

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DETERMINAÇÃO DE HIDRAZINA POR VOLTAMETRIA DE
ONDA QUADRADA SOBRE ELETRODO DE GRAFITE
MODIFICADO COM FeTPyPz**

LUIZA MARIA FERREIRA DANTAS

São Luís – MA
2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DETERMINAÇÃO DE HIDRAZINA POR VOLTAMETRIA DE
ONDA QUADRADA SOBRE ELETRODO DE GRAFITE
MODIFICADO COM FeTPyPz**

LUIZA MARIA FERREIRA DANTAS

Orientador: Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química – Área de Concentração: Química Analítica.

São Luís – MA

2007

Dantas, Luiza Maria Ferreira.

Determinação de hidrazina por voltametria de onda quadrada sobre eletrodo de grafite modificado com FeTPyPz / Luiza Maria Ferreira Dantas. – 2007.

58f.

Impresso por computador (fotocópia)

Orientador: Auro Atshushi Tanaka

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química Analítica, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2007.

1. Hidrazina - voltametria. 2. Grafite pirolítico. 3. Tetrapiridinoporfirazina de ferro. I. Tanaka, Auro Atshushi, orient. II. Título.

CDU: 543.552:546.171.5

**DETERMINAÇÃO DE HIDRAZINA POR VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA
SOBRE ELETRODO DE GRAFITE MODIFICADO COM FeTPyPz**

Luiza Maria Ferreira Dantas

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka (Orientador)
DEQUI - UFMA

Prof. Dr. Lauro Tatsuo Kubota
IQ-UNICAMP

Profa. Dra. Sônia Maria Carvalho Neiva Tanaka
DETQI -UFMA

À minha família.

“O conhecimento torna a alma jovem e diminui a amargura da velhice. Colhe, pois a sabedoria. Armazena suavidade para o amanhã”.

Leonardo da Vinci (1452-1519), pintor, escultor e inventor italiano.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Auro Tanaka pela orientação durante todo o mestrado e, pela confiança depositada em meu trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Eletroquímica.

Aos professores da Pós-graduação em Química da UFMA.

A Mano Jr., que sempre esteve ao meu lado incentivando, apoiando e auxiliando em minhas decisões.

A CAPES pela bolsa concedida.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

a	Amplitude de pulso de potencial
Ag/AgCl	Eletrodo de prata/cloreto de prata
DPV	Voltametria de pulso diferencial
E_p	Potencial de pico
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
EGM	Eletrodo gotejante de mercúrio
EQM's	Eletrodos quimicamente modificados
f	Frequência de aplicação de pulso de potencial
FeTPyPz	Tetrapiridinoporfirazina de ferro
GP	Grafite pirolítico
GP/FeTPyPz	Eletrodo de GP modificado com FeTPyPz
I_p	Corrente de pico
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
LT	Limite de tolerância
MnHCF	Hexacianoferrato de manganês
PAG	Poli ácido glutâmico
SWV	Voltametria de onda quadrada
CV	Voltametria cíclica
<i>vs</i>	Versus
ΔE_s	Incremento de varredura de potencial

Abstract

In this work, the determination of hydrazine (N_2H_4) in aqueous solutions was investigated by voltammetric techniques on pyrolytic graphite electrodes (GP) before and after modification with iron tetra-pyridinoporphyrazine (FeTPyPz). The modified electrode GP/FeTPyPz presented higher oxidation currents and better voltammetric profiles in comparison with the unmodified electrodes. This modified electrode exhibited two reversible peaks attributed to the redox processes: Fe(I)TPyPz/Fe(II)TPyPz and Fe(II)TPyPz/Fe(III)TPyPz. The pH optimization conditions were performed in solutions prepared by the mixture of different proportions of 0.1 mol L^{-1} sodium hydroxide (NaOH) and 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer solutions in order to obtain solutions with pH varying from 7 to 13. In order to increase the sensitivity for hydrazine oxidation, three voltammetric techniques were tested: cyclic voltammetry (CV), differential pulse voltammetry (DPV) and square wave voltammetry (SWV). The best results were provided by the latter one and the optimized conditions for hydrazine determinations were: i) electrolyte: 0.1 mol L^{-1} NaOH solution; ii) frequency: 30 s^{-1} ; pulse amplitude: 50 mV and scan increment: 8 mV. Under such conditions, the modified electrodes provided linear responses ranging from 5 up to $111 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, with detection and quantification limits of $0.82 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ and $2.7 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, respectively. The investigated sensor presented relative standard deviation values for repeatability and reproducibility lower from 5%. The sensor was applied to analyze boiler water samples and a recovery average of 116 % was found.

Keywords: hydrazine, pyrolytic graphite and iron tetra-pyridinoporphyrazine.

Resumo

Neste trabalho, a determinação de hidrazina (N_2H_4) em solução aquosa foi investigada com o uso de técnicas voltamétricas sobre eletrodos de grafite pirolítico (GP), antes e após a modificação com tetrapiridinoporfirazina de ferro (FeTPyPz). O eletrodo modificado GP/FeTPyPz apresentou correntes de oxidação da N_2H_4 mais acentuadas e com melhor perfil voltamétrico em relação ao eletrodo não modificado. Este eletrodo modificado apresentou dois picos reversíveis atribuídos aos processos redox: Fe(I)TPyPz/Fe(II)TPyPz e Fe(II)TPyPz/Fe(III)TPyPz. As condições de otimização do pH foram realizados em soluções preparadas através da mistura de diferentes proporções de solução de hidróxido de sódio (NaOH) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e tampão fosfato (KH_2PO_4) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a fim de obter soluções com pH variando de 7 a 13. Com o objetivo de aumentar a sensibilidade para a oxidação de hidrazina, testou-se três técnicas voltamétricas: voltametria cíclica (CV), voltametria de pulso diferencial (DPV), e voltametria de onda quadrada (SWV). Os melhores resultados foram obtidos através da técnica SWV e as condições otimizadas para a determinação de hidrazina foram: i) eletrólito: solução NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, ii) frequência de 30 s^{-1} , amplitude de pulso de 40 mV e incremento de varredura de 8 mV . Sob tais circunstâncias, o eletrodo modificado forneceu uma resposta linear entre 5 e $111 \mu\text{mol L}^{-1}$, com limite de detecção e quantificação de $0,82 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $2,7 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. O sensor investigado apresentou valores de desvio padrão relativo para estudos de repetibilidade da amostra e do sensor abaixo de 5% . O sensor foi aplicado em amostras de águas de caldeira e apresentou média de recuperação de 116% .

Palavras chaves: hidrazina, grafite pirolítico, tetrapiridinoporfirazina de ferro

Lista de Figuras

1.1	Estrutura da Tetra-2-3-piridinoporfirazina de ferro (FeTPyPz).	12
1.2	Forma de aplicação do potencial na voltametria de onda quadrada, onde: a é a amplitude do pico, ΔE_S a altura do degrau e t o período do pulso. . .	18
1.3	Perfis dos voltamogramas de onda quadrada para um sistema reversível (1) e para um sistema totalmente irreversível (2)	19
2.1	1) Cella eletroquímica utilizada, com: (a) injeção de amostra, (b) saída de N_2 , (c) entrada de N_2 , (d) eletrodo de trabalho, (e) eletrodo de referência e (f) eletrodo auxiliar; 2) Vista frontal da tampa da cela construída em Teflon [®]	25
2.2	Eletrodo GP com: (a) encaixe do eletrodo GP, (b) revestimento de Teflon [®] , (c) corpo de aço inoxidável, (d) pino para conexão elétrica, (e) GP e (f) resina epóxi.	26
3.1	Voltamogramas cíclicos do eletrodo GP antes (a) e após (b) a adsorção de FeTPyPz, registrados em uma solução NaOH 0,1 mol L ⁻¹ , saturada com N_2 , $v = 100$ mV s ⁻¹	31
3.2	A: Voltamogramas cíclicos sobre eletrodos (a) GP e (b) GP/FeTPyPz na presença de 39 μ mol L ⁻¹ de N_2H_4 em solução NaOH 0,1 mol L ⁻¹ , saturada com N_2 e $v = 100$ mV s ⁻¹ . B: Voltamogramas cíclicos do FeTPyPz adsorvido sobre GP na ausência (a) e na presença (b) N_2H_4	33

3.3	Respostas voltamétricas do eletrodo GP/FeTPyPz na presença de 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de N_2H_4 em soluções $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{NaOH}$ 0,1 mol L^{-1} de diferentes pH, e $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$	34
3.4	Voltamogramas do eletrodo GP/FeTPyPz com 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de N_2H_4 em meio NaOH 0,1 mol L^{-1} , utilizando diferentes técnicas voltamétricas com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$	35
3.5	Voltamogramas de onda quadrada e componentes de corrente para 103 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de N_2H_4 em meio NaOH 0,1 mol L^{-1} saturada com N_2 , em eletrodo GP/FeTPyPz, com $f = 30 \text{ s}^{-1}$, $a = 40 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$	36
3.6	Voltamogramas de onda quadrada para 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de N_2H_4 em solução de NaOH 0,1 mol L^{-1} saturada de N_2 com $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$	37
3.7	Dependência de I_p da oxidação de N_2H_4 com a raiz quadrada da frequência de aplicação dos pulsos de potencial, dados extraídos da Fig. 3.6.	38
3.8	Voltamogramas de onda quadrada para 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de N_2H_4 em meio de NaOH 0,1 mol L^{-1} com $f = 30 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ e diferentes amplitudes de pulso de potencial.	39
3.9	Dependência de I_p da oxidação de N_2H_4 com a amplitude de aplicação dos pulsos de potencial, dados extraídos da Fig. 3.8.	40
3.10	Voltamogramas de onda quadrada para 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de N_2H_4 em NaOH 0,1 mol L^{-1} com $f = 30 \text{ s}^{-1}$, $a = 40 \text{ mV}$ e vários incrementos de potencial	41
3.11	Dependência de I_p da oxidação de N_2H_4 com o incremento de aplicação dos pulsos de potencial, obtidas a partir dos voltamogramas da Figura 3.10	42
3.12	Voltamogramas de onda quadrada para diferentes concentrações de N_2H_4 sobre GP/FeTPyPz em NaOH 0,1 mol L^{-1} com $a = 40 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 8 \text{ mV}$ e $f = 30 \text{ s}^{-1}$, onde: 1) 5; 2) 15; 3) 24; 4) 34; 5) 43; 6) 52; 7) 61; 8) 70; 9) 78; 10) 87; 11) 95; 12) 104; 13) 111 $\mu\text{mol L}^{-1}$	43
3.13	Curva de trabalho para a oxidação de N_2H_4 . Dados extraídos da Fig. 3.12.	44

3.14	Adição de padrão em eletrólito suporte, com adições sucessivas de $50 \mu\text{L}$ de N_2H_4 , $f = 30 \text{ s}^{-1}$, $a = 40 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 8 \text{ mV}$, $N = 3$	47
3.15	Curva analítica de adição de padrão com eletrólito suporte preparado com água de caldeira, $N = 3$	49

Sumário

1	Introdução	6
1.1	Hidrazina	6
1.1.1	Reações de oxidação de hidrazina	8
1.1.2	Propriedades Eletrocatalíticas de Metaloporfirinas	11
1.2	Eletrodos Quimicamente Modificados	13
1.2.1	Sensores Eletroquímicos	14
1.3	Técnicas eletroanalíticas	15
1.3.1	Voltametria de onda quadrada	16
1.4	Objetivos	23
2	Parte Experimental	24
2.1	Instrumentação	24
2.2	Cela eletroquímica e eletrodos	25
2.3	Pré-tratamento e modificação das superfícies dos eletrodos GP	26
2.4	Materiais e reagentes utilizados	26
2.5	Metodologia de trabalho	27
2.5.1	Teste de eletroatividade	27
2.5.2	Variação da concentração hidrogeniônica do meio	27
2.5.3	Escolha da melhor técnica para eletrooxidação de N_2H_4	28
2.5.4	Parâmetros da voltametria de onda quadrada	28

2.5.5	Aplicação da metodologia para a detecção de N_2H_4 em eletrólito suporte preparado com água purificada	28
2.5.6	Aplicação da metodologia para a detecção de N_2H_4 em água de caldeira	29
3	Resultados e Discussão	30
3.1	Propriedades redox e adsorptivas do grafite pirolítico	30
3.2	Eletroatividades dos eletrodos GP e GP/FeTPyPz para a oxidação de N_2H_4 em solução aquosa alcalina	32
3.3	Variação da concentração hidrogeniônica do meio	33
3.4	Escolha da melhor técnica voltamétrica para a oxidação de N_2H_4 utilizando GP/FeTPyPz	34
3.5	Variação dos parâmetros voltamétricos (frequência, amplitude e incremento de aplicação dos pulsos de potencial)	35
3.5.1	Componentes de corrente	35
3.5.2	Variação da frequência de aplicação dos pulsos	36
3.5.3	Variação da amplitude de aplicação dos pulsos	38
3.5.4	Variação do incremento de potencial	40
3.6	Aplicação da metodologia para a determinação de N_2H_4 em eletrólito suporte	42
3.6.1	Limite de detecção e quantificação	44
3.6.2	Curva de adição de padrão em eletrólito suporte	46
3.7	Aplicação da metodologia para a determinação de N_2H_4 em águas de caldeira	48
4	Conclusão	50

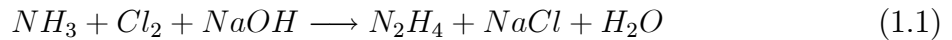
Capítulo 1

Introdução

1.1 Hidrazina

A hidrazina é um líquido incolor, volátil, com odor amoniacal característico (composto nitrogenado). É utilizada primariamente como agente químico intermediário na produção de agrotóxicos, na fabricação de tintas, plásticos, produtos farmacêuticos, e como agente redutor. Além disso, a hidrazina e seus derivados (sais, metil e dimetil) são usados como combustível de foguetes, gás para geradores e explosivos. Na indústria, é utilizada principalmente como agente desincrustante de resíduos de caldeiras. Devido à elevada temperatura observada em águas de caldeira, os íons (cálcio, magnésio, silicatos, sulfatos e carbonatos), que são mantidos solubilizados em água de alimentação/reposição, sofrem redução da solubilidade, e conseqüentemente, tais compostos tendem a se depositar sobre a superfície da caldeira. Outros metais como ferro, zinco, cobre e chumbo podem também contribuir para incrustações nas paredes das caldeiras, provocando grandes prejuízos econômicos. Várias ações corretivas e preventivas destas incrustações são utilizadas pelas indústrias, incluindo adição de hidrazina, polímeros, controle da alcalinidade ou agentes sequestrantes de oxigênio dissolvido. A ação da hidrazina no interior das caldeiras é de agente redutor, atuando na desaeração química das águas em alta temperatura e reduzindo a corrosão galvânica [1-3].

