UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós- Graduação de Química

Roselyn Millaray Castañeda Peña

**Fabricação, caracterização do comportamento
eletroquímico e aproveitamento analítico de
eletrodos modificados para a determinação de
peróxido de hidrogênio**

Versão corrigida da Tese conforme resolução CoPGr 5890
O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo
Data do Depósito na SPG:
18/10/2011

Roselyn Millaray Castañeda Peña

**Fabricação, caracterização do comportamento
eletroquímico e aproveitamento analítico de
eletrodos modificados para a determinação de
peróxido de hidrogênio**

Tese apresentada ao instituto de Química da
Universidade de São Paulo para a obtenção
do título de Doutor em Ciências (Química).

Orientador: Prof. Dr. Mauro Bertotti.

São Paulo
2011

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**“Fabricação, caracterização do comportamento eletroquímico
e aproveitamento analítico de eletrodos modificados para a
determinação de peróxido de hidrogênio”**

ROSELYN MILLARAY CASTAÑEDA PEÑA

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo
como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências – Programa:
Química.

Aprovada por:

Prof. Dr. Mauro Bertotti
Orientador e Presidente

Profa. Dra. Susana Inês Cordoba de Torresi
IQ - USP

Prof. Dr. Claudimir Lucio do Lago
IQ - USP

Prof. Dr. Eduardo Mathias Richter
UFU

Prof. Dr. Tiago Luiz Ferreira
UNIFESP - Diadema

SÃO PAULO
04 de novembro de 2011

*Este trabalho afastou-me mais de casa,
mas o amor e apoio de meus pais,
Aramís e Rayén, dos meus irmãos e
meus sobrinhos foi incondicional.
Dedico este trabalho com todo meu
amor. Obrigada!*

*Ao meu orientador Mauro Bertotti por
ter me ajudado a concluir este trabalho,
pelo acolhimento no laboratório, por
toda a paciência em me ensinar e por
acreditar em mim.*

AGRADECIMENTOS

Durante o desenvolvimento deste trabalho pude contar com a ajuda e o apoio de diversas pessoas as quais gostaria de agradecer.

Agradeço primeiro a Deus pelas oportunidades que apareceram no meu caminho.

Ao Prof. Dr. Christopher M.A. Brett pela contribuição e amizade e por ter me acolhido no seu laboratório durante meu estágio na Universidade de Coimbra.

Ao Prof. Dr. Thiago Paixão, pela contribuição e ensinamentos proporcionados durante o desenvolvimento deste trabalho.

À Prof. Dra. Silvia Serrano e ao Prof. Dr. Renato Sanches Freire por participarem do meu exame de qualificação e contribuir com este trabalho.

À Prof. Dra. Denise Freitas Siqueira Petri e ao Prof. Dr. Frank Quina, por permitirem a utilização e o uso de seus laboratórios de pesquisa.

Aos demais docentes da Área de Química Analítica (IQ-USP), pelos ensinamentos oferecidos.

Ao Vinicius R. Gonçalves, pela ajuda e ensinamento do uso da Microscopia de Força Atômica (AFM).

Ao Volnir Oliveira, por ter me ajudado a realizar a última etapa do meu projeto de pesquisa.

A todos os funcionários da Seção de Pós-Graduação, pela forma eficaz com que realizaram seu trabalho.

Aos colegas de Laboratório de Sensores Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos, Pollyana, Maiara, Ana Paula, Luiza, Juan e Alex, pela amizade e bons momentos.

Aos colegas do Laboratório de Eletroquímica e Corrosão, Edilson, Madalina, Madi, Ricardo, Carla, Andrea, Rasa e Tati, pelo acolhimento no laboratório, pela amizade e grande carinho que sinto por vocês e pelos lindos momentos compartilhados na minha estada em Portugal.

À minha querida amiga Ana Paula Ruas, pelo carinho e apoio incondicional desde que cheguei ao Brasil, e por trazer felicidade na minha vida, obrigada por tua amizade, te adoro!

À Luizinha Maria, simplesmente pela sua companhia e amizade incondicional, adoro você!

Às técnicas Cristina e Lúcia pela amizade e pelo apoio no meu trabalho

A todos os meus amigos Chilenos que conheci no Brasil ao longo destes anos, pelos bons e lindos momentos compartilhados juntos.

À minha família, por ajudar a realizar meus sonhos.

A todos que de alguma maneira ajudaram direta ou indiretamente no desenvolvimento deste trabalho.

À CAPES, Banco Santander e Pró-Reitoria de Pós Graduação da USP pelo suporte financeiro.

Muito Obrigado.

Paciência e perseverança têm o efeito mágico de fazer as dificuldades desaparecer e os obstáculos sumirem. Simplesmente “Paz-Ciência”.

RESUMO

Peña, R.M.C. **Fabricação, caracterização do comportamento eletroquímico e aproveitamento analítico de eletrodos modificados para a determinação de peróxido de hidrogênio.** 2011. 130p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciências (Química). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Neste trabalho são apresentados resultados sobre o desenvolvimento de um sensor visando à utilização no monitoramento de peróxido de hidrogênio em amostras de reações Fenton. Superfícies eletródicas modificadas com filmes de poli-azul de metileno (PMB) e óxido de rutênio de hexacianoferrato (RuOHCF) sem e com a incorporação de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) foram utilizadas para a detecção amperométrica de peróxido de hidrogênio.

O efeito da ordem de deposição do PMB e MWCNT foi avaliado por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Estudos realizados por voltametria cíclica indicaram que a superfície modificada com PBM/MWCNTs facilita a redução catódica do peróxido de hidrogênio, processo que ocorre em 0,0 V vs. Ag/AgCl/KCl_(sat). O método para a detecção de peróxido de hidrogênio apresentou uma resposta linear de 109 a 3000 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com limite de detecção de 20,7 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e sensibilidade de 108 $\mu\text{A mmol}^{-1} \text{L cm}^{-2}$.

O eletrodo modificado com RuOHCF foi utilizado para a detecção amperométrica de peróxido de hidrogênio por análise em injeção em fluxo (FIA). O método apresentou uma resposta linear de 10 a 5000 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e limite de detecção de 1,7 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Aplicações em amostras comerciais também foram realizadas e os resultados foram concordantes com os obtidos por método padrão. Estudos sobre o processo eletrocatalítico da reação de peróxido de hidrogênio em filmes de RuOHCF foram investigados utilizando eletrodo rotativo.

A incorporação de MWCNTs na superfície eletródica também foi analisada com o filme de RuOHCF. Os resultados indicaram que a presença de MWCNTs melhorou a resposta do

sensor para peróxido de hidrogênio em potenciais próximos a 0,0 V vs. Ag/AgCl/KCl_(sat). A influência da quantidade de MWCNTs foi avaliada por amperometria em 0,0 V vs. Ag/AgCl/KCl_(sat) na presença de peróxido de hidrogênio. O eletrodo modificado com 100 µg de MWCNTs e posterior deposição do filme de RuOHCF apresentou melhores características analíticas. Obteve-se como resultado uma curva analítica em um intervalo de 0,1 a 10 mmol L⁻¹, originando uma reta de acordo com a equação: $-I (\mu A) = 0,26 + 31,2 [H_2O_2] (mmol L^{-1})$, $R^2 = 0,9999$. A sensibilidade foi de 1560 µA mmol⁻¹ L cm⁻² e os limites de detecção e quantificação foram estimados em 4,7 (S/N = 3) e 15,8 (S/N = 10) µmol L⁻¹, respectivamente.

Comparando-se as características analíticas dos filmes de PMB e RuOHCF depositados na superfície dos MWCNTs, aquele que apresentou melhor resultado foi o eletrodo modificado com MWCNTs e RuOHCF por ter melhor limite de detecção e maior sensibilidade. Esse eletrodo modificado com MWCNTs e RuOHCF foi utilizado para monitorar o consumo de peróxido de hidrogênio em amostras de reação Fenton. Também foi avaliado o efeito da presença de Fe³⁺ contido no próprio processo de degradação. A interferência foi eliminada complexando o Fe³⁺ com oxalato. Finalmente, o eletrodo foi utilizado para monitorar a concentração de peróxido de hidrogênio na degradação de fenol e os resultados foram concordantes com os obtidos por método espectrofotométrico.

Palavras – Chaves: Peróxido de hidrogênio, FIA, detecção amperométrica, nanotubos de carbono de parede múltiplas, eletrodos modificados.

ABSTRACT

Peña, R.M.C. **Fabrication, characterization of the electrochemical behavior and analytical use of modified electrodes for the determination of hydrogen peroxide.** 2011. 130p. PhD Thesis – graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This work presents results on the development of a sensor to monitor the hydrogen peroxide content in samples of Fenton reaction. The electrode surface was modified with films of poly-methylene blue (PMB) and ruthenium oxide hexacyanoferrate (RuOHCF). In some cases, multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) were also used.

The effect of the order of deposition of PMB and MWCNTs was evaluated by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The influence of immobilization of various platforms in the performance of fabricated sensors for hydrogen peroxide was also studied. Cyclic voltammetry experiments indicated that the surface modified with PMB/MWCNTs facilitates the cathodic reduction of hydrogen peroxide, a process that occurred at 0.0 V vs. Ag/AgCl/KCl_(sat). The method showed a linear response from 109 to 3000 $\mu\text{mol L}^{-1}$ hydrogen peroxide. The limit of detection was estimated as 20.7 (S/N = 3) $\mu\text{mol L}^{-1}$ with a sensitivity of 108 $\mu\text{A mmol}^{-1} \text{L cm}^{-2}$

Electrodes modified with RuOHCF films were used for the amperometric detection of hydrogen peroxide by flow injection analysis (FIA). The method showed a linear response from 10 to 5000 $\mu\text{mol L}^{-1}$ and a detection limit of 1.7 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Analyses of hydrogen peroxide in commercial samples were also performed, and the results agreed with those obtained by a standard method. Studies on the kinetics of the electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide in RuOHCF films were carried out using rotating disc voltammetric.

The immobilization of MWCNTs on RuOHCF films was also investigated. The results indicated that the presence of MWCNTs facilitated the electrocatalytic reduction of hydrogen

peroxide at potential values near to 0.0 V vs. vs. Ag/AgCl/KCl_(sat). The influence of the amount of MWCNTs was studied by amperometry at 0.0 V vs. vs. Ag/AgCl/KCl_(sat) in the presence of hydrogen peroxide. The electrode modified with 100 µg of MWCNTs and subsequent deposition of the RuOHCF film showed better analytical characteristics. An analytical curve ranging from 0.1 to 10 mmol L⁻¹ hydrogen peroxide was obtained, resulting in a straight line according to the equation: $-I (\mu\text{A}) = 0.26 + 31.2 [\text{H}_2\text{O}_2] (\text{mmol L}^{-1})$, $R^2 = 0.9999$. The sensitivity was found to be 1560 µA mmol⁻¹ L cm⁻² and the detection and quantification limits were estimated at 4.7 (S / N = 3) and 15.8 (S / N = 10) mmol L⁻¹, respectively.

Electrodes modified with MWCNTs and RuOHCF films led to better detection limit and sensitivity in comparison to those modified with MWCNTs and PMB. This MWCNTs and RuOHCF modified electrode was used to monitor the consumption of hydrogen peroxide in samples of Fenton reaction and the effect of Fe³⁺ generated in the degradation process was also examined. The interference was minimized by adding oxalate to the samples. Finally, the sensor was used to monitor the concentration of hydrogen peroxide in the degradation of phenol and the results were in agreement with those obtained by using spectrophotometry.

Keywords: Hydrogen peroxide, FIA amperometric detection, multiwalled carbon nanotubes, modified electrodes.

SUMÁRIO

1. Introdução	14
1.1. Sensores Eletroquímicos	14
1.1.2 Tipos de sensores eletroquímicos	16
1.2 Eletrodo quimicamente modificado	18
1.2.1 Filme de óxido de rutênio de hexacianoferrato	20
1.2.2 Filme de Azul de Metileno	21
1.2.3 Nanotubos de carbono	22
1.3 Peróxido de hidrogênio	24
1.4 Estudos de superfície	28
1.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	28
1.4.2 Microscopia de força atômica (AFM)	30
1.4.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica	32
2. Objetivos	38
3. Parte Experimental	39
3.1 Reagentes	39
3.2 Instrumentação	39
3.3 Construção do eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl_(sat)	40
3.4 Funcionalização dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs)	41
3.5 Eletrodeposição dos filmes	42
3.5.1 Eletropolimerização de Azul de Metileno	42
3.5.2 Modificação da superfície do eletrodo com filme de RuOHCF	43
3.6 Célula para análise por injeção em fluxo	43
4. Resultados e Discussão	45

4.1 Filme de azul de metileno	45
4.1.1 Eletropolimerização do monômero Azul de Metileno na superfície do eletrodo de compósito de carbono	45
4.1.2 Efeito do contra-íon do eletrólito suporte	49
4.1.3 Redução eletrocatalítica do peróxido de hidrogênio em superfície modificada com filme de PMB	50
4.1.4 Modificação da superfície do eletrodo de compósito de carbono com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs)	52
4.1.5 Características das diferentes estruturas por Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	57
4.1.6 Estudo da redução eletrocatalítica do peróxido de hidrogênio na superfície dos eletrodos modificados	59
4.2 Filme de Óxido de rutênio de hexacianoferrato	63
4.2.1 Modificação da superfície de carbono vítreo com filme de RuOHCF	63
4.2.2 Efeito do contra íon do eletrólito suporte	67
4.2.3 Efeito da concentração do eletrólito suporte	69
4.2.4 Estudo da redução eletrocatalítica do peróxido de hidrogênio na superfície do eletrodo modificado de RuOHCF	71
4.2.5 Estudo utilizando eletrodo de disco rotativo	72
4.2.6 Estudo da morfologia do eletrodo de carbono vítreo modificada com filme de RuOHCF	82
4.2.7 Utilização do eletrodo modificado com filme de RuOHCF para a determinação de peróxido de hidrogênio em amostras comerciais	86
4.2.8 Modificação da superfície do eletrodo de carbono vítreo com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs)	96
4.2.9 Modificação do filme de RuOHCF na superfície do eletrodo de carbono vítreo com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs).	99
4.2.11 Estudo da redução eletrocatalítica do peróxido de hidrogênio na superfície do eletrodo modificado de CV/MWCNTs/RuOHCF	103
4.2.12 Determinação de peróxido de hidrogênio em amostras obtidas de uma reação Fenton	106
5. Conclusões	120
6. Referências	122

1. Introdução

1.1. Sensores Eletroquímicos

O uso de técnicas eletroquímicas tem recebido crescente atenção no controle de processos industriais e no monitoramento de espécies químicas de interesse ambiental e biológico (Brett, 1998; Wang, 2000). Particular interesse é devotado à fabricação de sensores eletroquímicos, eficientes transdutores que respondem a espécies químicas produzindo sinais elétricos que permitem a análise qualitativa e/ou quantitativa de um analito (Hulanicki; Glab *et al.*, 1991). Idealmente, estes dispositivos devem responder continuamente e de forma reversível, não perturbando a amostra (Wang, 2000).

Um sensor químico possui duas unidades funcionais básicas: um receptor e um transdutor, Figura 1. O receptor interage com o analito, resultando em alterações químicas que são traduzidas pelo transdutor num sinal mensurável. Este sinal é, normalmente, elétrico, e sua magnitude é proporcional à concentração de uma espécie química (Eggins, 2002). A obtenção de informação analítica depende essencialmente da capacidade do elemento de reconhecimento em identificar a espécie de interesse de maneira seletiva. Há inúmeras alternativas de imobilização deste elemento na superfície do sensor, e visa-se algum processo químico que viabilize a transdução do sinal para o detector. Neste sentido, um aspecto de grande importância reside na capacidade efetiva do dispositivo na distinção do analito, devendo considerar-se também aspectos referentes à sensibilidade, estabilidade e robustez (Lowinsohn; Bertotti, 2006).

Figura 1. Esquema de um sensor químico.

O elemento de reconhecimento desempenha um papel fundamental na resposta do sensor, uma vez que é responsável pela seletividade a um determinado analito, evitando interferências de outras substâncias. No que diz respeito ao transdutor, este pode ser óptico, piezo-elétrico, térmico ou eletroquímico.

Os sensores eletroquímicos representam uma classe importante de sensores. Há inúmeras vantagens no uso destes dispositivos comparando-se com análises realizadas por outras técnicas instrumentais. Entre elas pode-se citar a possibilidade de miniaturização, facilidade de automação, baixo custo, viabilidade de medições no campo ou em regiões remotas ou pouco acessíveis e obtenção de dados em tempo real (Bakker; Telting-Diaz, 2002). Informações obtidas com sensores eletroquímicos podem não ter precisão e exatidão comparáveis a outros métodos instrumentais, mas em muitas ocasiões têm-se elementos suficientes para tomadas de decisão.

1.1.2 Tipos de sensores eletroquímicos

Sensores eletroquímicos transformam o efeito de uma interação eletroquímica analito-eletrodo em um sinal útil. Existem três tipos de sensores ligados às técnicas eletroanalíticas:

a) Potenciométricos: O potencial de equilíbrio de um eletrodo indicador é medido em relação a um eletrodo de referência utilizando um voltímetro de corrente nula. A escolha do material do eletrodo pode influenciar a resposta para uma espécie química em particular, ou seja, aumentar a seletividade da técnica, com interferência mínima na medida do potencial por parte de outras espécies presentes na solução (Brett, 2001).

b) Condutimétricos: A condutividade é obtida através de medições de resistência da solução, portanto não é um sensor seletivo de espécies presentes em solução. No entanto, as medidas condutimétricas podem ser bastante úteis em situações onde seja necessário verificar se a concentração total iônica é inferior a um determinado valor máximo permitido ou, em casos de detecção on-line, após separação de misturas através de cromatografia iônica (Brett, 1998).

c) Amperométricos e voltamétricos: A corrente é registrada em função do potencial aplicado. Em diferentes valores de potencial, várias espécies em solução podem ser detectadas e determinadas quase simultaneamente em um mesmo experimento, sem a realização de separações prévias. Após o estudo do perfil voltamétrico, os sensores podem ser utilizados no modo amperométrico, a potencial fixo. Neste contexto, o potencial aplicado ao eletrodo promove a reação das espécies que se pretende determinar, originando uma corrente que é proporcional à concentração da espécie em solução. As vantagens de um sensor eletroquímico são esquematizadas na Figura 2.

Figura 2. Aspectos importantes na escolha de sensores eletroquímicos (Brett, 2001).

Um aspecto de fundamental importância na operação dos sensores eletroquímicos amperométricos concerne à seletividade das determinações. Uma vez que este tipo de dispositivo funciona a potencial controlado, em matrizes mais complexas espécies químicas que também são eletroativas no potencial selecionado constituem-se em possíveis interferentes. Nestes casos, os obstáculos podem ser superados imobilizando-se na superfície eletródica compostos que conduzam a uma melhoria na capacidade de reconhecimento e/ou na amplificação de sinais de corrente, tornando as determinações mais seletivas pelo efeito electrocatalítico (diminuição da sobretensão dos processos eletródicos), ou que minimizem a passagem de espécies interferentes (membranas seletivas) (Brett, 1998; Wang, 2000; Bard, 2001).

1.2 Eletrodo quimicamente modificado

Eletrodos quimicamente modificados (EQM) têm atraído um interesse considerável ao longo das últimas três décadas e um dos esforços está relacionado à melhoria da sensibilidade e seletividade nas determinações analíticas. A escolha do material do eletrodo a ser modificado é muito importante na preparação do eletrodo quimicamente modificado. Este substrato deve apresentar características eletroquímicas apropriadas e também ser adequado para o método de imobilização selecionado. Entre os materiais convencionais podemos citar ouro, platina, carbono vítreo, mercúrio na forma de filme, fibras de carbono e pasta de carbono.

O processo de modificação de um eletrodo deve resultar em uma superfície estável e que desempenhe o papel requerido de maneira adequada. Há várias possibilidades para a fixação de espécies químicas de interesse na superfície de eletrodos, mas todas se baseiam em procedimentos relacionados à adsorção direta no eletrodo, ligação covalente do modificador a algum grupo funcional existente na superfície, imobilização física à base de polímeros ou com alguma matriz condutora à qual o modificador é convenientemente incorporado. Vários modificadores orgânicos e inorgânicos são usualmente imobilizados em superfícies eletródicas condutoras para preparar eletrodos com propriedades eletrocatalíticas e que possam permitir a imobilização de espécies mediadoras e moléculas biológicas (Souza, 1997). O Esquema 1 mostra as características básicas de um EQM .

Esquema 1. Características básicas de EQM.

A principal função da eletrocatalise é reduzir a energia de ativação da transferência de elétrons, aumentando a velocidade de transferência e, conseqüentemente, ampliando o sinal analítico. A diminuição do sobrepotencial propicia um aumento na seletividade devido à possibilidade de aplicar potenciais mais baixos, eliminando assim a eletrólise de outras espécies. A Figura 3 mostra esquematicamente um eletrodo modificado.

Figura 3. Representação esquemática do princípio de ação de um eletrodo modificado.

Em seguida, serão discutidas as diferentes estratégias utilizadas no decorrer deste trabalho envolvendo a modificação da superfície de eletrodos, tendo em vista aplicações como sensores eletroquímicos.

1.2.1 Filme de óxido de rutênio de hexacianoferrato

Eletrodos modificados com metais de transição de hexacianoferratos têm sido estudados extensivamente por causa de suas excelentes propriedades. Desde o primeiro relato por Neff (Neff, 1978), no qual é reportada a deposição de filme de Azul de Prússia (AP) na superfície de um eletrodo de platina, muitos trabalhos envolvendo a deposição do AP e dos seus análogos em superfícies condutoras são encontrados na literatura (Gao, Wang *et al.*, 1991; Karyakin, 2001; Eftekhari, 2002; Ricci e Palleschi, 2005).

