

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS-MG
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS

ANDRÉIA DE MORAIS

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA
DO ELETRODO $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ PARA O ESTUDO
ELETROCATALÍTICO DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO
ÁCIDO ASCÓRBICO**

Alfenas/MG

2010

ANDRÉIA DE MORAIS

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA
DO ELETRODO SiO₂/MPTS/nAu PARA O ESTUDO
ELETROCATALÍTICO DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO
ÁCIDO ASCÓRBICO**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química com ênfase em Físico-Química pela Universidade Federal de Alfenas-MG.

Área de Concentração: Físico-Química

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Alzira Maria Serpa Lucho

Co-Orientador: Prof. Dr. Fábio Luiz Pissetti

Alfenas/MG

2010

ANDRÉIA DE MORAIS

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA
DO ELETRODO SiO₂/MPTS/nAu PARA O ESTUDO
ELETROCATALÍTICO DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO
ÁCIDO ASCÓRBICO**

A Banca examinadora, abaixo assinada, aprova a dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química com ênfase em Físico-Química pela Universidade Federal de Alfenas-MG.

Área de concentração: Físico-Química

Aprovada em:

Prof^a. Dr^a. Alzira Maria Serpa Lucho - orientadora

Instituição: Unifal-MG

Assinatura:

Prof. Dr. Emerson Schwingel Ribeiro

Instituição: UFRJ-RJ

Assinatura:

Prof. Dr. Eduardo Tonon de Almeida

Instituição: Unifal-MG

Assinatura:

Alfenas/MG

2010

*Aos meus pais **Abelardo Luiz de Moraes** e **Inês Prevital de Moraes**,
aos meus irmãos **Abelardo Luis de Moraes Filho** e **André Luis de Moraes** pelo
imenso esforço e dedicação ilimitada durante minha caminhada
e ao **Bruno Fontes**, meu namorado, pelo seu amor, apoio e incentivo.*

Vocês são as pessoas mais importantes para mim.

Dedico esta dissertação.

AGRADECIMENTOS

- Primeiramente a Deus, por estar presente em todos os momentos da minha vida, iluminando e protegendo sempre o meu caminho.
- À **Prof.^a. Dr.^a. Alzira Maria Serpa Lucho** pela orientação e confiança, que com profissionalismo e amizade ensinou-me a enfrentar os desafios e a procurar soluções inteligentes para a realização deste trabalho. Obrigada por tudo!
- Ao **Prof. Dr. Fábio Luiz Pissetti** pela co-orientação, ensinamentos, paciência, apoio, incentivo e contribuição com idéias para o aprimoramento deste trabalho.
- Ao **Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem** pela grandiosa colaboração e por ter me recebido em seu laboratório (LabQS) durante o período de Estágio Supervisionado Curricular.
- À grande parceira **Dr.^a. Camila Marchetti Maronezze** pela obtenção dos espectros de reflectância difusa e de ressonância magnética nuclear do estado sólido.
- Aos meus queridos amigos do Grupo de Físico-Química da Unifal-MG que sempre estarão guardados no meu coração: **Gustavo Silveira, Paulo Villis, Aline Aguiar, Karina Dornelas, Thiago Teixeira e Luis Roberto Barion** pela amizade e convivência que tornaram os momentos de trabalho bem mais agradáveis.
- Às minhas amigas do LabQS da Unicamp: **Leliz Arenas, Hérica Magosso e Jacqueline Arguello** pela valiosa amizade e companheirismo.
- Aos meus eternos amigos do LabQI da Unifal-MG, em especial à **Elba Goes** pela sua amizade e ajuda na realização das medidas de infravermelho. E também a todos os colegas que dividiram o laboratório e bons momentos de convivência.
- Aos Funcionários da Unifal-MG, em especial às técnicas de laboratório **Marília Martins e Bernadete Meira**, pelo auxílio e disponibilidade sempre que precisei.
- À Unifal-MG pela bolsa concedida e, a Capes, Fapemig e CNPq pelo suporte financeiro.
- Enfim a todos que fizeram parte do meu dia a dia e que me ajudaram na realização deste sonho seja direta ou indiretamente. Muito Obrigada!

RESUMO

A rede de sílica funcionalizada por grupos 3-mercaptopropil foi sintetizada a partir do processo sol-gel. Durante a síntese, uma suspensão das nanopartículas de ouro (nAu) previamente preparadas foi adicionada à mistura reacional. A Microscopia Eletrônica de Transmissão e a Espectrofotometria de Absorção na região do Ultravioleta-Visível foram utilizadas para obter informação sobre o tamanho médio das nAu coloidais. A caracterização do material obtido foi realizada por Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho, Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido e Espectrofotometria de Reflectância Difusa. O comportamento eletroquímico do eletrodo SiO₂/MPTS/nAu foi estudado utilizando a Voltametria Cíclica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, na presença da molécula sonda, K₃[Fe(CN)₆]. Os resultados evidenciaram que a presença de nAu modifica as características eletroquímica do material, favorecendo o processo de transferência de elétron da reação redox da molécula sonda utilizada. Além disso, o eletrodo SiO₂/MPTS/nAu mostrou ser eficiente na determinação de ácido ascórbico (AA) por Voltametria Cíclica, Cronoamperometria e Voltametria de Onda Quadrada. Estudou-se, também, o comportamento eletroquímico do eletrodo frente ao processo de oxidação do AA em presença de interferentes como a dopamina (DA) e o ácido úrico (AU). Verificou-se, portanto, um aumento significativo das correntes anódicas relacionadas ao processo de oxidação do AA, DA e AU devido a presença das nAu na matriz sol-gel. A separação dos picos anódicos entre AA/DA e, AA/AU foi de 310 e 442 mV (ECS), respectivamente. Os resultados obtidos evidenciaram que o eletrodo SiO₂/MPTS/nAu pode ser utilizado na determinação de AA, DA e AU, simultaneamente.

Palavra-chave: Nanopartículas de ouro. Processo sol-gel. (3-mercaptopropil)-trimetoxissilano. Ácido ascórbico. Dopamina. Ácido úrico.

ABSTRAT

A 3-mercaptopropyl functionalized silica network was synthesized using the sol-gel process. Gold nanoparticles (nAu) were immobilized on the material at the synthesis, by adding a suspension of these previously prepared particles to the reaction mixture. The Transmission Electron Microscopy and ultraviolet-visible Spectrophotometry were used to obtain information about the nAu average size. The characterization of the obtained material was performed by Infrared Spectrometry, Solid State Nuclear Magnetic Resonance and Diffuse Reflectance Spectroscopy. The electrochemical behavior of the SiO₂/MPTS/nAu electrode was studied using Cyclic Voltammetry and Electrochemical Impedance Spectroscopy in the presence of a hexacyanoferrate probe molecule. The presence of nAu in the functionalized silica network changes the electrochemical characteristics of the material, favoring the electron transfer process of this complex ion. The SiO₂/MPTS/nAu electrode was proven to be an efficient tool in the determination of ascorbic acid (AA) using Cyclic Voltammetry, Chronoamperometry and Square Wave Voltammetry techniques. The presence of dopamine (DA) and uric acid (UA) on AA electrochemical oxidation were also studied. With the nAu on the electrode, an increase in the peak current that was related to the redox process of the AA, DA and UA was observed, probably due to the nAu adsorbed on the functionalized silica network. The separation of the anodic peak potentials between DA/AA and UA/AA were 310 and 442 mV, respectively. The results obtained show that the SiO₂/MPTS/nAu electrode can be used in the simultaneous determination of AA, DA and UA.

Keyword: Gold nanoparticles. Sol-gel process. (3-mercaptopropyl)-trimethoxysilane. Ascorbic acid. Dopamine. Uric acid.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Principais associações observadas nos espectros de absorção na região do infravermelho da sílica gel e do material SiO ₂ /MPTS/nAu.....	37
Tabela 2 - Equações de regressão linear para os eletrodos SiO ₂ /MPTS e SiO ₂ /MPTS/nAu	49
Tabela 3 - Parâmetros obtidos na simulação dos diagramas de impedância eletroquímica mostrados na Figura 25.....	54
Tabela 4 - Parâmetros analíticos para determinação de AA em vários eletrodos modificados.....	66
Tabela 5 - Comparação dos valores de $\Delta E_{pa}(DA-AA)$ e $\Delta E_{pa}(AU-AA)$ em relação aos outros eletrodos modificados para a eletrocatalise do AA em presença de DA e AU.....	73
Tabela 6 - Dados de Voltametria Cíclica obtidos para eletrodo SiO ₂ /MPTS/nAu em presença de AA, DA e AU	74
Tabela 7 - Parâmetros analíticos para determinação simultânea de AA, DA e AU em mistura homogênea	79
Tabela 8 - Parâmetros analíticos para determinação simultânea de AA, DA e AU em vários eletrodos modificados	80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática relacionando as dimensões atômica, molecular, nanométrica, microscópica e macroscópica, com seus respectivos exemplos .	13
Figura 2 - Representação dos níveis de energia de partículas metálicas	16
Figura 3 - Relação entre área superficial e volume de um cubo de lado m , com redução de tamanho das partículas unitárias	16
Figura 4 - Representação esquemática dos dois mecanismos de estabilização: (a) repulsão por cargas elétricas e (b) adição de um material estabilizante.....	18
Figura 5 - Mecanismo para a reação de hidrólise sob condições ácidas	21
Figura 6 - Estrutura molecular do AA.....	23
Figura 7 - Representação da estrutura molecular do TEOS (a) e do MPTS (b)	25
Figura 8 - Representação da formação do polivinilpirrolidona por várias moléculas de vinilpirrolidona	28
Figura 9 - Representação simplificada da preparação das nAu pelo procedimento de Turkevich: (a) Adição da solução de HAuCl_4 ; (b) Aquecimento até a ebulição e em seguida, a adição da solução de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$; (c) Utilização do $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ como agente estabilizante	28
Figura 10 - Representação esquemática da reação de hidrólise e condensação dos precursores, TEOS e MPTS. Alguns átomos de hidrogênio foram ocultados para simplificar a estrutura.	29
Figura 11 - Imobilização das nAu na rede de sílica funcionalizada. Alguns átomos de hidrogênio foram ocultados para simplificar a estrutura.	30
Figura 12 - Procedimento de preparo dos materiais SiO_2/MPTS e $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ via sol-gel	31
Figura 13 - (a) Micrografia Eletrônica de Transmissão e (b) Espectro de UV-vis obtido pelas nAu coloidais.....	34

Figura 14 - Espectros de absorção na região do infravermelho da (a) sílica gel e do material (b) SiO ₂ /MPTS/nAu.....	35
Figura 15 - Espectro de RMN ¹³ C do material SiO ₂ /MPTS/nAu	38
Figura 16 - Espectro de RMN ²⁹ Si do material SiO ₂ /MPTS/nAu	39
Figura 17 - Perfis de absorção obtidos por Espectrofotometria de Reflectância Difusa pelos materiais (a) SiO ₂ /MPTS e (b) SiO ₂ /MPTS/nAu.....	40
Figura 18 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos SiO ₂ /MPTS (—) e SiO ₂ /MPTS/nAu (—) em 0,10 mol L ⁻¹ de KCl, v = 20 mV s ⁻¹	42
Figura 19 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo SiO ₂ /MPTS/nAu em 0,10 mol L ⁻¹ de KCl com 90 ciclos de varredura de potencial consecutivos, v = 20 mV s ⁻¹	43
Figura 20 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos SiO ₂ /MPTS (—) e SiO ₂ /MPTS/nAu (—) em 0,10 mol L ⁻¹ de KCl e 5,0 mmol L ⁻¹ de K ₃ [Fe(CN) ₆], v = 20 mV s ⁻¹	44
Figura 21 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos (a) SiO ₂ /MPTS e (b) SiO ₂ /MPTS/nAu respectivamente, em diferentes velocidades de varredura de potencial, em 0,10 mol L ⁻¹ de KCl e 5,0 mmol L ⁻¹ de K ₃ [Fe(CN) ₆].	46
Figura 22 - Gráficos da intensidade de corrente com a raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial para os eletrodos (a) SiO ₂ /MPTS e (b) SiO ₂ /MPTS/nAu, respectivamente	48
Figura 23 - Esquema referente à (a) perturbação do sistema e (b) resposta do sistema.....	50
Figura 24 - Diagrama de Nyquist referente aos eletrodos SiO ₂ /MPTS (●) e SiO ₂ /MPTS/nAu (●) em presença de 0,10 mol L ⁻¹ de KCl. Potencial de Circuito Aberto: 0,055 V (ECS) e 0,172 V (ECS), respectivamente	51
Figura 25 - Diagrama de Bode referentes aos eletrodos (a) SiO ₂ /MPTS (●) e (b) SiO ₂ /MPTS/nAu (●) em presença de 0,10 mol L ⁻¹ de KCl. Potencial de Circuito Aberto: 0,055 V (ECS) e 0,172 V (ECS), respectivamente. Os circuitos equivalentes se encontram nos respectivos diagramas	52
Figura 26 - Diagrama de Nyquist referente aos eletrodos SiO ₂ /MPTS (●) e SiO ₂ /MPTS/nAu (●) em presença de 0,10 mol L ⁻¹ de KCl e 5,0 mmol L ⁻¹ de K ₃ [Fe(CN) ₆]. Potencial aplicado: 0,220 V (ECS)	55

Figura 27 - Diagrama de Bode referente aos eletrodos SiO ₂ /MPTS (●) e SiO ₂ /MPTS/nAu (●) em presença de 0,10 mol L ⁻¹ de KCl e 5,0 mmol L ⁻¹ de K ₃ [Fe(CN) ₆]. Potencial aplicado: 0,220 V (ECS).....	56
Figura 28 - Voltamogramas Cíclicos dos eletrodos de ouro, platina e carbono vítreo em 0,10 mol L ⁻¹ de tampão fosfato (pH 2,0) contendo 2,0 mmol L ⁻¹ de AA, v = 10 mV s ⁻¹	57
Figura 29 - Voltamogramas Cíclicos dos eletrodos (—) SiO ₂ /MPTS e (—) SiO ₂ /MPTS/nAu em 0,10 mol L ⁻¹ de tampão fosfato (pH 2,0) contendo 2,0 mmol L ⁻¹ de AA, v = 10 mV s ⁻¹	58
Figura 30 - Voltamogramas Cíclicos do eletrodo SiO ₂ /MPTS/nAu em 0,10 mol L ⁻¹ de tampão fosfato e 2,0 mmol L ⁻¹ de AA para diferentes pH, v = 10 mV s ⁻¹	59
Figura 31 - Mecanismo de reação de AA em meio ácido e neutro	61
Figura 32 - Mecanismo de reação de decomposição do DHAA em meio básico.	62
Figura 33 - Análise da influência do pH no processo de oxidação do AA. Gráfico da intensidade de corrente anódica com relação ao pH do meio.....	63
Figura 34 - Voltamogramas cíclicos para o eletrodo SiO ₂ /MPTS/nAu em 0,10 mol L ⁻¹ de tampão fosfato (pH 2,0) contendo diferentes concentrações de AA: (a) branco; (b) 0,0060; (c) 0,020; (d) 0,050; (e) 0,10; (f) 0,20; (g) 0,40; (h) 0,60; (i) 0,80; (j) 1,0; (k) 2,0; (l) 3,0; (m) 4,0; (n) 5,0; (o) 6,0; (p) 7,0; (q) 8,0; (r) 9,0; (s) 10,0 mmol L ⁻¹ , v = 10 mV s ⁻¹	64
Figura 35 - Gráfico da intensidade de corrente de oxidação <i>versus</i> concentração de AA obtida pelo eletrodo SiO ₂ /MPTS/nAu	65
Figura 36 - Cronoamperograma do eletrodo SiO ₂ /MPTS/nAu em 0,10 mol L ⁻¹ de tampão fosfato (pH 2,0). Adição de alíquotas de 20 μL da solução de 0,025 mol L ⁻¹ de AA. Potencial de aplicação: 0,180 V (ECS).....	67
Figura 37 - Gráfico da intensidade de corrente de oxidação <i>versus</i> concentração de AA ..	68
Figura 38 - Voltamogramas Cíclicos dos eletrodos de ouro, carbono vítreo e platina em 0,10 mol L ⁻¹ de tampão fosfato (pH 2,0) contendo 2,0 mmol L ⁻¹ de AA, 1,0 mmol L ⁻¹ de DA e 1,0 mmol L ⁻¹ de AU, v = 10 mV s ⁻¹	69

Figura 39 - Voltamogramas Cíclicos dos eletrodos (—) SiO ₂ /MPTS e (—) SiO ₂ /MPTS/nAu em 0,10 mol L ⁻¹ de tampão fosfato (pH 2,0) contendo 2,0 mmol L ⁻¹ de AA, 1,0 mmol L ⁻¹ de DA e 1,0 mmol L ⁻¹ de AU, v = 10 mV s ⁻¹	70
Figura 40 - Mecanismo de oxidação simultânea de DA e AA	71
Figura 41 - Reação de oxidação do ácido úrico.....	72
Figura 42 - Voltamogramas Cíclicos do eletrodo SiO ₂ /MPTS/nAu em 0,10 mol L ⁻¹ de tampão fosfato contendo 2,0 mmol L ⁻¹ de AA, 1,0 mmol L ⁻¹ de DA e 1,0 mmol L ⁻¹ de AU, para pH 2,0; 7,0 e 10,0; v = 10 mV s ⁻¹	74
Figura 43 - Voltamogramas de Onda Quadrada do eletrodo SiO ₂ /MPTS/nAu em 0,10 mol L ⁻¹ de tampão fosfato contendo 20,0 μmol L ⁻¹ de DA, 20,0 μmol L ⁻¹ de AU e variando a concentração de AA: 0,050-1,0 mmol L ⁻¹ (a-m). Gráfico inserido referente à curva da intensidade de corrente de oxidação <i>versus</i> concentração de AA.....	76
Figura 44 - (a) Voltamogramas de Onda Quadrada do eletrodo SiO ₂ /MPTS/nAu em presença de 2,0 mmol L ⁻¹ de AA, 20,0 μmol L ⁻¹ de AU e variando a concentração de DA: 0,20-20,0 μmol L ⁻¹ (a-m). (b) Voltamogramas de Onda Quadrada do eletrodo SiO ₂ /MPTS/nAu em presença de 2,0 mmol L ⁻¹ de AA, 20,0 μmol L ⁻¹ de DA e variando a concentração de AU: 0,50-40,0 μmol L ⁻¹ (a-k). Eletrólito suporte: 0,10 mol L ⁻¹ de tampão fosfato (pH 2,0). Gráficos inseridos referentes à curva da intensidade de corrente de oxidação <i>versus</i> concentração de DA ou AU	78

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA	13
1.2	NANOPARTÍCULAS DE OURO (nAu)	17
1.3	PROCESSO SOL-GEL	20
1.4	ÁCIDO ASCÓRBICO	23
1.5	OBJETIVOS	25
1.5.1	Objetivo geral	25
1.5.2	Objetivos específicos	26
2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	27
2.1	REAGENTES E SOLUÇÕES	27
2.2	PREPARAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE OURO (nAu)	27
2.3	SÍNTESE DO MATERIAL SiO ₂ /MPTS/nAu VIA PROCESSO SOL-GEL	28
2.4	PREPARAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO	31
2.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	31
2.5.1	Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho	32
2.5.2	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido (RMN)	32
2.5.3	Espectrofotometria de Reflectância Difusa	32
2.5.4	Espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-vis)	32
2.5.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão	33
2.6	ESTUDOS ELETROQUÍMICOS	33
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
3.1	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL SiO ₂ /MPTS/nAu	34
3.2	ESTUDO ELETROQUÍMICO DO MATERIAL SiO ₂ /MPTS/nAu	41
3.3	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	49
3.4	OXIDAÇÃO ELETROCATALÍTICA DO ÁCIDO ASCÓRBICO	57
3.5	ESTUDOS CRONOAMPEROMÉTRICOS PARA ÁCIDO ASCÓRBICO	66
3.6	DETERMINAÇÃO DE ÁCIDO ASCÓRBICO EM PRESENÇA DE INTERFERENTES	69
4	CONCLUSÕES PARCIAIS	81
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

1 INTRODUÇÃO

1.1 NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA

A ciência e a tecnologia andam lado a lado e dependem do desenvolvimento técnico dos instrumentos de medida, de observação, de análise e de produção, que são utilizados de maneira integrada para desenvolver novos produtos. O aprimoramento desses conhecimentos permitiu um avanço exponencial na área dos materiais, ocasionando assim, descobertas de suas propriedades, limitações e conseqüentemente, novas maneiras de manipulação, produção e fabricação [1].

O estudo de materiais, cujos tamanhos das partículas encontram-se na faixa nanométrica (chamados nanomateriais), ganhou importância significativa no final do século XX, levando ao aparecimento e consolidação de uma área do conhecimento hoje denominada como “Nanociência e Nanotecnologia”. A nanociência e a nanotecnologia surgem devido à necessidade de desenvolvimento de novas propriedades nos materiais existentes [2].

A nanociência é uma área importante da ciência que trata do estudo das propriedades da matéria em uma escala de tamanho aproximadamente entre 1 e 100 nm, usualmente denominada dimensão nanométrica [3]. A Figura 1 mostra a comparação entre as dimensões atômica, molecular, nanométrica, microscópica e macroscópica, com seus respectivos exemplos.

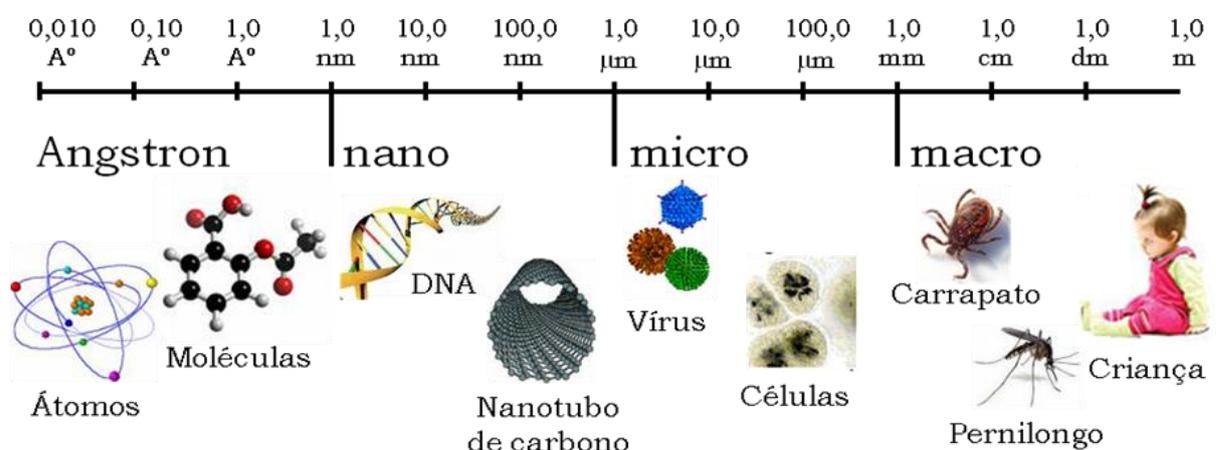


Figura 1 - Representação esquemática relacionando as dimensões atômica, molecular, nanométrica, microscópica e macroscópica, com seus respectivos exemplos.

Inicialmente, é preciso definir as principais características de uma dimensão macroscópica, microscópica, nanométrica, molecular e atômica. O termo macroscópico é utilizado na descrição de objetos físicos que podem ser mensurados e observados a olho nu, por exemplo, o pernilongo, o carrapato ou até mesmo uma criança como mostrado na Figura 1. Por outro lado, a dimensão microscópica apresenta características mais detalhadas da composição do material, sendo que um micrômetro corresponde a 10^{-6} metros. Neste caso, o termo microscópico é normalmente utilizado na descrição de objetos que só podem ser visualizados com auxílio de um microscópio óptico. Exemplos típicos são mostrados na mesma figura, como é o caso das células vivas presentes no nosso organismo e os vírus em geral [4].

Já uma escala nanométrica vai além, pois trata de sistemas com dimensões aproximadas de alguns ângstrons (10^{-10} m) a alguns nanômetros (10^{-9} m). Para se ter uma idéia desta dimensão, dez átomos de hidrogênio alinhados formam um fio com um nanômetro de comprimento. Como mostrado na Figura 1, a dimensão de uma molécula de DNA se situa na faixa de 10 nm e é um pouco menor que a de um vírus, porém maior que a dimensão atômica e molecular. Outro exemplo, apresentado na mesma figura, é o nanotubo de carbono que corresponde à substância utilizada em muitas pesquisas relacionadas à área de aplicações nanotecnológicas. Neste caso, os objetos em escala nanométrica só podem ser visualizados com auxílio de microscópio eletrônico de alta resolução [4].

O conjunto de procedimentos necessários na manipulação da matéria em escala nanométrica para desenvolver produtos com objetivos práticos é denominado nanotecnologia. Em outras palavras, a nanotecnologia se refere à preparação de materiais ou processos que envolvam o controle da matéria nesta escala [3].

A nanotecnologia vem sendo utilizada pela indústria automobilística, por exemplo, para reforçar as propriedades do pára-choque de carros e melhorar as propriedades de aderência de pinturas. Dentre os produtos já presentes no mercado e fabricados com base na nanotecnologia, pode ser citado o vidro para automóveis revestido com nanopartículas de óxido de titânio. Neste caso, quando o vidro é molhado, a água se espalha uniformemente sobre a superfície ao invés de formar gotículas. Isso se deve a presença das nanopartículas de óxido de titânio no vidro que diminui a tensão superficial da água, melhorando assim, a visualização do motorista. Além disso, novos materiais também vêm sendo utilizados e fabricados com base na nanotecnologia, tais como óculos de sol, tecidos, equipamentos

esportivos, protetores solar e cosméticos, chips e memórias para computadores, entre outros [4].

A contribuição de diversas áreas do conhecimento, tais como física, química, biologia, medicina e engenharias foram imprescindíveis para melhor compreender e alcançar a tecnologia necessária para manipular os materiais em escala nanométrica. Propiciando dessa forma um enorme avanço na área e, conseqüentemente, uma grande variedade de aplicações como foi citado anteriormente [5].

Os avanços significativos na nanotecnologia não foram notados até o início dos anos 80, devido à falta de novos instrumentos que permitissem a visualização, caracterização e manipulação desses materiais. Só a partir da década de 80 é que houve um crescimento desta área devido ao grande desenvolvimento das técnicas de caracterização, principalmente, as técnicas de microscopia. O surgimento de microscópios com alta resolução, cada vez mais sensíveis e potentes, possibilitou o acesso ao mundo nanoscópico num grau de detalhamento não possível há 30 ou 40 anos atrás [2]. Sendo assim, o aperfeiçoamento e desenvolvimento constante da instrumentação é que tornaram possível o estudo dos materiais em escalas cada vez menores, chegando à escala nanométrica [6].

Os materiais em escala nanométrica têm despertado grande interesse nos últimos anos em decorrência às suas propriedades químicas e físicas incomuns. Todas as propriedades (ópticas, elétricas, magnéticas, catalíticas e entre outras) diferenciadas dos materiais manifestam-se a partir de um determinado tamanho. A alteração das propriedades de um material ao atingir a escala nanométrica se deve à combinação de dois fatores: *efeitos quânticos de tamanho* e *efeitos de superfície* [7]. O aproveitamento dessas propriedades em aplicações tecnológicas forma a base da nanotecnologia de materiais [6].

O efeito quântico de tamanho é baseado na mecânica quântica que descreve o comportamento dos átomos e dos elétrons no material. Este efeito pode ser explicado de forma simplificada através da Teoria dos Orbitais Moleculares ou de Bandas [8]. De acordo com esta teoria, os Orbitais Atômicos (OAs) de átomos diferentes devem ser combinados para formar Orbitais Moleculares (OMs). Lembrando que o número de OAs combinados devem ser igual ao número de OMs formados. Quando o número de átomos envolvidos se torna muito grande, os níveis energéticos dos orbitais estão situados tão próximos uns dos outros que formam um contínuo denominado Banda, como mostrado na Figura 2 [9]. Dessa forma se obtém um determinado material em escala macroscópica, ou seja, visível a olho nu.

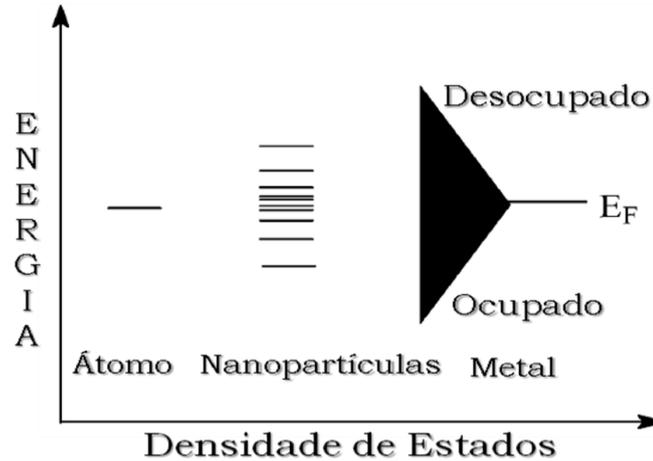


Figura 2 - Representação dos níveis de energia de partículas metálicas.

Com a diminuição do tamanho do material para escala nanométrica, o número de átomos envolvidos diminui e, conseqüentemente, a diferença de energia entre os OMs formados se tornam maiores. Este fenômeno é denominado confinamento quântico que está relacionado com o estado quantizado de energia, descrito satisfatoriamente sob o ponto de vista da mecânica quântica. O confinamento quântico tem efeito direto sobre diferentes propriedades físicas da matéria quando em escala nanométrica, como por exemplo, a sua cor e a sua condutividade elétrica [9].

