



Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**Grafite Funcionalizada em Condições de Friedel-Crafts
Mediada por Radiação de Microondas: Novo Material para
Construção de Eletrodos de Pasta de Carbono**

Leandro Fontanetti do Nascimento

Dissertação apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das
exigências para a obtenção do título de Mestre em
Ciências, Área: **Química**

Ribeirão Preto – SP

2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Grafite Funcionalizada em Condições de Friedel-Crafts
Mediada por Radiação de Microondas: Novo Material para Construção
de Eletrodos de Pasta de Carbono

Leandro Fontanetti do Nascimento

Dissertação apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das
exigências para a obtenção do título de Mestre em
Ciências, Área: **Química**

Ribeirão Preto – SP

2007



Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Grafite Funcionalizada em Condições de Friedel-Crafts
Mediada por Radiação de Microondas: Novo Material para Construção
de Eletrodos de Pasta de Carbono

Leandro Fontanetti do Nascimento

Prof. Dr. Glaico Chiericato Júnior
Orientador

Ribeirão Preto – SP

2007

FICHA CATALOGRÁFICA

Nascimento, Leandro Fontanetti

Grafite Funcionalizada em Condições de Friedel-Crafts Mediada por Radiação de Microondas: Novo Material para Construção de Eletrodos de Pasta de Carbono. Ribeirão Preto, 2007. 108 p. : il. ; 30cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química.

Orientador: Chiericato Júnior, Glaico.

Descritores: 1. Grafite funcionalizada. 2. Eletrodos quimicamente modificados. 3. Eletrodos de pasta de carbono. 4. Acilação de Friedel-Crafts. 5. Materiais eletródicos de carbono. 6. Ligação covalente.

Dedicatória

À minha família.

Em especial minha amada avó Maria.

Ao Prof. Dr. Zeki Naal pelo atuante acompanhamento e coordenação em todos os momentos deste trabalho.

Por sempre estarem ao meu lado e torcerem por mim.

Dedico ainda à memória do tio José Roberto, tia Maria Antônia dos primos Roberta e Juninho sempre juntos na busca pelo conhecimento.

A vocês minha eterna gratidão.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a DEUS, que sempre me ajudou e nunca me desamparou, que está presente, na alegria ou na tristeza, fazendo da derrota uma vitória, da fraqueza uma força.

Ao Prof. Dr. Glaico Chiericato Júnior pela orientação, discussões e atenção em todos os momentos e por ter me dado a oportunidade de realizar este trabalho em seu laboratório.

Ao Prof. Dr. Zeki Naal pelo acompanhamento, discussões, sugestões, direção e amizade e por ter me dado a oportunidade de realizar este trabalho.

Ao Prof. Dr. Alberto Federman Neto pelas idéias, histórias e auxílio na interpretação dos espectros de infravermelho.

Ao Prof. Dr. Wagner Ferraresi De Giovani pelo convívio, idéias e por ter me acolhido em seu grupo de pesquisa.

A Prof^a. Dr^a. Rose Mary Zumstein Georgetto Naal pelo convívio, amizade e pelo uso de seu laboratório.

A Prof^a. Dr^a. Adalgisa Rodrigues de Andrade pela obtenção dos espectros de impedância eletroquímica.

Ao Prof. Dr. João Barros Valim pela obtenção dos espectros de infravermelho.

Aos funcionários do Departamento de Química: Lousane, Djalma, Vera e aos da Faculdade de Farmácia: Paulo, Solange, Roberto, Luis, Áurea e todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Às secretárias Lâmia, Isabel, Inês, André e Emerson pela atenção e por estarem sempre prontas a esclarecer minhas dúvidas.

Aos meus amigos e amigas: Andréia, Karina, Amanda, Mara, Ulisses, Dora, Eliana, Eduardo, Tauana do laboratório de Química Inorgânica do Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciência e Letras de Ribeirão Preto e Edgar, Maria Perpétua, Fernando Grine, Renata, Anderson, Mário, Fernando, Fabiana, Ana Paula, Marcela, Mariana, Geovana e Marcela Electra do Laboratório de Biossensores e Química Analítica da Faculdade de Farmácia de Ribeirão Preto pela parcela de cada um e pela vivência diária.

À Liliane Carvalho e Kátia Sanches pela amizade e auxílio na realização das medidas de impedância eletroquímica e infravermelho.

Ao amigo Edgar Suzuki pelo auxílio no desenvolvimento deste trabalho e pelas constantes discussões.

Ao Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de
Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo (DQ-FFCLRP-USP).

Ao Departamento de Física e Química da Faculdade de Farmácia de Ribeirão
Preto da Universidade de São Paulo (DFQ-FCFRP-USP).

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)
pela bolsa concedida.

Resumo

A modificação e/ou a funcionalização de eletrodos têm por objetivos o desenvolvimento de métodos eficazes para a preparação de eletrodos quimicamente modificados (EQMs) que possam aliar melhorias em sua sensibilidade, seletividade e reatividade em relação aos eletrodos base. Entretanto, a estabilidade e a reprodutibilidade dos EQMs quanto ao processo de lixiviação dos modificadores precisam ser melhorados para que se possam obter eletrodos mais robustos com longo tempo de análise. Uma das possibilidades para se obter eletrodos mais estáveis é por meio de uma ligação estável do tipo covalente (quimissorção) entre o eletrodo base e o modificador. Desta forma este trabalho tem por objetivo a funcionalização da grafite por meio de uma reação covalente entre os modificadores cloreto de 4-nitrobenzoíla (4-NB), cloreto de 3,4-dihidroxibenzoíla (3,4-DHB) e do cloreto de 2,2'-bipiridina 4,4'-dicarbonílico (2,2-BP) por meio de uma reação de acilação de Friedel-Crafts assistida por radiação de microondas. O material de síntese foi caracterizado por voltametria cíclica, espectroscopia de infravermelho, curvas termogravimétricas e térmicas diferenciais e espectroscopia de impedância eletroquímica em comparação com a mistura física entre a grafite e os modificadores. Além disso, realizou-se uma generalização da síntese de Friedel-Crafts para outros substratos carbonáceos como os nanotubos e as fibras de carbono, além de algumas aplicações dos materiais funcionalizados, como exemplos, a grafite funcionalizada e as fibras de carbono funcionalizadas com o derivado biperidínico (GFT-2,2BP e CNF-2,2BP), por meio de uma ligação entre as biperidinas funcionalizadas covalentemente nos materiais carbonáceos e alguns complexos de rutênio tais como $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OH}_2)_2](\text{PF}_6)_2$, $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e do precursor $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em eletrooxidações de compostos orgânicos. Para a grafite

funcionalizada com nitro derivado (GFT-4NB), realizou-se a eletrooxidação de NADH sobre o potencial redox da hidroxilamina/nitroso. Os resultados dos experimentos de EIS demonstram que a grafite funcionalizada possui uma maior resistência que o material obtido por mistura física. Isto seria esperado já que a formação da ligação covalente afeta a deslocalização de elétrons pi. Finalmente esta metodologia seria uma plataforma geral para a preparação de grafite covalentemente modificada com derivados que cujas moléculas possui aplicações de interesse. Assim o material obtido por este método pode ser usado em aplicações como em eletrodos de pasta de carbono, eletrodos impressos, filmes finos e nanocompósitos e mesmo como um catalisador em reações químicas.

Desde que a resposta eletroquímica é muito sensível ao eletrólito, este trabalho abriu uma larga variedade de estudos para entender a interação desses materiais no meio aquoso e orgânico.

Palavras-Chave: eletrodos quimicamente modificados; acilação de Friedel-Crafts; quimissorção; materiais eletródicos de carbono

Abstract

Modification and/or functionalization of electroic materials have been investigated in order to improve the application of chemically modified electrode (CME) regards on their sensitivity, selectivity and reactivity comparing with unmodified substrate.

However, the stability and reproducibility of these CME are one of the most important goals to achieve mainly regarding on the lixiviation of the modifier molecule. Quimisorption is one way to obtain very stable modified materials, since the redox mediator is attached to the substrate by covalent bound. Still it is very important to study the stability and chemical reactivity of these materials.

The aim of this work is to synthesize graphite, carbon nanotube and carbon fiber with 4-nitrobenzoil chloride (4-NB), 3,4-dihydroxibenzoil chloride (3,4-DHB) and 2,2'-bipyridine- 4,4'-dicarbonil chloride (2,2-BP) in Friedel-Crafts condition mediated by microwave radiation. The materials were characterized by cyclic voltammetry (CV), using carbon paste electrode (CPE), infrared spectroscopy (IR), thermo gravimetric (TG) and differential thermal analysis (DTA) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). All of the synthesized graphite derivatives were compared with the respective physical mixtures. Moreover, graphite derivatives with bipyridine were used as a ligand in the synthesis with $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OH}_2)_2](\text{PF}_6)_2$, $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ and $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. These products were used as electrocatalysts to oxidize alcohols in comparison with the complex incorporated in graphite.

Graphite obtained from 4-NB reaction was employed to oxidize NADH in the redox potential of hydroxylamine/nitroso derived.

Results from EIS measurements have show that graphite functionalized has higher resistance than the material obtained by physical mixture. This would be expected since the covalent bound would affect a pi electron dislocation.

In conclusion, this methodology would be a general platform to prepare graphite and derivatives covalently bounded to molecules that have interesting application. In addition, it's been shown that the catalytic property of the respective function organic hasn't changed after reaction with carbon substrate. Thus the material obtained by this method could be used in applications such as carbon paste electrodes, finger print electrodes, thin films and nanocomposites and even as a catalyst in chemical reaction.

Since the electrochemical response is very sensitive regards on the electrolyte, this work opened a wide range of studies to understand the interaction of these materials in aqueous and organic medium.

Key-words: chemically modified electrode; Friedel-Crafts acylation; quimisorption; derivatives graphite

Listas

Abreviaturas e Siglas

Abreviação	Descrição
EQM	Eletrodo Quimicamente Modificado
GFT	Grafite
EPC	Eletrodo de Pasta de Carbono
CNT	Nanotubos de Carbono
CNF	Fibras de Carbono
4-NB	Cloreto de 4-Nitrobenzoíla
2,2-BP	Cloreto de 2,2'-Bipiridina 4,4'-Dicarbonílico
3,4-DHB	Cloreto de 3,4-Dihidroxibenzoíla
GFT-4NB	Material sintetizado (grafite funcionalizada com o cloreto de 4-nitrobenzoíla)
GFT-2,2BP	Material sintetizado (grafite funcionalizada com o cloreto de 2,2'-bipiridina 4,4'-dicarbonílico)
GFT-3,4DHB	Material sintetizado (grafite funcionalizada com o cloreto de 3,4-dihidroxibenzoíla)
EPC-4NB	Eletrodo de Pasta de Carbono preparado a partir da grafite funcionalizada com o cloreto de 4-nitrobenzoíla
EPC-2,2BP	Eletrodo de Pasta de Carbono preparado a partir da grafite funcionalizada com o cloreto de 2,2'-bipiridina 4,4'-dicarbonílico
EPC-3,4DHB	Eletrodo de Pasta de Carbono preparado a partir da grafite funcionalizada com o cloreto de 3,4-

	dihidroxibenzoíla
CNF- 2,2BP	Eletrodo de fibras de carbono funcionalizadas com o cloreto de 2,2'-bipiridina 4,4'-dicarbonílico
[CNF-2,2BP- Ru(bpy) ₂ (OH ₂) ₂]	Eletrodo de fibras de carbono funcionalizadas com o cloreto de 2,2'-bipiridina 4,4'-dicarbonílico e o complexo de rutênio [Ru(bpy) ₂ (OH ₂) ₂] ligado
[CNF-2,2BP- RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]	Eletrodo de fibras de carbono funcionalizadas com o cloreto de 2,2'-bipiridina 4,4'-dicarbonílico e o complexo de rutênio [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] ligado
EPC-2,2BP- Ru(bpy) ₂ (OH ₂) ₂	Eletrodo de pasta de carbono preparado a partir da grafite funcionalizada com o cloreto de 2,2'-bipiridina 4,4'-dicarbonílico e o complexo de rutênio [Ru(bpy) ₂ (OH ₂) ₂] ligado
EPC-2,2BP- [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]	Eletrodo de pasta de carbono preparado a partir da grafite funcionalizada com o cloreto de 2,2'-bipiridina 4,4'-dicarbonílico e o complexo de rutênio [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] ligado
EPC-2,2BP- RuCl ₃ .3H ₂ O	Eletrodo de pasta de carbono preparado a partir da grafite funcionalizada com o cloreto de 2,2'-bipiridina 4,4'-dicarbonílico e o complexo de rutênio RuCl ₃ .3H ₂ O ligado
C.V.	Voltametria Cíclica
I.R.	Espectroscopia de infravermelho
T.G./D.T.A.	Curvas Termogravimétricas e Térmicas Diferenciais
E.I.S.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Sumário

1. Introdução	
1.1 Eletrodos quimicamente modificados.....	1
1.2 Funcionalização de materiais eletródicos	3
1.3 Aspectos teóricos da voltametria cíclica (V.C.).....	7
2. Objetivos	
3. Experimental	
3.1. Instrumentação.....	22
3.1.1. Espectroscopia de infravermelho.....	22
3.1.2. Voltametria cíclica.....	22
3.1.3. Curvas termogravimétricas e térmicas diferenciais simultâneas.....	23
3.1.4. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	23
3.2. Reagentes e procedência.....	24
3.3. Síntese dos modificadores.....	25
3.3.1. Síntese do ácido 2,2'-bipiridina 4,4'-dicarboxílico.....	25
3.3.2. Síntese do cloreto de 2,2'-bipiridina 4,4'-dicarbonílico	26
3.3.3. Acetilação do ácido 3,4-dihidroxibenzoíla	26
3.3.4. Síntese do cloreto de 3,4-dihidroxibenzoíla	26
3.4. Síntese dos materiais carbonáceos eletródicos funcionalizados com derivados de acila por reação de Friedel-Crafts.....	28
3.5. Caracterização em espectroscopia de infravermelho.....	30
3.5.1. Dos derivados de acila.....	30
3.5.2. Das grafites funcionalizadas pela reação de Friedel-Crafts.....	30
3.6. Medidas eletroquímicas.....	31
3.7. Curvas termogravimétricas e térmicas diferenciais simultâneas.....	31
3.8. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	32
3.9. Algumas aplicações em eletrocatalise.....	33
3.9.1. Utilização de complexos de rutênio em eletrooxidações de álcool	

benzílico.....	34
3.9.1.a) Ligação dos complexos de rutênio na grafite funcionalizada com o derivado bipyridínico (GFT-2,2BP-Ru(bpy) ₂ (OH ₂) ₂ , GFT-2,2BP-RuCl ₂ (PPh ₃) ₃ e GFT-2,2BP-RuCl ₃ .3H ₂ O).....	34
3.9.1.b) Eletrocatalise em fase heterogênea dos complexos de rutênio ligados na grafite funcionalizada com o derivado bipyridínico [GFT-2,2BP-Ru(bpy) ₂ (OH ₂) ₂], [GFT-2,2BP-RuCl ₂ (PPh ₃) ₃], e [GFT-2,2BP-RuCl ₃ .3H ₂ O]).....	36
3.9.1.c) Ligação dos complexos de rutênio nas fibras de carbono funcionalizadas com o derivado bipyridínico [CNF2,2BP-Ru(bpy) ₂ (OH ₂) ₂].....	37
3.9.1.d) Eletrocatalise em fase heterogênea do complexo de rutênio [Ru(bpy) ₂ (OH ₂) ₂](PF ₆) ₂ ligado nas fibras de carbono funcionalizadas com o derivado bipyridínico [CNF-2,2BP-Ru(bpy) ₂ (OH ₂) ₂].....	37
3.10. Redução química do nitro derivado (4-NB) funcionalizado na grafite (GFT-4NB).....	37
3.11. Modificação da superfície da grafite por meio da oxidação química.....	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1. Caracterização dos derivados de acila.....	39
4.1.1. Espectroscopia de infravermelho.....	39
4.1.1.a) Do derivado bipyridínico.....	39
4.1.1.b) Do derivado dihidroxílico.....	41
4.2. Mecanismo de reação da acilação de Friedel-Crafts entre os materiais carbonáceos eletródicos com os derivados de acila.....	42
4.3. Caracterização por espectroscopia de infravermelho da grafite funcionalizada com os derivados de acila.....	44
4.3.1. Da grafite funcionalizada com o derivado nitro (GFT-4NB).....	44
4.3.2. Da grafite funcionalizada com o derivado bipyridínico (GFT-2,2BP)	45
4.3.3. Da grafite funcionalizada com o derivado dihidroxílico (GFT-3,4DHB).....	46