Em escala industrial, a hidrazina é obtida através da reação:



Sua fórmula é N_2H_4 , podendo ser comercializada em diversas concentrações. Seu ponto de ebulição está relacionado diretamente com a concentração, assim como sua pressão parcial. A temperatura de ebulição pode variar entre 100 e $137^\circ C$, sua pressão parcial é 5 mmHg a $25^\circ C$, e sua solubilidade em água pode chegar a 100% [1].

A toxicidade da N_2H_4 é de grau máximo, segundo os órgãos governamentais nacionais e internacionais. A N_2H_4 é absorvida por todas as vias de penetração, devido à sua pressão de vapor elevada. A contaminação humana pode acontecer ao beber água, inalar ar, engolir ou tocar pó contaminado por N_2H_4 . Três tipos de N_2H_4 quimicamente semelhantes (hidrazina, 1,1-dimetilhidrazina e 1,2-dimetilhidrazina) podem estar presentes no meio ambiente e causar risco às pessoas. A contaminação por N_2H_4 pode irritar a pele, os olhos e as vias respiratórias, causar efeitos sistêmicos à saúde (dores de cabeça, enjoos, etc) e câncer. Os efeitos adversos à saúde das pessoas que vivem perto dos locais de descarte de N_2H_4 e seus derivados, foram descritos por CHOUDHARY e HANSEN (1998) [4]. O limite estabelecido para lançamentos de efluentes em corpos d'água é de 1 mg L^{-1} [1,5].

A Norma NR 15, de Atividades e Operações Insalubres, define o Limite de Tolerância (LT) das concentrações em ar ambiente de várias substâncias químicas, para jornadas de 48 horas semanais de trabalho. Entende-se por LT, os fins desta Norma, a concentração ou intensidade máxima ou mínima, relacionada com a natureza e o tempo de exposição ao agente, que não causará dano à saúde do trabalhador durante a sua vida laboral. No caso da N_2H_4 , o LT é de 0,08 ppm.

A N_2H_4 pode estar presente na água a ser tratada em diferentes níveis de concentração. A fim de se acatar o valor limite admissível para o descarte das águas ao meio ambiente (de 1 mg L^{-1}), é necessária uma redução do teor de N_2H_4 . Para este fim, existem vários processos que, se baseiam essencialmente na capacidade da N_2H_4 sofrer decomposição térmica e/ou catalítica. Dentre os quais tem-se: decomposições com ozônio, com oxigênio,

com ar atmosférico catalisada com hidroquinona, catalítica, com hipoclorito de sódio, e com peróxido de hidrogênio [1]. Devido à alta toxicidade da N_2H_4 , a sua detecção por métodos analíticos é de fundamental importância.

A literatura reporta vários métodos analíticos para a determinação de N_2H_4 , dentre os quais pode-se destacar os métodos cromatográficos [6], eletroquímicos [7-9], espectrofotométricos [10], análise por injeção em fluxo (FIA) com amperometria [11,12], quimiluminescência [13], entre outros. A oxidação direta da N_2H_4 utilizando técnicas eletroquímicas tem sido amplamente estudada [6-13]. No entanto, a utilização de eletrodos convencionais (mercúrio, ouro, platina, etc) requer um alto potencial para a oxidação desta substância, o que restringe a aplicação da eletroquímica para a análise de N_2H_4 ao uso de eletrodos modificados. O eletrodo modificado deve ser eficaz em promover a reação de oxidação da N_2H_4 , de modo a diminuir o alto sobrepotencial da reação em solução.

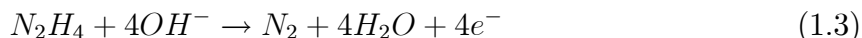
Deste modo, o presente trabalho reporta à modificação de eletrodos de grafite pirolítico modificado com tetrapiridinoporfirazina de ferro (FeTPyPz) e a possibilidade de aplicação do eletrodo modificado na determinação de N_2H_4 em amostras de água de caldeiras industriais.

1.1.1 Reações de oxidação de hidrazina

A cinética e o mecanismo de reação de oxidação da N_2H_4 têm sido estudados sob uma ampla faixa de condições experimentais e com eletrodos de diferentes materiais, tais como carbono vítreo [2,11,14], grafite [15,16], ouro [7], platina [17], etc. O sobrepotencial da reação depende do material do eletrodo utilizado e do tipo de pré-tratamento empregado. Os metais nobres, embora ativos para a oxidação de N_2H_4 , são materiais de custo muito elevado para aplicações em grande escala, enquanto os materiais carbonáceos não apresentam boa atividade eletrocatalítica para este analito, necessitando portanto, da modificação da sua superfície.

Em soluções aquosas, a N_2H_4 pode ser oxidada a N_2 através de um mecanismo envolvendo quatro elétrons [14,15,18,19]. Em meio ácido e básico, as reações podem ser

representadas respectivamente por:



AGUIRRE e colaboradores [14] estudaram a eletrocatalise da reação de oxidação de N_2H_4 sobre eletrodo de carbono vítreo recoberto com monômero e polímero de tetraaminofalocianina de ferro. O eletrodo modificado com o complexo polimérico apresentou uma melhor atividade catalítica do que o eletrodo modificado com o monômero. O eletrodo modificado com o polímero apresentou alta atividade em baixos potenciais e uma excelente reprodutibilidade. Uma correlação entre corrente de pico (I_p) e a concentração de N_2H_4 , variando de 1×10^{-6} a 1×10^{-2} mol L^{-1} em pH 13, foi verificada para o eletrodo modificado com o polímero. Os parâmetros cinéticos da eletrooxidação sobre o eletrodo modificado foram investigados e indicaram um provável mecanismo envolvendo a primeira etapa de transferência de carga como a determinante da velocidade de reação, bem como ordens de reação unitárias em relação à concentração de N_2H_4 e de íons OH^- em solução.

LEVER e colaboradores [15] investigaram a atividade eletrocatalítica do composto tetrametil-tetra-3,4-piridinoporfirazina de cobalto (II), $[Co(II)Tmtppa]^{4+}$, adsorvido sobre eletrodos de grafite para as reações de oxidação de N_2H_4 e hidroxilamina (NH_2OH) em solução $NaClO_4$ 0,1 mol L^{-1} de pH variando entre 5 e 8. Na ausência de N_2H_4 em solução, a presença de um pico voltamétrico próximo a 250 mV *vs* eletrodo de calomelano saturado (ECS) foi observado e atribuído ao processo redox $Co(II)Tmtppa/Co(I)Tmtppa$. Os resultados obtidos com as técnicas de voltametria cíclica (CV) e eletrodo de disco rotatório mostraram que a oxidação de N_2H_4 envolve 4 elétrons por molécula reagente e uma reação de ordem 1 em relação à concentração de N_2H_4 e 0,24 em relação ao pH, indicando uma complexidade neste mecanismo de eletrooxidação. Para a NH_2OH , a reação de oxidação envolve 2 elétrons por molécula, ordem 1 em relação à concentração de NH_2OH e 0,4 em relação ao pH, novamente indicando uma complexidade na oxidação

eletrocatalítica.

Compostos derivados da N_2H_4 foram detectados empregando eletrodos de carbono vítreo modificados com um fino filme superficial, eletroativo e estável de violeta pirocatecol (PCV). O eletrodo de carbono vítreo modificado com PCV exibiu atividade catalítica para a eletrooxidação de N_2H_4 , com uma redução do sobrepotencial numa larga faixa operacional de pH (pH 5 a 10). O número total de elétrons envolvidos na oxidação catalítica da N_2H_4 e o número de elétrons envolvidos na etapa determinante da velocidade de reação foram 4 e 1, respectivamente [19].

DOS REIS [18] estudou as propriedades eletrocatalíticas da tetrapiridinoporfirazina de ferro (FeTPyPz) adsorvida sobre a superfície do eletrodo de grafite pirolítico (GP), em solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, para a oxidação de N_2H_4 . A eletrooxidação de N_2H_4 sobre eletrodo de FeTPyPz em meio alcalino processa-se segundo uma reação cinética de primeira ordem em relação à concentração de N_2H_4 e através de um mecanismo envolvendo 4 elétrons por molécula reagente, com a formação de nitrogênio gasoso como produto principal. Neste mecanismo, a segunda etapa de transferência de carga foi determinada como sendo a etapa determinante da velocidade de reação e a espécie Fe(II)TPyPz identificada como a responsável pela atividade eletrocatalítica.

BRUGNERA e colaboradores [2] utilizaram eletrodos de carbono vítreo modificados com filme de poli ácido glutâmico (PAG) para a determinação de N_2H_4 , a qual é concentrada na superfície do eletrodo através da interação entre grupos carboxílicos livres no filme e o grupo amino da N_2H_4 . O eletrodo foi modificado através da eletropolimerização do PAG em tampão fosfato pH 7, utilizando-se varreduras sucessivas de potencial entre -0,8 a +2,0 V. A oxidação da N_2H_4 no eletrodo modificado ocorre no potencial de pico (E_p) de +0,57 V. O gráfico de calibração linear foi obtido no intervalo de concentração entre 4×10^{-5} a 1×10^{-3} mol L⁻¹, usando voltametria de pulso diferencial (DPV). O limite de detecção foi de $1,2 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹. O método foi aplicado para a determinação de N_2H_4 em amostras coletadas de água de caldeira com recuperação de 94%.

PINGARRÓN e colaboradores [3] utilizaram microeletrodos de fibra de carbono cilíndricos (CFMEs) modificados com ródio (Rh III) como um microsenssor amperométrico para determinação de N_2H_4 utilizando-se análises por injeção em fluxo (FIA). Os CFMEs são preparados potenciostaticamente em -800 mV *vs* Ag/AgCl em uma solução de tampão acetato pH 4,5, contendo 100 mg L^{-1} de Rh (III), e caracterizados por voltametria cíclica. Como o microdepósito é estável, ele pode ser utilizado para oxidação de vários compostos orgânicos. O limite de detecção obtido para a N_2H_4 foi de $6,2 \times 10^{-7}$ mol L^{-1} (aproximadamente 20 μg L^{-1}).

NARAYANAN e JAYASRI [16], detectaram N_2H_4 utilizando um eletrodo composto de grafite e cera, e modificado com hexacianoferrato de manganês (MnHCF). O eletrodo foi produzido misturando-se o MnHCF com o pó de grafite, e dispersando esta mistura sobre a cera de parafina fundida, a fim de obter um composto condutor. A caracterização do eletrodo modificado foi estudada por técnicas eletroquímicas. O voltamograma cíclico do eletrodo composto de grafite e cera modificado com MnHCF preparado sob condições ótimas, mostrou um par redox bem definido atribuído ao sistema $Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$. A oxidação eletrocatalítica da N_2H_4 , foi investigada como uma tentativa de desenvolver um novo sensor para a sua determinação. A corrente do pico anódico aumentou linearmente com o aumento da concentração de N_2H_4 no intervalo de $3,33 \times 10^{-5}$ a $8,18 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} . O limite de detecção obtido foi de $6,65 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} ($N = 3$). Este sensor pode ser usado para detecção on-line de N_2H_4 .

1.1.2 Propriedades Eletrocatalíticas de Metaloporfirinas

As propriedades eletroquímicas das metaloporfirinas foram amplamente investigadas no estudo de importantes reações eletródicas, que muitas vezes envolvem o cobalto como centro metálico para as reações de redução de O_2 , oxidação de N_2H_4 e NH_2OH [15,20,21], redução de nitrito [22] e outros analitos [17,23,24]. Dentre os trabalhos realizados com complexos de ferro, destaca-se o estudo sobre as propriedades eletrocatalíticas da FeTPyPz para a reação de redução de oxigênio, uma das reações

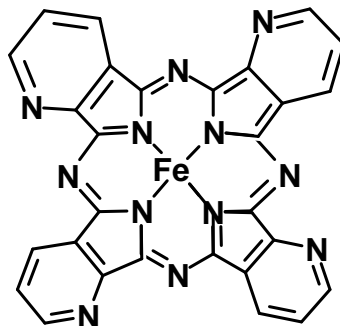
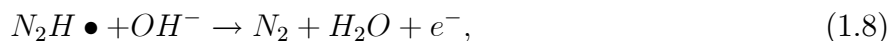
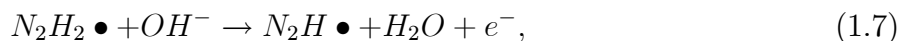
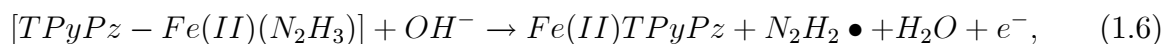
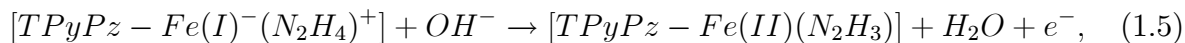
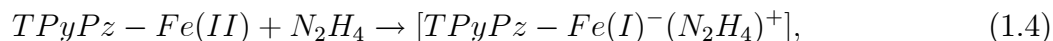


Figura 1.1: Estrutura da Tetra-2-3-piridinoporfirazina de ferro (FeTPyPz).

mais importantes envolvidas na tecnologia de células a combustível [25], e o estudo sobre o processo eletrocatalítico da FeTPyPz sobre a N_2H_4 em solução alcalina [18]. A FeTPyPz apresenta características eletroquímicas redox similares a de compostos como a ftalocianina octametoxilada de ferro (FeMeOPc) [21], a tetrapiridilporfirina de ferro (FeTPyP) [20] e a ftalocianina tetracarboxilada de ferro (FeTcPc) [26], que apresentam atividade eletrocatalítica para a oxidação de N_2H_4 .

Neste trabalho, o eletrodo de GP modificado com FeTPyPz, cuja estrutura está representada na Fig. 1.1, foi escolhido devido às suas propriedades eletrocatalíticas para a oxidação da N_2H_4 [18].

O mecanismo de reação estabelecido por DOS REIS [18] para a oxidação de N_2H_4 sobre GP/FeTPyPz, em meio alcalino, foi simulado a partir da reação com ftalocianina de ferro [27], e pode ser descrito como segue:



onde a Eq. 1.6 é a etapa determinante da velocidade de reação.

1.2 Eletrodos Quimicamente Modificados

A denominação eletrodo quimicamente modificado (EQM) foi inicialmente utilizada na eletroquímica por Murray e colaboradores[28], na década de 70, para designar eletrodos com espécies quimicamente ativas, convenientemente imobilizadas em suas superfícies. A modificação do eletrodo tem como objetivo, pré-estabelecer e monitorar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução, a fim de controlar sua reatividade e/ou seletividade, sendo desta forma usados para vários fins e aplicações: desde a catálise de reações orgânicas e inorgânicas até a transferência de elétrons em moléculas de interesse [29]. Os avanços tecnológicos na área de EQM's encontram aplicações nas mais variadas áreas de atuação: na saúde pública (hospitais), indústrias de alimento, bioprocessos e área ambiental, onde sensores com rápida detecção, alta sensibilidade e especificidade, são instrumentos de grande importância [29,30].