Filmes de AP são compostos que possuem propriedades eletroquímicas como eletrocromismo e atividade eletrocatalítica. A propriedade eletrocatalítica do filme de AP depende de cátions presentes na solução eletrolítica e na matriz da amostra. Íons rubídio, amônio e césio conseguem penetrar nas cavidades do filme de AP e compensar as mudanças de carga dentro do filme. Não obstante, outros cátions como Na^+ , H^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} não conseguem penetrar nas cavidades do filme de AP e restringem a transferência de elétrons (Paixão; Bertotti, 2008b). Observou-se, entretanto, que estes filmes são pouco duráveis e investigações envolvendo a incorporação de íons Ru(III) nos filmes de hexacianoferratos mostraram que esses minimizam o processo de solubilização (Cataldi; De Benedetto *et al.*, 1998). Paixão e colaboradores (Paixão; Bertotti, 2007) demonstraram por espectrometria de energia dispersiva de raio-X que o filme apresenta oxigênio em sua composição. Dessa forma, o filme passou a ser nomeado como óxido de rutênio de hexacianoferrato. A formação de uma ligação Ru-O-Fe contribui para a imobilização de um material mais insolúvel na superfície

eletródica, com aumento de estabilidade química e eletroquímica, sem perdas das características eletrocatalíticas (Cataldi; De Benedetto *et al.*, 1998). Conforme já relatado, nosso grupo de pesquisa acumulou alguma experiência na deposição eletroquímica de filmes de óxido de rutênio de hexacianoferratos na determinação de 2'-desoxiguanosina (Paixão; Garcia *et al.*, 2007), ascorbato (Paixão; Bertotti, 2008c), ácido ascórbico (Paixão; Bertotti, 2008a) e peróxido de hidrogênio (Paixão; Bertotti, 2008b; Pena; Gamboa *et al.*, 2009).

1.2.2 Filme de Azul de Metileno

Os polímeros eletroativos representam uma classe de materiais orgânicos que ao serem expostos a soluções de eletrólito suporte exibem tanto condutividade elétrica como iônica. O estudo intenso dos polímeros eletroativos teve início após as descobertas de eletropolimerização do pirrol (Diaz; Kanazawa *et al.*, 1979) e da anilina (Diaz; Logan, 1980).

Existe uma família de monômeros, as azinas, que têm sido usadas intensamente como indicadores redox e mediadores em diversos ramos da bioquímica e bioeletroquímica. A fórmula geral das azinas está representada na Figura 4, onde X= N, S, O para as fenazinas, fenotiazinas e fenoxazinas, respectivamente.

Figura 4. Estrutura química das azinas.

Devido à estrutura, as azinas são compostos eletroativos cuja eletroquímica fundamental e aplicada tem sido bastante investigada. Esses compostos formam polímeros e a primeira evidência de polimerização do vermelho neutro (NR) foi observada por Nikolskii e co-autores

há quase 40 anos (Nikolski.Bp; Palchevs.Vv *et al.*, 1970). A possibilidade de formação de polímeros eletroativos por outras azinas foi relatada pelo grupo de Karyakin (Karyakin; Strakhova *et al.*, 1993). Vários anos depois, polifenazinas começaram a ser usadas com mais frequência como mediadores redox.

Estes polímeros redox podem ser condutores, bem como agir como mediadores redox e compostos eletroativos, o que os torna muito atraentes. Podem ter um efeito eletrocatalítico, por exemplo, na oxidação de alguns ácidos carboxílicos e NADH (Tanaka; Ikeda *et al.*, 1993). Devido a estas propriedades específicas, as fenazinas têm sido amplamente usadas no desenvolvimento de sensores e biossensores nos últimos anos. A fenotiazina Azul de metileno (MB, do inglês “methylene blue”, 3,7 bis(Dimethylamino)-phenothiazin-5-ium chloride), ilustrada na Figura 5, foi amplamente utilizada como mediador na determinação de NAD-desidrogenase, por ter boas propriedades eletrocatalíticas para a oxidação do NADH (Karyakin; Karyakina *et al.*, 1994; Karyakin; Bobrova *et al.*, 1995)

Figura 5. Estrutura química do monômero Azul de metileno.

1.2.3 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono (CNT – carbon nanotubes) são materiais promissores e foram reconhecidos como blocos de construção atraentes para a realização de inúmeras aplicações nanotecnológicas (Reich, 2004). São formados por arranjos hexagonais de carbono que originam pequenos cilindros, com diâmetro de poucos Å, enquanto o comprimento pode variar de nm a µm (Harris, 1999). Além de seu potencial eletroquímico, os CNT possuem

uma alta condutância, resistência à tração, estabilidade química e tamanho reduzido, tornando-os candidatos potenciais para o desenvolvimento de sensores e biossensores (Reich, 2004; Male; Hrapovic *et al.*, 2007).

Os CNTs apresentam propriedades especiais devido à combinação de sua dimensionalidade, estrutura e topologia. A constituição básica do retículo do CNT são as ligações covalentes C-C, como nas camadas do grafite. Portanto, nos CNTs o carbono também se encontra com uma hibridação nominal sp^2 (Du; Wang *et al.*, 2008). Os CNTs podem ser divididos em duas categorias: (i) nanotubos de parede única ou simples (SWNT, do inglês single-wall nanotubes) (Figura 6), que são constituídos por apenas uma camada cilíndrica de grafite, e (ii) nanotubos de paredes múltiplas (MWNT, do inglês multi-walls nanotubes) (Figura 7), que são constituídos de vários cilindros concêntricos de grafite, espaçados de 0,34-0,36 nm um do outro (Ajayan, 1999). Tal espaçamento é levemente superior à distância interplanar do grafite.

Figura 6. Nanotubos de parede única ou simples (SWNT).

Figura 7. Nanotubos de paredes múltiplas (MWNT).

Dependendo do diâmetro do tubo e da simetria, os CNT se comportam eletricamente como um metal ou como um semicondutor e têm a capacidade de promover reações de transferência eletrônica (Rao; Satishkumar *et al.*, 2001). As propriedades eletrônicas desses materiais têm sido exploradas como meio de promover reações de transferência de elétrons para uma ampla gama de espécies de relevância biológica, incluindo DNA (Wu; Fei *et al.*, 2003), proteínas (Zhao; Zhang *et al.*, 2003), peróxido de hidrogênio (Wang; Musameh, 2003), dopamina (Sun; Wu *et al.*, 2002) e ácido ascórbico (Luo; Shi *et al.*, 2001).

A imobilização de moléculas e biomoléculas em CNTs tem sido alvo de pesquisas motivadas pela perspectiva de uso como novos tipos de sensores e biossensores. Como material de eletrodo, os nanotubos de carbono promovem a reação de transferência de elétrons com espécies eletroativas em solução, apresentando melhores características eletroquímicas que os eletrodos de carbono tradicionais (Wang; Li *et al.*, 2002). As propriedades eletrônicas dos CNTs, junto com as propriedades de reconhecimento do sistema imobilizado, levariam a um sensor miniaturizado ideal.

1.3 Peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio é um dos oxidantes mais versáteis e possui capacidade oxidante superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio. Por meio de catálise, pode ser convertido em radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) com reatividade inferior apenas à do flúor. Além de ser empregado como um agente oxidante (Equação 1), também pode ser empregado como agente redutor (Equação 2) (De Mattos; Shiraishi *et al.*, 2003).

O entendimento das propriedades do peróxido de hidrogênio é de grande importância para a manipulação segura deste reagente (De Mattos; Shiraishi *et al.*, 2003). É transparente, possui aparência da água e tem odor característico. Não é inflamável, é miscível com água em todas as proporções e é, geralmente, vendido como solução aquosa com concentrações entre 20 e 60% (m/v). Sob temperatura ambiente, o peróxido de hidrogênio é estável, se devidamente armazenado. Pequenas perdas, de até 1% (m/v) ao ano, podem ocorrer no armazenamento em grandes tanques. A sua decomposição libera oxigênio molecular e calor; em soluções diluídas, o calor é facilmente absorvido pela água presente e, em soluções mais concentradas, o calor aumenta a temperatura e acelera a taxa de decomposição do reagente.

O peróxido de hidrogênio é um dos reagentes mais empregados em diversas aplicações (Miyamoto; Saeki *et al.*, 1993; Gaikowski; Rach *et al.*, 1999). No controle da poluição, muitas vezes com ênfase ao monitoramento ambiental (Wang; Lin *et al.*, 1993; Campanella; Roversi *et al.*, 1998) e em processos de branqueamento nas indústrias têxtil, de papel e celulose (Klais, 1993). Também é importante nas áreas envolvidas na conservação de alimentos (Miyamoto; Saeki *et al.*, 1993; Schreck; Dornenburg *et al.*, 1996), medicamentos (Corveleyn; Vandenbossche *et al.*, 1997; Campanella; Roversi *et al.*, 1998), monitoramento de processos (Westbroek; Vanhaute *et al.*, 1996), branqueamento dental (Hannig; Zech *et al.*, 2003), dentre outras.

O peróxido de hidrogênio é utilizado em processos denominados Fenton, onde sais ferrosos e peróxido de hidrogênio formam radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) altamente oxidante (Equação 3). Devido ao seu alto potencial padrão de redução (Equação 4), este radical é capaz de oxidar várias classes de compostos orgânicos em uma reação espontânea que ocorre no escuro (Giroto; Teixeira *et al.*; Park; Cho *et al.*, 2006).

Quando o peróxido de hidrogênio encontra-se em excesso, pode também atuar como sequestrador do radical hidroxila, formando o radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$) (Equação 5), o qual apresenta um menor potencial de redução ($E^0 = 1,42 \text{ V vs ENH}$) que $\cdot\text{OH}$, prejudicando o processo de degradação. Neste caso, a concentração de Fe^{2+} no meio é baixa em relação à de Fe^{3+} e a reação entre Fe^{3+} e H_2O_2 (Equação 6) é muito mais lenta que a decomposição de H_2O_2 na presença de Fe^{2+} (Equação 3). Por esta razão, o monitoramento de peróxido de hidrogênio em uma reação Fenton é de suma importância, uma vez que a degradação dos compostos orgânicos ocorre de maneira rápida e eficiente desde que haja um controle definido da concentração residual de peróxido de hidrogênio (Nogueira; Trovo *et al.*, 2007).

Na literatura podem ser encontrados diversos métodos para a determinação de peróxido de hidrogênio, como espectrofotometria (Matsubara; Kawamoto *et al.*, 1992; Matos; Coelho *et al.*, 2006), fluorimetria (Taniai; Sakuragawa *et al.*, 1999; Chang; Pralle *et al.*, 2004), quimiluminescência (Nakashima; Maki *et al.*, 1991; Omanovic; Kalcher, 2005), e por métodos eletroquímicos (Gutz; Klockow, 1989; Ricci; Palleschi, 2005). Com exceção dos métodos eletroquímicos, os métodos citados são vulneráveis a espécies interferentes, apresentam morosidade no preparo de amostra e geralmente requerem o uso de reagentes de preços elevados. As propostas baseadas no uso de técnicas eletroquímicas demonstram, por outro lado, boa seletividade e sensibilidade, amplo intervalo de determinação e rápida resposta do eletrodo; além disso, não sofrem interferências em função da coloração das amostras.

Normalmente, o princípio da detecção de peróxido de hidrogênio é pela oxidação direta em eletrodos de platina. Entretanto, devido aos valores de potenciais relativamente positivos (algo em torno de 300 a 600 mV *vs.* Ag/AgCl) aplicados no eletrodo de trabalho, este tipo de sensor também é susceptível a outras espécies eletroativas (Guilbault; Lubrano, 1973). Para solucionar este problema, diversos procedimentos de modificações químicas e eletroquímicas nas superfícies dos eletrodos de trabalho têm sido pesquisados para diminuir a energia requerida para a redução de peróxido de hidrogênio (Chi; Dong, 1995; Karyakin; Karyakina *et al.*, 1996; Lin; Tseng *et al.*, 1998; Karyakin; Karyakina; Schmidt, 1999; Karyakin; Karyakina *et al.*, 2000; Karyakin; Puganova *et al.*, 2004; Pena; Gamboa *et al.*, 2009). O uso de complexos de metal-hexacianoferratos em química eletroanalítica tem sido continuamente investigado, porque estes materiais são facilmente imobilizados na superfície dos eletrodos e mostram boas propriedades para o processo de redução do peróxido de hidrogênio (Karyakin, 2001). Por exemplo, Lin e Jan (Lin; Jan, 1997) e Eftekhari (Eftekhari, 2003) reportaram o uso de filmes de Co(II) hexacianoferrato para a redução eletrocatalítica de peróxido de hidrogênio.

Pauliukaite e colaboradores (Pauliukaite; Hocevar *et al.*, 2008) utilizaram um microeletrodo de fibra de carbono modificada com filme de ferro-rutênio de hexacianoferrato (FeRuHCF) para a determinação de peróxido de hidrogênio em pH fisiológico. Os voltamogramas cíclicos mostraram um processo eletrocatalítico para a redução do peróxido de hidrogênio por volta de -0,02 V *vs.* Ag/AgCl. Nessas condições, os autores obtiveram uma faixa linear de 5 a 1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$ com um limite de detecção de 0,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Na tabela 1 são apresentados outros trabalhos relacionados à determinação de peróxido de hidrogênio.

Tabela 1. Trabalhos reportados na literatura para a determinação de peróxido de hidrogênio.

<i>Eletrodo</i>	<i>Potencial (V)</i>	<i>Faixa linea ($\mu\text{mol L}^{-1}$)</i>	<i>LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)</i>	<i>Ref.</i>
MnO₂/Nafion/GCE	+0,80	10-150	2,0	(Zhang; Fang <i>et al.</i> , 2009)
PBCB	0,00	0 - 65	4,2	(Ghica; Brett, 2009)
CrHCF	-	1-100	2,5	(Gonzalez; Kahlert <i>et al.</i> , 2007)
PNRNWs	-0,1	1-8000	1,00	(Qu; Yang <i>et al.</i> , 2007)
CoHCF	0,0	0,5-1700	0,2	(Eftekhari, 2003)
FeRuHCF	-0,02	5-1000	0,9	(Pauliukaite; Hocevar <i>et al.</i> , 2008)
CuO nanowires	-0,2	10-2887	-	(Jia; Guo <i>et al.</i> , 2008)
GaHCF	0,15	4,9-400	1,0	(Yu; Sheng <i>et al.</i> , 2007)
CoHCF	0,0	5,6-1100	0,06	(Lin; Jan, 1997)
Nano-MnO₂	+0,65	0,12- 2160	0,08	(Yao; Xu <i>et al.</i> , 2006)
RuCoHCF	0,05	10-500	2,8	(Salles; Paixao <i>et al.</i> , 2007)

1.4 Estudos de superfície

1.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A concepção inicial do microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi proposta por Knoll em 1935, que conseguiu focalizar o feixe eletrônico sobre a superfície de uma amostra e a gravação da corrente emitida (Knoll, 1935). Três anos mais tarde, Ardenne construiu o primeiro MEV, que possuía duas lentes magnéticas que focalizavam o feixe eletrônico. Dois

conjuntos de bobinas foram usados para defletir o feixe sobre a amostra. A amostra deveria ter uma espessura fina e a corrente produzida era usada para obter micrografias (Thornton, 1968).

A MEV é utilizada tanto para a pesquisa básica como aplicada. Essa técnica permite a observação e a caracterização de diferentes tipos de materiais, a partir da emissão e interação de feixes de elétrons sobre uma amostra, sendo possível caracterizá-los do ponto de vista de sua morfologia e sua organização ultra-estrutural. A MEV apresenta intervalo bastante abrangente na escala de observação, variando da ordem de grandeza de milímetro (mm) ao nanômetro (nm), o que possibilita verificar, por exemplo, estruturas anatômicas de uma planta.

A MEV possui três partes principais: uma coluna eletro-óptica que gera o feixe eletrônico, sistema de vácuo incluindo a câmara onde fica a amostra, a parte de detecção do sinal e o sistema de geração de imagem. Uma amostra submetida a um feixe de elétrons apresenta diversos tipos de sinais, propiciando a cada um deles um modo particular de operação.

O princípio de operação baseia-se fundamentalmente na quantificação dos elétrons secundários emitidos por uma amostra como resposta a uma excitação eletrônica incidente (Figura 8). Esta medida de elétrons secundários (ES) permite uma definição qualitativa da morfologia e topografia da amostra.

O sinal de maior interesse para a formação da imagem são os ES e os retroespalhados (BSE). À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra, estes sinais sofrem modificações de acordo com as variações da superfície. Os ES fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução e os BSE fornecem imagem característica de variação de composição (Duarte, 2003).

Figura 8. Representação esquemática da região de ionização gerada na interação do feixe de elétrons com a superfície em gema como exemplo.

1.4.2 Microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica (AFM, atomic force microscopy) é uma técnica de varredura por sonda baseada na interação entre a amostra e o cantilever, tendo sido desenvolvida por Binnig, Quate e Gerber em 1986 (Binnig; Quate *et al.*, 1986). A montagem típica de um AFM encontra-se representada na Figura 9 e é composta pelo laser, cantilever, componentes de varrimento e detector. Sistemas auxiliares de controle automatizado e de imagem são também empregados, assim como equipamento de estabilização antivibração.

Figura 9. Diagrama de funcionamento do microscópio de força atômica.

Neste sistema trabalha-se de forma semelhante a uma agulha de toca-disco (vinil), onde no lugar da agulha (probe), se encontra o cantilever, que consiste em uma haste flexível em cuja parte inferior é crescida uma ponta com dimensão de poucos micra. Para percorrer a amostra de forma a obter uma imagem, é utilizado um sistema de posicionamento que possui cerâmicas piezoelétricas, capazes de realizar movimentos nas três direções (xyz), com precisão de angstroms. Durante esta varredura, é utilizado um sistema de alinhamento, em que um feixe de laser incide sobre o cantilever e reflete em um sensor de quatro quadrantes, o qual fornece informação da posição do sistema de realimentação e controle (Binnig; Quate *et al.*, 1986). Este corrige a posição do cantilever de forma a manter o contato com a amostra durante a varredura e permite a obtenção da imagem.

A técnica de AFM pode ser classificada quanto ao modo de atuação do cantilever: de contato e de força dinâmica. Esta última é ainda dividida em não-contato e contato intermitente. No AFM de contato intermitente, que foi a técnica utilizada neste trabalho, o cantilever efetua uma varredura vibrando em alta frequência (dezenas a centenas de kilohertz), tocando a amostra suavemente durante a varredura. Quanto maior a constante de

mola, mais rígido é o cantilever e, conseqüentemente, maior será a frequência de oscilação deste durante a varredura (Meyer, 1992).

Comparativamente com outras técnicas de estudo de morfologia, o AFM pode ser utilizado em amostras semicondutoras ou mesmo isolantes (Heinzelmann; Meyer *et al.*, 1988), uma vez que não depende de contatos elétricos ou de condução de corrente. No entanto, o AFM apresenta também algumas limitações. É conhecido que todos os materiais formam camadas de ar e de moléculas de água na sua superfície. A existência de tais perturbações faz com que o cantilever seja defletido para mais próximo da superfície como resultado das forças de adesão e eletrostáticas, provocando forças laterais que tendem a limitar a resolução da instrumentação (Prater C.B., 1995).

1.4.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS “Electrochemical impedance spectroscopy”) é uma das mais utilizadas nos estudos de sensores. A técnica proporciona informações sobre as diferentes constantes de tempo associadas aos processos eletroquímicos que ocorrem nas interfaces de um eletrodo. O princípio da técnica consiste em aplicar uma perturbação senoidal de tensão ao sistema, de pequena amplitude e de frequência ω , gerando assim uma corrente AC (do inglês, “*Alternating Current*”) provocada por um potencial $E \sin(\omega t)$ que, de acordo com a Lei de Ohm, origina a impedância, $Z = [\Delta E \sin(\omega t) / I]$.

A obtenção de informações dos dados de impedância eletroquímica pode ser feita mediante a utilização de circuitos elétricos análogos ou circuitos equivalentes, mas também pode interpretar-se os resultados através de modelos matemáticos. A aplicação de circuitos equivalentes tem como fundamento as semelhanças entre o comportamento da célula eletroquímica e um circuito elétrico, composto tipicamente por resistências e condensadores.

Em sua maioria, os fenômenos estudados em eletroquímica ocorrem em regiões de baixas e altas frequências bem determinadas.

Para um processo de eletrodo simples, as combinações usadas normalmente para reações faradaicas incluem: um componente representando o transporte por difusão, um componente representando a cinética (puramente resistiva) e outro componente representando a capacitância da dupla camada.

O circuito equivalente mais simples designado pelo circuito de Randles (Randles, 1947) está representado na Figura 10 e inclui os seguintes parâmetros:

- A dupla camada: um condensador C_d .
- A impedância do processo faradaico Z_f .
- A resistência não compensada, R_Ω , que é a resistência da solução entre os eletrodos de trabalho e de referência.

A impedância Z_f pode ser subdividida em dois modos equivalentes:

- Uma resistência, R_s , em série com uma pseudo-capacitância, C_s .
- Uma resistência de transferência de carga, R_{ct} , e uma impedância que mede a dificuldade de transporte de massa das espécies eletroativas, chamada de impedância de Warburg, Z_w .

Figura 10. Circuito de Randles para um processo de eletrodo simples (Randles, 1947).