4.4. Caracterização por espectroscopia de infravermelho da grafite oxidada quimicamente.....	48
4.5. Estudos eletroquímicos.....	49
4.5.1. Comportamento voltamétrico dos eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o derivado nitro (A) e da mistura física (B)	50
4.5.2. Comportamento voltamétrico do eletrodo de fibras de carbono funcionalizadas com o derivado nitro (CNF-4NB).....	58
4.5.3. Comportamento voltamétrico dos eletrodos de carbono vítreo modificados com filme de nanotubos de carbono funcionalizados com nitro derivado e nafion®	60
4.5.4. Comportamento voltamétrico dos eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o derivado biperidínico (A) e da mistura física (B).....	65
4.5.5. Comportamento voltamétrico dos eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o derivado dihidroxílico (A) e da mistura física (B).....	70
4.5.6. Comportamento voltamétrico dos eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o derivado biperidínico com complexos de rutênio ligados.....	75
4.5.6.1. Grafite funcionalizada com o derivado biperidínico com o complexo $RuCl_2(PPh_3)_3$ ligado [GFT-2,2BP- $RuCl_2(PPh_3)_3$].....	75
4.5.6.2. Grafite funcionalizada com o derivado biperidínico e o complexo $Ru(bpy)_2(OH_2)_2^{2+}$ ligado [GFT-2,2BP- $Ru(bpy)_2(OH_2)_2$].....	77
4.5.7. Aplicações em eletrocatalise heterogênea	80
4.5.7.1. Eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o derivado biperidínico com os complexos de rutênio ligados.....	82
4.5.7.1. a) [EPC-2,2BP- $Ru(bpy)_2(OH_2)_2$] na ausência (A) e na presença de 15mM de álcool benzílico (B).....	82

4.5.7.1. b) [EPC-2,2BP-RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] na ausência (A) e na presença de 15 mM de álcool benzílico (B)	83
4.5.7.1. c) [EPC-2,2BP-RuCl ₃ .3H ₂ O] na ausência (A) e na presença de 15 mM de álcool benzílico (B).....	84
4.5.7.2. Eletrodos das fibras de carbono funcionalizadas com o derivado bipyridínico com os complexos de rutênio ligados.....	85
4.5.7.2. a) [CNF-2,2BP-Ru(bpy) ₂ (OH ₂) ₂].....	85
4.5.8. Eletrodo de pasta de carbono da grafite funcionalizada com nitro derivado (EPC-4NB) em eletroxidação de NADH.....	86
4.5.9. Comportamento voltamétrico do eletrodo de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o derivado nitro após redução química.....	87
4.6. Curvas termogravimétricas e térmica diferenciais simultâneas	88
4.6.1. Da grafite funcionalizada com o derivado nitro (GFT-4NB).....	88
4.6.2. Da grafite funcionalizada com o derivado bipyridínico (GFT-2,2BP).....	90
4.6.3. Da grafite funcionalizada com o derivado dihidroxílico (GFT-3,4DHB).....	92
4.7. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	93
4.7.1. Do eletrodo de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o derivado 4-nitrobenzoíla (A) e da mistura física (B) obtidos no potencial redox do par hidroxilamina/nitroso.....	94
4.7.2. Dos eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o derivado 4-nitrobenzoíla (A) e da mistura física (B) obtidos no potencial de circuito aberto (OCP).....	95
5. CONCLUSÕES	97

6. REFERÊNCIAS	99
-----------------------------	----

Lista de Figura e Esquemas

Figura	Descrição	Página
1	Estruturas do nanotubo de carbono, grafite, fibras de carbono e fulereno.....	6
2	Curva Potencial X Tempo.....	8
3	Parâmetros de um Voltamograma Cíclico.....	9
4	Estrutura dos derivados de acila (modificadores).....	27
5	Esquema da aparelhagem utilizada na síntese da funcionalização dos materiais carbonáceos eletródicos.....	28
6	Esquema da aparelhagem de extração em Soxhlet.....	29
7	Espectro de infravermelho do material de partida 4,4'-dimetil 2,2'-bipiridina, do ácido 4,4'-dicarboxi 2,2'-bipiridina e do cloreto de 2,2'-bipiridina 4,4'-dicarbonílico.....	39
8	Espectro de infravermelho do material de partida ácido 3,4-dihidroxibenzóico, do material protegido ácido 3,4-diacetaldeído e do cloreto de 3,4-dihidroxibenzoíla.....	41
9	Mecanismo proposto para a síntese dos materiais eletródicos de carbono.....	42
10	Espectros de infravermelho da grafite funcionalizada com o derivado 4-NB (A) em comparação com a mistura física (B).....	44
11	Espectros de infravermelho da grafite funcionalizada com o derivado 2,2-BP (A) em comparação com a mistura física (B)..	45
12	Espectros de infravermelho da grafite funcionalizada com o derivado 3,4-DHB (A) em comparação com a mistura física (B).....	46
13	Espectros de infravermelho da grafite oxidada por ácidos e por água oxigenada em comparação com a grafite pura.....	48
14	Voltamogramas Cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada com nitro derivado (EPC-4NB) (A) e da mistura física entre a grafite e o nitro derivado (B), em solução tampão fosfato 0,1mol.L ⁻¹ , pH 7,0 e v = 100 mV.s ⁻¹ versus	

	Ag/AgCl.....	50
15	Mecanismo proposto para a redução/oxidação do nitro aromático.....	51
16	Dependência da corrente de pico ($I_p/\mu A$) com a velocidade de varredura (v/mVs^{-1}) (A) e em (B) a dependência da corrente de pico ($I_p/\mu A$) com a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}/mVs^{-1})^{1/2}$).....	52
17	Dependência entre o $\log I_p$ X $\log v$	52
18	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada com nitro derivado (EPC-4NB) (A) e da mistura física entre a grafite e o nitro derivado (B), em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 11,0 e $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ versus Ag/AgCl.....	54
19	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada com nitro derivado (EPC-4NB) (A) e da mistura física entre a grafite e o nitro derivado (B), em solução de KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 1,0 e $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ versus Ag/AgCl.....	55
20	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada com nitro derivado (EPC-4NB) (A) e da mistura física entre a grafite e o nitro derivado (B), em solução de LiClO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ versus Ag/AgCl.....	56
21	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada com nitro derivado (EPC-4NB) (A) e da mistura física entre a grafite e o nitro derivado (B), em solução de KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ versus Ag/AgCl.....	56
22	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada com nitro derivado (EPC-4NB) (A) e da mistura física entre a grafite e o nitro derivado (B), em solução de KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 9,0 e $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ versus Ag/AgCl.....	57

23	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada com nitro derivado (EPC-4NB) (A) e da mistura física entre a grafite e o nitro derivado (B), em solução de KCl 0,1 mol.L ⁻¹ , pH 3,6 e v = 100 mV.s ⁻¹ versus Ag/AgCl.....	58
24	Voltamograma cíclico do eletrodo de fibras de carbono funcionalizadas com derivado 4-NB (CNF-4NB) em solução tampão fosfato 0,1 mol.L ⁻¹ , pH 7,0 e v = 100 mV.s ⁻¹ versus Ag/AgCl.....	58
25	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de nanotubos de carbono funcionalizados com 4-NB e nafion® sobre carbono vítreo (A) e da mistura física (B), em solução aquosa de tampão fosfato 0,1 mol.L ⁻¹ , pH 7,0 e v = 20 mV.s ⁻¹ versus Ag/AgCl.....	60
26	Voltamograma cíclico do eletrodo de nanotubos de carbono funcionalizados com derivado 4-NB e nafion® sobre carbono vítreo em solução tampão fosfato 0,1 mol.L ⁻¹ , pH 7,0 e v = 20 mV.s ⁻¹ versus Ag/AgCl.....	61
27	Dependência linear entre a corrente de pico (I _p /μA) e a velocidade de varredura (v/mV.s ⁻¹).....	61
28	Esquema da funcionalização dos nanotubos de carbono pelo derivado 4-NB.....	62
29	Voltamograma cíclico do eletrodo de nanotubos de carbono funcionalizados com o derivado 4-NB e nafion® sobre carbono vítreo em solução tampão fosfato 0,1 mol.L ⁻¹ , pH2,0 e v=20mV.s ⁻¹ versus Ag/AgCl.....	63
30	Voltamograma cíclico do eletrodo de nanotubos de carbono funcionalizados com o derivado 4-NB e nafion® sobre carbono vítreo em solução tampão fosfato 0,1 mol.L ⁻¹ , pH10,0 e v=20mV.s ⁻¹ versus Ag/AgCl.....	63
31	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono da	

	grafite funcionalizada com o derivado biperidínico (EPC-2,2BP) (A) e da mistura física entre a grafite e o derivado (B), em solução de tampão fosfato 0,1 mol.L ⁻¹ , pH 7,0 e v = 100 mV.s ⁻¹ versus Ag/AgCl.....	65
32	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o derivado biperidínico (EPC-2,2BP) (A) e da mistura física entre a grafite e o derivado (B), em solução de tampão fosfato 0,1 mol.L ⁻¹ , pH 2,0 e v = 100 mV.s ⁻¹ versus Ag/AgCl.....	66
33	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o derivado biperidínico (EPC-2,2BP) (A) e da mistura física entre a grafite e o derivado (B), em solução de tampão fosfato 0,1 mol.L ⁻¹ , pH 12,0 e v = 100 mV.s ⁻¹ versus Ag/AgCl.....	67
34	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o derivado biperidínico (EPC-2,2BP) (A) e da mistura física entre a grafite e o derivado (B), em solução de KCl 0,1 mol.L ⁻¹ e v = 100 mV.s ⁻¹ versus Ag/AgCl.....	68
35	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o derivado biperidínico (EPC-2,2BP) (A) e da mistura física entre a grafite e o derivado (B), em solução de LiClO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ e v = 100 mV.s ⁻¹ versus Ag/AgCl.....	68
36	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o derivado 3,4-DH (EPC-3,4DHB) (A) e da mistura entre a grafite e o derivado dihidroxílico (B), em solução de tampão fosfato 0,1 mol.L ⁻¹ , pH 7,0 e v = 100 mV.s ⁻¹ versus Ag/AgCl.....	70
37	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o derivado 3,4-DHB (EPC-3,4DHB) (A) e da mistura entre a grafite e o derivado dihidroxílico (B), em solução de tampão fosfato 0,1 mol.L ⁻¹ , pH 2,0 e	

	v = 100 mV.s ⁻¹ versus Ag/AgCl.....	71
38	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o derivado 3,4-DHB (EPC-3,4DHB) (A) e da mistura entre a grafite e o derivado dihidroxílico (B), em solução de tampão fosfato 0,1 mol.L ⁻¹ , pH 12,0 e v = 100 mV.s ⁻¹ versus Ag/AgCl.....	72
39	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o derivado 3,4-DHB (EPC-3,4DHB) (A) e da mistura entre a grafite e o derivado dihidroxílico (B), em solução de KCl 0,1 mol.L ⁻¹ e v = 100 mV.s ⁻¹ versus Ag/AgCl.....	72
40	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o derivado 3,4-DHB (EPC-3,4DHB) (A) e da mistura entre a grafite e o derivado dihidroxílico (B), em solução de KCl 0,1 mol.L ⁻¹ , pH 1,15 e v = 100 mV.s ⁻¹ versus Ag/AgCl.....	73
41	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o derivado 3,4-DHB (EPC-3,4DHB), em solução de KCl 0,1 mol.L ⁻¹ , pH 1,15 e v = 20, 40, 60, 80 e 100 mV.s ⁻¹ versus Ag/AgCl.....	74
42	Voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o derivado biperidínico (EPC-2,2BP) com o complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] ligado, em solução tampão fosfato 0,1 mol.L ⁻¹ , pH 7,0 e v = 100 mV.s ⁻¹ versus Ag/AgCl.....	75
43	Voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o derivado biperidínico (EPC-2,2BP) com o complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] ligado, em solução LiClO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ (A) e KCl 0,1 mol.L ⁻¹ (B) com v = 100 mV.s ⁻¹ versus Ag/AgCl.....	77
44	Voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o derivado biperidínico (EPC-2,2BP) com o complexo [Ru(bpy) ₂ (OH ₂) ₂] ²⁺ ligado, em solução tampão	

	fosfato 0,1 mol.L ⁻¹ , pH 7,0 e v = 100 mV.s ⁻¹ versus Ag/AgCl.....	78
45	Voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o derivado bipyridínico (EPC-2,2BP) com o complexo [Ru(bpy) ₂ (OH ₂) ₂] ²⁺ ligado, em solução tampão fosfato 0,1 mol.L ⁻¹ , pH 2,0 e pH10,0 com v = 100 mV.s ⁻¹ versus Ag/AgCl.....	79
46	Mecanismo proposta para a oxidação do álcool benzílico pelos complexos de rutênio	81
47	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o derivado bipyridínico (EPC-2,2BP) com o complexo [Ru(bpy) ₂ (OH ₂) ₂] ²⁺ ligado na ausência (A) e na presença de 5 µL de álcool benzílico (B), em solução de tampão fosfato 0,1 mol.L ⁻¹ , pH 7,0 e v = 20 mV.s ⁻¹ versus Ag/AgCl.....	82
48	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o derivado bipyridínico (EPC-2,2BP) com o complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] ligado na ausência (A) e na presença de 5 µL de álcool benzílico (B), em solução de tampão fosfato 0,1 mol.L ⁻¹ , pH 7,0 e v = 20 mV.s ⁻¹ versus Ag/AgCl.....	83
49	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o derivado bipyridínico (EPC-2,2BP) com o precursor RuCl ₃ .3H ₂ O ligado na ausência (A) e na presença de 5 µL de álcool benzílico (B), em solução de tampão fosfato 0,1 mol.L ⁻¹ , pH 7,0 e v = 20 mV.s ⁻¹ versus Ag/AgCl.....	84
50	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de fibras de carbono funcionalizadas com o derivado bipyridínico (CNF-2,2BP) com o complexo [Ru(bpy) ₂ (OH ₂) ₂] ²⁺ ligado na ausência (A) e na Presença de 5µL de álcool benzílico (B), em solução aquosa de tampão fosfato 0,1 mol.L ⁻¹ , pH 7,0 e v = 20 mV.s ⁻¹ versus Ag/AgCl.....	85