Outro aspecto relevante na alteração das propriedades de um dado material em escala nanométrica se refere aos efeitos de superfície. Isso ocorre devido ao aumento da razão entre o número de átomos que estão na superfície em relação àqueles dispersos no seu interior. A Figura 3 ilustra claramente esta idéia e demonstra, como exemplo, um cubo de lado m , volume m^3 e área superficial de $6 \times m^2$, como sendo o material de partida [10].



Figura 3 - Relação entre área superficial e volume de um cubo de lado m , com redução de tamanho das partículas unitárias.

Ao diminuir o lado do cubo pela metade, ao todo serão necessários 8 cubos de lado $m/2$ para preencher o mesmo volume (m^3). Nota-se, portanto, a existência de novas regiões ou sítios superficiais que não estavam disponíveis anteriormente. O mesmo raciocínio vale quando se pretende diminuir ainda mais o tamanho do cubo. Quando o material é reduzido de tamanho, a área superficial aumenta e, por consequência, os sítios superficiais ficam mais expostos, ou seja, aumenta-se a disponibilidade de átomos na superfície do material. Ocorre que os átomos da superfície têm papel diferenciado em relação a aqueles presentes no interior do material, uma vez que podem participar de todas as interações físicas e químicas do material com o meio no qual ele está inserido [10].

Todas as classes de materiais tais como metais, semicondutores, cerâmicos, polímeros, compósitos, podem ter suas propriedades modificadas sem que altere sua composição química, mas única e tão somente pelo controle do tamanho e formato de suas partículas [2]. Em outras palavras, o controle do tamanho e o formato das nanopartículas são fundamentais, pois existe uma forte correlação entre esses parâmetros e as suas propriedades óticas, elétricas e catalíticas [11].

1.2 NANOPARTÍCULAS DE OURO (nAu)

As nAu pertencem à classe dos materiais metálicos e estas podem ser preparadas por métodos físicos e químicos. Os métodos físicos (sonoquímica, fotoquímica, radiólise, termólise) consistem no princípio da subdivisão dos precursores de maior dimensão para nanopartículas. Os procedimentos químicos iniciam a partir da redução dos íons metálicos para átomos metálicos, seguido de agregação e estabilização das nanopartículas. Partindo do ponto de vista de produção em massa de nanopartículas metálicas, o método químico é o mais importante e eficiente que o método físico, pois a redução do sal do metal de transição é o caminho mais conveniente para se ter um controle maior sobre o tamanho das partículas [7, 12, 13].

Dentre os métodos químicos, os principais são: método coloidal, microemulsão, eletrorredução e eletrodeposição [13]. Para os métodos convencionais de síntese das nanopartículas, o mais utilizado consiste na redução do composto derivado do respectivo metal, seguido da utilização de um agente estabilizante que recobre a superfície das nanopartículas evitando o crescimento descontrolado e aglomeração dessas partículas [14].

Para evitar o crescimento descontrolado das partículas e produzir nanopartículas não aglomeradas, normalmente se utilizam dois mecanismos de estabilização: repulsão por cargas elétricas e adição de um material estabilizante, como mostrado na Figura 4 [14, 13].

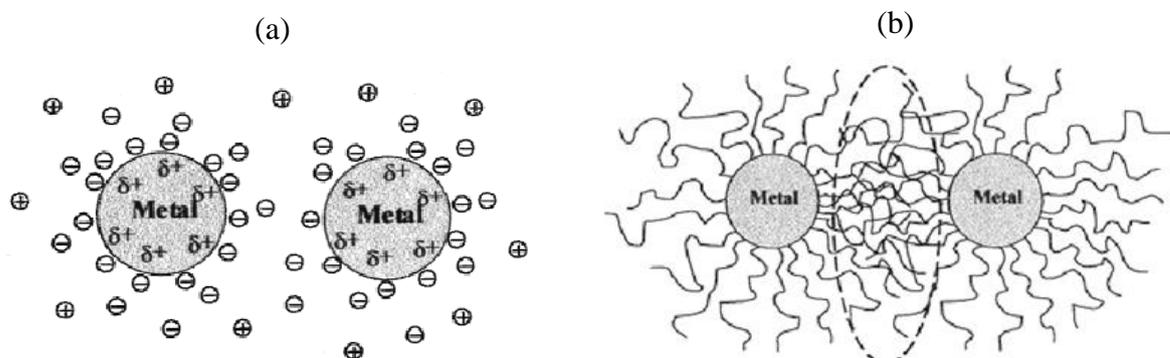


Figura 4 - Representação esquemática dos dois mecanismos de estabilização: (a) repulsão por cargas elétricas e (b) adição de um material estabilizante.

No primeiro caso, as partículas se repelem por apresentarem a superfície eletricamente carregada e isso ocasiona repulsões eletrostáticas entre elas. Dentre os materiais que podem ser utilizados como agentes de repulsão podem ser citados os compostos iônicos tais como haletos, carboxilatos ou polioxoânions. No segundo caso, as partículas não se agregam por possuírem na sua superfície um agente protetor denominado estabilizante. Este impede a aglomeração das partículas fazendo o uso do efeito estérico. Dentre os materiais usados como estabilizante pode-se citar, como exemplo, surfactantes, moléculas orgânicas com grupos polares e polímeros [13].

Um dos métodos principais e mais utilizados para a obtenção de nAu se baseia na redução de íons AuCl_4^- por íons citrato em meio aquoso através do método desenvolvido por Turkevich, em 1951 [15]. Os íons citrato atuam tanto na redução como na estabilização das nAu, evitando a agregação graças à alta densidade de carga negativa proporcionada pelos grupos carboxilatos ancorados na superfície [16].

As nAu têm atraído grande atenção devido às novas propriedades físicas e químicas originadas pela sua elevada relação superfície/volume. Logo, as nAu proporcionam uma maior quantidade de átomos ou sítios ativos na superfície, o que melhora a sua eficiência em aplicações que sejam dependentes de sítios superficiais, como por exemplo, as propriedades catalíticas. Dessa forma, quanto maior a superfície específica do catalisador, ou seja, sua razão superfície/volume, maior será a sua eficiência no processo de catálise [3]. Em relação

aos outros materiais catalíticos como a platina, o ródio e o paládio, o ouro apresenta um valor de mercado mais baixo. Isso explica o grande interesse por nanoestruturas de ouro, principalmente no emprego como catalisador, pois exibem a vantagem de apresentar grande área superficial [10].

A redução do tamanho das partículas de ouro para a escala nanométrica é responsável por alterações consideráveis em propriedades fundamentais do ouro metálico, como a cor. Devido a isso as nAu apresentam propriedades colorimétricas [17]. Por exemplo, o ouro nanoparticulado apresenta uma intensa coloração vermelha quando o diâmetro médio está perto de 20 nm, e em tamanhos maiores essas partículas passam a exibir uma coloração tendendo a cor violeta. Em outras palavras, as nAu podem assumir diferentes cores conforme o seu tamanho. Esta propriedade tem potencializado o seu emprego para a detecção de moléculas biológicas, pois os analitos biológicos podem ligar-se à superfície da nanopartícula causando um deslocamento detectável na banda de absorção dos elétrons superficiais [18].

As nAu têm recebido considerável destaque pois podem ser utilizadas em sistemas de liberação controlada de drogas no organismo [19], dispositivos eletrônicos e ópticos [20], diagnósticos médicos [21], catálise [7] e sensores [22]. Essas nanopartículas também podem ser utilizadas como suporte para a imobilização de enzimas, permitindo a construção de diferentes biosensores eletroquímicos [23]. A utilização dessas nanopartículas no desenvolvimento de biosensores ou sensores eletroquímicos está relacionado à grande área superficial específica e às propriedades catalíticas, o que pode favorecer a transferência de elétron e a redução significativa do sobrepotencial em várias reações eletroquímicas [23, 24, 25].

Dentre as áreas da Química que mais tem explorado as propriedades das nAu estão a eletroanálise e a eletrocatalise. Diversos experimentos comprovaram a eficiência dessas partículas na construção de sensores ou na modificação de superfícies eletródicas para fins práticos [17]. Pode-se citar, como exemplo, o trabalho de Sivanesan e colaboradores que propuseram o desenvolvimento do eletrodo de ouro quimicamente modificado com 1,6 hexanedithiol (HDT), seguido pela incorporação das nAu através da afinidade destas com os grupos -SH livres e presentes no HDT. Segundo os autores, o eletrodo Au/HDT/AuNPs apresentou atividade eletrocatalítica no processo de oxidação do ácido ascórbico. Através da utilização da técnica eletroquímica de Voltametria de Pulso Diferencial, a curva analítica foi obtida no intervalo de concentração de 1,0 a 110,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ tendo como coeficiente de correlação de 0,9950 e com limite de detecção de 1,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$. A seletividade deste eletrodo

também foi estudada através da determinação de ácido ascórbico em presença de ácido úrico e os resultados, segundo os pesquisadores, foram satisfatórios [26].

Similarmente, Hu e colaboradores desenvolveram um eletrodo de trabalho, no qual as nAu foram imobilizadas covalentemente aos sítios ativos da superfície do eletrodo carbono vítreo modificado com L-cisteína. Segundo os pesquisadores, o eletrodo modificado (GNP/LC/GCE) apresentou a capacidade de eletrocatalisar às reações de oxidação do ácido ascórbico e ácido úrico, com separação de pico de oxidação em torno de 300 mV (ECS). Dessa forma, este eletrodo foi empregado para determinação simultânea desses compostos com auxílio da técnica eletroquímica de Voltametria de Pulso Diferencial [27].

Outro exemplo bastante interessante é o trabalho realizado por Zhao e colaboradores que mostraram ser possível gerar nAu diretamente na superfície de um eletrodo de ouro maciço através da aplicação de potencial. Os óxidos formados nesta etapa são reduzidos a Au⁰ através de um agente redutor. O dispositivo foi aplicado para quantificação de carboidratos [28].

1.3 PROCESSO SOL-GEL

O uso do processo de sol-gel para produzir materiais sensores, com aplicações analíticas e físico-químicas, tem atraído considerável interesse dos pesquisadores. Este processo se trata de uma rota de síntese de materiais onde, em um determinado momento, ocorre uma transição do sistema sol para um sistema gel. O termo sol é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estável em um fluido. Já o termo gel pode ser visto como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios [29]. De maneira geral, a reação de sol-gel pode ser dividida em duas etapas:

1) A hidrólise do grupo alcóxido com a formação de grupos reativos do tipo silanol ($\equiv\text{Si-OH}$);



2) A condensação do grupo silanol, a qual leva, inicialmente, à formação do sol e posteriormente ao gel. Neste caso, ocorre a eliminação de água ou álcool.



ou



Onde R é um grupo alquil, $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$.

Do mecanismo de sol-gel apenas a primeira etapa, a hidrólise, é bem conhecida, pois as reações de condensação começam antes das reações de hidrólise terminarem, tornando o mecanismo muito complexo e envolvendo muitas reações de hidrólise e condensação ao mesmo tempo [29]. As reações de hidrólise e condensação de precursores alcóxidos, Si(OR)_4 , requerem o uso de catalisadores para promover um aumento na velocidade das reações de hidrólise e condensação. Podem ser utilizados catalisadores ácidos ou básicos [30].

A reação de hidrólise sob condições ácidas, por exemplo, envolve a protonação do grupo alcóxido, seguida pelo ataque nucleofílico da água para formar um intermediário penta-coordenado. A carga positiva sobre o grupo alcóxido confere a ele um caráter de um grupo de saída melhor [29]. O esquema de reação de hidrólise sob condições ácidas é representado na Figura 5.

Hidrólise

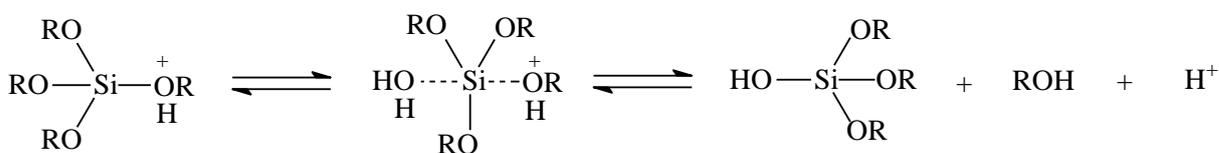


Figura 5 - Mecanismo para a reação de hidrólise sob condições ácidas.

O processo sol-gel é relativamente complexo e envolve diversas variáveis como o tempo e temperatura da reação, a natureza e o tipo de catalisador, a concentração dos reagentes, entre outros. Estas variáveis determinam as características finais dos materiais, incluindo a porcentagem de hidrólise e condensação de grupos reativos, densidade de reticulação e homogeneidade do produto [30].

O processo sol-gel tem sido extensivamente estudado e os materiais derivados deste método apresentam grande aplicabilidade. Por exemplo, Argüello e colaboradores propuseram a construção de um eletrodo carbono cerâmico, a partir do processo sol-gel, para a incorporação de uma ftalocianina de cobalto na rede $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{C}$, que apresentou a capacidade de eletrocatalisar as reações de oxidação de ácido oxálico e nitrito [31]. Cabello-Carramolino e Petit-Dominguez relataram a modificação de eletrodos carbono cerâmico com ácido polivinilsulfônico para a detecção de traços de mercúrio [32]. O uso de eletrodos de carbono cerâmico obtidos pela introdução de carbono na rede sol-gel é uma estratégia bastante interessante, pois confere condutividade elétrica e porosidade, em maior ou menor grau à superfície do eletrodo, dependendo da proporção de carbono utilizada. Além disso, esse tipo de eletrodo mantém as vantagens do processo sol-gel, permitindo a modificação da rede por diferentes moléculas [33, 34, 35], eletrodeposição de óxidos úteis [36], ou de metais que catalisem a oxidação de alcoóis [37].

O processo sol-gel permite a manipulação da textura, composição e características químicas dos materiais produzidos, além da vantagem de ser um procedimento de preparação relativamente simples que favorece uma distribuição uniforme das partículas nanométricas [38]. A rede de sílica gera a estabilização das nanopartículas, prevenindo sua agregação e permitindo a imobilização de diferentes materiais com atividade catalítica [39, 40, 41]. Além disso, os materiais podem ser preparados em condições mais brandas, pode-se controlar a porosidade, apresentam alta estabilidade térmica e facilidade no processo de fabricação [42].

Outra possibilidade oferecida pelo processo sol-gel e, amplamente utilizada, é a modificação da superfície de eletrodos convencionais (ouro, platina, carbono vítreo) com grupos funcionais como $-\text{CN}$, $-\text{NH}_2$ ou $-\text{SH}$, conferindo a esses eletrodos diversas aplicações analíticas [43]. Entretanto, até o momento não se tem registro da preparação de um material sol-gel com característica de uma rede de sílica contendo grupos tióis ($-\text{SH}$) passíveis para modificação com $n\text{Au}$ e que, ao mesmo tempo possa apresentar boa condutividade elétrica propiciada pela mistura mecânica do grafite juntamente com o material obtido via sol-gel.

1.4 ÁCIDO ASCÓRBICO

O ácido ascórbico (ácido γ -lactona de 2-desoxi-2-ceto-L-gulônico ou vitamina C) é uma substância solúvel em água e vital na dieta humana, sendo por isso consumida em larga escala (abreviação AA) [44, 45]. Esta vitamina está presente no cérebro juntamente com vários aminos neurotransmissores incluindo a dopamina (DA) [46]. A alta concentração de AA, como 34-85 e 570-3400 $\mu\text{mol L}^{-1}$, também pode ser encontrada no plasma e na urina humana, respectivamente [47]. A Figura 6 representa a estrutura molecular do AA.

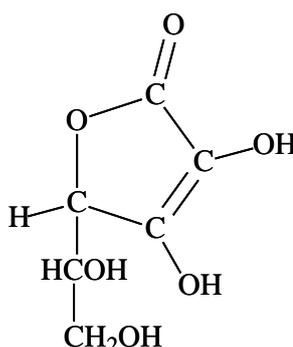


Figura 6 - Estrutura molecular do AA.

Esta vitamina é um antioxidante poderoso naturalmente presente em vários alimentos, especialmente em frutas e vegetais, e participa de rotas importantes na prevenção de doenças infecciosas. Por ser um agente redutor efetivo, geralmente é usado como antioxidante em preparações farmacêuticas, alimentos e bebidas, prevenindo mudanças e alterações indesejáveis no aroma, sabor e cor; prolongando assim o tempo de estocagem desses produtos [48].

O AA tem sido utilizado no tratamento e prevenção de resfriados comuns, doenças mentais, infertilidade e oferece proteção contra agentes cancerígenos [46, 49]. A deficiência de AA pode acarretar uma doença conhecida como escorbuto que está associada à incapacidade do organismo de formar as fibras de colágeno [45]. Por ser uma vitamina essencial, a sua ingestão diária recomendada é cerca de 70 mg [50]. Embora muitas pessoas tomem dosagens de AA acima do recomendado, em alta concentração pode ocasionar problemas como diarreia, irritação gástrica e doenças renais. Por esta razão, é importante a determinação de AA em fluidos biológicos como a urina, por exemplo, com objetivo de monitorar os níveis de vitamina C no organismo [45]. Além disso, é essencial o

desenvolvimento de método simples, rápido e confiável para a sua determinação em análises de rotina.

Existem vários procedimentos analíticos que tem sido empregado na determinação e quantificação de AA. Dentre os mais utilizados se destacam os métodos cromatográficos [51], espectrofotométricos [52], quimiluminescentes [53], fluorométricos [54] e eletroquímicos [55, 56]. Os métodos não eletroquímicos podem apresentar algumas limitações como alto custo operacional, tempo de análise demorado, necessidade de pré-tratamento das amostras e reagentes, geração de grande quantidade de resíduos e entre outros. Os métodos eletroquímicos também apresentam restrições devido à influência de compostos presentes na amostra que possuem sinal eletroquímico similar na faixa correspondente da espécie química de interesse. Entretanto, os métodos eletroquímicos apresentam melhores vantagens por sua simplicidade, alta sensibilidade, baixo custo e rapidez na análise [45].

Nos últimos anos, grande variedade de trabalhos de determinação eletroquímica de AA tem sido registrada na literatura. Porém, estudos têm demonstrado que a oxidação de AA em eletrodos convencionais (como o ouro, platina, carbono vítreo) tipicamente ocorre em potenciais altos ($> 0,6$ V) [57]. Esta condição pode apresentar algumas desvantagens em relação ao seu uso, como por exemplo, a ação de interferentes que podem inibir ou mascarar o sinal eletroquímico da espécie de interesse. Isso pode estar relacionado a um ou mais fatores tais como a adsorção do interferente à superfície do eletrodo (passivação); competição do interferente com a espécie de interesse pelos sítios ligantes existentes à superfície do eletrodo; eletrólise do interferente pré-concentrado à superfície do eletrodo ou em solução no valor de potencial próximo ao potencial de eletrólise da espécie de interesse [58]. Dessa forma pode ocorrer uma diminuição da especificidade da oxidação eletroquímica do AA, uma vez que potenciais tão altos irão também oxidar outras espécies que podem estar presentes na amostra em estudo.

Uma das linhas de pesquisa de maior interesse, tanto do ponto de vista acadêmico quanto tecnológico, é o estudo e o desenvolvimento de novos eletrodos. O grande desafio é desenvolver eletrodos que tenham características físicas e químicas bem estabelecidas em relação às já existentes. Esses eletrodos podem, em princípio, ser produzidos para desempenhar várias funções e um dos principais interesses tem sido na área de eletrocatalise. Como em qualquer processo catalítico o objetivo da eletrocatalise é reduzir a energia de ativação da reação, no caso uma reação envolvendo transferência de elétrons. E a redução do

sobrepotencial pode aumentar a seletividade das medidas, uma vez que reduz a possibilidade de que os potenciais de eletrólise de espécies interferentes presentes sejam atingidos [58].

Outra explicação para o interesse pela preparação de novos eletrodos de trabalho com características determinadas se deve à crescente necessidade de testes analíticos simples, rápidos e baratos para determinação de importantes compostos químicos e biológicos em concentrações muito baixas. Portanto, esses eletrodos tem sido um elemento chave na instrumentação analítica, dispensando, em muitos casos, a utilização de aparelhos complexos que necessitam de uma enorme infra-estrutura de suporte [29].

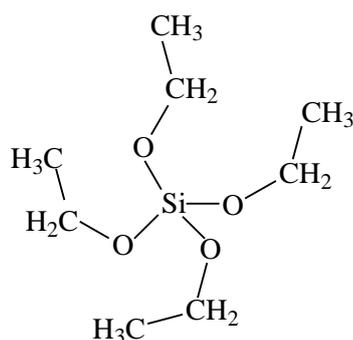
Vários eletrodos de trabalho têm sido desenvolvidos para determinação eletroquímica de AA. Existem trabalhos que usam eletrodos modificados com filmes poliméricos [59, 60], nanopartículas [61, 62], filmes automontados [63], óxidos metálicos [64], Azul da Prússia e seus análogos [65, 66], com a finalidade de melhorar e favorecer a transferência de elétrons e assim, reduzir o potencial de oxidação do AA para aumentar a sensibilidade e seletividade das medidas eletroquímicas.

1.5 OBJETIVOS

1.5.1 Objetivo geral

O presente trabalho teve como objetivo geral a síntese, caracterização e estudos eletroquímicos da rede de sílica funcionalizada por grupos 3-mercaptopropil obtida pelo processo sol-gel, tendo como precursores o tetraetilortossilicato (TEOS) e (3-mercaptopropil)-trimetoxissilano (MPTS), e com a presença de nAu dispersas na matriz sol-gel. As estruturas moleculares dos precursores utilizados são representadas na Figura 7.

(a)



(b)

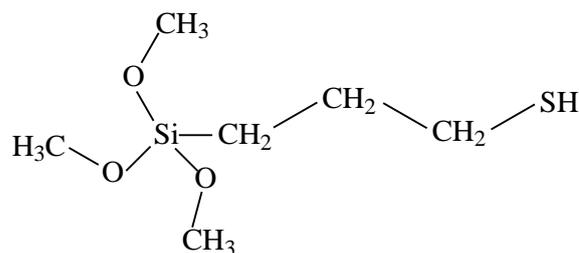


Figura 7 - Representação da estrutura molecular do TEOS (a) e do MPTS (b).

Dessa forma, a finalidade é verificar se a presença das nAu na matriz sol-gel influencia no efeito eletrocatalítico, ou seja, se elas favorecem ou não a reação redox frente à molécula-sonda utilizada ou em outras espécies eletroativas de interesse, como é o caso do AA.

1.5.2 Objetivos específicos

O trabalho teve como objetivos específicos as seguintes etapas:

- Preparação e caracterização das nAu seguindo o procedimento proposto por Turkevich, através da redução do ácido cloroáurico pelo citrato de sódio, porém utilizando como agente estabilizante, o polivinilpirrolidona;
- Síntese da rede de sílica funcionalizada por grupos 3-mercaptopropil via processo sol-gel, tendo como precursores o TEOS e o MPTS, e contendo nAu na matriz sol-gel;
- Caracterização do material obtido através das técnicas de Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho, Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido (RMN ^{13}C e ^{29}Si) e Espectrofotometria de Reflectância Difusa;
- Confecção de eletrodos de trabalho a partir de materiais na forma de pó e de preferência sem a utilização de agentes aglomerantes (nujol, parafinas líquidas e óleos de silicone);
- Estudo do comportamento eletroquímico do material sintetizado através da Voltametria Cíclica e da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Para o estudo inicial dos processos utilizou-se o $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, como molécula sonda;
- Estudo do efeito eletrocatalítico das nAu em reações redox de espécies eletroativas de interesse, como é o caso do AA, por Voltametria Cíclica e Cronoamperometria;
- Estudo dos processos eletroquímicos do AA em presença de interferentes como a dopamina (DA) e o ácido úrico (AU) por Voltametria Cíclica e Voltametria de Onda Quadrada.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todas as soluções foram preparadas a partir de reagentes com grau analítico, não sendo aplicado nenhum processo de purificação. A solução de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato foi preparada utilizando como componentes o ácido fosfórico (H_3PO_4 , Vetec) e o hidróxido de potássio (KOH, Vetec). O ajuste do pH da solução foi realizado com $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ de H_3PO_4 ou $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH. As soluções de dopamina (DA, Fluka) e ácido ascórbico (AA, ISOFAR) foram preparadas dissolvendo esses reagentes em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato. A solução de ácido úrico (AU, Aldrich) foi preparada pela dissolução do sal em pequeno volume de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de solução de KOH e diluído com o tampão fosfato ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$) para concentração desejada. O AA, a DA e o AU apresentam alta instabilidade em meio aquoso devido à presença de oxigênio dissolvido no solvente, portanto, as soluções foram preparadas imediatamente antes do uso. Todas essas soluções tiveram seus valores de pH ajustados utilizando um pHmêtro (Marconi). O pHmêtro foi diariamente calibrado com soluções tampão comerciais de pH 4,0 e 7,0. Todos os experimentos foram executados em temperatura ambiente.

2.2 PREPARAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE OURO (nAu)

As nAu coloidais foram preparadas seguindo o procedimento proposto por Turkevich que se baseia na redução e estabilização das nanopartículas pelos íons citrato [67]. De acordo com este procedimento, um volume de 95,0 mL de solução de ácido cloroáurico (HAuCl_4 , Sigma-Aldrich), contendo 5,0 mg de Au, foi submetido ao aquecimento. Em seguida, adicionou-se 5,0 mL de 1% de solução de citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, Sigma-Aldrich) na solução em ebulição. A redução dos íons cloroáurico pelos íons citrato é completa depois de 5 minutos, enquanto isso a solução é fervida por mais 30 minutos e então resfriada para temperatura ambiente. Durante a reação, a coloração da solução varia a partir do amarelo pálido para o vermelho escuro. Para que as nAu se mantenham estáveis e dispersas em uma suspensão é essencial a presença de uma camada estabilizante que evite aglomeração, seja por repulsão eletrostática ou por impedimento estérico [18]. Para isto, utilizou-se como agente estabilizante o polivinilpirrolidona ($\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$, Sigma-Aldrich) que é formado por várias

moléculas de vinilpirrolidona, como mostrado na Figura 8. Este agente estabilizante evita a agregação das nAu devido à alta densidade de carga negativa proporcionada pelos grupos carbonilas, que podem ancorar na superfície das nanopartículas por atração eletrostática.

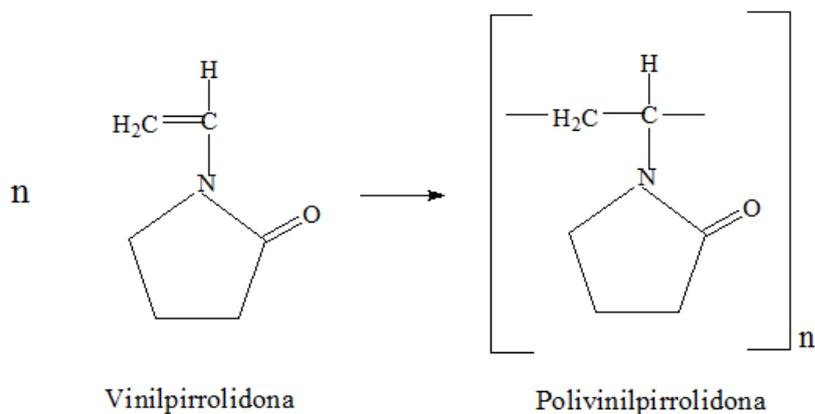


Figura 8 - Representação da formação do polivinilpirrolidona por várias moléculas de vinilpirrolidona.

Este procedimento produz partículas esféricas com um diâmetro variável de 10-20 nm. A Figura 9 ilustra a representação simplificada da preparação das nAu pelo procedimento introduzido por Turkevich.

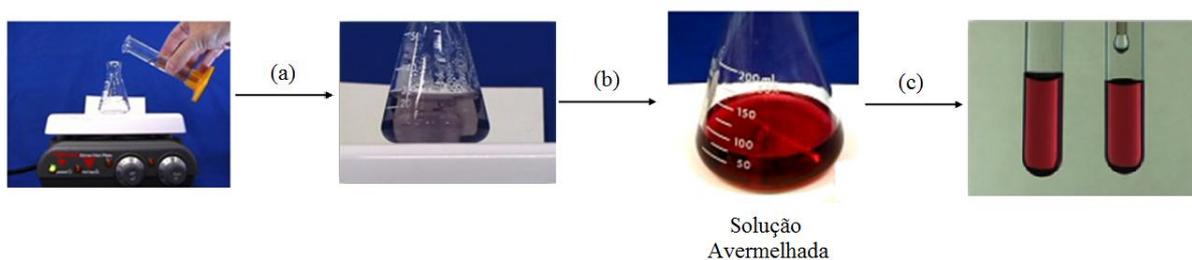


Figura 9 - Representação simplificada da preparação das nAu pelo procedimento de Turkevich: (a) Adição da solução de HAuCl_4 ; (b) Aquecimento até a ebulição e em seguida, a adição da solução de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$; (c) Utilização do $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ como agente estabilizante .

2.3 SÍNTESE DO MATERIAL $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ VIA PROCESSO SOL-GEL

A rede de sílica funcionalizada por grupo 3-mercaptopropil foi sintetizada via processo sol-gel de acordo com o seguinte procedimento: Primeiramente, em um balão de fundo redondo com duas bocas, foi feita a pré-hidrólise de 10,0 mL da solução de TEOS

(Fluka) em álcool etílico (1:1 v/v) na presença de 3,2 mL de água destilada e 4 gotas de ácido clorídrico concentrado (HCl, Vetec). Esta mistura foi submetida ao refluxo durante 5 horas na temperatura de 353 K. Em seguida, adicionou-se 4,8 mL de MPTS (Aldrich) e o refluxo foi mantido por mais 3 horas na mesma temperatura. A Figura 10 ilustra a representação esquemática da reação de hidrólise e condensação dos precursores TEOS e MPTS.

