

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

**ADSORÇÃO DE FTALOCIANINA DE Fe (II) SOBRE 3-N-PROPILIMIDAZOL
SÍLICA-GEL: CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES.**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

MARCIO LUIZ MÓDOLO.

GUARAPUAVA-PR

2009

M692a Módolo, Marcio Luiz
Adsorção de ftalocianina de Fe (II) sobre 3-n-propilimidazol sílica-gel:
caracterização e aplicações / Marcio Luiz Módolo. -- Guarapuava, 2009
x, 69 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste,
Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química
Aplicada, 2009

Orientador: Sergio Toshio Fujiwara

Co-orientador: Tânia Tominaga

Banca examinadora: Koiti Araki.

Mauro Chieirici Lopes

Bibliografia

1. Química aplicada. 2. Ftalocianina . I. Título. II. Programa de Pós-Graduação
em Química aplicada.

CDD 660

MARCIO LUIZ MÓDOLO.

Adsorção de Ftalocianina de Fe (II) sobre 3-n-propilimidazol sílica-gel: Caracterização e Aplicações

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

Prof. Dr. Sergio Toshio Fujiwara
Orientador

Prof(a). Dra. Tânia Tominaga
Co-orientadora.

GUARAPUAVA-PR

2009

Aos meus pais, Ivo e Juselina que tanto me apoiaram sendo uma rocha firme em minha escalada e aos meus irmãos pelo incentivo e palavras de conforto.

AGRADECIMENTOS.

A Deus, pelo dom da vida.

Aos meus pais, Ivo e Juselina, por serem para mim um modelo de vida a ser seguido eternamente, meus verdadeiros ídolos.

Aos meus irmãos Reginey (Pe.Zico) e Rosana (Pyti), pelo incentivo e apoio, ao qual, sem isso não teria nem começado este projeto.

A minha irmã Regilene, ao meu Cunhado Lincoln, pelo apoio, hospedagem, e o carinho recebido ao longo destes anos.

Aos meus sobrinhos, Junior e Bruna, por tornarem meus dias em Guarapuava mais alegres e confortáveis.

Agradeço de forma especial ao Professor Dr. Sérgio Toshio Fujiwara, pela aceitação, orientação, pela confiança em mim depositada, pela amizade e por tornar este projeto de vida uma realidade.

A professora Dra. Tânia Tominaga pela Co-orientação e pelas dicas fornecidas.

Ao professor Dr. Fauze Jacó Anaissi pela amizade, pelas dicas e pelo apoio no início desta jornada.

Aos professores do curso de Mestrado em Química Aplicada, pelo conhecimento repassado e pela amizade adquirida.

Aos amigos do laboratório: Andressa, Karine, Cícero, Felipe, Hyani, Suellen, Franciély e Juan, pelas conversas, risadas e momentos que serão eternamente lembrados.

Aos amigos do mestrado, principalmente pelo carinho com que fui acolhido por todos, pelas horas de estudos e pelos momentos de alegria.

Aos meus amigos que permaneciam em Cascavel, pelo apoio e pela compreensão.

A UNICENTRO, pela infra-estrutura cedida.

SUMÁRIO.

LISTA DE ABREVIATURAS	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	2
3. REFERENCIAL TEÓRICO	3
3.1. Sensores eletroquímicos.....	3
3.2. Dopamina.....	6
3.3. Ácido ascórbico.....	8
3.4. Eletrodos quimicamente modificados (eqm).....	9
3.5. Eletrodos de pasta de carbono(epc).....	12
3.6. Eletrocatalise.....	13
3.7. Sílica-gel.....	14
3.8. Imidazol.....	16
3.9. Ftalocianinas.....	17
3.10. Voltametria cíclica.....	19
4. MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1. Local do experimento.....	21
4.2. Reagentes.....	22
4.3. Equipamentos.....	22
4.4. PARTE EXPERIMENTAL	23
4.4.1. Síntese da 3-n-propilimidazol sílica gel.....	23
4.4.2. Adsorção da FePc na superfície da 3-n-propilimidazol sílicagel.....	24
4.4.3. Confecção do eletrodo de pasta de Carbono.....	24

4.4.4. Espectros eletrônicos.....	26
4.4.5. Caracterização do material por análise termogravimétrica.....	26
4.4.6. Eletrooxidação do ácido ascórbico.....	26
4.4.7. Estudo da eletrooxidação da dopamina.....	27
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
5.1. Síntese da 3-n-propilimidazol sílica-gel.....	28
5.2. Análise elementar.....	30
5.3. Espectro de RMN de ²⁹ Si.....	30
5.4. Adsorção de FePc na superfície da 3-n-propilimidazol sílica gel.....	31
5.5. Caracterização dos materiais por análise termogravimétrica (tg/dtg/tga).....	33
5.6. Estudos eletroquímicos do eletrodo de pasta de carbono modificado com SiFePc.....	38
5.7. Estudos eletrocatalíticos com ácido ascórbico.....	39
5.8. Estudos eletrocatalíticos com Dopamina.....	43
6. CONCLUSÃO.....	50
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	51

*AS RAÍZES DO ESTUDO SÃO AMARGAS,
MAS DOCES SÃO SEUS FRUTOS
(ARISTÓTELES).*

PRINCIPAIS SIGLAS E ABREVIATURAS UTILIZADAS

- FePc – Ftalocianina de Ferro (II).
- SiFePc – Ftalocianina de Ferro (II) coordenada a 3-n-propilimidazol sílica gel.
- i – Corrente.
- i_F – Corrente faradaica.
- i_c – Corrente capacitiva.
- SNC – Sistema nervoso central.
- I – Corrente Elétrica.
- E – Potencial.
- E_{pa} – Potencial de pico anódico.
- E_{pc} – Potencial de pico catódico.
- E_m – Potencial de pico médio.
- Red – Espécie reduzida.
- Ox – Espécie oxidada.
- TCML – Transferência de carga metal-ligante.
- TCLM – Transferência de carga ligante-metal.
- nm – Nanômetro.
- EQM – Eletrodo quimicamente modificado.
- RMN – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear.
- DMSO – Dimetil-sulfóxido.
- V – Volts.
- μA – Micro-amper.
- UV-Vis – Espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível.
- AcAs – Ácido ascórbico.
- s – Segundos.
- P.A – Para análise.
- CPMAS – Polarização cruzada com rotação em ângulo mágico.
- v – Velocidade de varredura.
- $v^{1/2}$ – Raiz quadrada da velocidade de varredura.
- TG – Termogravimétrica.
- DTG – Análise termogravimétrica diferencial.

1. RESUMO

Neste trabalho, efetuou-se a imobilização da ftalocianina de ferro (II) sobre a superfície da 3-n-propilimidazol sílica-gel e, através de espectros eletrônicos, verificou-se que essa imobilização ocorreu através da coordenação do par de elétrons livres do nitrogênio (presentes no grupo imidazol) ao átomo de ferro da ftalocianina.

O material sintetizado (SiFePc, ftalocianina de ferro (II) coordenada a 3-n-propilimidazol sílica gel) foi incorporado a um eletrodo de pasta de carbono (EPC) e suas propriedades eletroquímicas foram estudadas através da técnica de voltametria cíclica. O EPC modificado SiFePc (EPC/SiFePc) apresentou um $E_{1/2}$ em 0,22 V vs Ag/AgCl, o qual é referente ao par redox Fe(II)/Fe(III). As propriedades eletrocatalíticas do eletrodo obtido foram estudadas na presença de ácido ascórbico (AA) e dopamina (DA). Neste caso, observou-se que o EPC/SiFePc catalisou a reação de eletrooxidação do AA em 0,27 V vs Ag/AgCl e da DA em 0,33V vs Ag/AgCl.

No estudo da influência da concentração dos analitos na corrente formada, foi observada uma relação linear, tornando viável a utilização do eletrodo obtido na construção de um sensor eletroquímico para ácido ascórbico e dopamina.

ABSTRACT

In this work, the iron (II) phthalocyanine was immobilized on the 3-n-propylimidazole groups grafted on a porous SiO₂ surface and, through UV-Vis electronic spectroscopy, it was found that the immobilization occurred by the coordination of the free electron-pair of nitrogen (present in the imidazole group) to the iron atom of phthalocyanine.

The synthesized material (SiFePc, iron (II) phthalocyanine coordinated to 3-n-propylimidazol silica gel) was incorporated into a carbon paste electrode (CPE) and its electrochemical properties were studied by cyclic voltammetry technique. The CPE modified with SiFePc (CPE/ SiFePc) presented an $E_{1/2}$ at 0.22 V vs Ag/AgCl, which is attributed to the redox pair Fe(II)/ Fe(III). The electrocatalytical properties of the obtained electrode were verified in presence of ascorbic acid (AA) and dopamine (DA). In this case, it was observed that the CPE/ SiFePc catalyzed the electrooxidation reaction of AA at 0.27 V vs Ag/AgCl and for DA at 0.33V vs Ag/AgCl.

In the study of influence of analyte concentration at the produced current, it was observed a linear relationship, which enables the utilization of the obtained electrode in the construction of an electrochemical sensor for AA and DA.

1. INTRODUÇÃO.

As ftalocianinas eram até pouco tempo, cerca de 30 anos, usadas quase que exclusivamente como pigmentos para os mais diversos tipos de tintas e corantes. Desconsiderava-se desta forma outras propriedades de grande importância tecnológica, tais como, na produção de CD-R regraváveis, em impressoras a *laser*, no tratamento de câncer e como mediadores em processos eletrocatalíticos.

As ftalocianinas de metais de transição (Fe,Co,Ni) são conhecidas como catalisadores homogêneos e heterogêneos para uma grande variedade de reações químicas, onde o complexo macrocíclico funciona como catalisador redox no qual o estado de oxidação do metal varia durante o ciclo catalítico. Portanto, se a metaloftalocianina for presa adequadamente numa superfície condutora, tal como um eletrodo, pode-se observar uma atividade catalítica para várias reações eletroquímicas. Devido a esse fato elas são utilizadas na construção de eletrodos quimicamente modificados (EQM).¹

Uma das ftalocianinas metaladas mais utilizadas em eletrocatalise é a ftalocianina de ferro (II). As metaloftalocianinas como a de ferro, por exemplo, podem ser incorporadas em eletrodos de pasta de carbono. No entanto, esses eletrodos apresentam como principal desvantagem a falta de estabilidade estrutural do *bulk* e da superfície, especialmente quando eles são explorados por um longo período de tempo ou na presença de solventes orgânicos na solução. Uma alternativa para contornar esse problema é a imobilização da ftalocianina de ferro em uma matriz inerte como a sílica-gel.

Sílicas quimicamente modificadas têm atraído considerável atenção devido à vantajosa combinação das propriedades intrínsecas da matriz inorgânica à reatividade dos modificadores. Para a construção de eletrodos, mais especificamente eletrodos de pasta de carbono, as sílicas quimicamente modificadas são modificadores atrativos, pois permitem introduzir na interface eletrodo-solução uma grande variedade de espécies tanto orgânicas como inorgânicas, as quais ficam ligadas à matriz da sílica, prevenindo dessa forma o seu desprendimento do eletrodo para a solução, dando origem a eletrodos bem mais estáveis.

Nesse trabalho a ftalocianina de ferro (II) foi imobilizada na superfície da sílica modificada com imidazol. O material obtido foi caracterizado pelas técnicas de análise termogravimétrica e espectroscopia na região do UV-Vis. Incorporou-o em eletrodos de pasta de carbono utilizando para eletrocatalisar a oxidação do ácido ascórbico e da dopamina. Essas substâncias estão diretamente relacionadas a problemas de saúde pública, como na prevenção ao vírus da influenza e em tratamentos coronários, como é o caso da vitamina C. Também em enfermidades de maior grau de complexidade como o mal de Parkinson.

2. OBJETIVOS.

2.1. OBJETIVO GERAL:

Modificar a superfície da 3-n-propilimidazol sílica-gel com ftalocianina de ferro (II) e avaliar a eficiência eletrocatalítica dos eletrodos de pasta de carbono modificados com o material sintetizado, na eletrooxidação do ácido ascórbico e da dopamina em diferentes condições e concentrações.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- 2.2.1. Sintetizar 3-n-propilimidazol sílica-gel.
- 2.2.2. Imobilizar a ftalocianina de ferro (II), FePc, sobre a 3-n-propilimidazol sílica-gel.
- 2.2.3. Caracterizar o material sintetizado.
- 2.2.4. Estudar as características eletroquímicas do eletrodo de pasta de carbono modificado com o material obtido.
- 2.2.5. Estudar a eficiência eletrocatalítica dos eletrodos modificados.

3. REFERENCIAL TEÓRICO.

3.1 SENSORES ELETROQUÍMICOS.

Sensores eletroquímicos é uma área em crescimento dentro da química analítica, mais especificamente falando, dentro da eletroanalítica. Isto ocorre devido a diversos fatores, mas mais especificamente devido a importâncias nas determinações de compostos em pequenas concentrações tais como em remédios, alimentos, pesticidas e na indústria química como um todo. Outra grande vantagem das técnicas eletroquímicas é o baixo consumo de reagentes, gerando assim um baixo custo e um pequeno impacto ambiental. Cabe ainda lembrar que as determinações por estes tipos de sensores são rápidas, confiáveis, seletivas e sensíveis, possibilitando determinar sua concentração em valores muito pequenos.

A portabilidade destes sensores é algo que deve ser levado em consideração, permitindo a coleta de dados e obtenção de informações com manipulação mínima do sistema estudado. Os resultados obtidos podem ser analisados e correlacionados com parâmetros no ambiente em que são inseridos, podendo ser usada em *in situ* e em tempo real.

Um sensor químico pode ser definido como um sistema que fornece informações contínuas sobre o ambiente. Idealmente, um sensor químico gera um tipo de resposta que está diretamente relacionada com a quantidade das espécies químicas em estudo².

Todo sensor químico consiste de um transdutor, que transforma a resposta em um sinal detectável em instrumentos modernos, e de uma camada quimicamente seletiva, que isola a resposta de um analito de seu ambiente próximo².

Sensores eletroquímicos são especialmente interessantes por causa da sua capacidade de detecção, simplicidade, fácil manipulação e baixo custo. São classificados em três classes distintas: Sensores potenciométricos, condutivimétricos e amperométricos

- Sensores potenciométricos são os mais conhecidos, sendo utilizados desde 1930, tendo como principal exemplo os dispositivos potenciométricos medidores de pH, onde há uma membrana seletiva de íons H^+ .

- Sensores condutivimétricos se baseiam na mudança de condutividade elétrica da solução causada pela adição de um analito de interesse, a condutividade muda linearmente com a concentração do analito em estudo. Exemplos deste tipo de sensor são filmes porosos de $MnWO_4$ que podem funcionar como sensores de umidade³ e óxidos dopados com óxido de cobre que funcionam como detectores de H_2S ⁴.

- Sensores amperométricos levam em consideração a corrente gerada por um processo redox de um determinado substrato. A corrente que é observada corresponde às mudanças da

dupla camada elétrica na superfície do eletrodo de trabalho quando o potencial é aplicado. Se a medida é baseada na corrente sob um potencial constante aplicado e a concentração das espécies em solução está relacionada com a corrente, a técnica é denominada amperometria⁵.

Os sensores amperométricos se baseiam em reações de oxidação e redução, que envolvem um determinado analito para medição de sua concentração. Estas reações geram a circulação de uma corrente entre os eletrodos, a qual é proporcional à concentração do analito que se deseja mensurar. Os sensores amperométricos 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/solução⁶.

No entanto, sabe-se que em medidas eletroquímicas ocorre a formação da corrente capacitiva associada à formação da dupla camada elétrica durante as variações de potencial. A Figura 01 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 onde a discriminação entre correntes faradaica e capacitiva é otimizada. 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 selecionado⁶.

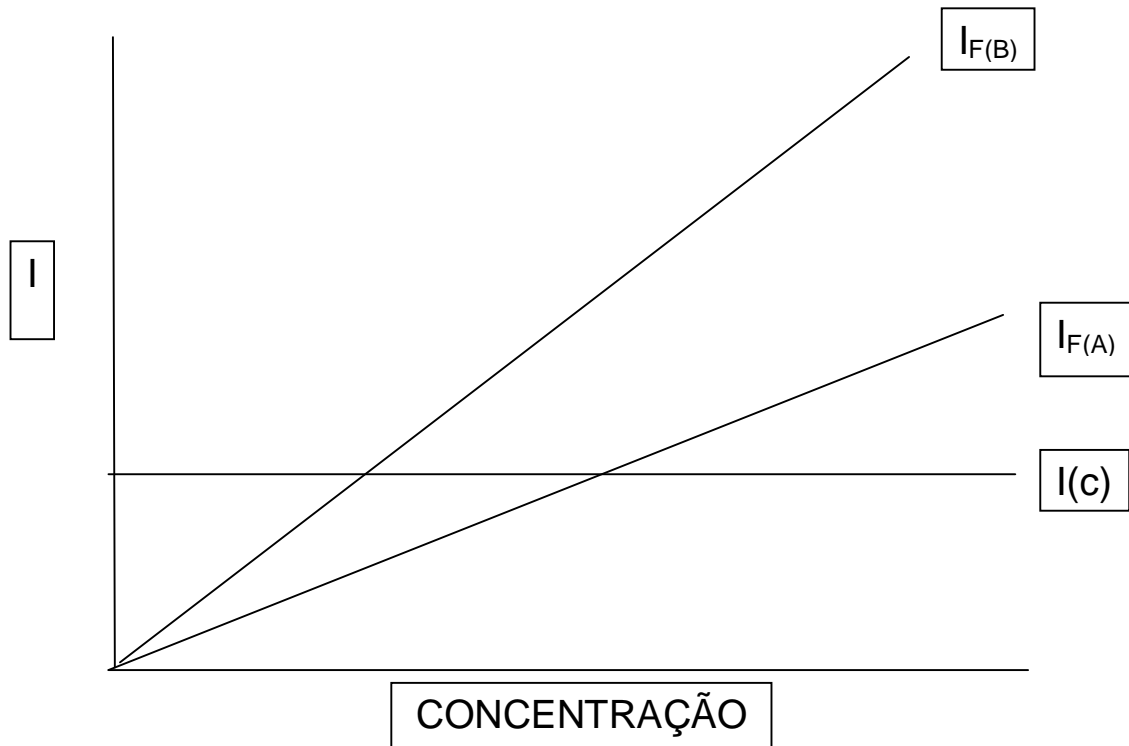


Figura 01: Esquema da influência da concentração do analito nas correntes capacitiva ($I(C)$) e faradaica (I_{F})⁶

A sensibilidade de muitos analitos importantes pode ser prejudicada em função da cinética de transferência de elétrons entre estes compostos e os materiais dos eletrodos ser excessivamente lenta. Uma outra limitação é a dificuldade de discriminar entre compostos alvos que possuam características redox similares⁷. 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 (EQM)

O desempenho dos sensores amperométricos é fortemente influenciado pelo material do eletrodo de trabalho, para determinados sistemas químicos, percebe-se a necessidade de usos de eletrodos quimicamente modificados, as quais proporcionavam resultados favoráveis em razão da melhoria da atividade química⁸. O objetivo do uso de sensores amperométricos está centrado na medição de sinais de correntes em matrizes de natureza complexa, a modificação da superfície do eletrodo é na maioria dos casos necessária para que se atinjam os propósitos desejados. As medidas feitas com eletrodos quimicamente modificados podem fornecer maior seletividade, sensibilidade e estabilidade para sensores amperométricos^{9,10}.

Sensores eletroquímicos se tornaram uma parte aceita da química analítica, uma vez que satisfazem as necessidades de expansão rápida, simples e econômica na determinação de analitos de interesse. O desafio está na dificuldade prática de se estabelecer métodos reprodutíveis, baratos e simples para utilizar estes sensores em análises rotineiras².

3.2 DOPAMINA

A dopamina é um dos principais neurotransmissores, é precursor natural de dois hormônios de muita importância nos seres humanos, adrenalina e a noradrenalina. Pertence a classe das catecolaminas, atua em receptores específicos presentes no sistema nervoso central (SNC), sendo um estimulante do SNC. A dopamina 4-(2-aminoetil)benzeno-1,2-diol de fórmula molecular $C_8H_{11}NO_2$ (Figura 02) se relaciona com funções motoras, emocionais e de sentimentos de prazer. Esta diretamente relacionada com dependência do jogo, do álcool e de outras drogas.