51	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o derivado 4-nitrobenzoíla (GFT-4NB) na ausência (A) e na presença de NADH (B) em solução tampão fosfato 0,1 mol.L ⁻¹ , pH 7,0 com $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ versus Ag/AgCl.....	86
52	Voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de carbono da grafite funcionalizada com nitro derivado reduzido quimicamente ao grupo amino, em solução de tampão fosfato 0,1 mol.L ⁻¹ , pH 7,0 e $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ versus Ag/AgCl.....	87
53	Curvas termogravimétricas e térmicas diferenciais simultâneas (TG-DTA) dos materiais: grafite pura, da mistura física entre a grafite e o derivado 4-NB, do material sintetizado (GFT-4NB) antes da extração e do material sintetizado após a extração em acetona.....	88
54	Curvas termogravimétricas e térmicas diferenciais simultâneas (TG-DTA) dos materiais: grafite pura, da mistura física entre a grafite e o derivado biperidínico, do material sintetizado (GFT-2,2BP) antes da extração e do material sintetizado após a extração em solução tampão fosfato 0,1 mol.L ⁻¹ , pH 7,0.....	90
55	Curvas termogravimétricas e térmicas diferenciais simultâneas (TG-DTA) dos materiais: grafite pura, da mistura física entre a grafite e o derivado dihidroxílico, do material sintetizado (GFT-3,4DHB) antes da extração e do material sintetizado após a extração em acetona.....	92
56	Espectros de impedância eletroquímica dos eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o derivado 4-nitrobenzoíla (A) e da mistura física (B) obtidos no potencial redox (Eredox)	94
57	Espectros de impedância eletroquímica dos eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o derivado 4-nitrobenzoíla (A) e da mistura física (B) obtidos no potencial de	

	circuito aberto (OCP)	95
--	-----------------------------	----

1. INTRODUÇÃO

1.1 . *Eletrodos Quimicamente Modificados*

As técnicas eletroanalíticas, principalmente as que empregam varreduras de potenciais que geram sinais na forma de corrente, têm sido utilizadas na determinação de analitos [1]. Diante desse aspecto, muitos trabalhos têm sido publicados com intuito de desenvolver métodos mais eficazes na preparação de eletrodos quimicamente modificados (EQMs). Dentre eles, pode-se citar os eletrodos de pasta de carbono (EPC) que foram desenvolvidos primeiramente por Adams [2]. O objetivo principal foi de atingir potenciais positivos onde o eletrodo de mercúrio não podia ser aplicado devido à oxidação do mesmo.

Kuwana e col. em 1964, estudaram o comportamento eletroquímico de compostos líquidos orgânicos incorporados à pasta de carbono, sendo esse grupo pioneiro nesta área [3].

O método mais utilizado na preparação do EPC consiste na mistura do pó de grafite e um líquido orgânico, óleo mineral, os quais são imiscíveis em soluções aquosas. As superfícies dos EPCs são complexas e com muitas interações. Assim, a pasta serve não somente para manutenção da fixação e forma do eletrodo, tal como, do preenchimento entre as lamelas da grafite, mas também isolar a grafite do contato da solução aquosa e desempenhar o papel de mediador entre diferentes compostos e na transferência de íons [4].

Dessa maneira, é uma técnica que se apresenta de fácil preparação e baixo custo, além da facilidade de renovação e a ampla janela de potencial [5-9].

Entretanto, alguns problemas como instabilidade de ligações e adsorções de materiais eletroativos, têm dificultado sua reprodutibilidade.

Diversos trabalhos já foram descritos na literatura sobre modificação de eletrodos de pasta de carbono. Como exemplo, temos modificações feitas na superfície de SiO_2 e SiOH a fim de imobilizar mediadores [8], redução eletroquímica [10] e redução química [11] de sais de diazônio e oxidação de compostos contendo grupo amina [12], EPCs modificados com proteínas [5, 13], enzimas [14-16] e ácidos húmicos [1] entre outros.

Desse modo os EQMs, podem ser usados para determinação e identificação de diversos analitos como exemplo: ácido ascórbico [6,8,17-18], sulfito [19-21], nitrito [22], álcoois, dopamina [23], dipirona [24] e pesticidas [25-27]. Assim, esses trabalhos têm buscado melhorar a performance desses eletrodos visando à boa sensibilidade e seletividade para detecção de substâncias. Um dos maiores benefícios da utilização dos EQMs é no campo da eletrocatalise [28-31], pela possibilidade de minimizar as quantidades de reagentes de alto custo, aceleração de reações de transferência de cargas, pelo acúmulo preferencial ou permeação seletiva de analitos em membranas superficiais. Estas propriedades podem melhorar a seletividade, a reatividade e a estabilidade no seu emprego como sensores amperométricos, o qual tem sido extensivamente revistos.

1.2. *Funcionalização de materiais eletródicos de carbono*

A funcionalização e/ou a derivatização de superfícies eletródicas tem sido objeto de estudo em diversos grupos de pesquisa, para o desenvolvimento de eletrodos quimicamente modificados. As pesquisas envolvendo o desenvolvimento de sensores têm aumentado significativamente, devido à obtenção de dispositivos que podem aliar a alta sensibilidade e seletividade para determinação de inúmeras substâncias. Assim sendo, os sensores amperométricos vêm sendo estudados principalmente na busca do desenvolvimento de metodologias de modificação de superfícies, com o objetivo principal de tornar estes eletrodos mais seletivos mantendo a sensibilidade. O primeiro eletrodo quimicamente modificado foi proposto por Murray et.al. [32] em 1975, ele usou o termo quimicamente modificado para designar eletrodos com espécies quimicamente ativas convenientemente imobilizadas na superfície destes dispositivos. O principal objetivo dessa modificação é pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução como uma forma de alterar a reatividade e seletividade do sensor base. Um dos substratos bastante utilizados para a confecção de eletrodos é a grafite em pó. Os eletrodos de pasta de carbono oferecem versatilidade, baixa corrente de fundo, baixo ruído, baixo custo e facilidade de renovação da superfície. Entretanto, a preparação do eletrodo não oferece boa reprodutibilidade e estabilidade principalmente devido ao processo de lixiviação do material eletroativo para a solução, quando este possui certa solubilidade no meio estudado. A preparação dos eletrodos de pasta de carbono com substâncias eletroativas, por mistura física das mesmas com a grafite em pó e óleo mineral, tem sido extensivamente usada como metodologia padrão. Considerando que a espécie eletroativa deve ter um contacto

íntimo com o substrato sólido, a funcionalização direta do sólido, através de uma reação química, não está completamente explorada. Além disto a utilização da radiação de microondas faz com que a reação ocorra em alguns minutos, tempo este bem menor que os tempos deste tipo de reação pelos métodos tradicionais. Neste sentido este trabalho tem como objetivo estudar a grafite e derivados, através da funcionalização com derivados reativos de ácido carboxílicos por reação nas condições de Friedel-Crafts.

Uma das principais vantagens de pasta de carbono para a construção de eletrodos é que esta possibilita a obtenção de eletrodos com material funcionalizado na parte interna do eletrodo podendo ter um novo eletrodo, retirando a parte superficial. Todavia com os eletrodos sólidos convencionais, a funcionalização ocorre apenas na superfície [33].

A funcionalização da superfície de eletrodos de carbono pode ser conseguida seguindo três estratégias: a primeira é padrão; constituída por uma mistura física entre a grafite e um modificador, usando óleo mineral como um aglutinante. A segunda através da adsorção física (fisissorção) entre a molécula ou substrato modificador e a superfície da grafite em solvente orgânico [34], e a intercalação do material por interações do tipo íon-dipolo e dipolo-dipolo; a terceira maneira é por meio da formação de uma ligação covalente (quimissorção) [35-38].

A funcionalização típica dos compostos orgânicos aromáticos do tipo benzênico por reações de substituição eletrofílica aromática (decorrente de sua estrutura) é clássica em química orgânica e conhecida há muito tempo. Assim esses compostos podem ser substituídos por reações de nitração, sulfonação, halogenação, mercuração (Dimroth) e outras metalações eletrofílicas, halogenação, alquilação e acilação Friedel-Crafts, nitrosação e outros [39-41].

Posteriormente, foram descritos e/ou mais estudados outros sistemas aromáticos como os anulenos de Vogel, porfirinas, fitalocianinas, cálice-arenos, as carboranas e metalo-carboranas, clusters de boro. Hoje, estes são produtos utilizados no desenvolvimento de novos materiais e compostos supramoleculares.

Um marco importante na química de aromáticos moderna é a descoberta do C_{60} , o “buckersmittelfullerene”, uma estrutura composta de dez anéis de benzeno condensados, sem hidrogênio, protótipo de outros fulerenos (C_{70} , C_{80} , C_{82} etc...). Esta estrutura, totalmente não usual à época, é hoje base para vários tipos de nanotubos e outros novos materiais de alta tecnologia e compostos supramoleculares, inclusive organometálicos (por ex, complexos de fulereno-lantânio, e muitos outros metais). Tais compostos são quimicamente correlatos ao ferroceno, em termos de ligação metal-anel.

O caráter negativo, aniônico, dos fulerenos foi descoberto e sistematizado por O'Brien e col. [42] em 1988 e, em termos de química orgânica e organometálica, podemos deduzir a possibilidade da existência de propriedades aromáticas nos anéis conjugados “benzenóides” (“organóides”) dos fulerenos. Esta reatividade aromática foi reforçada pela descoberta [43] da inclusão de metais de transição nos fulerenos (coordenação “pi”, similar à encontrada em outros organometálicos aromáticos, como o ferroceno). De fato, o fulereno C_{60} foi clorado por Tebbe e col. em 1991, e a reação aperfeiçoada pelos grupos de Taylor [44] e Kroto (descobridor dos fulerenos). Hoje, sabe-se que fulerenos podem ser bromados, sulfonados, nitrados, alquilados ou acilados por Friedel-Crafts etc... exibindo a reatividade típica de um aromático “inorgânico”.

Britton e col. [45] estudaram a alquilação e acilação de ferroceno via alcoóis, lactonas e anidridos sobre superfície de grafite pirolítico altamente ordenado. Aihara

e col. [46] estimaram teoricamente os graus de estabilização aromática de uma única lamela de grafite e tubos gráficos infinitamente longos.

Desde a descoberta do nanotubo de carbono (CNT), como uma nova família de nanomateriais, por Iijima em 1991 [47] onde este material tem sido utilizado para diversas aplicações devido a suas propriedades singulares tanto química, eletrônica e mecânica. Além disso, muitos trabalhos em eletroquímica enfocam o CNT “*single walled*” (SWNT) por demonstrar sua estrutura em forma de rede e cilíndrica com alta estabilidade e boa área superficial. Nesse aspecto, a funcionalização do CNT foi discutida, recentemente, em um artigo de revisão mostrando a importância do tema para a área de novos materiais e aplicação em nanotecnologia, sensores e biossensores [48]. Outra aplicação que tem despertado interesse, é a funcionalização de derivados de nanotubos de carbono para promover a solubilização dos mesmos e estudar suas propriedades [49-51].

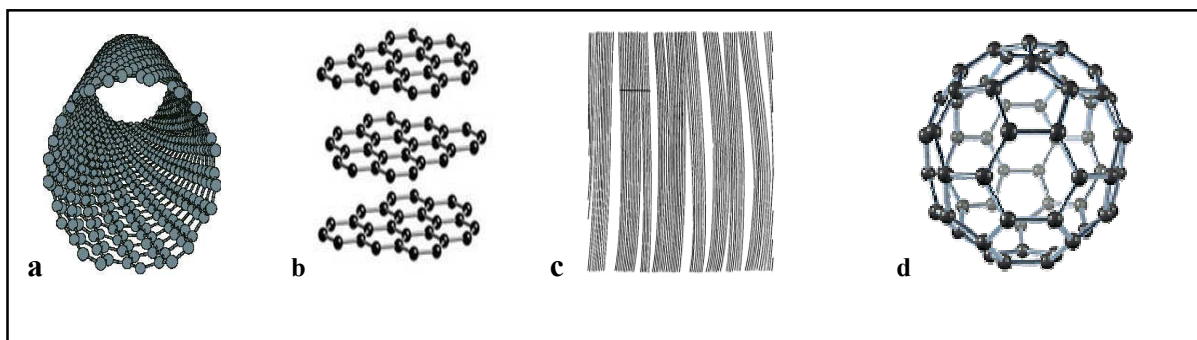


Figura 1. Nanotubo de carbono (a); Grafite (b); Fibra de carbono (c) Fulereno (d).

Existem inúmeros trabalhos sobre funcionalização de nanotubos de carbono (CNT) [48, 50, 52-60]. Em comparação com funcionalização de grafite, este número é maior talvez, pelo fato do CNT ser menos estável que a grafite, ou mesmo pelo aumento significativo de trabalhos na área de nanotecnologia. Entretanto a grafite,

possuindo aromaticidade que foi estudada teoricamente, pode ter reatividade em determinadas condições experimentais promovendo a funcionalização direta da mesma, através de reações clássicas da química.

O conjunto das idéias acima sugere que a grafite, como forma alotrópica do carbono, pode funcionar como reagente aromático para reações de Friedel-Crafts, considerando a presença umidade como fonte de hidrogênio ácido, já que a grafite não possui átomos de hidrogênio na sua cadeia carbônica.

1.3. Aspectos teóricos da Voltametria Cíclica (C.V.)

A voltametria cíclica é a técnica eletroquímica utilizada para a exploração de processos redox, apresentando grande aplicação no estudo de mecanismo de reações de transferência de elétrons, seja esta transferência reversível, irreversível ou quase reversível. É provavelmente a técnica mais poderosa disponível para a investigação de reações químicas acopladas. Associada a outras técnicas, como por exemplo eletrodo de disco rotatório, torna-se apropriada para a obtenção de parâmetros cinéticos, possuindo a vantagem de ser ideal para estudos mecanísticos iniciais.