Um EQM consiste em um eletrodo base (substrato) e uma camada do modificador químico. Esse substrato deve apresentar características que dependem tanto do tipo de modificador (mediador redox), quanto do método de imobilização selecionado. Entre os materiais convencionais, podem ser citados a platina, ouro, carbono vítreo, mercúrio na forma de filme, fibras de carbono, grafite pirolítico e pasta de carbono. A variedade de materiais, somada às diversas possibilidades de combinações, proporcionam um vasto campo de atuação destes dispositivos [31,32].

A deposição de camadas de agentes modificadores sobre a superfície do eletrodo tem sido a forma mais comum de modificar a superfície de um eletrodo. De forma geral, os métodos mais importantes utilizados para a introdução de um agente modificador sobre o eletrodo base consistem em adsorção irreversível direta (que é uma incorporação simples e rápida de compostos sobre eletrodos base), ligação covalente a sítios específicos da superfície do eletrodo, recobrimento com filmes poliméricos, dentre outros [29].

Em processos eletrocatalíticos, como oxidação ou redução de uma molécula reagente que possua uma cinética de transferência de elétrons lenta na superfície do eletrodo, a utilização de EQM pode acelerar a troca de elétrons com a espécie envolvida ou, até

mesmo, antecipar o início da reação, reduzindo o sobrepotencial de ativação [33]. Além disso, o ato de imobilizar uma determinada substância na superfície de um eletrodo representa um artifício simples e eficaz para o desenvolvimento de procedimentos e técnicas eletroanalíticas mais eficientes, permitindo obter maior sensibilidade e seletividade ao sistema, quando comparado aos eletrodos base [27,34].

Dentre as espécies químicas utilizadas como agentes modificadores de superfícies eletródicas, os macrociclos de metais de transição, particularmente, as metalofalocianinas e metaloporfirinas, têm se destacado devido às suas potencialidades de aplicação em eletroanálise e eletrocatalise [35].

1.2.1 Sensores Eletroquímicos

Os sensores eletroquímicos representam a classe de maior destaque dentre os sensores químicos. Nestes, o transdutor eletroquímico pode ser de membrana, metálico, de carbono vítreo, entre outros. Idealmente, um sensor promove um certo tipo de resposta diretamente relacionada com a quantidade de uma espécie química específica. São indicados para detectar e responder ao analito em estado sólido, líquido ou gasoso. Nos últimos anos, os sensores eletroquímicos têm se destacado na Química Analítica, pois satisfazem à necessidade de expansão de métodos rápidos, simples e econômicos, para a determinação de muitos analitos.[34,36].

Os sensores possuem um papel bem estabelecido na determinação de vários analitos de interesse industrial, clínico, ambiental e farmacológico. Neste aspecto, eletrodos quimicamente modificados são particularmente adequados não apenas para determinações analíticas, mas também para a investigação de processos e mecanismos físico-químicos, tanto de espécies orgânicas como inorgânicas. Todavia, um desafio para a área de eletroanalítica é o desenvolvimento de sensores eletroquímicos estáveis e seletivos, possibilitando a construção de dispositivos portáteis e de fácil manipulação, como por exemplo, os sensores para glicose e uréia [29].

1.3 Técnicas eletroanalíticas

As técnicas voltamétricas de análise (técnicas eletroanalíticas) estão sendo cada vez mais utilizadas em diferentes áreas do conhecimento, tais como medicina, bioquímica, biologia molecular, química ambiental e físico-química [29,37,38], com o objetivo de proporcionar informações fundamentais sobre propriedades intrínsecas das substâncias. Estudos de processos de oxidação e redução em vários meios de adsorção em superfícies e de mecanismo de transferência de elétrons, inclusive com a utilização de eletrodos modificados, exemplificam algumas das numerosas aplicações atuais das chamadas técnicas eletroanalíticas [39].

Uma de suas mais importantes características é que tais técnicas possibilitam o estabelecimento de relações diretas entre a concentração do analito e alguma grandeza elétrica, como corrente, potencial, condutividade, resistência ou carga. Como as medidas destas propriedades são facilmente acessíveis experimentalmente, as técnicas eletroanalíticas são adequadamente utilizadas na quantificação de espécies de interesse nas diferentes áreas de estudo.

Uma outra grande vantagem destas técnicas consiste na possibilidade da medida ser realizada diretamente na amostra, sem necessidade de etapas de pré-purificações ou de separações prévias, além de tornar possível a análise de materiais coloridos ou amostras contendo partículas sólidas dispersas [40].

Estas vantagens, aliadas ao curto tempo de realização das análises, baixo custo da instrumentação e materiais utilizados, elevada seletividade, quando comparados às técnicas cromatográficas e espectroscópicas, fizeram com que sejam intensamente utilizadas. Sua crescente importância levou ao desenvolvimento de técnicas cada vez mais sensíveis às espécies em estudo, algumas inclusive com limites de detecção tão baixos que já podem ser comparados aos das técnicas tradicionais utilizadas na análise de compostos orgânicos e inorgânicos em matrizes ambientais, biológicas e em alimentos.

O desenvolvimento de técnicas eletroanalíticas deve-se, principalmente, à viabilização da instrumentação eletroquímica alcançada com o avanço tecnológico resultante da

evolução da informática. A possibilidade de interfaceamento com equipamentos eletroquímicos para o controle digital da perturbação imposta ao eletrodo de trabalho, assim como da medida do sinal resultante, viabilizou o desenvolvimento das técnicas voltamétricas, em especial das técnicas de pulso, que na década de 50 começaram a substituir as técnicas polarográficas, até então utilizadas [38].

As técnicas de pulso são baseadas na cronoamperometria, ou seja, na medida da corrente elétrica em função do tempo de aplicação de um determinado pulso de potencial. As características da corrente medida estão relacionadas tanto com a largura do pulso quanto com a altura do degrau de potencial que é aplicado no eletrodo para promover o processo faradaico [38,41].

1.3.1 Voltametria de onda quadrada

A voltametria de onda quadrada (SWV), do inglês *Square Wave Voltammetry*, é uma das técnicas voltamétricas de pulso mais rápidas e sensíveis entre todas as outras. Os limites de detecção podem ser comparados aos das técnicas cromatográficas e espectroscópicas. Além disso, a análise dos resultados e a aplicação dos critérios de diagnósticos possibilitam a avaliação da cinética e mecanismo do processo redox envolvido [42].

Trata-se de uma técnica dinâmica baseada na cronoamperometria, onde a corrente medida é função do tempo de aplicação dos pulsos de potencial. Na prática, esta técnica está baseada em uma série de saltos cronoamperométricos, realizados no sentido direto e reverso, sendo as medidas de corrente realizadas ao final de cada salto. As medidas de corrente em função do tempo geram voltamogramas que podem ser utilizados com sucesso para fins analíticos.

O grande diferencial da SWV é que sua teoria foi desenvolvida considerando-se espécies eletroativas adsorvidas e reações redox totalmente irreversíveis. Reações envolvendo espécies adsorvidas são importantes em eletroquímica porque, especialmente em análises de compostos orgânicos, o processo de adsorção provoca um efeito complexo na resposta voltamétrica. Este efeito depende da força de adsorção, do potencial de adsorção, do

eletrólito suporte utilizado, e da quantidade em que o reagente e produto (ou ambas as espécies) são adsorvidos.

Aspectos históricos e desenvolvimento teórico

O desenvolvimento da SWV como técnica eletroanalítica iniciou-se em 1952 ao aplicar pulsos de potencial em um EGM (eletrodo gotejante de mercúrio), com o objetivo de produzir uma corrente elétrica na forma de um pico simétrico, com um perfil voltamétrico e uma sensibilidade melhor do que a obtida a partir das ondas polarográficas originadas da polarografia de corrente direta e da voltametria cíclica. Contudo, esta técnica como proposta inicialmente, possuía uma sensibilidade limitada pela reversibilidade do sistema, e principalmente, pelos ruídos provenientes da coluna capilar de mercúrio. Assim, poucos trabalhos foram realizados utilizando-se a polarografia de onda quadrada [43].

Em 1969, RAMALEY e KRAUSE [44,45], substituíram o EGM por eletrodos estacionários, eliminando assim, a influência dos ruídos intensificados pelo uso do capilar de mercúrio. Desta forma, foi possível o desenvolvimento da teoria inicial da SWV, que utilizava uma variação de potencial na forma de uma onda quadrada, em que as intensidades de pulso aplicadas eram iguais em todos os pulsos, adicionado a uma escadaria de potencial, gerando um pico simétrico, servindo portanto para determinações analíticas. Contudo, nesta forma de aplicação de potencial, a medida de corrente era realizada próximo ao centro do pulso, e as varreduras de potenciais eram limitadas para pequenos valores de amplitude, e conseqüentemente, baixas velocidades de varreduras, o que provocava uma perda de sensibilidade analítica.

Em 1977, CHRISTIE, TURNER e OSTERYOUNG [46,47] analisaram estas limitações e chegaram ao modelo atual de SWV, onde as medidas de corrente são realizadas com velocidades de varredura superiores a 100 mV s^{-1} e as medidas de corrente sendo realizadas apenas ao final do pulso de potencial, onde a magnitude da corrente capacitiva já está minimizada. Esta metodologia possibilitou uma melhora na sensibilidade da técnica, tornando sua aplicação mais viável para as análises. O tratamento dado

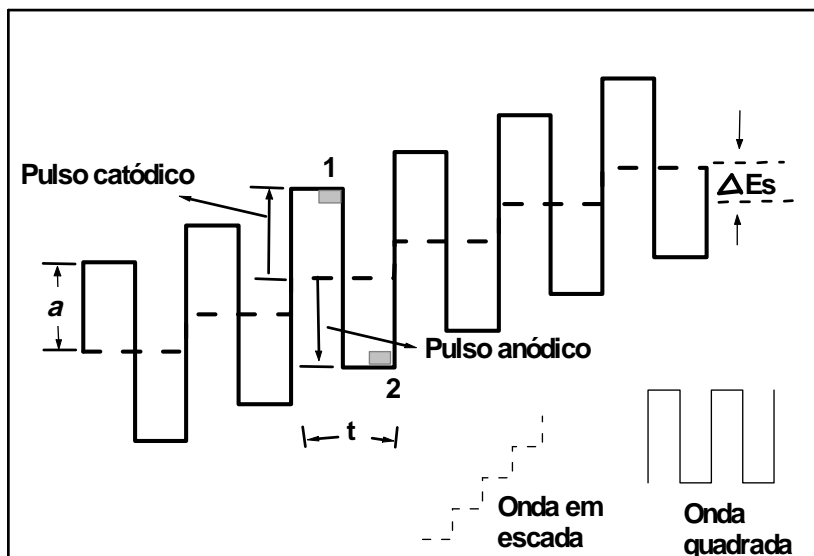


Figura 1.2: Forma de aplicação do potencial na voltametria de onda quadrada, onde: a é a amplitude do pico, ΔE_s a altura do degrau e t o período do pulso.

por eles, possibilitava a utilização de eletrodos não-planares, o que não foi considerado anteriormente.

A programação de potencial usada atualmente na SWV pode ser vista na Fig. 1.2. Ela consiste em uma onda quadrada (linha cheia) sobreposta sobre uma escadaria de potencial (linha pontilhada) de tal forma que o pulso direto da onda quadrada coincida com o início do degrau da escada. O pulso reverso da onda quadrada por sua vez coincide com a metade da etapa da rampa em degrau. Os parâmetro tempo e potencial aplicado são mostrados na Fig. 1.2, onde t é o tempo de um ciclo de onda quadrada e também um ciclo da rampa em degraus. A frequência da onda quadrada em Hz (ou s^{-1}) é $1/t$. a é a amplitude do pulso de onda quadrada em mV, e $2 \times a$ é a amplitude do pico direto ao reverso. ΔE_s é a altura do degrau (incremento de varredura de potencial). As correntes são medidas ao final dos pulsos direto (1) e reverso (2) da Fig. 1.2, e a diferença ($I_1 - I_2$), é utilizada para construir o voltamograma. O voltamograma resultante é um pico simétrico, similar ao voltamograma de pulso diferencial. Na SWV, o pulso inverso (anódico) na Fig. 1.2 provoca a reoxidação do produto de cada pulso anterior (catódico).

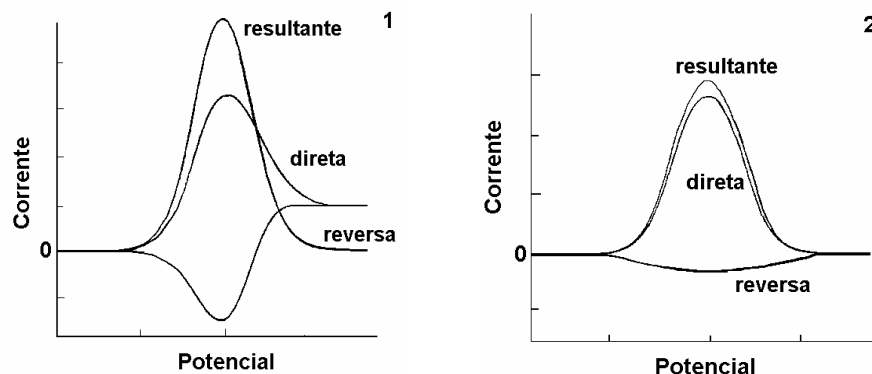


Figura 1.3: Perfís dos voltamogramas de onda quadrada para um sistema reversível (1) e para um sistema totalmente irreversível (2)

O sinal é a diferença entre as duas correntes. Ele é maior do que o sinal existente na voltametria de pulso diferencial porque a corrente inversa não é observada na voltametria de pulso diferencial [48].

A Fig. 1.3 mostra os voltamogramas teóricos que podem ser obtidos a partir das correntes medidas nos pontos indicados na Fig. 1.2. O perfil voltamétrico observado é semelhante ao que pode ser obtido num voltamograma de onda quadrada para um sistema reversível ou para um sistema totalmente irreversível.

Todo o tratamento teórico da SWV foi basicamente desenvolvido por dois grupos de trabalho: o grupo de JANET OSTERYOUNG em New York, e o grupo de MILIVOJ LOVRIC na Iugoslávia. A utilização de programas computacionais capazes de simular o comportamento químico para sistemas reversíveis, quase-reversíveis e irreversíveis, possibilitou a estes dois grupos desenvolverem toda a teoria da voltametria de onda quadrada, a qual pode ser utilizada no estudo analítico e na obtenção de dados relacionados à cinética e mecanismo de reações químicas, sob as mais variadas condições [38,41].

A adsorção de reagentes ou produtos em qualquer reação redox pode causar um aumento significativo nas respostas da SWV, quando comparadas àquelas obtidas por outras técnicas de pulso, especialmente se o sistema é reversível ou quase-reversível.