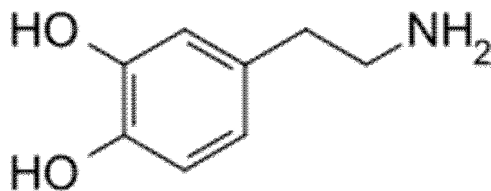


Figura 02: Estrutura Química da Dopamina.

Também é utilizada comumente no âmbito hospitalar, em situações de gravidade que colocam em risco a vida do paciente. Utilizada para aumentar a capacidade do coração para bombear sangue, aumentar a pressão arterial após infarto agudo do miocárdio, dilatando os vasos sanguíneos e aumentando dessa forma o fluxo de sangue¹¹. Dopamina deve ser utilizada em pacientes com problemas crônicos coronários, em pacientes que sofreram algum tipo de choque, no qual outros tipos de tratamento não surtiram efeito¹¹. Este fármaco é empregado sob a forma de soro diluído em ampolas para posterior administração via injetável. É comercializado sob a forma de cloridrato de dopamina, fazendo-se necessário o controle rigoroso da qualidade e dosagem dessas formulações intravenosas¹². A dopamina também está associada ao mal de Parkinson (escassez) e a esquizofrenia (ma regulação). Arvid Carlsson, em 1950 descobriu que este neurotransmissor estava concentrado em áreas diferentes daquelas onde a noradrenalina é normalmente encontrada. Ele estava presente em

grandes concentrações nos gânglios da base, uma área do cérebro importante para a coordenação dos movimentos do corpo. Os níveis de dopamina diminuem em cérebro de pacientes com a doença de Parkinson, especialmente em uma área conhecida como substância negra. Ao se tratar os pacientes com L-Dopa (fármaco) o nível de dopamina é restabelecido, o que diminui os problemas motores. A pesquisa básica sobre o papel da dopamina no cérebro também levou a avanços no tratamento da esquizofrenia e da depressão.

Em virtude do fato de muitas doenças e até mesmo a dependência química¹³ estarem relacionados com anomalias no nível de dopamina no cérebro, consideráveis esforços tem sido realizados no desenvolvimento de métodos eletroquímicos para determinação de dopamina em amostras biológicas. Diferentes metodologias são encontradas na literatura para determinação deste analito em amostras comerciais e soluções fisiológicas, dentre estas destacam-se os procedimentos em fluxo com detecção espectrofotométrica^{14,15,16}, por quimiluminescência^{17,18} e amperométrica.^{19,20,21} Para avançar nos estudos sobre o mal de Parkinson e outras enfermidades relacionadas com o controle adequado da concentração de dopamina em certas regiões do cérebro, se requer o desenvolvimento de novas técnicas para detecção e quantificação destes neurotransmissores²². Tem-se desenvolvido muitos métodos relacionados com o pré-tratamento e modificação da superfície de eletrodos de trabalho utilizados como sensor eletroquímicos. Fatibello e colaboradores usaram eletrodos de carbono vítreo e pasta de carbono modificados com tecido vegetal de palmeira (*Latania sp*), como fonte enzimática foram utilizados para a determinação eletroquímica da dopamina. O sistema apresentou linearidade entre $5,0 \times 10^{-6}$ a $7,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de dopamina. Wang e Walcarius construíram eletrodos de pasta de carbono modificados com zeólitas para a determinação amperométrica desse fármaco. O sistema apresentou linearidade entre $2,0 \times 10^{-5}$ a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

O desenvolvimento de eletrodos modificados para determinação de dopamina é muito importante em análises clínicas, pois superdosagens da mesma podem acarretar problemas digestivos, arritmias cardíacas e hipertensão, obrigando um controle da dosagem deste fármaco nos produtos farmacêuticos. Os eletrodos modificados para determinação voltamétrica tem sido objeto de muitas investigações por apresentar resposta rápida, boa estabilidade, baixo custo e, além disso, responder em uma razoável faixa de concentração. Adicionalmente, os eletrodos modificados não são afetados pela cor ou turvação das amostras; são práticos de operar e podem ser facilmente construídos em laboratório.

Desenvolveu-se neste trabalho um método para determinação quantitativa de dopamina a partir da modificação da superfície de eletrodos convencionais melhorando a sensibilidade e seletividade, através do processo de eletrocatalise das medidas e sua possível utilização na construção de um sensor eletroquímico para concentração na ordem de 10^{-5} mol/L. Tendo em vista que a concentração de neurotransmissores em amostras biológicas varia de espécie para espécie, em uma faixa de 10^{-6} a 10^{-3} mol/L⁻¹

3.3. ÁCIDO ASCÓRBICO.

O Ácido ascórbico (AA) popularmente conhecido, simplesmente como vitamina C, é uma molécula utilizada pelo organismo humano de diferentes formas.

A importância da presença desta vitamina na dieta do ser humano é relatada há vários anos. Na época das grandes navegações, quando nem se sabia o que eram as vitaminas, onde os marinheiros permaneciam vários meses nas embarcações, ela foi utilizada no tratamento de uma doença conhecida hoje como escorbuto, simplesmente fornecendo batata, rica em ácido ascórbico, aos tripulantes.

Hoje se sabe que esta vitamina não se limita somente à prevenção do escorbuto, mas também vem sendo utilizada no tratamento e na prevenção de uma grande gama de patologias. Desempenha papel fundamental no desenvolvimento e regeneração dos músculos, pele, dentes e ossos, na formação do colágeno, na regulação da temperatura corporal, na produção de diversos hormônios e no metabolismo em geral. A quantidade de vitamina C que deve ser ingerida diariamente é uma questão ainda em controvérsia. Segundo a organização mundial da saúde (OMS), a dose diária deveria ser de 60mg/dia. Linus Pauling (1901-1994), laureado com dois prêmios Nobel, química e da paz, disse que a quantidade diária deveria ser de 3000mg/dia.

A literatura está repleta de diferentes métodos para determinação de ácido ascórbico em diferentes matrizes²³. Destes métodos destacam-se os métodos potenciométricos²⁴, quimiluminescentes²⁵, e cromatográficos²⁶. Os métodos voltamétricos empregados para a determinação de vitamina C descritos na literatura utilizam eletrodos convencionais²⁷ e eletrodos de pasta de carbono²⁸, porém a aplicabilidade destes eletrodos decresce com os repetitivos usos devido aos danos causados pelos produtos resultantes da oxidação²⁹. O ácido ascórbico também funciona como agente conservante em alimentos, atuando como um antioxidante. O potencial termodinâmico de oxidação do ácido ascórbico é consideravelmente pequeno frente a outras substâncias, o tornando um bom antioxidante para estas substâncias. A oxidação eletroquímica do AA tem sido utilizada extensivamente como sistema modelo no

estudo do efeito da modificação na sua atividade catalítica³⁰. Embora o ácido ascórbico apresente potencial de oxidação relativamente baixo a sua oxidação eletroquímica em eletrodos metálicos e de carbono ocorre em altos sobrepotenciais e pode sofrer a interferência de outras espécies oxidáveis, existentes em amostras biológicas.³¹ A eliminação desses interferentes pode ser minimizada com a introdução de eletrodos quimicamente modificados, tornando assim a medida mais confiável. A utilização dos chamados EQMs (eletrodos quimicamente modificados) tem possibilitado eletrooxidar o ácido ascórbico em potenciais consideravelmente mais baixos em relação aos eletrodos não modificados³².

3.4. ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS.

O uso do termo eletrodos quimicamente modificados (EQM) foi inicialmente introduzida por Murray³³ e colaboradores em 1975 para nomear eletrodos com espécies eletroativas adsorvidas em sua superfície. O objetivo principal para a construção de EQM é poder mudar e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução como uma forma de alterar a reatividade e sensibilidade do sensor base³⁴.

Uma característica dos EQM é a sua facilidade de construção. É constituído de duas partes distintas, uma é o eletrodo suporte (platina, ouro, cobre, carbono) a segunda é constituída do agente modificador que é acoplado ao eletrodo de suporte. A forma de preparação do agente modificador é determinada pelas características desejadas do sensor, como o analito a ser detectado, sua concentração e o sobrepotencial de oxidação. Um modelo de construção dos eletrodos quimicamente modificados e sua utilização podem ser visto na Figura 03³⁵.

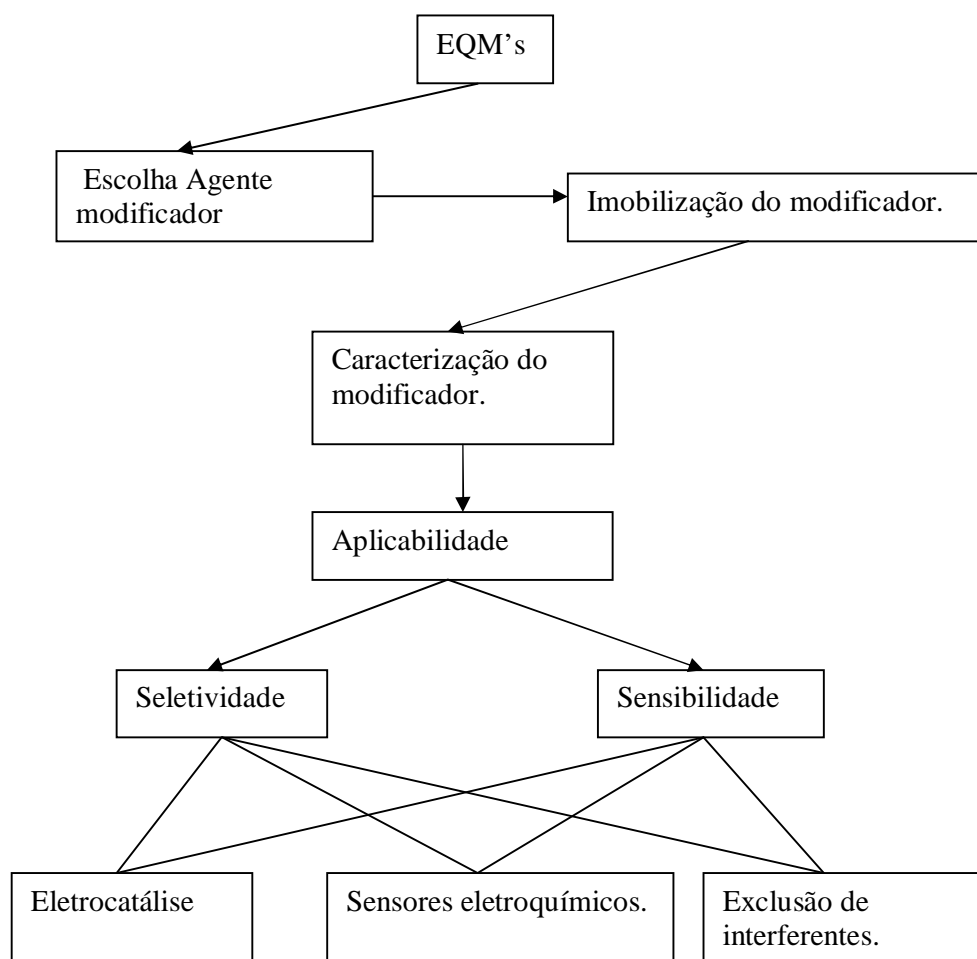


Figura 03: Esquema básico para construção e aplicações dos eletrodos quimicamente modificados: Adaptado da ref 35.

A modificação da superfície de eletrodos inertes com o intuito de diminuir o sobrepotencial do processo redox de inúmeras espécies químicas vem se tornando uma área em constante crescimento dentro da eletroanalítica.

Eletrodos convencionais como platina e ouro possuem algumas desvantagens em relação aos EQM como o fenômeno da adsorção do analito na superfície do eletrodo ou a baixa velocidade de algumas reações eletroquímicas exibidas por algumas espécies que exigiam uma sobretensão elevada para ocorrer³⁶. Desta forma, esses inconvenientes poderiam ser minimizados com a introdução de eletrodos quimicamente modificados. Além disso, os EQM possuem uma série de vantagens, que podem ser usadas com fins analíticos, tais como: estabilidade química e mecânica do filme, características básicas para garantir a durabilidade do sensor e reprodutibilidade das medições, b) emprego de matrizes que permitam a

imobilização de uma ou mais espécies catalíticas, c) larga faixa dinâmica de trabalho, com resposta linear em função da concentração do substrato/analito, d) correntes relativamente baixas e estáveis na ausência do substrato em faixa larga de potencial, e) compatibilidade com meios orgânicos e aquosos, f) facilidade de preparação de maneira reprodutível, g) sensibilidade (devido à melhoria na eficiência na etapa de transferência de elétrons) e seletividade de resposta no que se refere ao substrato investigado³⁶.

Atualmente estudos direcionados a modificação de eletrodos visam condições nas quais a velocidade de transferência de elétrons seja aumentada, diminuindo assim o sobrepotencial aplicado ao eletrodo de trabalho. Os EQM são muito úteis em reações eletroquímicas onde as espécies a serem analisadas requerem a aplicação de altos sobrepotenciais para sofrerem o processo redox em eletrodos convencionais (Pt,C), havendo desta forma um aumento do efeito de interferentes e uma perda de sensibilidade. EQM tem a vantagem de diminuir este potencial, aumentando a sensibilidade e a seletividade. A Figura 04 nos fornece uma idéia de como o eletrodo quimicamente modificado media o processo de eletrooxidação de substratos de interesse.

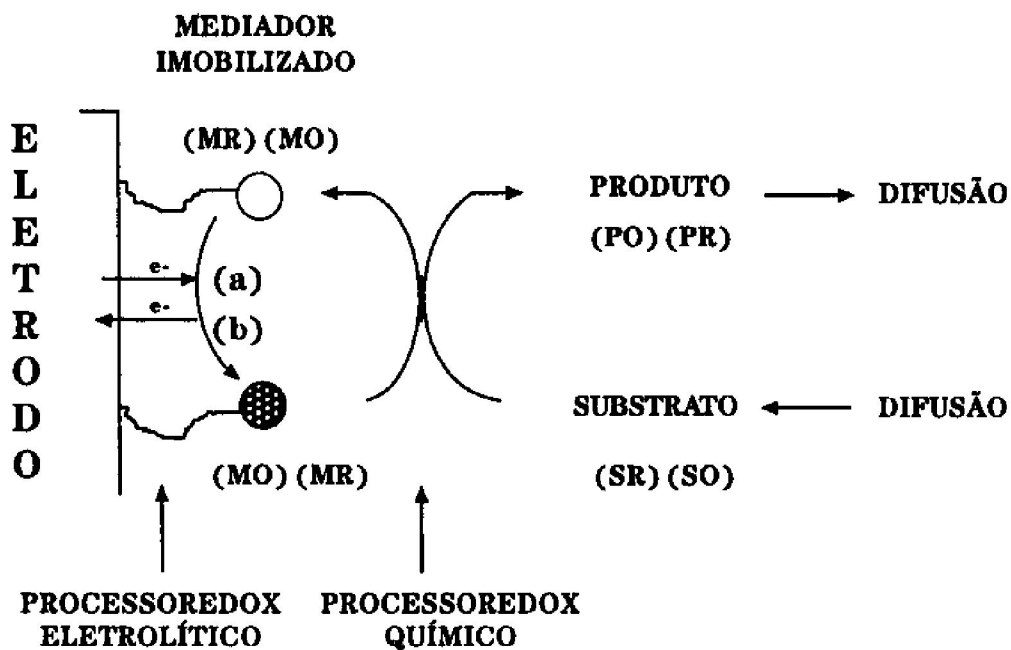


Figura 04: Princípio da ação de um mediador imobilizado à superfície de um EQM, em um processo de (a) Processo de redução, (b) Processo de oxidação. MO: Mediador Oxidado; MR: Mediador reduzido; SO: Substrato Oxidado; SR: Substrato reduzido³⁷.

Avanços tecnológicos na área de construção de EQM encontram aplicações em diferentes áreas de estudo, como por exemplo, na determinação do nível de glicose em pessoas diabéticas. Sensores *in vivo* podem ser usados na detecção de drogas em situação de emergência. Além disso, sensores com rápida detecção, alta sensibilidade e especificidade são requisitos importantes em hospitais, ou ainda em aplicações ambientais³⁸ onde, tanto a indústria quanto os órgãos de vigilância ambiental, necessitam de sensores para análise quantitativa ou diferencial de inúmeros rejeitos industriais, tais como misturas gasosas, óleos, compostos orgânicos voláteis, metais pesados, etc³⁵.

3.5 ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO.

A escolha do material para o eletrodo base, cuja superfície sofrerá a modificação, é um aspecto muito importante da preparação de um EQM. Este substrato deve apresentar características eletroquímicas apropriadas e também ser adequado para o método de imobilização selecionado. Entre estes eletrodos bases, passíveis de modificação se encontra o eletrodo de pasta de carbono. O eletrodo de pasta de carbono (EPC) nada mais é do que uma mistura de grafite em pó com um óleo orgânico, denominado aglutinante. O óleo tem como principal função formar a pasta, sendo possível assim sua fixação à superfície condutora de um eletrodo inerte.

O aglutinante (óleo) deve ser um composto inerte, de alto ponto de ebulição e insolúvel no eletrólito suporte. Neste trabalho, utilizou-se como aglutinante um óleo mineral (Nujol[®]). Uma grande vantagem do eletrodo de pasta de carbono sobre os outros eletrodos quimicamente modificados, é que o eletrodo de pasta de carbono permite a modificação interna do material do eletrodo. Enquanto que eletrodos quimicamente modificados de formas convencionais somente permitem a modificação da superfície do eletrodo, como os filmes poliméricos, por exemplo.

Entre outras vantagens dos eletrodos de pasta de carbono está a sua superfície facilmente renovada, facilidade de preparação deste eletrodo, baixa corrente de fundo e um potencial de trabalho relativamente grande, além de serem economicamente viáveis. Graças aos eletrodos de pasta de carbono as sílicas contendo a espécie eletroativa podem ser incorporadas ao eletrodo, eletrodos estes que podem assim ser usados na construção de sensores eletroquímicos³⁵ e como mediadores em eletrocatalise.

3.6 ELETROCATÁLISE

A eletrocatalise é uma área que começou a ser difundida a partir da década de 60, na discussão da influência do material do eletrodo sobre a cinética de reação de liberação de hidrogênio de células a combustível. Usa-se o termo genericamente ao efeito da natureza do material do eletrodo sobre a cinética de qualquer reação eletroquímica. Como um catalisador em reações químicas, na eletrocatalise o eletrodo de trabalho não é modificado durante a reação. O principal objetivo da eletrocatalise é a diminuição da energia de ativação de transferência de elétrons, funcionando como um mediador de elétrons.

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

A redução do sobrepotencial propicia um aumento na seletividade das medidas devido a possibilidade de aplicar potenciais de operação mais baixos, reduzindo ou até mesmo eliminando que potenciais de eletrólise de espécies interferentes presentes sejam atingido³⁶.

Relacionando a eletrocatalise com a catálise química, pode-se dizer que esta é um tipo de catálise heterogênea. Assim, muitos dos aspectos da catálise heterogênea também governam a eletrocatalise. Verifica-se, portanto que os fundamentos que governam as propriedades eletrocatalíticas têm muito a ver com aqueles da catálise heterogênea. A atividade eletrocatalítica é função da estrutura das moléculas da superfície do material que compõe o eletrodo. As propriedades superficiais químicas e estruturais são fundamentais na definição da velocidade e do caminho da reação. Específico da eletrocatalise é o fato de que nos processos eletroquímicos estão sempre envolvidos processos de transferência de carga, sendo possível modificar a energia de ativação e/ou as propriedades da superfície ativa através do controle do potencial do eletrodo³⁹. Pesquisas na área da modificação de superfície de eletrodos objetivando uma diminuição da sobretensão de processos redox têm ganhado grande interesse, principalmente nas áreas de biossensores, catalisadores enzimáticos e no diagnóstico de doenças⁴⁰.