Trata-se de uma técnica eletroquímica que consiste na aplicação de uma variação linear do potencial com o tempo, sob forma de onda triangular (figura 2), cuja velocidade de varredura é o coeficiente angular das retas, utilizando uma solução eletrolítica, chamada eletrólito de suporte contendo a espécie eletroativa em estudo. A célula eletroquímica é composta por três eletrodos e a reação de interesse ocorre no eletrodo de trabalho, onde é aplicado uma variação de potencial desejada,

sendo esta variação dada pela diferença do potencial deste eletrodo e o potencial conhecido de um eletrodo de referência.

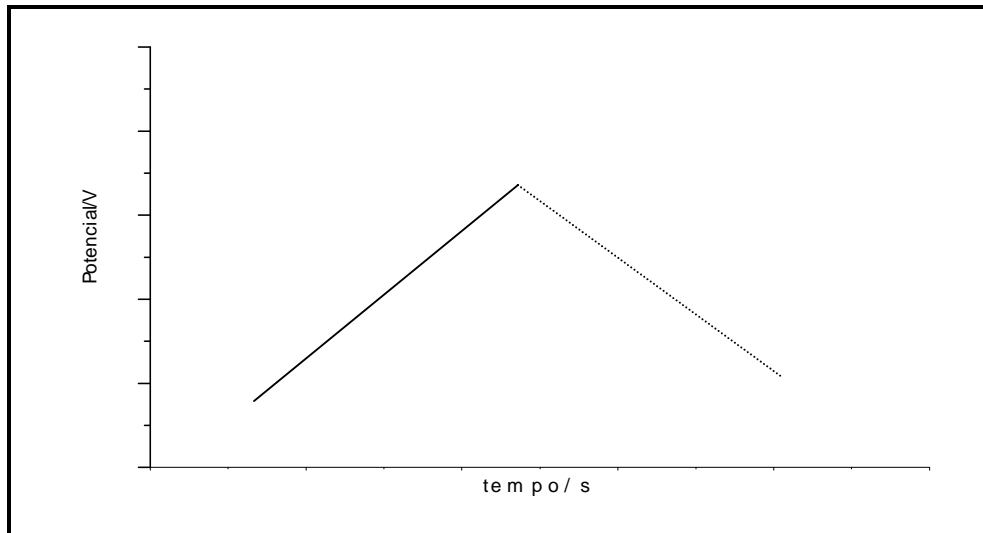


Figura 2: Formato da curva potencial-tempo.

Como resposta a esta perturbação flui uma corrente, que é registrada em função do potencial.

O estudo dos parâmetros provenientes desta corrente pode fornecer informações termodinâmicas e cinéticas da transferência eletrônica na interfase solução/eletrodo. A figura 3 mostra uma curva voltamétrica típica para um processo redox. Durante a varredura inicial do potencial a forma oxidada é reduzida e durante o processo reverso a forma reduzida, próxima à superfície do eletrodo, é reoxidada. O voltamograma cíclico fornece alguns parâmetros de fundamental importância para o estudo eletroquímico: potenciais e correntes de pico anódica e catódica (E_{p_a} , E_{p_c} ,

i_{p_a} , i_{p_c}), potencial de meia onda do par redox ($E_{1/2}$) e potencial e corrente de inversão de varredura (E_λ e i_{sp}).

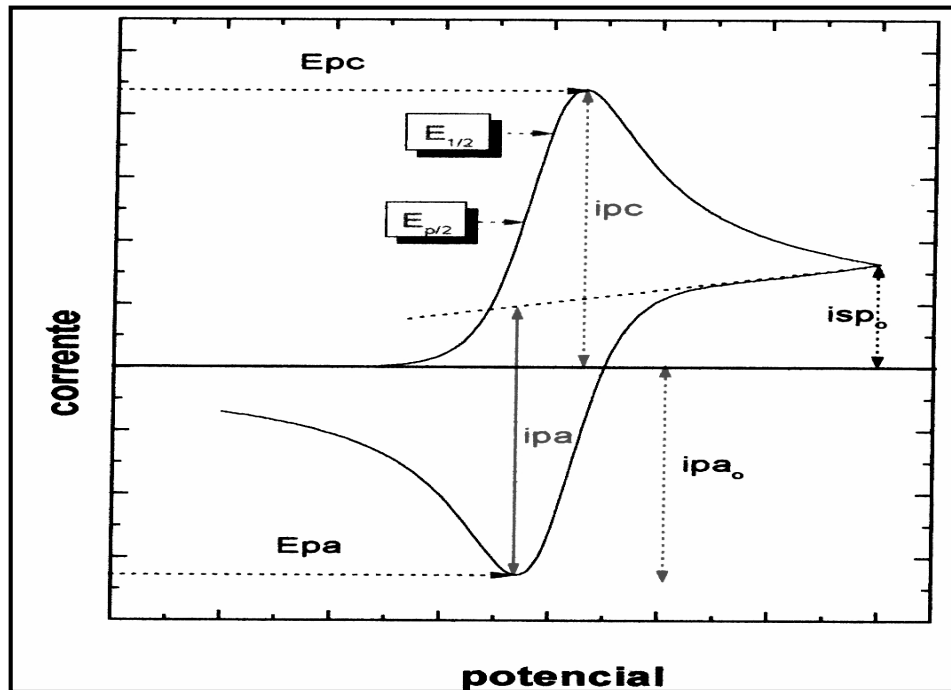


Figura 3. Voltamograma Cíclico com parâmetros eletroquímicos

Onde:

i_{p_c} = corrente de pico catódica

i_{p_a} = corrente de pico anódica

i_{sp} = corrente de inversão

E_{p_c} = potencial de pico catódico

E_{p_a} = potencial de pico anódico

E_λ = potencial de inversão

$E_{1/2}$ = potencial de meia onda

Processo de transferência de carga Reversível (Er)



Devendo-se assumir:

- Difusão linear semi-infinita
- Eletrodo plano
- Cinética de transferência de carga rápida
- Eletrodo no potencial inicial E_i , onde não ocorrem reações de eletrodo
- Solução contendo inicialmente apenas espécie Ox.

Numa transferência eletrônica reversível a forma oxidada é convertida à forma reduzida na proporção prevista pela equação de Nernst. A corrente de pico catódica para este tipo de transferência é dada pela equação, de Randles e Sevcik à 25°C:

$$I_p = (2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} A C_0^* D_0^{1/2} v^{1/2}$$

Onde: n = nº elétrons envolvidos na transferência eletrônica, eq/mol

A = área do eletrodo de trabalho, cm^2

C_0 = concentração analítica do substrato, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

D_0 = coeficiente de difusão da espécie ativa, $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

v = velocidade de varredura do potencial, $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$

I_p = corrente de pico em Ampéres

Lançando-se em gráfico, valores de I_{p_c} vs $v^{1/2}$, é possível, conhecendo-se os demais parâmetros, estimar o valor do coeficiente de difusão, e a linearidade deste gráfico indica que o processo de transferência de massa é controlado difusionalmente.

Alguns critérios devem ser observados em um processo reversível:

- a) A diferença entre os potenciais de pico ($\Delta E_p = E_{p_a} - E_{p_c} = 59/n \text{ mV}$) sendo este dependente do potencial de inversão, de efeitos de resistência da solução, principalmente quando se trabalha com solventes orgânicos;

- b) E_p é independente de v

- c) A razão das correntes anódicas e catódicas (assumindo que os coeficientes de difusão das espécies reduzidas e oxidadas sejam iguais), este tende a unidade e independe de v ($I_{p_a} / I_{p_c} \cong 1$). Essa razão é obtida diretamente dos voltamogramas, caso o mesmo apresente linhas de base anódica e catódica bem definidas. Se o sistema não exibe linha de base catódica definida na redução (ou, anódica na oxidação), utiliza-se o método empírico de Nicholson e Shain, o qual determina a razão I_{p_a} / I_{p_c} pela equação:

$$I_{p_a}/I_{p_c} = (I_{p_a})_0/I_{p_c} + 0,485 (i_{ps})_0/I_{p_c} + 0,086$$

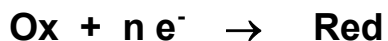
Onde: $(I_{p_a})_0$ = corrente de pico anódica não corrigida com respeito a linha de base da corrente igual a zero

$(i_{ps})_0$ = corrente de inversão de varredura com respeito a linha de base da corrente igual a zero

d) $I_{p_c} / v^{1/2}$ constante e independe de v

e) $|E_p - E_{p/2}| = 56,5/n \text{ mV}$ à 25°C

Processo Irreversível (Ei)



Provavelmente, a característica marcante dos processos totalmente irreversíveis seja a total ausência de pico reverso, seja pela taxa de transferência de elétrons ser insuficiente para manter o equilíbrio na superfície do eletrodo; entretanto a análise deste critério deve ser cautelosa, pois o processo pode ser reversível, e a ausência do pico pode estar relacionada a uma reação química acoplada. Ainda

neste caso a corrente de pico é uma função linear de $v^{1/2}$ e a razão $i_{p_c} / v^{1/2}$ é virtualmente linear com v .

E_p desloca-se cerca de $30/\alpha n$ mV (α = coeficiente de transferência de carga para a etapa eletroquímica determinante da velocidade e n , o número de elétrons envolvidos) para valores mais negativos na redução e valores mais positivos na oxidação, quando houver um aumento de 10 vezes na velocidade de varredura.

Alguns critérios de verificação deste sistema:

- a) Ausência do pico reverso;
- b) i_{p_c} é proporcional a $v^{1/2}$;
- c) E_{p_c} desloca na direção negativa em $30/\alpha n$ mV para cada aumento de 10 unidades na velocidade;
- d) i_p é diretamente proporcional a $v^{1/2}$ e à C^*_0 ;
- e) $i_p / v^{1/2} = \text{constante}$ e independe de v ;
- f) $|E_p - E_{p/2}| = 48/\alpha n$ mV à 25°C;

Ficando desta forma a equação de Randles-Sevcik :

$$I_p = (2,69 \cdot 10^5) n (\alpha_c n_c)^{1/2} A C_0^* D_0^{1/2} v^{1/2}$$

OBS: A reação do eletrodo para os processos reversíveis e irreversíveis depende da constante cinética da transferência de elétrons.

K_s = taxa padrão constante

$K_s > 2 \cdot 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ indica processo reversível

$K_s < 5 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ para processo irreversível

Processo Quasi – Reversível

Nos mecanismos quasi-reversíveis, o principal critério a ser obedecido é o aumento da separação de potencial (maior que $59/n \text{ mV}$) com o aumento de v . Este comportamento, entretanto, deve ser analisado com cuidado, pois um efeito semelhante é observado quando um sistema apresenta queda ôhmica. É observado, também, um deslocamento negativo de E_p (para redução e positivo para oxidação) com o aumento de v .

O formato do voltamograma e ΔE_p são funções de v , k^0 , α e E_λ .

Se E_λ está pelo menos $90/n \text{ mV}$ além do pico catódico seu efeito é pequeno. Neste caso as curvas são funções dos parâmetros adimensionais λ e Λ ou um parâmetro equivalente Ψ , definido como:

$$\Psi = \Lambda \pi^{1/2} = (D_o/D_R)^{\alpha/2} k^o / [D_o \pi v (nF/RT)]^{1/2}$$

Para $0,3 < \alpha < 0,7$ ΔE_p praticamente independe de α e depende apenas de Ψ .

E lembrando que geralmente $D_o \cong D_R$,

$$\Psi = k^o / [D_o \pi v (nF / RT)]^{1/2}$$

Os critérios para processos quasi-reversíveis são:

- a) E_{p_c} se desloca negativamente com o aumento de v
- b) ΔE_p é maior que $59/n$ mV e aumenta com o aumento de v
- c) $I_{p_a} / I_{p_c} = 1$ só para $\alpha = 0,5$
- d) I_{p_c} aumenta com $v^{1/2}$ mas não é proporcional a ela
- e) $I_{p_c} / v^{1/2}$ é virtualmente independente de v

Eletrodos Quimicamente Modificados

Considere as características voltamétricas de uma monocamada (ou mais) redox imobilizada. Se o transporte intercamadas e as transferências de elétrons são rápidas em relação à escala de tempo do experimento (Ex. velocidade de varredura em V/s em voltametria cíclica) ela é dita reversível. Neste caso a relação das concentrações (Ox./Red.) das espécies redox na camada se mantém em equilíbrio com o potencial aplicado como dita equação de Nernst. De acordo com a teoria para centros redox imobilizados em uma superfície, se as concentrações na superfície se igualam às atividades, o comportamento da corrente em função do potencial em um experimento de voltametria cíclica para um processo Nernstiniano é dado por:

$$I = - 4 I_p \exp (\theta) / [1+ \exp (\theta)]^2$$

onde: $\theta = nF / RT (E - E^o \text{ superfície})$ e $I_p = n^2 F^2 \Gamma_{T_v} / 4RT$

A corrente de pico é dada por:

$$I_p = (nF)^2 \Gamma_{T_v} / 4RT$$

Γ_T = cobertura eletroativa total ($T_{ox.} + T_{red.}$). É a quantidade total de reagentes inicialmente presentes na superfície do eletrodo (mol cm^{-2})

v = velocidade de varredura

A oxidação ou redução da camada na superfície do eletrodo representa um experimento coulométrico. Assim, integrando-se a área sob a curva voltamétrica (isto é, obtendo-se a carga Q) pode-se determinar a cobertura da superfície Γ_T (que é a quantidade de material eletroativo) através de:

$$\Gamma_T = Q / nFA$$

Em qualquer experimento real, a onda da superfície se estende acima da corrente residual (corrente capacitiva, ou de carga, da dupla camada mais qualquer processo faradáico estranho) que precisa ser subtraída. Isto é feito extrapolando-se a corrente residual sob a onda de superfície. Com isso implicitamente se assume que a capacitância da dupla camada não sofre dispersão com a mudança do estado redox do filme.

As propriedades significativas de uma reação reversível são:

- I_p é diretamente proporcional a v
- os potenciais de pico são idênticos ($\Delta E_p = 0$)
- os formatos das ondas catódicas e anódicas são idênticas (simétricas)
- a largura total do pico à meio-pico deve ser = $90,6 \text{ mV} / n$

Em casos experimentais são encontrados freqüentes desvios do comportamento ideal para uma monocamada redox imobilizada em um eletrodo base.

Desvios dos valores de $\Delta E_p = 0$

O critério mais sensível para uma cinética rápida na reação de transferência de elétrons é que $\Delta E_p = 0$ e não varia com a velocidade de varredura.