Critérios de diagnósticos para reações redox

Os critérios de diagnósticos de processos redox na voltametria de onda quadrada foram desenvolvidos e testados de acordo com inúmeros cálculos teóricos, por meio de simulação de reações reversíveis, irreversíveis e quase-reversíveis. Para estas simulações, um algoritmo COOL (assim chamado em função das pessoas que o desenvolveram, CHERNOFF, O'DEA, OSTERYOUNG E LANE) [38] foi utilizado, possibilitando todo o tratamento teórico dado a SWV. Os critérios para análise da técnica são demonstrados resumidamente, a seguir:

1) Se não ocorre adsorção da espécie eletroativa na superfície do eletrodo e se o coeficiente de transferência de carga é considerado 0,5 ($\alpha = 0,5$), então a intensidade da corrente de pico para sistemas reversíveis é cerca de três vezes maior que para sistemas totalmente irreversíveis, o que comprova uma maior sensibilidade da SWV para sistemas reversíveis.

Isso se deve ao fato de que a corrente resultante é a diferença entre as correntes diretas e inversas, e quanto maior a reversibilidade da reação, maior será a contribuição da corrente inversa, aumentando significativamente a corrente resultante e, conseqüentemente, a resposta em termos de intensidade de corrente:

$$I_r = I_d - I_i \quad (1.9)$$

onde I_r é a corrente resultante, I_d é a corrente direta e I_i é a corrente inversa. Como a corrente inversa é negativa, ela acaba contribuindo para um aumento da corrente resultante, melhorando intensamente a resposta voltamétrica.

2) A corrente de pico (I_p) apresenta uma relação linear com a frequência de aplicação dos pulsos de potencial, se a reação é totalmente irreversível. No entanto, se a reação é reversível a corrente de pico é linear com o quadrado da frequência. Em uma reação quase-reversível a relação entre a corrente de pico e a frequência não é linear.

3) A dependência dos potenciais de pico com o logaritmo da frequência de aplicação dos pulsos de potencial para sistemas totalmente irreversíveis é linear com a inclinação

definida por:

$$\frac{\Delta E_p}{\Delta \log f} = \frac{-2,3RT}{\alpha nF} \text{ ou } \frac{-59}{\alpha n} (mV) \quad (1.10)$$

Para sistemas reversíveis, sem adsorção do produto a relação também é linear, mas com uma inclinação de:

$$\frac{\Delta E_p}{\Delta \log f} = \frac{-2,3RT}{2nF} \text{ ou } \frac{-29}{n} (mV) \quad (1.11)$$

Se o reagente e o produto adsorvem e a reação redox é reversível, então os potenciais de pico são independentes da frequência dos pulsos.

4) As correntes de pico também dependem da amplitude da onda, e esta dependência é linear se $a = 20/n$ (mV). Para reações redox totalmente irreversíveis, a sensibilidade analítica aumenta com o aumento da amplitude, porque a largura de meia altura ($a_{p/2}$) se mantém constante para amplitudes maiores que 20 mV. Para reações redox reversíveis com adsorção de produto e reagente, a altura do pico da onda aumenta proporcionalmente somente para valores de amplitudes menores que 60 mV.

5) A largura de meia-altura ($a_{p/2}$) é um importante parâmetro para estimar a reversibilidade de reações redox. Ela é independente do incremento de varredura e do tempo inicial, mas depende da amplitude dos pulsos de potencial. Para reações redox totalmente irreversíveis, a $a_{p/2}$ é independente da amplitude dos pulsos: se $a > 20$ mV para adsorção do reagente, e se $a > 40$ mV para adsorção do produto e reagente. Sendo assim é possível se considerar que $a_{p/2} = (63,5 \pm 0,5)/\alpha n$ e assim se estimar o valor de α .

6) Ainda pode-se concluir que para a análise de sistemas totalmente irreversíveis, a sensibilidade pode ser drasticamente aumentada usando um largo incremento de potencial e pulsos de larga amplitude .

Vantagens no uso da voltametria de onda quadrada

Uma das maiores vantagens da SWV é a possibilidade de se obter correntes de pico bem definidas em experimentos executados em alta velocidade de varredura, melhorando assim, a sensibilidade da técnica. Além disso, por se tratar de uma técnica de pulso, a corrente capacitiva diminui mais rapidamente que a corrente faradaica, de maneira que as medidas de corrente são realizadas após a corrente capacitiva ter se tornado negligenciável, melhorando significativamente, a sensibilidade da técnica. Uma outra vantagem apresentada pela SWV é a redução no ruído de fundo por meio de varreduras repetitivas.

Quando se considera a utilização do eletrodo gotejante de mercúrio, a maior vantagem da SWV é a possibilidade de se promover uma varredura completa do potencial durante o tempo de vida de uma única gota de mercúrio, reduzindo consideravelmente o tempo necessário à realização do experimento.

Na SWV é possível obter o mesmo tipo de informação da voltametria cíclica, e com uma sensibilidade maior. Esta informação é obtida através da observação dos sinais das varreduras direta e inversa, e o aumento da sensibilidade é devido à diminuição da corrente capacitiva.

A velocidade efetiva para a realização de uma análise por SWV é dada em função do incremento de varredura de potencial e da frequência de aplicação dos pulsos de potencial ($f \times \Delta E_s$). Assim, análises rápidas podem ser realizadas utilizando-se frequências moderadas, de maneira que os dados obtidos possam oferecer informações sobre a cinética do processo redox de interesse. Habitualmente sugerem-se velocidades de 200 mV s^{-1} para estudos cinéticos, e esta pode ser facilmente obtida com a utilização da SWV.

Como limitação apresentada pela SWV, é importante salientar que apesar dos modelos teóricos desenvolvidos abrangerem processos redox reversíveis, irreversíveis e quase-reversíveis, com adsorção de produtos e ou reagentes, e também na ausência de processos de adsorção, a sua aplicação em processos redox envolvendo reações químicas acopladas, ou seja, reações químicas ocorrendo antes ou após a transferência eletrônica, ainda necessitam de estudos mais detalhados, a fim de melhor aplicar-se os modelos para

estudos mecanísticos e cinéticos. Porém, para aplicações analíticas esta ainda é a técnica voltamétrica que fornece os melhores resultados em termos de intensidade de corrente e perfil voltamétrico, independentemente do tipo de processo redox envolvido.

1.4 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho foi determinar hidrazina com eletrodos de grafite pirolítico (GP) modificados com tetrapiridinoporfirazina de ferro (FeTPyPz), assim como desenvolver um método de trabalho para a sua detecção. Para isto, seguiu-se as etapas abaixo:

- Estudo das propriedades redox e verificação das respostas eletroquímicas dos eletrodos de grafite pirolítico não modificado e modificados com metaloftaloporfirazina de ferro na ausência e presença de N_2H_4 ;
- Teste da eletroatividade da hidrazina sobre a superfície do eletrodo GP/FeTPyPz em diferentes valores de pH. Para tanto, foi usada uma mistura de hidróxido de sódio e tampão fosfato na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (com o objetivo de variar o pH);
- Estabelecimento da melhor técnica voltamétrica para a determinação de N_2H_4 ;
- Estudo dos melhores parâmetros voltamétricos envolvidos na SWV: frequência de aplicação dos pulsos de potencial, amplitude dos pulsos de potencial e incremento de varredura;
- Determinação dos limites de detecção e quantificação e repetibilidade da metodologia proposta;
- Realização do teste de recuperação em eletrólito suporte;
- Avaliação do teor de hidrazina em amostras de água de caldeira.

Capítulo 2

Parte Experimental

Neste capítulo, são apresentados a instrumentação, os materiais e os reagentes utilizados nos testes de eletroatividade e no desenvolvimento de metodologia de análise para a hidrazina. Serão também apresentadas as metodologias de trabalho empregadas.

2.1 Instrumentação

Os experimentos voltamétricos foram realizados no potenciostato modelo μ Autolab2 da Echo Chemie (Utrecht-Netherlands), acoplado a um microcomputador dotado de uma interface GPES, e utilizando-se as técnicas de voltametria cíclica, voltametria de pulso diferencial e voltametria de onda quadrada.

Para ajustes da concentração hidrogeniônica foi utilizado um pH-metro modelo 300 da Analyser (São Paulo-Brasil), diariamente calibrado com tampões comerciais de pH 4, 7 e 10 (Merck). Um sistema de banho ultrassom modelo T-7 da Thorton-Inpec Eletrônica S.A. (Vinhedo-SP) foi utilizado para remoção de possíveis partículas de carvão de silício provenientes do processo de polimento que ficam impregnadas na superfície do eletrodo.

2.2 Cella eletroquímica e eletrodos

Uma cela eletroquímica construída em vidro e com capacidade para aproximadamente 10 mL foi utilizada, juntamente com uma tampa de Teflon[®], confeccionada especialmente para o encaixe dos eletrodos. A Fig. 2.1 apresenta um esquema da cela eletroquímica utilizada durante todo o trabalho, e a visão superior da tampa com os respectivos furos para encaixe dos eletrodos.

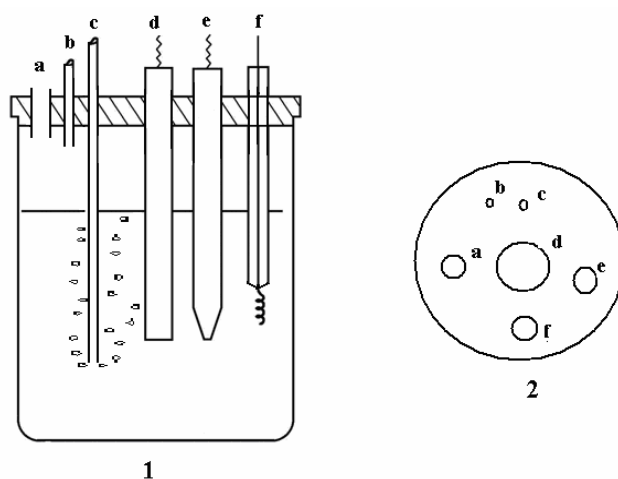


Figura 2.1: 1) Cella eletroquímica utilizada, com: (a) injeção de amostra, (b) saída de N_2 , (c) entrada de N_2 , (d) eletrodo de trabalho, (e) eletrodo de referência e (f) eletrodo auxiliar; 2) Vista frontal da tampa da cela construída em Teflon[®].

Um eletrodo de GP, adquirido da Union Carbide S.A.(USA), com área geométrica de $0,38 \text{ cm}^2$, moldado em resina epóxi (Maxepóxi Ltda., São Paulo – SP) de modo a adaptar-se ao suporte de um sistema rotatório, foi utilizado como eletrodo de trabalho para a construção dos sensores (Fig. 2.2). Um eletrodo de prata cloreto de prata (Ag/AgCl) e um eletrodo de fio de platina foram utilizados como eletrodos de referência e auxiliar, respectivamente.

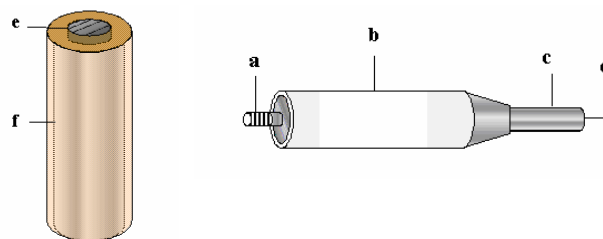


Figura 2.2: Eletrodo GP com: (a) encaixe do eletrodo GP, (b) revestimento de Teflon[®], (c) corpo de aço inoxidável, (d) pino para conexão elétrica, (e) GP e (f) resina epóxi.

2.3 Pré-tratamento e modificação das superfícies dos eletrodos GP

Para obtenção de uma superfície ativa e reprodutível, o eletrodo GP foi polido com lixa de carbetto de silício de granulação e imerso num banho ultrasom por cerca de dois minutos.

Após o polimento, o eletrodo de trabalho, sob uma velocidade de rotação de 100 rpm, foi imerso em uma solução de FeTPyPz $2,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ em H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ por 15 min. Em seguida, foi lavado com água purificada e transferido para a célula eletroquímica [18].

2.4 Materiais e reagentes utilizados

Todos os reagentes utilizados nas análises eletroquímicas foram de grau analítico (PA) e todas as soluções foram preparadas com água purificada. Os reagentes sulfato de hidrazina [(N₂H₄)SO₄], hidróxido de sódio (NaOH), fosfato de potássio (KH₂PO₄) e ácido sulfúrico (H₂SO₄) foram adquiridos da MERCK. O estudo da variação hidrogeniônica foi realizado com a mistura de soluções tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ e NaOH 0,1 mol L⁻¹, até obter o pH desejado. O FeTPyPz foi sintetizado e purificado de acordo com a literatura [25].

Durante os experimentos, toda vidraria utilizada passou por um procedimento de

limpeza para assegurar a ausência de quaisquer resíduos orgânicos ou metálicos que pudessem interferir nas análises. Para isto, antes de cada experimento foi utilizada uma solução sulfonítrica [H_2SO_4 : HNO_3 (v:v)], posteriormente lavada com água destilada.

Antes de cada análise, as soluções eletrolíticas foram desaeradas por borbulhamento com N_2 do tipo 5.0 – Gases Especiais da White Martins S.A. (São Luís-MA) por aproximadamente 10 minutos, para eliminação da interferência causada pelo oxigênio nas curvas corrente-potencial. As soluções de hidrazina foram preparadas diariamente antes de cada experimento.

2.5 Metodologia de trabalho

Durante o desenvolvimento de uma metodologia para determinação eletroanalítica de qualquer espécie, deve-se avaliar as condições experimentais (eletroatividade, concentração hidrogeniônica do meio e voltamétricas) em que é possível obter a melhor resposta, tanto em termos de intensidade de corrente quanto em perfil voltamétrico. Assim, inicialmente algumas etapas são seguidas para o desenvolvimento do trabalho.

2.5.1 Teste de eletroatividade

A eletroatividade da N_2H_4 foi testada utilizando os eletrodos de GP não modificado e modificado com FeTPyPz em solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com a técnica de voltametria cíclica.

2.5.2 Variação da concentração hidrogeniônica do meio

A concentração hidrogeniônica do eletrólito foi variada misturando-se solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e KH_2PO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes proporções para obter pH de 7 a 13. O estudo do pH foi realizado a fim de se obter o valor no qual a corrente e o perfil voltamétrico apresentem valor máximo para fins analíticos. Esse intervalo de potencial foi escolhido porque o pH da água de caldeira varia entre 11 a 12.

2.5.3 Escolha da melhor técnica para eletrooxidação de N_2H_4

Visando ampliar a sensibilidade do método, a oxidação de N_2H_4 sobre eletrodo GP/FeTPyPz foi investigada pela técnica de voltametria cíclica, voltametria de pulsos diferencial e voltametria de onda quadrada, utilizando-se velocidades de varredura de 20 mV s^{-1} .

2.5.4 Parâmetros da voltametria de onda quadrada

Os parâmetros otimizados na SWV foram os seguintes: amplitude dos pulsos de potencial, incremento de varredura e frequência de aplicação dos pulsos de potencial. Os valores de corrente e potencial de pico foram avaliados em função da variação isolada de cada um destes parâmetros, a fim de se observar os valores nos quais as correntes de pico são as máximas possíveis e com perfis voltamétricos bem definidos. Além disso, a variação dos parâmetros voltamétricos pode fornecer informações acerca do mecanismo do processo redox de interesse.