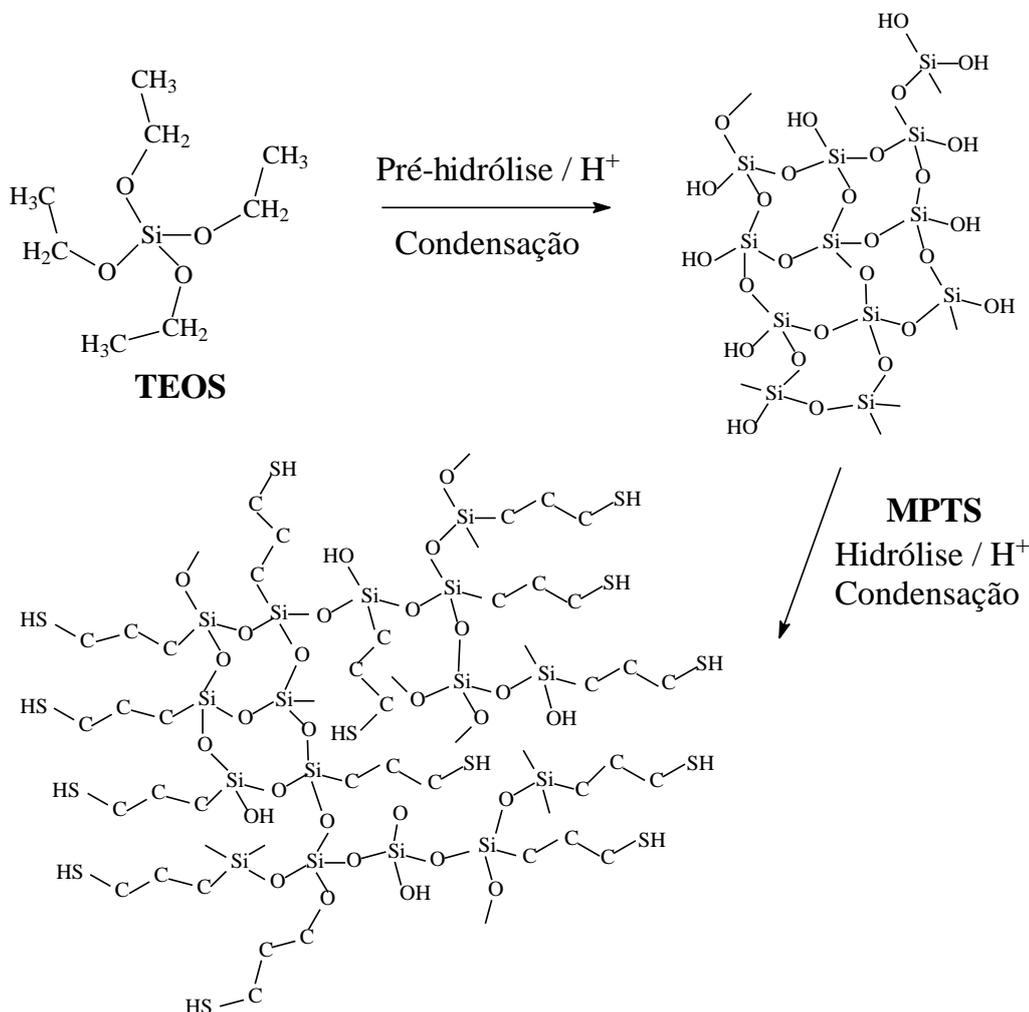


Figura 10 - Representação esquemática da reação de hidrólise e condensação dos precursores, TEOS e MPTS. Alguns átomos de hidrogênio foram ocultados para simplificar a estrutura.

O TEOS foi utilizado como precursor da rede de sílica com a finalidade de diminuir o impedimento estérico entre os grupos 3-mercaptopropil provenientes do MPTS. E com isso, obter uma rede de sílica funcionalizada com sítios ativos distribuídos em toda matriz sol-gel.

Após 12 horas de repouso em temperatura ambiente, adicionou-se 2,0 mL da suspensão contendo nAu. Estas foram suportadas no material sintetizado devido ao caráter mole apresentado, sendo assim, capaz de se ligar aos átomos de enxofre dos grupos tióis (-SH),

formando assim, uma ligação covalente denominada ligação tiolato-ouro, como mostrado na Reação 4 [68].



Como, também, pode ocorrer destas nanopartículas ficarem incorporadas na própria rede de sílica [69]. A Figura 11 mostra um esquema da imobilização das nAu na rede de sílica funcionalizada.

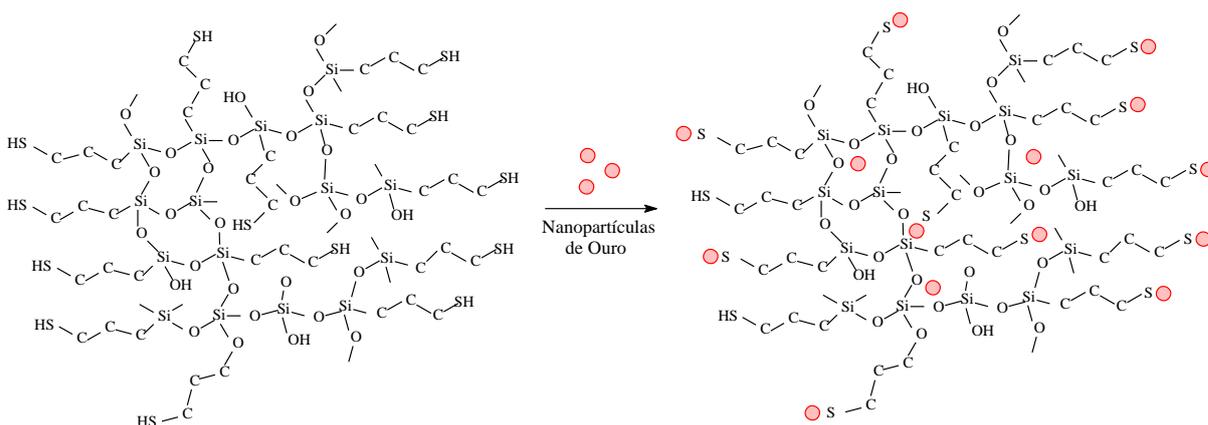


Figura 11 - Imobilização das nAu na rede de sílica funcionalizada. Alguns átomos de hidrogênio foram ocultados para simplificar a estrutura.

Após estes procedimentos, o conteúdo do balão foi transferido para um béquer. A solução contida no béquer foi aquecida a 333 K até a sua gelatinização, com isso a temperatura foi aumentada para 353 K para evaporação completa de todo o solvente presente. O xerogel obtido foi lavado com álcool etílico com auxílio do extrator Soxhlet por uma hora e em seguida seco na estufa a vácuo. O material obtido foi denominado SiO₂/MPTS/nAu. O procedimento de preparo do material SiO₂/MPTS, para fins comparativos, é semelhante ao descrito anteriormente, com a diferença que este material não contém nAu em sua matriz sol-gel. A Figura 12 representa de forma resumida o procedimento de preparo dos dois materiais via processo sol-gel.

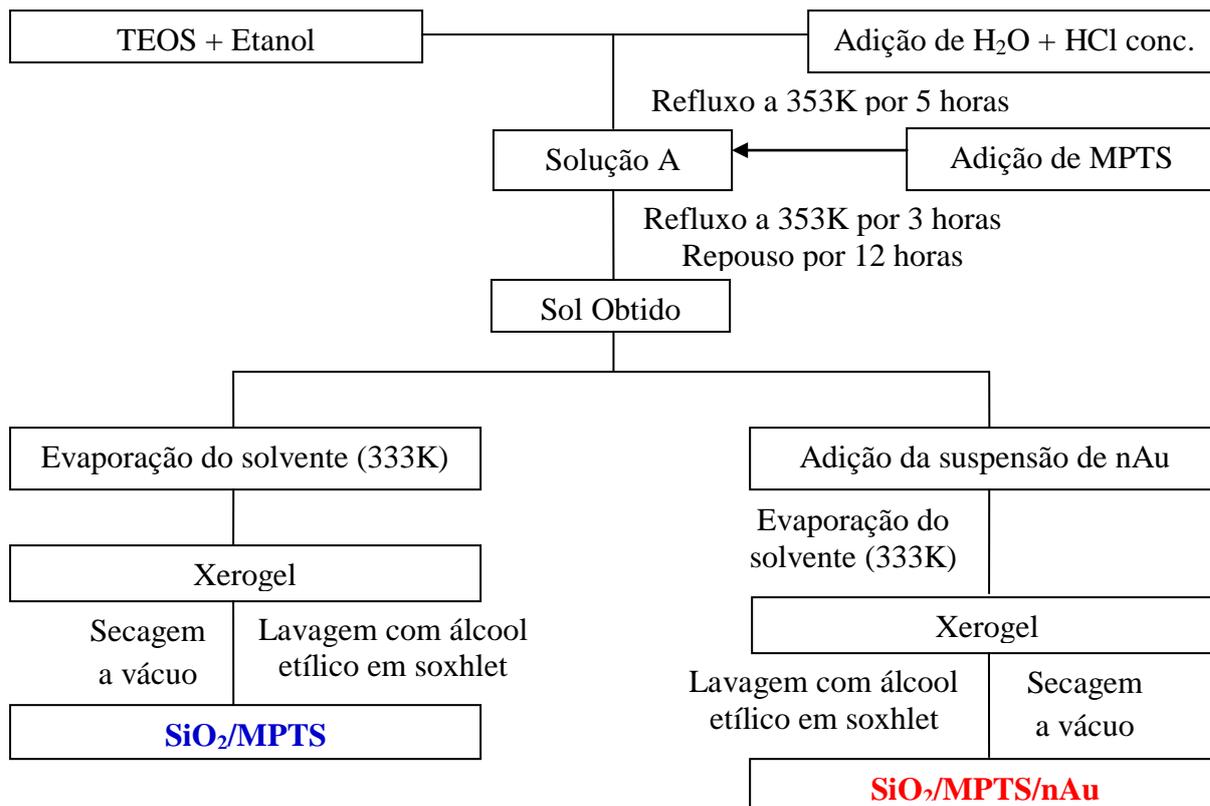


Figura 12 - Procedimento de preparo dos materiais SiO_2/MPTS e $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ via sol-gel.

2.4 PREPARAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO

A preparação do eletrodo de trabalho foi feita pela mistura mecânica de grafite (99,99%, Sigma-Aldrich) e do material obtido, na qual a proporção 3:2 m/m foi a que acarretou melhor consistência da mistura. Em seguida, 30,0 mg desta mistura foram acondicionadas numa cavidade de um tubo de vidro com profundidade de 0,10 cm, que possui internamente um disco de platina de 5 mm de diâmetro em contato elétrico com um fio de cobre.

2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A caracterização do material $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ sintetizado foi realizada por Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido (RMN ^{13}C e ^{29}Si), com a finalidade de confirmar a presença do grupo 3-mercaptopropil na rede de sílica sintetizada. Além disso, a Espectrofotometria de Reflectância Difusa também foi utilizada na caracterização do material com objetivo de verificar a presença das nAu na matriz de sílica funcionalizada. As técnicas

de Microscopia Eletrônica de Transmissão e Espectrometria na região do ultravioleta-visível (UV-vis) foram utilizadas para obter informação sobre o tamanho médio das nAu coloidais.

2.5.1 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em pastilhas de KBr (1% m/m) pelo espectrofotômetro da série Bomem FTIR MB com 4 cm^{-1} de resolução e 50 de scans acumulativos. O intervalo de número de onda estudado foi de 4000 a 400 cm^{-1} .

2.5.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido (RMN)

Os espectros de RMN ^{13}C e ^{29}Si foram obtidos através de um Espectrômetro Bruker AC 300P utilizando a técnica de polarização cruzada com rotação em ângulo mágico (CPMAS) à temperatura ambiente. Para o núcleo do ^{13}C o tempo de aquisição foi de $0,041\text{ s}$ e um ciclo de relaxamento de $1,0\text{ s}$, e o tempo de contato foi de $4,0\text{ ms}$. Para o núcleo do ^{29}Si , o tempo de aquisição foi de 50 ms e um ciclo de relaxamento de 20 s , e o tempo de contato foi $1,0\text{ ms}$. O tetrametilsilano (TMS) foi usado como referência externa para os deslocamentos químicos.

2.5.3 Espectrofotometria de Reflectância Difusa

Para este experimento foi usado um espectrofotômetro Varian, modelo Cary 5G UV-VIS NIR, com um acessório de reflectância difusa. As medidas foram feitas de 375 a 800 nm , usando como branco, para todas as amostras estudadas, o BaSO_4 .

2.5.4 Espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-vis)

O espectro de absorção na região do UV-vis foi obtido a partir de um espectrofotômetro Thermo Scientific Evolution 60. As medidas foram feitas no intervalo de 375 a 800 nm , usando como branco a água destilada.

2.5.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A micrografia eletrônica de transmissão foi obtida em um microscópio eletrônico de transmissão 200 kV JEOL – JEM 2010. A amostra foi depositada em uma tela de cobre (Quantifoil, 200 mesh) recoberta com filme de carbono. A análise foi realizada no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

2.6 ESTUDOS ELETROQUÍMICOS

Para as medidas eletroquímicas de Voltametria Cíclica, Voltametria de Onda Quadrada e Cronoamperometria, foi utilizado o potenciostato/galvanostato Autolab® PGSTAT 128N (Eco Chemie). A aquisição dos dados e o gerenciamento do potenciostato foram realizados por um microcomputador e mediante programa computacional GPES. Os parâmetros instrumentais seguintes foram utilizados para registrar os voltamogramas de onda quadrada: 10 mV de amplitude da onda quadrada, 10 Hz de frequência e 19,5 mV de intervalo de potencial.

A célula eletroquímica utilizada para as medidas eletroquímicas foi uma célula convencional de três eletrodos. Os estudos foram realizados utilizando os eletrodos SiO₂/MPTS ou SiO₂/MPTS/nAu como eletrodo de trabalho, um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência e um fio de platina como contra-eletrodo. Como eletrólito suporte foi utilizada uma solução de KCl na concentração de 0,10 mol L⁻¹. A molécula sonda em estudo foi o K₃[Fe(CN)₆] na concentração de 5,0 mmol L⁻¹. Para os estudos referentes à aplicação do eletrodo de trabalho SiO₂/MPTS/nAu, tendo como analito o AA, foi utilizado como eletrólito suporte uma solução de tampão fosfato, 0,10 mol L⁻¹.

Para as medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foi utilizado o potenciostato/galvanostato Autolab® PGSTAT 302N (Eco Chemie). A aquisição dos dados e o gerenciamento do potenciostato foram realizados por um micro-computador e mediante programa computacional FRA. A mesma célula eletroquímica citada acima foi utilizada na realização desses experimentos. As medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foram realizados no intervalo de frequência de 100 kHz e 20 mHz, com aplicação de 10 mV de amplitude de voltagem senoidal. O eletrólito suporte utilizado foi uma solução de KCl na concentração de 0,10 mol L⁻¹ e a molécula sonda em estudo foi o K₃[Fe(CN)₆] na concentração de 5,0 mmol L⁻¹.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$

A Microscopia Eletrônica de Transmissão foi utilizada para se obter informação sobre a forma e a dimensão das nAu preparadas pelo procedimento proposto por Turkevich (Figura 13a). Enquanto que a Espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-vis) foi empregada para verificar o valor correspondente de comprimento de onda das nAu coloidais, como mostrado na Figura 13b.

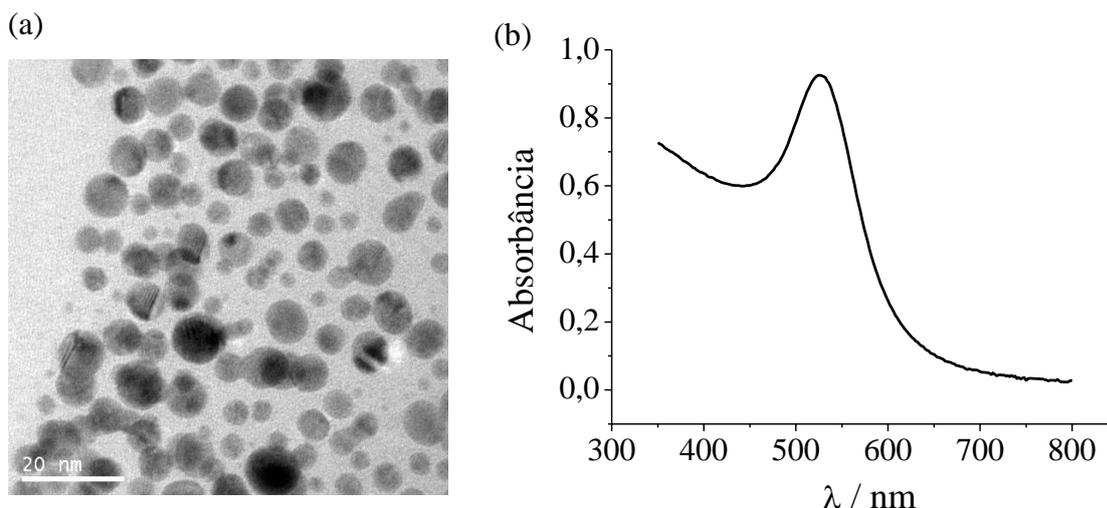


Figura 13 - (a) Micrografia Eletrônica de Transmissão e (b) Espectro de UV-vis obtido pelas nAu coloidais.

De acordo com a Figura 13a, observa-se que as nAu são aproximadamente esféricas e apresentam tamanhos variados. Já a Figura 13b mostra que as nAu coloidais apresentaram um sinal de absorção na região de 525 nm devido a excitação coletiva dos elétrons livres das nanopartículas. A partir desse valor pode-se inferir que as nAu não se aglomeraram, pois o sinal de absorção correspondente de nanopartículas aglomeradas é largo em torno de 700 nm [70]. Através da Microscopia Eletrônica de Transmissão e do espectro de UV-vis das nAu coloidais foi possível evidenciar que o tamanho médio das nanopartículas é de 10 nm [11].

Os espectros de absorção na região do infravermelho obtidos para a sílica gel e o $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ são mostrados na Figura 14. Este tipo de análise teve como objetivo comparar as informações estruturais por meio da análise dos espectros de absorção referentes aos dois materiais em questão.

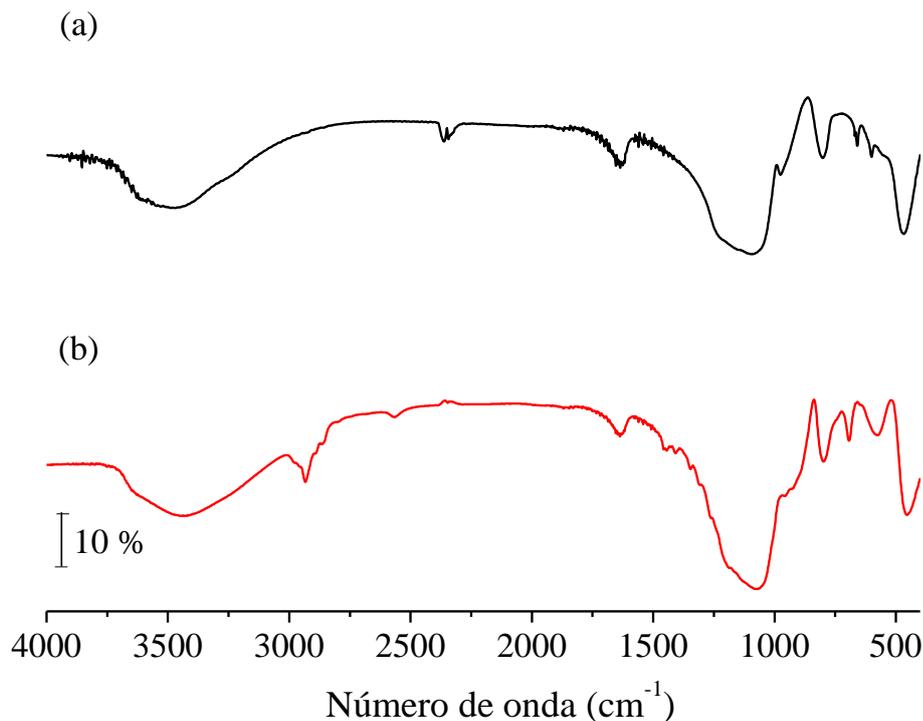


Figura 14 - Espectros de absorção na região do infravermelho da (a) sílica gel e do material (b) $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$.

A sílica gel é um polímero inorgânico consistindo de grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior e grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície [71]. O espectro de absorção na região do infravermelho (Figura 14a) apresenta os modos vibracionais da estrutura da sílica gel. Portanto, nota-se uma banda de absorção larga entre 3750-3000 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento (ν) da ligação O-H dos grupos silanóis e também à água remanescente adsorvida [72]. Na região entre 1100-1020 cm^{-1} foi observada uma banda larga referente ao modo de estiramento assimétrico (ν_{as}) da ligação Si-O-Si , enquanto que a banda de absorção em torno de 663 cm^{-1} foi associada ao modo de estiramento simétrico (ν_{s}) da mesma ligação. Como também foi verificada uma banda de absorção em torno de 802 cm^{-1} atribuída ao modo de estiramento (ν) da ligação Si-O do grupo siloxano. Além disso, o espectro de absorção da sílica gel mostra uma banda de absorção em 975 cm^{-1} associada ao estiramento (ν) da ligação Si-O do grupo Si-OH e outra em 470 cm^{-1} devido à deformação angular (δ) da ligação Si-O-Si . Com relação à banda de absorção observada em 600 cm^{-1} , foi associada ao modo de estiramento (ν) da ligação Si-O referente aos defeitos da rede de sílica (SiO_2). Também foi

verificada uma banda de absorção em torno de 1640 cm^{-1} atribuída às vibrações angulares (δ) das moléculas de água presentes durante a análise [73].

As principais bandas de absorção características do material $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ (Figura 14b) são observadas na região de $3020\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, que correspondem ao modo de estiramento assimétrico (ν_{as}) e simétrico (ν_{s}) da ligação C–H do grupo metileno ($-\text{CH}_2$). Enquanto que a banda de absorção observada em 1440 cm^{-1} está relacionada à deformação angular (δ) da mesma ligação. Já a banda de absorção fraca observada em 2560 cm^{-1} está associada ao modo de estiramento (ν) da ligação S–H [74, 75]. As outras bandas de absorção encontradas foram as mesmas referentes ao espectro de absorção da estrutura da sílica gel, sendo então atribuídas como segue: $1200\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ (ν_{as} Si–O–Si), 920 cm^{-1} (ν Si–O do grupo Si–OH), 795 cm^{-1} (ν Si–O do grupo Si–O–Si), 690 cm^{-1} (ν_{s} Si–O–Si), 453 cm^{-1} (δ Si–O–Si). E a banda de absorção em torno de 575 cm^{-1} está associada ao modo de estiramento (ν) da ligação Si–O referentes aos defeitos da rede de sílica (SiO_2) [73, 75]. Além disso, observa-se uma banda larga entre $3750\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ que correspondente ao estiramento (ν) da ligação O–H dos grupos silanóis e também à água remanescente adsorvida. Como também foi verificada uma banda de absorção em torno de 1640 cm^{-1} atribuída às vibrações angulares (δ) das moléculas de água presentes durante a análise [76]. A Tabela 1 apresenta as principais associações feitas no espectro de absorção na região do infravermelho da sílica gel e do material $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$.

Tabela 1 - Principais associações observadas nos espectros de absorção na região do infravermelho da sílica gel e do material SiO₂/MPTS/nAu.

Atribuição	Número de onda (cm ⁻¹)	
	Sílica gel	SiO ₂ /MPTS/nAu
v da ligação O–H referente ao grupo Si–OH e água remanescente adsorvida	3750-3000	3750-3000
v _{as} e v _s da ligação C–H referente ao grupo –CH ₂	-	3020-2800
v da ligação S–H	-	2560
δ da ligação H–O–H	1640	1640
δ da ligação C–H referente ao grupo –CH ₂	-	1440
v _{as} da ligação Si–O–Si	1200-1100	1200-1100
v da ligação Si–O referente ao grupo Si–OH	975	920
v da ligação Si–O referente ao grupo Si–O–Si	802	795
v _s da ligação Si–O–Si	663	690
v da ligação Si–O referentes aos defeitos da rede de sílica (SiO ₂)	600	575
δ da ligação Si–O–Si	470	453

De acordo com a análise dos espectros de absorção na região do infravermelho referente ao material SiO₂/MPTS/nAu, pode-se inferir que a rede de sílica foi formada, ou seja, os precursores (TEOS e MPTS) da rede sol-gel sofreram a hidrólise e a condensação dos grupos silanóis formados. Também foi obtido o espectro de absorção para o material SiO₂/MPTS que é bastante semelhante ao espectro do material SiO₂/MPTS/nAu.

A Figura 15 mostra o espectro de RMN ¹³C obtido para o material SiO₂/MPTS/nAu, bem como a estrutura idealizada do grupo 3-mercaptopropil ligado à rede de sílica, com os átomos de carbono numerados.

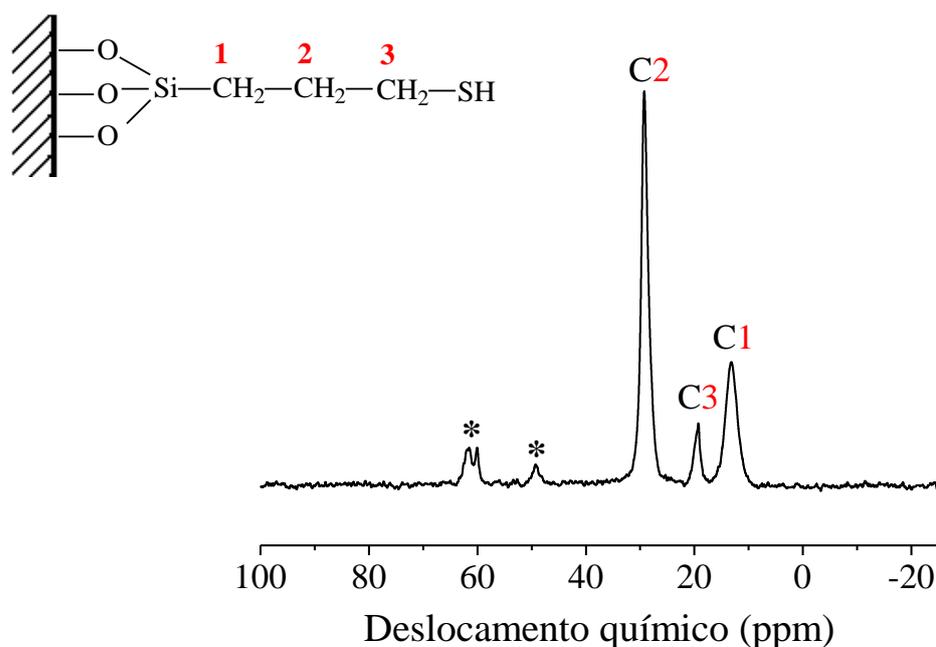


Figura 15 - Espectro de RMN ^{13}C do material $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$.

De acordo com os resultados, os três sinais variando de 13 a 30 partes por milhão (ppm) são associados aos carbonos metilenos (CH_2) do grupo propil ligado à rede de sílica. O pico em 13,2 ppm foi atribuído ao carbono metileno (C_1) que está diretamente ligado ao átomo de silício. Enquanto que o pico em 19,2 ppm, foi associado ao carbono metileno (C_3) disponível próximo ao grupo tiol ($-\text{SH}$). O pico de maior intensidade que aparece com o deslocamento químico de 29,3 ppm foi atribuído ao carbono metileno (C_2) restante [77, 78]. Já os outros dois picos em 49,2 e 61,5 ppm foram associados aos grupos etoxi e metoxi que não foram hidrolisados. Esses sinais são fracos em relação aos outros picos descritos anteriormente e mostrados no respectivo espectro de RMN ^{13}C [79].

Através da análise do espectro de RMN ^{13}C do material $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ pode-se confirmar a presença do grupo 3-mercaptopropil ligado à rede de sílica funcionalizada.

Pela técnica de RMN ^{29}Si foi possível obter informação sobre o grau de hidrólise e condensação do material sintetizado. A Figura 16 mostra o espectro de RMN ^{29}Si obtido para o material $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$.