Inúmeras reações eletroquímicas com potencial tecnológico somente são viabilizadas quando realizadas sob condições que garantam uma velocidade (ou corrente elétrica) adequada, ou seja, com materiais eletródicos que apresentem eficiência eletrocatalítica. Essa mesma reação só pode ser catalisada pela modificação da superfície do eletrodo, resultando

não somente numa maior velocidade de reação, mas também em um aumento na intensidade da corrente, bem como uma diminuição no sobrepotencial de ativação da reação.

3.7 SÍLICA GEL

A sílica gel é um polímero inorgânico inerte, resistente, amorfo, com alta porosidade, que possui muitas aplicações tecnológicas, tais como a fabricação de vidros, cerâmicas, isolantes térmicos e silicones⁴¹. Sua composição consiste de grupos siloxanos, Si-O-Si, em seu interior e possui vasta quantidade de grupos silanóis, Si-OH, recobrendo toda sua superfície (Figura 05).

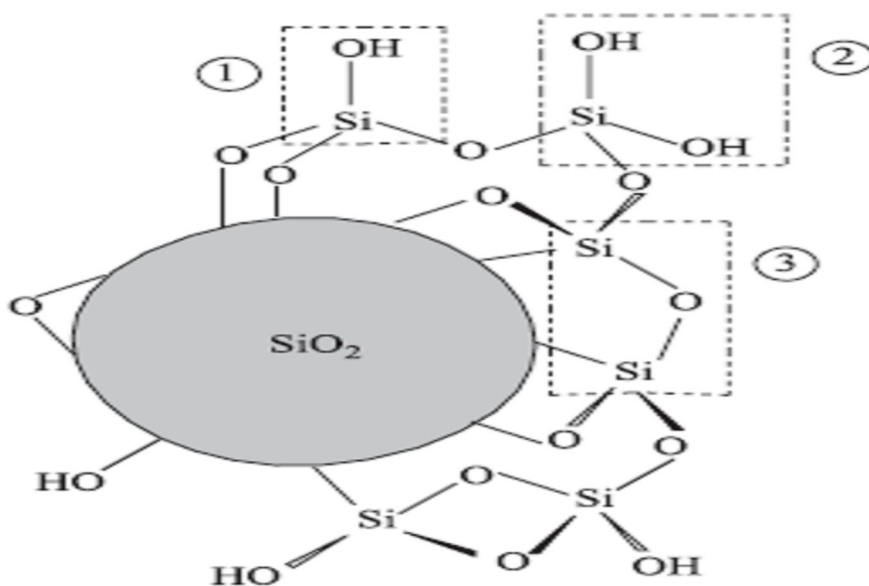


Figura 05: Estrutura da sílica-gel: 1) Grupos silanóis vicinais, 2) Grupos silanóis geminal, 3) Grupo siloxano⁴².

A presença de grupos silanóis em sua superfície permite sua modificação química no sentido de produzir novos materiais com aplicações tecnológicas diversas⁴³. Assim, a sílica gel desempenha um papel importante na função de suporte para uma grande gama de substâncias com extensa aplicabilidade prática. A modificação da sílica permite a obtenção de compostos de maior versatilidade e com propriedades específicas, relacionadas às espécies ligadas à sua superfície⁴⁴. Entre suas diversas aplicabilidades pode-se destacar a capacidade de troca catiônica, a quelação de espécies, a pré-concentração, fase estacionária para cromatografia, adsorção de pesticidas, catálise, sensores eletroquímicos e na construção de

eletrodos quimicamente modificados. O que se pretende em modificações de polímeros, denominados também de suportes, é que o agente desejado tenha uma efetiva ligação na superfície, de tal maneira que, se este suporte esteja envolvido em uma seqüência de reações. Após atingir a etapa final nesta seqüência a estrutura polimérica do material deve permanecer inalterada⁴⁵.

Um dos grandes méritos de se obter sílica-gel quimicamente modificada com grupos funcionais orgânicos é manter as mesmas propriedades específicas dos compostos imobilizados à superfície da matriz. Além de algumas propriedades da própria sílica, como a sua resistência mecânica, térmica e química, e às suas propriedades de adsorção, seletividade, cinética de troca rápida. O desenvolvimento do campo de síntese de novos agentes modificadores da sílica impulsionou o processo de organofuncionalização da superfície de sílica-gel.

A modificação em suportes inorgânicos (como por exemplo, sílica gel, sílica gel modificada, argilas, compostos lamelares, vidros porosos e zeólitas) tem se mostrado muito eficiente devido a robustez destes sólidos imobilizantes frente a condições drásticas que muitas vezes são experimentadas nas reações de catálise. Além disso, a estratégia de imobilização de catalisadores tem sido adotada para o estudo da atividade catalítica visando 4 finalidades específicas: produzir materiais híbridos que possibilitem a promoção de seletividade específica em reações catalíticas; evitar agregações indesejáveis das substâncias eletrocatalíticas, como por exemplo, ftalocianinas de ferro, que levem a desativação do catalisador; reutilização do catalisador tornando-o economicamente viável e estudar comparativamente a ação catalítica de compostos imobilizados e em solução. Vale ressaltar que os catalisadores de metais de transição ancorados sobre sílica gel são considerados de última geração. Estes combinam a atividade e seletividade dos complexos metálicos homogêneos com a vantagem tecnológica dos catalisadores heterogêneos tradicionais.

A variedade de materiais à base de sílica, juntamente com a química de sua superfície, implica num grande potencial para a aplicação dessas espécies em eletroquímica. Algumas das propriedades deste material tais como capacidade de adsorção, a química ácido-base, estabilidade térmica, podem ser vantajosamente exploradas, por exemplo, no acúmulo de espécies eletroativas antes da sua detecção eletroquímica. Além disso, a sílica pode ser enxertada com uma variedade de grupos funcionais, levando a um considerável enriquecimento de suas propriedades de superfície. A alta área superficial de sílicas sintéticas, quando combinada à sua química de superfície, torna esse material útil como suporte para vários catalisadores.

A preparação de catalisadores de metal de transição pode ser efetuada seguindo várias rotas, desde silanização, introdução do grupo ligante e o metal que pode ser ancorado de várias maneiras, como mostrado na Figura 06⁴⁵.

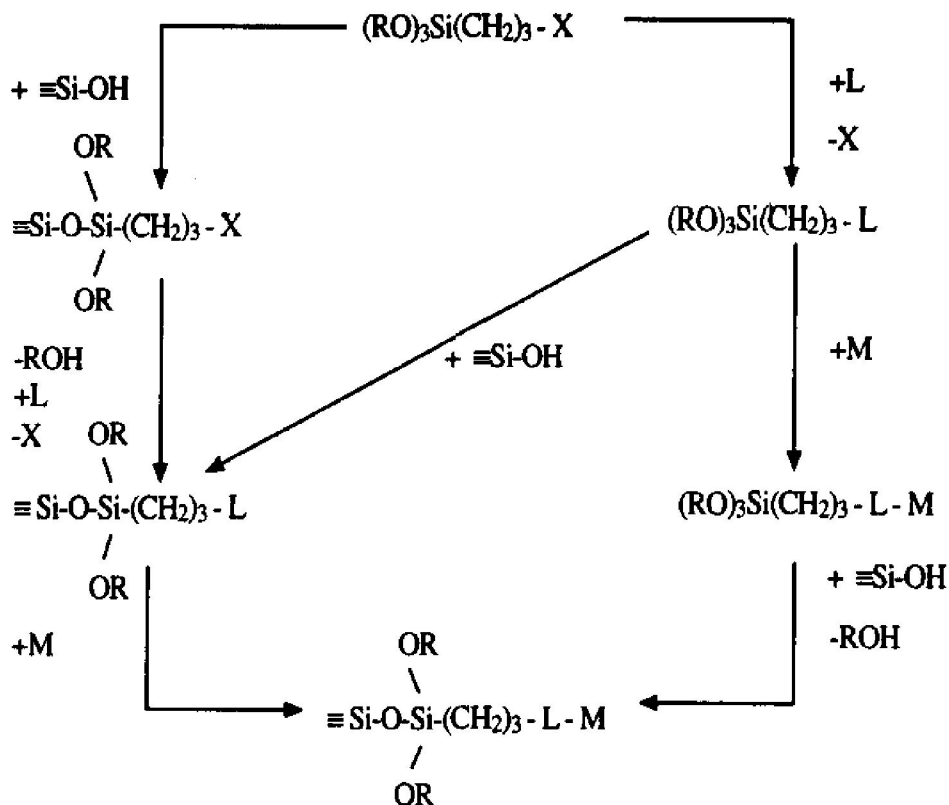


Figura 06: Rotas de funcionalização da sílica gel.

Onde L é o ligante imidazol, e M o metal presente na ftalocianina de ferro.

3.8 IMIDAZOL

Entre as moléculas que podem modificar a superfície da sílica-gel está o imidazol^{46,47}. O imidazol é um heterocíclico aromático de 5 membros com 2 nitrogênios classificado como um alcalóide. Devido a sua estrutura e a possibilidade de estabilização por ressonância o imidazol tem caráter ácido, (Figura 07), o grupo imidazol possui $pK_a = 14,5$ à $25\text{ }^\circ\text{C}$. O comportamento estrutural do grupo imidazol como ligante fica bem esclarecido quando se reconhece a natureza aromática do anel imidazólico. Existe um único par de elétrons livres localizado na posição 3 do anel, enquanto que os elétrons π do outro nitrogênio da posição 1 tomam parte do quinteto aromático.

A modificação química da superfície da 3-n-propilimidazolsílica-gel com o grupo imidazol se torna interessante devido a sua grande capacidade de se coordenar com íons de metais de transição⁴⁶, immobilizando assim complexos metálicos, como a ftalocianina de ferro (II).

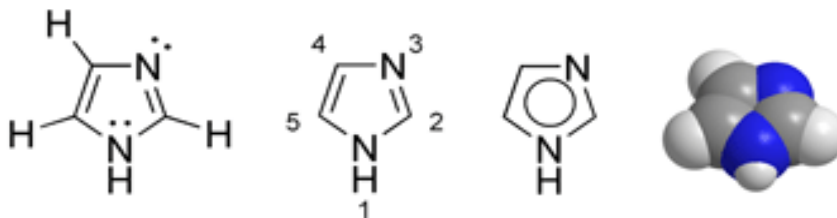


Figura 07: Estruturas do grupo imidazol.

3.9 FTALOCIANINAS.

As ftalocianinas (do grego ftalo = óleo de rocha, cianina = azul), são compostos artificiais que foram acidentalmente descobertas no ano de 1907 por Brawn e Tcherniac, como sendo um subproduto na síntese da o-cianobenzamida. Por volta de 1927, Diesbach e Von Der Weid tentavam sintetizar o-xilenodicianeto através de uma mistura de ortodibromobenzeno e cianeto cuproso por aquecimento em piridina. No entanto eles obtiveram um composto azul contendo cobre, que posteriormente foi identificado como sendo ftalocianina de cobre (II). Atualmente são produzidas dezenas de toneladas/ano deste composto por todo mundo⁴⁸. Por volta de 1930 Linstead e Robertson, determinaram a estrutura das ftalocianinas por difração de raio X, Linstead et al (1936), observando um sistema altamente conjugado que consistia em 4 unidades de isoindol. Esse sistema (Figura 08) possui uma alta densidade eletrônica devido aos seus 18 elétrons π do anel macrocíclico que são responsáveis pelas características espectroscópicas deste composto, o que confere suas propriedades eletrônicas. Estes são muito importantes em estudos de semicondutividade, fotocondutividade, reatividade fotoquímica, atividade fotossintética, luminescência, fluorescência e eletrocatalise¹.

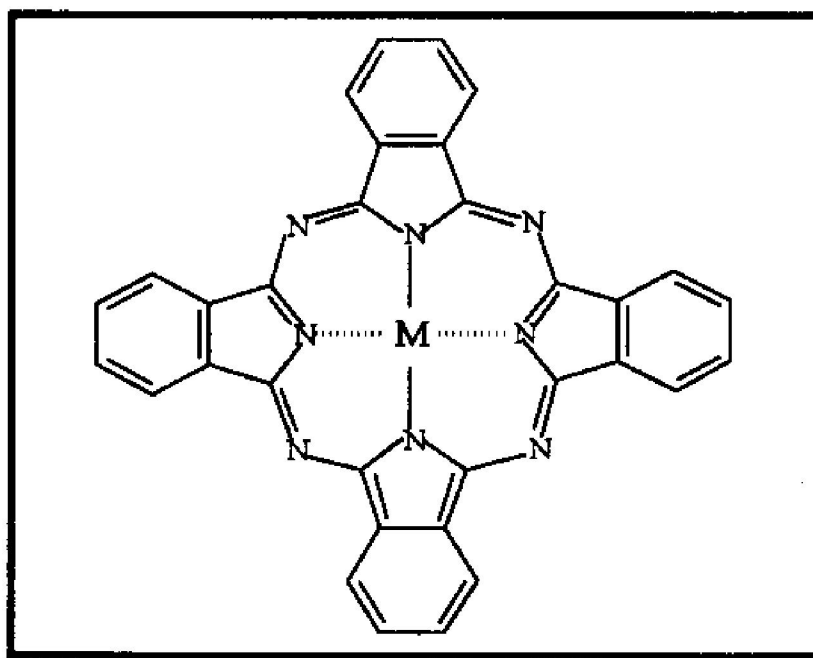


Figura 08: Estrutura geral das ftalocianinas, aonde M vem a ser um metal.

Inicialmente as ftalocianinas foram empregadas como pigmentos para tintas e roupas, devido a sua coloração intensa, atualmente ela é empregada em aplicações tecnológicas, como camada absorvedora de luz em CD-R regravável, em impressoras a *laser*, dispositivos fotovoltaicos e fotoeletroquímicos. Nas últimas décadas as ftalocianinas tem se tornado útil no tratamento contra o câncer como agentes em terapia fotodinâmica,⁴⁹ sensores para analitos de interesse⁵⁰. Ftalocianinas específicas como as de ferro e cobalto são usadas em uma grande gama de reações como agentes catalisadores homogêneos e heterogêneos³⁵.

O macrocíclico funciona como um agente catalisador, onde o estado de oxidação do metal central sofre alteração durante o processo de transferência de elétrons. Desta forma, conseguindo prender este composto numa superfície condutora de eletricidade, tal como um eletrodo de pasta de carbono, poder-se-ia observar uma atividade eletrocatalítica.

As transições eletrônicas que caracterizam as ftalocianinas metálicas são do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel macrocíclico. Estas se encontram na região do visível e são designadas como⁵¹.

Banda Q [$a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$] na região de 600-700 nm;

Banda B ou Soret [$a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$] na região de 325 – 425 nm;

Além destas transições, de transferência de carga interna do anel macrocíclico, as ftalocianinas metálicas podem apresentar transições no espectro de absorção devido a transferência de carga metal-ligante (TCML) ou ligante-metal (TCLM). As transições de transferência de carga são observadas entre 200-1000 nm. Transições do tipo d-d da FePc

encontram-se na região do infravermelho próximo, portanto não interferem no espectro de absorção na região do visível⁵².

O espectro eletrônico das ftalocianinas pode ser afetado pelo efeito de dimerização, agregação. Este fato ocorre entre os metais das unidades ftalocianinas através de um ligante coordenado axialmente ao metal central. A interação entre os sistemas π dos dois anéis da ftalocianina resulta no aparecimento de uma banda em torno de 620 nm, e um alargamento da Q, característico dos sistemas agregados. Esta mudança depende da sobreposição dos anéis, do ângulo de inclinação, do tamanho dos grupos periféricos. O espectro eletrônico dos complexos ftalocianinas na região do visível demonstra a existência de um equilíbrio entre a espécie monomérica e dimérica^{53,54}.

Esta associação é demonstrada principalmente pela presença de novas bandas de absorção referente à forma dimérica conforme aumenta a concentração do complexo em solução.

3.10 VOLTAMETRIA CÍCLICA.

Atualmente a voltametria cíclica é umas das técnicas eletroquímicas em maior uso dentro da eletroanalítica, por ser uma técnica muito versátil para estudos de espécies eletroativas em solução ou imobilizado sobre eletrodos, fornecendo tanto informações qualitativas como também quantitativas sobre um sistema em estudo. Esta versatilidade combinada com a facilidade de medida tem resultados num extensivo uso da voltametria nos campos da eletroquímica, bioquímica e química inorgânica.

Os métodos eletroanalíticos, como a voltametria, fazem uso das propriedades elétricas das substâncias quando este é submetido a uma diferença de potencial entre eletrodos dentro de uma cela eletroquímica. Esses métodos oferecem uma série de vantagens tais como: seletividade e especificidade das determinações resultantes da oxiredução das espécies analíticas de interesse em um potencial aplicado específico, seletividade decorrente dos processos de oxiredução do analito em eletrodo de trabalho feito com material específico, grande sensibilidade e baixos limites de detecção resultante das técnicas de pré-concentração e modos de aquisição de sinal que proporciona ambiente com baixo sinal de fundo⁵⁵.

Essa técnica é classificada como dinâmica, pois a cela eletroquímica é operada na presença de corrente elétrica ($i > 0$) que, por sua vez, é medida em função da aplicação controlada de um potencial,⁵ as informações sobre o analito são obtidas por meio da medição da magnitude da corrente elétrica que surge no eletrodo de trabalho ao se aplicar um potencial entre um eletrodo de trabalho e um eletrodo auxiliar. O parâmetro ajustado é o potencial (E) e

o parâmetro medido é a corrente resultante (i). O registro da corrente em função do potencial é denominado voltamograma, e a magnitude da corrente obtida pela transferência de elétrons durante um processo de oxiredução podem ser relacionados com a quantidade de analito presente na superfície do eletrodo e conseqüentemente na cela eletroquímica.

Para que as medidas eletroquímicas realizadas por voltametria tenham resultados confiáveis, é necessário que o transporte de massa seja contínuo, isto para viabilizar a relação entre concentração e corrente observada. O transporte de massa pode ocorrer de três formas possíveis, por migração (movimento de íons devido à ação do campo elétrico). Convecção (movimentação relativa entre duas partes da solução). Por difusão das espécies (que é a movimentação espontânea da espécie química devido à formação de um gradiente de concentração do analito de interesse), sendo que em voltametria o transporte é realizado basicamente por difusão. Em experimentos eletroquímicos, em especial eletroanalítica, as condições experimentais são ajustadas para minimizar a migração. Isto é realizado colocando eletrólito suporte. Para que seja possível determinar a corrente gerada por um analito por voltametria é necessário que ele se oxide ou se reduza em uma região de potencial aplicado, na qual a transferência de elétrons seja favorável termodinamicamente ou cineticamente, criando-se um fluxo de elétrons⁵⁶. A corrente elétrica surge quando o potencial aplicado atinge um valor tal que permita a reação de oxiredução do analito acontecer.

Dentro das técnicas voltamétricas a técnica mais comumente utilizada para adquirir informações qualitativas sobre processos eletroquímicos é a voltametria cíclica. A eficiência desta técnica resulta de sua habilidade de rapidamente fornecer informações sobre a termodinâmica de processos redox, da cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre reações químicas acopladas a processos adsortivos⁵⁷.

Geralmente em voltametria cíclica são utilizados três eletrodos: o eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e o eletrodo auxiliar (contra eletrodo). O potencial é aplicado no eletrodo de trabalho, no qual a reação de interesse esta localizada num potencial aplicado, frente a um eletrodo de referência, (usualmente calomelano saturado ou eletrodo de Ag/AgCl) no qual não há fluxo de corrente. A corrente passará entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar, evitando que ocorram distúrbios (como eletrólise, por exemplo) no eletrodo de referência.