2.5.5 Aplicação da metodologia para a detecção de N_2H_4 em eletrólito suporte preparado com água purificada

Após a avaliação dos parâmetros voltamétricos que forneceram as melhores respostas para a N_2H_4 , curvas de trabalho foram construídas em eletrólito suporte preparado em água purificada e os limites de detecção, quantificação, sensibilidade e repetibilidade da metodologia foram determinados. Curvas de recuperação foram construídas em triplicata seguindo-se o método de adição de padrão, onde cinco adições de $50 \mu\text{L}$ de N_2H_4 padrão $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foram feitas à célula eletroquímica, a fim de se observar a eficiência da metodologia proposta.

2.5.6 Aplicação da metodologia para a detecção de N_2H_4 em água de caldeira

Analisou-se a água de caldeira de uma empresa localizada em São Luís - MA, que não usa N_2H_4 para limpeza de caldeiras (a amostra foi coletada e guardada na geladeira). O eletrólito suporte, NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, foi preparado com a amostra de água de caldeira e fortificado na concentração de $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ de N_2H_4 . Uma alíquota de 10 mL foi adicionada à cela eletroquímica e submetida à análise direta, monitorando-se os voltamogramas de onda quadrada com o eletrodo GP/FeTPyPz; isto foi realizado utilizando-se os parâmetros otimizados. Em seguida, foram feitas quatro adições de $50 \mu\text{L}$ de N_2H_4 $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de solução padrão de N_2H_4 diretamente na célula eletroquímica, registrando-se para cada adição a I_p . As curvas de adição de padrão foram construídas em uma faixa de 5 a $25 \mu\text{mol L}^{-1}$ e, pelo extrapolamento da reta ($y = 0$), foi possível obter as concentrações das amostras analisadas. Este procedimento foi realizado em triplicata.

Capítulo 3

Resultados e Discussão

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos com o teste de eletroatividade da hidrazina (N_2H_4) utilizando o eletrodo de grafite pirolítico (GP) puro e modificado com tetrapiridinoporfirazina de ferro (FeTPyPz), e também os resultados da otimização dos parâmetros experimentais e voltamétricos. Os resultados obtidos foram otimizados para análise de parâmetros relacionados ao comportamento eletroquímico da N_2H_4 sob diferentes condições experimentais.

Desenvolveu-se uma metodologia eletroanalítica para a análise de N_2H_4 e construiu-se uma curva de trabalho em eletrólito suporte preparado com água purificada, onde os limites de detecção e quantificação foram calculados. Esta metodologia foi aplicada em amostras de águas de caldeira sem nenhuma etapa de pré-tratamento ou separação prévia. Os resultados serão apresentados e discutidos nesta seção .

3.1 Propriedades redox e adsortivas do grafite pirolítico

As propriedades adsortivas do GP foram investigadas através do método de adsorção irreversível [29] de FeTPyPz com o uso da técnica de voltametria cíclica (CV).

O comportamento voltamétrico típico do eletrodo GP em uma solução aquosa de NaOH 0,1 mol L⁻¹, saturada com gás nitrogênio (N_2), está ilustrado na Fig. 3.1 (a) para uma velocidade de varredura de potencial do eletrodo de 100 mV s⁻¹. O voltamograma

é caracterizado por uma ampla faixa de potencial sem a presença de picos voltamétricos, indicando que as correntes observadas são de natureza puramente capacitiva, ou seja, não envolvem processos de transferência de carga (corrente faradáica) [49].

A Fig. 3.1 (b) apresenta o voltamograma cíclico, registrado em uma solução aquosa de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, saturada com N_2 , para o eletrodo GP pré-tratado com lixa de granulação 2000 e modificado por adsorção em uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ contendo FeTPyPz $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Esta figura mostra que, após a adsorção de FeTPyPz, o eletrodo apresentou dois pares de picos voltamétricos bem definidos Ia/Ic e IIa/IIc, localizados próximos a -400 mV e 0 mV vs eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), respectivamente. Segundo estudos realizados por outros pesquisadores com FeTPyPz [18,25] e complexos similares [14,20,21], estes picos voltamétricos podem ser atribuídos à presença do centro metálico no macrociclo e associado com os processos redox reversíveis Fe(I)TPyPz/Fe(II)TPyPz e Fe(II)TPyPz/Fe(III)TPyPz, adsorvido na superfície do eletrodo.

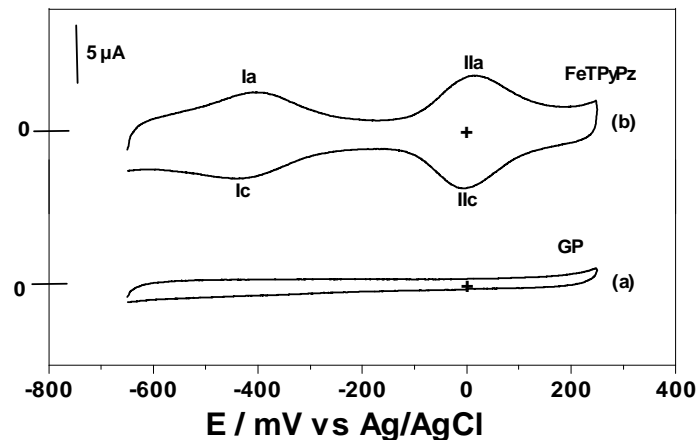


Figura 3.1: Voltamogramas cíclicos do eletrodo GP antes (a) e após (b) a adsorção de FeTPyPz, registrados em uma solução NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, saturada com N_2 , $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$

A otimização da modificação do eletrodo GP/FeTPyPz foi estabelecida por DOS REIS [18], que verificou a dependência linear entre a carga Q do pico voltamétrico **IIa** (da Fig.

3.1 (b)) e o tempo t (min) de imersão do eletrodo na solução H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ contendo FeTPyPz $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Construindo o gráfico da dependência da carga Q do pico **IIa** com o tempo t , observou-se que o tempo de 15 minutos foi suficiente para uma completa saturação da superfície do eletrodo GP com espécies de FeTPyPz adsorvidas. A quantidade do complexo adsorvido sobre GP é da ordem de 1 a 2 monocamadas.

3.2 Eletroatividades dos eletrodos GP e GP/ FeTPyPz para a oxidação de N_2H_4 em solução aquosa alcalina

A CV é a técnica inicial mais comumente utilizada para os estudos de eletroatividade. Assim, experimentos preliminares de CV foram realizados a fim de se observar os processos de oxidação da N_2H_4 sobre a superfície do eletrodo de GP não modificado e modificado com FeTPyPz . A Fig. 3.2A apresenta os voltamogramas cíclicos para a oxidação da N_2H_4 sobre os eletrodos GP e GP/ FeTPyPz em solução NaOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $39 \mu\text{mol L}^{-1}$ de N_2H_4 , na faixa de potencial de -600 a 200 mV , com uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} vs Ag/AgCl .

Inicialmente, foi verificada a eletrooxidação de N_2H_4 sobre o eletrodo de GP (voltamograma (a) da Fig. 3.2A). O voltamograma registrado mostra que o eletrodo GP praticamente não apresenta atividade eletrocatalítica para a oxidação de N_2H_4 no intervalo de potencial estudado. Posteriormente, com o interesse em averiguar as funções eletrocatalíticas do complexo FeTPyPz adsorvidos sobre o GP para a oxidação da N_2H_4 (voltamograma (b) da Fig. 3.2A), verificou-se que a oxidação de N_2H_4 inicia-se em potencial próximo a -500 mV e com E_p localizado próximo a -370 mV vs Ag/AgCl . O aumento na magnitude de corrente observado para o eletrodo modificado, significa que este apresenta alta atividade eletrocatalítica para que a oxidação de N_2H_4 aconteça, quando comparado ao eletrodo GP não modificado. Os outros picos observados no voltamograma (b) da Fig.

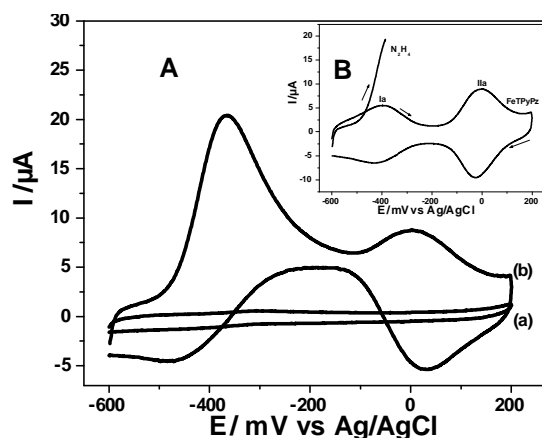


Figura 3.2: A: Voltamogramas cíclicos sobre eletrodos (a) GP e (b) GP/FeTPyPz na presença de $39 \mu\text{mol L}^{-1}$ de N_2H_4 em solução $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, saturada com N_2 e $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. B: Voltamogramas cíclicos do FeTPyPz adsorvido sobre GP na ausência (a) e na presença (b) N_2H_4 .

3.2A, são referentes à oxidação do complexo (ver Fig. 3.1). Assim, os próximos testes serão limitados ao intervalo de potencial referente à oxidação de N_2H_4 .

Uma comparação entre os voltamogramas do FeTPyPz na ausência e na presença de N_2H_4 (Fig. 3.2B) indica que a reação de oxidação de N_2H_4 inicia-se em potencial próximo ao do processo redox Fe(I)TPyPz/Fe(II)TPyPz, mostrando ser o centro metálico o principal responsável pela atividade eletrocatalítica do complexo [25,26,50].

3.3 Variação da concentração hidrogeniônica do meio

A variação da concentração hidrogeniônica do meio pode deslocar os valores de potencial de pico e também alterar as intensidades de corrente de pico, dependendo do tipo de sistema redox avaliado.

A influência do pH sobre a resposta voltamétrica para oxidação de $500 \mu\text{mol L}^{-1}$ de N_2H_4 sobre eletrodo de GP/FeTPyPz, foi investigada no intervalo de 7 a 13 em uma mistura de fosfato de potássio (KH_2PO_4) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pela técnica de CV. O sinal voltamétrico é observado em todo o intervalo de pH investigado, influen-

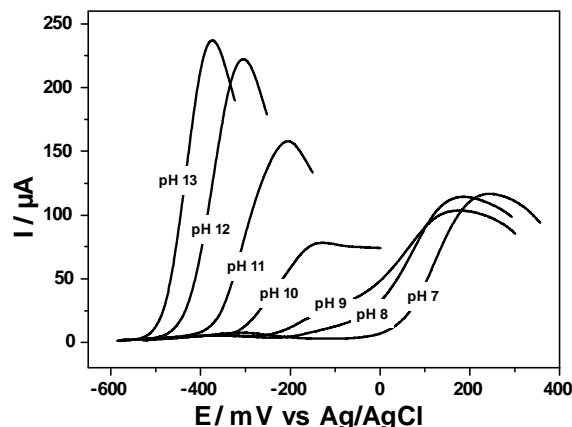


Figura 3.3: Respostas voltamétricas do eletrodo GP/FeTPyPz na presença de $500 \mu\text{mol L}^{-1}$ de N_2H_4 em soluções $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{NaOH}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de diferentes pH, e $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

ciando o potencial de pico e a intensidade da corrente de pico, como pode ser observado na Fig. 3.3. O máximo de corrente foi obtido em pH 13, deste modo, adotamos a solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para a formação e monitoramento do sinal voltamétrico proveniente da oxidação de N_2H_4 . A influência do pH nos potenciais de pico da resposta voltamétrica da N_2H_4 indica que, nas condições de trabalho, existe influência da concentração hidrogeniônica sobre a oxidação da N_2H_4 .

3.4 Escolha da melhor técnica voltamétrica para a oxidação de N_2H_4 utilizando GP/FeTPyPz

Com o objetivo de avaliar a técnica mais sensível para a oxidação da N_2H_4 , foram estudadas as respostas de três técnicas: a CV, DPV e a SWV. Os resultados experimentais (Fig. 3.4) foram obtidos através da oxidação de $500 \mu\text{mol L}^{-1}$ de N_2H_4 em uma solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando-se em todas as técnicas uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} .

A técnica de SWV foi mais sensível que a CV e a DPV, apresentando maiores valores

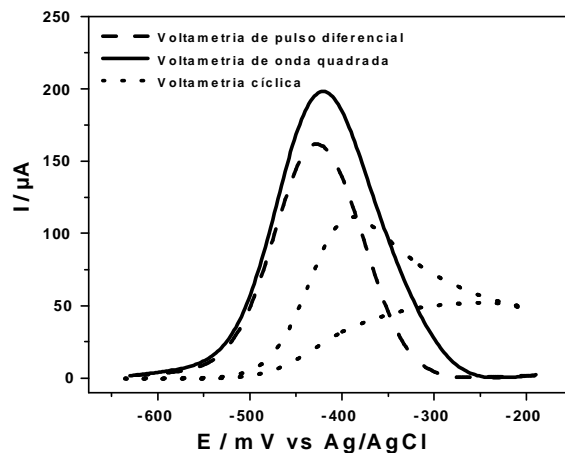


Figura 3.4: Voltamogramas do eletrodo GP/FeTPyPz com $500 \mu\text{mol L}^{-1}$ de N_2H_4 em meio $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando diferentes técnicas voltamétricas com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

de corrente de pico para a oxidação de N_2H_4 . Sendo, portanto, utilizada em todo o desenvolvimento deste trabalho.

3.5 Variação dos parâmetros voltamétricos (frequência, amplitude e incremento de aplicação dos pulsos de potencial)

3.5.1 Componentes de corrente

Nas respostas obtidas com a SWV, a corrente medida é uma resultante (I_r) entre as correntes de varredura nos sentidos direto (I_d) e inverso (I_i) da aplicação dos pulsos de potencial [48]:

$$I_r = I_d - I_i \quad (3.1)$$

A separação destas correntes pode ser utilizada para se observar a presença de picos no sentido de varredura direto e inverso e, assim, realizar uma avaliação prévia do tipo

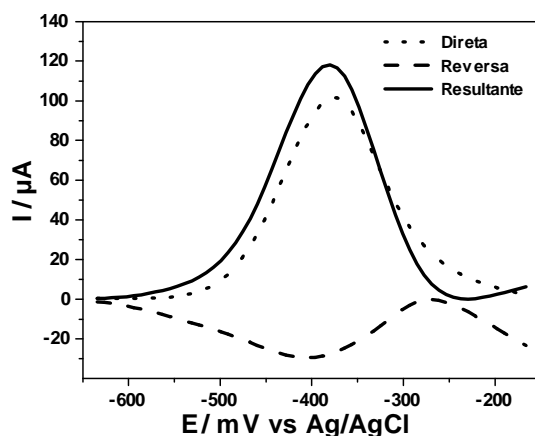


Figura 3.5: Voltamogramas de onda quadrada e componentes de corrente para $103 \mu\text{mol L}^{-1}$ de N_2H_4 em meio $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com N_2 , em eletrodo GP/FeTPyPz, com $f = 30 \text{ s}^{-1}$, $a = 40 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$.

de reação redox que ocorre no sistema. Este procedimento é similar ao observado com a CV pela existência de picos anódicos e/ou catódicos.