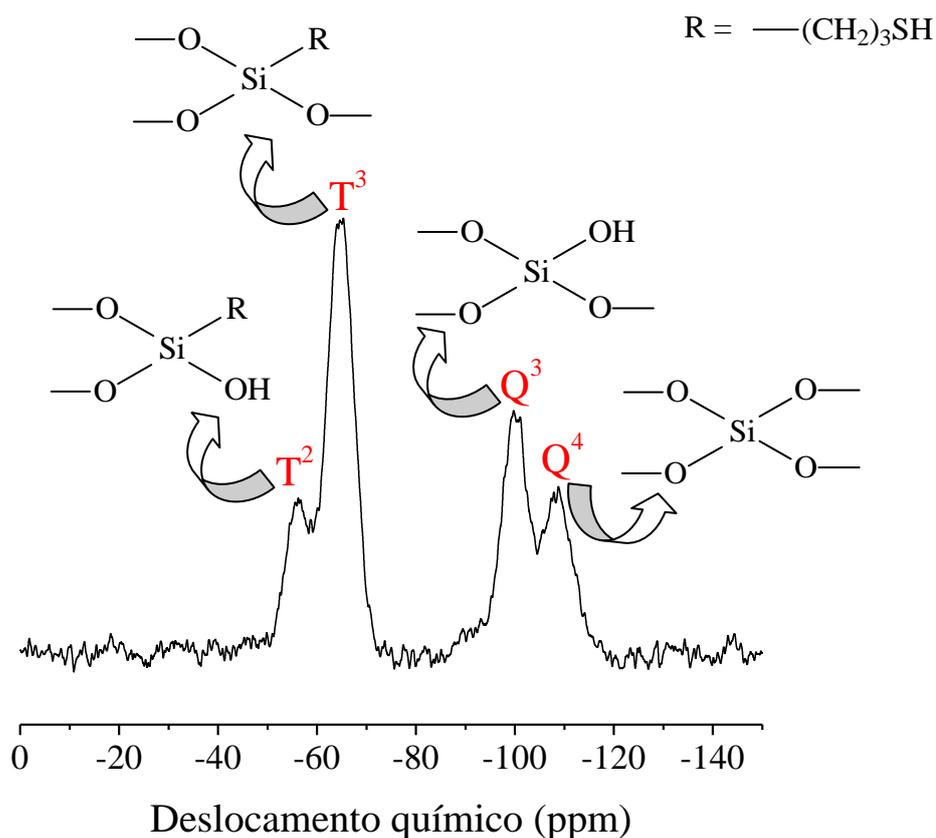


Figura 16 - Espectro de RMN ^{29}Si do material $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$.

Após a análise do resultado, pode-se observar que o espectro de RMN ^{29}Si obtido apresentou quatro ressonâncias distintas localizadas em -56, -65, -100 e -108 ppm. Os sinais de deslocamento químico foram atribuídos conforme ilustrado nos esquemas inseridos na Figura 16. O pico em torno de -108 ppm foi associado ao átomo de silício ligado a outros quatro átomos de oxigênio, $\text{Si}(\text{OSi}\equiv)_4$, cujo sinal de ressonância é indicado como Q^4 . O outro pico em torno de -100 ppm indica a presença do átomo de silício ligado a três átomos de oxigênio e a um grupo hidroxila caracterizando assim um silanol livre, $\text{Si}(\text{OH})(\text{OSi}\equiv)_3$, denominado Q^3 . Já o pico em -65 ppm está relacionado ao átomo de silício ligado a três átomos de oxigênio e a um átomo de carbono do grupo orgânico proveniente do organossilano (MPTS), $\text{R-Si}-(\text{OSi}\equiv)_3$, caracterizado como T^3 . Enquanto que o pico em -56 ppm se refere ao átomo de silício ligado a dois átomos de oxigênio, um grupo hidroxila e a um átomo de carbono do grupo orgânico do precursor (MPTS), $\text{R-Si}-(\text{OSi}\equiv)_2(\text{OH})$, do tipo T^2 [75, 76, 71]. Além disso, a presença de grupos hidroxilas ($-\text{OH}$) ligados aos átomos de silício, como em -65 ppm e -100 ppm, é um indicativo de que a hidrólise e/ou condensação dos precursores da rede de sílica funcionalizada não foi totalmente completa [79].

Por meio da técnica de RMN ^{29}Si foi possível verificar os tipos de silício existentes no material $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ sintetizado.

A presença de nAu dispersas na matriz de sílica pode ser verificada com o uso da Espectrofotometria de Reflectância Difusa. Os espectros de reflectância difusa para ambos os materiais são apresentados na Figura 17.

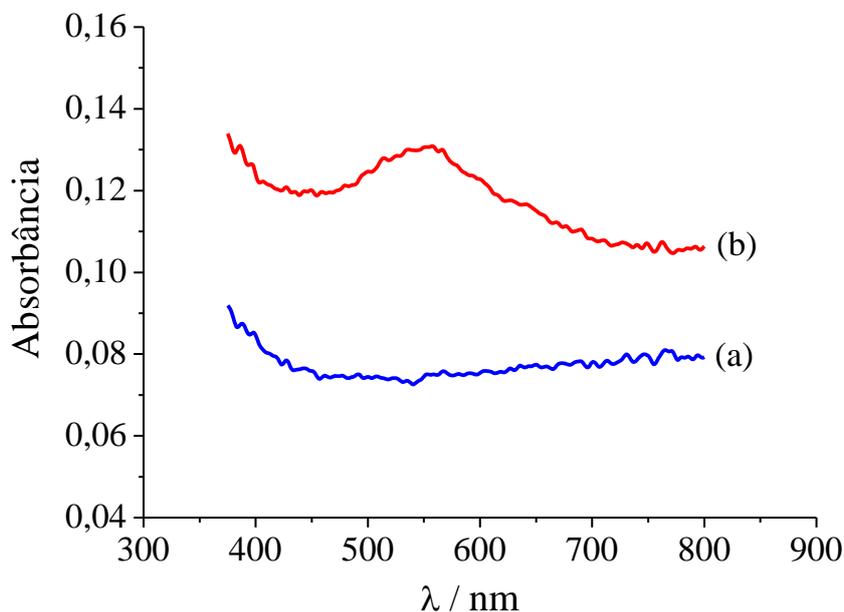


Figura 17 - Espectros de absorção obtidos por Espectrofotometria de Reflectância Difusa pelos materiais (a) SiO_2/MPTS e (b) $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$.

Após a análise dos espectros de absorção obtidos para os materiais SiO_2/MPTS e $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$, verificou-se que para o primeiro material não foi observado nenhum sinal de absorção na faixa de comprimento de onda em estudo. Entretanto, o material $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ apresentou um sinal de absorção na região de 540 nm que pode ser atribuído a nAu, o que indica que estas foram fixadas na matriz da rede de sílica sintetizada. Segundo a literatura, as propriedades óticas das nanopartículas metálicas estão diretamente relacionadas com o seu tamanho, formato e o ambiente dielétrico [80]. Nota-se, portanto, que o valor da banda de absorção dos elétrons superficiais para imobilização das nAu foi muito próximo do valor correspondente para solução coloidal de nAu (525 nm) [81]. Isto indica que o pequeno deslocamento do comprimento de onda observado se refere à interação entre as nAu e os átomos de enxofre do grupo funcional tiol ($-\text{SH}$) presentes na rede de sílica funcionalizada. Essa interação altera o ambiente dielétrico das nanopartículas e conseqüentemente, o seu valor correspondente do comprimento de onda [82, 83]. Com os resultados obtidos por

Espectrofotometria de Reflectância Difusa foi possível inferir a presença das nAu na rede de sílica sintetizada como também, verificar que as nanopartículas não se aglomeraram pois, foram estabilizadas através da ligação covalente, S–nAu [81].

3.2 ESTUDO ELETROQUÍMICO DO MATERIAL SiO₂/MPTS/nAu

A Voltametria Cíclica é uma técnica eletroquímica que consiste na aplicação de uma variação de potencial ao eletrodo de trabalho em função do tempo. A perturbação do sistema conduz a ocorrência de uma corrente capacitiva relacionada com a formação da dupla camada elétrica e geração de correntes faradaicas devido às reações de oxidação ou de redução de espécies eletroativas na solução e possivelmente, à adsorção de espécies dependendo do potencial aplicado [84]. Esta técnica foi utilizada para obter informações sobre o comportamento eletroquímico dos eletrodos de trabalho (SiO₂/MPTS e SiO₂/MPTS/nAu) e das espécies eletroativas de interesse. Para o estudo inicial dos processos foi utilizado o K₃[Fe(CN)₆] como molécula sonda, pois além de ser o mais utilizado, o seu mecanismo redox é bastante conhecido, envolvendo, neste caso, a transferência de apenas um elétron.

Primeiramente, foi realizado o estudo eletroquímico dos eletrodos SiO₂/MPTS e SiO₂/MPTS/nAu utilizando a técnica eletroquímica de Voltametria Cíclica. A Figura 18 mostra as respostas dos voltamogramas cíclicos referentes aos dois eletrodos em presença de 0,10 mol L⁻¹ de KCl, com velocidade de varredura de potencial de 20 mV s⁻¹ e no intervalo de potencial -0,20 a 0,50 V (ECS).

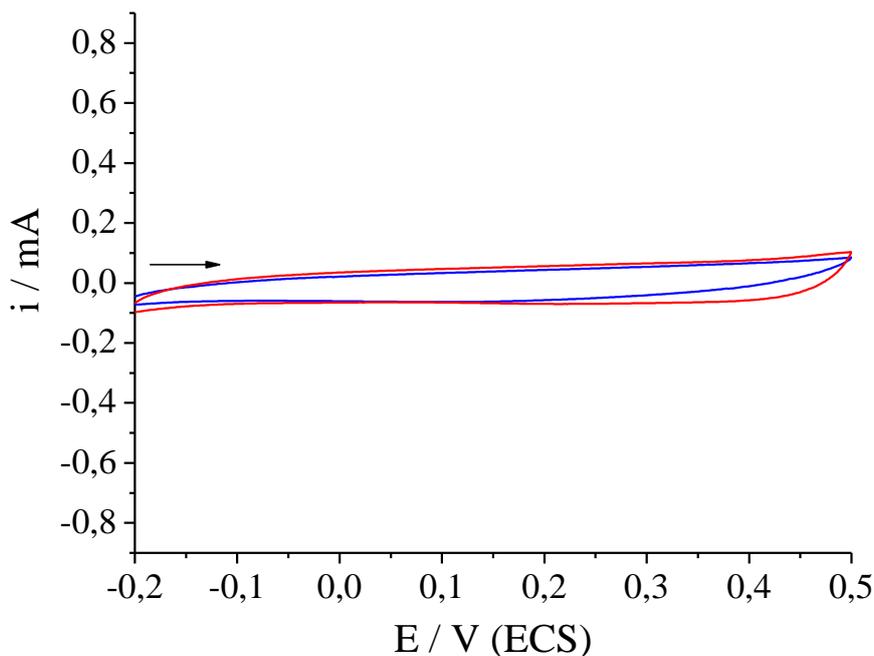


Figura 18 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos SiO₂/MPTS (—) e SiO₂/MPTS/nAu (—) em 0,10 mol L⁻¹ de KCl, $v = 20$ mV s⁻¹.

Observa-se que nenhuma corrente faradaica (I_{pa} ou I_{pc} , intensidade de corrente anódica ou intensidade de corrente catódica) é gerada, pois não há espécie nos materiais sintetizados possível de ser oxidada ou reduzida na faixa de potencial em questão. Neste caso, observa-se apenas uma corrente capacitiva pequena referente ao rearranjo das cargas na superfície dos eletrodos e que está relacionada com a formação da dupla camada elétrica. Nota-se que a resposta eletroquímica obtida é semelhante para os dois eletrodos.

Em seguida, foi realizado o estudo da estabilidade eletroquímica do eletrodo SiO₂/MPTS/nAu utilizando a técnica de Voltametria Cíclica. A Figura 19 apresenta os voltamogramas cíclicos consecutivos obtidos pelo eletrodo SiO₂/MPTS/nAu em presença de 0,10 mol L⁻¹ de KCl, com velocidade de varredura de potencial de 20 mV s⁻¹ e no intervalo de potencial -0,40 V a 0,90 V (ECS).

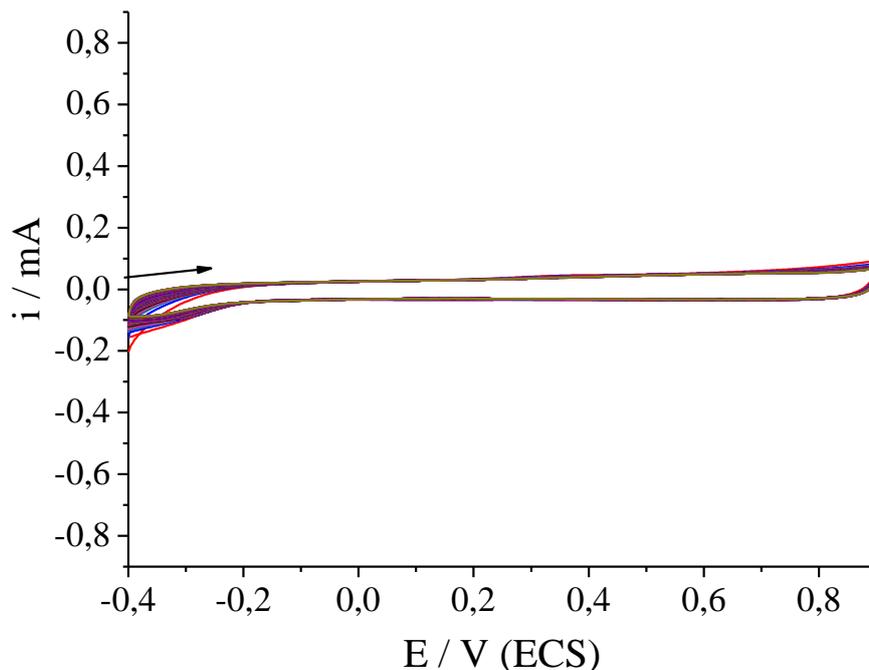


Figura 19 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl com 90 ciclos de varredura de potencial consecutivos, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Através da resposta dos voltamogramas cíclicos do eletrodo $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$, verificou-se que este apresenta boa estabilidade eletroquímica em um amplo intervalo de potencial. Observou-se que após 90 ciclagens consecutivas não houve alteração no comportamento eletroquímico. Além disso, não foi verificado nenhum processo redox dentro do intervalo de potencial utilizado. Isto é uma característica interessante do eletrodo $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$, pois possibilita a sua aplicação na investigação do comportamento voltamétrico de espécies eletroativas em ampla faixa de potencial, tendo como vantagem a ausência de outros processos redox que possam mascarar o sinal eletroquímico do analito de interesse.

O processo redox de uma espécie eletroativa, como o par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, é uma ferramenta conveniente para monitorar a barreira cinética da interface eletrodo/solução [85]. A Figura 20 compara as respostas dos voltamogramas cíclicos referentes aos eletrodos SiO_2/MPTS e $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ em presença de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl e $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, com velocidade de varredura de potencial de 20 mV s^{-1} .

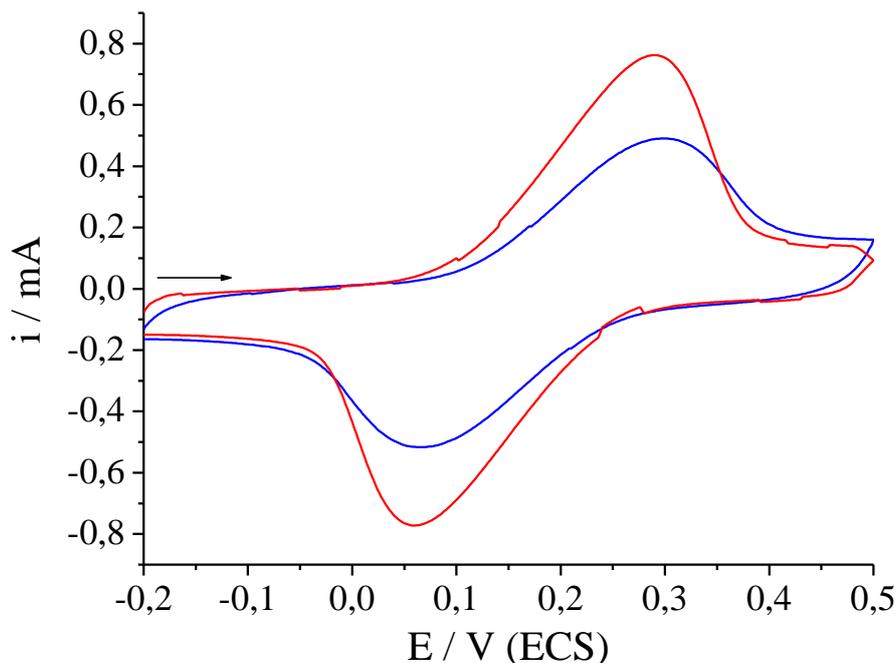


Figura 20 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos SiO₂/MPTS (—) e SiO₂/MPTS/nAu (—) em 0,10 mol L⁻¹ de KCl e 5,0 mmol L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆], $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Os resultados mostram o pico de oxidação do íon [Fe(CN)₆]⁴⁻ aproximadamente em 0,30 V (ECS) e o respectivo pico de redução em 0,06 V (ECS). A reação redox envolvida no sistema pode ser representada da seguinte forma:



Os voltamogramas cíclicos obtidos por estes eletrodos foram caracterizados eletroquimicamente através do estudo da variação do potencial de pico anódico e catódico ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) e da relação I_{pa}/I_{pc} . O eletrodo SiO₂/MPTS exibiu uma resposta voltamétrica com separação de pico ΔE_p de 238 mV (ECS), em 20 mV s^{-1} , e a razão de corrente (I_{pa}/I_{pc}) de 0,944. Com relação ao eletrodo SiO₂/MPTS/nAu, a separação de pico ΔE_p foi de 225 mV (ECS), em 20 mV s^{-1} , e a razão de corrente (I_{pa}/I_{pc}) foi de 0,978. Isto revela que as nAu dispersas na matriz de sol-gel favorecem a reversibilidade do sistema eletroquímico em estudo. Observa-se também um aumento significativo das intensidades de correntes relacionadas aos processos redox dos íons [Fe(CN)₆]^{3-/4-} quando as nAu estão presentes na

rede de sol-gel sintetizada. Este fato pode ser devido tanto pelo efeito do aumento de área superficial quanto pelo efeito das propriedades de confinamento quântico apresentado pelas nAu presentes [7]. Esse aumento das intensidades de correntes de pico proporcionou um aumento significativo da sensibilidade nas medidas eletroquímicas.

Para melhor caracterizar o comportamento eletroquímico dos eletrodos foi realizado um estudo da velocidade de varredura de potencial. A Figura 21 mostra as respostas dos voltamogramas cíclicos referentes aos eletrodos SiO₂/MPTS e SiO₂/MPTS/nAu em presença de 0,10 mol L⁻¹ de KCl e 5,0 mmol L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆], variando a velocidade de varredura de potencial de 10 a 500 mV s⁻¹.

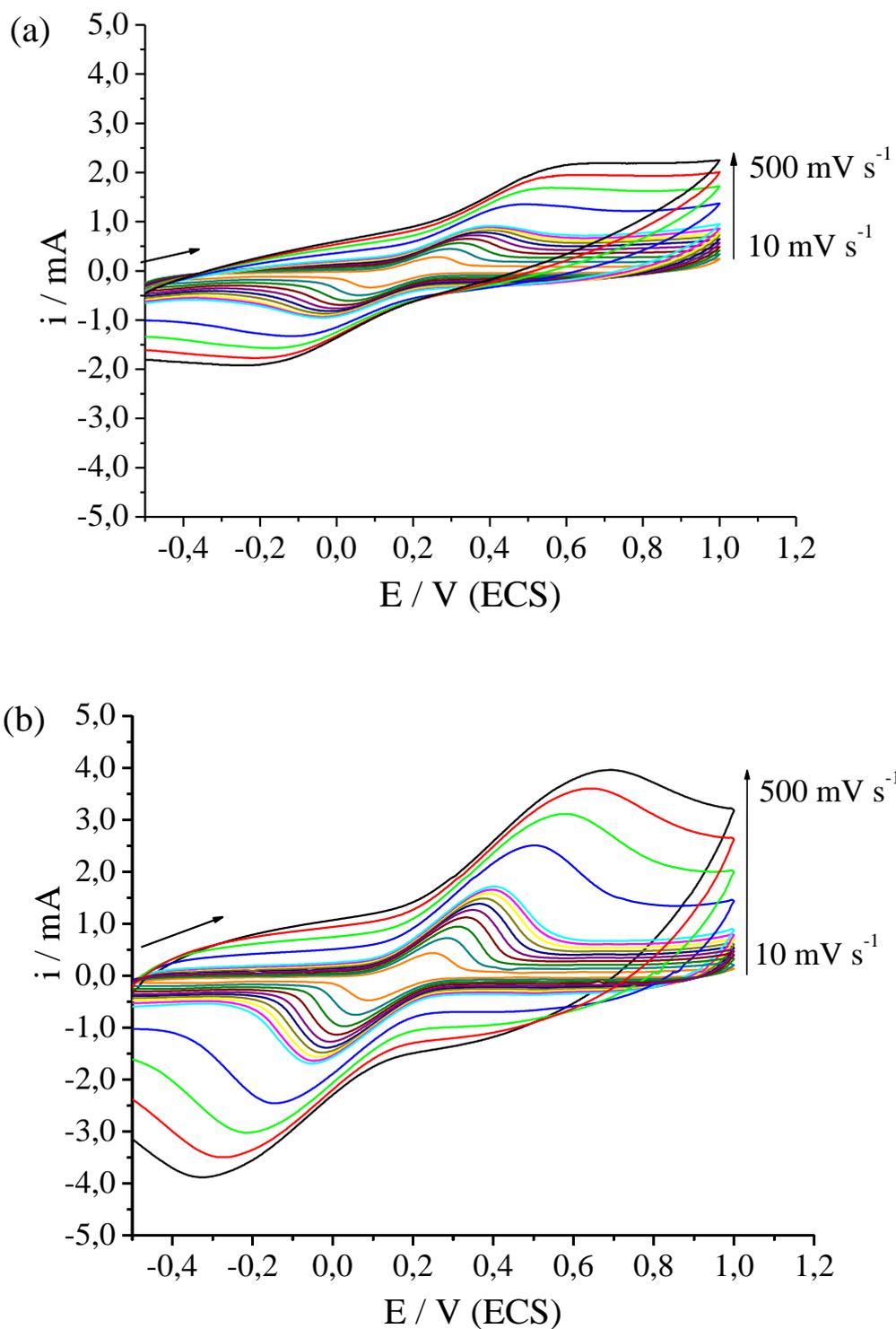


Figura 21 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos (a) SiO₂/MPTS e (b) SiO₂/MPTS/nAu respectivamente, em diferentes velocidades de varredura de potencial, em 0,10 mol L⁻¹ de KCl e 5,0 mmol L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆].

Com relação às Figuras 21a e 21b, pode-se observar que o aumento da velocidade de varredura de potencial promove um aumento da intensidade das correntes de pico relacionadas com os processos redox dos íons $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Observa-se que para o eletrodo SiO_2/MPTS , os picos em altas velocidades de varredura de potencial não são bem definidos.

Para os eletrodos SiO_2/MPTS e $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$, pode-se perceber que a corrente de pico anódico e catódico está diretamente relacionada com a velocidade de varredura de potencial na faixa de 10 a 500 mV s^{-1} . Para sistemas reversíveis, esta relação é obtida a partir da equação de Randles-Sevcik, que a 25°C é:

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

Onde n é o número de elétrons envolvido na semi-reação, I_p é a corrente de pico, A corresponde à área do eletrodo em cm^2 , D refere-se ao coeficiente de difusão em cm^2/s , C_O equivale à concentração em mol/cm^3 e v é a velocidade de varredura de potencial em V/s .

De acordo com a equação de Randles-Sevcik, a corrente de pico é dependente e diretamente proporcional com a raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial [84]. Sendo assim, os gráficos da intensidade de corrente versus a raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial para os dois eletrodos são representados na Figura 22.

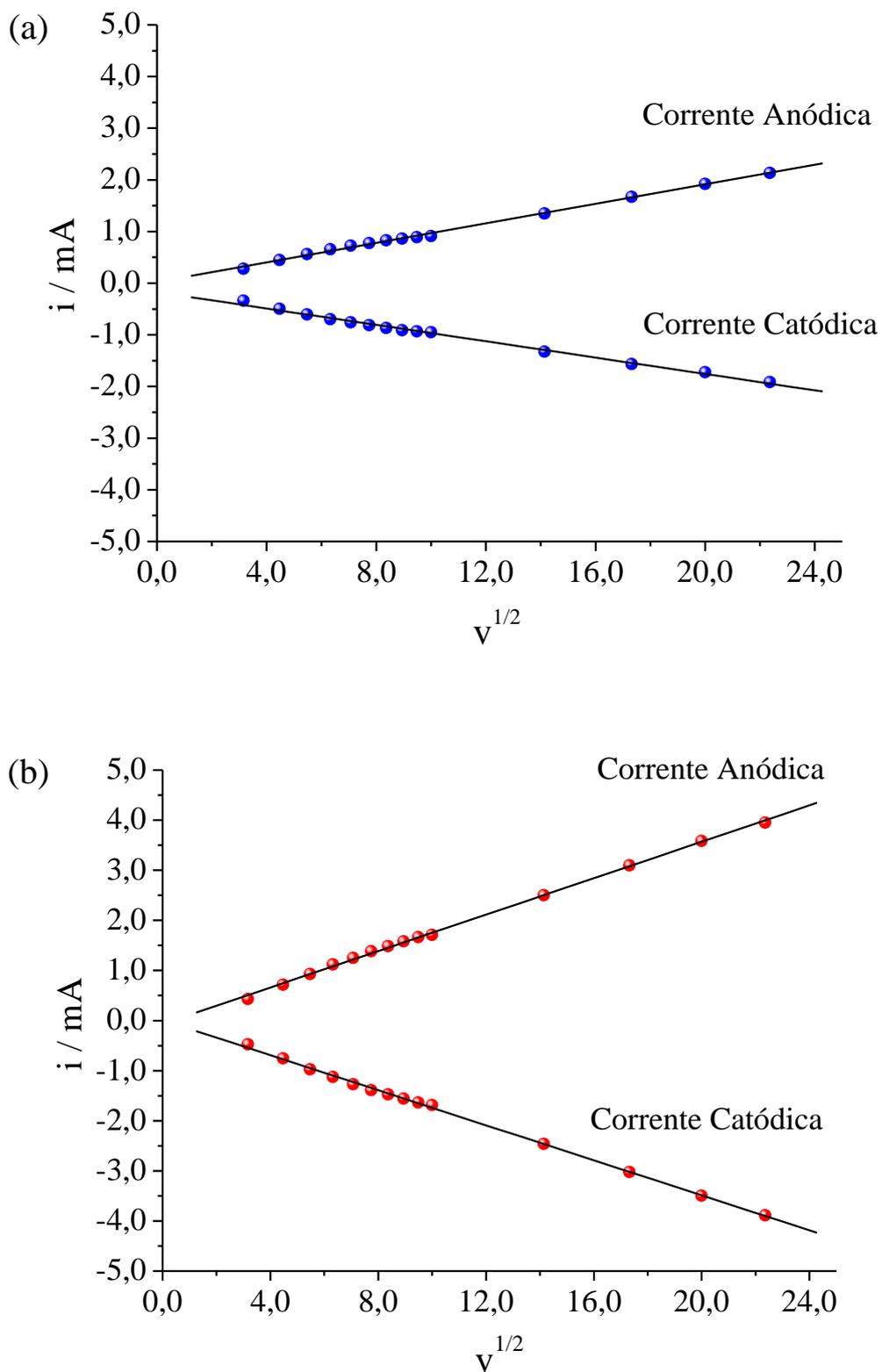


Figura 22 - Gráficos da intensidade de corrente com a raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial para os eletrodos (a) SiO_2/MPTS e (b) $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$, respectivamente.

Observa-se, para os dois eletrodos, que a corrente de pico anódico e catódico é diretamente proporcional com a raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial na faixa de 10 a 500 mV s⁻¹. As equações de regressão linear encontradas para os eletrodos SiO₂/MPTS e SiO₂/MPTS/nAu são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 - Equações de regressão linear para os eletrodos SiO₂/MPTS e SiO₂/MPTS/nAu.

Eletrodos	Equações de regressão linear	r
SiO ₂ /MPTS	$I_{pa} \text{ (A)} = 0,02343 (\pm 0,0156) + 0,09453 (\pm 0,00132) v^{1/2}$	0,9987
	$I_{pc} \text{ (A)} = -0,17364 (\pm 0,02005) - 0,07922 (\pm 0,0017) v^{1/2}$	0,9970
SiO ₂ /MPTS/nAu	$I_{pa} \text{ (A)} = -0,06572 (\pm 0,02154) + 0,1817 (\pm 0,00182) v^{1/2}$	0,9993
	$I_{pc} \text{ (A)} = 0,00911 (\pm 0,01904) - 0,17491 (\pm 0,00161) v^{1/2}$	0,9994

Verifica-se que para ambos os casos a relação é linear, evidenciando que o processo é controlado pela difusão dos íons [Fe(CN)₆]^{3-/4-} para a interface eletrodo/solução. Nota-se, portanto, que o coeficiente angular das duas equações de regressão referentes ao eletrodo SiO₂/MPTS/nAu é maior em relação ao eletrodo SiO₂/MPTS. Isso se deve a presença das nAu na rede de sílica que favorece a cinética da reação na interface eletrodo/solução, mesmo em diferentes velocidades de varredura de potencial. Observa-se também que o aumento da velocidade de varredura de potencial ocasiona uma separação crescente entre os picos anódicos e catódicos (ΔE_p) para os dois eletrodos, indicando ser um processo quasi-reversível [84].

3.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

O estudo de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica proporciona informações sobre as diferentes constantes de tempo associadas aos processos eletroquímicos que ocorrem nas interfaces de um eletrodo e as características condutoras ou não do sistema. Sendo possível muitas vezes caracterizar os processos de transferências de carga, difusionais e de acúmulo de carga [86]. O princípio da técnica consiste em aplicar uma perturbação senoidal de tensão ao sistema, de pequena amplitude e de frequência ω , gerando assim uma corrente provocada por um potencial $E \sin(\omega t)$ [87]. Na Figura 23 representa um esquema da resposta obtida de acordo com a perturbação do sistema.