Em um voltamograma cíclico típico os principais parâmetros de interesse medidos são os valores dos potenciais de pico anódico e catódico, E_{pa} e E_{pc} respectivamente, as correntes de pico anódicos e catódico, I_{pa} e I_{pc} respectivamente e a diferença entre os potenciais de pico $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$. O potencial do pico médio pode ser obtido através da media entre os potenciais de pico [$E_m = (E_{pa} + E_{pc})/2$]. Um voltamograma cíclico típico para espécies

redox em solução que apresentam comportamento controlado por difusão, é demonstrada na

Figura 09

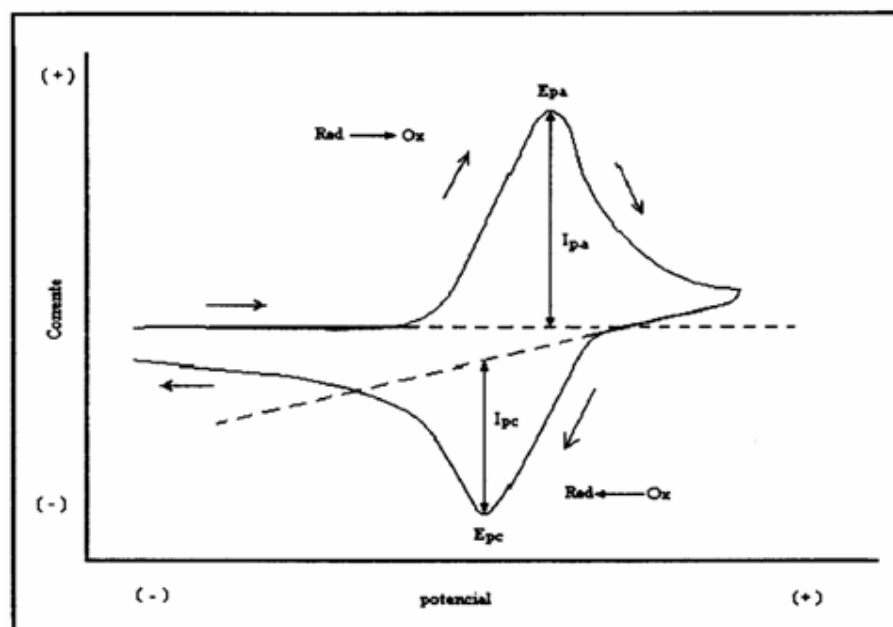


Figura 09 – Voltamograma cíclico de espécies redox em solução e os principais parâmetros.

Observa-se que quando o potencial se torna o suficiente para que ocorra a redução na superfície do eletrodo, E_{pc} (que depende da espécie) há aumento da corrente catódica, I_{pc} até atingir um máximo. A corrente aumenta de forma proporcional a concentração, o que torna a voltametria cíclica uma técnica eletroanalítica muito útil em medições quantitativas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS.

4.1. LOCAL DO EXPERIMENTO.

O eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado com n-propilimidazol sílica-gel foi sintetizado no Laboratório de Materiais e Compostos Inorgânicos da UNICENTRO, LabMat. A caracterização da sílica imizadol por análise elementar de nitrogênio e por espectroscopia RMN de ^{29}Si foram feitas pelo Instituto de Química da UNICAMP- Campinas. A caracterização por espectroscopia UV-Vis e por análise térmica foram realizados no

4.2. REAGENTES

- Sílica gel: Aldrich, ($S_{\text{BET}} = 500\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$);
- Imidazol P.A. ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$) (Vetec);
- 3- Cloro-propiltrimetoxisilano P.A. ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{OSiCl}$) (Aldrich);
- Ftalocianina de Ferro (II) P.A. ($\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Fe}$) (Aldrich) ;
- Tolueno P.A. (C_7H_8) (Merck);
- Etanol P.A. ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) (Vetec);
- Dimetilsulfóxido P.A. ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$) (Synth);
- Acetona P.A. ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) (Synth);
- Óleo mineral puríssimo (Nujol);
- Ácido ascórbico P.A. ($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6$) (Synth);
- Grafite em pó 99 % (Fluka);
- Cloreto de dopamina P.A. ($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NCl}$) (Aldrich);
- Cloreto de sódio P.A. (NaCl) (Biotec);
- Acetato de Sódio P.A. ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$) (Synth);
- Hidróxido de Sódio P.A. (NaOH) (Synth);
- Ácido clorídrico P.A. 37 % (HCl) (Quimex);
- Acido acético P.A. 99,7 % ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) (Quimex).

4.3.EQUIPAMENTOS.

- Potenciostato Epsilon Bass Cell Stand C3
- Espectrofotometro UV-Vis, VARIAN 3.000;
- Espectrômetro de RMN de Si^{29} Bruker modelo AC300/P
- Balança analítica, Celtac;
- Espectrômetro de absorção atômica, VARIAN, Spectra 220, com lâmpada de Fe (5mA e $\text{Lambda} = 248,3\text{nm}$), Ar/acetileno;
- pHmetro, BELL, W3B;
- Espectrômetro de fibra ótica, USB 2000 – OCEAN OPTICS;
- Espectrômetro de Infravermelho Perkin Elmer FTIR-2000.
- Analisador termogravimétrico da Seiko, modelo 6300, de análise simultânea TGA/DTA.

4.4. PARTE EXPERIMENTAL.

4.4.1. SÍNTESE DA 3-N-PROPILIMIDAZOL SÍLICA GEL.

A 3-n-propilimidazol sílica gel, foi preparada conforme descrito na literatura⁴⁶. Dissolveu-se 3,4g de imidazol em tolueno seco e a solução resultante adicionou-se 9,3mL de 3-Cloro-propiltrimetoxisilano. Deixou-se o sistema sob agitação por 2 horas à temperatura ambiente.

Adicionou-se, após este tempo 20g de sílica gel ($S_{BET} = 500\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), previamente ativada a 120 °C. O sistema foi mantido em refluxo por 8 horas em atmosfera de argônio (Figura 10)

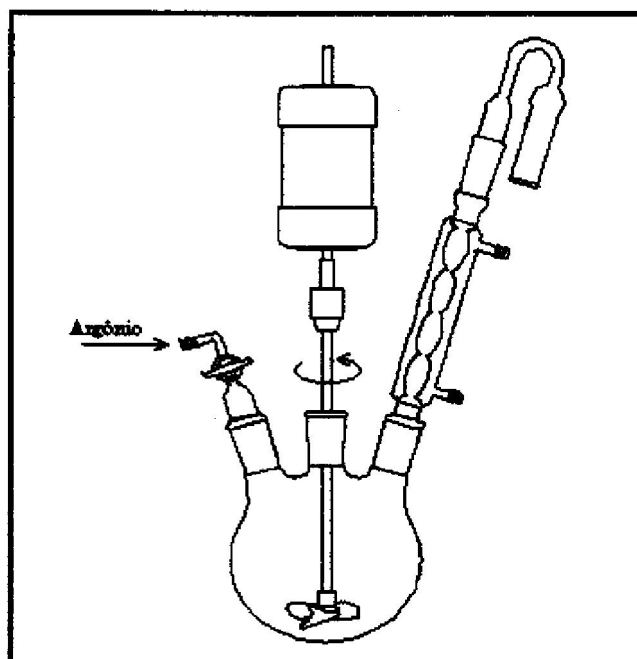


Figura 10: Esquema do sistema de refluxo.

A sílica modificada foi então filtrada a vácuo, lavada com etanol repetidas vezes, em seguida com solução de ácido clorídrico $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L e posteriormente com solução de bicarbonato de sódio 0,5 % (m/v). Finalizando o material foi lavado com água bidestilada e seco a vácuo em temperatura ambiente.

O grau de modificação da sílica gel foi determinado por análise elementar de nitrogênio. Obteve-se também o espectro de RMN de ^{29}Si .

4.4.2. ADSORÇÃO DA FePc NA SUPERFÍCIE DA 3-N-PROPILIMIDAZOL SÍLICA GEL.

Dissolveu-se 0,062g de FePc em 100mL de DMSO (Dimetilsulfóxido), em seguida adicionou-se 5g de 3-n-propilimidazol sílica gel, sintetizada anteriormente.

A suspensão foi agitada por 2 horas e deixada em repouso por 24 horas. Após esse período o material foi filtrado em funil de placa porosa e lavado repetidas vezes com etanol. O material resultante, a partir de agora denominado SiFePc (Ftalocianina de Ferro (II) coordenada a 3-n-propilimidazol sílica gel), foi finalmente seco a vácuo.

A quantidade de ftalocianina de Fe (II) adsorvida foi determinada por espectroscopia de absorção atômica, utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica VARIAN, Spectra 220, com lâmpada de Fe (5mA e Lambda = 248,3nm), Ar/acetileno.

4.4.3. CONFECÇÃO DO ELETRODO DE PASTA DE CARBONO.

Inicialmente pesou-se 0,02g de grafite em pó, logo em seguida pesou-se a mesma quantidade de SiFePc. Pulverizou-se a SiFePc com o auxílio de um almofariz e pistilo de ágata, de forma que a mistura ficasse bem homogêneo. Ao sólido pulverizado adicionou-se o grafite (Fluka). À mistura já homogeneizada adicionou-se uma pequena quantidade (0,05g) de óleo orgânico (Nujol) para obtermos uma consistência pastosa, isto para que fosse possível fixar a pasta (0,02g) na cavidade do eletrodo de pasta de carbono (Figura 11).

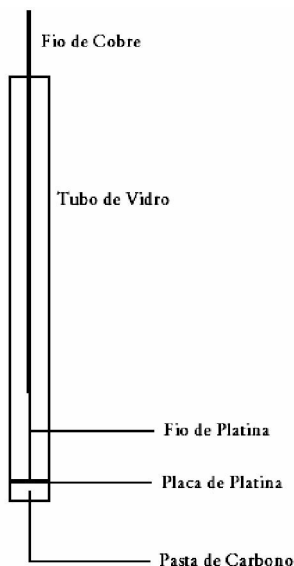


Figura 11: Eletrodo de pasta de carbono produzido.

A Figura 12 apresenta uma cela eletroquímica, para determinação das medidas eletroquímicas usando a técnica de voltametria cíclica em uma cela constituída de três eletrodos tendo como eletrodo de referência o de Prata/Cloreto de Prata (Ag/AgCl), e o eletrodo de platina na forma de espiral como contra eletrodo (eletrodo auxiliar), e o eletrodo de pasta de carbono produzido como eletrodo de trabalho.

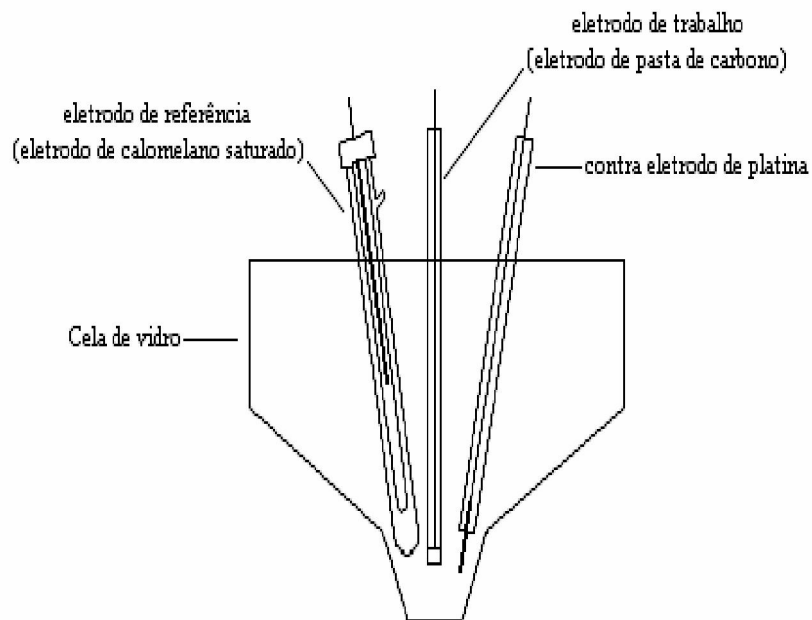


Figura 12: Cela eletroquímica de três eletrodos.

Com a finalidade de verificar as propriedades eletroquímicas do eletrodo modificado e suas respectivas aplicações como electrocatalisador, foram feitas diversas medidas de voltametria cíclica, tendo como eletrólito suporte uma solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl em diferentes valores de pH, velocidade de varredura e concentração dos analitos de interesse. A faixa de varredura do potencial foi fixada entre $-0,2\text{V}$ e $0,8\text{V}$.

Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados usando o Potenciostato/Galvonostato Epsilon Bass Cell Stand C3.

Para ajustar o pH usaram-se soluções de ácido clorídrico e de hidróxido de sódio, ambas $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. No entanto, para manter o pH constante utilizou-se uma solução tampão ácido acético/acetato de sódio.

4.4.4 ESPECTROS ELETRÔNICOS.

O espectro eletrônico do complexo imobilizado sobre a matriz foi obtido através da técnica de refletância difusa com um Espectrômetro de fibra ótica, USB 2000 – OCEAN OPTICS.

Já no caso da ftalocianina de ferro (II), o espectro eletrônico foi obtido dissolvendo-se a ftalocianina de ferro (II) em DMSO (dimetilsulfóxido), sendo utilizada uma cela de quartzo de 1 cm de caminho ótico e um espectrofotômetro UV-Vis, VARIAN 3.000.

4.4.5 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.

As análises termogravimétricas das amostras foram feitas utilizando o equipamento da Seiko, modelo 6300, de análise simultânea TGA/DTA/DTG com rampa de aquecimento da temperatura entre 30-1200°C, com variação de 10°C/minuto e atmosfera de nitrogênio (N₂).

4.4.6 ELETROOXIDAÇÃO DO ÁCIDO ASCÓRBICO.

O processo de eletrooxidação do Acido Ascórbico (AcAs) pelo eletrodo quimicamente modificado foi realizado através da técnica de voltametria cíclica. Empregou-se como eletrólito suporte uma solução de NaCl 0,5 mol/L. A concentração foi fixada em $9,1 \times 10^{-5}$ mol, em pH 6 com velocidade de varredura de $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, a faixa de potencial varrida foi de -0,2V a 0,8V. Pela literatura³⁸ o potencial de eletrooxidação do AA na superfície dos eletrodos de carbono vítreo e de platina ocorre em potenciais acima de 0,45V vs Ag/AgCl.

Estudou-se também a influência do pH nos processo de eletrooxidação. Para isto realizou diversas varreduras com o potencial fixado entre -0,2V a 0,8V com velocidade de varredura de $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Concentração permaneceu fixa em $9,1 \times 10^{-5}$ mol/L. Os valores de pH foram sendo ajustados com adições sucessivas de soluções de HCl e NaOH, ambas com concentração de 0,1 mol/L.

O pH foi mantido fixo em 4,5 com auxílio de uma solução tampão ácido acético/acetato⁵⁹

Para estudar a relação existente entre a concentração do AA e a corrente produzida pela sua eletrooxidação, para futura construção de um sensor eletroquímico foram realizadas diferentes varreduras com diferentes valores de concentração do ácido ($0 - 23,1 \times 10^{-5}$ mol/L),

mantido o pH em 4,5, a velocidade de varredura em $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, mantendo o mesmo eletrólito suporte.

4.4.7 ESTUDO DA ELETROOXIDAÇÃO DA DOPAMINA.

O processo de eletrocatalise da dopamina sobre a superfície do eletrodo de pasta de carbono modificado com SiFePc foi investigado através da técnica de voltametria cíclica. A faixa de potencial usada foi entre $-0,2\text{V}$ e $0,8\text{V}$, a velocidade de varredura foi fixada em $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Utilizou-se como eletrólito suporte uma solução de NaCl $0,5\text{ mol/L}$. O pH medido obtendo-se um valor igual a 6. A concentração foi fixada em $9,1 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$. O potencial de oxidação obtido foi comparado com o potencial de oxidação no eletrodo de pasta de carbono sem a SiFePc e em carbono vítreo e de platina retirada da literatura⁶⁰.

Para se verificar o tipo de processo de transporte de íons envolvido na superfície eletrodo-solução, foi realizado estudos com variações da velocidade de varredura, velocidade esta que se manteve entre $10\text{ mV}\cdot\text{S}^{-1}$ e $100\text{ mV}\cdot\text{S}^{-1}$. Mantendo-se concentração fixa em $9,1 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$. O pH foi mantido fixo em 4,5 com auxílio de uma solução tampão ácido acético/acetato.

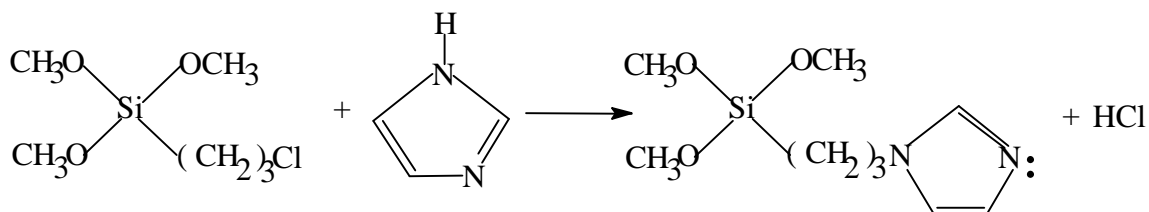
Estudou-se também a influência do pH nos processo de eletrooxidação. Para isto realizou diversas varreduras com o potencial fixado entre $-0,2\text{V}$ a $0,8\text{V}$ com velocidade de varredura de $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ a concentração permaneceu fixa em $9,1 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$. Os valores de pH foram sendo ajustados com adições sucessivas de soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH), ambas com concentração de $0,1\text{ mol/L}$.

Para estudar a relação existente entre a concentração do AA e a corrente produzida pela sua eletrooxidação, para futura construção de um sensor eletroquímico foram realizadas diferentes varreduras com diferentes valores de concentração do ácido ($0 - 23,1 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$), mantido o pH em 4,5, a velocidade de varredura em $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, mantendo o mesmo eletrólito suporte, com a mesma força iônica.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. SÍNTESE DA 3-N-PROPILIMIDAZOL SÍLICA GEL.

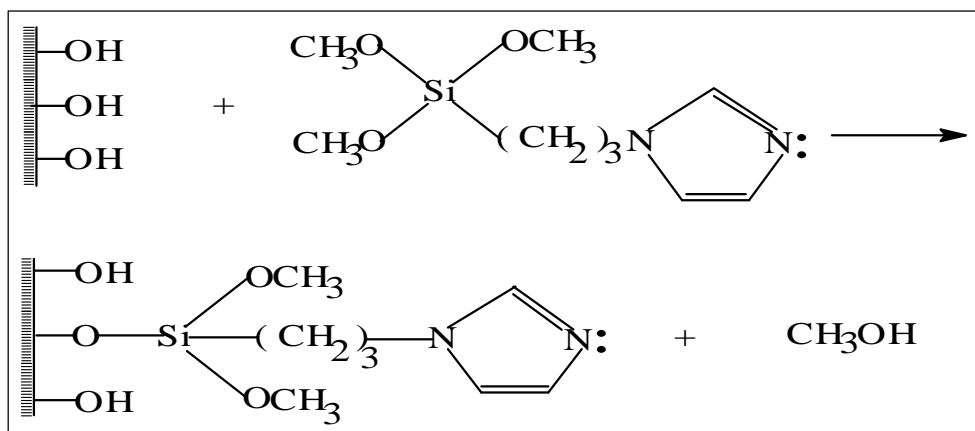
Na modificação da sílica-gel, primeiramente reagiu-se o imidazol com 3-cloropropiltrimetoxissilano segundo a Reação 01, fornecendo o agente modificador:



Reação 01

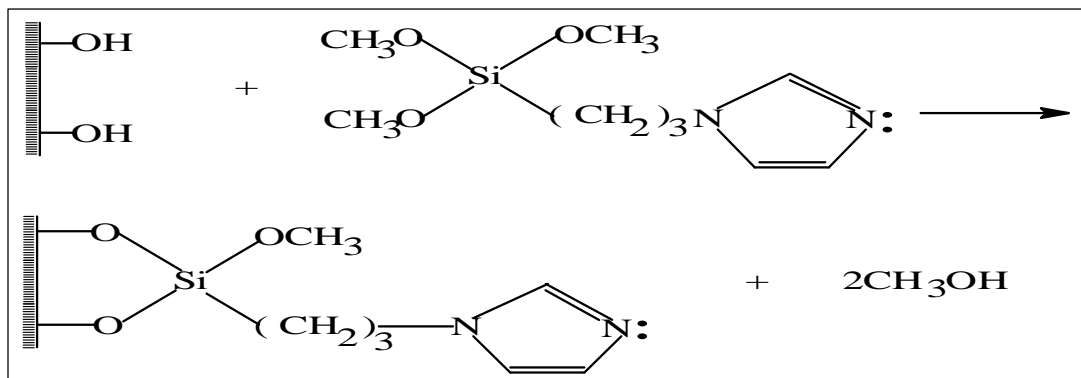
O composto obtido na reação 1, n-propilimidazoltrimetóxisilano, pode ser imobilizado sobre a superfície da sílica gel de três maneiras possíveis, através da ligação por um, dois ou três grupos silanóis da superfície da sílica gel⁶¹.