A forma mais comum de representação dos dados é o diagrama em plano complexo, ou Nyquist, onde se representa Z' vs. Z'' . Para o circuito equivalente de Randles completo de uma reação de transferência de carga simples, separando os componentes de impedância em fase e fora de fase, pode mostrar-se que:

$$Z' = R_{\Omega} + \frac{R_{ct} + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}}}{(\sigma\omega^{-\frac{1}{2}} C_d + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{ct} + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}})^2} \quad (7)$$

$$Z'' = \frac{\omega C_d (R_{ct} + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}})^2 + \sigma\omega^2 C_d + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}}}{(\sigma\omega^{-\frac{1}{2}} C_d + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{ct} + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}})^2} \quad (8)$$

Estes componentes estão representados por um gráfico no plano complexo (Figura 11) chamado gráfico de Sluyters ou Cole-Cole.

As duas formas limite das equações 7 e 8 :

1) $\omega \rightarrow 0$

$$Z' = R_{\Omega} + R_{ct} + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}} \quad (9)$$

$$Z'' = -\sigma\omega^{-1/2} - 2\sigma^2 C_d \quad (10)$$

Este limite de baixa frequência é uma linha reta com declive unitário, extrapolada para o eixo real, dá uma intercepção de $(R_{\Omega} + R_{ct} - 2\sigma^2 C_d)$. A linha corresponde a uma reação controlada somente por difusão, e a impedância é a impedância de Warburg, sendo o ângulo igual a $\pi/4$.

2) $\omega \rightarrow \infty$

No limite de altas frequências o controle é puramente cinético e $R_{ct} \gg Z_w$. A analogia elétrica é uma combinação paralela RC. Assim as eq. 1 e 2 tornam-se:

$$Z' = \frac{R_\Omega + R_{ct}}{1 + \omega^2 C_d R_{ct}^2} \quad (11)$$

$$Z'' = \frac{\omega^2 C_d R_{ct}^2}{1 + \omega^2 C_d R_{ct}^2} \quad (12)$$

Conforme pode ser observado nas expressões 11 e 12 nas regiões de altas frequências, o componente real de impedância tende a R_Ω enquanto que nas regiões de baixa frequência tende a $R_\Omega + R_{ct}$. Ao avaliar este comportamento, é possível obter informações sobre a resistência da célula na região das altas frequências e na região de baixas frequências sobre os processos de eletrodo (resistência à transferência de carga).

Eliminando a frequência nas expressões anteriores, se obtêm a relação entre a componente imaginária e a componente real da impedância, que é:

$$Z' - \left(R_\Omega - \frac{R_{ct}}{2}\right) + (Z'')^2 = \left(\frac{R_{ct}}{2}\right) \quad (13)$$

Com isso o gráfico do Z'' em função do Z' resultante da expressão anterior assume um comportamento de um círculo de raio $R_{ct}/2$ com intercepto no eixo dos Z' de R_Ω ($\omega \rightarrow \infty$) e de $R_\Omega + R_{ct}$ ($\omega \rightarrow 0$).

Neste contexto, a representação gráfica Z'' , componente imaginária da impedância, vs Z' , componente real da impedância pode fornecer informações sobre as possíveis naturezas dos elementos que constituem a impedância total do sistema (Benito; Gabrielli *et al.*, 2002).

No caso de uma resistência pura, R , a resposta do sistema é dada pela lei de Ohm:

$$I(t) = \frac{E(t)}{R} = \frac{E_0}{R} (\omega t) \quad (14)$$

Figura 11. Gráfico de impedância no plano complexo de um sistema eletroquímico simples.

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é um método utilizado para obter informações sobre as modificações que ocorrem na dupla camada eletrolítica durante a adsorção de várias espécies.

A região interfacial entre o eletrodo e solução, a dupla camada eletrolítica, é comparável a um condensador clássico de placas paralelas cuja capacitância é dada por:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (15)$$

onde ϵ_0 é a permissividade de vácuo, ϵ_r , é a permissividade relativa, A é a área da superfície do eletrodo e d é a espessura da dupla camada.

A rugosidade e a porosidade, geralmente encontradas quando se utilizam eletrodos sólidos, dão lugar ao chamado elemento de fase constante (CPE). Em sistemas reais, o CPE se manifesta como um condensador não-ideal, no caso de uma interface bloqueada este elemento é descrito por:

$$Q_{\text{CPE}} = b (i\omega C)^2 \quad (16)$$

onde b é uma constante de proporcionalidade.

Foi demonstrado que, para eletrodos porosos, o parâmetro de rugosidade é $\alpha = 0,5$, enquanto que para eletrodos lisos é $\alpha = 1$.

2. Objetivos

Os objetivos deste trabalho são:

- 1) Verificar o comportamento eletroquímico do peróxido de hidrogênio em eletrodos modificados com filme de azul de metileno e óxido de rutênio de hexacianoferrato.
- 2) Estudar a adição de CNTs na superfície eletródica.
- 3) Avaliar o efeito da presença de Fe^{3+} na resposta amperométrica do H_2O_2
- 4) Desenvolver um sensor para a determinação de peróxido de hidrogênio e sua aplicação na determinação deste analito em soluções contidas em reatores durante processo Fenton.

3. Parte Experimental

3.1 Reagentes

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de qualidade analítica e com água ultrapura de resistividade 18 M Ω cm obtida através de um sistema de purificação Nanopure Infinity, Barnstead. Os reagentes utilizados foram KCl, H₂O₂, NaOH, HCl, Na₂SO₄, Na₂B₄O₇·10H₂O de pureza analítica adquiridos da Merck (Darmstadt, Alemanha). N,N-Dimetilformamida (DMF), K₃[Fe(CN)₆] e KNO₃ foram obtidos da Fluka, Suíça. NaCl e HNO₃ foram obtidos da Riedel-de Haën, Alemanha. O monômero Azul de metileno (MB) foi adquirido da Aldrich (Alemanha). As soluções de H₂O₂ e HCl foram preparadas pela diluição dos reagentes concentrados. As soluções de peróxido de hidrogênio de concentração 30% foram preparadas e padronizadas segundo procedimentos descritos na literatura (Vogel, 1978).

Nanotubos de carbono de paredes múltiplas foram obtidos desde a NanoLab, EUA, com 95% de pureza, 30±10 nm de diâmetro e 1-5 μ m de comprimento.

3.2 Instrumentação

Um bipotentiostato Autolab de PGSTAT 30 (Eco Chemie) com um software para aquisição dos dados disponibilizados pelo fabricante (GPES versão 4,8) foi utilizado para as medições eletroquímicas. Experimentos foram realizados em uma célula eletroquímica convencional, utilizando-se eletrodo de trabalho de carbono vítreo (CV) e compósito de carbono (CC) (Bergamini; Teixeira *et al.*, 2006), de referência de Ag/AgCl/KCl_(sat) saturado e auxiliar de platina.

Estudos com eletrodo rotativo de carbono vítreo ($r = 0,72 \text{ cm}^2$) foram realizados utilizando um sistema rotativo (AFMSRX, Pine Instrument Company) conectado ao bipotenciostato da Autolab.

Imagens topográficas de AFM foram obtidas para superfícies de carbono vítreo modificadas com filme de RuOHCF (óxido de rutênio de hexacianoferrato) utilizando-se um sistema de imagens Pico SPM-LE Molecular, operando-se com um cantilever no modo contato intermitente (AAC), ligeiramente abaixo da frequência de ressonância de aproximadamente 305 kHz no ar.

A morfologia das superfícies de carbono vítreo modificadas com filme de RuOHCF na ausência e presença de nanotubos de carbono foi analisada usando um Microscópio Eletrônico de Varredura com Field Emission Gun (MEV FEG) JEL JSM-7401 F.

Os ensaios de espectroscopia eletroquímica de impedância (EIS) foram realizados utilizando um analisador de tipo Solartron 1250 com a interface Solartron 1286 da Solartron Analytical, Inglaterra UK. O controle dos parâmetros utilizados durante os ensaios de espectroscopia de impedância, a aquisição e o tratamento dos dados obtidos foram efetuados por intermédio do software Zplot 2.4 (Scribner Associates, EUA). Durante o registro dos espectros de impedância foi sempre aplicando um sinal de amplitude de 10 mV num intervalo de frequências 65 a 0.1 kHz.

As medidas de pH foram realizadas utilizando um medidor de pH da Crison (Espanha), modelo micropH 2001. Todas as medidas experimentais foram efetuadas à temperatura ambiente $25^\circ \pm 1 \text{ C}$.

3.3 Construção do eletrodo de referência de $\text{Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat})}$

Para a construção do eletrodo de referência foi utilizado um fio de Ag de aproximadamente 1 mm de diâmetro. Este fio foi polido com lixa d'água 600 (óxido de

silício). A seguir, foi depositado AgCl sobre o fio de prata mantendo-se um potencial constante (1,3 V) por 400 segundos em uma solução saturada de NaCl utilizando um eletrodo de Ag/AgCl comercial como referência e um eletrodo de platina como auxiliar. Em seguida, o fio foi introduzido em ponta plástica de pipeta contendo solução saturada de NaCl e na ponta da ponteira de plástico foi fixado sob pressão um pedaço de separador de baterias com o objetivo de permitir o contato eletrolítico. O bom funcionamento dos eletrodos de referência foi checado registrando-se voltamogramas em solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ e comparando-se o voltamograma obtido com aquele registrado empregando-se eletrodo de referência comercial.

3.4 Funcionalização dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs)

Uma massa de 120 mg de MWCNTs foi dispersada em uma solução de HNO_3 e agitada por 24 horas. O produto foi recolhido em filtro de papel e lavado várias vezes com água nanopura até que a solução se tornasse neutra ($pH \approx 7,0$). Os nanotubos funcionalizados foram secados a $80^\circ C$ por 24 horas. Este procedimento foi utilizado para garantir que todos os metais de transição utilizados como catalisadores na produção de MWCNTs fossem removidos. O HNO_3 promove alguma distribuição dos nanotubos de carbono e introduz grupos carboxílicos ($-COOH$) nos terminais e nos defeitos da parede lateral da estrutura dos nanotubos .

Após a funcionalização, os MWCNTs foram dispersos em DMF 1 % (m/V) e sonificados por 4 horas para assegurar uma mistura homogênea. A deposição dos MWCNTs na superfície do eletrodo foi realizada por “casting” e o eletrodo foi deixado para secar à temperatura ambiente.

3.5 Eletrodeposição dos filmes

3.5.1 Eletropolimerização de Azul de Metileno

O eletrodo de CC foi pré-tratado eletroquimicamente em solução de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,025 mol L^{-1} e Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (pH: 9,2), primeiro aplicando um potencial fixo em +0,9 V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{sat})}$ durante 240 s, seguido por voltametria cíclica entre -1,0 e +1,0 V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{sat})}$ a 100mV s^{-1} até obter-se um voltamograma estável. O filme de MB foi eletropolimerizado por voltametria cíclica aplicando-se 30 ciclos de potencial entre -0,75 e +1,0 V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{sat})}$ em soluções contendo o azul de metileno 1 mmol L^{-1} , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,025 mol L^{-1} e Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1} (pH: 9,2). Para a verificação da estabilidade do sinal de corrente do eletrodo modificado, 15 ciclos de potencial foram efetuados em solução contendo KCl 0,5 mol L^{-1} e HCl 0,05 mol L^{-1} .

O revestimento do eletrodo de CC com MWCNTs foi realizado colocando um volume de 2,5 μL da dispersão MWCNT/DMF na superfície do eletrodo de CC usando uma micropipeta e deixando secar à temperatura ambiente. Diferentes procedimentos foram utilizados para modificar o eletrodo de CC, a fim de avaliar a melhor resposta do sensor fabricado para a determinação de peróxido de hidrogênio:

- O filme de azul de metileno foi eletrodepositado na superfície do eletrodo de CC sem a incorporação de **MWCNTs (CC/PMB)**.
- O eletrodo de CC foi modificado com uma dispersão de 25 (**CC/MWCNTs25**) ou 50 (**MWCNTs50/CC**) μg de MWCNTs.
- O eletrodo de CC foi modificado com uma dispersão de 25 ou 50 μg de MWCNTs, seguida da eletropolimerização de azul de metileno (**CC/MWCNTs25/PMB** e **CC/MWCNTs50/PMB**).
- A eletrodeposição foi realizada antes do revestimento com uma dispersão de 25 ou 50 μg de MWCNTs (**CC/PMB/MWCNTs25** e **CC/PMB/MWCNTs50**).

3.5.2 Modificação da superfície do eletrodo com filme de RuOHCF

A superfície do eletrodo de CV foi polida com alumina ($\phi = 1 \mu\text{m}$) antes da modificação e em seguida, lavada com água deionizada. O filme de RuOHCF foi eletrodepositado por voltametria cíclica aplicando-se repetitivos ciclos de potencial (-0,5 a 1,3 V vs. Ag/AgCl/KCl_(sat) a 50 mV s^{-1}) em soluções contendo KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, K₃Fe(CN)₆ 1 mmol L^{-1} e RuCl₃ 1 mmol L^{-1} . Para a verificação da estabilidade do sinal de corrente do eletrodo modificado, 15 ciclos de potencial foram efetuados em solução de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

A deposição dos MWCNTs sobre o eletrodo de CV foi realizada colocando $5 \mu\text{L}$ da dispersão MWCNT/DMF na superfície do eletrodo de CV usando uma micropipeta e deixando secar a temperatura ambiente.

- O eletrodo de CV foi modificado com uma dispersão de 50 (CV/MWCNTs(A)) ou 100 (CV/MWCNTs(B)) μg de MWCNTs.

- O eletrodo de CV foi modificado com uma dispersão de 50 ou 100 μg de MWCNTs, seguida da eletrodeposição do filme de RuOHCF (CV/MWCNTs(A)/RuOHCF e CV/MWCNTs(B)/RuOHCF).

3.6 Célula para análise por injeção em fluxo

Os experimentos por injeção em fluxo (FIA) foram realizados adaptando-se um eletrodo de carbono vítreo em uma célula de configuração “wall-jet”, como se apresenta na Figura 12.

As soluções foram impulsionadas por pressurização, utilizando uma bomba de aquário de ar para evitar as indesejáveis pulsações observadas nas bombas peristálticas. O controle da vazão do transportador foi realizado pela adaptação de uma válvula de aquário.

Figura 12. Sistema FIA: (a) eletrodo de trabalho, (b) eletrodo de referência, (c) eletrodo auxiliar, (d) alça de amostragem, (e) amostra e (f) solução transportadora.

4. Resultados e Discussão

4.1 Filme de azul de metileno

4.1.1 Eletropolimerização do monômero Azul de Metileno na superfície do eletrodo de compósito de carbono

O eletrodo de CC foi sujeito a um pré-tratamento eletroquímico. Este confere maior estabilidade à superfície do eletrodo com consequente diminuição da sobretensão e corrente capacitiva. Também há um aumento na atividade da superfície dos eletrodos, por introdução ou alteração dos grupos funcionais, sendo esses grupos funcionais possíveis mediadores entre a superfície dos eletrodos e as espécies eletroativas. No caso de eletrodos de CC, a anodização remove compostos orgânicos presentes na superfície dos eletrodos, tornando a superfície mais hidrofílica e consequentemente mais acessível às espécies em solução. Além disso, o pré-tratamento também é útil para remover impurezas introduzidas no processo de polimento do eletrodo (Engstrom, 1982).

O filme de Azul de Metileno (Methylene Blue, MB) foi eletrodepositado a partir de seu monômero em concentração de 1 mmol L^{-1} em solução de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ com Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 9,2 (Figura 13). Foi observado por Barsan e colaboradores que o ânion SO_4^{2-} confere um efeito catalítico na eletropolimerização do MB. O pH da solução tampão tem uma significativa influência sobre a formação do polímero do MB, conforme relatado anteriormente (Barsan; Pinto *et al.*, 2008).

Figura 13. Voltamogramas cíclicos registrados durante a modificação da superfície do eletrodo de CC em solução contendo Azul de Metileno 1 mmol L^{-1} , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ e Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH: 9,2). v : 50 mV s^{-1} .

A eletropolimerização do Azul de Metileno foi realizada por voltametria cíclica. Pode-se observar na Figura 13 um pico anódico devido à presença do monômero em $-0,24 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat})}$. Conforme aumenta o número de ciclos de potencial, o pico do monômero decresce e há um aumento da corrente do pico anódico devido à formação e imobilização do polímero na superfície do eletrodo. Esse pico anódico desloca-se para potenciais próximos a $0,0 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat})}$, após 30 ciclos de potencial. A etapa chave do processo de polimerização é a oxidação irreversível do monômero e a formação de um cátion radical, que é instável e se liga com outros radicais através do grupo amino. É provável que antes da formação das espécies cátion radical um dos substituintes do grupo amino seja oxidado em um mecanismo envolvendo hidroperóxidos. Estes ânions podem atacar um dos grupos metila

do grupo amino terciário do anel aromático (Barsan; Pinto *et al.*, 2008; Ghica; Brett, 2009). A formação do dímero é representada na Figura 14:

Figura 14. Estrutura química do dímero Azul de metileno.

O excesso superficial (Γ) foi determinado medindo-se a carga a partir da área do último voltamograma (Figura 15) referente à verificação da estabilidade da formação do polímero Azul de Metileno (PMB), conforme a seguinte equação:

$$\Gamma = \frac{Q}{nFA} \quad (17)$$

onde F é a constante de Faraday, n o número de elétrons transferido por molécula de espécie redox ativa e A é a área do eletrodo. O excesso superficial foi calculado medindo-se a carga, obtendo-se o valor de Γ : $3,76 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-2}$.

A estabilidade do filme foi verificada conforme se mostra na Figura 15. Pode-se observar que o filme é bastante estável, pois a corrente se mantém constante mesmo após vários ciclos de potencial. Um par redox também pode ser observado nos voltamogramas com potencial de pico em 0,12 V vs. Ag/AgCl/KCl_(sat), referente à oxidação e redução do polímero, conforme mostra a Equação 18.

Figura 15. Verificação da estabilidade do filme PMB em eletrólito suporte KCl 0,1 mol L⁻¹ e HCl 0,01 mol L⁻¹. v : 100 mV s⁻¹. Γ : $3,76 \times 10^{-4}$ mol cm⁻². 15 ciclos. v : 50 mV s⁻¹.

A Figura 16A mostra os voltamogramas cíclicos registrados para o filme de PMB em diferentes velocidades de varredura, de 20 a 200 mV s⁻¹. Pode-se observar que a corrente aumentou conforme aumentou a velocidade de varredura, e que a corrente dos picos anódico e catódico depende linearmente da raiz quadrada da velocidade de varredura, Figura 16B. Este resultado sugere que o processo é controlado por difusão e é similar aos reportados na literatura (Barsan; Pinto *et al.*, 2008). Neste caso, o processo redox é controlado pela difusão de contra íons através do filme polimérico, o qual tem um importante papel na manutenção da eletroneutralidade de carga na superfície do eletrodo.

Figura 16. Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com filme de PMB em diferentes velocidades de varredura ($20\text{-}200\text{ mV s}^{-1}$) em solução de eletrólito suporte KCl $0,5\text{ mol L}^{-1}$ e HCl $0,05\text{ mol L}^{-1}$ (A). Dependência da corrente de pico anódica e catódica com a raiz quadrada da velocidade de varredura (B).

4.1.2 Efeito do contra-ión do eletrólito suporte

O estudo foi realizado em diferentes soluções de eletrólito suporte, sendo avaliada a influência dos cátions. Os resultados são apresentados na Figura 17. A redução do polímero é acoplada ao movimento de cátions da solução de eletrólito suporte através da matriz polimérica, para compensar as mudanças de carga dentro do filme. Pode-se observar na Figura 17 que a presença do Li^+ acarreta uma pequena diminuição na corrente durante o processo de eletrorredução do filme e esse fato pode ser explicado pelo grande raio hidratado, o que dificulta a difusão através da rede polimérica.

Figura 17. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de CC modificado com PMB em diferentes eletrólitos suporte KCl, NaCl e LiCl 0,1 mol L⁻¹. v : 50 mV s⁻¹.

4.1.3 Redução eletrocatalítica do peróxido de hidrogênio em superfície modificada com filme de PMB

A determinação eletroanalítica de peróxido de hidrogênio foi realizada utilizando a técnica de amperometria, fixando o potencial em 0,0 V *vs.* Ag/AgCl/KCl_(sat). Este potencial foi escolhido tendo em conta a seletividade das determinações. A Figura 18 apresenta os sinais amperométricos obtidos durante adições sucessivas de soluções com concentrações crescentes de peróxido de hidrogênio. Com estas adições há um aumento proporcional na corrente devido à redução eletrocatalítica do peróxido de hidrogênio pela presença do filme PMB na superfície do eletrodo.

Figura 18. Sinais amperométricos obtidos para adições de H_2O_2 em um intervalo de concentração de 109 a 3000 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (A). A solução de eletrólito suporte consistiu em KCl 0,1 mol L^{-1} e HCl 0,01 mol L^{-1} , $E = 0,0 \text{ V}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{sat})}$. Em destaque é mostrada a curva de calibração obtida com os dados extraídos do experimento amperométrico (B).

Obteve-se como resultado uma curva de calibração em um intervalo de concentração de peróxido de hidrogênio de 109 a 3000 $\mu\text{mol L}^{-1}$, originando uma reta de acordo com a equação: $-I (\mu\text{A}) = 1,10 + 0,022 [\text{H}_2\text{O}_2] (\mu\text{mol L}^{-1})$, $R^2 = 0,9994$. Os limites de detecção e quantificação foram estimados em 18,6 ($S/N = 3$) e 62,1 ($S/N = 10$) $\mu\text{mol L}^{-1}$. Um possível mecanismo para o processo eletrocatalítico da redução de peróxido de hidrogênio utilizando o eletrodo de PMB está ilustrado no Esquema 2.

