7: Estudo da repetibilidade do eletrodo de platina modificado com o material SI-Co.

Replicata (SI-Co)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
i_p (μA)	107	107	106	106	106	106	106	106	106	106
Média	106,2 μA			Desvio Padrão			0,707 μA			
DPR (%)	0,666									

A reprodutibilidade foi estudada considerando-se 5 medições diferentes, em soluções diferentes e em 5 sensores diferentes, em solução contendo $4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido oxálico, nas condições consideradas otimizadas. A tabela 8 mostra os valores das correntes de pico do ácido oxálico para a reprodutibilidade do eletrodo de platina modificado com o material SI-Co. O desvio padrão relativo foi então calculado de acordo com a equação 7.

Tabela 8: Estudo da reprodutibilidade do eletrodo de platina modificado com o material SI-Co

Replicata (Pt)	1	2	3	4	5
i_p (μA)	106	107	106	108	110
Média	107,4 μA		Desvio Padrão		0,707 μA
DPR(%)	0,658				

De acordo com os resultados apresentados nas tabelas 8 e 9 foi observado que o sensor proposto, apresenta uma boa repetibilidade e reprodutibilidade para determinação analítica de ácido oxálico, uma vez que os desvios padrões relativos encontrados para o mesmo foram baixos.

6. CONCLUSÕES

Os resultados evidenciaram a viabilidade do emprego do eletrodo modificado com o material misto SI-Co, utilizando a voltametria de onda quadrada, para determinação do ácido oxálico. Tal efeito se deu em virtude das argilas oferecem propriedades atraentes para a modificação de eletrodos devido a sua estabilidade e baixo custo, aliadas a fácil elaboração do eletrodo. Para o ácido ascórbico os resultados foram melhores para a platina quando comparados ao material Br-Co.

Os voltamogramas cíclicos dos MMs apresentaram picos anódicos e catódicos bem definidos, atribuídos ao processo Co(II)/Co(III), sendo a definição maior para velocidades de varredura maiores. Os resultados obtidos mostraram que a reação de oxidação das moléculas de ácido ascórbico e oxálico são processos irreversíveis e que a velocidade do processo é controlada pela adsorção.

A partir da otimização dos parâmetros experimentais, a curva analítica foi obtida com um limite de detecção de $6,65 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ para a platina e para o eletrodo modificado com os material Br-Co de $3,28 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, na presença do ácido ascórbico e de $2,55 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para o material SI-Co na presença de ácido oxálico o que comprova a excelente sensibilidade do material em comparação ao eletrodo de platina que não responde como sensor de ácido oxálico.

A precisão das medidas foi avaliada pelos testes de repetibilidade e reprodutibilidade, os quais apresentaram um DPR na repetibilidade na ordem de 0,65% e 4,85%, para o eletrodo de platina e para o material Br-Co na presença de ácido ascórbico e na ordem de 0,66% para o material SI-Co na presença do ácido oxálico. Já a reprodutibilidade foi na ordem de 8,98% para a platina, 1,69% para o material Br-Co e 0,658% para o material SI-Co.

6.1 Perspectivas Futuras

Testar diferentes proporções do gel de cobalto na preparação do material;

Propor o mecanismo de oxidação do ácido ascórbico e oxálico;

Testar novas técnicas para o estudo dos materiais mistos como sensores analíticos, dentre elas, a voltametria de pulso diferencial.

Aplicar a metodologia proposta em amostras reais;