Através da substituição de apenas um grupo silanól conforme Reação 02.



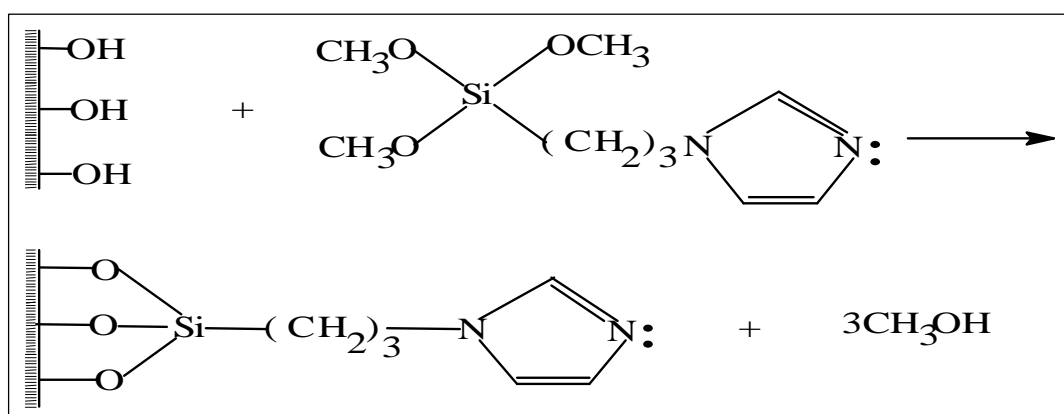
Reação 02

Pode ocorrer a imobilização também através da substituição de dois grupos silanóis como na Reação 03:



Reação 03

Poderá também ocorrer a imobilização de três grupos silanóis conforme Reação 04:



Reação 04

Segundo Burwell⁶² a imobilização mais provável é a modificação através de 2 grupos silanóis, conforme a Reação 03.

Após o refluxo, o material sintetizado sofreu vários processos de lavagem. Primeiramente o material foi lavado com etanol seco para a retirada do solvente (tolueno). A lavagem com solução de ácido clorídrico foi necessária para eliminar o imidazol que não reagiu na primeira etapa da síntese. Já a lavagem com solução de bicarbonato teve o intuito de neutralizar a acidez resultante da lavagem com a solução ácida.

A sílica modificada obtida após a reação de imobilização será denominada 3-n-propilimidazol-sílica-gel

5.2. ANÁLISE ELEMENTAR

A análise elementar de nitrogênio do material sintetizado apresentou um valor de 0,73% (m/m) de nitrogênio, o que equivale a 0,26 mmol de 3-n-propilimidazol imobilizado/g de material.

5.3. ESPECTRO DE RMN DE ^{29}Si

Pelo espectro de RMN de ^{29}Si obtido (Figura 13), observa-se a presença de 4 espécies de silício.

Os picos em -101,4 e -111,0 ppm podem ser atribuídos respectivamente aos grupos silanóis e siloxanos presentes na sílica gel^{63,64},

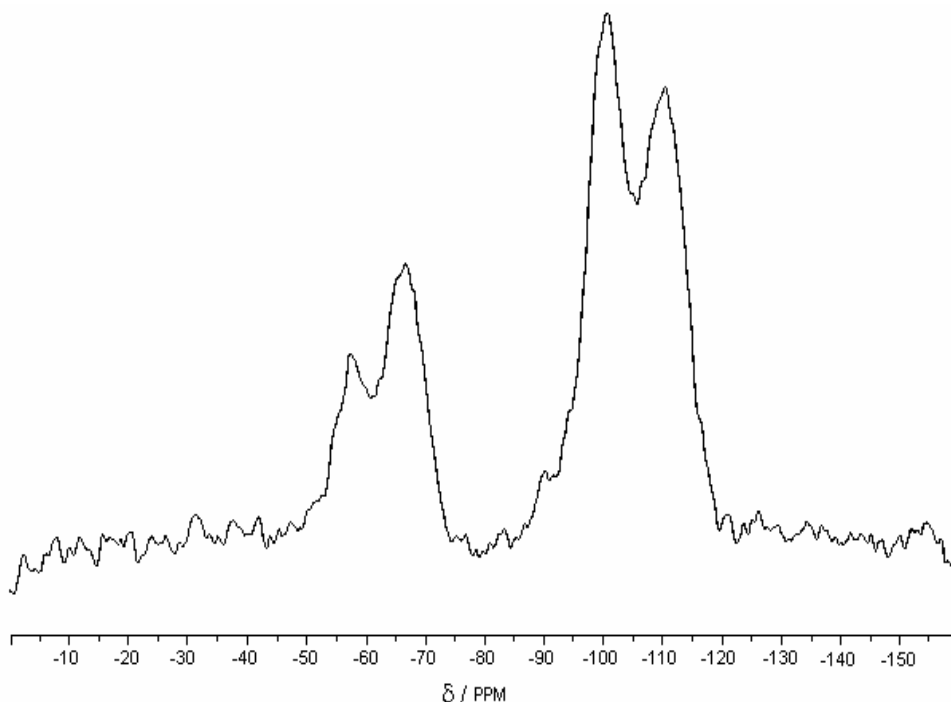


Figura 13: Espectro CP MAS ^{29}Si da 3-n-propilimidazol sílica gel

Segundo a literatura^{63,64} o aparecimento de picos na região de -60 ppm indica a funcionalização da superfície da sílica gel com ligantes do tipo alquilsilano ($\text{R-Si}\equiv$).

Os sinais em -67,0 ppm e -57,7 ppm correspondem aos átomos de silício nos respectivos ambientes: $\text{RSi(OSi}\equiv)_3$ e $\text{RSi(OSi}\equiv)_2\text{OR}'$ (onde $\text{R}' = \text{H, Me ou Et}$).

O pico em -57,7 ppm é um indicativo de que a funcionalização da sílica gel se dá através da reação do grupo propilimidazoltrimetoxissilano com 2 grupos silanóis da superfície, como foi proposto por Burwell. Já o pico em -67,0 ppm propõe uma funcionalização através de três grupos silanóis, portanto na funcionalização da sílica gel também ocorreu uma imobilização via três grupos silanóis.

5.4. ADSORÇÃO DE FePc NA SUPERFÍCIE DA 3-N-PROPILIMIDAZOL SÍLICA GEL.

Muitos trabalhos relatam a capacidade de coordenação do par de elétrons livres do nitrogênio presente no grupo imidazol com o centro metálico de complexos macrocíclicos como as ftalocianinas⁶⁵.

É o caso da ftalocianina de Ferro (II), que coordena o grupo imidazol através do par de elétrons livres do nitrogênio.

Para comprovar a coordenação do centro metálico das ftalocianinas de ferro a 3-npropilimidazol sílica gel foi realizada uma medida de absorção atômica, para determinar a quantidade de ferro coordenado e conseqüentemente a quantidade de ftalocianina de ferro (II) adsorvida. A quantidade de ftalocianina de ferro (II) adsorvida foi de 3,1 $\mu\text{mol.g}^{-1}$

Com base em todas essas informações, acredita-se que a FePc foi adsorvida sobre a 3-n-propilimidazol sílica-gel através da coordenação do par de elétrons livres do nitrogênio (presente no grupo imidazol) ao átomo de ferro da ftalocianina (Figura 14).

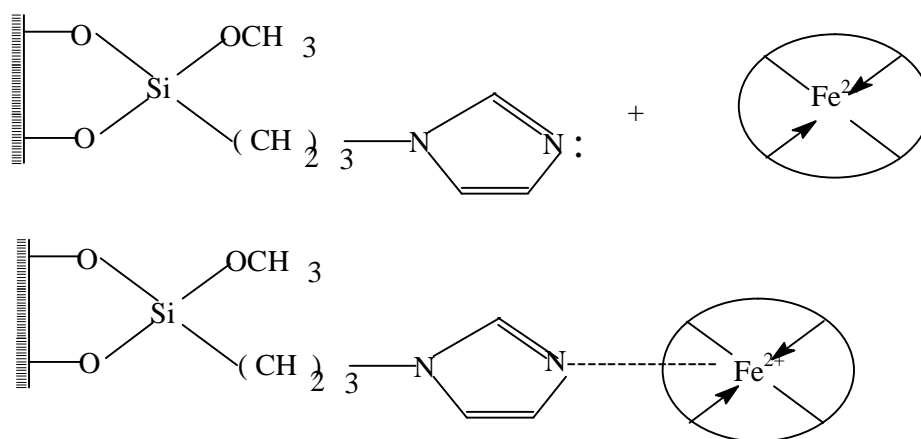


Figura 14: Coordenação da FePc sobre a 3-n-propilimidazol sílica-gel

Devido ao seu alto grau de conjugação fornecida pelos 18 elétrons π do anel no macrocíclico, as ftalocianinas podem ser caracterizadas por espectroscopia UV-VIS.

As ftalocianinas, entre elas a de ferro (II) apresentam simetria D_{4h} . Desta forma, as transições eletrônicas características são do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel macrocíclico⁵¹, e são designadas como:

- Banda B ou Soret [$a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$] na faixa de 325-425 nm.
- Banda Q [$a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$] na faixa de 600-700 nm.

A Figura 15 apresenta os espectros eletrônicos da FePc livre e imobilizada na superfície da 3-n-propilimidazol sílica gel.

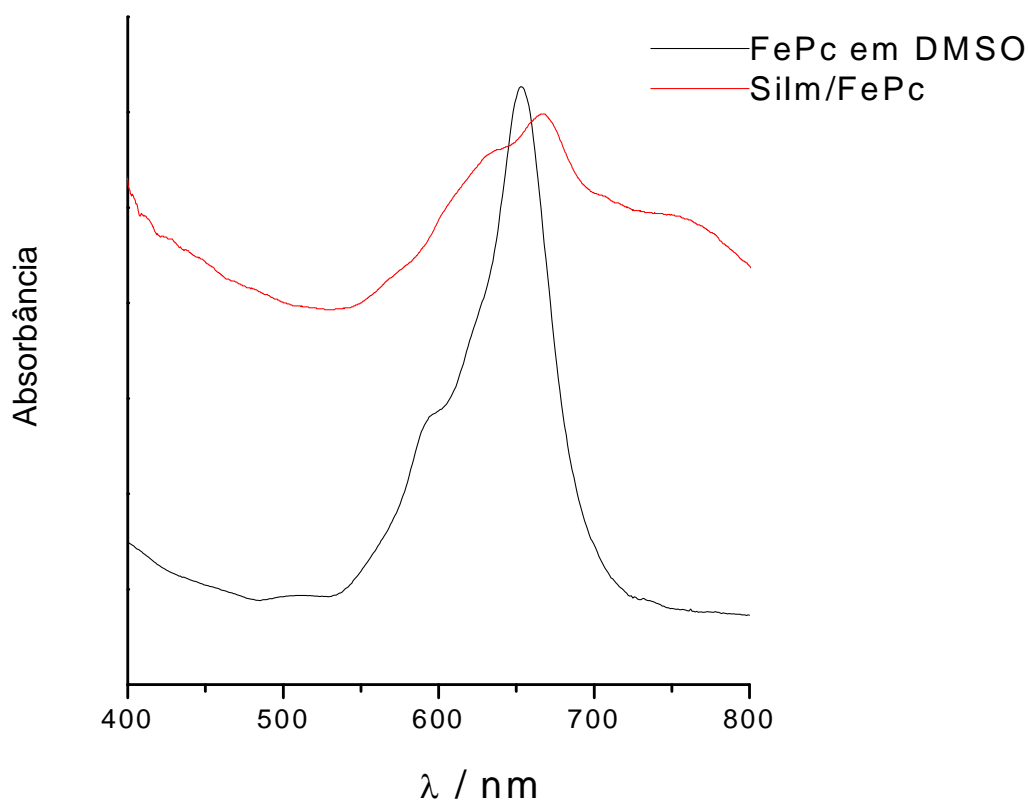


Figura 15: Espectros eletrônicos da ftalocianina de ferro (II) livre e imobilizada na superfície da 3-n-propilimidazol sílica gel.

Na figura 15 observamos que a FePc livre dissolvida em DMSO (solvente aprótico) apresenta uma banda característica, em 652 nm. Esta banda é característica das ftalocianinas metaladas e se deve a um componente vibrônico da banda Q⁶⁶.

Outro fator que poderia afetar o espectro eletrônico da FePc é a formação de dímeros (efeito da agregação), muito observado em ftalocianinas de metais de transição. Fator este explicado pela interação entre os sistemas π dos dois anéis ftalocianina que apresenta uma banda característica próximo de 620 nm e um alargamento da banda Q⁶⁷. Na figura 15 a presença de um número pequeno de dímeros esta mostrada com uma pequena banda em 632 nm e um alargamento da banda Q da FePc imobilizada.

Aqui cabe ressaltar que o composto foi imobilizado sobre a superfície da sílica justamente para que este efeito fosse minimizado. A ftalocianina fica mais bem dispersa na superfície da sílica, diminuindo assim a formação de agregações.

Observamos que no espectro da SiFePc a banda Q encontra-se deslocada de 652 nm para 667 nm. Esse deslocamento pode ser atribuído ao fato de o imidazol ser um doador σ com algumas propriedades de doador π , e ao se coordenar com o centro metálico da ftalocianina irá aumentar a densidade eletrônica do mesmo⁶². Com o aumento da densidade eletrônica sobre o metal, o efeito de retrodoação dos orbitais $d_{xz,yz}$ ($d\pi$) do metal para o orbital LUMO $e_g(\pi^*)$ do anel macrocíclico é intensificado, estabilizando assim o orbital $e_g(\pi^*)$ e consequentemente diminuindo as energias da transição eletrônica referentes à banda B e à banda Q⁶⁸.

Devido ao deslocamento da banda Q para valores maiores de λ (menor energia de transição) pode-se esperar que a imobilização da FePc ocorreu através da coordenação do par de elétrons livres do nitrogênio (presente no grupo imidazol) ao átomo de ferro da ftalocianina.

Este tipo de deslocamento foi observado por Jones e Twigg quando eles adicionaram imidazol em uma solução de FePc⁶⁹.

5.5. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG)

As análises termogravimétricas foram utilizadas com o intuito de caracterizar todas as espécies de modificações que foram realizadas a partir da sílica pura. Esta técnica tem sido amplamente usada para caracterização de catalisadores, por possibilitar uma avaliação rápida das mudanças ocorridas quando esses materiais são submetidos a variações de temperatura.⁷⁰

A Figura 16 mostra a o termograma para a sílica pura.

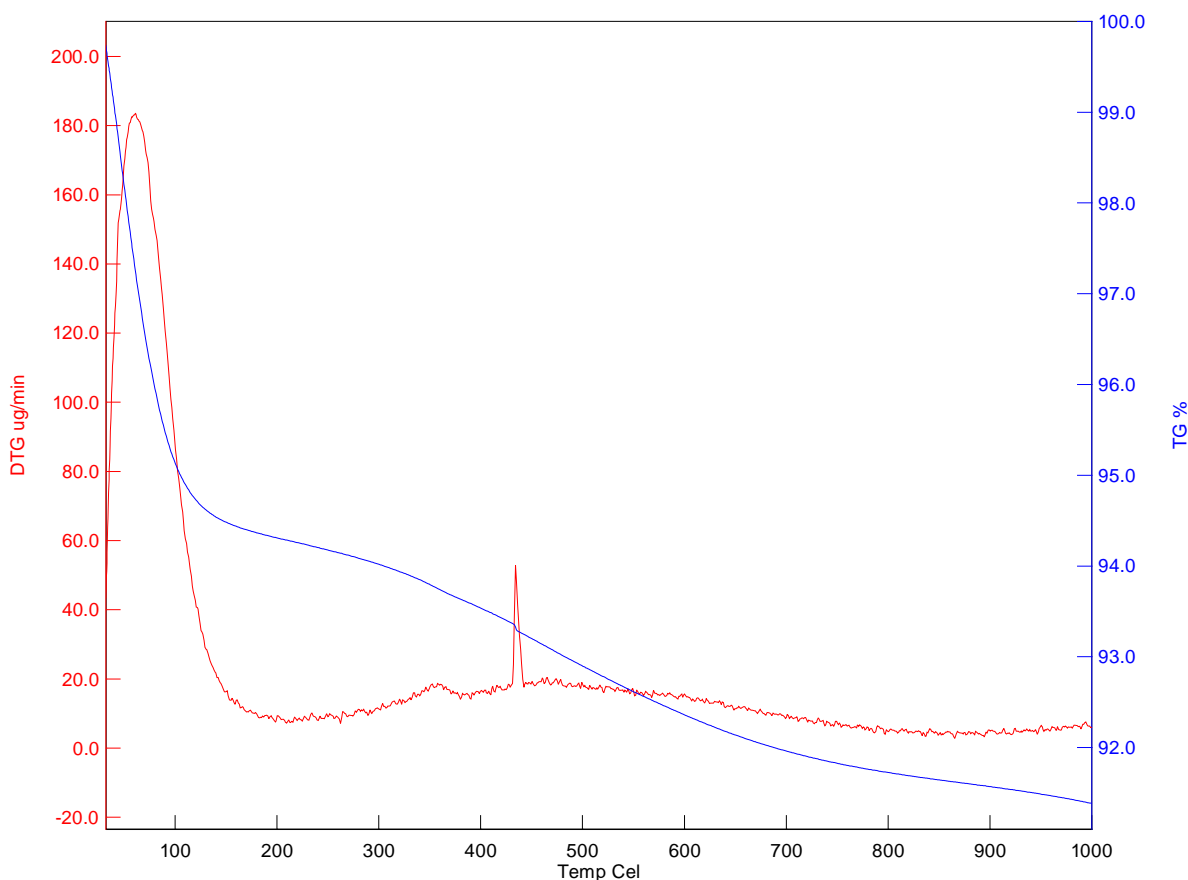
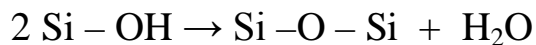


Figura 16: Análise termogravimétrica da sílica-gel.

Pela análise da figura observa-se uma perda contínua de massa que vai de 50 a 1000 °C. A perda de massa até 100°C se deve a saída de água adsorvida fisicamente à superfície da sílica. Entre 100 °C e 1000 °C a uma perda contínua de água que se deve a reações de desidratação da sílica com posterior liberação de água, conforme a reação 05.⁷¹



Reação 05

A Figura 17 mostra o termograma da n-propilimidazol sílica-gel sintetizada a partir da sílica pura.