A Fig. 3.5 mostra a separação das componentes de corrente para a N_2H_4 em eletrodo de GP/FeTPyPz. Foi observado a presença de um pico de oxidação no sentido direto da aplicação dos pulsos de potencial, um pico no sentido reverso e um pico resultante. A presença de picos direto e reverso com diferentes intensidades de corrente são característicos de um processo redox irreversível [38].

3.5.2 Variação da frequência de aplicação dos pulsos

A frequência de aplicação dos pulsos de potencial é uma das variáveis mais importantes na SWV, uma vez que mantendo-se constante a concentração, é esta frequência que determina a intensidade dos sinais e, conseqüentemente, a sensibilidade obtida nas análises. A velocidade efetiva para a realização de uma análise por SWV é dada em função do incremento de varredura de potencial e da frequência de aplicação dos pulsos de potencial ($f \times \Delta E_s$).

A Fig. 3.6 apresenta os voltamogramas resultantes da variação da frequência de apli-

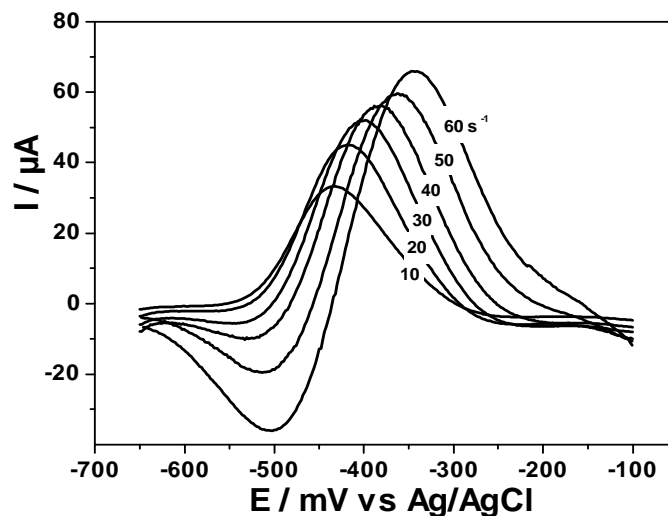


Figura 3.6: Voltamogramas de onda quadrada para $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de N_2H_4 em solução de $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ saturada de N_2 com $a = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$.

cação dos pulsos de potencial sobre os potenciais de pico (E_p) para a oxidação da N_2H_4 . Observa-se que, à medida que se aumenta a frequência de aplicação dos pulsos de potencial, ocorre um aumento na intensidade da corrente de pico (I_p) e deslocamento dos E_p para valores mais positivos.

A intensidade da I_p em processos onde a transferência de massa ocorre com adsorção de produtos (e/ou reagentes), varia linearmente com a frequência de aplicação dos pulsos. Já em processos em que a transferência de massa é controlada pela difusão das espécies, a I_p varia com a raiz quadrada da frequência [38].

Foi possível avaliar o comportamento da corrente de pico com a variação da frequência de aplicação dos pulsos de potencial para frequências até 50 s^{-1} ; acima deste valor, houve uma diminuição da qualidade do sinal obtido, limitando a faixa de utilização de frequência. O aumento da frequência também provou o deslocamento dos voltamogramas para baixo da linha de base, deformando o pico voltamétrico da corrente resultante.

Na utilização do eletrodo GP/FeTPyPz para a oxidação da N_2H_4 , o processo predominante no transporte de massa é a difusão. Sendo assim, na avaliação da intensidade de corrente de pico com a frequência de aplicação dos pulsos de potencial, observa-se que

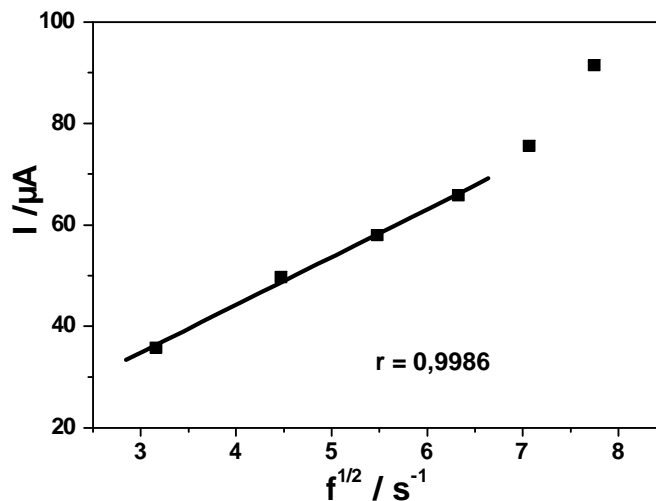


Figura 3.7: Dependência de I_p da oxidação de N_2H_4 com a raiz quadrada da frequência de aplicação dos pulsos de potencial, dados extraídos da Fig. 3.6.

as respostas são diretamente proporcionais à raiz quadrada da frequência de aplicação dos pulsos de potenciais até a frequência de $40 s^{-1}$. A Fig. 3.7 apresenta a relação entre a corrente de pico da N_2H_4 com a raiz quadrada da frequência obtidos da Fig. 3.6.

Para aplicações analíticas, a frequência de aplicação de pulsos de potencial que será utilizada é de $30 s^{-1}$, porque foi o valor onde a corrente de pico apresentou melhor perfil voltamétrico.

3.5.3 Variação da amplitude de aplicação dos pulsos

A variação da amplitude de pulsos de potencial serve para uma avaliação do tipo de processo redox envolvido, já que para sistemas totalmente irreversíveis o aumento da amplitude pode deslocar os valores de potenciais de pico, provocar mudanças significativas nas larguras de meia-altura dos voltamogramas e, além disto, o aumento da amplitude também pode provocar aumento da corrente de pico [38]. Assim, a análise do intervalo de linearidade da corrente de pico com a amplitude dos pulsos de potencial é muito importante para aplicações analíticas.

A Fig. 3.8 apresenta os voltamogramas obtidos com a variação da amplitude de 5 mV

a 80 mV, com frequência de aplicação de pulso de 30 s^{-1} e incremento de varredura 2 mV. Nesta figura, observa-se que a variação da amplitude provocou um aumento na corrente de pico e deslocamento do potencial de pico para valores mais negativos em amplitudes maiores que 60 mV .

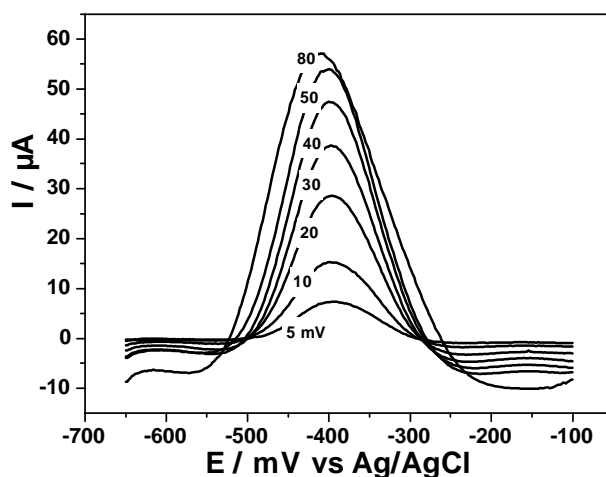


Figura 3.8: Voltamogramas de onda quadrada para $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de N_2H_4 em meio de $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com $f = 30 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ e diferentes amplitudes de pulso de potencial.

Com relação aos potenciais de pico, a variação da amplitude dos pulsos de potencial pode deslocar o seu valor, quando o sistema é totalmente irreversível. Contudo, para processos reversíveis ou quase-reversíveis, o potencial de pico praticamente não se desloca com o aumento da amplitude. Para a hidrazina, pôde-se observar que a variação da amplitude de pulsos não provocou deslocamentos significativos nos valores dos potenciais de pico, o que seria um indicativo de um processo redox reversível. Mas, como na reação de oxidação da N_2H_4 utilizando GP/FeTPyPz ocorre reações acopladas, os modelos mecânicos desenvolvidos por LOVRÍC e OSTERYOUNG [41] não são adequados para o estudo desta reação.

A Fig. 3.9 apresenta a relação da corrente de pico com a amplitude de pulso de potencial, onde é possível observar que para amplitude de pulso menores que 40 mV a corrente de pico é diretamente proporcional à amplitude aplicada, contudo para valores

superiores esta relação não é linear. Com isto, optou-se por trabalhar com uma amplitude de 40 mV.

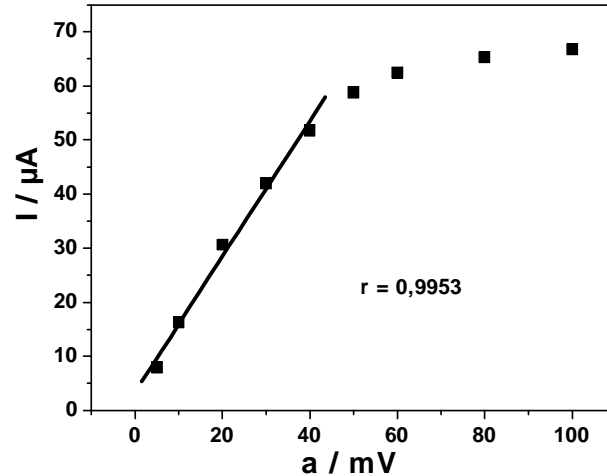


Figura 3.9: Dependência de I_p da oxidação de N_2H_4 com a amplitude de aplicação dos pulsos de potencial, dados extraídos da Fig. 3.8.

3.5.4 Variação do incremento de potencial

Na SWV, a velocidade de varredura é definida em função da frequência de aplicação dos pulsos de potencial e do incremento de varredura de potencial ($f \times \Delta E_s$). Sendo assim, a otimização do incremento pode melhorar significativamente a sensibilidade obtida nas análises.

A Fig. 3.10 apresenta os voltamogramas para $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de N_2H_4 com diferentes incrementos de varredura de potencial (ΔE_s). O ΔE_s provocou aumento nas correntes de pico e um pequeno deslocamento do pico de potencial para valores mais positivos.

A Fig. 3.11 apresenta a relação da corrente de pico com o incremento de potencial, onde é possível observar que a corrente de pico é diretamente proporcional ao incremento no intervalo estudado, de $4 \text{ mV} \leq a \leq 10 \text{ mV}$.

Teoricamente, uma melhor resposta seria obtida utilizando-se grande incremento de potencial. Contudo, quando se trabalha com eletrodos quimicamente modificados é

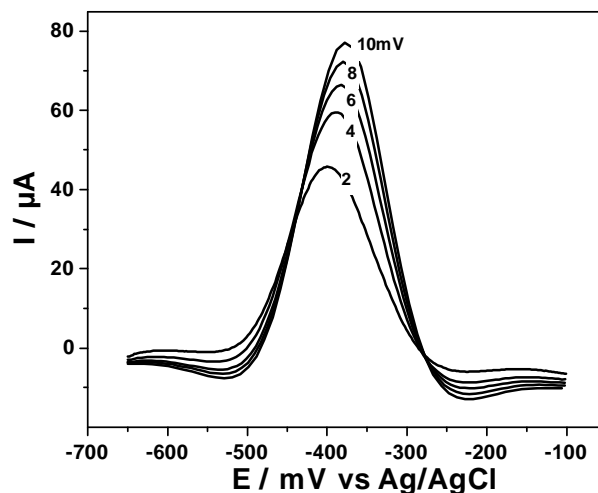


Figura 3.10: Voltamogramas de onda quadrada para $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de N_2H_4 em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com $f = 30 \text{ s}^{-1}$, $a = 40 \text{ mV}$ e vários incrementos de potencial

necessário avaliar não somente o perfil voltamétrico, mas também a estabilidade do eletrodo. Ao utilizar um $\Delta E_s = 10 \text{ mV}$, com uma $f = 30 \text{ s}^{-1}$, a velocidade resultante será de 300 mV s^{-1} , velocidade considerada muito alta para se trabalhar com sensores, pois pode ocorrer a lixiviação da modificação e conseqüente perda da resposta analítica.

Com o objetivo de definir o melhor incremento de potencial em função da estabilidade do eletrodo, calculou-se o desvio padrão de 10 medidas em solução NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sem a presença de hidrazina, utilizando ΔE_s de 8 e 10 mV. Na velocidade de 300 mV s^{-1} o desvio foi de 0,94. Embora seja um desvio aceitável, observou-se que a corrente diminuía continuamente com o aumento das leituras, devido, provavelmente, à perda da modificação. Na velocidade de 240 mV s^{-1} o desvio foi de 0,18, e não houve a diminuição contínua da corrente. Assim, para aplicações analíticas o incremento utilizado foi de 8 mV.

A possibilidade de se trabalhar com elevadas velocidades de varredura demonstra que a cinética de reação de oxidação da N_2H_4 com o eletrodo GP/FeTPyPz é rápida, não sendo dessa forma um fator limitante na escolha da técnica.

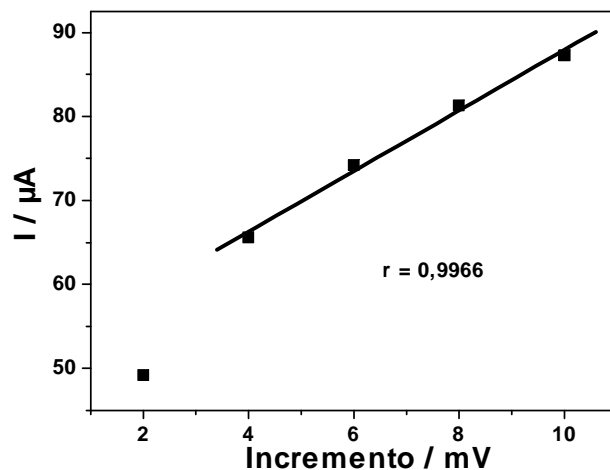


Figura 3.11: Dependência de I_p da oxidação de N_2H_4 com o incremento de aplicação dos pulsos de potencial, obtidas a partir dos voltamogramas da Figura 3.10

3.6 Aplicação da metodologia para a determinação de N_2H_4 em eletrólito suporte

Após a otimização das condições experimentais, visando-se obter a maior resposta de corrente, foram construídas curvas de trabalho em eletrólito preparado com água purificada para posterior aplicação em amostras de água de caldeira.

Com adições consecutivas de alíquotas de N_2H_4 na concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, observou-se um aumento proporcional da corrente de pico em função do aumento de sua concentração, no intervalo de concentração avaliado, que foi de $5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ a $111 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. A Fig. 3.12 apresenta os voltamogramas obtidos a partir de adições sucessivas de N_2H_4 . Para cada concentração estudada, o voltamograma encontrado foi subtraído do voltamograma correspondente ao branco (obtido na ausência de N_2H_4).