Esquema 2. Redução eletrocatalítica do H_2O_2 na presença do filme PMB.

4.1.4 Modificação da superfície do eletrodo de compósito de carbono com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs)

A Figura 19 mostra o típico crescimento de um filme de PMB sobre eletrodo de CC/MWCNTs50 em um experimento realizado em solução do monômero 1 mmol L^{-1} , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ e Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH: 9,2). A eletropolimerização do monômero começa em potencial perto de $-0,3 \text{ V}$ vs. $\text{Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat})}$ e um pico correspondente à formação do polímero é claramente notado em $0,058 \text{ V}$ após 30 ciclos de potencial. Pela análise da Figura 19 é possível observar um aumento de corrente na presença dos MWCNTs devido à maior área superficial fornecida pelos nanotubos de carbono (Carvalho; Gouveia-Caridade *et al.*)

Figura 19. Voltamogramas cíclicos registrados durante a eletropolimerização de MB no eletrodo CC/MWCNTs50 em solução contendo MB 1 mmol L^{-1} , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ e Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH: 9,2). v : 50 mV s^{-1} .

Após a modificação do eletrodo CC/MWCNTs50/PMB foi avaliada a estabilidade do sensor em solução de eletrólito suporte de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Pode-se observar na Figura 20 uma diminuição da corrente dos picos de oxidação e redução com um leve deslocamento dos picos anódicos e catódicos, devido à presença do monômero na superfície do eletrodo. Após certo tempo foram obtidos voltamogramas sobrepostos, indicando a estabilização do filme.

Figura 20. Verificação da estabilidade do filme CC/MWCNTs50/PMB em solução de eletrólito suporte contendo KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. v : 100 mV s^{-1} .

Pode-se observar na Figura 21A que o aumento da velocidade de varredura causa um acréscimo proporcional na corrente, demonstrando que o fluxo de elétrons dentro do filme é rápido. A Figura 21B mostra uma relação linear entre a corrente de pico e a velocidade de varredura, ao contrário do que é esperado quando o processo é controlado por difusão da espécie eletroativa em solução. Esse tipo de comportamento é típico quando o filme é adsorvido na superfície do eletrodo.

Figura 21. Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com filme de CC/MWCNTs50/PMB em solução de eletrólito suporte $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{HCl } 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ registrados em diferentes velocidades de varredura de 20 a 200 mV s^{-1} (A). Dependência linear do pico de corrente anódica e catódica com a velocidade de varredura (B).

Na Figura 22 são mostrados voltamogramas cíclicos registrados utilizando vários tipos de eletrodos modificados em solução contendo peróxido de hidrogênio. Como pode ser observado na Figura 22A, a eletrorredução do peróxido de hidrogênio no eletrodo modificado CC/MWCNTs50 ocorre irreversivelmente perto de $0,3 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat})}$, em processo similar ao observado com o eletrodo modificado CC/PMB/MWCNTs50 (Figura 22B). Portanto, os MWCNTs têm um efeito eletrocatalítico sobre a redução do peróxido de hidrogênio.

A atividade eletrocatalítica do eletrodo modificado CC/MWCNTs50/PMB para a redução do peróxido de hidrogênio é demonstrada na Figura 22C. Após a adição de peróxido de hidrogênio, houve um aumento significativo na corrente, mas este processo ocorre em

potenciais mais negativos em comparação ao que é observado com o eletrodo modificado CC/PMB/MWCNTs50 (Figura 22B). Ao comparar estes resultados, parece que os MWCNTs50 são distribuídos ao longo do filme de PMB na estrutura do CC/PMB/MWCNTs50 e estão expostos diretamente ao peróxido de hidrogênio, enquanto que a mesma interação não ocorre quando o filme de PMB é depositado após a imobilização dos MWCNTs50 no eletrodo modificado CC/MWCNTs50/PMB.

Figura 22. Voltamogramas cíclicos realizados em solução contendo $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{HCl } 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ antes e após a adição de H_2O_2 (concentração final $0,91$ e $1,67 \text{ mmol L}^{-1}$) usando os eletrodos modificados CC/MWCNTs50 (A), CC/PMB/MWCNTs50 (B) e CC/MWCNTs50/PMB. v : 50 mV s^{-1} .

4.1.5 Características das diferentes estruturas por Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizada para examinar as propriedades interfaciais do eletrodo de CC. As medições foram realizadas em solução contendo KCl 0,1 mol L⁻¹ e HCl 0,01 mol L⁻¹. A Figura 23A mostra os espectros de impedância obtidos em 0,0 V para vários eletrodos modificados com MWCNT e PMB.

Figura 23. Espectros de impedância no plano complexo obtidos com eletrodos de compósito com diferentes estruturas em eletrólito suporte KCl 0,1 mol L⁻¹ e HCl 0,01 mol L⁻¹ (A). Circuito elétrico equivalente utilizado para a modelação dos espectros EIS obtidos no eletrodo de compósito de carbono com as diferentes estruturas.

A modelação dos espectros de impedância da Figura 23A foi realizada utilizando o circuito equivalente da Figura 23B. Este circuito elétrico é constituído por uma resistência R_{Ω} , sendo esta a resistência da célula eletroquímica que se encontra em série com C_f e R_f em paralelo, representando a capacitância e a resistência do filme, respectivamente. As reações dos centros redox dentro da camada de filme poroso são representadas em série pelo elemento de Warburg (Z_w). Este último elemento manifesta-se em alta frequência e foi considerado necessário a fim de se obter um bom ajuste dos espectros. A resistência da célula foi de $2,3 \pm 0,2 \, \Omega \, \text{cm}^2$ em todos os espectros. Em eletrodos de CC sem modificação, os valores de resistência e capacitância encontrados foram $13,0 \, \Omega \, \text{cm}^2$ e $196 \, \mu\text{F} \, \text{cm}^{-2}$, respectivamente, enquanto esses valores para CC/PMB foram $11,6 \, \Omega \, \text{cm}^2$ e $3,07 \, \text{mF} \, \text{cm}^{-2}$, respectivamente. Assim, o eletrodo modificado CC/PMB é um pouco mais condutivo que o eletrodo não modificado de CC polarizado em $0,0 \, \text{V vs. Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat})}$.

A Tabela 2 mostra os valores de resistência e capacitância obtidos pelo ajuste dos espectros de impedância para os vários tipos de eletrodos modificados com MWCNT. Existem erros associados com os valores de R_f , uma vez que apenas a parte inicial do semicírculo poderia ser registrado. No entanto, o erro nos valores de C_f é baixo ($<0,5\%$), de modo que a discussão se concentrará sobre eles. Valores de capacitância foram maiores na presença de MWCNT e valores menores de resistência e capacitância foram observados para os eletrodos modificados CC/MWCNT25 e CC/MWCNT25/PMB. Isso pode ser atribuído a uma menor quantidade de MWCNTs na superfície do eletrodo e tal fato pode ser confirmado comparando-se as estruturas contendo diferentes quantidades de MWCNTs. Por exemplo, o valor de C_f aumentou de $64,7$ para $101,8 \, \text{mF} \, \text{cm}^{-2}$ na mudança de CC/PMB/ MWCNTs25 para CC/PMB/MWCNTs50. Como conclusão, pode-se observar que a modificação com uma maior quantidade de MWCNTs leva a maiores valores de capacitância, refletindo em uma rápida cinética de transferência de elétrons nos eletrodos modificados.

Tabela 2. Dados obtidos do ajuste dos espectros de impedância do eletrodo de compósito de carbono com as diferentes estruturas em solução contendo KCl 0,1 mol L⁻¹ e HCl 0,01 mol L⁻¹ em 0,0 V vs. Ag/AgCl/KCl_(sat).

<i>Estrutura</i>	<i>C_f</i> <i>(mF cm⁻²)</i>	<i>R_f</i> <i>(kΩ cm²)</i>
CC/MWCNTs50	39,5	1,34
CC/MWCNTs25	20,9	0,68
CC/PMB/MWCNTs50	101,8	2,11
CC/PMB/MWCNTs25	64,7	0,27
CC/MWCNTs50/PMB	47,7	2,24
CC/MWCNTs 25/PMB	21,5	0,82

4.1.6 Estudo da redução eletrocatalítica do peróxido de hidrogênio na superfície dos eletrodos modificados

A influência do filme PMB e MWCNTs foi examinada na resposta do peróxido de hidrogênio por amperometria, usando os diferentes eletrodos modificados. Levando-se em conta a seletividade das determinações amperométricas, o potencial selecionado foi de 0,0 V vs. Ag/AgCl/KCl(sat). Neste potencial, a estrutura CC/PMB/MWCNTs50 foi a que mostrou a melhor sensibilidade, como visto nas curvas analíticas da Figura 24.

Figura 24. Resposta amperométrica para os diferentes tipos de eletrodos modificados obtidos para soluções de H_2O_2 em um intervalo de concentração de 109 a 1047 $\mu mol\ L^{-1}$ H_2O_2 em solução contendo $KCl\ 0,1\ mol\ L^{-1}$ e $HCl\ 0,01\ mol\ L^{-1}$, $E = 0,0\ V$ vs. $Ag/AgCl/KCl_{(sat)}$.

A Figura 25 mostra os resultados de um típico experimento amperométrico realizado com o eletrodo modificado CC/PMB/MWCNTs50. Pode ser observado que o sensor apresentou uma resposta linear em uma faixa de concentração de 109 a 3000 $\mu mol\ L^{-1}$. A sensibilidade foi de 108 $\mu A\ mmol^{-1}L\ cm^{-2}$ e os limites de detecção e quantificação foram estimados em 20,7 (S/N = 3) e 69,1 (S/N = 10) $\mu mol\ L^{-1}$.

Figura 25. Sinais amperométricos obtidos para soluções de peróxido de hidrogênio em um intervalo de concentração de 109 a 3000 $\mu\text{mol L}^{-1}$ H_2O_2 . A solução eletrolítica consistiu em solução de KCl 0,5 mol L^{-1} e HCl 0,05 mol L^{-1} , $E = 0,0$ V vs. Ag/AgCl/KCl_(sat) (A). Em destaque é mostrada a curva de calibração obtida com os dados extraídos do experimento amperométrico (B).

A repetibilidade do método foi avaliada através do cálculo do desvio padrão relativo de repetitivos voltamogramas cíclicos registrados em solução de peróxido de hidrogênio 2,0 mmol L^{-1} , KCl 0,1 mol L^{-1} e HCl 0,01 mol L^{-1} . O desvio padrão relativo foi de 1,6 %. A estabilidade ao longo do tempo foi avaliada para o eletrodo modificado CC/PMB/MWCNTs50. Os resultados indicaram que a resposta se manteve constante depois de quatro horas, indicando que o sensor proposto é adequado para fins analíticos (Figura 26).

Figura 26. Estabilidade da resposta do eletrodo modificado CC/PMB/MWCNTs50 em solução de H_2O_2 2,0 mmol L^{-1} . A solução eletrolítica consistiu em KCl 0,5 mol L^{-1} e HCl 0,05 mol L^{-1} , $E = 0,0 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl/KCl_(sat).

4.2 Filme de Óxido de rutênio de hexacianoferrato

4.2.1 Modificação da superfície de carbono vítreo com filme de RuOHCF

Inicialmente foi avaliada a resposta do eletrodo de carbono vítreo na presença de peróxido de hidrogênio. Voltamogramas registrados em solução de eletrólito suporte contendo KCl 0,5 mol L⁻¹ e HCl 0,05 mol L⁻¹, antes e depois da adição de peróxido de hidrogênio, são mostrados na Figura 27.

Figura 27. Voltamogramas cíclicos registrados em solução contendo KCl 0,5 mol L⁻¹ e HCl 0,05 mol L⁻¹, antes (a) e depois (b) da adição de H₂O₂ 1 mmol L⁻¹. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Os experimentos realizados com o eletrodo de carbono vítreo sem modificação da superfície mostram claramente que o peróxido de hidrogênio não é eletroativo na faixa de potencial considerada, pois o sinal é similar ao obtido na ausência de peróxido de hidrogênio, justificando-se, portanto, a modificação da superfície do eletrodo.

Inicialmente, o filme de RuOHCF foi eletrodepositado por voltametria cíclica (Figura 28) a partir de uma solução recém preparada contendo KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 1 mmol L^{-1} e RuCl_3 1 mmol L^{-1} , executando-se vários ciclos de potencial (-0,5 a 1,3 V a 100 mV s^{-1}).

Figura 28. Voltamogramas cíclicos registrados durante a modificação da superfície do eletrodo de carbono vítreo em solução contendo KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 1 mmol L^{-1} e RuCl_3 1 mmol L^{-1} . $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Na Figura 28, pode-se observar um aumento da corrente referente aos picos catódicos e anódicos devido à imobilização do material eletroativo na superfície do eletrodo. Os pares redox do filme devem-se aos processos de transferência de elétrons entre as espécies Ru(II)/Ru(III)/Ru(IV) e Fe(II)/Fe(III).

A quantidade do filme de RuOHCF imobilizada na superfície do eletrodo de carbono vítreo foi controlada pelo número de ciclos de potencial. O excesso superficial (Γ) foi determinado medindo-se a carga a partir da área do último voltamograma na verificação da

estabilidade (Figura 29a), processo redox do par Ru (II)/Ru (III)), conforme a Equação 18, obtendo-se o valor de Γ : $6,55 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$.

Figura 29. Verificação da estabilidade do filme RuOHCF em eletrólito suporte KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura 100 mV s^{-1} . Γ : $6,55 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$. 15 ciclos.

Quatro pares redox podem ser observados nos voltamogramas apresentados na Figura 29, com potenciais de pico em 0,05, 0,6, 0,90 e 1,01 V vs. Ag/AgCl/KCl_(sat). Com isso, pode-se propor as seguintes reações eletródicas do filme de RuOHCF em eletrólito contendo K^+ :

Pode-se observar também na Figura 29 que o filme é bastante estável, pois a corrente se mantém constante mesmo após vários ciclos de potencial. Cataldi e colaboradores demonstraram que filmes de CoHCF com Ru incorporado apresentam uma maior estabilidade devido à formação de ligações Ru-O-Fe (Cataldi; De Benedetto *et al.*, 1998).

O efeito da velocidade de varredura no comportamento eletroquímico do filme de RuOHCF foi estudado conforme mostra-se na Figura 30:

Figura 30. Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com filme de RuOHCF em diferentes velocidades de varredura em eletrólito suporte KCl 0,5 mol L⁻¹ e HCl 0,05 mol L⁻¹. Área do eletrodo 0,7268 cm².

Pode-se observar na Figura 30A que quando foi aumentada a velocidade de varredura houve um aumento proporcional na corrente, demonstrando que o fluxo de elétrons dentro do filme é rápido. A Figura 30B mostra uma relação linear entre a corrente de pico (medida em 0,0 V vs. Ag/AgCl/KCl_(sat)) e a velocidade de varredura. Esse tipo de comportamento é característico para eletrodos modificados que apresentam processo redox reversível.

A relação entre a corrente de pico e a velocidade de varredura pode ser expressa pela seguinte equação (Chen; Lu *et al.*, 2005):

$$I_p = n^2 F^2 v a \Gamma / 4RT \quad (23)$$

onde Γ , v , a , I_p e T representam o excesso superficial, a velocidade de varredura, área do eletrodo, a corrente de pico e a temperatura, respectivamente. A equação também indica que a corrente de pico depende da quantidade de material adsorvido na superfície do eletrodo. Observa-se na Figura 30 que nas diferentes velocidades de varredura existe uma separação entre os picos do par Ru(II)/Ru(III) próxima de zero, o que indica uma rápida propagação de carga.

4.2.2 Efeito do contra íon do eletrólito suporte

Quando o estado redox do filme é alterado, ocorre entrada e saída de íons para providenciar a eletroneutralidade de carga dentro do filme (Cai; Xue *et al.*, 2000). A Figura 31 mostra o estudo realizado com três contra-cátions contidos na solução de eletrólito suporte.

Figura 31. Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com filme de RuOHCF em diferentes eletrólitos suporte: KCl, NaCl e LiCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura 100 mV s^{-1} .

Pode-se observar na Figura 31 que o filme de RuOHCF responde para os três cátions estudados, mas de forma diferente. Na presença de KCl o filme responde satisfatoriamente com potencial de pico do par redox Ru(II)/Ru(III) em $0,0 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat})}$. Pode-se observar que na presença de NaCl o potencial de pico do par redox Ru(II)/Ru(III) se deslocou para potenciais mais negativos, mas o sinal de corrente aumentou. Este fato favorece a análise de amostras biológicas.

No caso do Li^+ , o sinal de corrente diminuiu consideravelmente em comparação com o K^+ e Na^+ . Este fato pode ser devido ao diâmetro hidratado do Li^+ ser maior que as cavidades do filme de RuOHCF. A Tabela 3 apresenta os valores dos diâmetros hidratados de cada cátion.

Tabela 3. *Diâmetro hidratado dos cátions.*

<i>Cátion</i>	<i>Diâmetro hidratado (nm)</i>
Li ⁺	0,42
Na ⁺	0,36
K ⁺	0,24

Pode-se especular que as cavidades da estrutura cristalina do filme de RuOHCF possuem um tamanho maior que os contra-cátions hidratados, diferentemente do que ocorre com os filmes de Azul de Prússia (Karyakin; Karyakina; Gorton, 1999) e CoHCF (Cai; Xue *et al.*, 2000), que bloqueiam a entrada de Na⁺ e Li⁺ dentro de sua estrutura.

4.2.3 Efeito da concentração do eletrólito suporte

A concentração do eletrólito suporte, KCl, foi avaliada entre 0,01 e 0,50 mol L⁻¹. Pode-se observar na Figura 32 que a resposta voltamétrica do eletrodo modificado com RuOHCF também é afetada pela concentração do eletrólito suporte. Quando a concentração de eletrólito foi menor, o potencial do par redox Ru(II)/Ru(III) foi deslocado para potenciais mais negativos. A dependência do potencial de pico (E_p), a separação dos potenciais de pico (ΔE_p) e o potencial formal (E^0) com relação à concentração do eletrólito suporte encontram-se na Tabela 4.

Figura 32. Voltamogramas cíclicos registrados com eletrodo modificado com filme de RuOHCF com diferentes concentrações de eletrólito suporte KCl : (—) 0,01, (—) 0,1 e (—) 0,5 mol L⁻¹. HCl 0,05 mol L⁻¹.

Tabela 4. Dependência de E_p , ΔE_p , e $E^{o'}$ na concentração do eletrólito suporte.

Concentração de eletrólito suporte (mol L ⁻¹)	E_{pa} (mV)	E_{pc} (mV)	ΔE_p (mV)	$E^{o'}$ (mV)
0,01	41,2	-49,4	90,6	45,3
0,1	64,3	2,31	61,7	33,3
0,5	88,3	50,1	38,2	69,2

4.2.4 Estudo da redução electrocatalítica do peróxido de hidrogênio na superfície do eletrodo modificado de RuOHCF

A Figura 33 mostra os sinais voltamétricos obtidos para adições de peróxido de hidrogênio utilizando o eletrodo modificado com filme de RuOHCF em eletrólito suporte (KCl 0,5 mol L⁻¹ e HCl 0,05 mol L⁻¹).

Figura 33. Voltamogramas cíclicos registrados utilizando eletrodo modificado com filme de RuOHCF na ausência (a) e presença de peróxido de hidrogênio (b-c) (concentração final 1,00 (b), 2,00 (c) mmol L⁻¹). Eletrólito suporte KCl 0,5 mol L⁻¹ e HCl 0,05 mol L⁻¹, Γ : $1,716 \times 10^{-8}$ mol cm⁻². Velocidade de varredura 25 mV s⁻¹.

Quando a superfície do eletrodo é modificada, (Figura 33a) observa-se um sinal de corrente no potencial próximo a 0,0 V vs. Ag/AgCl/KCl_(sat) devido ao processo redox envolvendo o par Ru(II)/Ru(III). Após a adição de peróxido de hidrogênio, Figura 33b e c, nota-se o aparecimento de um processo faradaico por volta de 0,0 V vs. Ag/AgCl/KCl_(sat) com uma simultânea diminuição da corrente do pico anódico. Este fato é uma clara evidência de

eletrocatalise, atribuída à reação entre os centros de Ru(II) e o peróxido de hidrogênio, conforme mostra a Equação 24. Um possível mecanismo para o processo eletrocatalítico da redução de peróxido de hidrogênio, utilizando o eletrodo de RuOHCF, está ilustrado no Esquema 3.

Esquema 3. Redução eletrocatalítica do peróxido de hidrogênio em presença do filme RuOHCF.

4.2.5 Estudo utilizando eletrodo de disco rotativo

Com o intuito de conhecer com mais profundidade o processo de redução eletrocatalítica do peróxido de hidrogênio na superfície do eletrodo modificado de RuOHCF, foi utilizada a voltametria cíclica com eletrodo rotativo. Os estudos foram realizados variando-se a velocidade de rotação, a concentração de peróxido de hidrogênio e a espessura do filme de RuOHCF, para obter informações sobre o passo determinante e localização da zona de reação. As Figuras 34 a 36 representam os estudos realizados utilizando o eletrodo de

disco rotativo, variando-se a velocidade de rotação e a concentração de peróxido de hidrogênio.

Figura 34. Voltamogramas cíclicos em solução contendo H_2O_2 1,00 (A) e 1,82 mmol L^{-1} (B) + KCl 0,5 mol L^{-1} + HCl 0,05 mol L^{-1} , utilizando eletrodo rotativo de carbono vítreo modificado com filme de RuOHCF ($\Gamma = 9,16 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$) em diferentes velocidades de rotação: 0 (a), 100 (b), 400 (c), 900 (d), 1600 (e) e 2500 (f). Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1} .