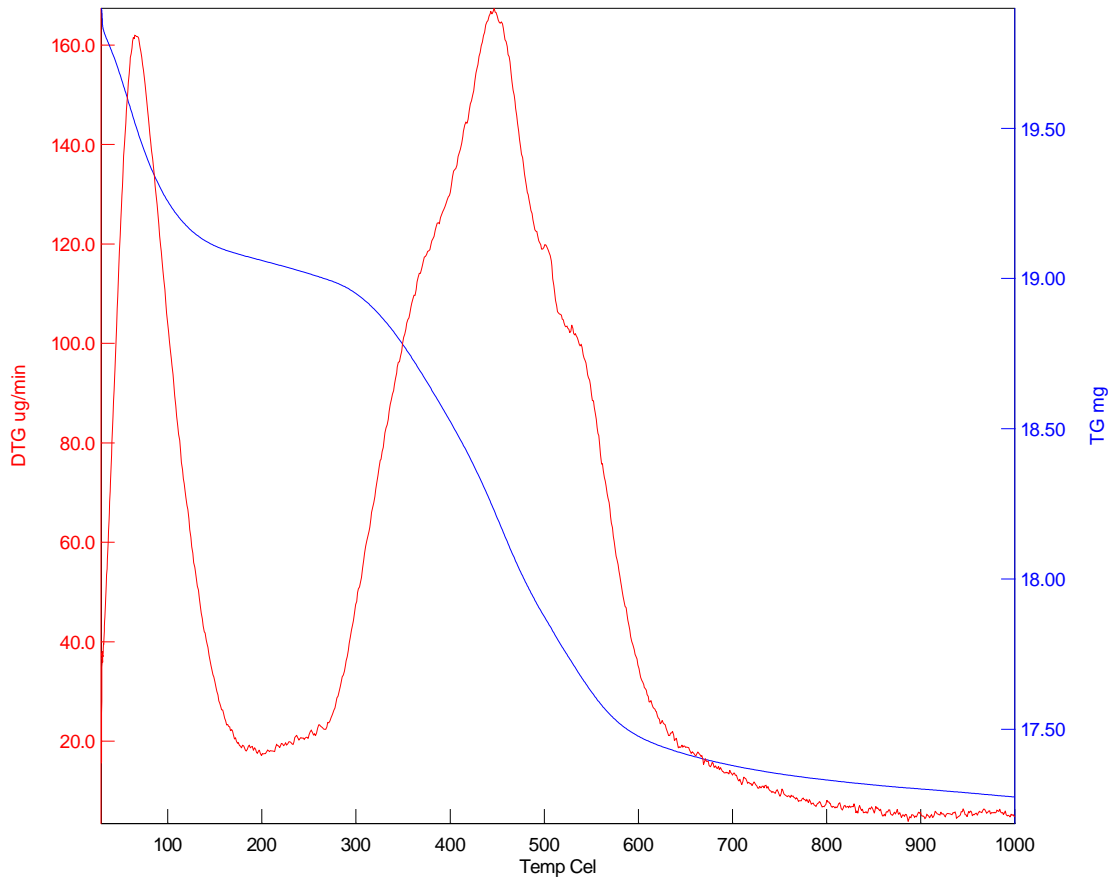


Figura 17: Análise Térmogravimétrica da n- Propylimidazol Sílica-gel.

Na figura acima observa um grande perda de massa em temperatura abaixo de 80°C, e uma perda contínua até 1000°C característica da sílica. No entanto há uma grande perda de massa entre 240°C e 600 °C esta perda se refere à eliminação e total decomposição de compostos orgânicos do precursor da sílica-gel (grupo n-propylimidazol)⁷².

Para que fosse possível caracterizar a imobilização da ftalocianina de Ferro na superfície da n-propylimidazol Sílica-gel, foi realizado uma análise termogravimétrica da ftalocianina de Ferro (FePc) pura e da ftalocianina de Ferro imobilizada sobre a n-propylimidazol sílica-gel para posterior comparação.

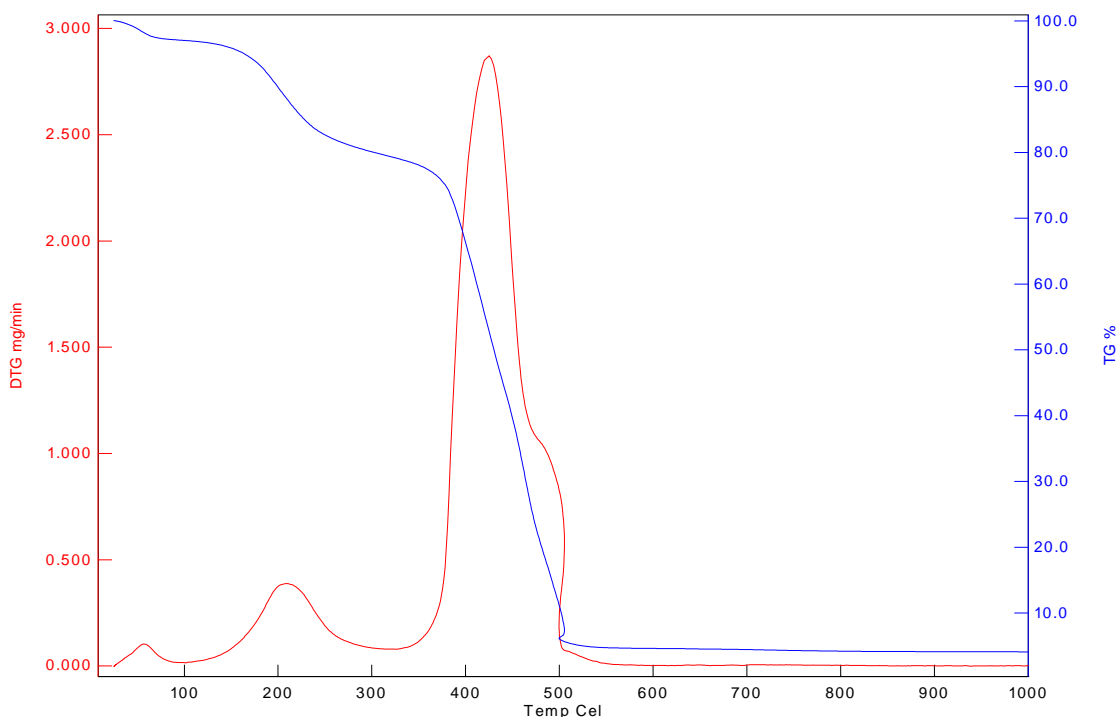


Figura.18: Análise termogravimétrica da FePc.

Pela análise da Figura 18 pode-se observar que a amostra perde uma grande quantidade de massa (cerca de 85%) entre 380°C e 500°C. Essa perda é relatada por outros autores^{73,74}, segundo o qual cerca de 90-99% da massa da FePc total é decomposta em temperaturas de até 600°C. Cerca 90% da decomposição das ftalocianinas origina como produto da pirólise a ftalamida, 8% origina como produto ácido dinitrila ftálico, 1% são compostos nitrogenados não cíclicos e 1% como nitrogênio livre⁷⁴.

Observa-se também uma pequena perda de massa em temperaturas próxima a 50°C, possivelmente isso ocorreu devido a pequenas quantidades de água adsorvida fisicamente a ftalocianina como impureza da amostra.

Observa-se nitidamente uma perda de massa (12%) em temperatura próxima de 220°C. Este pico será o padrão para comparação com a 3-n-propilimidazolsilica-gel, pois ambos compostos orgânicos se decompõem quase que totalmente em temperaturas abaixo de 600°C⁷⁵.

A Figura 19 mostra o termograma da ftalocianina de Ferro imobilizada sobre a n-propilimidazol sílica-gel.

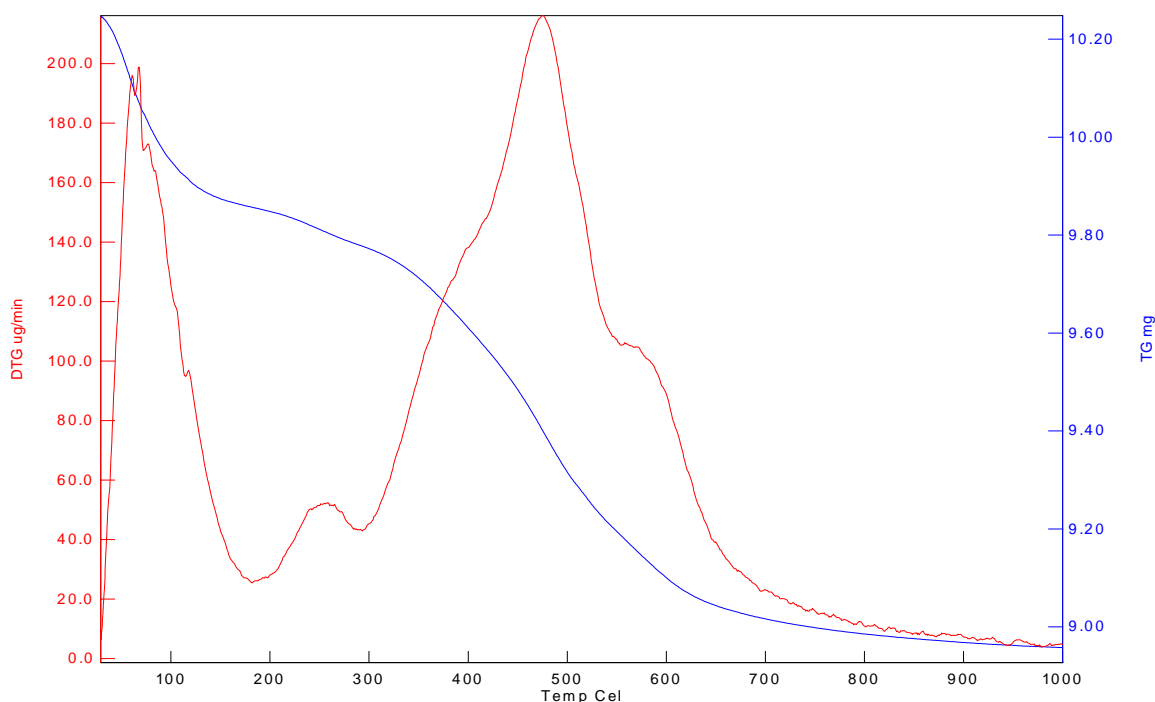


Figura 19: Análise térmica da SiFePc.

Pela análise do termograma fica caracterizado que a FePc foi imobilizada sobre a superfície da n-propilimidazol sílica-gel, gerando a SiFePc, pois o pico presente somente antes na FePc pura está presente na SiFePc, da mesma forma a decomposição dos grupos orgânicos precursores (n-propilimidazol) e da FePc também estão presente. Notavelmente esta modificação ocorreu na superfície da sílica-gel, devido a grande perda de massa em temperaturas abaixo de 80°C, e a continua perda de massa acima de 600°C. A tabela abaixo mostra os picos e suas respectivas características para o termograma da SiFePc.

Tabela 01: Características dos compostos modificados por análise termogravimétrica

Faixa de temperatura.	Característica	Produto da pirólise
30-80°C	Sílica-gel	H ₂ O fracamente ligada superfície.
220-280°C	FePc	Derivados da Ftalamida.
300-600°C	n-propilimidazol e FePc	Grupos orgânicos
700-1000°C	Sílica-gel.	H ₂ O dos grupos silanóis.

5.6. ESTUDOS ELETROQUÍMICOS DO ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO COM SiFePc

Na Figura 20 observamos um par redox com $E_{1/2} = 0,4$ V vs Ag/AgCl, esse valor é próximo do encontrado na literatura para o par redox Fe(II)/ Fe(III)⁶⁰.

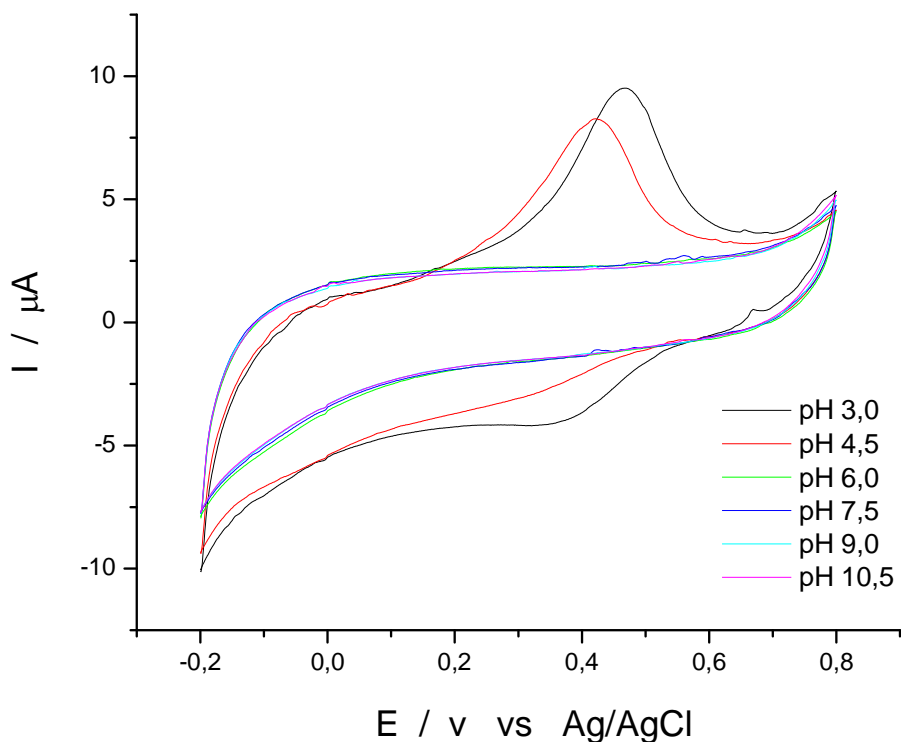


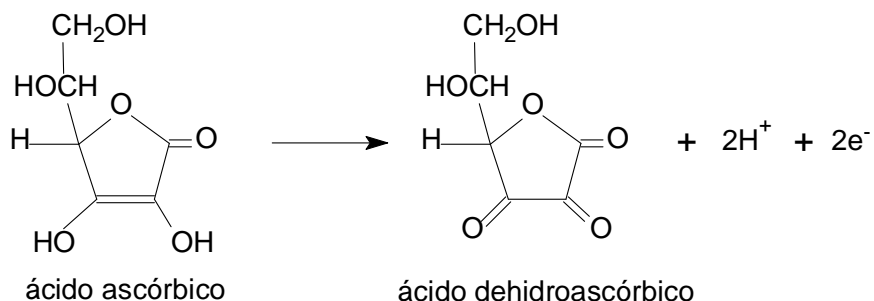
Figura 20: Voltamogramas cíclicos obtidos com o eletrodo de pasta de carbono modificado com SiFePc em diferentes valores de pH do meio. NaCl 0,5 mol.L⁻¹ e velocidade de varredura de 20 mV.s⁻¹.

De acordo com a figura, o sinal do par redox Fe(II)/ Fe(III) só aparece em valores de pH abaixo de 5, este fato pode ser explicado pelo aumento da concentração de íons H⁺ na solução que facilita a transferência de elétrons entre o centro metálico da ftalocianina e a superfície do eletrodo⁷⁶, outra possibilidade é que em pHs maiores que 6 existe a formação de óxidos-hidroxidos de ferro II, dificultando a transferência de elétrons do centro metálico da ftalocianina.

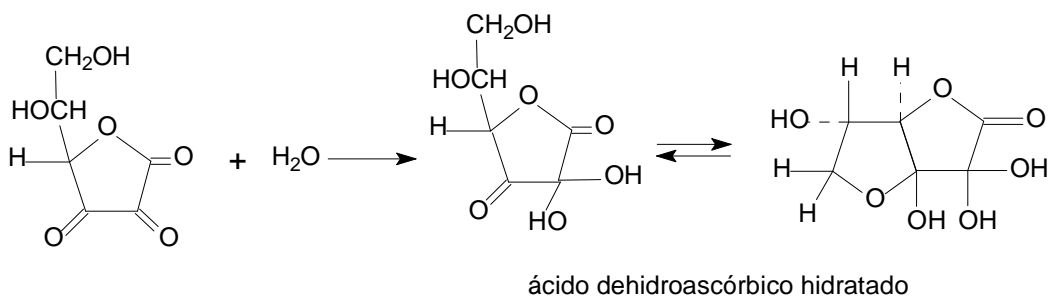
5.7. ESTUDOS ELETROCATALÍTICOS COM ÁCIDO ASCÓRBICO.

A voltametria cíclica envolve a medida de uma corrente em um eletrodo de trabalho, como função do potencial aplicado. A medida da corrente é proporcional à concentração do analito na solução. Por esta técnica é possível observar se uma determinada reação sofreu um processo eletrocatalítico, por isso a mesma foi utilizada para verificar se o eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado com SiFePc é capaz de eletrocatalisar a oxidação do ácido ascórbico.

A reação de oxidação do ácido ascórbico ocorre segundo um processo eletroquímico-químico, no qual o ácido é oxidado irreversivelmente a ácido dehidroascórbico (Reação 06) seguido de uma reação de hidratação (Reação 07), levando a formação do ácido dehidroascórbico hidratado.⁷⁷



Reação 06



Reação 07

A transferência de elétrons pode ser mediada por um par redox, como Fe(II)/Fe(III), diminuindo o sobrepotencial necessário para ocorrer a eletrooxidação do ácido ascórbico. Portanto, a diminuição deste sobrepotencial do ácido ascórbico na superfície do eletrodo

modificado em relação aos eletrodos convencionais (platina ou carbono vítreo), caracteriza um processo de eletrocatalise.

O potencial de eletrooxidação do ácido ascórbico na superfície do eletrodo de pasta de carbono modificado com sílica imidazol ocorreu em aproximadamente 0,44 V vs Ag/AgCl (Figura 21B), esse potencial é muito próximo do potencial de eletrooxidação do ácido ascórbico na superfície de eletrodos inertes, tais como, carbono vítreo e platina⁷⁸. Observamos também que a eletrooxidação do ácido ascórbico na superfície do eletrodo modificado com SiFePc ocorre, em aproximadamente 0,28V vs Ag/AgCl (Figura 21A) ficando claro que o eletrodo modificado com SiFePc diminui o potencial necessário para a eletrooxidação do ácido ascórbico.

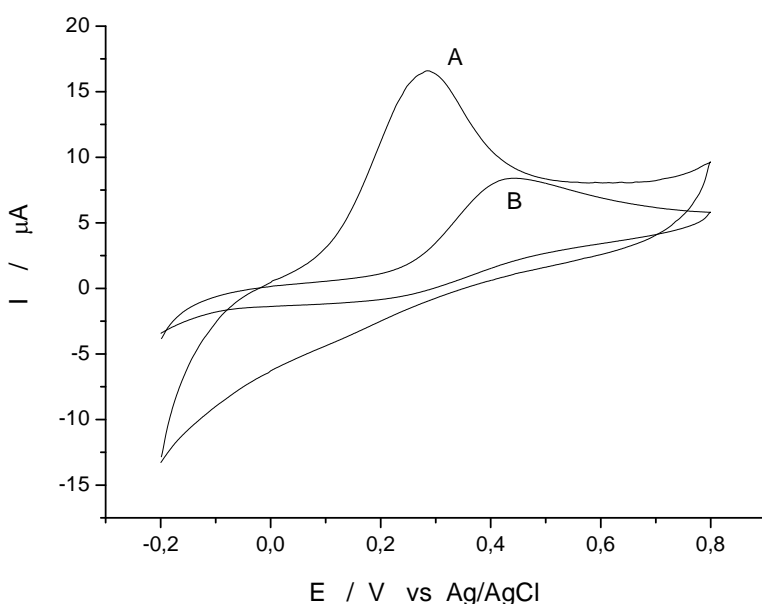


Figura 21: Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando o eletrodo de pasta de carbono modificado com sílica imidazol (B) e eletrodo de pasta de carbono modificado com SiFePc (A) na presença de $2,31 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido ascórbico. NaCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 4,5 e $v = 20\text{mV.s}^{-1}$.

Os voltamogramas apresentam somente o pico de oxidação, pois como podemos observar na Reação 3, o processo de oxidação do ácido ascórbico é irreversível, portanto, o pico catódico não aumenta com o aumento da concentração de ácido ascórbico. Na Figura 22 observamos que com o aumento da concentração de ácido ascórbico ocorre um aumento proporcional na corrente anódica.