Se ΔE_p aumenta com o aumento da velocidade de varredura é um indicativo de transferência de elétrons lenta. Valores de ΔE_p encontrados experimentalmente para monocamadas imobilizadas igualmente são pequenos (<30 mV) mas dificilmente são zero. Em alguns casos, estes valores diferentes de zero são independentes da velocidade de varredura indicando que não são desvios à limitações cinéticas na transferência de elétrons. A origem destes desvios não é bem entendida até o momento. Talvez alguns fatores como solvatação interfacial ou a conformação das moléculas imobilizadas possam ser assimétricas com a reação procedendo das formas oxidadas ou reduzidas. Isto causaria um E° 'superf. aparente diferente nas duas direções da reação.

Laviron [61] derivou expressões gerais da resposta voltamétrica para varredura linear de potencial no caso de espécies confinadas na superfície. A partir de seu formalismo é possível se determinar a constante de velocidade padrão (k_s) de transferência de elétrons, bem como o coeficiente de transferência α , medindo-se a variação do potencial de pico em função da velocidade de varredura. Entretanto, este método é sujeito a grandes erros se não for considerada a constante de tempo

da célula, isto é, $R_u C_{dl}$, onde R_u é a resistência não compensada e C_{dl} é a capacitância da dupla camada [62].

Roullier e Laviron [63] estudaram com detalhes teóricos e experimentais deste aspecto e mostraram que é difícil, experimentalmente, distinguir as respostas devidas à queda ôhmica e a cinética de transferência de elétrons lenta. O comportamento é similar aos processos quase-reversíveis para espécies redox em solução.

Desvios do valor ideal $E_{FWHM} = 90,6/n \text{ mV}$

Para o caso de espécies dentro de um filme que não interagem umas com as outras a largura máxima da onda á meio-pico deve ser $90,6/n \text{ mV}$. Valores maiores que este refletem interações repulsivas, enquanto valores menores indicam interações atrativas ou interações estabilizantes. O limite de picos extremamente finos usualmente indicam uma transição de fase.

Há numerosos exemplos de monocamadas imobilizadas cujas ondas voltamétricas são simétricas em relação a E_p e onde os picos catódicos e anódicos são aproximadamente imagens especulares um do outro. Entretanto, tanto a forma da onda como o E_{FWHM} diferem do previsto na equação e valores experimentais de E_{FWHM} são tipicamente maiores do que o esperado. Uma interpretação deste efeito é baseado na suposição de que em uma camada de centros redox imobilizados, deve haver pequenas variações na estrutura local da superfície, na solvatação e no ambiente da camada que dariam origem a um pequeno intervalo de E° superf., muito

perto um dos outros, ao invés de um único valor. Isto então seria responsável, em parte, pelo alargamento observado.

Alternativamente, este fato não pode ser interpretado em termos dos coeficientes de atividade da superfície que são dependentes da concentração da superfície. Nesta abordagem é introduzido o conceito de um parâmetro de interações (r_i) que representa as interações intermoleculares entre as formas reduzidas ou entre as formas oxidadas (r_r e r_o respectivamente), onde é assumido que todas as espécies redox possuem o mesmo E° superf. E que suas atividades podem ser igualadas às quantidades de superfície T_{ox} . e T_{red} .

Neste contexto, sítios ocupados (reduzidos) com interações "positivas" ou "repulsivas" tendem a se evitar uns com os outros; no limite este fato promove uma ocupação de sítios alterados que é equivalente a formação de um composto resultando em picos mais largos do que o esperado pela equação.

Quando as interações são "negativas" ou "atrativas" os sítios ocupados tendem a se agrupar, o que leva a uma separação de fase e os picos voltamétricos.

Vale lembrar que o potencial de pico é calculado como a média dos potenciais dos picos anódicos e catódicos, como se faz para espécies redox em solução.

2. OBJETIVOS

Este trabalho visa estudar o comportamento eletroquímico da grafite funcionalizada obtida a partir de uma reação de acilação de Friedel-Crafts com os derivados: cloreto de 4-nitrobenzoíla (4-NB), cloreto de 3,4-dihidroxibenzoíla (3,4-DHB) e cloreto de 2,2'-bipiridina 4,4'-dicarbonílico (2,2-BP) mediados por radiação de microondas. Pretende-se estender ainda a síntese de Friedel-Crafts para outros materiais eletródicos derivados de carbono tais como os nanotubos e as fibras de carbono por meio da formação de uma ligação covalente entre estes materiais e os derivados de acila estudados.

Neste sentido, vamos comparar o material obtido pela reação de acilação de Friedel-Crafts com os precursores (grafite e nanotubos de carbono com os derivados de acila) com a mistura física dos mesmos. Técnicas de espectroscopia de infravermelho, impedância eletroquímica e análise térmica e térmica diferencial simultâneas foram utilizadas na caracterização dos materiais funcionalizados em comparação com a mistura física.

Os materiais funcionalizados, como exemplo no material bipiridínico (GFT-2,2BP e CNF-2,2BP), onde por meio de uma ligação entre as bipiridinas funcionalizadas covalentemente e complexos de rutênio $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OH}_2)_2](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ serão testados em aplicações eletrocatalíticas.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Instrumentação

3.1.1. Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (I.R.)

Os espectros de absorção na região do infravermelho obtidos para as amostras preparadas neste trabalho foram realizados no modo de transmissão.

Os espectros das amostras em pastilhas de KBr, foram obtidos em um espectrofotômetro ABB Bomem MB 100, utilizando-se 4 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} , abrangendo a faixa de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Para a preparação das pastilhas, uma pequena quantidade da amostra foi triturada utilizando um almofariz de ágata juntamente com brometo de potássio anidro (KBr) e colocada em um pastilhador com 12.0 mm de diâmetro e uma pressão da ordem de $1,0 \cdot 10^8\text{ Pa}$. As análises foram padronizadas utilizando-se sempre a mesma proporção amostra/KBr e a mesma massa da mistura no pastilhador.

3.1.2. Voltametria Cíclica (V.C.)

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato BAS CV-27 acoplado a um registrador X-Y Houston Instrument. Os voltamogramas foram registrados de uma célula convencional de três eletrodos sendo o de pasta de carbono modificado, o de carbono vítreo com filme entre os nanotubos de carbono

funcionalizados e nafion®, os de fibras de carbono funcionalizados como os de trabalho, o de referência $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{KCl}_{(\text{sat})}$ e um fio de platina como auxiliar.

3.1.3. *Curvas Termogravimétricas e Térmica Diferenciais Simultâneas (TG/DTA)*

As caracterizações das curvas termogravimétricas foram feitas com amostras previamente padronizadas com relação as suas massas, utilizando os aparelhos TGA-50 (thermogravimetric analyzer) e DTA-50 (differential thermal analyzer) ambos da Shimadzu Co. Nas caracterizações foi injetado ar sintético a uma velocidade de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ numa razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com uma faixa de análise no intervalo de $20\text{-}900^\circ\text{C}$.

3.1.4. *Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (E.I.S)*

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas em um Potenciostato/Galvanostato modelo PGSTAT-30 da Autolab, realizando-se inicialmente o registro de vários voltamogramas cíclicos até a estabilização do sistema para a exata localização dos potenciais redox.

Realizou-se então um experimento para localização do potencial do eletrodo em circuito aberto (OCP), o registro do valor de potencial em função do tempo até a estabilização deste (quando o potencial tornou-se constante) em aproximadamente 90 minutos. Registrou-se um novo voltamograma antes do início do estudo da impedância eletroquímica do sistema num potencial próximo ao potencial de pico da

oxidação do sistema redox (potencial faradáico) e no potencial de circuito aberto. O experimento foi realizado numa faixa de frequência de 1 mHz a 100 KHz, numa amplitude de 5 mV r.m.s., em temperatura ambiente de 25°C, onde foram coletados 60 pontos experimentais.

3.2. *Reagentes e procedência.*

Pó de grafite, Fisher Scientific grade#38

Nanotubos de carbono, FUNDEP (Belo Horizonte-MG) com pureza de 90%

Fibras de carbono, University of Cornell

4,4-dimetil- 2,2 bipyridina, 99%, Aldrich

Permanganato de potássio, Merck

Cloreto de tionila, Fluka

Ácido de 3,4-dihidroxibenzóico, 97%, Acros Organics

Anidrido acético, Synth

Cloreto de 4-nitrobenzoíla, 98%, Acros Organics

Cloreto de alumínio, Vetec

Diclorometano, P.A., Merck e Vetec

Argônio, Air Liquide Brasil Ltda.

Ácido clorídrico, 37%, Quimex

Ácido fosfórico, 85%, Merck

Ácido sulfúrico, P.A., Synth

Cloreto de rutênio triidratado, Aldrich

Ditionito de sódio, Reagen

Álcool benzílico, 99%, Merck

Água oxigenada, P.A., Merck

Perclorato de lítio, 95%, Alfa AESAR

Acetona, P.A., Quimex

3.3. Sínteses dos derivados de acila usados como modificadores na síntese de Friedel-Crafts.

Com exceção do cloreto de 4-nitrobenzoíla, 98%, adquirido da Acros Organics, os outros modificadores (derivados de acila) foram sintetizados seguindo-se os procedimentos descritos abaixo:

3.3.1. Síntese do ácido 2,2'-bipiridina 4,4'-dicarboxílico

Sintetizou-se o ácido 2,2'-bipiridina 4,4'-dicarboxílico, segundo o procedimento descrito na literatura por Nelissen et al. [64], refluxando-se 27 mmol de 4,4'-dimetil 2,2'-bipiridina (Aldrich) e 158 mmol de permanganato de potássio (Merck) em 280 mL de água deionizada, durante 14 horas.

Após a filtração acidulou-se a água mãe com 10 mL de ácido clorídrico, obtendo-se um precipitado branco, que foi lavado com água deionizada e seco em dessecador sob vácuo.

Rendimento: 74% ; ponto de fusão: acima de 250°C.

I.V.: ν 1720 cm^{-1} (C=O); Ressonância magnética nuclear de hidrogênio ($\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$, 300MHz): δ 8,65 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 5,1$ Hz, 2H; bpy-H-6,6'); 8,27 (s, 2H; bpy-H-3,3'); 7,74 (dd, $^4\text{J}(\text{H},\text{H}) = 1,4$ Hz, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 5,1$ Hz, 2H; bpy-H-5,5').

3.3.2 Síntese do derivado cloreto de 2,2'-bipiridina 4,4'-dicarbonílico

Obteve-se o cloreto de 2,2'-bipiridina 4,4'-dicarbonílico, segundo o procedimento descrito na literatura por Hasegawa et al. [65], refluxando-se 2,86 mmol do ácido 2,2'-bipiridina 4,4'-dicarboxílico em 9 mL de cloreto de tionila (Fluka), durante 18 horas a 70°C. Ao final deste tempo, evaporou-se o excesso de cloreto de tionila, constatou-se a formação de um produto sólido de cor amarelo de características marcantes, fumegante, odor forte e irritante que seria utilizado como modificador na funcionalização dos materiais eletródicos de carbono.

3.3.3 Acetilação do ácido 3,4-dihidroxibenzoico.

Em um béquer, adicionou-se 32 mmol do ácido 3,4-dihidroxibenzoico (Acros), e 5 mL de anidrido acético e cerca de 5 gotas de ácido fosfórico, sob agitação constante em banho de gelo, com a formação de um precipitado branco, segundo o procedimento descrito na literatura por Mennit B. Andrus [66]. Transcorridas 3 horas da reação, filtrou-se e lavou-se o precipitado com água gelada deixando-o em dessecador por dois dias.

3.3.4 Síntese do derivado cloreto de 3,4-dihidroxibenzoíla

Após a secagem, o cloreto de ácido foi obtido sob refluxo em 12 mL de cloreto de tionila, seguindo-se o mesmo procedimento utilizado na cloração do ácido 2,2'-bipiridina 4,4'-dicarboxílico descrito anteriormente [65].

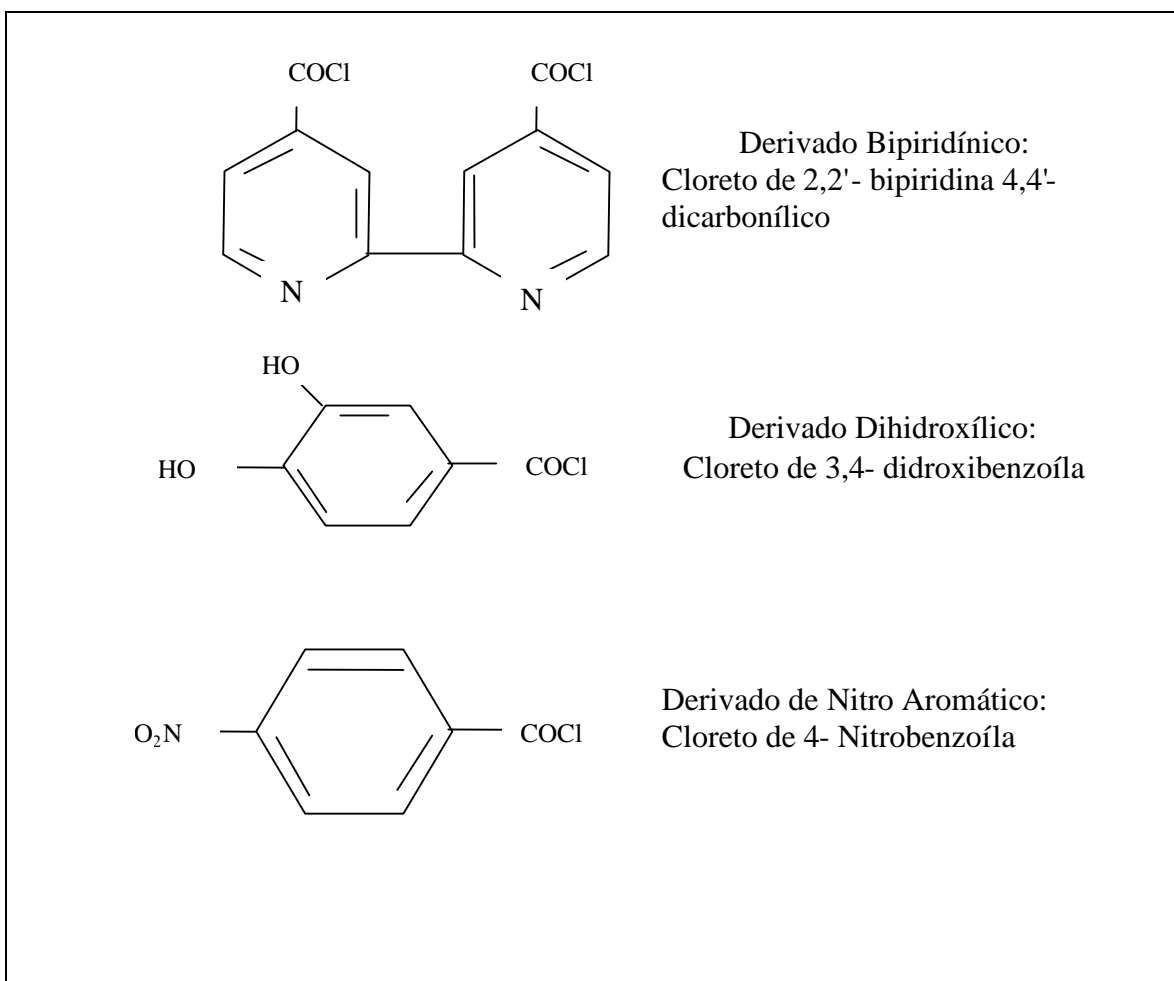


Figura 4: Estrutura dos Derivados de Acila (Modificadores) utilizados na síntese de Friedel-Crafts.