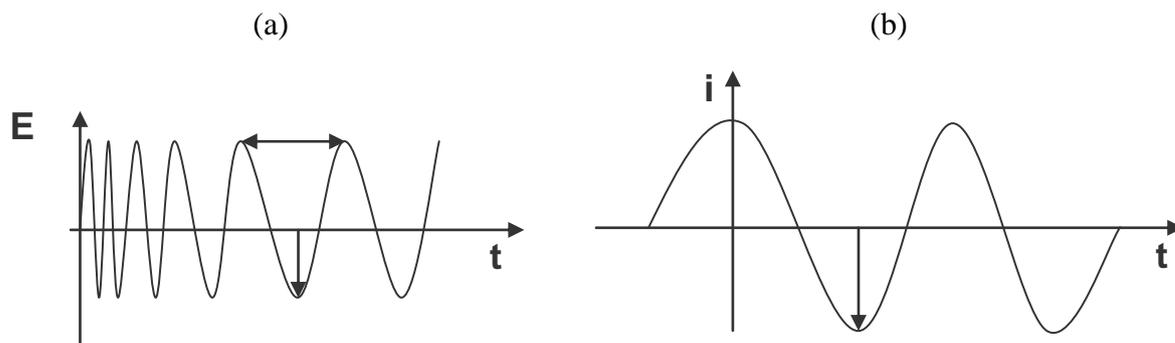


Figura 23 - Esquema referente à (a) perturbação do sistema e (b) resposta do sistema.

Como mostrado na Figura 23, surge uma corrente de natureza senoidal como resultado da aplicação de um potencial senoidal ao sistema. Mediante um monitoramento das relações entre o potencial aplicado e a corrente são obtidas a impedância do sistema e o ângulo de fase (Figura 24). A impedância é o fator de proporcionalidade entre o potencial e a corrente ($Z = E(t) / i(t)$). Já o ângulo de fase é a defasagem da corrente em relação ao potencial aplicado e a corrente ($i(t) = i \sin(\omega t) + \phi$, onde ϕ é o ângulo de fase) pode estar em fase, atrasada ou adiantada em relação ao potencial aplicado [88].

Um dos modos mais utilizados para apresentar as medidas de impedância é através do diagrama de Nyquist, no qual se pode observar os valores da parte imaginária da impedância (Z'' que corresponde aos valores de reatâncias indutiva e capacitiva) em função dos valores da parte real (Z' que corresponde aos valores de resistência) [87].

A Figura 24 representa os diagramas de Nyquist referentes aos eletrodos SiO_2/MPTS e $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ em presença de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl. Os diagramas foram obtidos no potencial de circuito aberto (OCP), ou seja, no equilíbrio do sistema, com intervalo de frequência de 100 kHz a 20 mHz. Os experimentos foram executados em uma ampla faixa de frequência para que se possam separar os diferentes eventos ocorridos no sistema, distinguindo-se os processos controlados pela cinética das reações redox, na região de altas frequências, dos processos controlados pelo transporte de massa, visualizados na região de baixas frequências.

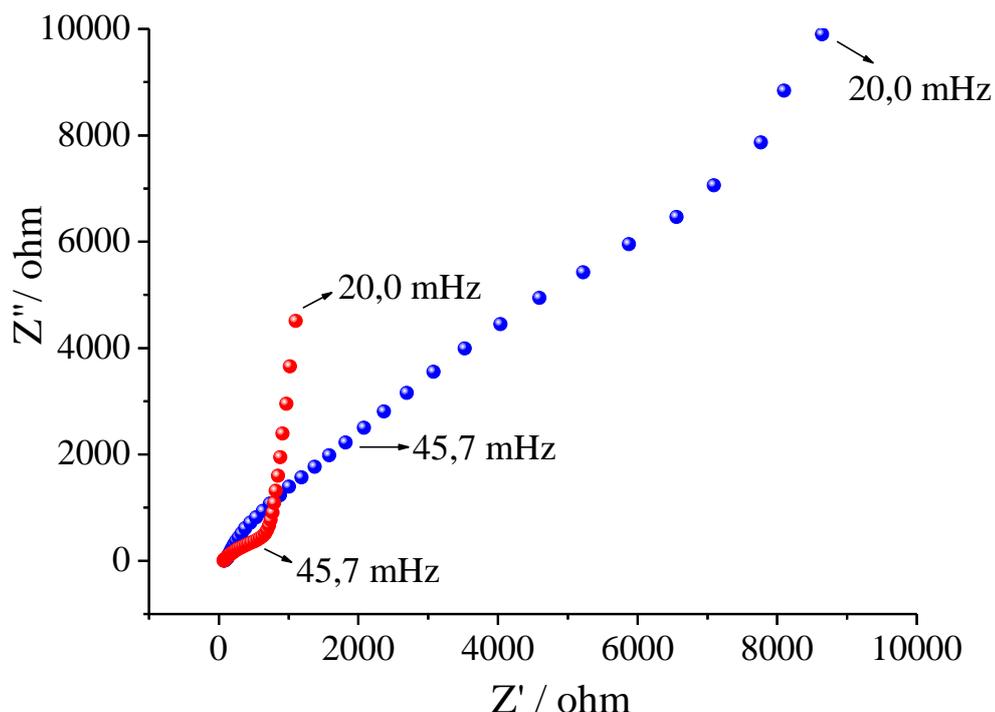


Figura 24 - Diagrama de Nyquist referente aos eletrodos SiO_2/MPTS (●) e $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ (●) em presença de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl. Potencial de Circuito Aberto: $0,055 \text{ V}$ (ECS) e $0,172 \text{ V}$ (ECS), respectivamente.

Como visto anteriormente, não se observou diferença significativa no comportamento eletroquímico entre os eletrodos SiO_2/MPTS e $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ quando avaliados por Voltametria Cíclica em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl. Porém, através da comparação entre os diagramas Nyquist (Figura 24), pode-se perceber uma diferença acentuada dos resultados obtidos para os dois eletrodos. Portanto, para ambos os eletrodos, observou-se a formação de um comportamento capacitivo em frequências intermediárias, seguido por um processo difusional em baixas frequências. Comparando esses resultados, verifica-se que o eletrodo $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ apresenta menores valores de impedância, sendo então, atribuído a maior condutividade proporcionada pela presença das nAu no material.

O diagrama de Bode é uma outra forma de representação dos mesmos dados. A vantagem da sua utilização é que fica evidente o intervalo de frequência utilizado nas medidas, além de mostrar todos os processos tanto em frequências baixas quanto altas. Na maioria das vezes o comportamento eletroquímico em altas frequências não é possível de ser visualizado no gráfico do plano complexo [89]. A Figura 25 mostra os diagramas de Bode e os respectivos circuitos equivalentes que melhor se ajustam aos dados experimentais

referentes aos eletrodos SiO_2/MPTS e $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ nas mesmas condições de análise. A linha contínua é o resultado da simulação do circuito equivalente proposto.

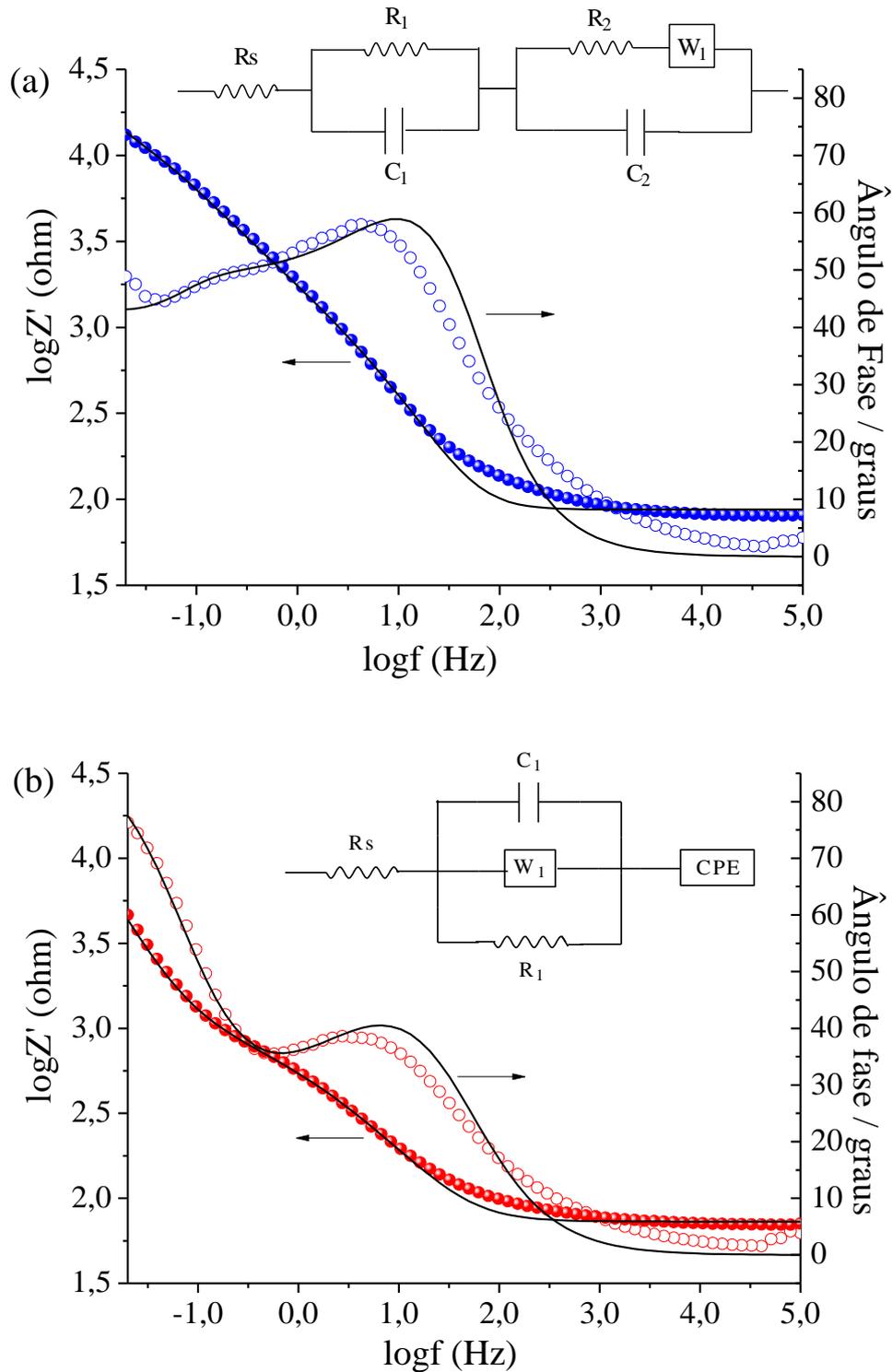


Figura 25 - Diagrama de Bode referentes aos eletrodos (a) SiO_2/MPTS (●) e (b) $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ (●) em presença de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl. Potencial de Circuito Aberto: $0,055 \text{ V}$ (ECS) e $0,172 \text{ V}$ (ECS), respectivamente. Os circuitos equivalentes se encontram inseridos nos respectivos diagramas.

O Diagrama de Bode, na Figura 25a, para o eletrodo SiO₂/MPTS mostra a presença de duas constantes de tempo. A primeira constante de tempo com um ângulo de fase máximo próximo de 60°, em frequências intermediárias, pode ser atribuída ao processo capacitivo do sistema influenciado pelo processo de difusão do eletrólito suporte na camada externa do material. Além disso, observa-se, na segunda constante de tempo, a formação de outro ângulo de fase por volta de 45°, em baixas frequências, que está relacionada com os processos difusionais do eletrólito suporte na camada interna do material. Para o eletrodo SiO₂/MPTS/nAu (Figura 25b), a constante de tempo observado apresentou um ângulo de fase máximo em torno de 40° indicando ser um processo capacitivo sendo influenciado pelo processo difusional do eletrólito suporte.

Observa-se, também na Figura 25, que o eletrodo SiO₂/MPTS/nAu apresenta uma resistência de polarização menor ($R_p = 4943 \text{ ohm}$) que o eletrodo SiO₂/MPTS ($R_p = 13152 \text{ ohm}$), sendo estes valores obtidos na faixa de frequência mais baixa, 20 mHz. Isso demonstra que a presença das nAu na matriz de sílica não somente altera o comportamento eletroquímico do material como também, melhora as suas propriedades eletroquímicas.

Com relação ao eletrodo SiO₂/MPTS (Figura 25a), o circuito equivalente simulado é dado por $\mathbf{R}_s(\mathbf{R}_1\mathbf{C}_1)(\mathbf{C}_2[\mathbf{R}_2\mathbf{W}_1])$, onde \mathbf{R}_s representa a resistência ôhmica entre os eletrodos de referência e o de trabalho, \mathbf{R}_1 representa a resistência da dupla camada elétrica e \mathbf{R}_2 corresponde à resistência da camada interna. \mathbf{C}_1 e \mathbf{C}_2 são as capacitâncias para o sistema e \mathbf{W} o elemento de impedância de Warburg que é devido ao processo de difusão nos poros. Para o eletrodo SiO₂/MPTS/nAu (Figura 25b), o circuito equivalente proposto é dado por $\mathbf{R}_s(\mathbf{C}_1\mathbf{W}_1\mathbf{R}_2)\mathbf{CPE}$, onde \mathbf{R}_s representa a resistência ôhmica entre os eletrodos de referência e o de trabalho, \mathbf{R}_1 representa a resistência da dupla camada elétrica, \mathbf{C}_1 corresponde a capacitância da dupla camada elétrica, \mathbf{W} o elemento de impedância de Warburg que é devido ao processo de difusão nos poros e \mathbf{CPE} é a impedância relacionada ao elemento constante de fase. A impedância \mathbf{CPE} está relacionada à rugosidade e heterogeneidades da superfície como também a processos de difusão. A impedância \mathbf{CPE} é dada por [84]:

$$Z_{CPE} = [Q(j\omega)^n]^{-1} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde \mathbf{CPE} representa um capacitor ideal para $n = 1$, um resistor para $n = 0$, um indutor para $n = -1$ e no caso de processos difusionais $n = 0,5$.

Os valores de cada elemento do circuito equivalente são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros obtidos na simulação dos diagramas de impedância eletroquímica mostrados na Figura 25.

SiO₂/MPTS		SiO₂/MPTS/nAu	
Elementos	Dados simulados	Elementos	Dados simulados
R _s	87,2 Ohm	R _s	73,0 Ohm
R ₁	1,230 Ohm	C ₁	50,0 μF
C ₁	1,800 mF	R ₂	1,00 KOhm
C ₂	35,7 μF	W ₁	0,5260 x 10 ⁻³
R ₂	0,480 KOhm	CPE	0,1921 x 10 ⁻²
W ₁	0,2200 x 10 ⁻³		

Os resultados obtidos na simulação mostram o comportamento de cada elemento que são descritos como termos de componentes elétricos "clássicos" do tipo resistores, capacitores e mais os elementos de circuito não elétrico, tais como elementos da difusão de Warbug. De maneira geral, observa-se que os eletrodos SiO₂/MPTS e SiO₂/MPTS/nAu apresentaram diferença significativa no comportamento eletroquímico. Isso pode estar relacionado com a diferença da interface eletrodo/solução, o que altera os elementos constituintes do circuito elétrico.

A Figura 26 mostra os diagramas de Nyquist referentes aos eletrodos SiO₂/MPTS e SiO₂/MPTS/nAu em presença de 0,10 mol L⁻¹ de KCl e 5,0 mmol L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆]. Os diagramas foram obtidos no potencial de 0,220 V (ECS).

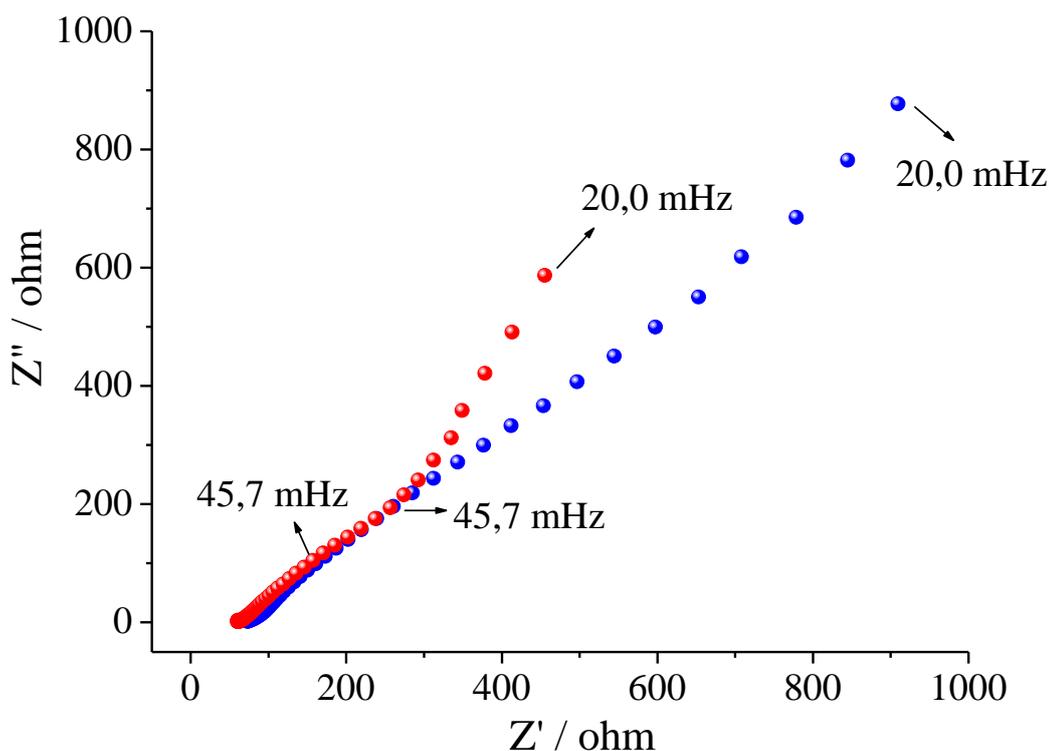


Figura 26 - Diagrama de Nyquist referente aos eletrodos SiO_2/MPTS (●) e $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ (●) em presença de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl e $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Potencial aplicado: $0,220 \text{ V}$ (ECS).

Sabe-se que o processo de transferência de carga é um processo rápido e visualizado em altas frequências. De acordo com os resultados, observou-se que os dois eletrodos apresentaram comportamentos semelhantes, um processo capacitivo seguido por um difusional a baixas frequências. Não foi observado para ambos a formação de um semicírculo definido na região de alta frequência significando assim, que o processo de transferência de carga dos íons $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ na superfície do eletrodo é rápido. Isso indica que os dois eletrodos apresentam baixa resistência de transferência de carga (R_{tc}). A diferença entre os resultados é que o eletrodo $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ apresenta menores valores de impedância e que pode estar associado com a maior condutividade proporcionada pela presença das nAu no material.

Para melhor analisar os dados apresenta-se a seguir os resultados na forma do diagrama de Bode (Figura 27) referentes aos eletrodos SiO_2/MPTS e $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ nas mesmas condições de análise.

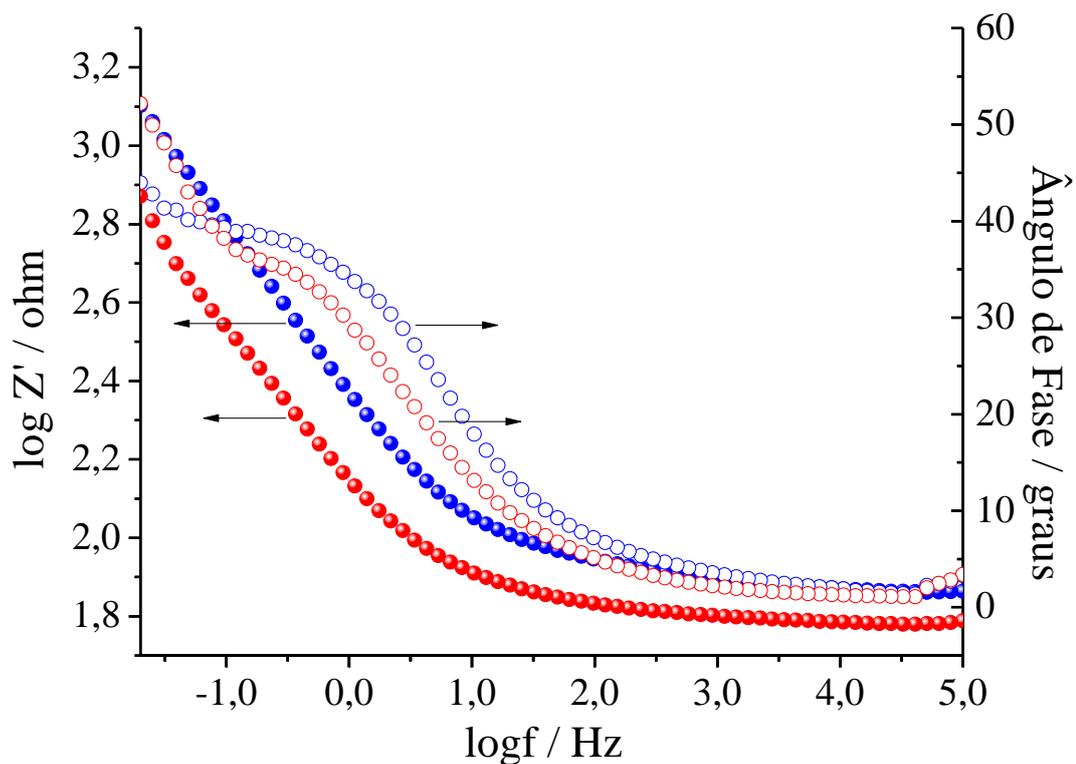


Figura 27 - Diagrama de Bode referente aos eletrodos SiO₂/MPTS (●) e SiO₂/MPTS/nAu (●) em presença de 0,10 mol L⁻¹ de KCl e 5,0 mmol L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆]. Potencial aplicado: 0,220 V (ECS).

Os Diagramas de Bode, apresentados na Figura 27, para ambos os eletrodos mostram a presença de uma constante de tempo na faixa de frequência média e os resultados obtidos são bastante similares. O ângulo de fase máximo determinado para os dois eletrodos foi próximo de 40° na região de frequências intermediárias. Este resultado indica, como comentado anteriormente para a Figura 25, que o sistema capacitivo é influenciado pela difusão dos íons nos poros do material para manter a eletroneutralidade do sistema durante o processo de oxidação dos íons [Fe(CN)₆]⁴⁻. A diferença observada é que o eletrodo SiO₂/MPTS/nAu apresenta uma resistência de polarização ($R_p = 743$ ohm) menor, indicando que o material é menos resistivo que o outro eletrodo ($R_p = 1265$ ohm). Isso demonstra que a presença das nAu na rede de sol-gel pode favorecer significativamente a reação redox dos íons [Fe(CN)₆]^{3-/4-}. Estes dados colaboram para o entendimento da diferença entre as correntes de picos observados por Voltametria Cíclica (Figura 20).

3.4 OXIDAÇÃO ELETROCATALÍTICA DO ÁCIDO ASCÓRBICO

Como já citado anteriormente, estudos envolvendo eletrodos convencionais (como o ouro, platina, carbono vítreo) mostram que a oxidação eletroquímica do AA ocorre em altos potenciais. Isso é uma desvantagem, pois em potenciais tão altos também irão oxidar outras espécies que podem estar presentes na amostra, diminuindo ainda mais a sua seletividade [48]. A Figura 28 ilustra as respostas dos voltamogramas cíclicos referentes aos eletrodos de ouro, platina e carbono vítreo em presença de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato (pH 2,0) e $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de AA, com velocidade de varredura de potencial de 10 mV s^{-1} .

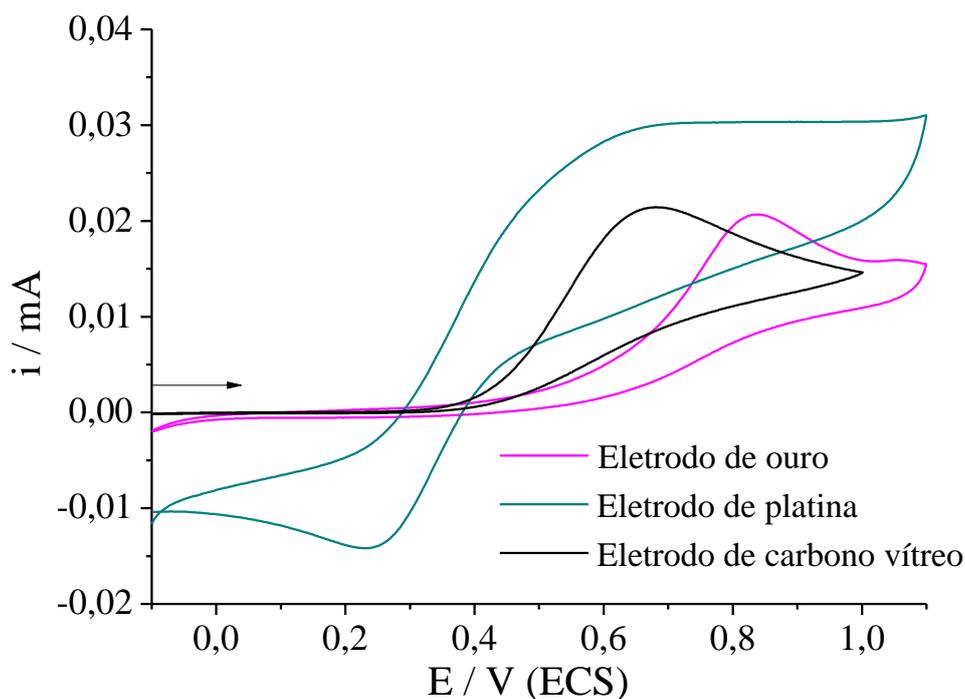


Figura 28 - Voltamogramas Cíclicos dos eletrodos de ouro, platina e carbono vítreo em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato (pH 2,0) contendo $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de AA, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Assim como observado inicialmente por Voltametria Cíclica (Figura 28), os eletrodos de ouro, platina e carbono vítreo apresentaram somente um pico de oxidação largo em torno de 0,830; 0,660 e 0,630 V (ECS), respectivamente. Entretanto, pode-se notar que a detecção eletroquímica de AA, geralmente, envolve uma lenta transferência de elétrons em eletrodos convencionais, ocorrendo em taxas apreciáveis apenas em potenciais substancialmente altos. Para isso, também foi estudado a resposta eletroquímica dos eletrodos SiO_2/MPTS e $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ nas mesmas condições de análise.

A Figura 29 compara as respostas dos voltamogramas cíclicos referentes aos eletrodos SiO_2/MPTS e $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ em presença de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato (pH 2,0) e $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de AA, com velocidade de varredura de potencial de 10 mV s^{-1} .

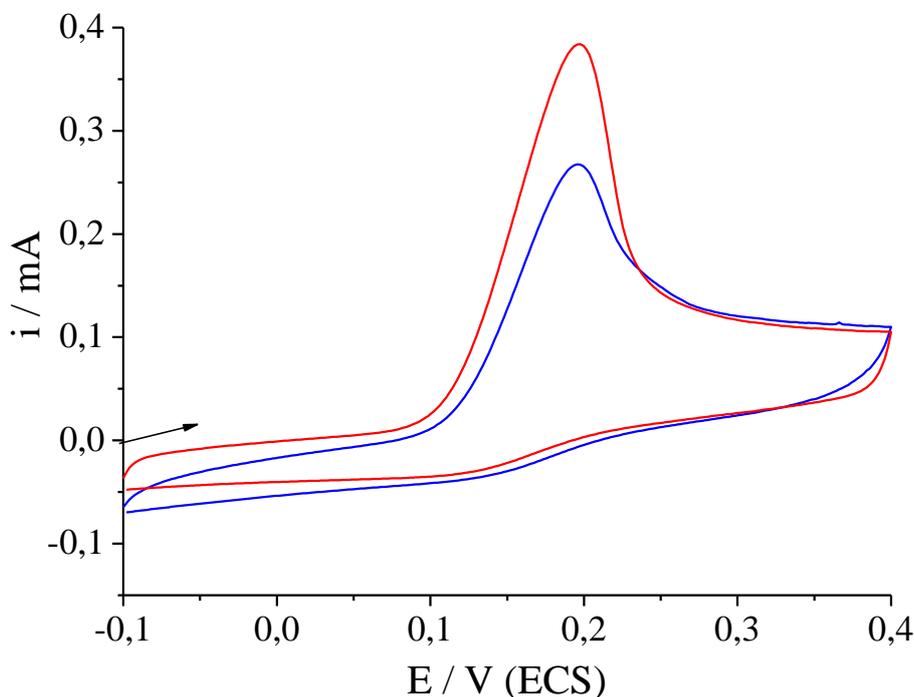


Figura 29 - Voltamogramas Cíclicos dos eletrodos (—) SiO_2/MPTS e (—) $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato (pH 2,0) contendo $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de AA, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Os resultados mostram o pico que aparece na varredura anódica, aproximadamente em $0,180 \text{ V (ECS)}$, sendo atribuído ao processo de eletrooxidação do AA. Portanto, pode-se observar que houve redução do potencial, em torno de 350 mV (ECS) , referente ao processo de oxidação do AA em relação aos eletrodos convencionais já citados e estudados anteriormente. A redução do potencial apresenta vantagem como o aumento da seletividade das medidas, uma vez que reduz a possibilidade de que os potenciais de eletrólise de espécies interferentes presentes sejam atingidos [90].

Os picos voltamétricos obtidos, na Figura 29, são mais definidos sendo que, o eletrodo $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ apresentou maior magnitude de corrente para a reação de oxidação do AA. O aumento da intensidade de corrente é cerca de 1,43 vezes maior em relação ao eletrodo SiO_2/MPTS . Dessa forma, os resultados evidenciaram que a presença das nAu na matriz sol-gel, eletrocatalisa a reação de oxidação do AA. Isso pode estar relacionado à alta razão

superfície/volume e ao confinamento quântico que tem efeito direto sobre diferentes propriedades das nanopartículas.