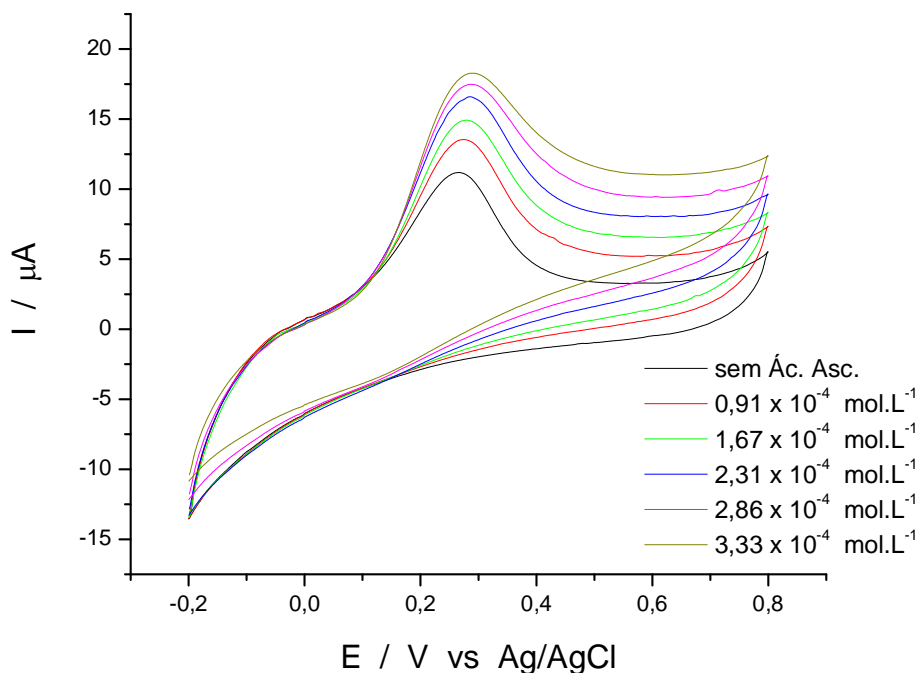


Figura 22: Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando o eletrodo de pasta de carbono modificado com SiFePc na ausência e presença de ácido ascórbico. NaCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 4,5 e $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$.

A sensibilidade das técnicas voltamétricas e amperométricas é diretamente relacionada à razão corrente faradaica (if)/corrente capacitiva (ic). Os métodos que incluem uma etapa inicial de pré-concentração do analito possibilitam um aumento na componente faradaica da corrente e, portanto elevam a sensibilidade da técnica voltamétrica utilizada. Em geral a concentração da espécie acumulada é de 10 a 1000 vezes maior na superfície do eletrodo do que originalmente em solução.⁷⁹ Por isso todas as medidas foram realizadas seguindo um padrão, onde a cada medida eletroquímica intercalava um tempo de 5 minutos, para maior acumulação da espécie eletroativa na superfície do eletrodo modificado.

Através das correntes anódicas obtidas nos voltamogramas cíclicos da figura 22, foi possível construir um gráfico (Figura 23) que relaciona concentração do ácido ascórbico com corrente anódica em pH 4,5.

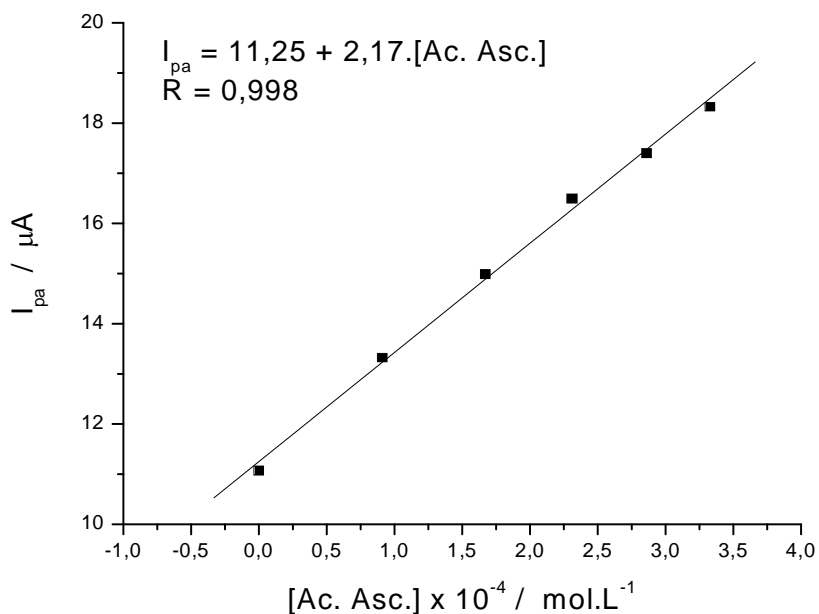


Figura 23: Gráfico da variação de corrente anódica em função da concentração de ácido ascórbico em pH 4,5

A Figura 23 fornece a equação $I_{pa} = 11,25 + 2,17.[AA]$ que relaciona, de maneira linear, a concentração do ácido ascórbico com a corrente anódica, desta forma o eletrodo quimicamente modificado pode ser usado na determinação de ácido ascórbico. A faixa de detecção medida variou entre $9,1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ a $3,33 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, possibilitando sua utilização na construção de um sensor eletroquímico. Os sensores eletroquímicos são usados em técnicas eletroanalíticas com baixos limites de detecção, de forma rápida e sem a geração de resíduos.

O eletrodo produzido foi varrido sucessivas vezes, para que fosse possível determinar sua estabilidade. Para isso realizou-se várias varreduras consecutivas, com seis ciclos cada varredura, e um intervalo de cinco minutos a cada varredura, em solução deaerada. O eletrodo se mostrou estável até pelo menos 70 ciclos (Figura 24), o que é muito bom para um eletrodo de superfície renovável como o eletrodo pasta de carbono.

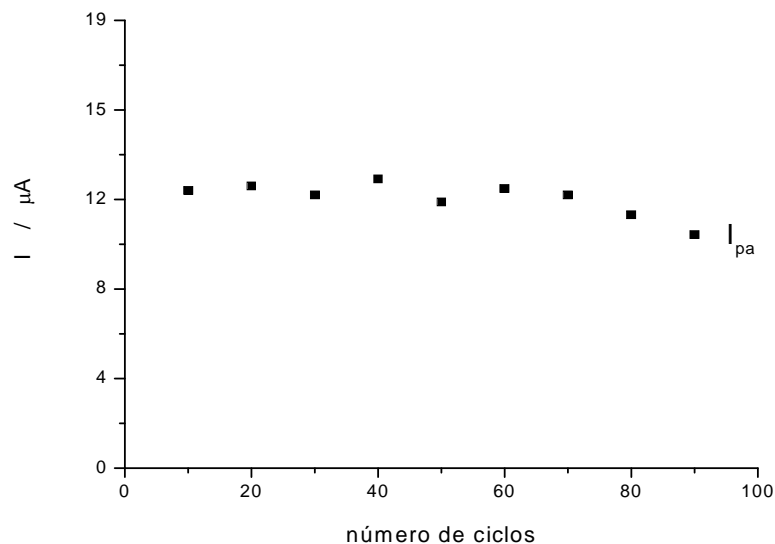


Figura 24: Variação da intensidade de corrente anódica na eletrooxidação do ácido ascórbico após sucessivas varreduras de potencial. $[AA] = 9,1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $v = 20\text{mV.s}^{-1}$ e pH 4,5.

5.8. ESTUDOS ELETROCATALÍTICOS COM DOPAMINA.

A dopamina é um importante neurotransmissor e sua baixa concentração está relacionada com o mal de Parkinson⁸⁰, tornando o desenvolvimento de sensores para dopamina muito interessantes.

O potencial de eletrooxidação da dopamina na superfície do eletrodo de pasta de carbono modificado com sílica imidazol ocorreu em aproximadamente 0,49 V vs Ag/AgCl (Figura 25B), esse potencial é muito próximo do potencial de eletrooxidação da dopamina na superfície do eletrodo de carbono vítreo (0,5V vs Ag/AgCl)⁸⁰. Observamos também que a eletrooxidação da dopamina na superfície do eletrodo modificado com SiFePc ocorre, em aproximadamente 0,35V vs Ag/AgCl (Figura 25A) ficando claro que o eletrodo modificado com SiFePc diminui o potencial necessário para a eletrooxidação da dopamina.

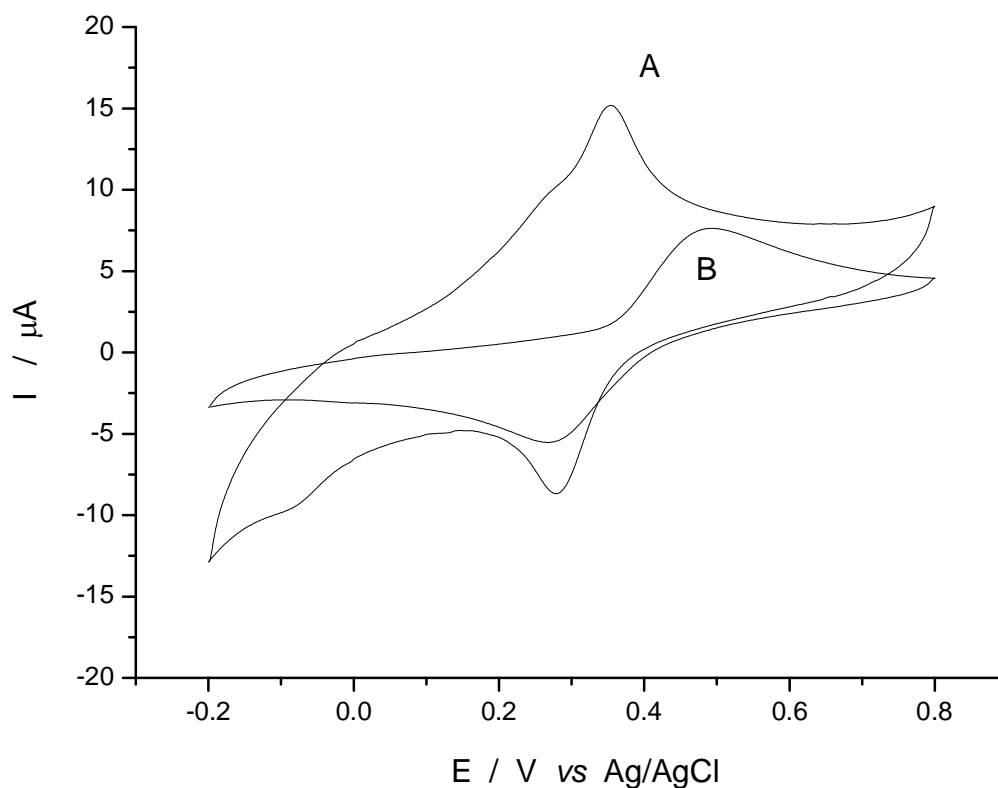


Figura 25: Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando o eletrodo de pasta de carbono modificado com sílica imidazol (B) e eletrodo de pasta de carbono modificado com SiFePc (A) na presença de $2,31 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de dopamina. NaCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 4,5 e $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$.

Na Figura 26 observamos que com o aumento da concentração de dopamina ocorre um aumento proporcional na corrente anódica.

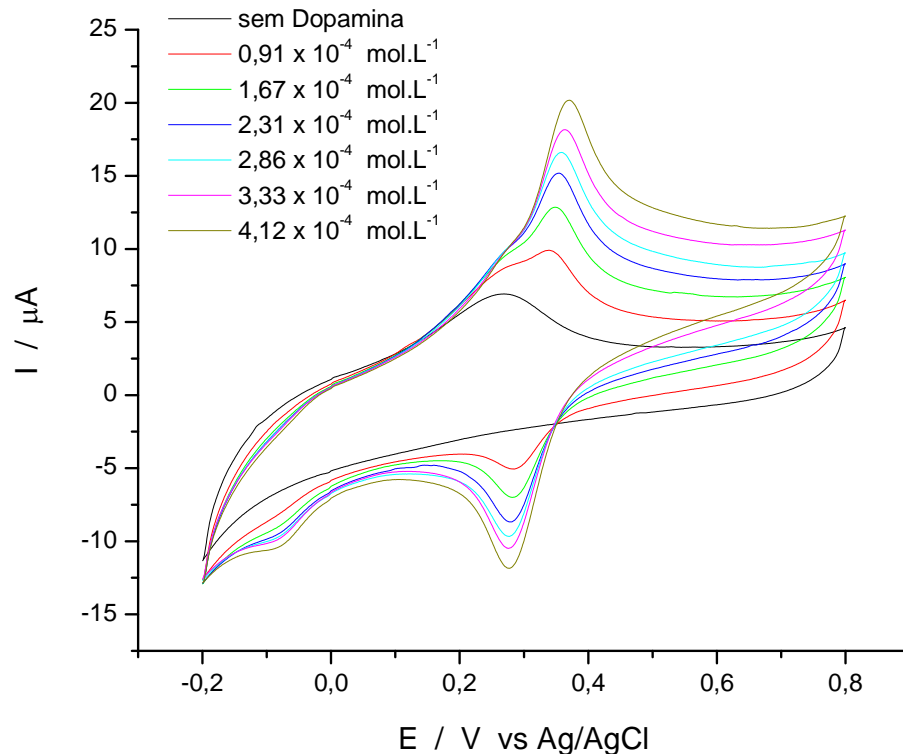
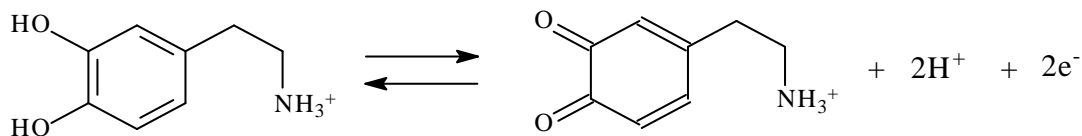


Figura 26: Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando o eletrodo de pasta de carbono modificado com SiFePc na ausência e presença de dopamina. NaCl 0,5 mol.L⁻¹, pH 4,5 e $\nu = 20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Podemos observar que se trata de um processo quimicamente reversível, portanto, podemos propor que a reação que ocorre na superfície do eletrodo segue o modelo proposto na literatura, onde a dopamina se oxida em dopaminoquinona e é descrito na Reação 08^{81,82}.



Reação 08

Pela figura 25 observa-se que o processo de eletrooxidação da dopamina é mediada pelo eletrodo quimicamente modificado, possuindo um potencial misto, I_{pa} Fe(II)/Fe(III) e I_{pa} dopamina/dopaminoquinona. Como a concentração da dopamina na solução é suficiente

maior que a concentração de ferro na ftalocianina, o seu potencial de oxidação fica mais evidente. Para o pico catódico se observa um aumento de corrente, sem deslocamento do sobrepotencial para valores mais negativos, o que nos leva a acreditar que o eletrodo quimicamente modificado não mediu este processo de redução da dopamina. Sendo somente o mediador para o processo de eletrooxidação.

Através das correntes anódicas e catódicas obtidas nos voltamogramas cíclicos da figura 26, foi possível construir um gráfico (Figura 27) que relaciona concentração da dopamina com as correntes anódica e catódica em pH 4,5.

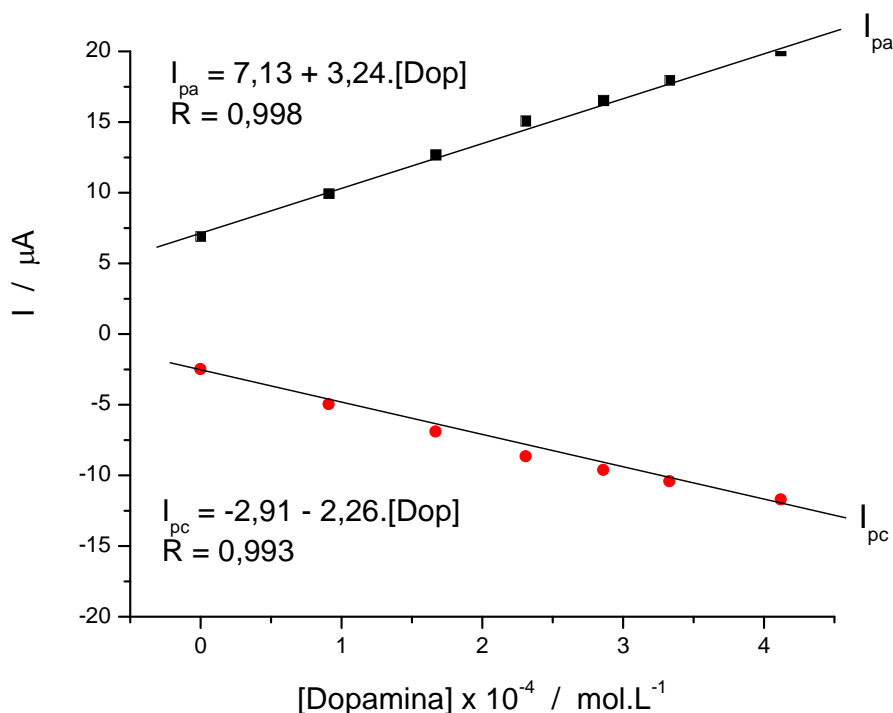


Figura 27: Gráfico da variação de corrente anódica e catódica em função da concentração da dopamina em pH 4,5.

No gráfico observa-se uma relação linear entre a concentração da dopamina e a corrente anódica ou catódica, desta forma o eletrodo quimicamente modificado pode ser usado na determinação de dopamina, possibilitando sua utilização na construção de um sensor eletroquímico. O limite de detecção foi de $9,1 \times 10^{-5}$ mol/L, variando até $4,12 \times 10^{-4}$ mol/L. Faixa esta encontrada no plasma sanguíneo. No entanto não foram realizados estudos mais aprofundados sobre a sensibilidade e o limite máximo e mínimo de detecção do sensor produzido, pois a possível construção de um sensor eletroquímico era simplesmente uma aplicação do eletrodo quimicamente modificado.

Através do estudo da variação da velocidade de varredura (Figura 28) foi obtida a relação entre a corrente anódica ou catódica e a raiz quadrada da velocidade de varredura.

Em reações reversíveis, (como a reação 8) a cinética de transferência de elétrons é rápida. Assim a etapa de transferência de massa irá determinar as regras do processo. A corrente nesses casos é dada por:

$$I_{pc} = (2,69 \times 10^5) n^{2/3} A D \nu^{1/2} C_0,$$

onde A é a área do eletrodo.

Em reações reversíveis a corrente varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura. A razão da corrente de pico anódico e pico catódico serem iguais e independente de ν e o potencial de pico não variando com a velocidade de varredura de potencial são outros critérios utilizados para determinar a reversibilidade da reação.⁸².

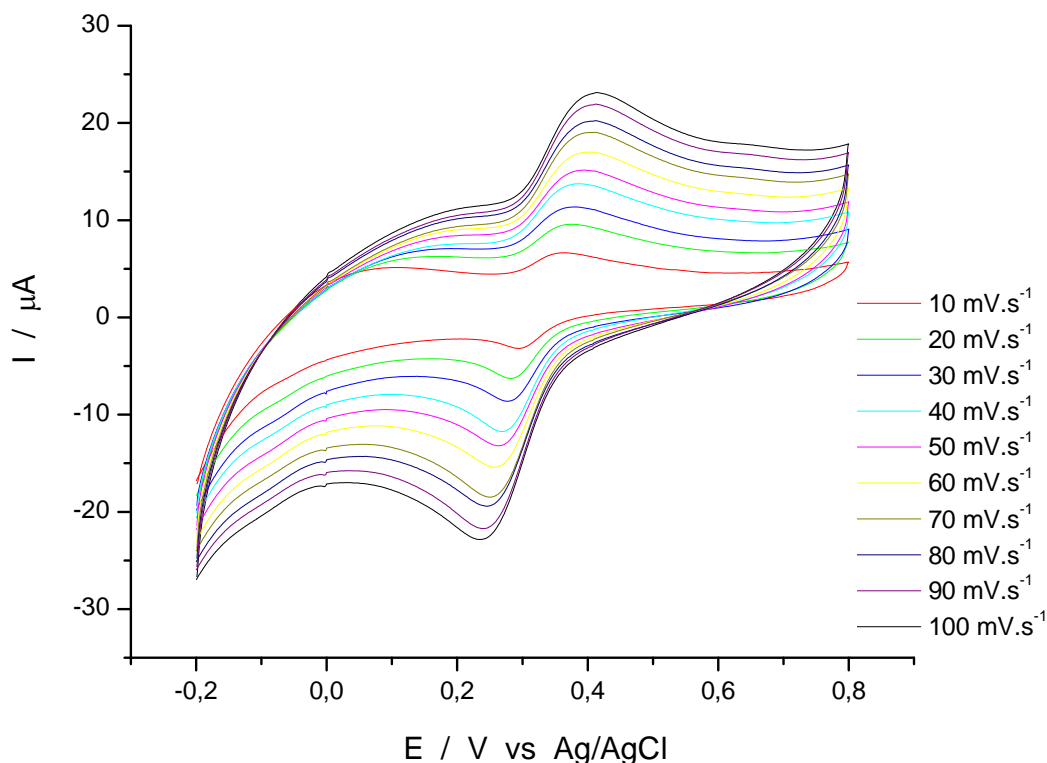


Figura 28: Voltamogramas cíclicos obtidos na eletrooxidação da dopamina em várias velocidades de varredura. [Dopamina] = $0,91 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹, pH 4,5.