3.4. Síntese dos materiais carbonáceos eletródicos por funcionalização com os derivados de acila por meio da reação de Friedel-Crafts

Os materiais sintetizados foram obtidos por meio da reação da grafite (GFT) da (Fisher Scientific grade#38), dos nanotubos de carbono de paredes simples (CNT) e das fibras de carbono (CNF) com os modificadores:

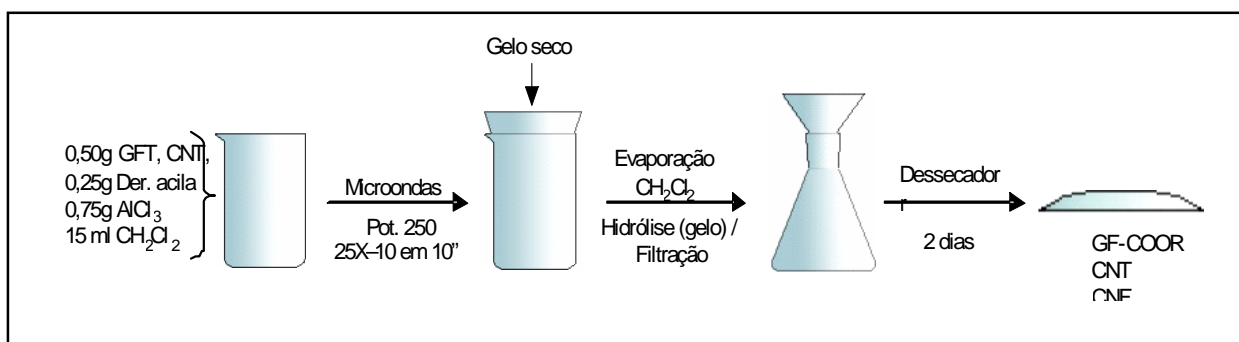


Figura 5. Esquema de aparelhagem utilizada durante o processo de síntese.

- Cloreto de 4-nitrobenzoíla (4-NB), 98%, (Acros Scientific), cloreto de 3,4-dihidroxibenzoíla (3,4-DHB) e do cloreto de 2,2'-bipiridina 4,4'-dicarbonílico (2,2-BP), foram sintetizados utilizando-se o método clássico da reação de Friedel-Crafts.

Foi usada na reação 0,5 g de grafite e 0,25 g dos modificadores (derivados de acila). A mistura foi colocada num béquer de teflon e adicionada 0,75 g do catalisador AlCl_3 em excesso e, em seguida, 15 mL de CH_2Cl_2 .

Posteriormente, o recipiente contendo os reagentes foi colocado dentro de um forno de microondas (Sharp) do tipo doméstico em potência 250 W, 10 em 10 segundos, por 20 vezes. Para que o CH_2Cl_2 não evaporasse, foi colocado um cadinho de porcelana contendo gelo seco (figura 5) na parte superior do béquer. Após a radiação, evaporou-se o CH_2Cl_2 e colocou-se gelo para hidrólise do AlCl_3 , filtrando-se em seguida.

O produto foi seco por dois dias em dessecador.

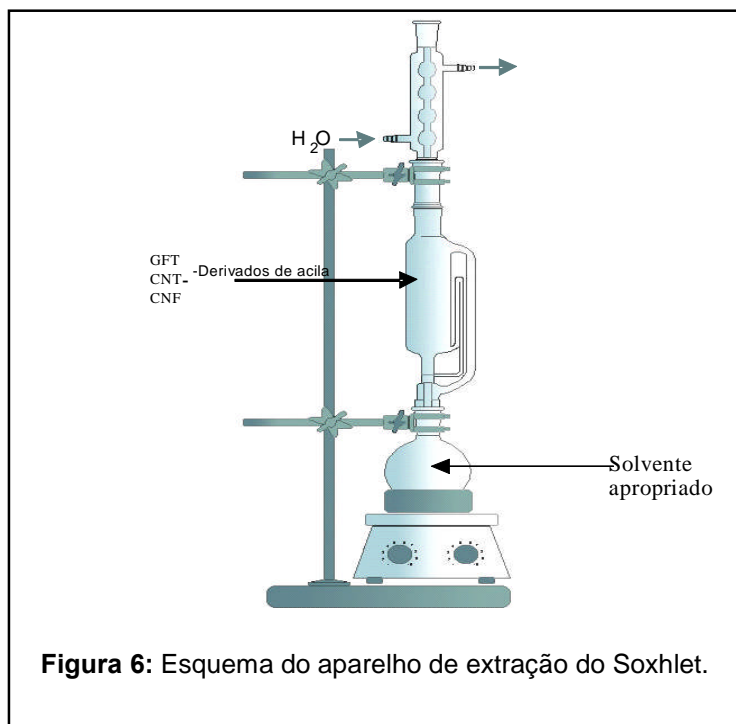


Figura 6: Esquema do aparelho de extração do Soxhlet.

Realizou-se então, um processo de extração com solvente em Soxhlet por 48 horas para os produtos de síntese (GFT-4NB e GFT-3,4DHB), trocando-se o solvente a cada 10 horas para se evitar a saturação do mesmo. O material foi seco novamente em dessecador por mais dois dias.

Para a grafite funcionalizada com derivado biperidínico (GFT-2,2BP) a extração do material de síntese não-ligado e intercalado entre as lamelas da grafite foi conseguido depois de repetidas (10) centrifugações (3000 rpm por 4 min) utilizando tampão fosfato $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 7,0 como extrator, até o completo desaparecimento da tonalidade rosa do derivado biperidínio, com posterior secagem em dessecador a vácuo por dois dias.

3.5. Caracterização em infravermelho.

3.5.1. Dos derivados de acila sintetizados.

As caracterizações dos derivados de acila usados na reação de Friedel-Crafts no infravermelho (IV-TF) foram feitas com amostras previamente padronizadas, utilizando-se 18,0 mg dos modificadores sintetizado e 0,75 g de KBr puro e seco em dessecador. A partir disso, as amostras foram deixadas em dessecador por um dia e em seguida, feitas as pastilhas. Estas foram analisadas no intervalo entre 4000 e 400 cm^{-1} em resolução de 16 cm^{-1} e 60 varreduras. O aparelho utilizado para análises de IV-TF foi o espectrofotômetro ABB Bomem MB 100.

3.5.2. Das grafites funcionalizadas pela reação de acilação de Friedel-Crafts.

As caracterizações no infravermelho (IV-TF) foram feitas com amostras previamente padronizadas, utilizando-se 2,0 mg do material sintetizado por Friedel-Crafts, tanto antes como depois da extração em Soxhlet e 0,75 g de KBr puro e seco em dessecador. Para comparação foram feitas amostras de mistura física (1,6 mg de GFT misturada com 0,32 mg dos modificadores (4-NB; 3,4-DHB; 2,2-BP constituindo uma incorporação de 20%) em 0,75 g de KBr. A partir disso, as amostras foram deixadas em dessecador por um dia e em seguida, feitas as pastilhas.

3.6. Medidas eletroquímicas

O eletrodo de pasta de carbono foi preparado com 0,05 g do material sintetizado pela reação de Friedel-Crafts e 2 gotas de óleo mineral. O eletrodo de pasta de carbono utilizado tinha uma área geométrica de aproximadamente 0,126 cm².

Para os nanotubos de carbono (CNT) funcionalizados, efetuou-se a confecção de filmes, que foram realizados nos experimentos em eletrodos de carbono vítreo e em eletrodos de ouro. O filme foi preparado a partir de 1 mg de nanotubos funcionalizados em 100 µL de Nafion® 0,5%, sendo utilizado apenas 2 µL na confecção do filme.

Os eletrodos de fibras de carbono (CNF) funcionalizadas foram confeccionados utilizando uma ponteira de pipeta do tipo descartável como corpo do eletrodo, sendo o contato elétrico feito entre as fibras imersas num poço de mercúrio (Hg°) e um fio de cobre imerso no poço como contato elétrico.

As medidas eletroquímicas foram realizadas através da técnica de voltametria cíclica. Foram utilizados eletrodos de platina como auxiliar e Ag/AgCl_(s)/KCl_(sat.) como referência. Os experimentos foram feitos utilizando tampão fosfato 0,1 mol.L⁻¹ como eletrólito de suporte em diferentes pHs e comparados com a mistura física.

3.7. Curvas Termogravimétricas e Térmicas Diferenciais Simultâneas

As técnicas termoanalíticas são definidas como métodos nos quais se mede a variação de uma determinada propriedade física de uma amostra em função do tempo ou da temperatura [67]. A termogravimetria (TG) acompanha a variação da

propriedade física massa, da amostra em função da temperatura, já a análise térmica diferencial (DTA) a propriedade física é a própria temperatura, em relação a variação de temperatura de um material de referência [68].

As caracterizações das curvas termogravimétricas (TG/DTA) foram feitas com amostras previamente padronizadas, utilizando 3,0 mg dos materiais (MF, GFT funcionalizada por Friedel-Crafts antes da extração e após a extração do excesso de material adsorvido fracamente). A mistura física foi preparada numa proporção de 0,2 g de GFT para 40 mg dos modificadores. Os materiais eletródicos funcionalizados (GFT-2,2BP, GFT-4NB, e GFT-3,4DHB) foram submetidos antes e após extração com auxílio do aparelho de soxhlet com solvente apropriado.

3.8. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica utilizada na análise de processos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo/solução eletrolítica. Trata-se de um método de identificação e determinação de parâmetros de um modelo elaborado com base na resposta de frequência do sistema em estudo. No experimento é utilizado um analisador de resposta de frequência acoplado a uma interface eletroquímica, a qual mede a resposta da corrente do sistema, à medida que se altera a frequência de um sinal senoidal de entrada (potencial). Portanto mediante um monitoramento das relações entre E versus I são obtidas a impedância do sistema e o ângulo de fase (ou defasagem da corrente em relação ao potencial aplicado). O propósito final da técnica de EIS é a obtenção de

dados que permitam compreender melhor o comportamento do eletrodo modificado [69].

As caracterizações foram feitas na faixa de frequência de 1 mHz a 100 KHz, em temperatura ambiente de 25°, numa amplitude de 5 mV r.m.s. com a coleta de 60 pontos experimentais no potencial de pico redox (Eredox) e no potencial de circuito aberto (OCP) em comparação com o material sintetizado pela síntese de Friedel-Crafts e mistura física.

3.9. *Algumas aplicações em eletrocatalise.*

Com o intuito de se efetuar algumas aplicações desses novos materiais, realizou-se alguns testes preliminares: no primeiro com o derivado biperidínico funcionalizado na grafite (GFT-2,2BP), realizou-se uma reação de substituição em complexos de rutênio por meio da troca do ligante do complexo de rutênio pelos grupamentos biperidínicos funcionalizados na superfície da grafite. Buscando-se combinar as propriedades oxidantes de sistemas aqua/oxo complexos de rutênio com as vantagens oferecidas pelos eletrodos modificados [70], propomos a preparação de eletrodos de pasta de carbono a partir da grafite funcionalizada e de eletrodos de fibras de carbono funcionalizadas nas condições de Friedel-Crafts com o derivado cloreto de 2,2'-biperidina 4,4'-dicarbonílico (EPC-2,2BP e CNF-2,2BP) por meio da substituição de ligantes lábeis dos complexos de rutênio $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ por uma biperidina. Realizou-se também a imobilização do precursor $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ na GFT-2,2BP.

Desta forma, aplicou-se estes materiais para promover a eletrooxidação do álcool benzílico, e verificar se o derivado carbonílico da grafite mantêm suas propriedades catalíticas comparado com a sua atividade em solução, ou quando está incorporado a grafite, sendo os resultados comparados com a mistura física entre a grafite e os complexos de rutênio.

O outro material com promissora aplicação, é constituído pelo nitro composto funcionalizado na superfície da grafite (GFT-4NB) em eletrooxidação de NADH. O GFT-4NB na sua forma reduzida, uma vez que o grupo amino formado é susceptível a interação enzimática (proteínas). A formação deste grupo foi verificada qualitativamente comparando-se o perfil potênciodinâmico antes e após a reação de redução do grupo nitro.

3.9.1 Utilização de complexos de rutênio em eletrooxidações de compostos orgânicos

3.9.1.a) Eletrocatalise em fase heterogênea dos complexos $[RuCl_2(PPh_3)_3]$, $[Ru(bpy)_2(OH_2)_2]^{2+}$, do precursor $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ ligados na GFT-2,2BP

Uma das diferenças entre a catálise homogênea e a heterogênea é que nesta última, a imobilização de catalisadores na vizinhança da fonte de elétrons reduz consideravelmente a quantidade de catalisador utilizado, constituindo-se desta forma uma vantagem econômica significativa. A catálise heterogênea com eletrodos

modificados apresenta ainda a vantagem de não ser necessária a separação do catalisador do meio reacional após o final da reação, simplificando o processo de isolamento e análise dos produtos.

A reatividade relativa pode ser determinada através da corrente catalítica obtida por voltametria cíclica. A corrente catalítica ocorre devido à presença de um substrato reativo em uma solução contendo o complexo. Ao fazer a varredura do voltamograma cíclico, ao chegar ao potencial redox do complexo, devido à presença do substrato é obtida uma corrente maior que um voltamograma sem este. A intensidade desta corrente catalítica está diretamente relacionada com a quantidade de complexo reduzido pelo substrato, portanto quanto maior a velocidade com que o substrato é oxidado quimicamente, maior será a quantidade de complexo presente no eletrodo para ser oxidado eletroquimicamente, ocorrendo assim um aumento na corrente catalítica.

Neste trabalho foram feitos estudos utilizando-se eletrodos de pasta de carbono funcionalizada com o grupo 2,2-BP capaz de se ligar aos complexos de rutênios por uma reação de simples troca de ligantes. Por meio de uma reação de substituição das duas moléculas de água do complexo $[Ru(bpy)_2(OH_2)_2]^{2+}$ por uma bipyridina ligada covalentemente na superfície da grafite que foi utilizado na confecção de eletrodos de pasta de carbono quimicamente modificado por aqua/oxo complexos de rutênio covalentemente imobilizados, e aplicados na eletrooxidação de compostos orgânicos, apresentando bons resultados.

3.9.1.b) Ligação dos complexos de rutênio na grafite funcionalizada com derivado bipyridínico (GFT- 2,2BP -Ru)

A reação destes complexos de rutênio com o ligante bipyridínico funcionalizado na grafite foi conseguida seguindo-se o procedimento da síntese de novos complexos trocando-se ligantes do complexo original por uma bipyridina da (GFT-2,2BP).