A dependência linear das correntes de pico com a concentração de N_2H_4 em solução possibilitou a construção de curvas de trabalho, e o cálculo dos limites de detecção e quantificação para posterior aplicação da metodologia na análise de águas de caldeira. Na Fig. 3.13 está apresentada a curva de trabalho construída para a N_2H_4 , na qual se pode observar que há uma grande sensibilidade, dada pela inclinação da curva trabalho.

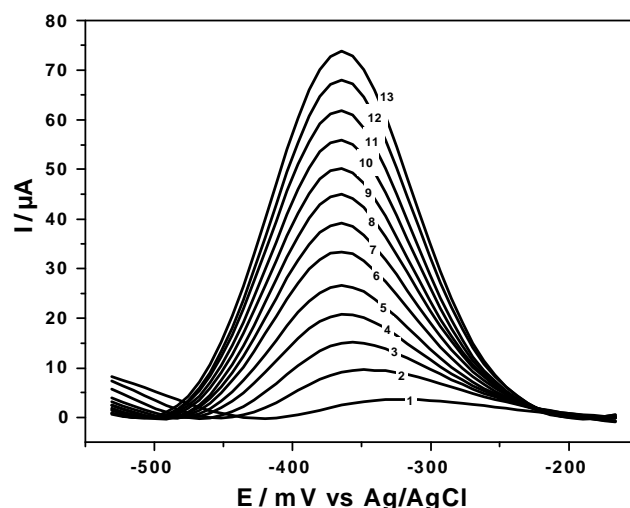


Figura 3.12: Voltamogramas de onda quadrada para diferentes concentrações de N_2H_4 sobre GP/FeTPyPz em $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com $a = 40 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 8 \text{ mV}$ e $f = 30 \text{ s}^{-1}$, onde: 1) 5; 2) 15; 3) 24; 4) 34; 5) 43; 6) 52; 7) 61; 8) 70; 9) 78; 10) 87; 11) 95; 12) 104; 13) $111 \mu\text{mol L}^{-1}$.

A dependência linear das I_p com a concentração de N_2H_4 em solução (Fig. 3.13) mostrou que a curva de trabalho para a N_2H_4 sobre a superfície eletródica estudada pode ser expressa pela equação matemática:

$$I_p = -0,019(\pm 0,50) + 0,65(\pm 0,0073) \times C(\mu\text{mol L}^{-1}) \quad (3.2)$$

com um coeficiente de correlação de 0,999. Na equação da curva de trabalho, em eletrólito preparado com água purificada, o valor do coeficiente de correlação destas curvas (r) determina o quão linear é a relação entre a concentração de N_2H_4 e as correntes de pico. A sensibilidade da metodologia é uma grandeza que depende da inclinação da curva de trabalho, quanto maior a inclinação, maior a sensibilidade. A sensibilidade encontrada foi de $0,65 \text{ A mol L}^{-1}$.

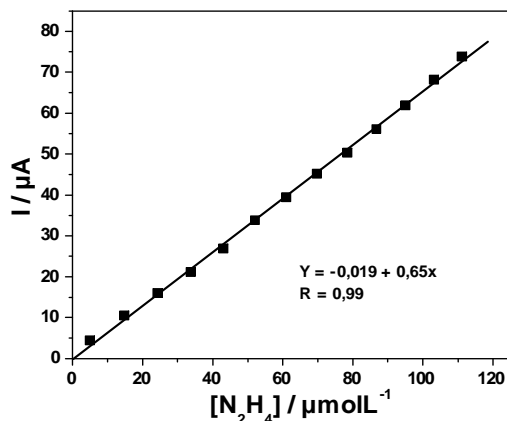


Figura 3.13: Curva de trabalho para a oxidação de N₂H₄. Dados extraídos da Fig. 3.12.

3.6.1 Limite de detecção e quantificação

O limite de detecção (LD), que é a menor concentração de um analito que dará um sinal três vezes superior ao nível de ruído da linha de base, foi calculado em eletrólito suporte preparado com água purificada, utilizando-se a relação [39]:

$$LD = \frac{3S_b}{s}, \quad (3.3)$$

onde S_b é o desvio padrão da média de medidas do branco e s é a inclinação da reta de trabalho. Nestas condições, a confiabilidade de LD foi de 95 %.

O desvio padrão da média das medidas do branco, na metodologia proposta, foi calculado a partir da média de 10 brancos (eletrólito de suporte), tomadas no potencial equivalente àquele do pico da oxidação de hidrazina. Neste sentido, foi calculada a média de corrente dos voltamogramas registrados, obtendo um $S_b = 0,18$.

As medidas das soluções do branco (eletrólito de suporte) servem para se avaliar a resposta do método para impurezas ou espécies interferentes e a corrente capacitiva do sistema. Além disto, a análise das medidas do branco servem para se determinar os efeitos de mudanças que possam ocorrer durante o desenvolvimento de uma metodologia e, ainda, para comparar as respostas em diferentes instrumentos [51].

Além do limite de detecção, o limite de quantificação (LQ) também foi avaliado. O LQ mostra o desempenho ou a sensibilidade do instrumento utilizado para análise, no caso, o potenciostato. O valor de LQ é definido como sendo o menor valor determinado para a metodologia proposta, onde foi considerado que o limite do equipamento ainda não foi atingido [52]. O LQ pode ser calculado através da relação:

$$LQ = \frac{10S_b}{s}. \quad (3.4)$$

O LD encontrado foi $0,82 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($0,026 \text{ mg L}^{-1}$) para um LQ de $2,7 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($0,087 \text{ mg L}^{-1}$). Esses limites estão próximos aos valores descritos na literatura [2,11,53] e são apropriados para a determinação de hidrazina em águas de caldeiras para descarte no meio ambiente, onde o limite máximo de resíduo recomendado é de 1 mg L^{-1} .

Na tabela abaixo, tem-se a comparação entre os limite de detecção encontrados com a utilização de vários EQM's:

Tabela 3.1: Determinações analíticas envolvendo EQM's para a determinação de N_2H_4

Eletrodo Base	Modificação	LD	Ref.
Carbono Vítreo	PAG	$1, 2 \mu\text{mol L}^{-1}$	[2]
Microeletrodos de fibra de carbono	Ródio	$0, 62 \mu\text{mol L}^{-1}$	[3]
Eletrodo composto de grafite e cera	MnHCF	$6, 65 \mu\text{mol L}^{-1}$	[16]
Grafite pirolítico	FeTPyPz	$0, 82 \mu\text{mol L}^{-1}$	Este trabalho

A repetibilidade do sensor foi avaliada considerando-se 5 medidas diferentes, realizadas em dias diferentes, em solução contendo $25 \mu\text{mol L}^{-1}$ de N_2H_4 , nas condições consideradas otimizadas. Após as análises, as correntes de pico foram avaliadas utilizando-se como parâmetro o desvio padrão relativo (DPR) (ou coeficiente de variação (CV%)), que não dever exceder 5%. O DPR é calculado através da Eq. (3.5):

$$DPR = \frac{Sb}{\bar{x}} \times 100, \quad (3.5)$$

onde Sb é o desvio padrão e \bar{x} a média das medidas [52].

A repetibilidade foi avaliada considerando-se 10 medidas sucessivas realizadas em uma mesma solução, contendo $25 \mu\text{mol L}^{-1}$ de N_2H_4 . De maneira semelhante à reprodutibilidade, as correntes de pico são avaliadas e o coeficiente de variação é calculado. Os valores da repetibilidade e reprodutibilidade estão apresentados abaixo:

Tabela 3.2: Repetibilidade e reprodutibilidade em função do DPR%

Parâmetros	\bar{x}	Sb	$DPR\%$	N
Repetibilidade	15.96	0.132	0,828	10
Reprodutibilidade	15.91	0.218	1,37	5

De acordo com os resultados apresentados, o sensor estudado apresentou DPR% menor que 5%, o que indica boa precisão, podendo ser utilizado para detecção de N_2H_4 .

3.6.2 Curva de adição de padrão em eletrólito suporte

Para a avaliação da eficiência da metodologia proposta, foram realizados testes de recuperação, onde é possível avaliar como a presença de quaisquer interferentes pode provocar alterações nos resultados experimentais. No caso de amostras de eletrólito suporte preparado em água purificada, o cálculo de recuperação é realizado a fim de se observar quanto da amostra adicionada pode ser realmente detectada, mostrando desta maneira a viabilidade da utilização da metodologia para amostras reais.

As curvas foram construídas utilizando-se o método de adição-padrão (Fig. 3.14). Neste método, quantidades conhecidas do analito são adicionadas a uma amostra desconhecida e, do aumento de sinal analítico, é deduzido quanto do constituinte estava presente na amostra original. Esta metodologia torna viável analisar o efeito de interferentes presentes na amostra, assim como as perdas durante os processos analíticos,

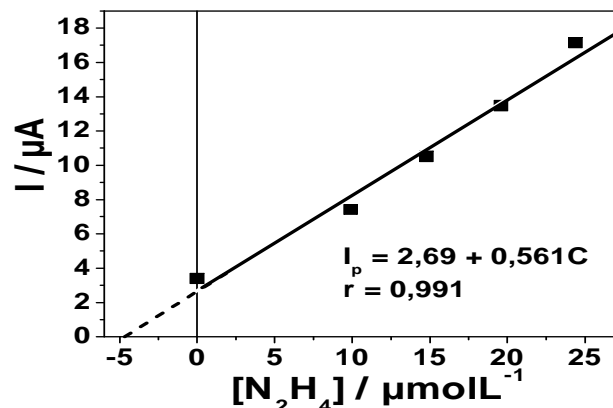


Figura 3.14: Adição de padrão em eletrólito suporte, com adições sucessivas de 50 μL de N_2H_4 , $f = 30 \text{ s}^{-1}$, $a = 40 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 8 \text{ mV}$, $N = 3$.

sendo de fundamental importância em análise de amostras mais complexas que o eletrólito puro. A utilização da porcentagem de recuperação ou fator de recuperação mostra os resultados analíticos como sendo o mais próximo possível da realidade.

A taxa de recuperação foi avaliada utilizando-se o método gráfico, onde o eixo x forneceu a concentração de padrão adicionado ao eletrólito, e a extrapolação neste eixo mostrou a concentração desconhecida. A taxa de recuperação foi então calculada como a relação porcentual entre as quantidades recuperadas e adicionadas, de acordo com a relação [52]:

$$\%recuperada = \frac{[recuperada]}{[adicionada]} \times 100 \quad (3.6)$$

A Fig. 3.14 foi obtida através da média das I_p de cada uma das replicatas analisadas ($N = 3$). Adicionando-se uma quantidade conhecida de N_2H_4 , seguida de 4 adições de 50 μL N_2H_4 $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$. A I_p aumenta com a adição de padrão da N_2H_4 , conforme a equação:

$$I_p = 2,7(\pm 0,71) + 0,56(\pm 0,044) \times C(\mu\text{molL}^{-1}) \quad (3.7)$$

com coeficiente de correlação igual a 0,99. A concentração de N_2H_4 adicionada foi de $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ e a concentração determinada (recuperada) através da extrapolação da curva foi $4,8 \mu\text{mol L}^{-1}$. A porcentagem de recuperação foi 96%

Estes resultados indicam que é possível obter uma boa porcentagem de recuperação, tornando viável a aplicação da metodologia em amostras mais complexas.

3.7 Aplicação da metodologia para a determinação de N_2H_4 em águas de caldeira

Considerando-se a importância do uso de N_2H_4 em caldeiras industriais para controle de incrustações sobre a superfície de troca térmica, investigou-se a possibilidade de aplicar o método proposto para análise de águas de caldeira. A metodologia proposta foi testada em uma amostra de água de caldeira gentilmente cedida por uma indústria de São Luís, que não usa N_2H_4 para limpeza de caldeiras. Amostras coletadas e armazenadas em geladeira foram submetidas à análise, utilizando-se o método proposto, não sendo detectada a presença de N_2H_4 .

Em seguida, o método foi testado preparando-se a solução de eletrólito suporte com a amostra de água de caldeira. Esta solução foi fortificada com uma solução de N_2H_4 na concentração de $5 \mu\text{mol L}^{-1}$. Uma alíquota de 10 mL foi adicionada à cela eletroquímica e submetida à análise direta, monitorando-se os voltamogramas de onda quadrada com o eletrodo GP/FeTPyPz. A amostra apresentou o sinal característico da N_2H_4 , o qual aumentou quando submetido a múltiplas adições de $50 \mu\text{L}$ de padrão de solução de N_2H_4 $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, feitas diretamente na célula eletroquímica. As curvas de calibração foram construídas em uma faixa de 5 a $25 \mu\text{mol L}^{-1}$, utilizando-se os parâmetros otimizados. Esta análise foi realizada em triplicata.

A aplicação da metodologia para determinação de N_2H_4 em amostra de água de caldeira mostrou que a variação da inclinação obtida é praticamente insignificante em relação àquela encontrada utilizando-se eletrólito suporte preparado com água purificada,

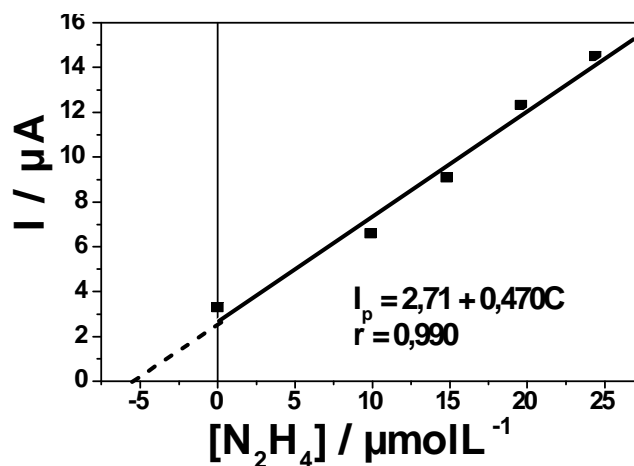


Figura 3.15: Curva analítica de adição de padrão com eletrólito suporte preparado com água de caldeira, $N = 3$.

mostrando que os compostos presentes na água de caldeira não interferem na determinação de N_2H_4 .

A Fig. 3.15 apresenta a curva analítica obtida através da média das I_p de cada uma das replicatas analisadas. Os valores da corrente de pico aumentam com a adição de padrão da N_2H_4 , segundo a equação:

$$I_P = 2,7(\pm 0,61) + 0,47(\pm 0,038) \times C(\mu\text{mol L}^{-1}) \quad (3.8)$$

A curva apresentou uma boa correlação e baixo desvio padrão. A extrapolação da reta indicou que a concentração de N_2H_4 era de $5,8 \mu\text{mol L}^{-1}(\pm 0,61)$. A taxa de recuperação foi calculada através da Eq. (3.6), resultando numa recuperação de 116%. Este resultado mostra que a metodologia pode ser utilizada para a determinação de N_2H_4 , não sofrendo influência significativa da matriz.