A linearidade obtida na relação I_{pa} vs $\nu^{1/2}$ ($r = 0,998$) e I_{pc} vs $\nu^{1/2}$ ($r = 0,998$), observada na figura 29, indica que o processo de eletrocatalise da oxidação da dopamina é controlado pelo processo de transferência de massa (difusão).

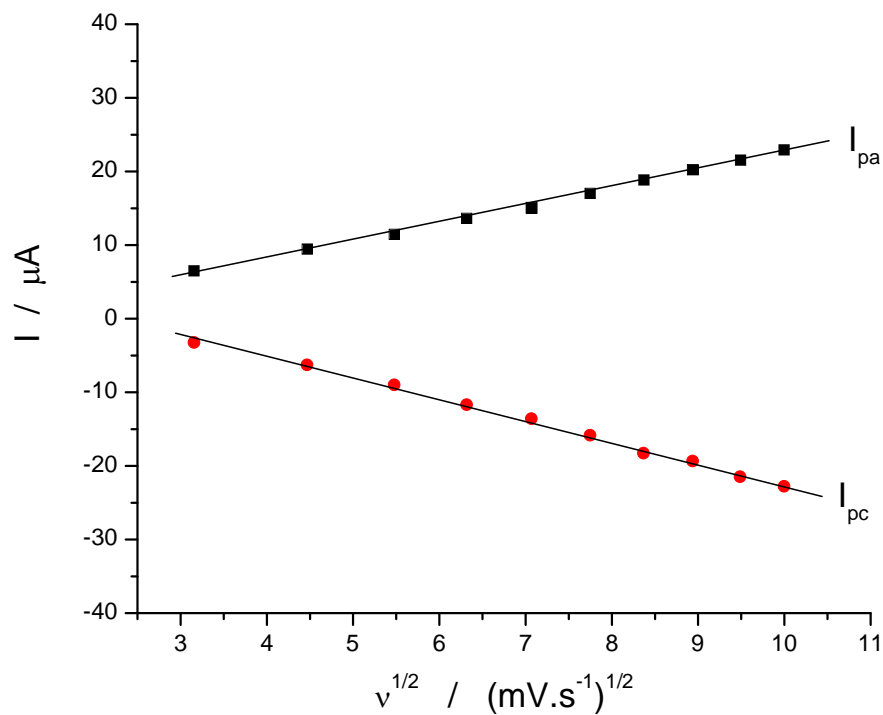


Figura 29: Gráfico I_{pa} vs $v^{1/2}$ e I_{pc} vs $v^{1/2}$.

O eletrodo produzido foi varrido sucessivas vezes, para que fosse possível determinar sua estabilidade. Para isso realizou-se várias varreduras consecutivas, com seis ciclos cada varredura, e um intervalo de cinco minutos a cada varredura, em solução de aerada. O eletrodo mostrou-se estável para a eletrooxidação da dopamina até 80 ciclos (Figura 30), o que é muito bom para um eletrodo de superfície renovável como o eletrodo pasta de carbono.

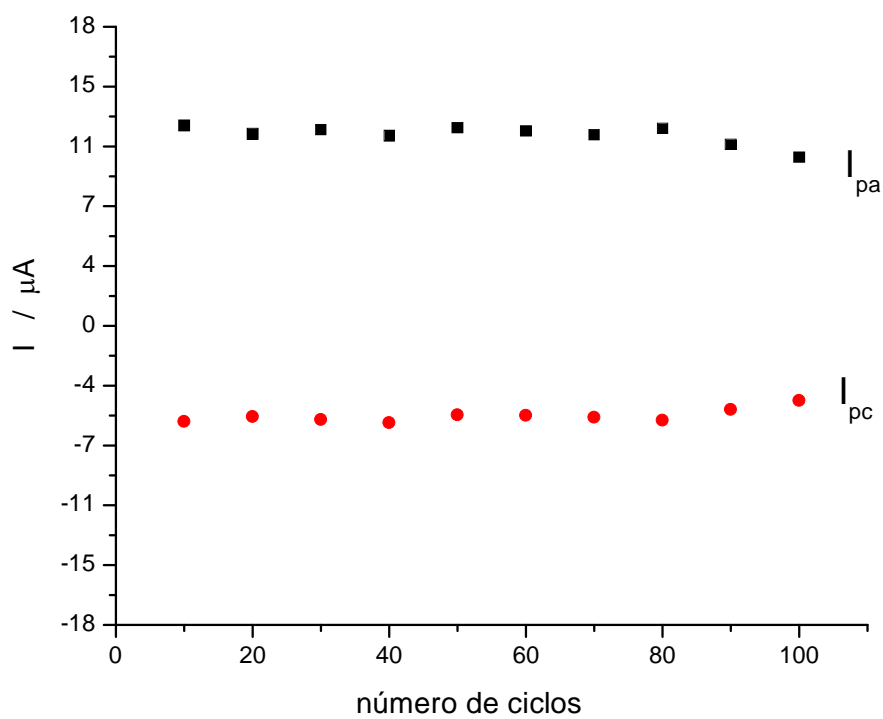


Figura 30: Variação da intensidade de corrente anódica e catódica na eletrooxidação da dopamina após sucessivas varreduras de potencial. [Dopamina] = $1,67 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ e pH 4,5.

6. CONCLUSÃO.

A imobilização da ftalocianina de ferro (II) sobre 3-n-propilimidazol sílica gel ocorreu através da coordenação do par de elétrons livres do nitrogênio (presentes no grupo imidazol) ao átomo de ferro da ftalocianina, como podemos observar nos espectros eletrônicos. O eletrodo confeccionado não apresentou grandes variações de corrente e potencial após sucessivas varreduras de potencial, caracterizando assim uma boa estabilidade do material sintetizado.

Os estudos eletroquímicos envolvendo ácido ascórbico revelaram que o eletrodo de pasta de carbono contendo o material SiFePc foi capaz de eletrooxidar o ácido ascórbico em potências abaixo 0,45V vs Ag/AgCl, caracterizando, dessa maneira, a eletrocatalise da oxidação do ácido ascórbico. Em outro estudo o eletrodo apresentou um pico de oxidação em 0,33 V vs Ag/AgCl e foi capaz de eletrocatalisar com eficiência a eletrooxidação da dopamina em potenciais abaixo de 0,5 V vs Ag/AgCl.

Observou-se também um aumento de corrente de pico anódico linear com o aumento da concentração dos analitos na solução, possibilitando o uso do eletrodo de pasta de carbono modificado com ftalocianina de Ferro (II) imobilizada sobre a superfície da 3-n-propilimidazol sílica gel na construção de sensores eletroquímicos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- 1- Silva, M.; A.; A. “ **Síntese e imobilização de complexos de Co (II) com grupos 3-propilimidazol ancoradas em (SiO₂)_n**”; 1984. Tese de mestrado. Campinas- UNICAMP.
- 2- Stradiotto, N, R.; Yamanaka, H.; Zanoni, M, V.; **J. Braz. Chem. Soc.** **2003**, *14*, 159.
- 3- Qu.W.; Meyer, J.U.; **Meas. Sci Technol.** **1997**,*8*, 593
- 4- Fleischer, M.; Meixner, H.; **Sens. Actuators**, **1995**, *B26*,81.
- 5- Skoog, A. D.; Holler. F. J.; Nieman T.A.; **Princípios de análise instrumental**. 5ª edição, Porto Alegre, Bookman, **2002**
- 6- Lowinsohn. D.; Bertott. M.; **Quím. Nova** **2006**, *29*, 1318.
- 7- Nascimento, V.B.; Angnes, L.; **Quim Nova** **1998**, *21*, 614.
- 8- Murray, R.; **Acc Chem. Ver.** **1980**, *13*, 135.
- 9- Wang, J.; Tian, B.; Roger, K,R.; **Anal Chem.** **1998**, *70*, 1682.
- 10- Wang, J.; **Electroanalysis** **1991**, *13*, 255.
- 11- Silva, P.; Resende, A.; **Farmacologia** 5º Ed. **1998**, Rio de Janeiro: Guanabara Koogan. 241
- 12- “**Dicionario de especialidades farmaceuticas**” Jornal brasileiro de medicina: (28): 856, 1999.)
- 13- Heien. M.; Khan. S.; Ariansen.J.L.; Cheer. J.; Phillips. P.F.; Wasson. M.; Wightman. R.M.; **Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A** , 102 (29): 10025, 2005.
- 14- Ortega, F.; Dominguez, E.; **J. Pharm. Biomed. Anal.** **1996**, *14*, 1157.
- 15- Nevado, J. J. B.; Gallego, J. M. L.; Laguna, P. B.; **Fresenius' J. Anal. Chem.** **1995**, *353*, 221.
- 16- Nevado, J. J. B.; Gallego, J. M. L.; Laguna, P. B.; **J. Pharm. Biomed. Anal.** **1996**, *14*, 571.
- 17- Nozaki, O.; Kawamoto, H.; Moriyama, H.; **Luminescence** **1999**, *14*, 369.
- 18- Huang, J. C.; Zhang, C. X.; Zhang, Z. J.; **Chin. Chem. Lett.** **1998**, *9*, 843
- 19- Montenegro, M. C. B. S. M.; Sales, M. G. F.; **J. Pharm. Sci.** **2000**, *89*, 876.
- 20- Lima, A. W. O.; Vidsiunas, E. K.; Nascimento, V. B.; Angnes, L.; **Analyst** **1998**, *123*, 2377.
- 21- Wang, J.; Walcarius, A.; **J. Electroanal. Chem.** **1996**, *407*, 183
- 22- Menolasina. S.; Ricardo. R. C.; Aguillar. A.; Contreras. O.; Roriguez. A.; **J. Venez. Quim.** **2007**.
- 23- S.P. Arya, M. Mahajan, P. Jaim, **Anal. Chim. Acta.** 417 (2000).
- 24- N.K. Faudey, **Anal. Chem.** 34 (1982) 793.
- 25- J.M. Kim, Y. Huang, R.D. Shimid, **Anal. Lett.** 23 (1990) 2275]

- 26- A.V. Ferena, O. Filho-Fatibello, **Anal. Chim. Acta** 366 (1998) 55. M.H. Bur-Nguyen, *J. Chromatogr.* 196 (1980) 163.
- 27- A.G. Fogg, A.M. Summan, **Analyst** 108 (1983) 691.
- 28- R. Sandulescu, R. Obrean, L. Roman, **Farmacia** 45 (1997) 23
- 29- S.P. Arya, M. Mahajan, P. Jaim, **Anal. Chim. Acta.** 417 (2000) 1.
- 30- **Canevari, T. C.; Castilho, R. F.; Alfaya, R. V. S.; Alfaya, A. A. S Desenvolvimento de um novo sensor para ácido ascórbico Seminário: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, v. 27, n. 2, p. 129-138, jul./dez. 2006.**
- 31- XING, X.; TAN, T.; SHAO, M.; LIU, C. **Electrochemical oxidation of L-ascorbic acid at the graphite electrode and its monitoring by a thick-film graphite sensor assembly. Electroanalysis**, New York, v.4, n.2, p.191-197, 1992.
- 32- Daufartas, M. F.; Evans, J. F. E. C. Catalysis of ascorbic acid oxidation using plasma polymerized vinylferrocene film electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Amsterdam, v.109, p.301-308, 1980.
- 33- Moses, P. R.; Wier, P.; Murray, R. W.; **Anal Chem.** 1975, 47, 1882.
- 34- Souza, M. De F. B; **Quím. Nova.** 2002, 20, 202.
- 35- PEREIRA, A; C; SANTOS, A; S. KUBOTA, L; T. **Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas.** Quím. Nova . 2002, vol.25, n.6a pp. 1012-1021.
- 36- Conceição, C. D. C.: **“Construção e Aplicação analítica de eletrodos de pasta de carbono modificada com ftalocianinas de cobalto para determinação de analitos de interesse”.** 2004. Tese doutorado. UFSCAR-SP.
- 37- SOUZA, Maria de Fátima Brito. **Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem.** Quím. Nova J. 1997, vol.20, n.2, pp. 191-195 .
- 38- Katz, E.; Lotzbeyer, T.; Schlereth, D. D.; Schuhmann, W.; Schmidt, H-L.; **J. Electroanal. Chem.** 1994, 373, 189
- 39- Ticianelli; A. **Eletrocatalise.** 27º SBQ, 2004.
- 40- Murray, R. C.; **Electroanal. Chem.** 1984, 13, 191. 4
- 41- Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.; **Chemistry of The Elements, 2nd ed.,** Butterworth-Heinemann, Oxford, 2002.
- 42- Prado, A. G. S. ; Faria. E. A.; Padilha. P. M.; **“Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia” Quim. Nova, Vol. 28, No. 3, 544-547, 2005.**
- 43- Vansant, E.F.; Van der Voort, P.; Vrancken, K.C.; **Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface,** Elsevier: Amsterdam, 1995
- 44- Prado, A. G. S.; Miranda, B. S.; Jacintho, G. V. M.; **Surf. Sci.** 2003, 542

- 45- ARAKAKI, Luiza N. H. and AIROLDI, Claudio. **O relevante papel do agente sililante na modificação de superfícies de polímeros.** Quím. Nova. 1999, vol.22, n.2], pp. 246-253.
- 46- Gushikem, Y.; Moreira, J. C.; **J Colloid Interface Sci.** **1985**, 107, 70.
- 47- Burwell, R. L. J.; Chemtech. **1974**, 370.
- 48- Camargo, J. A.; “**Estudo químico quântico AB-INITIO e semi empírico de compostos inorgânicos e orgânicos com possíveis aplicações tecnológicas**” 2001 Tese de Doutorado. USP-São Carlos.
- 49- E.S. RIBEIRO; “**Estudo das atividades eletrocatalíticas das ftalocianinas de cobalto (II) e Ferro (II) tetrasulfonadas suportadas sobre sílica gel quimicamente modificada com íon piridínio**”; 1999. Tese de doutorado. UNICAMP-SP.
- 50- R. Sandulescu, R. Obrean, L. Roman, **Farmacia** 45 (1997) 23]
- 51- Lesnoff, C. C. ; Lever, A. B. P. ; “**Phthalocyanines – Properties and Applications**” vol. 01; ed. VHC, New York, **1993**.
- 52- Lever, A. B. P. ; Pickens, S. R. ; Minor, P. C.;Licoccia, S. ; Ramaswany, B. S. ; Magnale, K.; **J. Anal. Chem. Soc.** **1981**, 103, 6800.
- 53- A. New, M.R, Hempstead, W. Liu, C. C Lesnoff e A. B. P Lever, **Inorg Chem**, 26, 570, **1987**.
- 54-** - B. P Lever, M.R, Hempstead, C. C Lesnoff, W. Liu, M. Melnik, W. A. Nelvin, e P. Seymour, **Pure Appl. Chem.**, 58, 1467, **1986**.
- 55- Brett C. M.. A.; Brett A. M. O.; **Electroanalysis.** Oxford Chemistry primer. Vol 64, Oxford Science Publications, **1998**, 1st edition Oxford.
- 56- Bard A. J.; Faulkner L. R.; **Electrochemical methods fundamentals and applications**, New York: Jonh Wiley e Sons, **2001**.
- 57-** Wang, J. **Anal .Electrochem.** VCH publishers: New York, **1994**
- 59- Morita, T. ; Assumpção, R. M. V. ; **Manual de Soluções Reagentes e Solventes – Padronização, Preparação e Purificação.** Ed Edgard Blucher Ltda, São Paulo, **1990**.
- 60- Agboola, B; Nyokong, T. ; **Anal. Chim. Acta**, **2007**, 587, 116-123.
- 61- Ilert. R. K. ; **The Chemistry of sílica**; John Wiley e Sons; New York, **1979**.
- 62-** Blomquis, J. ; Helgelson, U. ; Moberg, L. C ; “**Spectroscopy Lettters**”; 1985, 18, 575
- 63- Albert, K. ; Brindle, R. ; Schimd, J. ; Buszewski, B. ; Bayer E. ; **Chromatographia** **1994**, 38, 283.
- 64- Yang, J. J. ; El Nahhal, I. M. ; Maciel, G. ; **J. Non Crystalline Sol.** **1996**, 204, 105
- 65- Hofmann, M. R. ; Hong, A. P. ; **Sci Total Environ.** **1987**, 64, 99.
- 66- Lever, A. B. P. ; Pickens, S. R. ; Minor, P. C.;Licoccia, S. ; Ramaswany, B. S. ; Magnale, K. ; **J. Anal. Chem. Soc.** **1981**, 103, 6800.

- 67- Abel, E. W. ; Pratt, J. M. ; Whelam, R. ; *J Chem. Soc Dalton Trans.* **1976**, 509.
- 68- Soares, L. ; Trisc, M. ; Berno, B. ; Aracoa, R. ; *Spectrochim Acta* **1996**, 52, 124
- 69- Jones, J. G. ; Twigg, M. V. ; *Inorg. Chem.* **1969** , 8 , 2120-2125.
- 70- Rives, V.; *Catal. Today.* **2000**, 56.
- 71- Tanaka, H.; Usui, T.; Sugiyama, S.; Horibe, S.; Shiratori, H.; Hino, R.; *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 291, 465.
- 72- **Preparação, caracterização e aplicação de materiais nanoestruturados suportados em sílica gel**". 2007. Paim; L. L. Tese de Mestrado; Unesp – Ilha Solteira. SP.
- 73- Kalvelage H., Mecklenburg A., Kunz U., Hoffmann U., “**Electrochemical Reduction of Oxygen at Pyrolyzed Iron and Cobalt N4-Chelates on Carbon Black Supports**”, *Chem. Eng. Technol.*, **2000**. 23, 803-807.
- 74- Achar B.N., Lokesh K.S., Fohlen G.M., Mohan Kumar T.M., “**Characterization of cobalt phthalocyanine sheet polymer by gas chromatography mass spectrometry on its pyrolysis products**”, *Reactive & Functional Polymers.* **2005**. 63, 63–69.
- 75- “**FTIR, TGA and DC electrical conductivity studies of phthalocyanine and its complexes**” Seoudi. R.; El-Bahy. G.S.; El Sayed. Z.A.; *Journal of Molecular Structure.* **2005**. 753. 119-126. Cairo-Egypt. .
- 76- PESSOA, C. A ; FUJIWARA, S. T. ; Nagata, N. ; NAKAGAKI, S ; MARCOVICZ, C ; SKEIKA, T . **Electrochemical Studies of an iron porphyrin immobilized on Nb₂O₅/SiO₂ and its application for simultaneous determination of dopamine and ascorbic acid using multivariate calibration methodology.** *Electroanalysis* (New York), v. 19, p. 2543-2550, 2007.
- 77- Xing, X. ; Bae, I. T. ; Shao, M. ; Liu, C. C. ; *J. Electroanal. Chem.* **1993** , 346 , 309-312.
- 78- Kissinger, P. T. ; Heineman, W. R. ; *J. Chem. Educ.* **1983** , 60 , 702-708.
- 79- SOUZA, M; B; Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. *Quím. Nova* 1997, vol.20, n.2 pp. 191-195
- 80- Wang, M.; Xu, X.; Gao, J.; *J. Appl. Electrochem.* **2007**, 37, 705-710.
- 81- Hu, G.Z.; Zhang, D.P.; Wu, W.L.; Yang, Z.S.; *Colloids Surf. B* **2008**, 62, 199-205.
- 82- Kissinger, P. T. ; Heineman, W. R. ; *J. Chem. Educ.* **1983** , 60, 702.