Para o $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ partiu-se de 0,02 mmol dissolvendo-o em CH_2Cl_2 (5 ml) previamente desaerado com argônio. Adicionou-se 0,1g da grafite funcionalizada com derivado bipyridínico (GFT-2,2BP) sob agitação constante por 45 minutos.

Para o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OH}_2)_2](\text{PF}_6)_2$ partiu-se de 0,02g (0,02 mmol) dissolvendo-o em CH_2Cl_2 (5 ml) previamente desaerado com argônio. Adicionou-se 0,1g da grafite funcionalizada com o derivado 2,2-BP e irradiou-se em forno de microondas 40 W por um tempo máximo de 2 minutos (15 em 15 segundos de irradiação acrescentando-se se necessário mais CH_2Cl_2).

Para o precursor $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ partiu-se de 0,05g (0,05 mmol) dissolvendo-o em (5 ml) de dimetilformamida (DMF) previamente desaerada com argônio, adicionando a esta 0,2g da grafite funcionalizada com o derivado 2,2-BP e irradiou-se sob microondas a 40 W por um tempo total de 2 minutos.

3.9.1.c) Ligação dos complexos de rutênio nas fibras de carbono funcionalizadas com derivado bipyridínico (CNF- 2,2-BP).

O procedimento da ligação/imobilização covalente dos complexos de rutênio nas fibras de carbono funcionalizadas foi igual ao aplicado para a grafite funcionalizada, descrito acima (item 3.9.1.b).

3.9.1.d) Eletrocatalise em fase heterogênea do complexo $[Ru(bpy)_2(OH_2)_2] (PF_6)_2$ ligado na CNF-2,2BP.

Neste trabalho foram feitos estudos utilizando-se eletrodos de fibras de carbono funcionalizadas com o grupo 2,2-BP capaz de se ligar aos complexos de rutênios pela troca das águas por uma bipyridina. Os eletrodos de fibras de carbono quimicamente modificadas pelos complexos de rutênio, foram aplicados em eletrooxidações de compostos orgânicos, em especial o álcool benzílico com resultados promissores.

3.10. Redução química do nitro composto funcionalizado na grafite (GFT-4NB)

Adicionou-se 0,5g da grafite funcionalizada com derivado nitro (GFT-4NB) em 20 mL de água previamente aquecida, e a este foram acrescentados lentamente 1,2 g

tionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) sob agitação constante a uma temperatura de 80°C por 6 horas (Apostila da Aula Experimental de Química Geral da FCFRP-USP).

3.11. *Modificação da superfície da grafite através da oxidação química*

O objetivo desta variância na modificação da superfície da grafite é a comprovação que esta pode funcionar como um reagente aromático inorgânico em reação típicas, como a cloração, nitração, sulfuração, etc.

Pelos espectros de infravermelho destas grafites oxidadas quimicamente observa-se o aumento da concentração dos grupos hidroxilas, carbonílicos, fenólicos, lactônicos, quinólicos e ácidos carboxílicos na superfície da grafite. A presença destes grupos tornará possível a cloração deste material oxidado modificando assim os sítios presentes na superfície sendo agora capazes de ancorar e ou ligar outros grupos funcionais; como por exemplo nas ligações amídicas com proteínas com extensa aplicação nas áreas bioquímica e biomédica.

- a) Em uma mistura de $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (3:1);
- b) Em H_2O_2 conc.;

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterizações dos intermediários de acila

4.1.1. Espectroscopia de infravermelho

4.1.1.a) Do derivado biperidínico

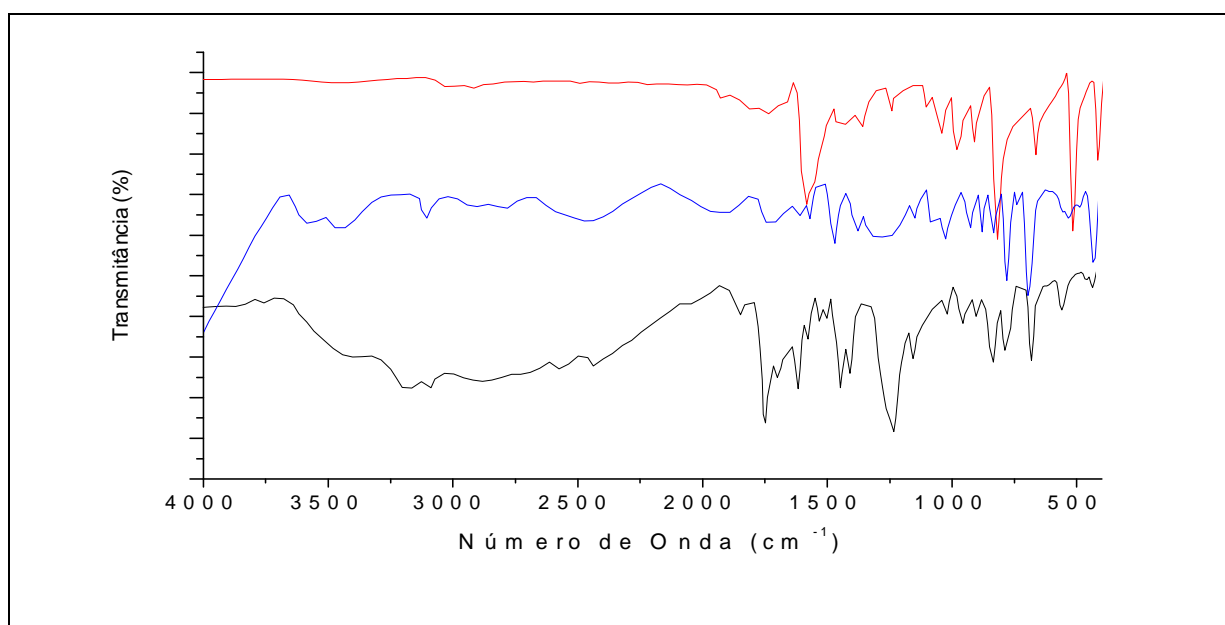


Figura 7: Espectro de absorção na região do infravermelho do material de partida 4,4'-dimetil 2,2'-bipiridina (vermelho) do ácido 2,2'-bipiridina 4,4'-dicarboxílico (azul) e do cloreto de 2,2'-bipiridina 4,4'-dicarbonílico (preto) em pastilhas de KBr.

Os espectros vibracionais obtidos para as biperidinas substituídas possuem uma combinação de bandas referentes ao anel biperidínico e aos respectivos grupos substituintes. Observam-se bandas características dos anéis biperidínicos:

ν C-H aromático 3056 cm^{-1} de fraca intensidade;

$\nu_{\text{simétrica}}$ C=N 1592 cm^{-1} de forte intensidade;

$\nu_{\text{simétrica}} \text{C}=\text{C}$ 1561 cm^{-1} de média intensidade;

$\nu_{\text{assimétrica}} \text{C}=\text{C}$ 1458 cm^{-1} de forte intensidade;

Para os grupos substituintes metila:

$\nu \text{C}-\text{H}_{\text{alifático}}$ 2920 cm^{-1} referente a frequência do estiramento da ligação C-H em alifáticos;

$\delta_{\text{simétrico}} \text{C}-\text{H}$ 1450 cm^{-1} ;

$\delta_{\text{assimétrico}} \text{C}-\text{H}$ 1370 cm^{-1} , entretanto este modo vibracional da deformação angular é encoberto pela banda de estiramento simétrico dos anéis biperidínicos.

Comparando-se os espectros de infravermelho do derivado metilado (vermelho) com o intermediário ácido dicarboxílico (azul), verifica-se o aparecimento das bandas em 1715 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} referentes às ligações C=O carbonílica e vibração O-H respectivamente. Encontram-se ainda bandas relativas à deformação angular da ligação O-H em torno de 1450 cm^{-1} e ao estiramento da ligação C-O em 1320 – 1210 cm^{-1} na forma de uma banda larga indicando a existência de uma mistura entre as formas monômeras e dímeras do ácido formado. As frequências em 825 cm^{-1} e 930 cm^{-1} referem-se às deformações angulares das ligações C-O-C e C-O-H respectivamente.

A banda referente à formação do cloreto de acila é relativa à ligação C-Cl do cloreto de acila em aromáticos apresenta-se em 1050 a 1035 cm^{-1} .

4.1.1.b) Do derivado dihidroxílico.

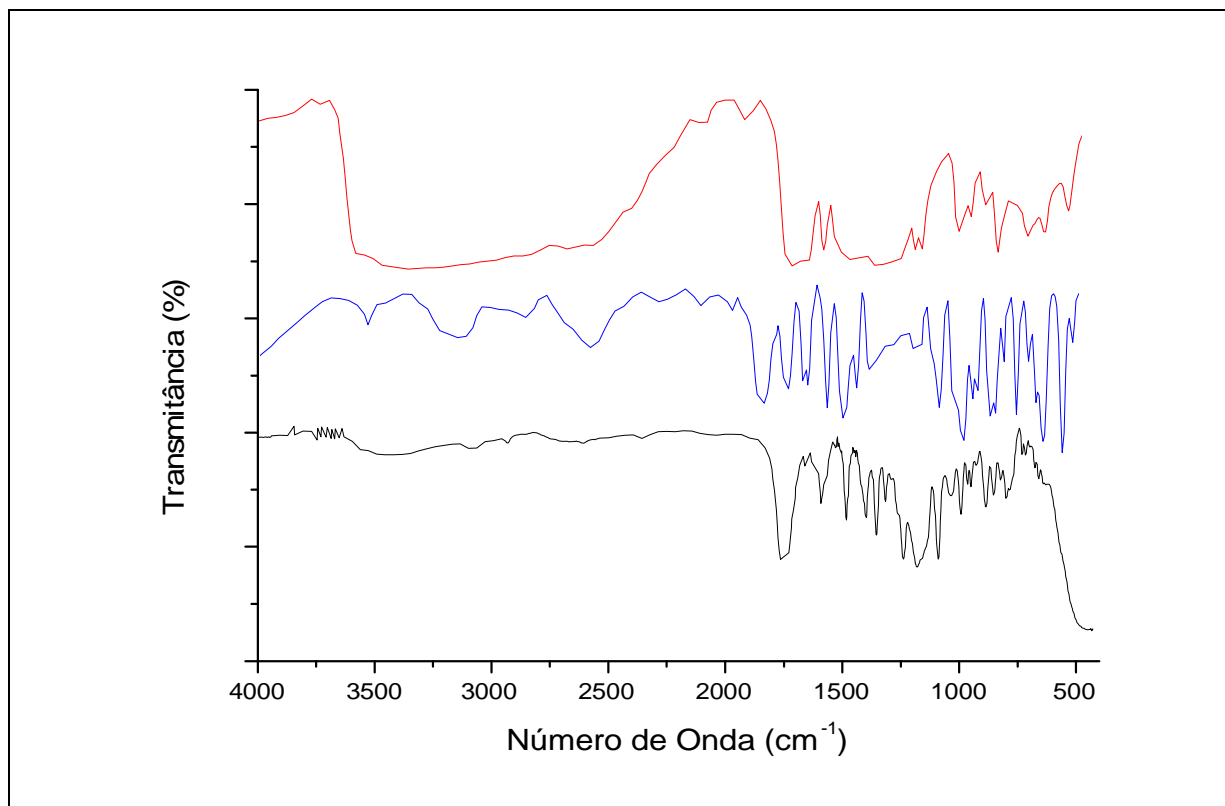


Figura 8: Espectro de absorção na região do infravermelho do material de partida ácido 3,4-dihidroxibenzoico (vermelho), do material acetilado (azul) e do cloreto de 3,4-dihidroxibenzoíla (preto) em pastilhas de KBr.

O espectro de infravermelho do material de partida ácido 3,4-DHB (vermelho) se mostra característico com bandas em torno de 3500 cm^{-1} referente à vibração OH, e em 1715 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação CO carbonílico. Observam-se também, bandas referentes aos modos vibracionais de deformação angular entre as ligações C-O-H em 930 cm^{-1} e a O-C-O em torno de 823 cm^{-1} .

A banda de pequena intensidade observada entre 1050 e 1035 cm^{-1} refere-se à ligação C-Cl de aromáticos na formação do cloreto de acila (preto) após a reação do ácido protegido com cloreto de tionila e o produto utilizado como modificador na síntese de Friedel-Crafts.

4.2. Mecanismo da reação de acilação de Friedel-Crafts entre os materiais carboníferos (GFT, CNT, CNF) com os derivados de acila.

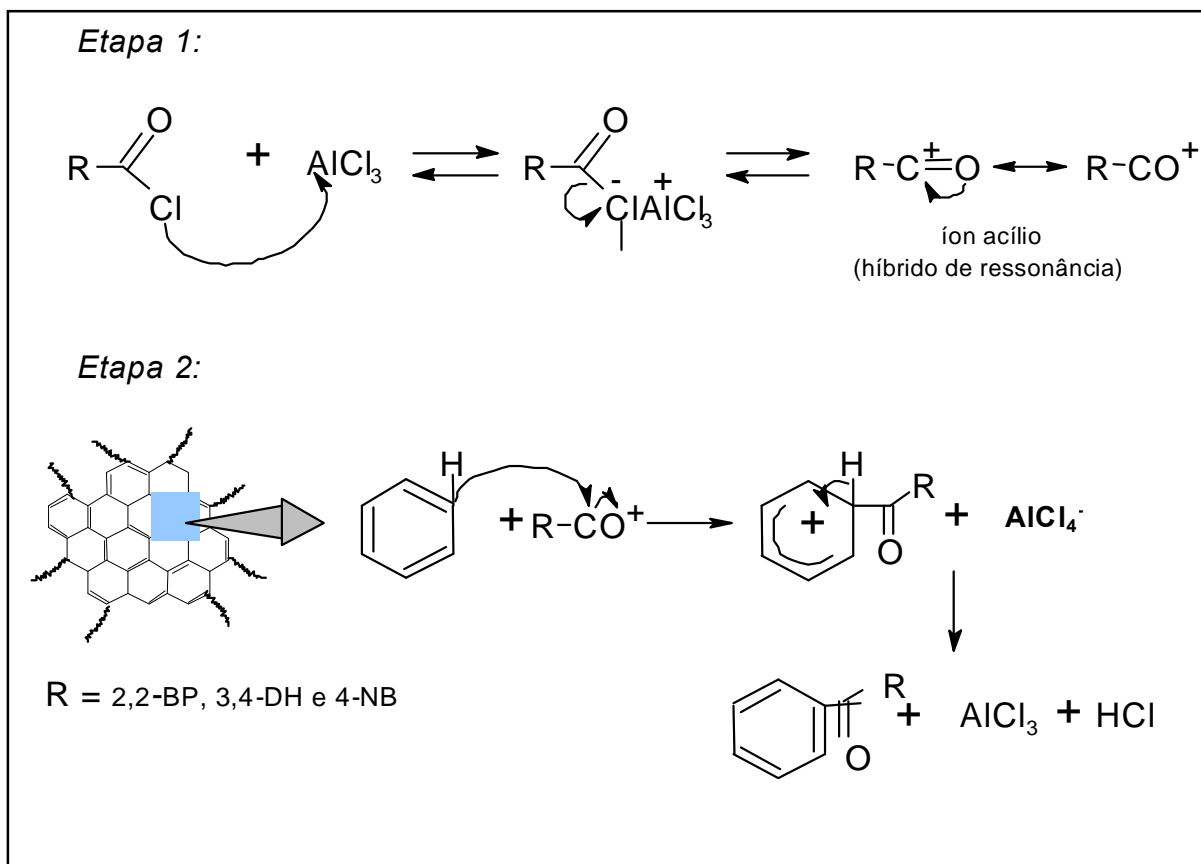


Figura 9: Mecanismo de síntese dos materiais carboníferos funcionalizados com os derivados de acila.