O pH da solução do eletrólito suporte apresenta considerável influência na reação de oxidação do AA. Sendo assim, foram realizados estudos da resposta do eletrodo $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato contendo $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de AA e variando o pH de 2,0 a 10,0, por Voltametria Cíclica, tendo como velocidade de varredura de potencial 10 mV s^{-1} . Os resultados referentes ao efeito do pH sobre o potencial e a corrente de pico anódico são mostrados na Figura 30.

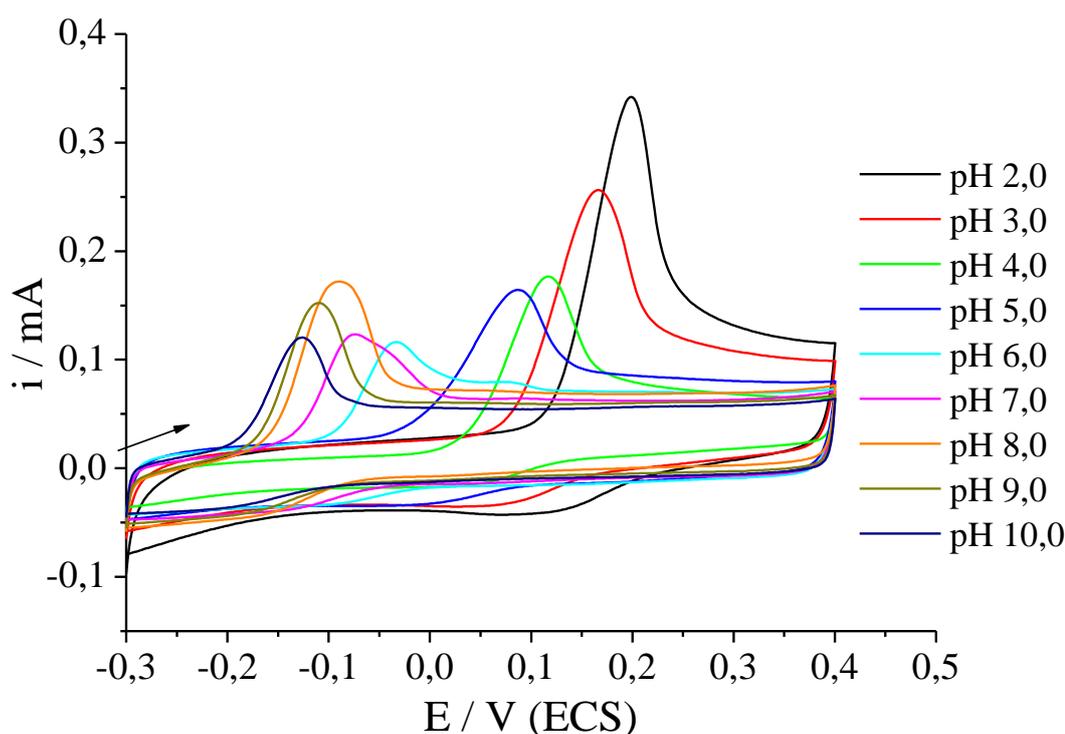


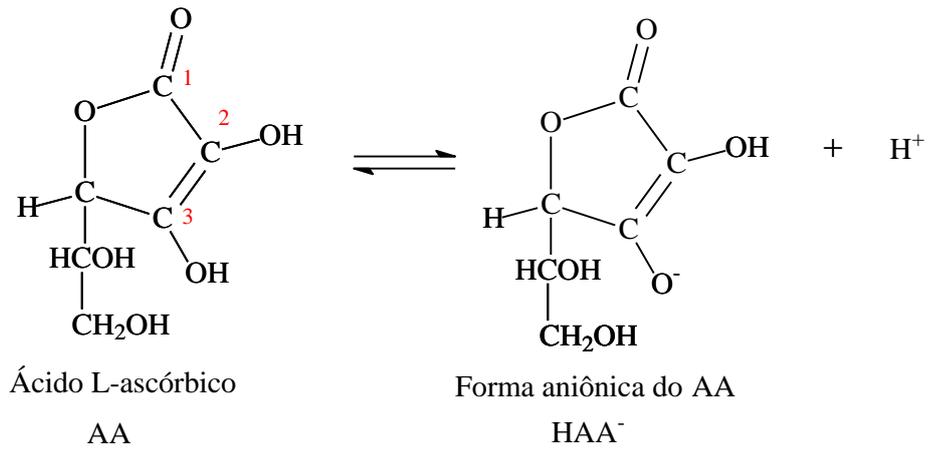
Figura 30 - Voltamogramas Cíclicos do eletrodo $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato e $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de ácido ascórbico para diferentes pH, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Através da análise dos resultados obtidos, pode-se observar que o potencial de pico de oxidação do AA sofre variações com o aumento do pH, provocando o deslocamento do potencial de pico para regiões mais negativas. Este processo pode ser explicado devido a etapa de desprotonação envolvido no processo de oxidação que é facilitada com o aumento do pH [45].

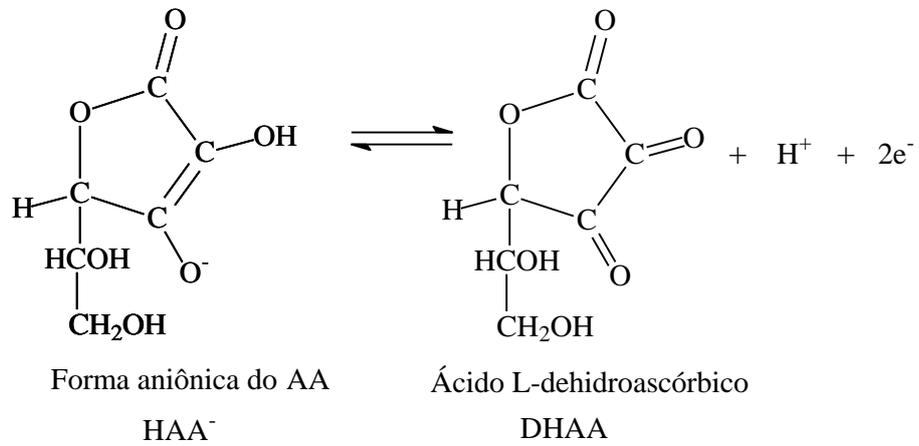
O ácido L-ascórbico (AA) possui a estrutura de um diol que é oxidado formando o ácido L-dehidroascórbico (DHAA). É importante ressaltar que para a oxidação do AA no total

são envolvidos dois prótons e dois elétrons. De maneira geral, o seu mecanismo de oxidação, em meio ácido e neutro, ocorre segundo um processo eletroquímico-químico (EC). Este processo envolve a transferência de carga seguida por uma reação química rápida entre o produto formado e a água, resultando assim, na formação de um híbrido bastante estável [91]. O mecanismo pode ser representado de acordo com a Figura 31.

(1)



(2)



(3)

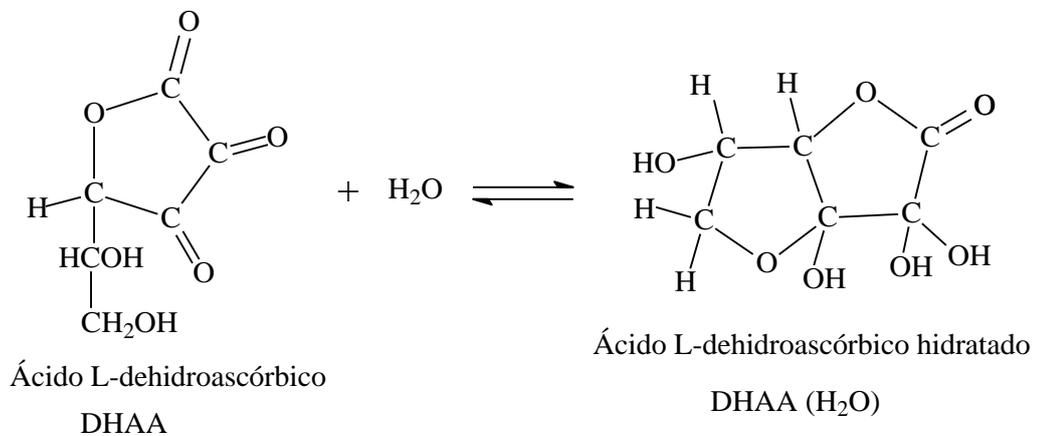


Figura 31 - Mecanismo de reação de AA em meio ácido e neutro.

Conforme a Figura 31, a reação (1) representa a dissociação do próton a partir do carbono 3. Sabe-se que os ânions (HAA^- e AA^{2-}) são estabilizados pela distribuição de carga através do sistema enona $\text{O1}=\text{C1}-\text{C2}=\text{C3}-\text{O3}$, sendo o hidrogênio mais ácido o do grupo hidroxil ligado ao carbono 3. Em caso onde o pK_1 (4,12) é menor que o pH do meio, a reação (1) da Figura 31 pode ser ignorada, pois a espécie de interesse já se encontra dissociada. A reação (2) representa a transferência de dois elétrons e um próton, com formação de radicais livres intermediários durante a reação. Por fim, este mecanismo leva a formação do DHAA. A reação (3) representa o mecanismo de hidratação de grupos carbonilas. Em meio aquoso é importante considerar que o DHAA predomina (99%) na forma da espécie bicíclica hidratada: o ácido L-dehidroascórbico hidratado (DHAA (H_2O)) [91, 92].

O AA é instável em meio básico e, entretanto a diminuição da corrente não é somente a causa da oxidação eletroquímica, mas também, devido a sua decomposição em solução. E a reação de decomposição ocorre através da abertura do anel por hidrólise com a formação do ácido 2,3-diceto-L-gulânico que é considerada irreversível [92]. O mecanismo de reação de decomposição do DHAA em meio básico pode ser mostrado na Figura 32.

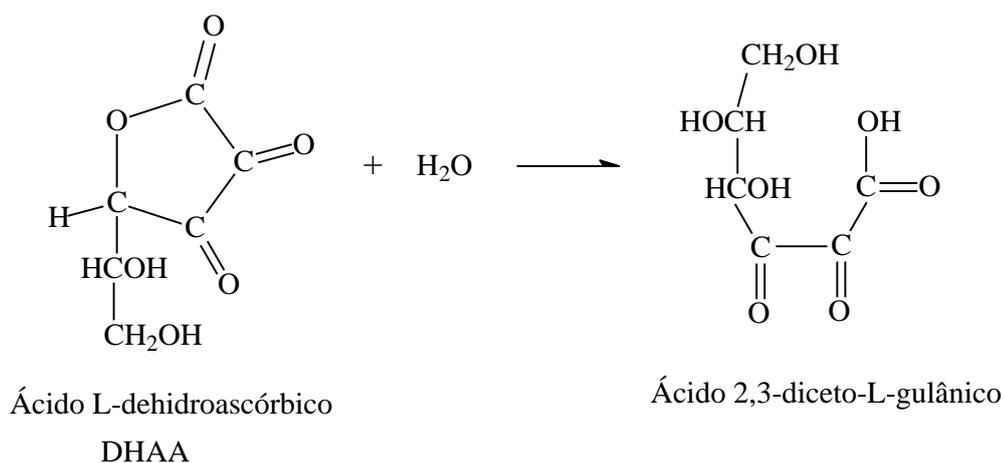


Figura 32 - Mecanismo de reação de decomposição do DHAA em meio básico.

A Figura 33 mostra a dependência da intensidade de corrente anódica em relação ao pH da solução tampão.

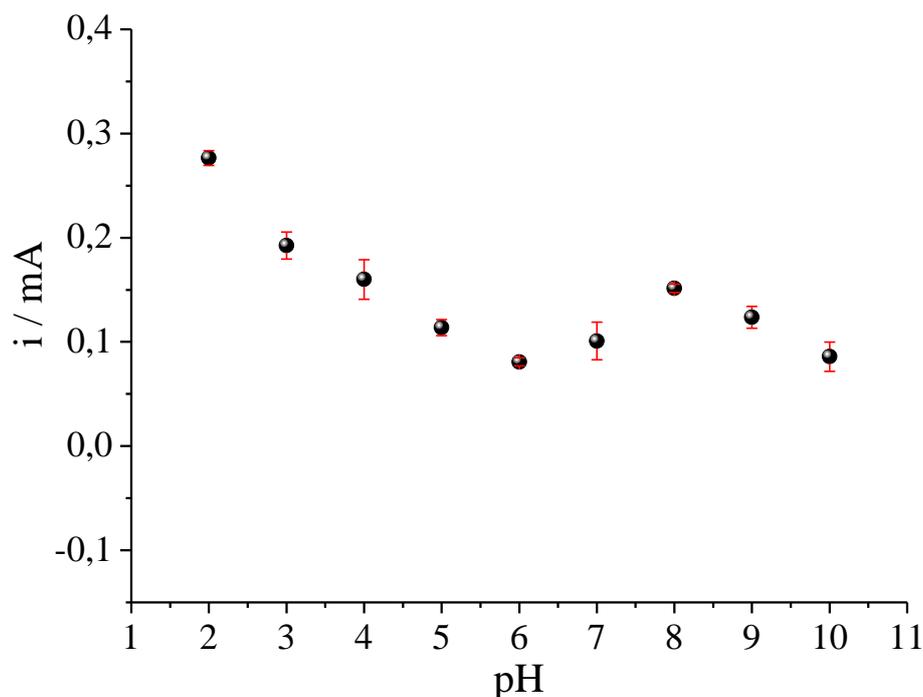


Figura 33 - Análise da influência do pH no processo de oxidação do AA. Gráfico da variação da intensidade de corrente anódica com relação ao pH do meio.

Analisando a Figura 33, observa-se no intervalo de pH entre 2,0 e 6,0 que a intensidade de corrente referente ao processo de oxidação do ácido ascórbico diminui com o aumento do pH. Verifica-se, também, um pequeno aumento da intensidade de corrente anódica entre o pH 6,0 e 8,0; além do decréscimo na resposta do eletrodo observado em pHs maiores que 8,0. Portanto, pode-se perceber que o eletrodo $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ apresenta maior sinal eletroquímico em condições ácidas. Além disso, não foi observada nenhuma perda de estabilidade do eletrodo durante a realização das medidas de eletroquímica. Por esta razão, a solução de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato (pH 2,0) foi escolhida como eletrólito suporte para determinação de ácido ascórbico. Este comportamento pode ser explicado com base no mecanismo de oxidação do ácido ascórbico explicado anteriormente.

Após esta análise, o eletrodo $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ foi utilizado com objetivo de verificar a sua resposta eletroquímica com o aumento da concentração de AA e assim, obter a faixa linear correspondente. Este estudo foi realizado utilizando a técnica eletroquímica de Voltametria Cíclica. Desse modo, a curva analítica foi construída pela obtenção de

voltamogramas cíclicos após cada adição de uma alíquota da solução de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de AA à célula eletroquímica contendo 50 mL de tampão fosfato, $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH } 2,0$. As medidas foram realizadas em triplicata e para a obtenção dessa curva, foi utilizado o valor médio de corrente de pico anódico para dada nível de concentração. A Figura 34 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos pelo eletrodo $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$, no intervalo de potencial $-0,20$ à $0,40 \text{ V}$ (ECS) e com diferentes concentrações de AA, sendo a velocidade de varredura de potencial utilizada de 10 mV s^{-1} .

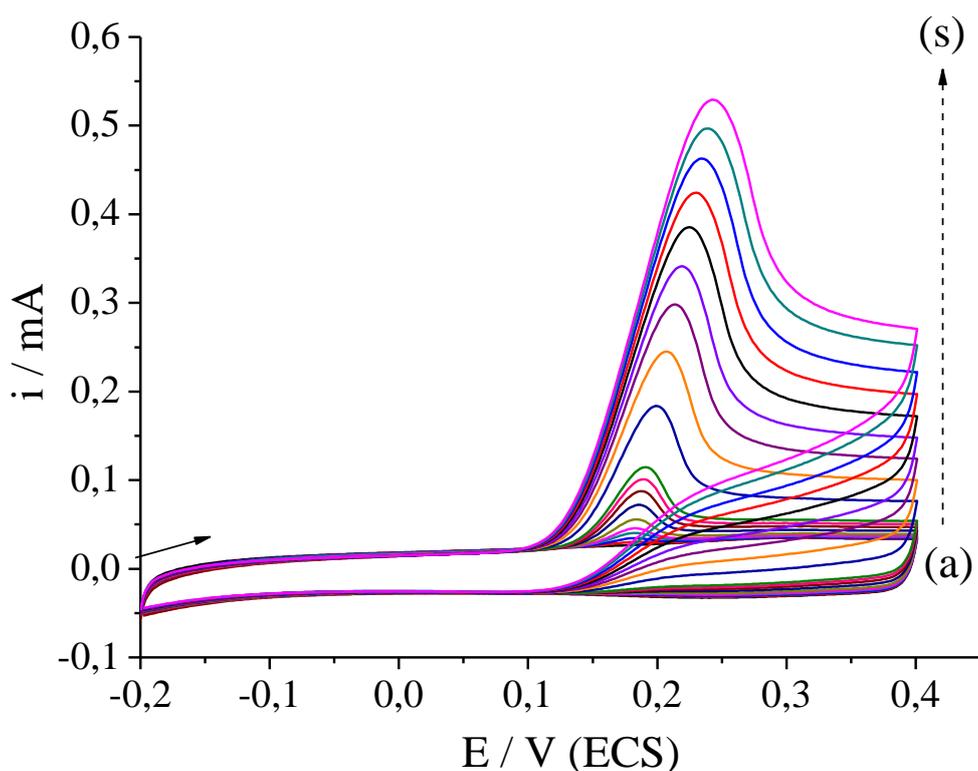


Figura 34 - Voltamogramas cíclicos para o eletrodo $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato ($\text{pH } 2,0$) contendo diferentes concentrações de AA: (a) branco; (b) $0,0060$; (c) $0,020$; (d) $0,050$; (e) $0,10$; (f) $0,20$; (g) $0,40$; (h) $0,60$; (i) $0,80$; (j) $1,0$; (k) $2,0$; (l) $3,0$; (m) $4,0$; (n) $5,0$; (o) $6,0$; (p) $7,0$; (q) $8,0$; (r) $9,0$; (s) $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Observa-se, inicialmente, que a corrente de pico de oxidação aumenta proporcionalmente com o aumento da concentração de AA e ocorre deslocamento pequeno nos valores dos potenciais de pico. Porém, nota-se que em valores altos de concentração de AA não promove um aumento da intensidade de corrente na mesma proporção. Essa

informação pode ser visualizada através da Figura 35 que corresponde ao gráfico da intensidade de corrente de oxidação *versus* concentração de AA.

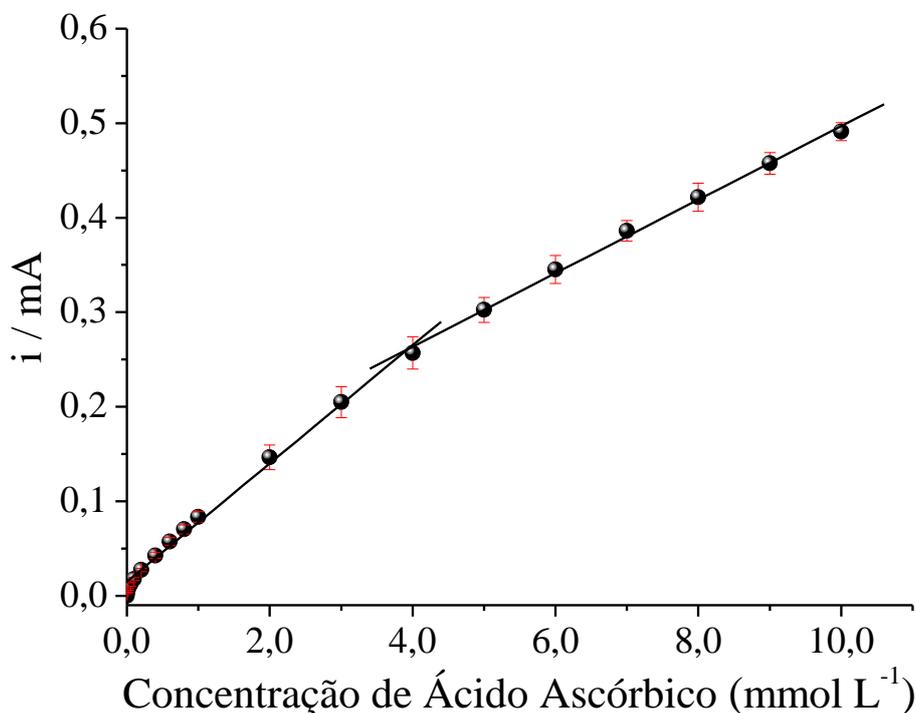


Figura 35 - Gráfico da intensidade de corrente de oxidação *versus* concentração de AA obtida pelo eletrodo SiO₂/MPTS/nAu.

De maneira geral, observa-se que a corrente foi linear em dois intervalos de concentração referente ao AA: 0,050 a 4,0 mmol L⁻¹ e 4,0 a 10,0 mmol L⁻¹. As equações de regressão linear para os dois intervalos de concentração foram as seguintes: $i(\text{mA}) = 0,0129 (\pm 0,00124) + 0,0628 (\pm 0,00171) [\text{AA}] (\text{mol L}^{-1})$, tendo como coeficiente de correlação de 0,9959 e $i(\text{mA}) = 0,0139 (\pm 0,00161) + 0,0255 (\pm 0,000182) [\text{AA}] (\text{mol L}^{-1})$, com coeficiente de correlação de 0,9989, respectivamente. Nota-se, que o coeficiente angular da equação de regressão obtida no segundo intervalo de concentração é menor que no primeiro intervalo. Isso indica que em altas concentrações de AA, a variação da concentração das moléculas na dupla camada elétrica é pequena, ou seja, ocorre uma limitação cinética [93, 94].

O Limite de Detecção (LD) e o Limite de Quantificação (LQ) foram calculados a partir do primeiro intervalo de concentração de AA. O LD encontrado foi de 16,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ($n = 3$) valor determinado usando a relação $3\sigma / \text{coeficiente angular}$, onde σ é o desvio padrão dos valores de corrente referente a 10 medidas do branco. Já o LQ foi

determinado a partir da relação 10σ / coeficiente angular e o valor encontrado foi de $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($n = 3$). Esses valores foram determinados de acordo com as recomendações da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) [95]. Os valores foram comparados com os resultados obtidos por outros pesquisadores como mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros analíticos para determinação de AA em vários eletrodos modificados

Eletrodo	Técnica eletroquímica	pH	E_{pa} (V) vs. ECS	Faixa linear (mmol L^{-1})	LD (mol L^{-1})	Ref.
Cu^{2+} A/ZCME	VC (50 mV s^{-1})	$4,5^{*2}$	0,068	0,0030 – 6,0	$2,76 \times 10^{-7}$	[44]
PEDOT/GCE	VC (100 mV s^{-1})	$7,0^{*3}$	0,125	0,10 – 1,0	-	[59]
Eletrodo de pasta de carbono modificado com CuP-Poly	VC (20 mV s^{-1})	$5,0^{*3}$	-0,065	0,020 – 3,2	$1,0 \times 10^{-5}$	[93]
Eletrodo modificado com filme de PPy	VC (25 mV s^{-1})	- $*1$	0,250	0,40 – 20,0	$4,65 \times 10^{-5}$	[96]
PPy/FCN-coated GCE	VC (10 mV s^{-1})	$4,0^{*4}$	0,200	0,50 – 16,0	-	[97]
Eletrodo modificado com CoHCF	VC (20 mV s^{-1})	- $*5$	0,380	0,055 – 32,3	$3,33 \times 10^{-5}$	[98]
$\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$	VC (10 mV s^{-1})	$2,0^{*3}$	0,180	0,050 – 3,0	$1,60 \times 10^{-5}$	Este trabalho

$*1$ Solução fosfato; $*2$ Tampão oxalato; $*3$ Tampão fosfato; $*4$ Tampão glicina e LiClO_4 ; $*5$ NaCl.

De acordo com a Tabela 4, pode-se perceber que o eletrodo $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ apresenta uma resposta eletroquímica linear no intervalo de concentração de AA entre $0,050$ a $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$, tendo como limite de detecção $16,0 \mu\text{mol L}^{-1}$. Comparando os valores obtidos com outros trabalhos, observa-se que o eletrodo $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ teve uma resposta eficiente na determinação de AA com potencial anódico em torno de $0,180 \text{ V}$ (ECS).

3.5 ESTUDOS CRONOAMPEROMÉTRICOS PARA ÁCIDO ASCÓRBICO

A cronoamperometria é uma das técnicas eletroquímicas que consiste no registro da corrente gerada, pela oxidação ou redução de espécies devido a um potencial externo aplicado (E_O , de oxidação ou E_R , de redução), em função do tempo [87]. Normalmente se observa um

aumento instantâneo de corrente e depois um decaimento rápido, isto se deve ao consumo das espécies eletroativas junto à interface eletrodo/solução [84].

Para a realização das medidas cronoamperométrica, o potencial de 0,180 V (ECS) foi fixado e o cronoamperograma, mostrado na Figura 36, foi obtido após diversas adições sucessivas da alíquota de 20 μL da solução de 0,0250 mol L^{-1} de AA à célula eletroquímica, contendo 50 mL de tampão fosfato, 0,10 mol L^{-1} , pH 2,0.

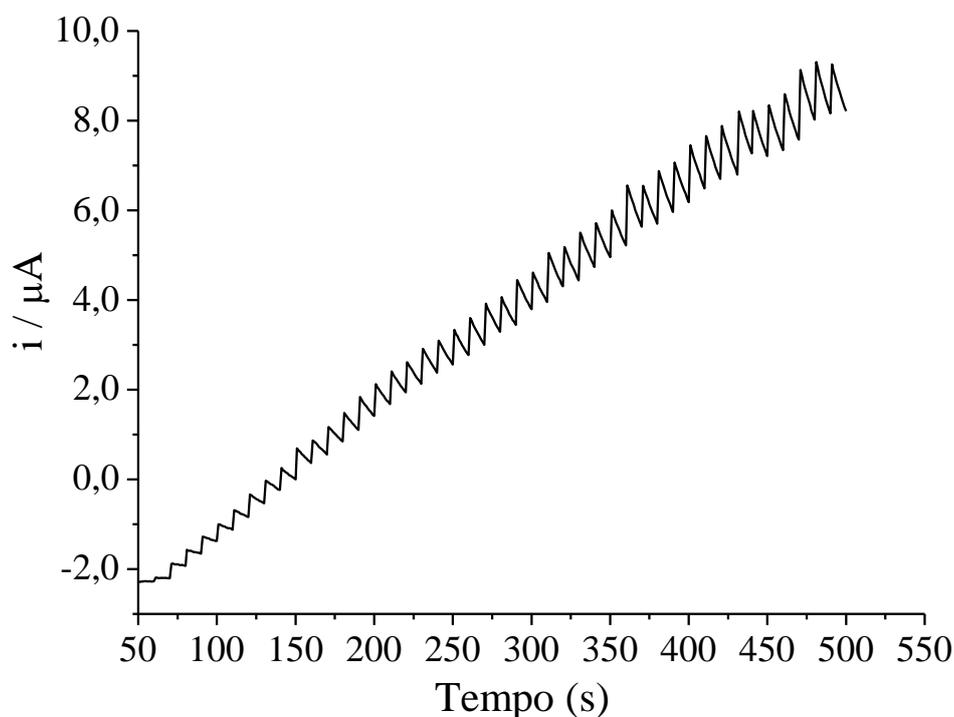


Figura 36 - Cronoamperograma do eletrodo $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ em 0,10 mol L^{-1} de tampão fosfato (pH 2,0). Adição de alíquotas de 20 μL da solução de 0,025 mol L^{-1} de AA. Potencial de aplicação: 0,180 V (ECS).

O tempo de resposta do eletrodo $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$, observado na Figura 36, é muito rápido, ou seja, é necessário cerca de 1,0 segundo para que a intensidade de corrente atinja o seu valor máximo. Esta resposta rápida é seguida por uma diminuição progressiva da corrente, como pode ser observado depois de cada adição da alíquota. Isso pode estar associada ao consumo das moléculas de AA na interface eletrodo/solução. As medidas foram realizadas em triplicata e para a obtenção da curva analítica foi utilizado o valor médio de corrente para cada nível de concentração como mostrado na Figura 37.

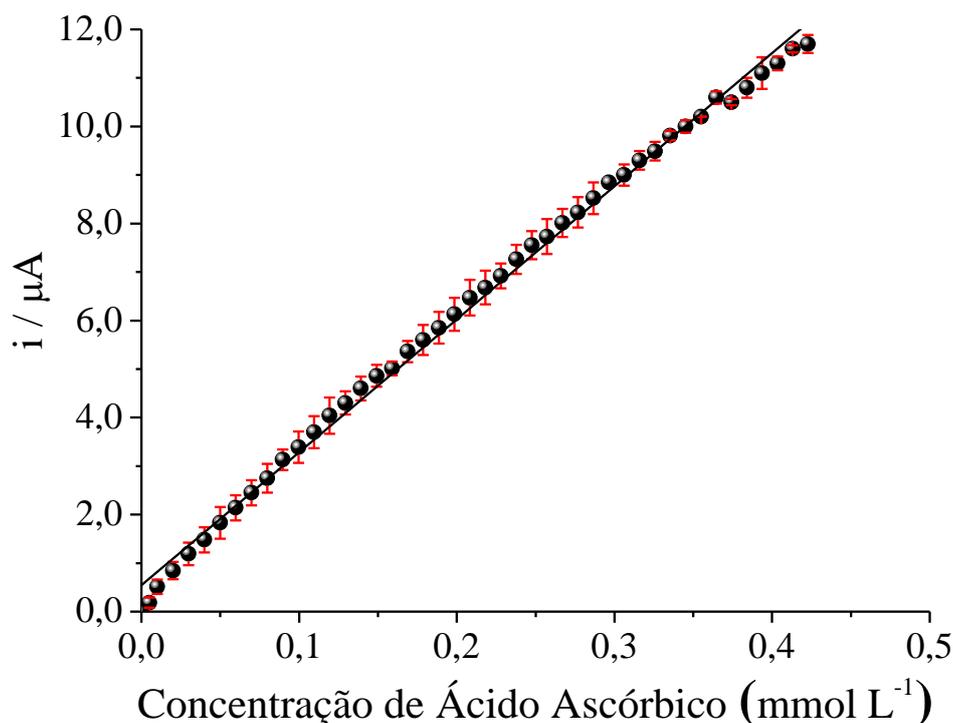


Figura 37 - Gráfico da intensidade de corrente de oxidação *versus* concentração de AA.