Testar novos analitos com propriedades redox.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - FREIRE, R. S; PESSOA, C. A; KUBOTA, L. T. Emprego de monocamadas auto organizadas no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. **Química Nova**, Vol. 26, n 3, p.381–389, 2003.
- 2 - MOUSTY, C. Sensors and biosensors based on clay-modified electrodes-new trends. **Applied Clay Science** 27, 159– 177, 2004.
- 3 - MENEZES, R. R; ÁVILA JÚNIOR, M. M; SANTANA L. N. L; NEVES, G. A; FERREIRA, H. C. Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba. **Cerâmica** 54 (2008) 152-159.
- 4 - AGUIAR, M. R. M. P; NOVAES, A. C; Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais Por Aluminossilicatos. **Química Nova**, Vol. 25, n 6B, p.1145-1154, 2002.
- 5 – FALARAS, P; LEZOU, F. POMONIS, P; LADAVOS, A. Al-pillared acid-activated montmorillonite modified electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry** 486 (2000) 156–165.
- 6 - ARANHA, I. A. et al. Caracterização Mineralógica de Bentonitas Brasileiras. XIX ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA. Recife: COAM. 2002. p. 554-561.
- 7 - LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M.; SILVA, S. M. L. Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas. **Cerâmica**, São Paulo, v. 54, p. 303-308, Setembro 2008.
- 8 – BARBOSA, E. M. C.; Materias Mistos Nanoestruturados Baseados em Argilas Bentonita e Cobalto Coloidal. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Centro-Oeste. Guarapuava, 2008.
- 9 - SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.3.2 (2008) 26-35.

- 10 - DEMIRBAS, A; SARI, A; ISILDAK, O. Adsorption thermodynamics of stearic acid onto bentonite. **Journal of Hazardous Materials**, B135 (2006) 226–231.
- 11 - KUTSCHENKO, F; GONÇALVES, J. E; OLIVEIRA, A. J. B; GONÇALVES, R. A. C. Análise Potenciométrica – Um Levamento Histórico, Princípios e Aplicações. Iniciação Científica CESUMAR, Jan.jun. 2005, Vol. 07, n.01, p. 49 – 56.
- 12 - 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.
- 13 – STRADIOTTO, N. R; YAMANAKA, H; ZANONI, M. V. B; Electrochemical Sensors: A Powerful Tool in Analytical Chemistry. **J. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 14, No. 2, 159-173, 2003.
- 14 - SOUZA, M. F. B. Eletrodos Quimicamente Modificados Aplicados à Eletroanálise: Uma Breve Abordagem. **Química Nova**, v 20, n 2, p. 191–195, 1997.
- 15 - 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.
- 16 - KUTNER, W; WANG, J; L'HER, M; BUCK, R.P; Analytical Aspects of Chemically Modified Electrodes: Classifications, Critical Evaluation and Recommendations. **Pure &App/. Chem.**, Vol. 70, No. 6, pp. 1301-1318, 1998.
- 17 - MARCOLINO, L.H; **Eletrodos Voltamétricos e Amperométricos para determinação de espécies de interesse farmacêutico**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.
- 18 - SILVA, L.S; T. N. OLIVEIRA, BALLIN, M.A. PEIXOTO, C. R. M. Ascorbic acid determination using a carbon paste electrode modified with iron(III) ions adsorbed on humic acid. *Eclat. Quím.* vol.31 no.4, São Paulo, 2006.
- 19 - FITCH, A. Clay Modified Electrodes: A Review. **Clays and Clay Minerals**, Vol, 38,

No. 4, 391-400, 1990.

20 - BAOEN, S; TUZHI, P; HUAWFJTHER, W. Electrochemical Behavior of Cationic and Anionic Dye-Clay Modified Electrodes. **Electrochimica Acta**, Vol. 39. No. 4, pp. 527-530, 1994.

21 - XIANG, Y; VILLEMURE, G. Electrodes Modified with Synthetic Clay Minerals: Electrochemistry of Cobalt Smectites. **Clays and Clay Minerals**, Vol. 44, No. 4, 515-521, 1996.

22 - NAVRÁTILOVÁ, Z; KULA, P. Clay Modified Electrodes: Present Applications and Prospects. **Electroanalysis** 15, N° 10, 2003.

23 - XIANG, Y; VILLEMURE, G. Electron transport in clay modified electrodes: study of electron transfer between electrochemically oxidized tris(2,2V-bipyridyl) iron cations and clay structural iron(II) sites. **Can. J. Chem.** 70, 1833–1837, 1996.