Figura 35. Voltamogramas cíclicos em solução contendo H_2O_2 2,45 (A) e 3,45 mmol L^{-1} (B) + KCl 0,5 mol L^{-1} + HCl 0,05 mol L^{-1} , utilizando eletrodo rotativo de carbono vítreo modificado com filme de RuOHCF ($\Gamma = 9,16 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$) em diferentes velocidades de rotação: 0 (a), 100 (b), 400 (c), 900 (d), 1600 (e) e 2500 (f). Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1} .

Figura 36. Voltamogramas cíclicos em solução contendo H_2O_2 $4,82 \text{ mmol L}^{-1}$ + KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando eletrodo rotativo de carbono vítreo modificado com filme de RuOHCF ($\Gamma = 9,16 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$) em diferentes velocidades de rotação: 0 (a), 100 (b), 400 (c), 900 (d), 1600 (e) e 2500 (f). Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1} .

Nas Figuras 34 a 36 pode-se observar que com o aumento da velocidade de rotação há um aumento na corrente para todas as concentrações de peróxido de hidrogênio, em razão do transporte de massa mais efetivo até a superfície do eletrodo. Também pode ser visualizado nas Figuras 37 e 38, que com o aumento da velocidade de rotação, da concentração e a espessura do filme, a corrente limite para o processo de redução do peróxido de hidrogênio aumenta. Este resultado indica que a difusão de elétrons no filme e o transporte do substrato dentro do filme e em solução não são as etapas determinantes do processo eletródico. Em altas velocidades de rotação foi observado um desvio da linearidade nas diferentes concentrações, indicando que a limitação no processo eletródico pode estar relacionada com a reação entre os sítios catalíticos do filme e o substrato.

Figura 37. Dependência da corrente limite (medida em 0,0 V) para experimentos realizados em solução contendo H_2O_2 : 1,00 mmol L^{-1} (a), 1,82 mmol L^{-1} (b), 2,45 mmol L^{-1} (c), 3,43 mmol L^{-1} (d) e 4,82 mmol L^{-1} (e), + KCl 0,5 mol L^{-1} + HCl 0,05 mol L^{-1} utilizando eletrodo rotativo de carbono vítreo modificado com filme de RuOHCF a diferentes velocidades de rotação. $\Gamma = 9,16 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^2$, velocidade de varredura: 20 mV s^{-1} .

Figura 38. Dependência da corrente limite (medida em 0,0 V) para experimentos realizados em solução contendo H_2O_2 2,45 mmol L^{-1} + KCl 0,5 mol L^{-1} + HCl 0,05 mol L^{-1} utilizando eletrodo rotativo de carbono vítreo modificado com filme de RuOHCF com diferente excesso superficial (Γ): $1,54 \times 10^{-9}$ mol cm^{-2} (a), $9,16 \times 10^{-9}$ mol cm^{-2} (b), $1,04 \times 10^{-8}$ mol cm^{-2} (c) e $1,44 \times 10^{-8}$ mol cm^{-2} (d). , velocidade de varredura: 20 mV s^{-1} .

O mecanismo do processo eletródico foi estudado utilizando-se a equação de Koutecký-Levich, que leva em consideração a contribuição dos processos catalíticos e difusional na corrente total do processo de eletrodo.

$$\frac{1}{I_{\text{lim}}} = \frac{1}{nFAC_s} \left[\frac{1}{\text{Lev}\omega^{1/2}} + \frac{1}{k'_{\text{ME}}} \right] \quad (24)$$

$$\text{Lev} = 0,62D^{2/3}\nu^{-1/6} \quad (25)$$

Onde k'_{ME} é a constante de velocidade do processo eletroquímico, C_s a concentração do substrato no âmago da solução, ω é a velocidade de rotação em rad s^{-1} . Lev é a constante de Levich e é dada pela Equação 24 (Albery; Boutelle *et al.*, 1985; Ciszewski; Milczarek, 1999), onde D é o coeficiente de difusão do substrato na solução eletrolítica e ν é a viscosidade cinemática. Portanto, k'_{ME} foi determinado usando os valores dos interceptos em $\omega^{-1/2} = 0$, Figura 37A, $n=2$ para o processo de redução do peróxido de hidrogênio.

Figura 39. Gráficos de Koutecký-Levich para a redução de peróxido de hidrogênio em uma solução contendo H_2O_2 $2,45 \text{ mmol L}^{-1}$ + KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando eletrodo rotativo de carbono vítreo modificado com filme de RuOHCF com diferente excesso superficial (Γ): $1,54 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ (a), $9,16 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ (b), $1,04 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ (c) e $1,44 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$ (d) (A). Dependência de $\log k'_{ME}$ vs $\log b_0$ (B).

Conhecendo-se os valores de k'_{ME} é possível aplicar o procedimento reportado por Albery e Hillman (Albery; Eddowes *et al.*, 1981; Albery; Hillman, 1984; Albery; Boutelle *et*

al., 1985; Vilas-Boas; Pereira *et al.*, 2002) para elucidar a cinética do processo global (Esquema 4).

Esquema 4. Diagnóstico do mecanismo para eletrodos modificados.

Como a corrente limite é dependente da velocidade de rotação e os gráficos Koutecký-Levich são lineares (Figura 39A), é preciso calcular a constante de Levich a partir do coeficiente linear das retas de Koutecký-Levich (Figura 39A) e comparar os resultados obtidos com um eletrodo sem modificação. O valor obtido para a constante de Lev foi $(8 \pm 2) \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1/2}$, e este foi concordante com o valor teórico $(8,9 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1/2})$. O cálculo foi realizado utilizando a Equação 25 (coeficiente de difusão do peróxido de hidrogênio em solução = $1,71 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e $v = 0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Kern, 1954)). Com base no Esquema 4 existem só quatro casos possíveis a serem considerados: Sk'', LSk, Lk e LEₜ (Figura 40).

Figura 40. Representação esquemática dos 4 casos possíveis para a zona de reação do substrato. As anotações definem o local onde a reação ocorre: LEt_y : Próximo da interface eletrodo|filme, LSk : próximo à interface filme|solução, Sk'' : na superfície do filme e Lk : no filme com uma dependência cinética da reação dentro do filme (Vilas-Boas; Pereira et al., 2002).

A fim de decidir qual caso é aplicado a este sistema, foi construído um gráfico de $\log k'_{ME}$ em função do $\log b_0$ (b_0 : concentração dos sítios catalíticos no filme, calculado conforme prévio trabalho (Paixão; Bertotti, 2007)). A inclinação da reta (Figura 39B) foi de 0,59, o que remete ao caso LSk com base no esquema diagnóstico proposto por Alberly e Hillman. Segundo este modelo, a reação ocorre em uma camada finita na interface filme/solução.

O valor da constante de velocidade (k) no caso LSk pode ser determinada de acordo a seguinte equação:

$$k'_{ME} = \kappa(kb_0D_Y)^{1/2} \quad (27)$$

onde b_0 é a concentração dos sítios eletrocatalíticos no filme ($1,09 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$) (Paixão; Bertotti, 2007), D_Y é o coeficiente de difusão do peróxido de hidrogênio no filme (foi usado um valor aproximado obtido em biofilmes a 25° C ($7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) (Gao; Wang et al., 1991), e κ é o coeficiente de partição no substrato entre o filme e a solução (comumente usa-se o valor

1). Com o valor obtido desde a Figura 39A (curva d) ($2,3 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$) e a equação 27, o valor da constante foi calculado como $693 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (para um excesso superficial de $1,44 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2}$), a qual indica uma baixa eficiência eletrocatalítica, comparada com outros filmes de metal-hexacianoferratos como SnHCF(Razmi; Taghvimi, 2010) e NdHCF(Yu; Sheng *et al.*, 2007). A zona de reação se encontra próxima à interface filme/solução para um processo eletródico, conforme o caso LSk. Portanto, espera-se que o fluxo de carga ($D_{ct}b_0/L$) seja muito maior do que o fluxo de espécies resultantes da etapa cinética ($k\Gamma c_s$). Estes dois parâmetros foram calculados usando os valores de D_{ct} (coeficiente de transporte de carga no filme), L (espessura do filme) e b_0 reportados previamente na literatura (Paixão; Bertotti, 2007). Os valores de $D_{ct}b_0/L$ e $k\Gamma c_s$ foram 5×10^{-9} e $1 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Uma vez que $D_{ct}b_0/L \gg k\Gamma c_s$, a suposição de que a reação é localizada na interface filme/solução é confirmada, em concordância com o mecanismo LSk. Considerando os resultados obtidos, um possível mecanismo para o processo envolvendo a redução eletrocatalítica do peróxido de hidrogênio em plataformas modificadas com filme de RuOHCF é ilustrado no Esquema 5.

Esquema 5. Zona de reação do peróxido de hidrogênio no filme de RuOHCF.

4.2.6 Estudo da morfologia do eletrodo de carbono vítreo modificada com filme de RuOHCF

Imagens MEV podem fornecer informações com relação à morfologia da superfície do eletrodo. Por este motivo, o filme de RuOHCF foi eletrodepositado na placa de carbono vítreo nas mesmas condições que no eletrodo de carbono vítreo. As imagens foram obtidas antes e após a deposição de filme de RuOHCF na placa de carbono vítreo em diferentes ciclos de potencial (120, 180 e 240 ciclos).

A Figura 41A mostra a placa de carbono sem modificação. Pode-se observar a ausência de material depositado na superfície da placa. Quando o processo de eletrodeposição foi realizado com 120 ciclos de potencial, Figura 41B pode-se observar a presença de filme na superfície da placa de carbono vítreo, com pequenas aglomerações separadas umas das outras.

Figura 41. Microscopia Eletrônica de Varredura da placa de carbono vítreo antes (A) e após modificação com filme de RuOHCF por meio de 120 ciclos de potencial (B).

Figura 42. Microscopia Eletrônica de Varredura da placa de carbono vítreo modificada com filme de RuOHCF após de 180 (A) e 240 (B) ciclos de potencial.

Na Figura 42A pode-se observar que após 180 ciclos de potencial as pequenas aglomerações começam a se juntar, com consequente aumento da área superficial. Essas mudanças ficam mais evidentes quando o filme de RuOHCF é eletrodepositado após 240 ciclos de potencial.

Como se observa na imagem ampliada da Figura 42B, a superfície ficou com uma estrutura muito porosa. Isso indica aumento da área superficial ou eletroativa, permitindo uma maior interação do peróxido de hidrogênio com o filme de RuOHCF.

A técnica MEV nos fornece informações das estruturas internas e bidimensionais, mas não permite obter informações sobre a rugosidade das estruturas presentes na superfície do eletrodo. No caso da técnica de AFM, imagens tridimensionais podem ser obtidas.

Figura 43. Microscopia de força atômica da placa de carbono vítreo antes (A) e após modificação com filme de RuOHCF por meio de 120 ciclos de potencial (B).

Na Figura 43A observa-se a placa de carbono vítreo sem modificação, aparentemente a superfície é lisa e não apresenta nenhuma espécie sobre sua superfície. Quando foi eletrodepositado o filme de RuOHCF com 120 ciclos de potencial, Figura 43B, observa-se a presença das pequenas aglomerações de RuOHCF na superfície da placa de carbono vítreo. Também é possível observar que a deposição não ocorre de maneira homogênea sobre a superfície, existindo algumas regiões com alturas maiores que outras as que podem conferir certa rugosidade à superfície.

Figura 44. Microscopia de força atômica da placa de carbono vítreo modificada com filme de RuOHCF após de 180 (A) e 240 (B) ciclos de potencial.

Quando o filme foi eletrodepositado com 180 ciclos de potencial, observa-se que a quantidade de material na placa aumentou consideravelmente (Figura 44A). Nesse caso, existe melhor distribuição do filme sobre a placa, tornando a superfície mais homogênea.

A diferença entre as três condições de deposição foi mais aparente quando se depositou o filme com 240 ciclos de potencial, Figura 44B, situação na qual a quantidade de material aumentou tanto em altura e em área superficial.

Thiago Paixão e colaboradores (Paixão; Bertotti, 2008b) reportaram que uma maior quantidade do filme de RuOHCF na superfície do eletrodo aumenta a sensibilidade e diminui os limites de detecção na determinação de peróxido de hidrogênio. Conforme os resultados obtidos neste trabalho, pode-se confirmar esta afirmação com o auxílio da técnica AFM. A técnica mostra que conforme se aumentou o número de ciclos de potencial, maior quantidade de material foi depositado, resultando em superfície mais rugosa.

Na Tabela 5 reportam-se os valores de rugosidade média (RMS) para cada situação. A RMS foi medida considerando o desvio padrão das alturas de uma determinada área do filme, a qual está diretamente relacionada com a topografia da superfície (Adamson, 1990). Os dados demonstraram que o aumento da rugosidade ocorre com o aumento dos ciclos de potencial. Com o aumento da rugosidade aumenta a área da superfície eletrodica favorecendo a interação do peróxido de hidrogênio com os sítios catalíticos de Ru^{2+} , ocasionando um aumento no sinal analítico.

Tabela 5. Valores de rugosidade em função dos ciclos de potencial.

<i>Amostra</i>	<i>RMS (nm)</i>
Placa de carbono vítreo	1,70
120 ciclos	47,2
180 ciclos	57,7
240 ciclos	107,4

4.2.7 Utilização do eletrodo modificado com filme de RuOHCF para a determinação de peróxido de hidrogênio em amostras comerciais

Uma vez constatadas as propriedades eletrocatalíticas do filme de RuOHFC para o processo de redução do peróxido de hidrogênio, o eletrodo modificado foi utilizado como detector amperométrico em sistema FIA trabalhando-se em 0,0 V vs. $\text{Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat})}$.

O sistema de injeção em fluxo (FIA) pode ser definido como um procedimento no qual a amostra aquosa é introduzida em um fluido carregador e é transportada ao detector (Reis, 1989). A influência de parâmetros como vazão do transportador e alça de amostragem no

sistema de injeção em fluxo foi investigada com o intuito de aumentar a sensibilidade nas determinações de peróxido de hidrogênio. O volume de amostra empregado está relacionado com o comprimento da alça de amostragem, como pode ser observado na Figura 45. O aumento da alça de amostragem ocasiona o aumento do sinal de corrente. Isto ocorre porque há mais material chegando à superfície do eletrodo, com menor dispersão da amostra no percurso analítico. Por este motivo, a alça utilizada para a determinação de peróxido de hidrogênio foi de 200 μL .

Figura 45. Efeito do volume da alça de amostragem no sinal de corrente para injeção de solução de H_2O_2 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em sistema FIA. A solução carregadora consistiu em KCl 0,5 mol L^{-1} e HCl 0,05 mol L^{-1} , $E = 0,0 \text{ V}$ aplicado ao eletrodo modificado com filme de RuOHCF .

A influência da vazão da solução transportadora também foi avaliada. Foram injetadas soluções de peróxido de hidrogênio 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em diferentes vazões de solução transportadora (0,6 a 5,3 mL min^{-1}) e maior sinal foi obtido com vazão de 3,2 mL min^{-1} . Pode-se observar na Figura 46 uma pequena diminuição na corrente para altas vazões,

consequência da competição entre o transporte de massa e a reação entre o peróxido de hidrogênio e o filme de RuOHCF. Portanto, uma vazão de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ foi escolhida por levar em consideração o compromisso existente entre repetibilidade e vazão.

Figura 46. Efeito da vazão no sinal de corrente para injeção de solução de H_2O_2 $500 \mu\text{mol L}^{-1}$ em sistema FIA. A solução carregadora consistiu em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $E = 0,0 \text{ V}$ vs. $\text{Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat})}$ aplicado ao eletrodo modificado com filme de RuOHCF.

A repetibilidade do método foi avaliada pelo cálculo do desvio padrão relativo de 15 injeções sucessivas de uma solução de peróxido de hidrogênio $500 \mu\text{mol L}^{-1}$. Os resultados indicaram uma boa precisão do método, com um desvio padrão relativo de 1,6 % (Figura 47). Nestas condições otimizadas, a frequência de amostragem foi de 112 determinações por hora.

Figura 47. Repetibilidade das injeções de H_2O_2 $500 \mu\text{mol L}^{-1}$ em FIA-amperometria usando eletrodo modificado de RuOHCF. A solução carregadora consistiu em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $E = 0,0 \text{ V}$ vs. $\text{Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat})}$.

Para avaliar a influência da espessura do filme na resposta amperométrica foram realizados experimentos utilizando eletrodos modificados com filme de RuOHCF de $\Gamma = 2,00 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ e $\Gamma = 6,55 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ (Figura 48). Os resultados indicaram que a corrente aumentou linearmente com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio em ambas as situações. Contudo, uma melhor sensibilidade foi obtida usando um filme mais espesso, confirmando que o analito é capaz de penetrar no filme e interagir com sítios catalíticos localizados dentro dele.

Figura 48. Curvas analíticas para H_2O_2 obtidas a partir dos valores de corrente no sistema FIA utilizando o eletrodo modificado com $\Gamma = 2,00 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ (a) e $\Gamma = 6,55 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ (b). $E = 0,0 \text{ V}$ vs. $Ag/AgCl/KCl_{(sat)}$.

Amostras com elevado teor de peróxido de hidrogênio são facilmente encontradas em produtos de limpeza ou higiene bucal. Na literatura encontram-se essencialmente métodos para a determinação de peróxido de hidrogênio em baixos níveis (por exemplo, água de chuva (Paixão; Bertotti, 2008b)). Neste trabalho foram realizados experimentos em sistema FIA empregando-se o eletrodo modificado com filme de RuOHCF com o intuito de aumentar o intervalo linear da curva analítica. Desta maneira, menor diluição das amostras é requerida, evitando-se eventual contaminação da amostra e minimizando-se o tempo de análise.

As Figuras 49 a 51 apresentam as respostas obtidas para adições de peróxido de hidrogênio em sistema FIA nos intervalos de 10-50000 $\mu\text{mol L}^{-1}$, 10-20000 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 10-10000 $\mu\text{mol L}^{-1}$ respectivamente. Pode-se observar que todas as figuras apresentaram queda no sinal. Esse efeito pode ser devido ao consumo do filme na presença de altas concentrações

de peróxido de hidrogênio. Nos experimentos realizados, este fenômeno não foi observado para concentrações menores de peróxido de hidrogênio. Portanto, o intervalo linear que apresentou uma melhor estabilidade do filme foi de 10-5000 $\mu\text{mol L}^{-1}$, apresentado na Figura 52.

Figura 49. Sinais amperométricos obtidos para soluções de peróxido de hidrogênio (1000(a), 3000 (b), 6000 (c), 9000 (d), 15000 (e), 20000 (f), 30000 (g) e 50000 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (h)) utilizando o sistema FIA com detecção amperométrica. A solução carregadora consistiu em KCl 0,5 mol L^{-1} e HCl 0,05 mol L^{-1} , $E = 0,0 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl/KCl_(sat). Alça de amostragem 200 μL , vazão 2,0 mL min^{-1} .

Figura 50. Sinais amperométricos obtidos para soluções de peróxido de hidrogênio (10 (a), 100 (b), 1000 (c), 5000 (d) 10000 (e) e 20000 (f) $\mu mol L^{-1}$) utilizando o sistema FIA com detecção amperométrica. A solução carregadora consistiu em KCl 0,5 mol L^{-1} e HCl 0,05 mol L^{-1} , $E = 0,0 V$ vs. $Ag/AgCl/KCl_{(sat)}$. Alça de amostragem 200 μL , vazão 2,0 $mL min^{-1}$.

Figura 51. Sinais amperométricos obtidos para soluções de peróxido de hidrogênio (10 (a), 50 (b), 500 (c), 1000 (d) 2500 (e), 5000(f) e 10000 (g) $\mu\text{mol L}^{-1}$) utilizando o sistema FIA com detecção amperométrica. A solução carregadora consistiu em KCl 0,5 mol L^{-1} e HCl 0,05 mol L^{-1} , $E = 0,0 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl/KCl_(sat). Alça de amostragem 200 μL , vazão 2,0 mL min^{-1} .

A Figura 52 apresenta sinais amperométricos obtidos durante injeções sucessivas de soluções de peróxido de hidrogênio utilizando o sistema FIA. A injeção de soluções com concentrações crescentes de peróxido de hidrogênio ocasionou um aumento proporcional na corrente. Obteve-se como resultado uma curva analítica em um intervalo de 10 a 5000 $\mu\text{mol L}^{-1}$, originando uma reta de acordo com a equação: $-I (\mu\text{A}) = 1,9 \times 10^{-2} + 9,39 \times 10^{-4} [\text{H}_2\text{O}_2]$ ($\mu\text{mol L}^{-1}$), $R^2 = 0,9999$. Os limites de detecção e quantificação foram estimados em 1,7 (S/N = 3) e 5,9 (S/N = 10) $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente, porém valores mais baixos (e melhor sensibilidade) podem ser atingidos pela modificação da superfície do eletrodo com filmes mais espessos.

Figura 52. Sinais amperométricos obtidos para soluções de peróxido de hidrogênio (10 (a), 25 (b), 50 (c), 100 (d), 250 (e), 500 (f), 1000 (g) 2500 (h) and 5000 (i) $\mu mol L^{-1}$) utilizando o sistema FIA com detecção amperométrica. A solução carregadora consistiu em KCl 0,5 $mol L^{-1}$ e HCl 0,05 $mol L^{-1}$, $E = 0,0 V$ vs. $Ag/AgCl/KCl_{(sat)}$. Alça de amostragem 200 μL , vazão 2,0 $mL min^{-1}$. Em destaque é mostrada a curva de calibração obtida com os dados extraídos do experimento amperométrico.