Capítulo 4

Conclusão

Tendo em vista os estudos realizados através da técnica de voltametria cíclica (CV), foi observado que a resposta do eletrodo de grafite pirólítico (GP) modificado com a tetrapiridinoporfirazina de ferro (FeTPyPz), quando comparada ao eletrodo não modificado, para a oxidação de hidrazina (N_2H_4), apresentou um aumento significativo nas correntes de pico indicando maior sensibilidade, ou seja, uma melhor atividade eletrocatalítica deste sensor na determinação de N_2H_4 .

A investigação do pH sobre o sinal analítico do sensor mostrou que a obtenção da máxima sensibilidade na determinação de resposta de N_2H_4 ocorreu em solução NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Os testes de detecção da N_2H_4 sobre o eletrodo GP/FeTPyPz, utilizando-se as técnicas de CV, DPV e SWV, mostraram que a SWV é mais sensível que as demais para a determinação N_2H_4 , apresentando respostas de corrente mais intensas.

O estudo da variação dos parâmetros da SWV permitiu concluir que os processos redox observados estão associados com processos irreversíveis controlados por difusão.

A curva analítica obtida apresentou limites de detecção e quantificação de $0,82 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($0,026 \text{ mg L}^{-1}$) e $2,7 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($0,087 \text{ mg L}^{-1}$) respectivamente, valores que são considerados apropriados para uma posterior aplicação da metodologia na determinação de N_2H_4 em águas de caldeira, já que o limite estabelecido para lançamentos de efluentes

em corpos d'água é de 1 mg L^{-1} [1,5].

O desvio padrão relativo da repetibilidade das medidas e do sensor proposto, apresentou valores inferiores a 5%, o que significa que o sensor estudado é preciso, sendo portanto, adequado para os fins propostos.

O estudo de recuperação de N_2H_4 foi realizado em eletrólito suporte preparado com água purificada e com eletrólito suporte preparado com água de caldeira, a média das recuperações foi de 96% e 116%, respectivamente, indicando que não houve influência significativa da matriz na resposta do sensor.

Por fim, pode-se afirmar que a vantagem do uso de eletrodos GP modificados pela adsorção de FeTPyPz, para a determinação de N_2H_4 , consiste na possibilidade de trabalhar com eletrodos modificados de baixo custo, com precisão, exatidão, sensibilidade e estabilidade. A técnica SWV permite trabalhar com frequências mais elevadas, diminuindo assim o tempo de análise, melhorando também a sensibilidade do sensor.

Referências Bibliográficas

- [1] REIS, Ronald da Silva. Tratamento oxidativo de efluentes contendo hidrazina. 2003. 61f. Dissertação (mestrado), PUC, Rio de Janeiro.
- [2] BRUGNERA, M. F.; SANTOS, D. P.; ZANONI, M. V. B. Eletrodo modificado com filme de poli aminoácido para determinação de hidrazina em água de caldeira. *Eclética*, v. 31, n. 4, 2006.
- [3] PINGARRÓN, J. M.; HERNÁNDEZ, I. O.; CORTÉS, A. G.; SEDEÑO, P. Y. Carbon fibre microelectrodes modified with rhodium for the electrocatalytic determination of hydrazine. *Analytica Chimica Acta*. v. 439, p. 281 - 290, 2001.
- [4] CHOUDHARY, G.; HANSEN, H. Human health perspective of environmental exposure to hydrazines: A review. *Chemosphere*, v. 37, n. 5, p. 801-843, 1998.
- [5] AMLATHE, S.; GUPTA, V. K. Spectrophotometric determination of trace amounts of hydrazine in polluted water. *Analyst*, v. 113, n. 9, p. 1481-1483, 1988.
- [6] MORI, M.; TANAKA, K.; XU, Q.; IKEDO, M.; TAODA, H.; HU, W. Highly sensitive determination of hydrazine ion by ion-exclusion chromatography with ion-exchange enhancement of conductivity detection. *Journal of Chromatography A*, v. 1039, n. 1-2, p. 135-139, 2004.
- [7] OZOEMENA, K. I.; NYOKONG, T. Electrocatalytic oxidation and detection of hydrazine at gold electrode modified with iron phthalocyanine complex linked to mercaptopyridine self-assembled monolayer. *Talanta*, v. 67, n. 15, p. 162-168, 2005.

- [8] SIANGPROH, W.; CHAILAPAKUL, O.; LAOCHAROENSUK, R.; WANG, J. Microchip capillary electrophoresis/electrochemical detection of hydrazine compounds at a cobalt phthalocyanine modified electrochemical detector. *Talanta*, v. 67, n. 5, p. 903-907, 2005.
- [9] GOLABI, S. M.; ZARE, H. R. Electrocatalytic Oxidation of Hydrazine at Glassy Carbon Electrode Modified with Electrodeposited Film Derived from Caffeic Acid. *Electroanalysis*, v. 11, n. 17, p. 1293 - 1300, 1999.
- [10] SAFAVI, A.; ABDOLLAHI, H.; SEDAGHATPOUR, F.; NEZHAD, M. R. H. Indirect simultaneous kinetic determination of semicarbazide and hydrazine in micellar media by H-point standard addition method. *Talanta*, v. 59 n. 1, p. 147-153,. 2003.
- [11] PINTER, J. S.; BROWN, K. L.; DE YOUNG, P. A.; PEASLEE, G. F. Amperometric detection of hydrazine by cyclic voltammetry and flow injection analysis using ruthenium modified glassy carbon electrodes. *Talanta*, v. 71, p. 1219-1225, 2007.
- [12] EBADI, M. Electrocatalytic oxidation and flow amperometric detection of hydrazine on a dinuclear ruthenium phthalocyanine-modified electrode. *Canadian Journal of Chemistry*. v. 81, n. 2, p. 161 - 168, 2003.
- [13] SAFAVI, A.; KARIMI, M. A. Flow injection chemiluminescence determination of hydrazine by oxidation with chlorinated isocyanurates. *Talanta*, v. 58, n. 4, p.785-792, 2002.
- [14] ARDILES, P.; TROLLUND, E.; ISAACS, M.; ARMIJO, F.; CANALES, J. C.; AGUIRRE, M. J.; CANALES, M. J. Electrocatalytic oxidation of hydrazine at polymeric iron-tetraaminophthalocyanine modified electrodes. *Journal of Molecular A: Chemical*, v. 165, p. 169-175, 2001.
- [15] ZHANG, J.; TSE, Y. H.; PIETRO, W. J.; LEVER, A. B. P. Electrocatalytic activity of N, N', N'', N''' - tetramethyl-tetra-3,4-pyridoporphyrazinocobalt (II) adsorbed on

- a graphite electrode towards the oxidation of hydrazine and hydroxylamine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 406, n.1-2, p. 2003-211, 1996.
- [16] JAYASRI, D.; NARAYANAN, S. S. Amperometric determination of hydrazine at manganese hexacyanoferrate modified graphite-wax composite electrode. *Journal of Hazardous Materials*, v. 144, p. 348 - 354, 2007.
- [17] ZHANG, J.; PIETRO, W. J.; LEVER, A. B. P. et. al. Rotating ring-disk electrode analysis of CO₂ reduction electrocatalyzed by a cobalt tetramethylpyridoporphyrazine on the disk and detected as CO on a platinum ring. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 403, n.1-2, p.93-100, 1996.
- [18] DOS REIS, A. P. Eletrocatalise de oxidação da hidrazina sobre eletrodos de grafite modificados com tetrapiridinoporfirazina de ferro. 2001. 78p. (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís.
- [19] GOLABI, S. M.; ZARE, H. R.; HAMZEHLOO, M. Electrocatalytic oxidation of hydrazine at a pyrocatechol violet (PCV) chemically modified electrode. *Microchemical Journal*. v. 69, p. 111-121, 2001.
- [20] CONCEIÇÃO, C. D. C. Eletrocatalise das reações de redução de oxigênio e oxidação de hidrazina por tetrapiridilporfirina de ferro. 2000. 103p. (Mestrado em Química Analítica), Universidade Federal do Maranhão, São Luís.
- [21] ALVES, R. P. Propriedades eletrocatalíticas da ftalocianina octametoxilada de ferro para as reações de redução de oxigênio e oxidação de hidrazina. 2000, 86p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Universidade Federal do Maranhão, São Luís.
- [22] TAMAIE, M.; NYOKONG, T. Cobalt (II) porphyrazine catalyzed reduction of nitrite. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. New York, v. 470, p.126-135, 1999.

- [23] TSE, Y. H.; JANDA, P.; LEVER, A. B. P. Electrode with electrochemically deposited N, N', N'', N''' - tetramethyl-tetra-3,4-pyridoporphyrazino-cobalt (I) for detection of sulfide ion. *Analytical Chemistry*, v. 66, n. 3, p. 384-390, 1994.
- [24] RADYUSHKINA, K. A.; TARASEVICH, M. R. Redox and electrocatalytic reactions on Co-2,3-tetrapyridioporphyrzine incorporated in nafion. *Russian Journal of Electrochemistry*, v. 34, n. 1, p. 92-95, 1998.
- [25] TANAKA, A. A., FIERRO, C., SCHERSON, D. A., YEAGER, E. Oxygen reduction on adsorbed iron tetrapyridinoporphyrazine. *Materials Chemistry and Physics*. Lausanne, v. 22, p. 431-456, 1989.
- [26] CHAVES, J. A. P. Propriedades eletrocatalíticas da ftalocianina de manganês e da ftalocianina tetracarboxilada de ferro para a redução de oxigênio e oxidação de hidrazina. 1997. 123p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Universidade Federal do Maranhão. São Luís.
- [27] ZAGAL, J. H. Metalophtalocyanines as catalysts in electrochemical reactions. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 119, p. 86-136, 1992.
- [28] MURRAY, R. W.; MOSES P. R.; WIER, L. Chemically modified tin oxide electrode. *Analytical Chemistry*. 47, n.12, p. 1882-1886, 1975.
- [29] PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. S.; KUBOTA L. T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalítica. *Química Nova*, v. 25, p. 1012-1021, 2002.
- [30] KATZ, E.; LOTZBEYER, T.; SCHLERTH, D. D.; SCHUHMANN, W.; SCHMIDT, H. L. Electrocatalytic oxidation of reduced nicotinamide coenzymes at gold and platinum electrode surfaces modified with a monolayer of pyrroloquinoline quinone. Effect of Ca^{2+} cations. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 373, p.189-200, 1994.

- [31] DAMOS, F. S. ; SOTOMAYOR, M. P. T. ; KUBOTA, L. T.; TANAKA, S. M. C. N. ; TANAKA, A. A. Iron (III) tetra-(N-methyl-4-pyridyl)-porphyrin as a biomimetic catalyst of horseradish peroxidase on the electrode surface: An amperometric sensor for phenolic compound determinations. *Analyst*, v. 128, p. 255-259, 2003.
- [32] SOUZA, M. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletrocatalise: uma breve abordagem. *Química Nova*, v. 20, p. 191-198, 1997.
- [33] ARAUJO, M. F. A. ; REIS, A. P. ; NAHUZ, M. S. R. ; TANAKA, A. A. Influências das orientações “basal” e “edge” e do pré-tratamento superficial nas propriedades eletroquímicas de eletrodos de grafite pirolítico modificados com ftalocianina de cobalto. *Cadernos de Pesquisa – UFMA, São Luís*, v. 11, 2000.
- [34] STRADIOTO, N. R.; YAMANAKA, H.; ZANONI, M. V. B. Electrochemical sensors: a powerful tool in analytical chemistry. *Journal Brazilian of the Chemical Society*, v. 14, p. 159-173, 2003.
- [35] ALEXIOU, C.; LEVER, A. P. L. Tuning metalloporphyrin and metallophthalocyanine redox potentials using ligand electrochemical (E_L) and Hammett (δ_p). *Coordination Chemistry Reviews*, v. 216-217, p. 45-54, 2001
- [36] CHAUBEY, A.; MALHOTRA, B. D. Mediated biosensors. *Biosensors & Bioelectronics*, v. 17, p. 441-456, 2002.
- [37] BRAININA, K. Z. Advances in voltammetry. *Talanta*, v. 34, p. 41-50, 1987.
- [38] DE SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de Onda Quadrada. Primeira Parte: Aspectos Teóricos. *Química Nova*, v.26, n.1, p.88-95, 2003.
- [39] SKOOG, D. A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T. A. Principles of Instrumental Analysis. 5.ed. Philadelphia, Saunders, 1998. 917p.

- [40] RUPP, E.B, ZUMAN, P. Polarographic determination of some pesticides. Application to a study of their adsorption on lignin, *J. Agric. Food Chem*, v. 40, p. 2016-2021, 1992.
- [41] OSTERYOUNG, J.; OSTERYOUNG, R. Square wave voltammetry. *Analytical Chemistry*, v. 57, n. 1, p. 101-110, 1985.
- [42] ZACHOWSKI, E. J.; WOJCIECHOWSKI, M.; OSTERYOUNG, J. The analytical application of square-wave voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, v. 183, p. 47-57, 1986.
- [43] OSTERYOUNG, J.; O'DEA, J. J. Square wave voltammetry. In: BARD, A. J. *Electroanalytical Chemistry*. Marcel Dekker: New York v. 14, 1982.
- [44] RAMALEY, L.; KRAUSE JÚNIOR, M. S. Theory of Square Wave Voltammetry. *Analytical Chemistry*, v.41, n.11, p.1362-1365, 1969.
- [45] RAMALEY, L.; KRAUSE JÚNIOR., M. S. Analytical application of square wave voltammetry. *Analytical Chemistry*, v.41, n.11, p.1365-1369, 1969.
- [46] CHRISTIE, J. H.; TURNER, J. A.; OSTERYOUNG, R. A. Square wave voltammetry at the dropping mercury electrode: theory. *Analytical Chemistry*, v.49, n.13, p.1899-1903, 1977.
- [47] CHRISTIE, J. H.; TURNER, J. A.; OSTERYOUNG, R. A. Square wave voltammetry at the dropping mercury electrode: experimental. *Analytical Chemistry*, v.49, n.13, p.1904-1908, 1977.
- [48] HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*. 5ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2001.
- [49] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. New York: John Wiley e Sons, 1980. 718p.

- [50] ZAGAL, J.; PÁEZ, M.; TANAKA, A. A.; DOS SANTOS, J. R.; LINKOUS, C. A. Electrocatalytic activity of metal phthalocyanines for oxygen reduction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. v. 339, n. 1-2, p13-30, nov.1992.
- [51] ANALYTICAL METHODS COMMITTEE; Recommendations for the Definition, Estimation and Use of the Detection Limits. *Analyst*, v.112, p.199-204, 1987.
- [52] LEITE, F. *Validação em Análise Química*. 4.ed. Campinas, Editora Átomo, 2
- [53] ZARE, H. R.; NASIRIZADEH, N. Hematoxylin multi-wall carbon nanotubes modified glassy carbon electrode for electrocatalytic oxidation of hydrazine. *Electrochimica Acta*, v. 52, p. 4153-4160, 2007.002.