24 - XIANG, Y; VILLEMURE, G. Electrodes modified with synthetic clay minerals: evidence of direct electron transfer from structural iron sites in the clay lattice. **J. Electroanal. Chem.** 381, 21–27, 1995.

25 - XIANG, Y; VILLEMURE, G. Electrodes modified with synthetic clay minerals: electron transfer between adsorbed tris (2,2Vbipyridyl) metal cations and electroactive cobalt centers in synthetic smectites. **J. Phys. Chem.** 100, 7143– 7147, 1996.

26 – RUDZINSKI, W.E; FIGUEROA, C; HOPPE, C; KUROMOTO, T.Y; ROOT, D. Polypyrrole-clay modified electrodes. **J. Electroanal. Chem.** 243, 367– 378, 1998.

27 – ANAISSI, F. J; DEMETS, G. J. F; TOMA, H. E; COELHO, A.C.V. Modified electrode based on mixed bentonite vanadium (V) oxide xerogels. **J. Electroanal. Chem.** 464, 48– 53, 1999.

28 - SKOOG, D. A; HOLLER, F. J; NIEMAN, T. **Princípios de Análise Instrumental**; 5ª ed; Bookman; Porto Alegre, 2002.

- 29 - STADNIK, A. **Aplicação de Eletrodos Modificados com Cobalto como Sensor Eletroquímico**. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual do Centro Oeste. Guarapuava, 2011.
- 30 – DRAGUNSKI, J. C. **Desenvolvimento e Aplicações de Eletrodos Modificados com a Enzima Acetilcolinesterase para a Detecção de Pesticidas em Matrizes de Alimentos**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- 31 - 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.
- 32 - ROCHA, M. A; Síntese e Propriedades de Nanomateriais Baseados em Hidróxido de Níquel Obtidos pelo Método Sol-Gel. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.
- 33 - SKOOG, D. A. **Fundamentos de Química Analítica**, tradução da 8ª edição norte-americana, Editora Pioneira Thomson.
- 34 - QUINTINO, M. S. M; **Desenvolvimento de Sensores Eletroquímicos Associados a Batch Injection Analysis (BIA) para Aplicações Analíticas**. Tese de Doutorado - Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.
- 35 - WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. 2º Edition. Wiley-VCH, 2000.
- 36 – DAHMEN, E. A. M. F. *Electroanalyses: Theory and Applications in aqueous and non-aqueous media in automated chemical control*. New York, Elsevier, p.386, 1986.
- 37 – ZACHOWSKI, E. J; WOJCIECHOWSKI, M; OSTERYOUNG, J. The Analytical Applications of Square-Wave Voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v.183, p. 47-57, 1986.
- 38 - 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.
- 39 – FORNARO, A; COICHEV, N. **Ácido L-Ascórbico: Reações de Complexação e de**

Óxido-Redução com Alguns Íons Metálicos de Transição. Química Nova vol.21 no.5 São Paulo set/out, 1998.

40 - 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.

41 – WANG, J; WANG, J; WANG, Z; WANG, S. Electrocatalytic oxidation of ascorbic acid at polypyrrole nanowire modified electrode, **Synthetic Metals**, p. 610–613, abril 2006.

42 – WU, J; SULS, J; SANSEN, W. Amperometric determination of ascorbic acid on screen-printing ruthenium dioxide electrode. **Electrochemistry Communications** 2, p. 90–93, 2000.

43 – 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 de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas- Instituto de Química, Campinas-SP, 1999.

44 – ZHENG, Y. YANG, C.PU, W. ZHANG, J. Determination of oxalic acid in spinach with carbon nanotubes-modified electrode. **Food Chemistry** 114, p.1523–1528, 2009.

45 - MARIANI, F. Q; **Argilas Esmectitas Modificadas com Cobalto Coloidal Utilizadas como Catalisadores na Destilação Catalítica de Glicerol**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Centro-Oeste. Guarapuava-PR, 2011.

46 - GREENWOO, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**, p. 1113- 1138, Second Edition, School of Chemistry - University of Leeds, U.K.

47 - 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.