Na Tabela 1 são apresentados os intervalos lineares de diferentes sensores. Pode-se observar que o sensor desenvolvido apresentou um maior intervalo linear em comparação com os demais sensores.

O tempo de vida do eletrodo modificado foi investigado por medições amperométricas de injeções de solução de peróxido de hidrogênio 500 $\mu mol L^{-1}$. A resposta ($n = 3$) foi medida durante 5 horas no primeiro dia, uma medição por hora, e uma vez por dia ($n = 3$) durante 7 dias consecutivos. O eletrodo modificado foi estocado seco e à temperatura ambiente. Na Figura 53 pode-se observar um decréscimo no sinal inicial de 7 % após 7 dias. A estabilidade

do eletrodo modificado com RuOHCF permite o uso para monitoramento *on-line* de peróxido de hidrogênio em análise de rotina, sem necessidade de calibração freqüente.

Figura 53. Sinais amperométricos obtidos pela injeção de solução padrão de peróxido de hidrogênio $500 \mu\text{mol L}^{-1}$. Solução carregadora $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1} + \text{HCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. $E = 0,0 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat})}$, vazão: $2,0 \text{ mL min}^{-1}$, Alça de amostragem: $200 \mu\text{L}$. $\Gamma = 6,55 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$.

O sistema proposto foi empregado na determinação da concentração de peróxido de hidrogênio em amostras comerciais de antisséptico bucal e alvejante. Visando avaliar possíveis interferências de matriz na metodologia proposta, utilizou-se o método de adição e recuperação e este foi realizado pela adição de uma quantidade conhecida de peróxido de hidrogênio em duas amostras comerciais. A recuperação foi de 87% e 94%. Isto nos indica que a complexidade das amostras não afeta a precisão e que, por sua vez, o detector é específico para peróxido de hidrogênio. Outros constituintes nas amostras (álcool, corantes, sorbitol, etc) não são interferentes no potencial de trabalho ($0,0 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat})}$) de

acordo com os resultados de recuperação. Deve ser destacado que a possibilidade de medição amperométrica em tal potencial é favorável e é uma das principais vantagens do sensor.

Para validar o método eletroquímico proposto, a determinação de peróxido de hidrogênio em amostras comerciais foi também realizada por titulação com permanganato de potássio (Vogel, 1978). Os resultados apresentados na Tabela 6 indicam boa concordância entre as metodologias (t-student, 95%) e confirmam a utilidade do eletrodo modificado com filme de RuOHCF como um detector amperométrico para a determinação de peróxido de hidrogênio em uma configuração em fluxo contínuo.

Tabela 6. Determinação de peróxido de hidrogênio em amostras comerciais ($n=3$).

<i>Amostra</i>	<i>Método amperométrico</i> <i>(mol L⁻¹)</i>	<i>Método volumétrico</i> <i>(mol L⁻¹)</i>	<i>Rótulo</i> <i>(mol L⁻¹)</i>
Colgate	(0,62±0,05)	(0,56±0,06)	0,50
Plax whitening			
Vanish	(1,63±0,05)	(1,50±0,05)	-
(líquido)			

4.2.8 Modificação da superfície do eletrodo de carbono vítreo com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs)

Antes do desenvolvimento do sensor para peróxido de hidrogênio, foi necessário aperfeiçoar as condições de modificação do eletrodo de CV com os MWCNTs. A modificação do eletrodo foi efetuada após a dispersão dos MWCNTs em dimetilformamida. A otimização foi realizada de acordo com o procedimento descrito no capítulo experimental.

Os eletrodos de CV modificados com diferentes quantidades de MWCNTs foram caracterizados por voltametria cíclica em uma solução de eletrólito suporte constituída de KCl

0,1 mol L⁻¹, usando uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. Pode-se observar na Figura 54 que houve um grande aumento da corrente capacitiva conforme se aumentou a quantidade de MWCNTs na superfície do eletrodo, mostrando que a modificação com MWCNTs leva a um aumento da área superficial.

Figura 54. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo (—) antes e após a modificação do eletrodo com (—) CV/MWCNTs(A) e (—) CV/MWCNTs(B). Em solução de KCl 0,1 mol L⁻¹.

As áreas eletroativas foram determinadas através de voltametria cíclica dos eletrodos modificado sem e com MWCNTs em solução contendo hexacianoferrato de potássio 1 mmol L⁻¹ e KCl 0,1 mol L⁻¹. De acordo com os voltamogramas na Figura 55, observa-se um comportamento reversível para o sistema redox Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻. Pode-se observar que efetivamente houve um aumento na área eletroativa conforme se aumentou a quantidade de MWCNTs na superfície do eletrodo de CV. Uma maior quantidade de MWCNTs leva a uma pequena separação dos picos (≈55,5 mV), sugerindo um aumento na reversibilidade eletroquímica.

Figura 55. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo (—) antes e após a modificação do eletrodo com (—) CV/MWCNTs(A) e (—) CV/MWCNTs(B) na presença de $K_3Fe(CN)_6$ 1 mmol L^{-1} em solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

A área eletroativa foi calculada usando a equação de Randles-Sevcik:

$$I_p = 2,69 \times 10^5 A D^{1/2} n^{3/2} v^{1/2} C \quad (28)$$

Onde I_p é a corrente de pico, A é a área eletroativa (cm^2), D é o coeficiente de difusão da espécie eletroativa ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), n é o número de elétrons transferidos, v é a velocidade de varredura (V s^{-1}) e C é a concentração da espécie eletroativa em solução (mol cm^{-3}) (Brett, 1998). A Tabela 6 mostra os valores da área eletroativa calculada e a relação entre a área eletroativa e área geométrica. Pode-se observar que, com o eletrodo de CV, nem toda a área geométrica é eletroquimicamente ativa. Além disso, a presença de MWCNTs leva a um aumento da área eletroativa. Os experimentos foram realizados em triplicata para testar a reprodutibilidade e obteve-se boa concordância entre os resultados.

Tabela 6. Características do eletrodo CV modificado com MWCNTs por voltametria cíclica, velocidade de varredura 50 mV s^{-1} e solução contendo $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 1 mmol L^{-1} e KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. ($n=3$)

<i>Eletrodo</i>	<i>A_{ele} (cm²)</i>	<i>(A_{ele}/A_{geo})/%</i>
CV	0,05±0,06	75
CV/MWCNTs(A)	0,26±0,01	371
CV/MCNTs(B)	0,33±0,01	471

* *A_{ele}*: área eletroativa * *A_{geo}*: área geométrica

4.2.9 Modificação do filme de RuOHCF na superfície do eletrodo de carbono vítreo com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs).

O filme de RuOHCF foi eletrodepositado sobre os MWCNTs por voltametria cíclica a partir de uma solução recém preparada de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 1 mmol L^{-1} e RuCl_3 1 mmol L^{-1} , executando-se 120 ciclos de potencial ($-0,5$ a $1,3 \text{ V}$ a 100 mV s^{-1}) (Figura 56). Pode-se observar na Figura 56 que houve um aumento progressivo no sinal de corrente, como consequência da imobilização do material eletroativo na superfície do eletrodo. Os pares redox do filme devem-se aos processos de transferência de elétrons entre as espécies $\text{Ru(II)/Ru(III)/Ru(IV)}$ e Fe(II)/Fe(III) . Pode-se também observar um aumento da corrente em comparação com a Figura 28 e isso se deve à presença de MWCNTs, que conduzem a uma maior área superficial.

Figura 56. Voltamogramas cíclicos registrados durante a modificação da superfície do eletrodo de carbono vítreo com CV/MWCNTs(B) em solução contendo: KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $K_3Fe(CN)_6$ 1 mmol L^{-1} e $RuCl_3$ 1 mmol L^{-1} , v : 100 mV s^{-1}

O efeito da velocidade de varredura no comportamento eletroquímico do filme CV/MWCNTs(B)/RuOHCF foi estudado conforme mostrado na Figura 57. A Figura 57A mostra os voltamogramas cíclicos registrados para o eletrodo CV/MWCNTs(B)/ RuOHCF em diferentes velocidade de varredura, de 20 a 200 mV s^{-1} . Pode-se observar na Figura 57B um aumento linear da corrente de pico com o aumento da velocidade de varredura no eletrodo CV/MWCNTs(B)/RuOHCF comportamento típico de processos eletródicos que ocorrem com material imobilizado na superfície do eletrodo.

Figura 57. Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com filme de CV/MWCNTs(B)/RuOHCF em diferentes velocidades de varredura em solução de KCl 0,5 mol L⁻¹ e HCl 0,05 mol L⁻¹ (A). Dependência linear do pico de corrente anódica com a velocidade de varredura medida em 0,0 V vs. Ag/AgCl/KCl_(sat) (B).

4.2.10 Característica microscópica do filme MWCNTs/RuOHCF

Estudos de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizados para confirmar a incorporação dos MWCNTs na superfície da placa de carbono vítreo e posterior deposição do filme de RuOHCF sobre os MWCNTs. Para este fim, filmes de MWCNTs e MWCNTs/RuOHCF foram depositados na superfície de uma placa de carbono vítreo em condições semelhantes às utilizadas com o eletrodo de CV. Na Figura 58A a presença dos MWCNTs é visualizada. O aumento da área é facilmente deduzido comparando-se com uma placa de carbono vítreo sem modificação (Figura 41A). Esta rede de MWCTNs pode estabelecer condução elétrica em todo o sistema (Chen; Xu *et al.*). A Figura 58B mostra a incorporação do filme de RuOHCF sobre a superfície dos MWCNTs e observa-se que o filme

se depositou revestindo os MWCNTs, confirmando que a sensibilidade aumenta pelo aumento da área superficial fornecida pela presença dos nanotubos de carbono.

Figura 58. Microscopia Eletrônica de Varredura da Placa de carbono vítreo modificada com MWCNTs (A) e MWCNTs/RuOHCF (B).

4.2.11 Estudo da redução eletrocatalítica do peróxido de hidrogênio na superfície do eletrodo modificado de CV/MWCNTs/RuOHCF

A Figura 59 mostra os voltamogramas cíclicos realizados com o eletrodo CV/MWCNTs(B)/RuOHCF na ausência e presença de peróxido de hidrogênio.

Figura 59. Voltamogramas cíclicos registrados utilizando o eletrodo modificado CV/MWCNTs(B)/RuOHCF na ausência (a) e presença de peróxido de hidrogênio (b-e) (concentração final 0,9 (b), 1,6 (c), 2,3 (d) e 2,8 (e) mmol L⁻¹. Eletrólito suporte KCl 0,5 mol L⁻¹ e HCl 0,05 mol L⁻¹, v : 100 mV s⁻¹.

Na ausência de peróxido de hidrogênio é observado o comportamento eletroquímico reversível do filme de RuOHCF depositado no nanocompósito (Figura 59a). Após a adição de peróxido de hidrogênio, nota-se o aumento da corrente catódica em potenciais próximos a 0,0 V vs. Ag/AgCl/KCl_(sat) devido à redução eletrocatalítica do peróxido de hidrogênio na presença dos centros de Ru(II)/Ru(III). Também é possível observar que o pico de oxidação

diminui por causa do consumo químico da espécie reduzida de rutênio pelo peróxido de hidrogênio (Figura 59b-e). Estes resultados sugerem que o eletrodo de CV/MWCNTs(B)/RuOHCF possui uma eficiente atividade eletrocatalítica para a redução de peróxido de hidrogênio, a qual permite a detecção do analito em potencial menos suscetível a interferências. A representação esquemática da redução eletrocatalítica do peróxido de hidrogênio na presença de MWCNTs e RuOHCF é apresentada no Esquema 5.

Esquema 5. Representação esquemática da redução eletrocatalítica do peróxido de hidrogênio na presença de MWCNTs e RuOHCF

A influência dos MWCNTs também foi avaliada por amperometria empregando-se três diferentes eletrodos modificados em um intervalo de concentração de peróxido de hidrogênio de 0,1 a 2,75 mmol L⁻¹ em solução de eletrólito suporte (KCl 0,5 mol L⁻¹ e HCl 0,05 mol L⁻¹). Levando em conta a seletividade das determinações amperométricas, o potencial selecionado foi de 0,0 V vs. Ag/AgCl/KCl_(sat).

Figura 60. *Curvas analíticas para peróxido de hidrogênio obtidas a partir dos dados amperométricos utilizando diferentes eletrodos modificados, $E=0,0V$ vs. $Ag/AgCl/KCl_{(sat)}$. CV/RuOHCF (a), CV/MWCNTs(A)/ RuOHCF (b) e CV/MWCNTs(B)/RuOHCF/ (c).*

Neste potencial, o eletrodo que apresentou melhor sensibilidade foi o CV/MWCNTs(B)/RuOHCF, como mostrado na Figura 60. Tal fato é justificado pela presença de maior quantidade de MWCNTs, que favorecem o processo de uma maior transferência de elétrons. Este eletrodo modificado apresentou menor limite de detecção, quantificação e maior sensibilidade, em comparação ao eletrodo modificado CC/PMB/MWCNTs50, portanto justifica-se seu uso a fim de determinar as pequenas variações das respostas em função da concentração de peróxido de hidrogênio na reação Fenton.

Tabela 7. Limites de detecção e quantificação para a determinação de peróxido de hidrogênio com os diferentes eletrodos modificados.

<i>Eletrodo</i>	<i>L.D</i> ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	<i>L.Q</i> ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	<i>Sensibilidade</i> ($\mu\text{A mmol}^{-1} \text{L cm}^{-2}$)
CV/RuOHCF	28,5	95,1	127
CV/MWCNTs(A)/RuOHCF	4,2	14,3	756
CV/MWCNTs(B)/RuOHCF	2,1	7,1	1280

4.2.12 Determinação de peróxido de hidrogênio em amostras obtidas de uma reação Fenton

Um dos desafios do projeto de pesquisa foi monitorar peróxido de hidrogênio em amostras tratadas por processos denominados Fenton. Nesses processos é importante ter um controle definido da concentração de peróxido de hidrogênio para que a degradação dos compostos orgânicos ocorra de maneira rápida e eficiente. Foram avaliados os seguintes parâmetros:

- a) Concentração de H_2O_2
- b) Presença de radicais $\cdot\text{OH}$
- c) Presença de Fe^{2+} e Fe^{3+}

a) Concentração de H_2O_2

O peróxido de hidrogênio, na maioria das vezes, é adicionado no meio reacional em concentrações que podem chegar até $0,16 \text{ mol L}^{-1}$ (Giroto; Teixeira *et al.*; Pontes; Moraes *et*

al.), dependendo da concentração do composto orgânico. Portanto, foram realizados experimentos empregando-se o eletrodo modificado CV/MWCNTs(B)/RuOHCF com o intuito de aumentar o intervalo linear da curva analítica. Desta maneira, menos diluições nas amostras são requeridas, evitando-se eventual contaminação da amostra e minimizando-se o tempo de análise.

Figura 61. Sinais amperométricos obtidos com o eletrodo CV/MWCNTs(B)/RuOHCF para soluções de peróxido de hidrogênio no intervalo de concentração de 0,1 a 10 mmol L^{-1} H_2O_2 . A solução eletrolítica consistiu em KCl 0,5 mol L^{-1} e HCl 0,05 mol L^{-1} , $E = 0,0$ V vs. Ag/AgCl/KCl_(sat). Em destaque é mostrada a curva de calibração obtida com os dados extraídos do experimento amperométrico.

A Figura 61A apresenta sinais amperométricos obtidos durante adições sucessivas de soluções com concentrações crescentes de peróxido de hidrogênio, gerando um aumento proporcional na corrente. Obteve-se como resultado uma curva de calibração no intervalo de 0,1 a 10 mmol L^{-1} , originando uma reta de acordo com a equação: $-I (\mu A) = 0,26 + 31,2$

[H₂O₂] (mmol L⁻¹), R²= 0,9999 . A sensibilidade foi de 1560 μA mmol⁻¹ L cm⁻² e os limites de detecção e quantificação foram estimados em 4,7 (S/N = 3) e 15,8 (S/N = 10) μmol L⁻¹, respectivamente. É importante ressaltar que estes experimentos foram realizados com um eletrodo de carbono vítreo de área menor, portanto obtiveram-se diferenças em relação aos valores apresentados na Tabela 7. Na Tabela 1 são apresentados os intervalos lineares de diferentes sensores. Pode-se observar que o sensor desenvolvido apresentou um intervalo linear mais extenso em comparação com os outros sensores.

b) Presença de radicais [•]OH

O radical [•]OH é uma espécie reativa altamente oxidante, de vida curta, capaz de oxidar inúmeros compostos orgânicos a dióxido de carbono e água. No entanto, é importante avaliar se este radical fornece alguma contribuição na resposta obtida durante a determinação de peróxido de hidrogênio.

Para realizar este teste, foi utilizado um sequestrador de radical [•]OH, substância que pode ceder um átomo de hidrogênio (Hopia; Heinonen, 1999). O sequestrador utilizado foi o isobutanol (CH(CH₃)CH₂(OH)). A Equação 29 mostra a reação de inibição.

A Figura 62 mostra o estudo realizado com o sequestrador isobutanol. Pode-se observar primeiramente que o isobutanol confere um pequeno sinal devido à injeção do mesmo na célula eletroquímica (Figura 62A). Tal fato não foi observado quando se trabalhou com concentrações menores a 1,4 mmol L⁻¹. É importante estabelecer se o isobutanol interfere também no sinal do peróxido de hidrogênio. A Figura 62B mostra em (b) que ao se injetar isobutanol o sinal decai, porém isto ocorre com mesma intensidade que na Figura 62A.

Quando o isobutanol foi injetado em uma solução contendo peróxido de hidrogênio e Fe^{2+} (Figura 62C), observa-se uma pequena diminuição da corrente devido à injeção do isobutanol, e não houve uma diminuição considerável do sinal referente ao sequestro do radical $\cdot\text{OH}$. Portanto, pode-se concluir que radical $\cdot\text{OH}$ não interfere na determinação de peróxido de hidrogênio utilizando o eletrodo CV/MWCNTs(B)/RuOHCF.

Figura 60. Sinais amperométricos obtidos com eletrodo CV/MWCNTs(B)/RuOHCF para adições de $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2(\text{OH})$ $1,4 \text{ mmol L}^{-1}$ (A), H_2O_2 $1,1 \text{ mmol L}^{-1}$ (a) ; $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2(\text{OH})$ $1,4 \text{ mmol L}^{-1}$ (b) (B) e H_2O_2 $1,1 \text{ mmol L}^{-1}$ + Fe^{2+} $0,15 \text{ mmol L}^{-1}$ (a) ; $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2(\text{OH})$ $1,4 \text{ mmol L}^{-1}$ (b) (C), utilizando detecção amperométrica em $E = 0,0 \text{ V}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{sat})}$. A solução eletrolítica consistiu em solução de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

c) Presença de Fe^{2+} e Fe^{3+}

Na reação de Fenton são utilizados como reagentes o peróxido de hidrogênio e Fe^{2+} e, como produto desta reação, tem-se Fe^{3+} (Equação 3). Portanto, é preciso avaliar o efeito da presença destes íons na resposta amperométrica. Pode-se observar que tanto peróxido de hidrogênio (Figura 63a) quanto Fe^{3+} (Figura 63b) são eletroativos na superfície modificada em $E = 0,0 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat})}$.

Pode-se observar pela análise da Figura 63 que o eletrodo modificado CV/MWCNTs(B)/RuOHCF não responde a Fe^{2+} (Figura 63c), mas na presença do H_2O_2 pode-se constatar que o Fe^{2+} (Figura 63a) apresenta uma interferência na determinação de H_2O_2 devido à formação de Fe^{3+} .

Figura 63. Sinais amperométricos obtidos com eletrodo CV/MWCNTs(B)/RuOHCF para injeções de H_2O_2 $0,73 \text{ mmol L}^{-1}$ / Fe^{2+} $0,15 \text{ mmol L}^{-1}$ (a), Fe^{3+} $0,15 \text{ mmol L}^{-1}$ (b) e Fe^{3+} $0,15 \text{ mmol L}^{-1}$ (c), utilizando detecção amperométrica em $E = 0,0 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat})}$. A solução eletrolítica consistiu em solução de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

É importante destacar que o sinal amperométrico relativo ao íon Fe^{3+} formado durante a reação de Fenton (Figura 63a) e o íon Fe^{3+} adicionado à solução (Figura 63b) não possuem a mesma intensidade de corrente, sendo estes valores iguais a 6,68 e 9,98 μA , respectivamente. Este efeito pode estar relacionado com um processo catalítico homogêneo envolvendo as espécies Fe^{2+} geradas eletroquimicamente e peróxido de hidrogênio conforme mostra a Equação 30 (Delahay; Stiehl, 1952).

Constatada a interferência de Fe^{3+} na determinação de peróxido de hidrogênio, foram realizadas tentativas para contornar o problema com alguns agentes complexantes. A Figura 64a mostra a adição de Fe^{3+} seguida de adições de oxalato, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, em uma quantidade estequiométrica (Figura 64b), o dobro (Figura 64c) e o triplo (Figura 64d) da concentração de Fe^{3+} em solução. Os resultados preliminares demonstraram que com as adições de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ não houve uma diminuição do sinal de corrente referente à complexação do íon Fe^{3+} . Isto indica que o complexo pode ser eletroativo no potencial de trabalho.

Figura 64. Sinal amperométrico obtido com eletrodo CV/MWCNTs(B)/RuOHCF para adições de Fe^{3+} $0,18 \text{ mmol L}^{-1}$ (a) e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ $0,18$ (b), $0,36$ (c) e $0,56 \text{ mmol L}^{-1}$ (d). A solução eletrolítica consistiu em solução de $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{HCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. $E = 0,0 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat})}$.