O que se pode observar, na Figura 37, é que dentro do intervalo de concentração de AA, que vai de 0,0050 à 0,423 mmol L^{-1} , foi obtida uma resposta linear do eletrodo $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ que pode ser expressa pela equação de reta: i (μA) = 0,5418 (\pm 0,0616) + 0,02742 (\pm 0,000253 $\times 10^{-4}$) [AA] (mol L^{-1}) e com um coeficiente de correlação linear igual a 0,9982. Os limites de detecção e quantificação, determinados de acordo com as recomendações da IUPAC, foram estimados como sendo 2,84 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ($n = 3$) e 9,47 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ($n = 3$), respectivamente [95].

Os valores foram comparados com os resultados obtidos por outros pesquisadores como Arvand, M. *et al* [48] (0,020 a 0,080 mmol L^{-1} e LD = 12,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$), Arenas, L. T. *et al* [99] (0,025 a 0,24 mmol L^{-1} e LD = 15,3 $\mu\text{mol L}^{-1}$), e Alfaya, R. V. S. *et al* [100] (0,025 a 0,25 mmol L^{-1} e LD = 25,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$), indicando que o eletrodo $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ também pode ser utilizado na determinação cronoamperométrica para AA.

3.6 DETERMINAÇÃO DE ÁCIDO ASCÓRBICO EM PRESENÇA DE INTERFERENTES

O AA, a dopamina (DA) e o ácido úrico (AU) coexistem em fluidos extracelulares do sistema nervoso central [46]. A determinação desses compostos é um grande problema, principalmente, quando se utiliza eletrodos convencionais para análise. Isto é devido ao potencial de oxidação ser similar e apresentar, ainda por cima, um sinal resultante sobreposto. A Figura 38 ilustra os voltamogramas cíclicos dos eletrodos de ouro, carbono vítreo e platina em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato (pH 2,0) contendo $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de AA, $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de DA e $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de AU, com velocidade de varredura de potencial de 10 mV s^{-1} .

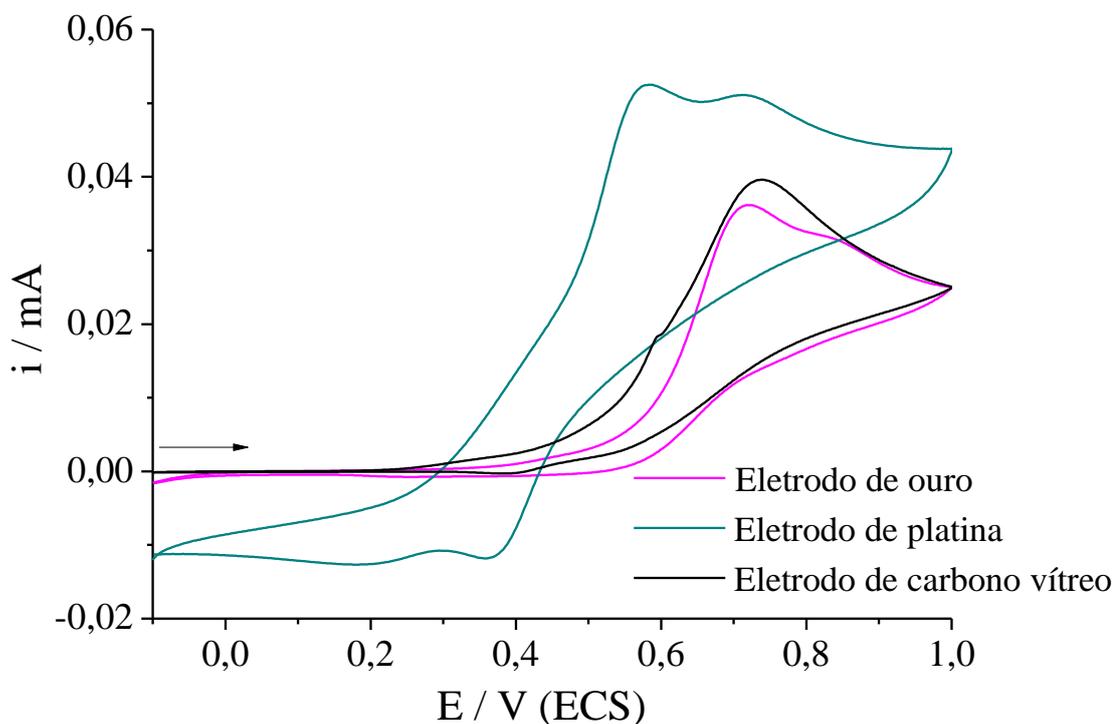


Figura 38 - Voltamogramas Cíclicos dos eletrodos de ouro, carbono vítreo e platina em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato (pH 2,0) contendo $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de AA, $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de DA e $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de AU, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

De acordo com a Figura 38, os voltamogramas cíclicos da mistura AA, DA e AU mostraram dois picos anódicos sobrepostos e largos em $0,577$ e $0,715 \text{ V (ECS)}$, respectivamente; utilizando como eletrodo de trabalho a platina. Enquanto, os eletrodos de ouro e platina apresentaram apenas um pico anódico largo no intervalo de potencial entre $0,50$ a $1,0 \text{ V (ECS)}$. Com isso, os potenciais de pico de oxidação desses compostos são

indistinguíveis quando se utiliza eletrodos de trabalho convencionais e, portanto, é impossível deduzir qualquer informação a partir de picos voltamétricos sobrepostos e largos. Para isso, também foi estudado a resposta eletroquímica dos eletrodos SiO_2/MPTS e $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ nas mesmas condições de análise e os resultados obtidos são mostrados na Figura 39.

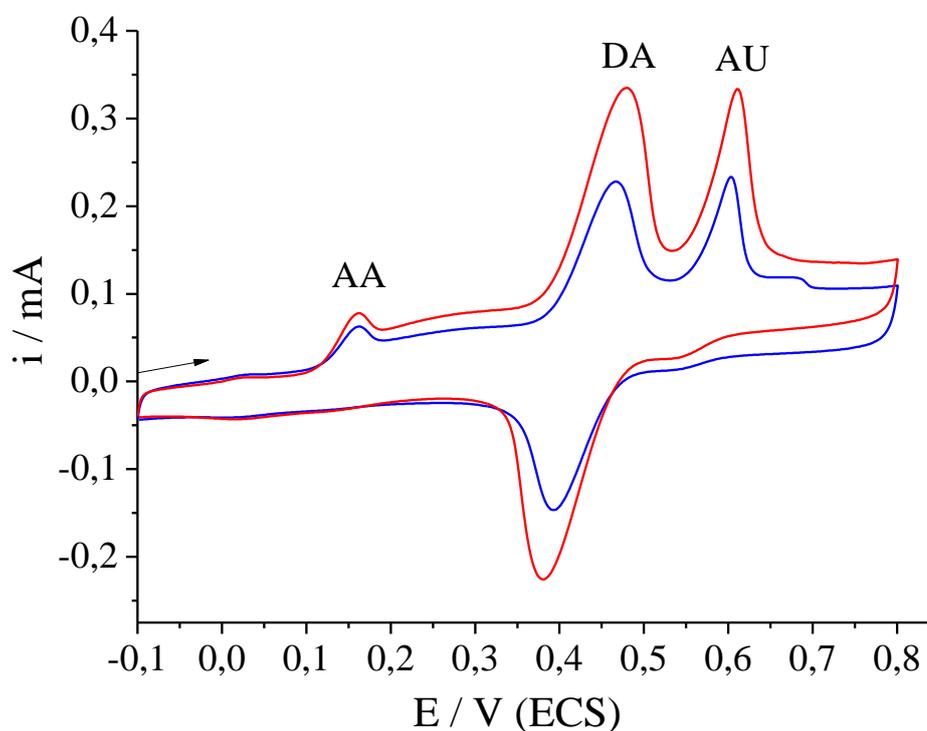


Figura 39 - Voltamogramas Cíclicos dos eletrodos (—) SiO_2/MPTS e (—) $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato (pH 2,0) contendo $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de AA, $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de DA e $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de AU, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Pode-se perceber que quando se utiliza os eletrodos SiO_2/MPTS e $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$, o problema dos picos voltamétricos sobrepostos e largos é resolvido, obtendo assim, três picos anódicos bem definidos e simétricos em 0,184; 0,494 e 0,626 V (ECS), referentes aos processos de oxidação do AA, DA e AU, respectivamente. Observa-se, também, no sentido da varredura catódica a presença de um pico bem definido em torno de 0,380 V (ECS) atribuído a redução do produto resultante do processo de oxidação da DA. Além da presença de um pico catódico pequeno, por volta de 0,550 V (ECS), referente à redução do produto resultante do processo de oxidação do AU.

De acordo com a Figura 39, a separação dos picos anódicos, por Voltametria Cíclica, entre AA e DA e, AA e AU foram de 310 e 442 mV (ECS), respectivamente. Os valores

obtidos foram bastante significativos evidenciando que os eletrodos SiO₂/MPTS e SiO₂/MPTS/nAu podem ser empregados na determinação de AA em presença de DA e AU. Porém, o eletrodo SiO₂/MPTS/nAu apresentou maior intensidade de corrente frente ao processo redox para os três analitos. Isso é devido a presença de nAu na rede de sílica funcionalizada que promoveu a eletrocatalise das reações redox das espécies em estudo.

Através da comparação entre os gráficos da Figura 29 e 39, verifica-se uma diminuição significativa da corrente de oxidação do AA, quando este se encontra em presença de DA e AU. Isso se deve ao efeito da DA na determinação de AA, que é baseada na regeneração da DA a partir de produtos de oxidação com reação de fase na solução com AA. A Figura 40 representa o mecanismo de oxidação de DA e AA [101].

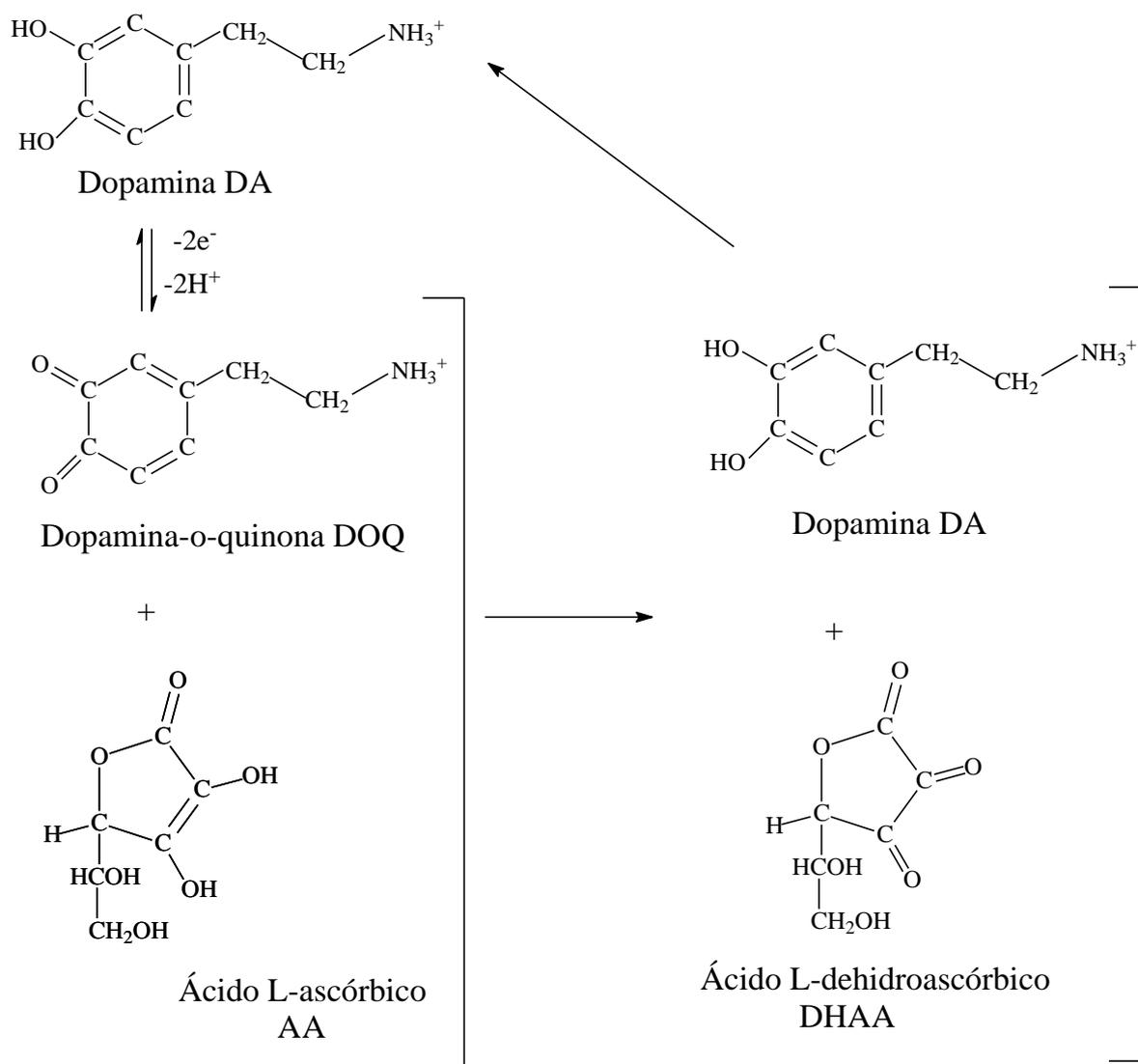


Figura 40 - Mecanismo de oxidação simultânea de DA e AA.

De maneira geral, este mecanismo de oxidação ocorre segundo um processo eletroquímico-químico (EC) [102]. A eletrooxidação da DA em presença de AA resulta em uma oxidação catalítica homogênea do AA. A DA oxidada, dopamina-o-quinona, é quimicamente reduzida por AA para DA, que pode ser reoxidada na superfície do eletrodo, logo, a oxidação de AA é diretamente afetada por DA [103]. Com relação ao AU, processo de oxidação deste composto envolve a transferência de dois prótons e dois elétrons, como mostrado na Figura 41.

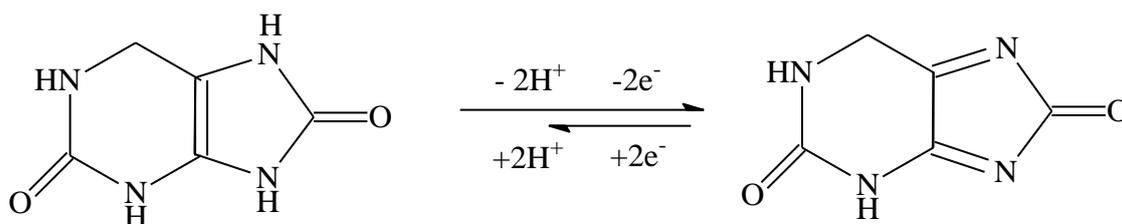


Figura 41 - Reação de oxidação do AU.

Os valores referentes à separação dos picos anódicos, por Voltametria Cíclica, entre AA e DA e, AA e AU (Figura 39) foram comparados com os resultados obtidos por outros pesquisadores, como mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Comparação dos valores de $\Delta E_{pa}(DA-AA)$ e $\Delta E_{pa}(AU-AA)$ em relação aos outros eletrodos modificados para a eletrocatalise do AA em presença de DA e AU.

Eletrodo	Técnica eletroquímica	pH	E_{pa} (mV) vs. ECS			ΔE_{pa} (mV) vs. ECS		Ref.
			AA	DA	AU	DA-AA	AU-AA	
GCE/poly-PVA	VC (50 mV s ⁻¹)	7,0*	70	210	350	140	280	[46]
GCE/poly-ACBK	VC (100 mV s ⁻¹)	4,0*	115	315	483	200	368	[49]
GCE/poly-Evans Blue	VC (100 mV s ⁻¹)	4,5*	236	418	598	182	362	[60]
GCE/poly-NBAR	VC (100 mV s ⁻¹)	4,0*	240	435	604	195	364	[104]
Oxidized GCE	VC (100 mV s ⁻¹)	7,0*	64	227	354	163	290	[105]
GCE/filme híbrido de PtAu	VC (100 mV s ⁻¹)	4,0**	295	415	585	120	290	[106]
Carbono cerâmico	VC (20 mV s ⁻¹)	5,0*	100	300	450	200	350	[107]
GCE/poly-EBT	VC (100 mV s ⁻¹)	4,0*	150	360	530	210	380	[108]
SiO ₂ /MPTS/nAu	VC (10 mV s ⁻¹)	2,0*	184	494	626	310	442	Este trabalho

*Tampão Fosfato; ** Tampão glicina e LiClO₄

De acordo com a Tabela 5, pode-se perceber que o eletrodo SiO₂/MPTS/nAu apresenta maior valor de $\Delta E_{pa}(DA-AA)$ e $\Delta E_{pa}(AU-AA)$ em relação aos outros eletrodos modificados. É uma vantagem, pois, este eletrodo pode atuar também na determinação de AA em presença de DA e AU, como também, na análise simultânea de AA, DA e AU em mistura homogênea.

A análise simultânea de AA, DA e AU também foi estudada utilizando os valores de pH 2,0; 7,0 e 10,0, ou seja, em meio ácido, neutro e básico, por Voltametria Cíclica. O objetivo deste estudo é verificar se o pH influencia na diferença de potencial de pico de oxidação entre os analitos em estudo. A Figura 42 mostra os voltamogramas cíclicos do eletrodo SiO₂/MPTS/nAu em 0,10 mol L⁻¹ de tampão fosfato, pH 2,0; 7,0 e 10,0, contendo 2,0 mmol L⁻¹ de AA, 1,0 mmol L⁻¹ de DA e 1,0 mmol L⁻¹ de AU, com velocidade de varredura de potencial de 10 mV s⁻¹.

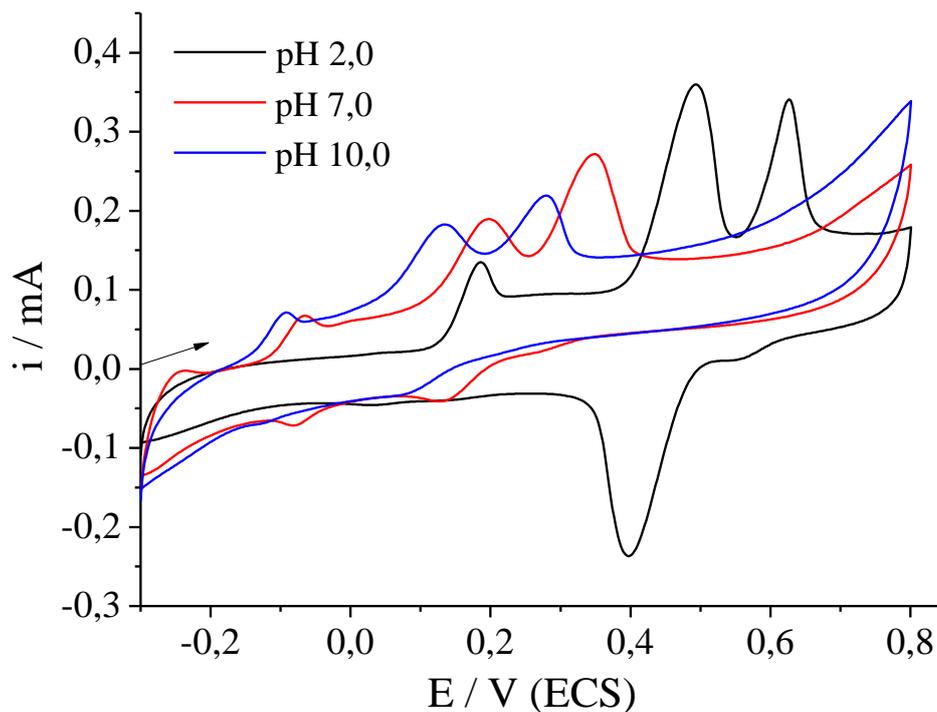


Figura 42 - Voltamogramas Cíclicos do eletrodo $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato contendo $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de AA, $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de DA e $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de AU, para pH 2,0; 7,0 e 10,0; $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

De uma forma geral, os resultados mostram que o potencial de pico anódico do AA, DA e AU dependem do valor de pH da solução tampão, ou seja, o processo redox desses compostos envolve a transferência de elétrons e prótons. Os dados de Voltametria Cíclica obtidos para eletrodo $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ na mistura de AA, DA e AU são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Dados de Voltametria Cíclica obtidos para eletrodo $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ em presença de AA, DA e AU.

pH	E_{pa} (mV) vs. ECS			ΔE_{pa} (mV)	
	AA	DA	AU	DA-AA	AU-AA
2,0	184,0	494,0	626,0	310,0	442,0
7,0	-65,3	199,0	345,0	264,3	410,3
10,0	-93,6	132,0	281,0	225,6	374,6

De acordo com a Tabela 6, pode-se perceber que o eletrodo $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ apresenta maior valor de $\Delta E_{\text{pa}}(\text{DA-AA})$ e $\Delta E_{\text{pa}}(\text{AU-AA})$ quando o experimento é realizado no pH 2,0. Isso possibilita a determinação de AA em presença de DA e AU, como também, na análise simultânea de AA, DA e AU. Por esta razão, a solução de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato (pH 2,0) foi escolhida como eletrólito suporte para determinação seletiva de AA, DA e AU.

A determinação de AA, DA e AU em mistura homogênea foi realizada variando a concentração de uma das espécies enquanto as outras duas são mantidas constantes. Este estudo foi feito por Voltametria de Onda Quadrada que é mais sensível que a Voltametria Cíclica, pois a contribuição da corrente residual capacitiva é praticamente zero. As medidas de Voltametria de Onda Quadrada foram realizadas em triplicata e para a obtenção da curva analítica foi utilizado o valor médio de corrente de pico anódico para cada nível de concentração. A Figura 43 mostra os voltamogramas de onda quadrada do eletrodo $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato (pH 2,0) contendo $20,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DA, $20,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de AU e variando a concentração de AA.

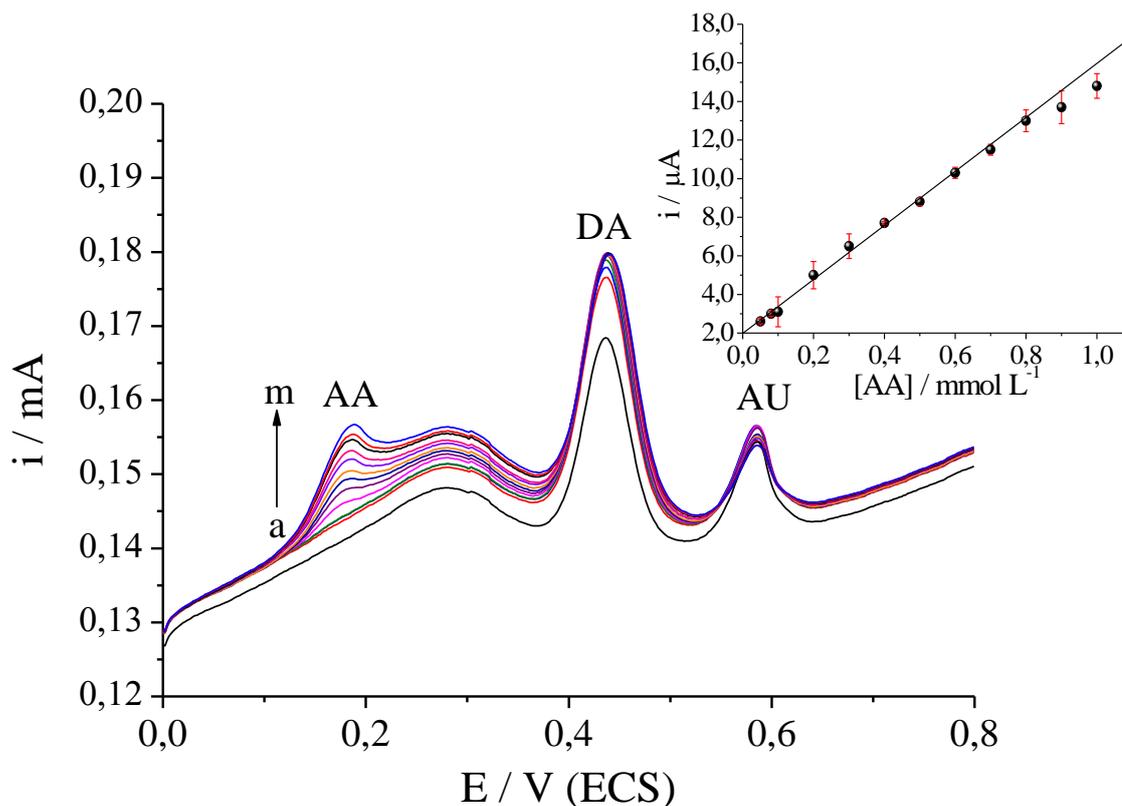


Figura 43 - Voltamogramas de Onda Quadrada do eletrodo $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato (pH 2,0) contendo $20,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de DA, $20,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de AU e variando a concentração de AA: $0,050\text{-}1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ (a-m). Gráfico inserido referente à curva da intensidade de corrente de oxidação *versus* concentração de AA.

A partir da Figura 43, pode-se observar que a corrente de oxidação é proporcional à concentração crescente de AA que vai de $0,050$ a $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, quando a concentração de DA e AU são mantidas constantes. Nenhuma alteração significativa da intensidade de corrente referente ao processo de oxidação da DA e AU foi observada durante a variação da concentração de AA. Os limites de detecção e quantificação, determinados de acordo com as recomendações da IUPAC, foram estimados como sendo $5,04 \text{ mmol L}^{-1}$ ($n = 3$) e $16,8 \text{ mmol L}^{-1}$ ($n = 3$), respectivamente [95]. É interessante notar que o limite de detecção de AA obtido pelo eletrodo $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ na ausência e presença de DA e AU foi próximo, indicando que as medidas referentes aos processos de oxidação de AA, DA e AU são possíveis e independentes.

Similarmente, o mesmo estudo foi realizado variando a concentração de DA ou AU e mantendo a concentração fixa dos outros dois analitos. A Figura 44a mostra os voltamogramas de onda quadrada do eletrodo $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato (pH 2,0) contendo $20,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de AA, $20,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de AU e variando a concentração de DA. Como

também variando a concentração de AU enquanto que a concentração de AA ($20,0 \text{ mmol L}^{-1}$) e DA ($20,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) são mantidas constantes, como mostrado na Figura 44b.