48 – LOVRIAC, M; LOVRIC-KOMORSKY, S; Square Wave Voltammetry of an Adsorbed Reactant, **J. Electroanal. Chem.**, 248, p. 239-251, 1988.

49 – LOVRIAC, M; BRANICA, M; Square-Wave Voltammetric Peak Current Enhancements

by Adsorptions and Reversibility of the Redox Reaction. **J. Electroanal. Chem.**, 226, p. 239-251, 1987.

50 – SHAHROKHIAN, S; KARIMI, M. Voltammetric studies of a cobalt (II)-4-methylsalophen modified carbon-paste electrode and its application for the simultaneous determination of cysteine and ascorbic acid. **Electrochimica Acta** **50** p. 77–84, 2004.

51 – MOCÁK, J. et al., A statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: application to voltammetric and stripping techniques. **Pure and Applied Chemistry**, 69: 297, 1997.

52 – GALLI, A. **Estudos Analíticos e Mecanísticos do Comportamento Eletroquímico do Herbicida Pendimethalin**. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo. São Carlos-SP, 2005.

53 - THERIAS, S. MOUSTY, C. Electrodes modified with synthetic anionic clays. **Applied Clay Science** **10** p. 147-162, 1995.

54 - NAVRÁTILOVÁ, Z; KULA, P. Cation and anion exchange on clay modified electrodes. **J Solid State Electrochem** **4**, p. 342-347, 2000.

55 – JOO, P. Interfacial electrochemistry of colloid-modified electrodes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** **141**, p. 337–346, 1998.

56 – PETRIDIS, D; KAVIRATNA, P, S; PINNAVAIA, T. J; Electrochemistry of alumina pillared clay modified electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry** 410 p. 93-99. 1996.

57 – FITCH, A; DU, J. Diffusion layer in well-ordered clay-modified electrodes. **J. Electroanal. Chem.**, 319 p. 409-414, 1991.

58 - XIANG, Y; VILLEMURE, G. Influence of dissociation of tris(2,2 '-bipyridyl) iron(II) cations on the time dependence of currents in clay-modified electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 370 p. 53-58, 1994.

59 – CÓTICA, L.F; FREITAS, V.F; SANTOS, I.A; BARABACH, M; ANAISSI, F.J; MIYAHARA, R.Y; SARVEZUK, P.W.C. Cobalt-modified Brazilian bentonites: Preparation, characterisation, and thermal stability. **Applied Clay Science** **51**, p.187–191, 2011.

60 - HABIBI, B; JAHANBAKHSI, M. HOSSEIN, M; POURNAGHI-AZAR, M. H; Differential pulse voltammetric simultaneous determination of acetaminophen and ascorbic acid using single-walled carbon nanotube-modified carbon–ceramic electrode. **Analytical Biochemistry** **411**, p. 167–175, 2011.

61 – ROY, P. R; OKAJIMA, T; OHSAKA, T. Simultaneous electroanalysis of dopamine and ascorbic acid using poly (N,N-dimethylaniline)-modified electrodes. **Bioelectrochemistry** **59**, p. 11 – 19, 2003.

62 – HASANZADEH, M; KARIM-NEZHAD, G; SHADJOU, N; HAJJIZADEH, M; , KHALILZADEH, B; SAGHATFOROUSH, L; ABNOSI, M. H; BABAEI, A; ERSHAD, S. Cobalt hydroxide nanoparticles modified glassy carbon electrode as a biosensor for electrooxidation and determination of some amino acids. **Analytical Biochemistry** **389**, p.130–137, 2009.

63 – SHAHROKHIAN, S; ZARE-MEHRJARDI, H. Cobalt salophen-modified carbon-paste electrode incorporating a cationic surfactant for simultaneous voltammetric detection of ascorbic acid and dopamine. **Sensors and Actuators B** **121**, p. 530–537, 2007.

64 - WANG, X; WATANABE, H; UCHIYAMA, S. Amperometric l-ascorbic acid biosensors equipped with enzyme micelle membrane. **Talanta** **74**, p.1681–1685, 2008.