Foi realizada a mesma experiência, mas adicionando-se peróxido de hidrogênio e Fe^{2+} . Pode-se observar que após a adição de Fe^{2+} (Figura 65b) houve a formação de Fe^{3+} , produto da reação de Fenton, e logo após a adição de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (Figura 65c e d) o sinal também permaneceu constante. Para entender com mais detalhe este fenômeno, foram realizados experimentos com voltametria linear (Figura 66)

Figura 65. Sinais amperométricos obtidos com eletrodo CV/MWCNTs(B)/RuOHCF para adições de H_2O_2 $0,73 \text{ mmol L}^{-1}$ (a), Fe^{2+} $0,15 \text{ mmol L}^{-1}$ (b), $C_2O_4^{2-}$ $0,15 \text{ mmol L}^{-1}$ (c) e $0,56 \text{ mmol L}^{-1}$ (c). A solução eletrolítica consistiu em solução de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. $E = 0,0 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{(sat)}$.

Voltamogramas registrados em solução de eletrólito suporte contendo KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, antes (Figura 66a) e após a adição de Fe^{3+} e $C_2O_4^{2-}$, são mostrados na Figura 64. Pode-se observar o aparecimento de um sinal em potencial próximo de $0,45 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{(sat)}$ referente à redução do íon Fe^{3+} (Figura 66b). Após as adições de $C_2O_4^{2-}$ observa-se um deslocamento do potencial para potenciais mais negativos. Observa-se que quando a concentração de $C_2O_4^{2-}$ foi de $53,2 \text{ mmol L}^{-1}$ (Figura 66c) o potencial foi deslocado para $0,0 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{(sat)}$, onde o peróxido de hidrogênio é eletroativo. Foi então adicionado mais $C_2O_4^{2-}$ com o intuito de deslocar ainda mais o potencial para a redução do complexo $[Fe_2(C_2O_4)_3]$. Em concentração de $C_2O_4^{2-}$ igual a 134 mmol L^{-1} (Figura 66d) o processo de redução foi mais dificultado e deslocado para potenciais próximos a $-0,3 \text{ V vs. Ag/AgCl/KCl}_{(sat)}$, como consequência do excesso de $C_2O_4^{2-}$.

Figura 66. Voltamogramas cíclicos registrados utilizando o eletrodo modificado CV/MWCNTs(B)/RuOHCF em solução de eletrólito suporte KCl 0,5 mol L⁻¹, HCl 0,05 mol L⁻¹ de (a) após de adições de Fe²⁺ 2,0 mmol L⁻¹ (b), C₂O₄²⁻: 53,2 (c), e 134,0 (d) mmol L⁻¹. ν : 100 mV s⁻¹.

Uma vez contornado o problema, foram realizados experimentos na presença de peróxido de hidrogênio e o íon Fe²⁺. A Figura 67 mostra os sinais amperométricos em meio contendo KCl 0,5 mol L⁻¹, HCl 0,05 mol L⁻¹ e C₂O₄²⁻ 89,4 e 134,0 mmol L⁻¹. Após a adição de peróxido de hidrogênio foi injetada uma alíquota de solução de Fe²⁺ 0,15 mmol L⁻¹ (adição representada pelas setas) e nota-se que há uma diferença em relação à Figura 65, pois houve uma diminuição do sinal devido ao consumo do peróxido de hidrogênio pela formação do Fe³⁺, o qual foi posteriormente complexado pelo C₂O₄²⁻ presente na solução eletrolítica. É importante destacar na Figura 67 que uma quantidade de 89,4 mmol L⁻¹ C₂O₄²⁻ é suficiente para eliminar a interferência do Fe³⁺.

Figura 67. Sinais amperométricos obtidos com eletrodo CV/MWCNTs(B)/RuOHCF para adições de H_2O_2 $0,73 \text{ mmol L}^{-1}$ e Fe^{2+} $0,15 \text{ mmol L}^{-1}$ (adição representada pelas setas), em solução eletrolítica de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e $C_2O_4^{2-}$: $89,4$ (a) e $134,0 \text{ mmol L}^{-1}$, (b). $E = 0,0 \text{ V}$ vs. $Ag/AgCl/KCl_{(sat)}$.

Para validar o método proposto, a determinação de peróxido de hidrogênio em meio contendo excesso de $C_2O_4^{2-}$ foi realizada simulando uma reação de Fenton e os resultados foram comparados com metodologia espectrofotométrica. Este método baseia-se na reação entre o íon vanadato e peróxido de hidrogênio em meio ácido, levando a uma coloração vermelha devido à formação do cátion peroxovanádio (V) (Nogueira; Oliveira *et al.*, 2005).

Os resultados apresentados na Figura 68A mostram diferentes adições de uma amostra que contém H_2O_2 $7,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e Fe^{2+} $1,8 \text{ mmol L}^{-1}$ em um intervalo de tempo de 0 a 30 minutos. Os resultados indicaram boa concordância entre as metodologias (t-student, 95%) (Figura 68B).

Figura 68. Sinais amperométricos obtidos com eletrodo CV/MWCNTs(B)/RuOHCF para adições de uma amostra da reação Fenton contendo: H_2O_2 7,0 $mmol L^{-1}$, Fe^{2+} 1,8 $mmol L^{-1}$ em solução eletrolítica de $C_2O_4^{2-}$ 89,4 $mmol L^{-1}$, KCl 0,5 $mol L^{-1}$ e HCl 0,05 $mol L^{-1}$. $E = 0,0 V$ vs. $Ag/AgCl/KCl_{(sat)}(A)$. Em destaque é mostrada a comparação com o método espectrofotométrico (B).

O fenol é um dos mais importantes poluentes, pois é encontrado em efluentes líquidos de diversos processos industriais como os de celulose e papel, petroquímicas, farmacêuticas e outras (Leyva ET. AL, 1998), portanto sua degradação é de suma importância. A degradação do fenol pela reação de Fenton foi realizada adicionando-se em um pequeno reator peróxido de hidrogênio 11 $mmol L^{-1}$, Fe^{2+} 0,88 $mmol L^{-1}$ e fenol 0,25 $mmol L^{-1}$ em solução de $pH = 3,0$.

Antes do monitoramento de peróxido de hidrogênio, foi necessário avaliar se o fenol causaria alguma interferência no sinal. Pode-se observar na Figura 69a que a adição de uma mistura de fenol e Fe^{2+} não produz interferência no sinal do peróxido de hidrogênio (Figura 69b).

Figura 69. Sinais amperométricos obtidos com eletrodo CV/MWCNTs(B)/RuOHCF para adições de uma amostra de reação Fenton contendo: Fenol $0,25 \text{ mmol L}^{-1}$ + Fe^{2+} $0,88 \text{ mmol L}^{-1}$ (a) e H_2O_2 $11,0 \text{ mmol L}^{-1}$ (b) em solução eletrolítica de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ $89,4 \text{ mmol L}^{-1}$, KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. $E = 0,0 \text{ V}$ vs. $\text{Ag/AgCl/KCl}_{(\text{sat})}$.

Por fim, foi realizado o monitoramento da concentração de peróxido de hidrogênio durante a degradação de fenol pela reação de Fenton em pequenos intervalos de tempo. A reação Fenton foi constituída por Fenol $0,25 \text{ mmol L}^{-1}$, Fe^{2+} $0,88 \text{ mmol L}^{-1}$ e H_2O_2 $11,0 \text{ mmol L}^{-1}$. A fim de avaliar a confiabilidade do método eletroquímico proposto, determinações de peróxido de hidrogênio foram realizadas utilizando o método espectrofotométrico mencionando anteriormente. Os resultados apresentados na Figura 70 indicam que as concentrações de peróxido de hidrogênio não são significativamente diferentes comparando-se com a outra metodologia em um nível de confiabilidade de 95% (t-student).

Figura 70. Sinais amperométricos obtidos com eletrodo CV/MWCNTs(B)/RuOHCF para adições de uma amostra Fenton em solução eletrolítica de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e $C_2O_4^{2-}$ $89,4 \text{ mmol L}^{-1}$. $E = 0,0 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl/KCl_(sat)(A). Em destaque é mostrada a comparação com o método espectrofotométrico (B).

Técnicas convencionais e mais tradicionais para a determinação de peróxido de hidrogênio apresentam desvantagens em relação à metodologia proposta, pois requerem a utilização de reagentes perigosos como o vanadato de amônio (mutagênico e tóxico) e ácido sulfúrico 1 mol L^{-1} (corrosivo). Assim, nossa proposta pode ser vista como alternativa atraente para a determinação de peróxido de hidrogênio. Outro ponto importante a ser considerado é que com o uso de amperometria é possível determinar peróxido de hidrogênio “*at-line*”, obtendo-se resposta em tempo real. Com relação a este aspecto, a principal diferença com relação à técnica espectrofotométrica é que não há necessidade de transportar a amostra até o lugar onde se encontra o espectrofotômetro. Como se observa na Tabela 8, os parâmetros

analíticos obtidos com o sistema amperométrico foram muito bons, com destaque para o limite de detecção e a faixa de resposta.

Tabela 8. Comparação entre o método amperométrico e espectrofotométrico para a determinação de peróxido de hidrogênio.

<i>Parâmetros analíticos</i>	<i>Amperometria</i>	<i>Espectrofotometria (Nogueira; Trovo et al., 2007)</i>
Limite de detecção ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	4,7	143
Limite de quantificação ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	15,8	-
Faixa de resposta (mmol L^{-1})	0,005 - 10	0,025 - 3
Volume de amostra (μL)	100	500

5. Conclusões

Neste trabalho foi demonstrado que a deposição de uma camada de PMB na superfície do eletrodo de CC promove a eletrorredução de peróxido de hidrogênio. A incorporação de MWCNTs no eletrodo de CC no qual o filme de PMB foi previamente imobilizado forneceu ao sensor características distintas para o análise de peróxido de hidrogênio, e essa melhoria na sensibilidade é atribuída ao aumento da área superficial. O eletrodo modificado CC/PMB/MWCNTs50 apresentou uma ampla faixa linear de concentração e boa repetibilidade. O sensor opera em potenciais aplicados em torno de 0,0 V vs. Ag/AgCl/KCl_(sat), onde outras espécies presentes nas amostras são eletroinativas.

A partir dos dados mostrados, foi possível verificar que o filme de RuOHCF depositado na superfície do eletrodo de CV possui propriedades eletrocatalíticas para a determinação de peróxido de hidrogênio e responde linearmente dentro de certa faixa de concentração. Estudos realizados com o eletrodo de disco rotativo indicaram que a zona de reação entre os centros de Ru(II) imobilizados no filme e o peróxido de hidrogênio é a etapa determinante do processo eletrodico e o valor da constante de velocidade foi de $693 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. O regime da cinética pode ser classificado como um mecanismo caso LSk com base no esquema diagnóstico proposto por Alberly e Hillman. Segundo este modelo, a reação ocorre em uma camada finita na interface filme/solução.

O eletrodo modificado foi adaptado ao sistema FIA, conseguindo-se uma boa estabilidade e baixo limite de detecção ($1,7 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$). O volume de amostra foi reduzido (200 μL) e a frequência de amostragem foi relativamente alta (112 determinações por hora). Além disso, o método proposto possibilita o acoplamento “*on-line*” em qualquer momento do processo de produção das amostras comerciais de maneira rápida e eficiente. Com a fabricação do eletrodo modificado foi possível determinar peróxido de hidrogênio em amostras

comerciais de antisséptico bucal e alvejante e os resultados obtidos tiveram concordância com o método volumétrico.

A incorporação de MWCNTs na superfície do eletrodo de CV foi avaliada em solução contendo hexacianoferrato e foi demonstrado que a área eletroativa aumentou consideravelmente. Quando o filme de RuOHCF foi eletrodepositado na superfície do eletrodo de CV modificada com MWCNTs, observou-se um aumento progressivo no sinal de corrente em comparação com eletrodo de CV sem MWCNTs. O eletrodo modificado CV/MWCNTs(B)/RuOHCF possui uma eficiente atividade eletrocatalítica para a redução de peróxido de hidrogênio em potenciais próximos a 0,0 V e permite a detecção do analito em potenciais menos suscetíveis a interferências. Contudo, foi observado um aumento nos limites de detecção ($4,7 \mu\text{mol L}^{-1}$), faixa linear (até 10 mmol L^{-1}) e sensibilidade ($1560 \mu\text{A mol}^{-1} \text{ L cm}^{-2}$) com o eletrodo modificado CV/MWCNTs(B)/RuOHCF em comparação com o eletrodo modificado CC/PMB/MWCNTs(50). Portanto, o eletrodo modificado CV/MWCNTs(B)/RuOHCF foi escolhido para a determinação amperométrica de peróxido de hidrogênio em amostras Fenton.

A resposta do eletrodo modificado CV/MWCNTs(B)/RuOHCF para determinações de peróxido de hidrogênio em amostras de tratamento de efluentes está sujeita a significativa interferência em meio contendo Fe^{3+} . O problema foi contornado utilizando-se oxalato como complexante. Por fim, o sensor foi utilizado para avaliar o consumo de peróxido de hidrogênio durante o processo de degradação de fenol. A diminuição da concentração de peróxido de hidrogênio foi monitorada até 30 minutos de reação para uma solução de fenol $0,25 \text{ mmol L}^{-1}$. Assim, o sensor pode ser adaptado para o monitoramento em análises de rotina devido à rápida e simples determinação do analito.

6. Referências

ADAMSON, W. **Physical chemistry of surface**. Toronto. 1990

AJAYAN, P. M. Nanotubes from carbon. **Chemical Reviews**, v.99, n.7, Jul, p.1787-1799. 1999.

ALBERY, W. J.;M. G. BOUTELLE;A. R. HILLMAN. The mechanism of faradaic reactions at the thionine coated electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.182, n.1, p.99-111. 1985.

ALBERY, W. J.;M. J. EDDOWES;H. A. O. HILL;A. R. HILLMAN. Mechanism of the reduction and oxidation reaction of cytochrome-c at a modified gold electrode. **Journal of the American Chemical Society**, v.103, n.13, p.3904-3910. 1981.

ALBERY, W. J.;A. R. HILLMAN. Transport and kinetics in modified electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.170, n.1-2, p.27-49. 1984.

BAKKER, E.;M. TELTING-DIAZ. Electrochemical sensors. **Analytical Chemistry**, v.74, n.12, Jun, p.2781-2800. 2002.

BARD, A. J. **Electrochemical methods: Fundamentals and applications**. New York. 2001

BARSAN, M. M.;E. M. PINTO;C. M. A. BRETT. Electrosynthesis and electrochemical characterisation of phenazine polymers for application in biosensors. **Electrochimica Acta**, v.53, n.11, Apr, p.3973-3982. 2008.

BENITO, D.;C. GABRIELLI;J. J. GARCIA-JARENO;M. KEDDAM;H. PERROT;F. VICENTE. An electrochemical impedance and ac-electrogravimetry study of PNR films in aqueous salt media. **Electrochemistry Communications**, v.4, n.8, Aug, p.613-619. 2002.

BERGAMINI, M. F.;M. F. S. TEIXEIRA;E. R. DOCKAL;N. BOCCHI;E. T. G. CAVALHEIRO. Evaluation of different voltammetric techniques in the determination of amoxicillin using a carbon paste electrode modified with [N,N'-ethylenebis(salicylideneaminato)] oxovanadium(IV). **Journal of the Electrochemical Society**, v.153, n.5, p.E94-E98. 2006.

BINNIG, G.;C. F. QUATE;C. GERBER. Atomic force microscope. **Physical Review Letters**, v.56, n.9, Mar, p.930-933. 1986.

BRETT, C. M. A. Electrochemical sensors for environmental monitoring. Strategy and examples. **Pure and Applied Chemistry**, v.73, n.12, Dec, p.1969-1977. 2001.

BRETT, C. M. A., BRETT, A. M. O. **Electroanalysis**. Oxford. 1998

CAI, C. X.;K. H. XUE;S. M. XU. Electrocatalytic activity of a cobalt hexacyanoferrate modified glassy carbon electrode toward ascorbic acid oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.486, n.2, May, p.111-118. 2000.

CAMPANELLA, L.;R. ROVERSI;M. P. SAMMARTINO;M. TOMASSETTI. Hydrogen peroxide determination in pharmaceutical formulations and cosmetics using a new catalase biosensor. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v.18, n.1-2, Oct, p.105-116. 1998.

CARVALHO, R. C.;C. GOUVEIA-CARIDADE;C. M. A. BRETT. Glassy carbon electrodes modified by multiwalled carbon nanotubes and poly(neutral red): A comparative study of different brands and application to electrocatalytic ascorbate determination. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v.398, n.4, Oct, p.1675-1685.

CATALDI, T. R. I.;G. E. DE BENEDETTO;A. BIANCHINI. Electrocatalysis and amperometric detection at a ruthenium-modified indium-hexacyanoferrate film electrode. **Electroanalysis**, v.10, n.17, Dec, p.1163-1167. 1998.

CHANG, M. C. Y.;A. PRALLE;E. Y. ISACOFF;C. J. CHANG. A selective, cell-permeable optical probe for hydrogen peroxide in living cells. **Journal of the American Chemical Society**, v.126, n.47, Dec, p.15392-15393. 2004.

CHEN, M.;J. Q. XU;S. N. DING;D. SHAN;H. G. XUE;S. COSNIER;M. HOLZINGER. Poly(brilliant cresyl blue) electrogenerated on single-walled carbon nanotubes modified electrode and its application in mediated biosensing system. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v.152, n.1, Feb, p.14-20.

CHEN, S. M.;M. F. LU;K. C. LIN. Preparation and characterization of ruthenium oxide/hexacyanoferrate and ruthenium hexacyanoferrate mixed films and their electrocatalytic properties. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.579, n.1, May, p.163-174. 2005.

CHI, Q. J.;S. J. DONG. Amperometric biosensors based on the immobilization of oxidase in a prussian blue film by electrochemical codeposition. **Analytica Chimica Acta**, v.310, n.3, Jul, p.429-436. 1995.

CISZEWSKI, A.;G. MILCZAREK. Kinetics of electrocatalytic oxidation of formaldehyde on a nickel porphyrin-based glassy carbon electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.469, n.1, Jun, p.18-26. 1999.

CORVELEYN, S.;G. M. R. VANDENBOSSCHE;J. P. REMON. Near-infrared (NIR) monitoring of H₂O₂ vapor concentration during Vapor Hydrogen Peroxide (VHP) sterilisation. **Pharmaceutical Research**, v.14, n.3, Mar, p.294-298. 1997.

DE MATTOS, I. L.;K. A. SHIRAISHI;A. D. BRAZ;J. R. FERNANDES. Hydrogen peroxide: Importance and determination. **Quimica Nova**, v.26, n.3, May-Jun, p.373-380. 2003.

DELAHAY, P.;G. L. STIEHL. Theory of catalytic polarographic currents **Journal of the American Chemical Society**, v.74, n.14, p.3500-3505. 1952.

DIAZ, A. F.;K. K. KANAZAWA;G. P. GARDINI. Electrochemical polymerization of pyrrole. **Journal of the Chemical Society-Chemical Communications**, n.14, p.635-636. 1979.

DIAZ, A. F.;J. A. LOGAN. Electroactive polyaniline films **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.111, n.1, p.111-114. 1980.

DU, D.;M. H. WANG;J. M. ZHANG;H. CAI;H. Y. TU;A. D. ZHANG. Application of multiwalled carbon nanotubes for solid-phase extraction of organophosphate pesticide. **Electrochemistry Communications**, v.10, n.1, Jan, p.85-89. 2008.

DUARTE, L. C. Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, v.30, n.2, p.3-15. 2003.

EFTEKHARI, A. Electrocatalysis and amperometric detection of hydrogen peroxide at an aluminum microelectrode modified with cobalt hexacyanoferrate film. **Microchimica Acta**, v.141, n.1-2, Feb, p.15-21. 2003.

EGGINS, B. R. **Chemical sensors and biosensors**. Chichester. 2002

ENGSTROM, R. C. Electrochemical pretreatment of glassy-carbon electrodes. **Analytical Chemistry**, v.54, n.13, p.2310-2314. 1982.

GAIKOWSKI, M. P.;J. J. RACH;R. T. RAMSAY. Acute toxicity of hydrogen peroxide treatments to selected lifestages of cold-, cool-, and warmwater fish. **Aquaculture**, v.178, n.3-4, Aug, p.191-207. 1999.

GAO, Z. Q.;G. Q. WANG;P. B. LI;Z. F. ZHAO. Electrochemical and spectroscopic studies of cobalt-hexacyanoferrate film modified electrodes **Electrochimica Acta**, v.36, n.1, p.147-152. 1991.

GHICA, M. E.;C. M. A. BRETT. Poly(brilliant cresyl blue) modified glassy carbon electrodes: Electrosynthesis, characterisation and application in biosensors. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.629, n.1-2, Apr, p.35-42. 2009.

GIROTO, J. A.;A. TEIXEIRA;C. A. O. NASCIMENTO;R. GUARDANI. Degradation of Poly(ethylene glycol) in Aqueous Solution by Photo-Fenton and H₂O₂/UV Processes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.49, n.7, Apr, p.3200-3206.

GONZALEZ, G. L. D.;H. KAHLERT;F. SCHOLZ. Catalytic reduction of hydrogen peroxide at metal hexacyanoferrate composite electrodes and applications in enzymatic analysis. **Electrochimica Acta**, v.52, n.5, Jan, p.1968-1974. 2007.

GUILBAUL.GG;G. J. LUBRANO. Enzyme electrode for amperometric determination of glucose **Analytica Chimica Acta**, v.64, n.3, p.439-455. 1973.