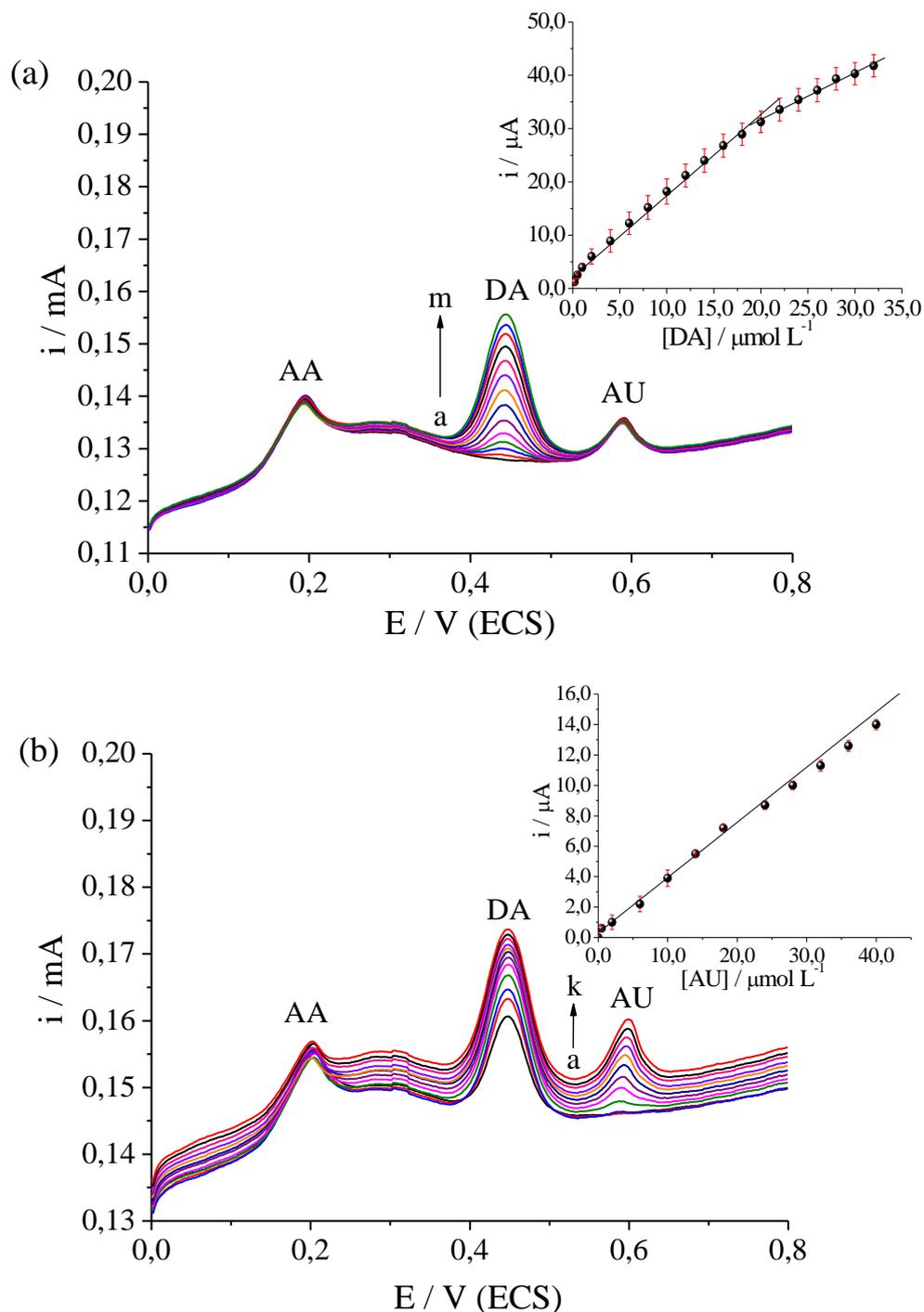


Figura 44 - (a) Voltamogramas de Onda Quadrada do eletrodo SiO₂/MPTS/nAu em presença de 2,0 mmol L⁻¹ de AA, 20,0 μ mol L⁻¹ de AU e variando a concentração de DA: 0,20-20,0 μ mol L⁻¹ (a–m). (b) Voltamogramas de Onda Quadrada do eletrodo SiO₂/MPTS/nAu em presença de 2,0 mmol L⁻¹ de AA, 20,0 μ mol L⁻¹ de DA e variando a concentração de AU: 0,50-40,0 μ mol L⁻¹ (a–k). Eletrólito suporte: 0,10 mol L⁻¹ de tampão fosfato (pH 2,0). Gráficos inseridos referentes à curva da intensidade de corrente de oxidação *versus* concentração de DA ou AU.

Da mesma forma, como mostrado na Figura 44a e 44b, o pico de corrente de oxidação aumentou linearmente com o aumento da concentração de DA ou AU, quando a concentração dos outros dois compostos é mantida constante. Não foi observada nenhuma alteração significativa da intensidade de corrente referente ao processo de oxidação da AA e AU durante a variação da concentração de DA. Com relação à Figura 44b pode-se observar que a intensidade de corrente referente à DA também sofre pequena variação com o aumento da concentração de AU. Os limites de detecção e quantificação calculados para DA foram $0,438 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($n = 3$) e $1,46 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($n = 3$), respectivamente. Para AU, os resultados encontrados foram $0,623 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($n = 3$) e $2,07 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($n = 3$), respectivamente. Os parâmetros analíticos para a determinação simultânea de AA, DA e AU estão listadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros analíticos para determinação simultânea de AA, DA e AU em mistura homogênea.

Analito	Faixa Linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Equação de regressão linear	r	LD (mol L^{-1})
AA	50,0 – 1000,0	$I_{\text{pa}}(\text{mA}) = 1,981 (\pm 0,09197) + 0,01399 (\pm 2,482 \times 10^{-4}) [\text{AA}]$	0,998	$5,04 \times 10^{-5}$
DA	0,20 – 8,0	$I_{\text{pa}}(\text{mA}) = 1,376 (\pm 0,2823) + 1,621 (\pm 0,0694) [\text{DA}]$	0,995	$4,38 \times 10^{-7}$
	8,0 – 20,0	$I_{\text{pa}}(\text{mA}) = 12,99 (\pm 4,078) + 0,9186 (\pm 0,1606) [\text{DA}]$	0,995	
AU	0,50 – 40,0	$I_{\text{pa}}(\text{mA}) = 0,3094 (\pm 0,0793) + 0,3630 (\pm 0,00587) [\text{AU}]$	0,998	$6,23 \times 10^{-7}$

Os resultados apresentados na Tabela 7 foram importantes, pois o AA pode atingir concentrações em nível de 10^{-4} até $10^{-3} \text{mol L}^{-1}$ nos fluídos extracelulares, enquanto que para a DA e o AU é normalmente determinada em níveis de concentração em torno de micro molar ($10^{-6} \text{mol L}^{-1}$) [47]. A Tabela 8 apresenta outros trabalhos, já descritos na literatura, nos quais foram realizadas determinações simultâneas de AA, DA e AU em mistura homogênea.

Tabela 8 - Parâmetros analíticos para determinação simultânea de AA, DA e AU em vários eletrodos modificados.

Eletrodo	Faixa Linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)			LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)			Ref.
	AA	DA	AU	AA	DA	AU	
Pyrolytic graphite electrode modified into dopamine solution	25,0 – 500,0	1,0 – 20,0	2,5 – 30,0	13,0	0,11	1,4	[47]
GCE/Poly-ACBK	50,0 – 1000,0	1,0 – 200,0	1,0 – 120,0	10,0	0,50	0,50	[49]
GCE/filme de Poly(EBT)	150,0 – 1000,0	0,10 – 20,0 20,0 – 200,0	10,0 – 130,0	10,0	0,020	1,0	[108]
Carbon ionic liquid electrode	50,0 – 7400,0	2,0 – 1500,0	2,0 – 220,0	20,0	1,0	1,0	[109]
GCE/ filme de OMC/Nafion	40,0 – 800,0	1,0 – 90,0	5,0 – 80,0	20,0	0,50	4,0	[110]
SiO ₂ /MPTS/nAu	50,0 – 1000,0	0,20 – 8,0 8,0 – 20,0	0,50 – 40,0	50,4	0,438	0,623	Este trabalho

Os resultados experimentais descritos pelos trabalhos apresentados na Tabela 8 evidenciam que o eletrodo SiO₂/MPTS/nAu também pode ser aplicado como um possível sensor eletroquímico para AA, DA e AU, simultaneamente. Ressalta-se, no entanto, que a boa estabilidade, sensibilidade e seletividade permitiu a determinação dos três analitos sem qualquer interferência que poderia afetar diretamente o sinal eletroquímico dessas substâncias.

4 CONCLUSÕES

O presente trabalho registrou o preparo, a caracterização e o estudo eletroquímico da rede de sílica funcionalizada por grupos 3-mercaptopropil obtida pelo processo sol-gel, tendo como precursores o TEOS e o MPTS, sendo que as nAu foram imobilizadas na matriz de sílica sintetizada. A caracterização foi realizada utilizando Espectroscopia de Infravermelho e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido (RMN ^{13}C e ^{29}Si) e os resultados mostraram a presença do grupo 3-mercaptopropil na rede de sílica funcionalizada obtida. Através do resultado obtido pela Espectrofotometria de Reflectância Difusa, foi possível confirmar a presença das nAu na matriz sol-gel.

O comportamento eletroquímico do material $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ foi estudado utilizando as técnicas de Voltametria Cíclica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Os resultados evidenciaram que a presença das nAu, imobilizadas na rede de sílica funcionalizada obtida pelo processo de sol-gel, altera o comportamento eletroquímico do material, favorecendo assim, o processo de transferência de elétrons da reação redox de espécies eletroativas de interesse, como foi o caso da molécula sonda, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Estas características são desejáveis quando esse tipo de eletrodo é preparado com o objetivo de ser utilizado em estudos eletrocatalíticos e eletroanalíticos, pois geralmente apresentam boa estabilidade química e eletroquímica e, alta seletividade.

O eletrodo $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ mostrou ser eficiente na determinação de AA por Voltametria Cíclica, Cronoamperometria e Voltametria de Onda Quadrada. A resposta voltamétrica frente ao processo de oxidação do AA em presença de DA e AU, apresentou uma boa separação dos picos anódicos. Dessa forma, o eletrodo $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$ pode ser utilizado na determinação de AA na presença de DA e AU. De maneira geral, o material $\text{SiO}_2/\text{MPTS}/\text{nAu}$, apresentado neste trabalho, mostrou ter grande potencial no desenvolvimento de novos eletrodos para aplicação como sensores eletroquímicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ARAKI, K. Estratégia supramolecular para a nanotecnologia. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1484-1490, 2007.
- 2 ZARBIN, A. J. G. Química de nano(materiais). **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, 2007.
- 3 FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. D. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1860-1870, 2009.
- 4 KNOWLEDGE CENTER. Instituto Inovação. **Nanotecnologia**. 2005. Disponível em: <www.institutoinovacao.com.br/downloads/inovacao_set05.pdf>. Acesso em: 12 de Abril de 2010.
- 5 FERNANDES, M. F. M.; FILGUEIRAS, C. A. L. Um panorama da nanotecnologia no Brasil (e seus macro-desafios). **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2205-2213, 2008.
- 6 QUINA, F. H. Nanotecnologia e o meio ambiente - perspectivas e riscos. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 1028-1029, 2004.
- 7 DANIEL, M. C.; ASTRUC, D. Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 1, p. 293-346, 2004.
- 8 HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, K. L. **Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity**. 4 ed. New York: Harper Collins College Publishers, 1993.
- 9 GHOSH, S. K.; PAL, T. Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles: From theory to applications. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 11, p. 4797-4862, 2007.
- 10 MIYATA, M. E. V. **Síntese e caracterização de eletrodos modificados por nanopartículas, visando materiais eletrocromáticos de alto desempenho**. 2007. 141f. Tese (Doutorado em Química com ênfase em Físico-Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

- 11 PHILIP, D. Synthesis and spectroscopic characterization of gold nanoparticles. **Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 71, n. 1, p. 80-85, 2008.
- 12 TOSHIMA, N.; YONEZAWA, T. Bimetallic nanoparticles - novel materials for chemical and physical applications. **New Journal of Chemistry**, v. 22, n. 11, p. 1179-1201, 1998.
- 13 ROUCOUX, A.; SCHULZ, J.; PATIN, H. Reduced transition metal colloids: A novel family of reusable catalysts? **Chemical Reviews**, v. 102, n. 10, p. 3757-3778, 2002.
- 14 BONNEMANN, H.; RICHARDS, R. M. Nanoscopic metal particles - Synthetic methods and potential applications. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 1, n. 10, p. 2455-2480, 2001.
- 15 TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C.; HILLIER, J. A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. **Discussions of the Faraday Society**, v. 1, n. 11, p. 55-75, 1951.
- 16 BAI, Y. et al. Covalently attached multilayer assemblies of citrate-capped colloidal gold nanoparticles and diazo-resins. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 281, n. 1-3, p. 105-112, 2006.
- 17 PEREIRA, F. C. et al. Características ópticas e morfológicas de nanoestruturas de ouro. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1550-1554, 2007.
- 18 TOMA, H. E.; BONIFÁCIO, L. D.; ANAISSI, F. J. Da cor à cor inexistente: uma reflexão sobre espectros eletrônicos e efeitos cromáticos. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 897-900, 2005.
- 19 GHOSH, P. et al. Gold nanoparticles in delivery applications. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 60, n. 11, p. 1307-1315, 2008.
- 20 SLOWING, I. I. et al. Mesoporous silica nanoparticles for drug delivery and biosensing applications. **Advanced Functional Materials**, v. 17, n. 8, p. 1225-1236, 2007.
- 21 HUANG, X. H. et al. Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 6, p. 2115-2120, 2006.

- 22 CASTAÑEDA, M. T.; ALEGRET, S.; MERKOÇI, A. Electrochemical sensing of DNA using gold nanoparticles. **Electroanalysis**, v. 19, n. 7-8, p. 743-753, 2007.
- 23 PINGARRÓN, J. M.; YÁÑEZ-SEDEÑO, P.; GONZÁLEZ-CORTÉS, A. Gold nanoparticle-based electrochemical biosensors. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 19, p. 5848-5866, 2008.
- 24 HERNANDEZ-SANTOS, D.; GONZALEZ-GARCIA, M. B.; COSTA-GARCIA, A. Electrochemical determination of gold nanoparticles in colloidal solutions. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 4, p. 607-615, 2000.
- 25 LUO, X. L. et al. Application of nanoparticles in electrochemical sensors and biosensors. **Electroanalysis**, v. 18, n. 4, p. 319-326, 2006.
- 26 SIVANESAN, A.; KANNAN, P.; ABRAHAM JOHN, S. Electrocatalytic oxidation of ascorbic acid using a single layer of gold nanoparticles immobilized on 1,6-hexanedithiol modified gold electrode. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 28, p. 8118-8124, 2007.
- 27 HU, G. et al. Electrocatalytic oxidation and simultaneous determination of uric acid and ascorbic acid on the gold nanoparticles-modified glassy carbon electrode. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 22, p. 6610-6615, 2008.
- 28 ZHAO, W. et al. Fabrication, characterization and application of gold nano-structured film. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 5, p. 773-778, 2006.
- 29 ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 835-841, 2002.
- 30 JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. D. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.
- 31 ARGUELLO, J. et al. Electrocatalytic applications of a sol-gel derived cobalt phthalocyanine-dispersed carbon-ceramic electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 617, n. 1, p. 45-52, 2008.
- 32 CABELLO-CARRAMOLINO, G.; PETIT-DOMINGUEZ, M. D. Application of new sol-gel electrochemical sensors to the determination of trace mercury. **Analytica Chimica Acta**, v. 614, n. 1, p. 103-111, 2008.

- 33 SHENG, Q. F.; YU, H.; ZHENG, H. B. Hydrogen peroxide determination by carbon ceramic electrodes modified with pyrocatechol violet. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 25, p. 7300-7306, 2007.
- 34 SHENG, Q. L.; YU, H.; ZHENG, J. B. Sol-gel derived terbium hexacyanoferrate modified carbon ceramic electrode: Electrochemical behavior and its electrocatalytical oxidation of ascorbic acid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 606, n. 1, p. 39-46, 2007.
- 35 ROZNIECKA, E. et al. Electroactive ceramic carbon electrode modified with ionic liquid. **Electrochemistry Communications**, v. 7, n. 3, p. 299-304, 2005.
- 36 RAZMI, H.; HEIDARI, H.; HABIBI, E. pH-sensing properties of PbO₂ thin film electrodeposited on carbon ceramic electrode. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 12, n. 12, p. 1579-1587, 2008.
- 37 RAZMI, H.; HABIBI, E.; HEIDARI, H. Electrocatalytic oxidation of methanol and ethanol at carbon ceramic electrode modified with platinum nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 28, p. 8178-8185, 2008.
- 38 DEVARAJAN, S.; BERA, P.; SAMPATH, S. Bimetallic nanoparticles: A single step synthesis, stabilization, and characterization of Au-Ag, Au-Pd, and Au-Pt in sol-gel derived silicates. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 290, n. 1, p. 117-129, 2005.
- 39 LAURENT, S. et al. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 6, p. 2064-2110, 2008.
- 40 KIM, J.; GRATE, J. W.; WANG, P. Nanostructures for enzyme stabilization. **Chemical Engineering Science**, v. 61, n. 3, p. 1017-1026, 2006.
- 41 ROSATTO, S. S. et al. SiO₂/Nb₂O₅ sol-gel as a support for HRP immobilization in biosensor preparation for phenol detection. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 28, p. 4451-4458, 2002.
- 42 HENCH, L. L.; WEST, J. K. The Sol-Gel Process. **Chemical Reviews**, v. 90, n. 1, p. 33-72, 1990.

- 43 WANG, L.; WANG, E. K. Direct electron transfer between cytochrome c and a gold nanoparticles modified electrode. **Electrochemistry Communications**, v. 6, n. 1, p. 49-54, 2004.
- 44 ROHANI, T.; TAHER, M. A. A new method for electrocatalytic oxidation of ascorbic acid at the Cu(II) zeolite-modified electrode. **Talanta**, v. 78, n. 3, p. 743-747, 2009.
- 45 DOS REIS, A. P. et al. Simple and Sensitive Electroanalytical Method for the Determination of Ascorbic Acid in Urine Samples Using Measurements in an Aqueous Cationic Micellar Medium. **Analytical Sciences**, v. 24, n. 12, p. 1569-1574, 2008.
- 46 LI, Y.; LIN, X. Simultaneous electroanalysis of dopamine, ascorbic acid and uric acid by poly (vinyl alcohol) covalently modified glassy carbon electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 115, n. 1, p. 134-139, 2006.
- 47 DA SILVA, R. P.; LIMA, A. W. O.; SERRANO, S. H. P. Simultaneous voltammetric detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid using a pyrolytic graphite electrode modified into dopamine solution. **Analytica Chimica Acta**, v. 612, n. 1, p. 89-98, 2008.
- 48 TIAN, L. et al. Electrochemical determination of ascorbic acid in fruits on a vanadium oxide polypropylene carbonate modified electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 113, n. 1, p. 150-155, 2006.
- 49 ZHANG, R. et al. Simultaneous electrochemical determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid using poly(acid chrome blue K) modified glassy carbon electrode. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 138, n. 1, p. 174-181, 2009.
- 50 ENSAFI, A. A.; TAEI, M.; KHAYAMIAN, T. A differential pulse voltammetric method for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid using poly (3-(5-chloro-2-hydroxyphenylazo)-4,5-dihydroxynaphthalene-2,7-disulfonic acid) film modified glassy carbon electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 633, n. 1, p. 212-220, 2009.
- 51 WOLUCKA, B. A.; DAVEY, M. W.; BOERJAN, W. A high-performance liquid chromatography radio method for determination of L-ascorbic acid and guanosine 5'-diphosphate-L-galactose, key metabolites of the plant vitamin C pathway. **Analytical Biochemistry**, v. 294, n. 2, p. 161-168, 2001.

52 ZENG, W.; MARTINUZZI, F.; MACGREGOR, A. Development and application of a novel UV method for the analysis of ascorbic acid. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 36, n. 5, p. 1107-1111, 2005.

53 AGATER, I. B.; JEWSBURY, R. A. Direct chemiluminescence determination of ascorbic acid using flow injection analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 356, n. 2-3, p. 289-294, 1997.

54 PÉREZ-RUIZ, T. et al. Fluorimetric determination of total ascorbic acid by a stopped-flow mixing technique. **Analyst**, v. 126, n. 8, p. 1436-1439, 2001.

55 ARVAND, M. et al. Electrochemical study of methylene blue incorporated into mordenite type zeolite and its application for amperometric determination of ascorbic acid in real samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 491, n. 2, p. 193-201, 2003.

56 WANG, S. F.; DU, D. Differential pulse voltammetry determination of ascorbic acid with ferrocene-L-cysteine self-assembled supramolecular film modified electrode. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 97, n. 2-3, p. 373-378, 2004.

57 PAVAN, F. A.; RIBEIRO, E. S.; GUSHIKEM, Y. Congo red immobilized on a silica/aniline xerogel: Preparation and application as an amperometric sensor for ascorbic acid. **Electroanalysis**, v. 17, n. 7, p. 625-629, 2005.

58 PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. D.; KUBOTA, L. T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química Nova**, v. 25, n. 6A, p. 1012-1021, 2002.

59 VASANTHA, V. S.; CHEN, S.-M. Electrocatalysis and simultaneous detection of dopamine and ascorbic acid using poly(3,4-ethylenedioxy)thiophene film modified electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 592, n. 1, p. 77-87, 2006.

60 LIN, L. Q. et al. Simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid at poly (Evans Blue) modified glassy carbon electrode. **Bioelectrochemistry**, v. 73, n. 1, p. 11-17, 2008.

61 KANNAN, P.; JOHN, S. A. Determination of nanomolar uric and ascorbic acids using enlarged gold nanoparticles modified electrode. **Analytical Biochemistry**, v. 386, n. 1, p. 65-72, 2009.

- 62 THIAGARAJAN, S.; YANG, R. F.; CHEN, S. M. Palladium nanoparticles modified electrode for the selective detection of catecholamine neurotransmitters in presence of ascorbic acid. **Bioelectrochemistry**, v. 75, n. 2, p. 163-169, 2009.
- 63 RAJ, C. R.; OHSAKA, T. Voltammetric detection of uric acid in the presence of ascorbic acid at a gold electrode modified with a self-assembled monolayer of heteroaromatic thiol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 540, n. 1, p. 69-77, 2003.
- 64 LI, Q. W.; WANG, Y. M.; LUO, G. A. Voltammetric separation of dopamine and ascorbic acid with graphite electrodes modified with ultrafine TiO₂. **Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems**, v. 11, n. 1, p. 71-74, 2000.
- 65 HOSSEINZADEH, R.; SABZIB, R. E.; GHASEMLU, K. Effect of cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) in determination of dopamine and ascorbic acid using carbon paste electrode modified with tin hexacyanoferrate. **Colloids and Surfaces B-Biointerfaces**, v. 68, n. 2, p. 213-217, 2009.
- 66 CASTRO, S. S. L. et al. Flow injection amperometric detection of ascorbic acid using a Prussian Blue film-modified electrode. **Talanta**, v. 55, n. 2, p. 249-254, 2001.
- 67 LINK, S.; EL-SAYED, M. A. Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 21, p. 4212-4217, 1999.
- 68 WINK, T. et al. Self-assembled Monolayers for Biosensors. **Analyst**, v. 122, n. 1, p. 43R-50R, 1997.
- 69 MADURAIVEERAN, G.; RAMARAJ, R. Gold nanoparticles embedded in silica sol-gel matrix as an amperometric sensor for hydrogen peroxide. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 608, n. 1, p. 52-58, 2007.
- 70 WANG, L. et al. Self-assembly of gold nanoparticles for the voltammetric sensing of epinephrine. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 6, p. 1035-1040, 2006.
- 71 NASSAR, E. J.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, J. L. Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 27-31, 2002.

72 PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; PADILHA, P. M. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 544-547, 2005.

73 AL-OWEINI, R.; EI-RASSY, H. Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several $\text{Si}(\text{OR})_4$ and $\text{R}^n\text{Si}(\text{OR})_3$ precursors. **Journal of Molecular Structure**, v. 919, n. 1-3, p. 140-145, 2009.

74 YANG, L. M. et al. Functionalization of SBA-15 mesoporous silica with thiol or sulfonic acid groups under the crystallization conditions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 84, n. 1-3, p. 275-282, 2005.

75 LIANG, X. F. et al. Preparation, characterization of thiol-functionalized silica and application for sorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} . **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 349, n. 1-3, p. 61-68, 2009.

76 PRADO, A. G. S. et al. Immobilization of 5-amino-1,3,4-thiadiazole-thiol onto silica gel surface by heterogeneous and homogeneous routes. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 333, n. 1, p. 61-67, 2004.

77 FENG, X. et al. Functionalized monolayers on ordered mesoporous supports. **Science**, v. 276, n. 5314, p. 923-926, 1997.

78 SCULLY, N. M. et al. Preparation of a mercaptopropyl bonded silica intermediate in supercritical carbon dioxide: Synthesis, characterisation and chromatography of a quinine based chiral stationary phase. **Journal of Chromatography A**, v. 1156, n. 1-2, p. 68-74, 2007.

79 EL-NAHHAL, I. M. et al. Synthesis and solid-state NMR structural characterization of polysiloxane-immobilized thiol and thiol-amine ligands. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 208, n. 1-2, p. 105-118, 1996.

80 KELLY, K. L. et al. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 3, p. 668-677, 2003.

81 LUCZAK, T. Comparison of electrochemical oxidation of epinephrine in the presence of interfering ascorbic and uric acids on gold electrodes modified with S-functionalized compounds and gold nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 24, p. 5863-5870, 2009.

82 WANG, J. et al. Electrodeposition of gold nanoparticles on indium/tin oxide electrode for fabrication of a disposable hydrogen peroxide biosensor. **Talanta**, v. 77, n. 4, p. 1454-1459, 2009.

83 WANG, J. W. et al. Disposable biosensor based on immobilization of glucose oxidase at gold nanoparticles electrodeposited on indium tin oxide electrode. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 135, n. 1, p. 283-288, 2008.

84 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2 ed. New York: Wiley, 2001.

85 JIA, J. B. et al. A method to construct a third-generation horseradish peroxidase biosensor: Self-assembling gold nanoparticles to three-dimensional sol-gel network. **Analytical Chemistry**, v. 74, n. 9, p. 2217-2223, 2002.

86 RUBIO-RETAMA, J. et al. Synthetic nanocrystalline diamond as a third-generation biosensor support. **Langmuir**, v. 22, n. 13, p. 5837-5842, 2006.

87 GIROTTO, E. M.; DE PAOLI, M. A. Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos. **Química Nova**, v. 22, n. 3, p. 358-368, 1999.

88 DAMOS, F. S.; MENDES, R. K.; KUBOTA, L. T. Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 970-979, 2004.

89 BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações**. Coimbra: Almedina, 1996.

90 FREIRE, R. S.; KUBOTA, L. T. Electrochemical behavior of the bis(2,2'-bipyridyl) copper(II) complex immobilized on a self-assembled monolayer modified electrode for L-ascorbic acid detection. **Analyst**, v. 127, n. 11, p. 1502-1506, 2002.

- 91 RUIZ, J. J. et al. New aspects of the oxidation-reduction mechanism of the ascorbic-dehydroascorbic acid system on the dropping mercury electrode. **Journal of the Chemistry Society**, v. 85, n. 7, p. 1567-1574, 1989.
- 92 FORNARO, A.; COICHEV, N. Ácido L-ascórbico: reações de complexação e de óxido-redução com alguns íons metálicos de transição. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 642-650, 1998.
- 93 TEIXEIRA, M. F. S. et al. Carbon paste electrode modified with copper(II) phosphate immobilized in a polyester resin for voltammetric determination of L-ascorbic acid in pharmaceutical formulations. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 376, n. 2, p. 214-219, 2003.
- 94 MAZLOUM-ARDAKANI, M. et al. Electrocatalytic oxidation of ascorbic acid at a 2,2'-(1,8-octanediylobisnitriloethylidene)-bis-hydroquinone modified carbon paste electrode. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, n. 7, p. 1117-1124, 2009.
- 95 COMMITTEE, A. M. Recommendations for the Definition, Estimation and Use of the Detection Limit. **Analyst**, v. 112, n. 2, p. 199-204, 1987.
- 96 Wang, J. et al. Electrocatalytic oxidation of ascorbic acid at polypyrrole nanowire modified electrode. **Synthetic Metals**, v. 156, n. 7-8, p. 610-613, 2006.
- 97 POURNAGHI-AZAR, M. H.; OJANI, R. Electrochemistry and electrocatalytic activity of polypyrrole/ferrocyanide films on a glassy carbon electrode. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 4, n. 2, p. 75-79, 2000.
- 98 KUMAR, S. S.; NARAYANAN, S. S. Amperometric sensor for the determination of ascorbic acid based on cobalt hexacyanoferrate modified electrode fabricated through a new route. **Chemical & Pharmaceutical Bulletin**, v. 54, n. 7, p. 963-967, 2006.
- 99 ARENAS, L. T. et al. Brilliant yellow dye immobilized on silica and silica/titania based hybrid xerogels containing bridged positively charged 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane: Preparation, characterization and electrochemical properties study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 112, n. 2, p. 273-283, 2008.
- 100 ALFAYA, R. V. S.; GUSHIKEM, Y.; ALFAYA, A. A. S. N-propylpyridinium chloride silsesquioxane polymer film on graphite: Electrochemical study of a hexacyanoferrate (II) ion

immobilized electrode for oxidation of ascorbic acid. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, n. 3, p. 281-285, 2000.

101 MAJEWSKA, U. E. et al. Dopamine oxidation at per(6-deoxy-6-thio)-alpha-cyclodextrin monolayer modified gold electrodes. **Electroanalysis**, v. 18, n. 15, p. 1463-1470, 2006.

102 KONDO, T. et al. Enhanced electrochemical response in oxidative differential pulse voltammetry of dopamine in the presence of ascorbic acid at carboxyl-terminated boron-doped diamond electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 8, p. 2312-2319, 2009.

103 ZHANG, L.; JIANG, X. Attachment of gold nanoparticles to glassy carbon electrode and its application for the voltammetric resolution of ascorbic acid and dopamine. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 583, n. 2, p. 292-299, 2005.

104 LIN, X. H. et al. Electrocatalytic oxidation and determination of dopamine in the presence of ascorbic acid and uric acid at a poly (p-nitrobenzenazo resorcinol) modified glassy carbon electrode. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 122, n. 1, p. 309-314, 2007.

105 THIAGARAJAN, S.; TSAI, T. H.; CHEN, S. M. Easy modification of glassy carbon electrode for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 24, n. 8, p. 2712-2715, 2009.

106 THIAGARAJAN, S.; CHEN, S. M. Preparation and characterization of PtAu hybrid film modified electrodes and their use in simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid. **Talanta** v. 74, n. 2, p. 212-222, 2007.

107 SALIMI, A.; MAMKHEZRI, H.; HALLAJ, R. Simultaneous determination of ascorbic acid, uric acid and neurotransmitters with a carbon ceramic electrode prepared by sol-gel technique. **Talanta**, v. 70, n. 4, p. 823-832, 2006.

108 YAO, H. et al. Electrochemical characterization of poly(eriochrome black T) modified glassy carbon electrode and its application to simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 20, p. 6165-6171, 2007.

109 SAFAVI, A. et al. Simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid, and uric acid using carbon ionic liquid electrode. **Analytical Biochemistry**, v. 359, n. 2, p. 224-229, 2006.

110 ZHENG, D. et al. Simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid on ordered mesoporous carbon/Nafion composite film. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 625, n. 1, p. 82-87, 2009.