GUTZ, I. G. R.;D. KLOCKOW. Amperometric flow-injection technique for determination of hydrogen peroxide and sulfur(IV) in atmospheric liquid water. **Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie**, v.335, n.8, p.919-923. 1989.

HANNIG, C.;R. ZECH;E. HENZE;R. DORR-TOLUI;T. ATTIN. Determination of peroxides in saliva - kinetics of peroxide release into saliva during home-bleaching with

Whitestrips((R)) and Vivastyle((R)). **Archives of Oral Biology**, v.48, n.8, Aug, p.559-566. 2003.

HARRIS, P. J. F. **Carbon nanotubes and related structures**. Cambridge. 1999

HEINZELMANN, H.;E. MEYER;P. GRUTTER;H. R. HIDBER;L. ROSENTHALER;H. J. GUNTHERODT. Atomic force microscopy: General aspects and application to insulators **Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films**, v.6, n.2, Mar-Apr, p.275-278. 1988.

HOPIA, A.;M. HEINONEN. Antioxidant activity of flavonol aglycones and their glycosides in methyl linoleate. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v.76, n.1, Jan, p.139-144. 1999.

HULANICKI, A.;S. GLAB;F. INGMAN. Chemical sensors definition and classification. **Pure and Applied Chemistry**, v.63, n.9, Sep, p.1247-1250. 1991.

JIA, W.;M. GUO;Z. ZHENG;T. YU;Y. WANG;E. G. RODRIGUEZ;Y. LEI. Vertically Aligned CuO Nanowires Based Electrode for Amperometric Detection of Hydrogen Peroxide. **Electroanalysis**, v.20, n.19, Sep, p.2153-2157. 2008.

KARYAKIN, A. A. Prussian Blue and its analogues: Electrochemistry and analytical applications. **Electroanalysis**, v.13, n.10, Jul, p.813-819. 2001.

KARYAKIN, A. A.;O. A. BOBROVA;E. E. KARYAKINA. Electroreduction of NAD(+) to enzymatically active NADH at poly(neutral red) modified electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.399, n.1-2, Dec, p.179-184. 1995.

KARYAKIN, A. A.;E. E. KARYAKINA;L. GORTON. Prussian-Blue-based amperometric biosensors in flow-injection analysis. **Talanta**, v.43, n.9, Sep, p.1597-1606. 1996.

_____. On the mechanism of H₂O₂ reduction at Prussian Blue modified electrodes. **Electrochemistry Communications**, v.1, n.2, Feb, p.78-82. 1999.

_____. Amperometric biosensor for glutamate using Prussian Blue-based "artificial peroxidase" as a transducer for hydrogen peroxide. **Analytical Chemistry**, v.72, n.7, Apr, p.1720-1723. 2000.

KARYAKIN, A. A.;E. E. KARYAKINA;H. L. SCHMIDT. Electropolymerized azines: A new group of electroactive polymers. **Electroanalysis**, v.11, n.3, Mar, p.149-155. 1999.

KARYAKIN, A. A.;E. E. KARYAKINA;W. SCHUHMANN;H. L. SCHMIDT;S. D. VARFOLOMEYEV. New amperometric dehydrogenase electrodes based on electrocatalytic NADH-oxidation at poly(methylene blue) modified electrodes **Electroanalysis**, v.6, n.10, Oct, p.821-829. 1994.

KARYAKIN, A. A.;E. A. PUGANOVA;I. A. BUDASHOV;I. N. KUROCHKIN;E. E. KARYAKINA;V. A. LEVCHENKO;V. N. MATVEYENKO;S. D. VARFOLOMEYEV. Prussian Blue based nanoelectrode arrays for H₂O₂ detection. **Analytical Chemistry**, v.76, n.2, Jan, p.474-478. 2004.

KARYAKIN, A. A.;A. K. STRAKHOVA;E. E. KARYAKINA;S. D. VARFOLOMEYEV;A. K. YATSIMIRSKY. The electrochemical polymerization of methylene-blue and bioelectrochemical activity of the resulting film

Bioelectrochemistry and Bioenergetics, v.32, n.1, Sep, p.35-43. 1993.

KERN, D. M. H. The polarographic oxidation potential of ascorbic acid

Journal of the American Chemical Society, v.76, n.4, p.1011-1015. 1954.

KLAIS, O. Hydrogen peroxide decomposition in the presence of organic material a case study

Thermochimica Acta, v.225, n.2, Oct, p.213-222. 1993.

KNOLL, M. Charge potential and secondary emissions of electron irradiated bodies.

Physikalische Zeitschrift, v.36, p.861-869. 1935.

LIN, M. S.;B. I. JAN. Determination of hydrogen peroxide by utilizing a cobalt(II)hexacyanoferrate-modified glassy carbon electrode as a chemical sensor.

Electroanalysis, v.9, n.4, Mar, p.340-344. 1997.

LIN, M. S.;T. F. TSENG;W. C. SHIH. Chromium(III) hexacyanoferrate(II)-based chemical sensor for the cathodic determination of hydrogen peroxide. **Analyst**, v.123, n.1, Jan, p.159-163. 1998.

LOWINSOHN, D.;M. BERTOTTI. Electrochemical sensors: Fundamentals and applications in microenvironments. **Quimica Nova**, v.29, n.6, Nov-Dec, p.1318-1325. 2006.

LUO, H. X.;Z. J. SHI;N. Q. LI;Z. N. GU;Q. K. ZHUANG. Investigation of the electrochemical and electrocatalytic behavior of single-wall carbon nanotube film on a glassy carbon electrode. **Analytical Chemistry**, v.73, n.5, Mar, p.915-920. 2001.

MALE, K. B.;S. HRAPOVIC;J. H. T. LUONG. Electrochemically-assisted deposition of oxidases on platinum nanoparticle/multi-walled carbon nanotube-modified electrodes. **Analyst**, v.132, n.12, p.1254-1261. 2007.

MATOS, R. C.;E. O. COELHO;C. F. DE SOUZA;F. A. GUEDES;M. A. MATOS. Peroxidase immobilized on Amberlite IRA-743 resin for on-line spectrophotometric detection of hydrogen peroxide in rainwater. **Talanta**, v.69, n.5, Jul, p.1208-1214. 2006.

MATSUBARA, C.;N. KAWAMOTO;K. TAKAMURA. Oxo[5,10,15,20-tetra(4-pyridyl)porphyrinato]titanium(IV) an ultra high sensitivity spectrophotometric reagent for hydrogen peroxide

Analyst, v.117, n.11, Nov, p.1781-1784. 1992.

MEYER, E. Atomic force microscopy

Progress in Surface Science, v.41, n.1, Sep, p.3-49. 1992.

MIYAMOTO, F.;M. SAEKI;T. YOSHIKAWA. A sensitive qualitative color test for residual hydrogen peroxide in foods

Japanese Journal of Toxicology and Environmental Health, v.39, n.4, Aug, p.336-344. 1993.

NAKASHIMA, K.;K. MAKI;S. KAWAGUCHI;S. AKIYAMA;Y. TSUKAMOTO;K. IMAI. Peroxyoxalate chemiluminescence assay of hydrogen peroxide and glucose using 2,4,6,8-tetrathiomorpholinopyrimido[5,4-d]-pyrimidine as a fluorescent component **Analytical Sciences**, v.7, n.5, Oct, p.709-713. 1991.

NEFF, V. D. Electrochemical oxidation and reduction of thin-films of prussian blue **Journal of the Electrochemical Society**, v.125, n.6, p.886-887. 1978.

NIKOLSKI.BP;PALCHEVS.VV;POLYANSK.LA;A. G. RODICHEV. Investigation of protolytic properties of neutral red and leuconneutral red in aqueous solutions **Doklady Akademii Nauk Sssr**, v.194, n.6, p.1334-&. 1970.

NOGUEIRA, R. F. P.;M. C. OLIVEIRA;W. C. PATERLINI. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v.66, n.1, Mar, p.86-91. 2005.

NOGUEIRA, R. F. P.;A. G. TROVO;M. R. A. DA SILVA;R. D. VILLA;M. C. DE OLIVEIRA. Fundaments and environmental applications of fenton and photo-Fenton processes. **Quimica Nova**, v.30, n.2, Mar-Apr, p.400-408. 2007.

OMANOVIC, E.;K. KALCHER. A new chemiluminescence sensor for hydrogen peroxide determination. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v.85, n.12-13, Oct-Nov, p.853-860. 2005.

PAIXÃO, T.;M. BERTOTTI. Electrocatalytic oxidation of deoxyguanosine on a glassy carbon electrode modified with a ruthenium oxide hexacyanoferrate film. **Electrochimica Acta**, v.52, n.5, Jan, p.2181-2188. 2007.

_____. FIA determination of ascorbic acid at low potential using a ruthenium oxide hexacyanoferrate modified carbon electrode. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v.46, n.3, Feb, p.528-533. 2008a.

_____. Ruthenium oxide hexacyanoferrate modified electrode for hydrogen peroxide detection. **Electroanalysis**, v.20, n.15, Aug, p.1671-1677. 2008b.

_____. Studies on the kinetics of ascorbate oxidation at a ruthenium oxide hexacyanoferrate modified electrode towards the detection at microenvironments. **Electrochemistry Communications**, v.10, n.8, Aug, p.1180-1183. 2008c.

PAIXÃO, T.;C. C. M. GARCIA;M. H. G. MEDEIROS;M. BERTOTTI. Flow injection amperometric detection of 2'-deoxyguanosine at a ruthenium oxide hexacyanoferrate modified electrode. **Analytical Chemistry**, v.79, n.14, Jul, p.5392-5398. 2007.

PARK, J. H.;I. H. CHO;S. W. CHANG. Comparison of Fenton and Photo-Fenton processes for livestock wastewater treatment. **Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes**, v.41, n.2, p.109-120. 2006.

PAULIUKAITE, R.;S. B. HOCEVAR;E. A. HUTTON;B. OGOREVC. Novel electrochemical microsensor for hydrogen peroxide based on iron-ruthenium hexacyanoferrate modified carbon fiber electrode. **Electroanalysis**, v.20, n.1, Jan, p.47-53. 2008.

PENA, R. C.;J. C. M. GAMBOA;T. PAIXAO;M. BERTOTTI. Flow injection amperometric determination of hydrogen peroxide in household commercial products with a ruthenium oxide hexacyanoferrate modified electrode. **Microchimica Acta**, v.166, n.3-4, Sep, p.277-281. 2009.

PONTES, R. F. F.;J. E. F. MORAES;A. MACHULEK;J. M. PINTO. A mechanistic kinetic model for phenol degradation by the Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, v.176, n.1-3, Apr, p.402-413.

PRATER C.B., M. P. G., KJOLLER K.J. , HEATOB M.G. . **Probing Nano-Scale Forces with the Atomic Force Microscope, Digital Instruments Application Notes**. 1995

QU, F. L.;M. H. YANG;J. H. JIANG;K. J. FENG;G. L. SHEN;R. Q. YU. Novel poly (neutral red) nanowires as a sensitive electrochemical biosensing platform for hydrogen peroxide determination. **Electrochemistry Communications**, v.9, n.10, Oct, p.2596-2600. 2007.

RANDLES, J. E. B. Kinetics of rapid electrode reactions
Discussions of the Faraday Society, v.1, p.11-19. 1947.

RAO, C. N. R.;B. C. SATISHKUMAR;A. GOVINDARAJ;M. NATH. Nanotubes. **Chemphyschem**, v.2, n.2, Feb, p.78-105. 2001.

RAZMI, H.;A. TAGHVIMI. Tin Hexacyanoferrate Nanoparticles Based Electrochemical Sensor for Selective and High Sensitive Determination of H₂O₂ in Acidic Media. **International Journal of Electrochemical Science**, v.5, n.6, Jun, p.751-762. 2010.

REICH, S., THOMSEN, C. E MAULTZSCH, J. . **Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties** Germany. 2004

REIS, B. F., GUINÉ, M. F E KRONKA, E. A. M. A análise química po injeção em fluxo contínuo. **Química Nova**, v.12, n.1, p.82-91. 1989.

RICCI, F.;G. PALLESCHI. Sensor and biosensor preparation, optimisation and applications of Prussian Blue modified electrodes. **Biosensors & Bioelectronics**, v.21, n.3, Sep, p.389-407. 2005.

SALLES, M. O.;T. PAIXAO;M. BERTOTTI. Hydrogen peroxide monitoring in photo-Fenton reactions by using a metal hexacyanoferrate modified electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, v.2, n.3, Mar, p.248-256. 2007.

SCHRECK, S.;H. DORNENBURG;D. KNORR. Evaluation of hydrogen peroxide production in tomato (*Lycopersicon esculentum*) suspension cultures as a stress reaction to high pressure treatment. **Food Biotechnology**, v.10, n.2, p.163-171. 1996.

SUN, Y. Y.;K. B. WU;S. S. HU. Selective determination of dopamine in the presence of high concentration ascorbic acid and uric acid using carbon nanotube modified glassy carbon electrode. **Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese**, v.23, n.11, Nov, p.2067-2069. 2002.

TANAKA, K.;S. IKEDA;N. OYAMA;K. TOKUDA;T. OHSAKA. Preparation of poly(thionine) modified electrode and its application to an electrochemical detector for the flow-injection analysis of nadh
Analytical Sciences, v.9, n.6, Dec, p.783-789. 1993.

TANIAI, T.;A. SAKURAGAWA;T. OKUTANI. Fluorometric determination of hydrogen peroxide in natural water samples by flow injection analysis with a reaction column of peroxidase immobilized onto chitosan beads. **Analytical Sciences**, v.15, n.11, Nov, p.1077-1082. 1999.

THORNTON, P. R. **Scanning Electron Microscopy, Applications to materials and device science**. 1968 (Chapman and Hall Ltd)

VILAS-BOAS, M.;E. M. PEREIRA;C. FREIRE;A. R. HILLMAN. Oxidation of ferrocene derivatives at a poly[Ni(saltMe)] modified electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.538, Dec, p.47-58. 2002.

VOGEL, A. I. **Química analítica qualitativa**. New York. 1978

WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. New York. 2000

WANG, J.;Y. H. LIN;L. CHEN. Organic-phase biosensors for monitoring phenol and hydrogen-peroxide in pharmaceutical antibacterial products
Analyst, v.118, n.3, Mar, p.277-280. 1993.

WANG, J.;M. MUSAMEH. Carbon nanotube/teflon composite electrochemical sensors and biosensors. **Analytical Chemistry**, v.75, n.9, May, p.2075-2079. 2003.

WANG, J. X.;M. X. LI;Z. J. SHI;N. Q. LI;Z. N. GU. Direct electrochemistry of cytochrome c at a glassy carbon electrode modified with single-wall carbon nanotubes. **Analytical Chemistry**, v.74, n.9, May, p.1993-1997. 2002.

WESTBROEK, P.;B. VANHAUTE;E. TEMMERMAN. Monitoring of high hydrogen peroxide concentrations by voltammetry. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v.354, n.4, Feb, p.405-409. 1996.

WU, K. B.;J. J. FEI;W. BAI;S. S. HU. Direct electrochemistry of DNA, guanine and adenine at a nanostructured film-modified electrode. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v.376, n.2, May, p.205-209. 2003.

YAO, S. J.;J. H. XU;Y. WANG;X. X. CHEN;Y. X. XU;S. S. HU. A highly sensitive hydrogen peroxide amperometric sensor based on MnO₂ nanoparticles and dihexadecyl hydrogen phosphate composite film. **Analytica Chimica Acta**, v.557, n.1-2, Jan, p.78-84. 2006.

YU, H.;Q. L. SHENG;J. BIN ZHENG. Preparation, electrochemical behavior and performance of gallium hexacyanoferrate as electrocatalyst of H₂O₂. **Electrochimica Acta**, v.52, n.13, Mar, p.4403-4410. 2007.

ZHANG, L.;Z. FANG;Y. H. NI;G. C. ZHAO. Direct Electrocatalytic Oxidation of Hydrogen Peroxide Based on Nafion and Microspheres MnO(2) Modified Glass Carbon Electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, v.4, n.3, Mar, p.407-413. 2009.

ZHAO, G. C.;L. ZHANG;X. W. WEI;Z. S. YANG. Myoglobin on multi-walled carbon nanotubes modified electrode: direct electrochemistry and electrocatalysis. **Electrochemistry Communications**, v.5, n.9, Sep, p.825-829. 2003.

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Roselyn Millaray Castañeda Peña

Local e data de nascimento: Arica, 26 de março de 1981

EDUCAÇÃO

Liceo Domingo Santa María, Arica, Chile, 1998.

Universidad de Tarapacá de Arica, Chile, 2005.

Graduação (Químico Laboratorista)

Universidad de Tarapacá de Arica, Chile, 2005.

Graduação (Licenciado em Química)

Formação Complementar

Curso Microondas para preparo de amostras. Universidade de São Paulo, USP, Brasil, 2011.

Treinamento de configuração instalação de equipo. Universidade de São Paulo, USP, Brasil, 2010.

Tópicos modernos em análise instrumental. Universidade de São Paulo, USP, Brasil, 2009.

4ª Escola de Eletroquímica. Universidade de São Paulo, USP, Brasil, 2009.

Tópicos modernos de química analítica. Universidade de São Paulo, USP, Brasil, 2008.

Validação de Métodos Analíticos. Congresso Iberoamericano de Química – XXIV Congresso Peruano de Química, 2008.

Estágio de 6 meses durante o doutoramento na Universidade de Coimbra, Portugal, no laboratório do Prof. Dr. Christopher M.A. Brett.

OCUPAÇÃO

Bolsista de Doutorado Direto, CAPES, 01/ 08/ 2007.

PUBLICAÇÕES (Artigos Completos e Resumos em Congressos)

1. Roselyn C. Peña, Mauro Bertotti e Christopher M. A. Brett. *Methylene blue/multi-wall carbon nanotube modified electrode for the amperometric determination of hydrogen peroxide*. *Electroanalysis*. 22, 1-7, 2011.
2. Roselyn C. Peña, Juan C.M. Gamboa, Thiago R.L.C. Paixão, Mauro Bertotti. *Studies on the electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide on a glassy carbon electrode modified with a ruthenium oxide hexacyanoferrate film*. *International Journal Electrochemical Science*. 6, 394-403, 2011.
3. Juan C.M. Gamboa, Roselyn C. Peña, Thiago R.L.C. Paixão, Mauro Bertotti. *Activated copper cathodes as sensors for nitrite analysis*. *Electroanalysis*. 22, 2627-2632, 2010.
4. Roselyn C. Peña, Juan C.M. Gamboa, Thiago R.L.C. Paixão, Mauro Bertotti. *Flow injection amperometric determination of hydrogen peroxide in household commercial products with a ruthenium oxide hexacyanoferrate modified electrode*. *Microchimica Acta*. 166, 277-281, 2009.
5. Juan C.M. Gamboa, Roselyn C. Peña, Thiago R.L.C. Paixão, Mauro Bertotti. *A Renewable copper electrode as an amperometric flow detector for nitrate determination in mineral water and soft drink samples*. *Talanta*. 80, 581-585, 2009.
6. Roselyn C. Peña e Mauro Bertotti. *Nanotubos de carbono modificado com filme de RuOHCF para a determinação de peróxido de hidrogênio*. XVII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2011.

7. Juan C.M.Gamboa, Denise F.S. Petri, Roselyn C.Peña, Tânia M.Benedetti, Vinicius R.Gonçales, Mauro Bertotti. *Morphology changes of copper surfaces after potential activation. Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry*. Nice, France, 2010.
8. Roselyn C.Peña, Juan C.M.Gamboa, Thiago R.L.C.Paixão, Mauro Bertotti. *Estudio de la morfología de electrodos de carbono vitro modificados con filme de RuOHCF*. IV Congreso Iberoamericano de Química Analítica. Concon, Chile, 2010.
9. Juan C.M.Gamboa, Roselyn C.Peña, Thiago R.L.C Paixão, Mauro Bertotti. *Determinação de nitrato em refrigerante usando eletrodo de cobre ativado acoplado a um sistema FIA*. 15º Encontro nacional de Química Analítica e 3º Congresso Iberoamericano de Química Analítica, 2009.
10. Roselyn C.Peña, Juan C.M.Gamboa, Thiago R.L.C Paixão, Mauro Bertotti. *Avaliação da interferência de ferro(III) na determinação amperométrica de hidrogênio em efluentes industriais*. 15º Encontro Nacional de Química Analítica e 3º Congresso Iberoamericano de Química Analítica, 2009.
11. Juan C.M.Gamboa, Roselyn C.Peña, Thiago R.L.C Paixão, Mauro Bertotti. *Desenvolvimento de método analítico para a determinação de nitrito utilizando eletrodo de cobre ativado*. XVII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 19 a 23 de Abril de 2009.
12. Roselyn C.Peña, Juan C.M.Gamboa, Thiago R.L.C Paixão, Mauro Bertotti. *Determinação de peróxido de hidrogênio em amostras comerciais de anti-séptico bucal e alvejante utilizando sistema em injeção em fluxo com detecção amperométrica*. XVII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2009.

13. Juan C.M.Gamboa, Roselyn C.Peña, Thiago R.L.C Paixão, Mauro Bertotti. *Desenvolvimento de un electrodo de cobre acoplado a um sistema FIA para la determinación de nitrato em aguas minerales*. Congreso Iberoamericano de Química – XXIV Congreso Peruano de Química. Cusco, Peru, 2008.

14. Roselyn C.Peña, Juan C.M.Gamboa, Thiago R.L.C Paixão, Mauro Bertotti. *Desenvolvimento de electrodo modificado para la determinação amperométrica de peróxido de hidrogeno em muestras de tratamientos de efluentes*. Congreso Iberoamericano de Química – XXIV Congreso Peruano de Química. Cusco, Peru, 2008.