O mecanismo proposto para modificação da grafite, dos nanotubos e das fibras de carbono é a reação clássica de Friedel-Crafts. Entretanto, para esta reação foi utilizado um forno de microondas, já que estes materiais gráfiticos apresentam forte absorção de energia na região deste comprimento de onda, resultando num menor tempo no processo de síntese.

Inicialmente, o grupo cloreto dos derivados de acila combina-se com o AlCl_3 , formando um complexo que, em seguida, dissociará em íon acílio AlCl_4^- . Para que a

primeira etapa (figura 9) ocorra de maneira eficaz, é necessária a adição do AlCl_3 anidro em excesso, deslocando a reação para direita.

Na segunda etapa (figura 9), a grafite reage com o íon acílio (carbocátion), formando o íon arênio. Em seguida, a perda de um próton regenera o AlCl_3 , libertando ácido clorídrico ao meio. Além disso, tem-se verificado a importância da umidade da grafite durante o processo de síntese, já que este reagente não possui grupos de saída e o hidrogênio proveniente da H_2O adsorvida na grafite teria este papel na reação.

Devido à possibilidade de intercalação e adsorção dos derivados de acila entre as lamelas da grafite, foram feitas extrações com acetona em soxhlet, pois, o excesso de material não ligado pode-se difundir para solução em análises eletroquímicas, prejudicando as medidas.

4.3 Caracterização por espectroscopia na região do Infravermelho da grafite funcionalizada.

4.3.1. Grafite funcionalizada com o nitro composto (GFT-4NB).

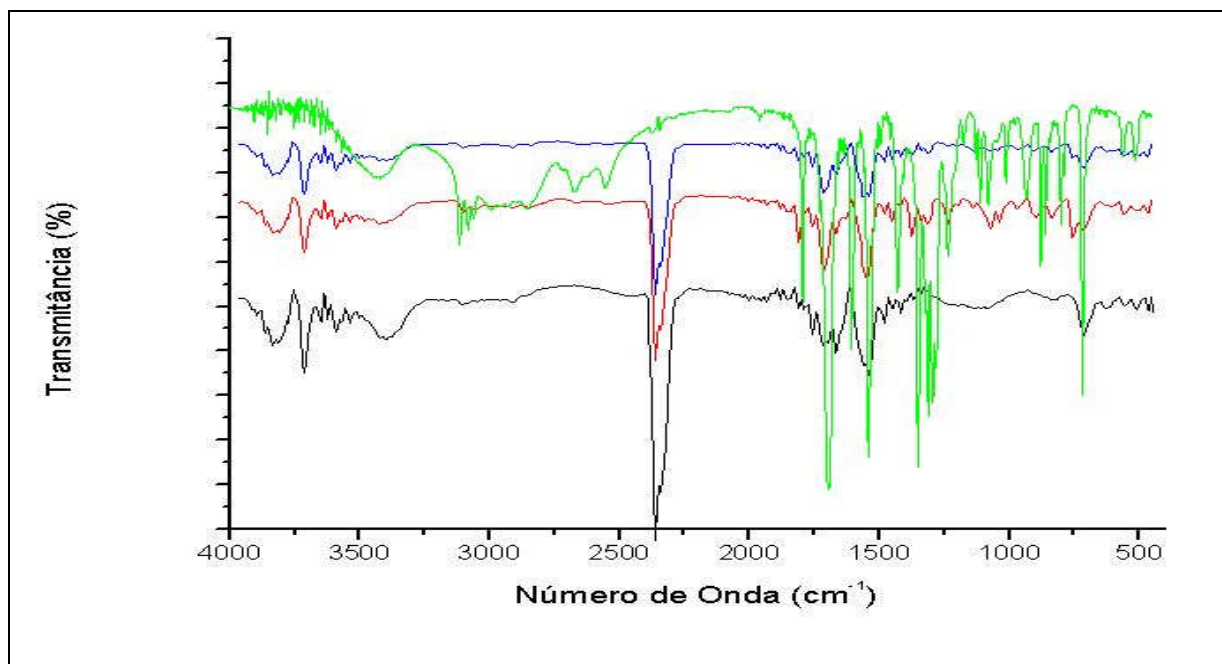


Figura 10: Espectros na região do infravermelho com composto 4-NB puro (verde); mistura física entre a grafite e o nitro derivado (azul); ligado a grafite antes da extração com acetona (vermelho) e ligado a grafite após a extração (preto), em pastilhas de KBr.

Comparando-se os espectros apresentados na figura 10, observa-se para o material sintetizado (azul e laranja) o aparecimento de novas bandas, apesar de ligeiramente encobertas pelas bandas do 4-NB adsorvido e mesmo incorporado. Mesmo o 4-NB não sendo muito reativo, pode-se observar o deslocamento da banda em 1516 cm⁻¹ e 1648 cm⁻¹ referente à formação da ligação carbonílica cetônica. Estas bandas, acima referidas, têm suas intensidades aumentadas após a extração

do excesso de 4-NB sem reagir, indicando que estas podem ser atribuídas à formação da ligação com a grafite.

4.3.2. Grafite funcionalizada com o composto biperidínico (GFT-2,2BP).

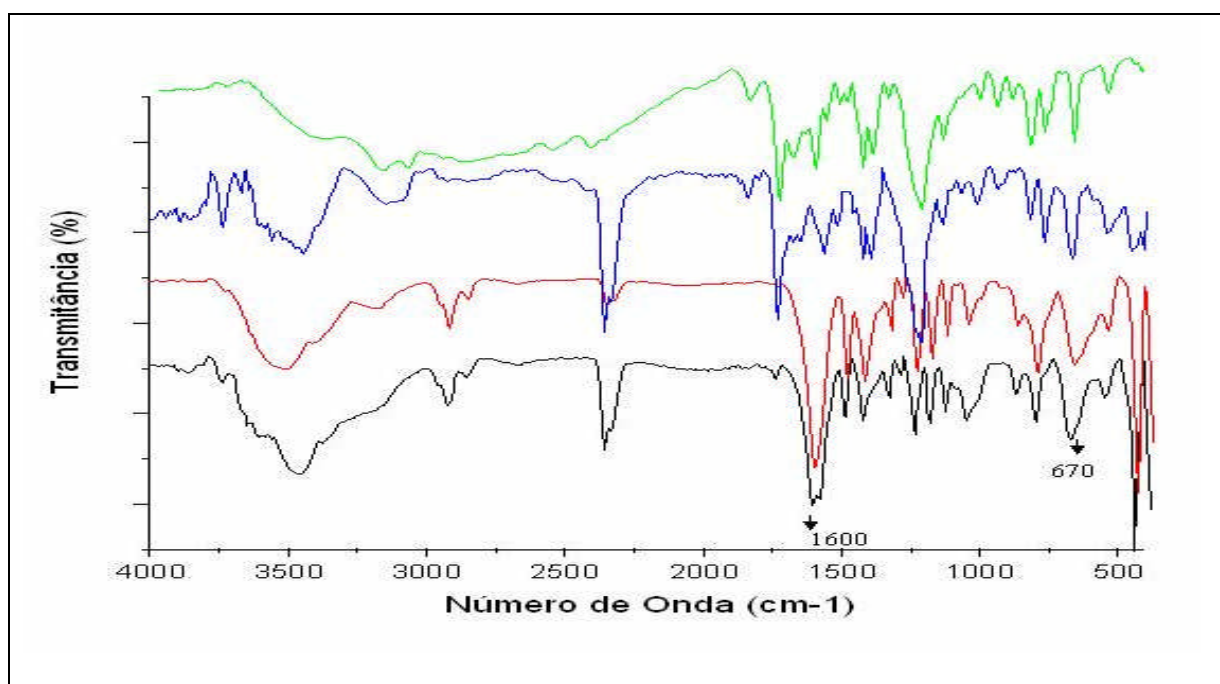


Figura 11: Espectros de absorção na região do infravermelho do derivado biperidínico puro (verde), da mistura física da grafite com o modificador biperidínico (azul), da grafite funcionalizada antes da extração em acetona (vermelho) e após a extração (preto), em pastilhas de KBr.

Os espectros da grafite funcionalizada com derivado biperidínico são apresentados na figura 11. Da mesma forma que observado com o derivado com 4-NB, neste caso observa-se que o espectro referente a grafite funcionalizada com derivado 2,2-BP apresenta a banda carbonílica do ácido 1715 cm^{-1} deslocada para comprimentos de onda menores 1600 cm^{-1} , sugerindo a formação da ligação

cetônica. Observam-se as bandas de absorção característica das acilações com a grafite em 670 cm^{-1} sendo intensificadas após a extração (preto).

4.3.3 Grafite funcionalizada com o composto dihidroxílico (GFT-3,4DHB).

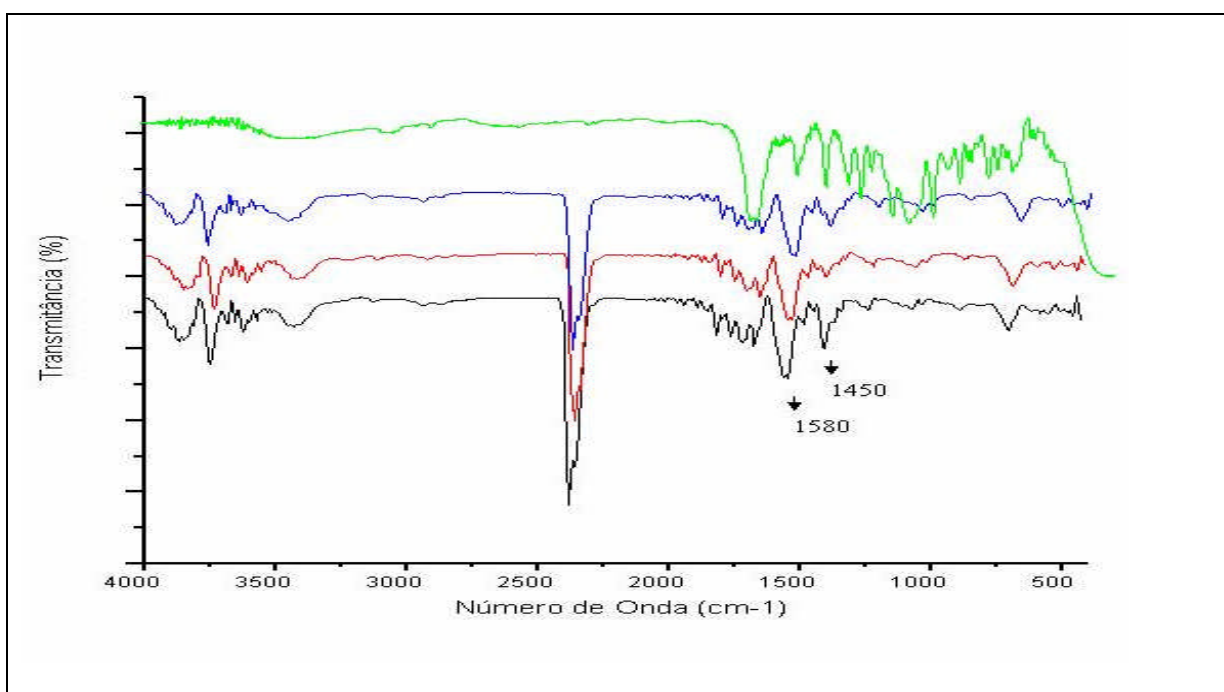


Figura 12: Espectro de absorção na região do infravermelho do derivado 3,4 dihidroxílico puro (verde), da mistura física (azul), da grafite funcionalizada com 3,4-DHB antes da extração (vermelho) e após a extração (preto), em pastilhas de KBr.

Observa-se pela Figura 12, que os espectros de absorção na região do infravermelho apresentam um aumento da intensidade da banda na região de 1.450 cm^{-1} na grafite funcionalizada após a extração do excesso do material que não reagira. E semelhantemente ao observado para a grafite funcionalizada com o nitro derivado, observa-se o deslocamento da banda em 1516 cm^{-1} e 1648 cm^{-1} referente

à formação da ligação carbonílica cetônica. Estas bandas têm suas intensidades aumentadas após a extração do excesso de 3,4-DHB que não reagiu, indicando que estas podem ser atribuídas à formação da ligação com a grafite.

As caracterizações por espectroscopia de infravermelho mostraram poucas mudanças significativas em comparação com a mistura física, em função das bandas estarem um pouco encobertas pelas bandas do material adsorvido e mesmo incorporado. Inicialmente, foram feitas comparações entre as amostras de grafite funcionalizada antes e depois da extração em comparação com a mistura física. Observou-se que as bandas correspondentes ao derivado puro não se alteraram com a mistura. Entretanto, após a síntese pelo método de Friedel-Crafts ocorreram mudanças nos deslocamentos nas bandas, indicando a possibilidade dos derivados de acila estarem ligados covalentemente a grafite.

A banda em 1516 cm^{-1} , é correspondente à carboxila do derivado de acila. Observou-se que esta banda, após a reação, teve um deslocamento para 1580 cm^{-1} , característica das cetonas ferrocínias obtidas por Friedel-Crafts.

A banda em 1645 cm^{-1} , é correlata à frequência de estiramento da ligação C=C da grafite e dos aromáticos. Após a reação, o produto mostrou-se esta banda com maior intensidade em comparação as substâncias separadas.

A banda em 2350 cm^{-1} pode ser atribuída ao CO_2 . O espectro mostrou que as bandas referentes à síntese após extração em acetona, apresentou uma maior intensidade, comparando-se com o espectro antes da extração. Isto se deve ao fato da extração dos derivados intercalados e/ou adsorvidos nas lamelas da grafite por acetona em Soxhlet. Assim, a substância ligada estaria em maior proporção, resultando num aumento da intensidade da banda. Esta comparação pode ser feita já que as massas das amostras foram iguais.

4.4. Caracterização por espectroscopia de infravermelho da grafite oxidada quimicamente.

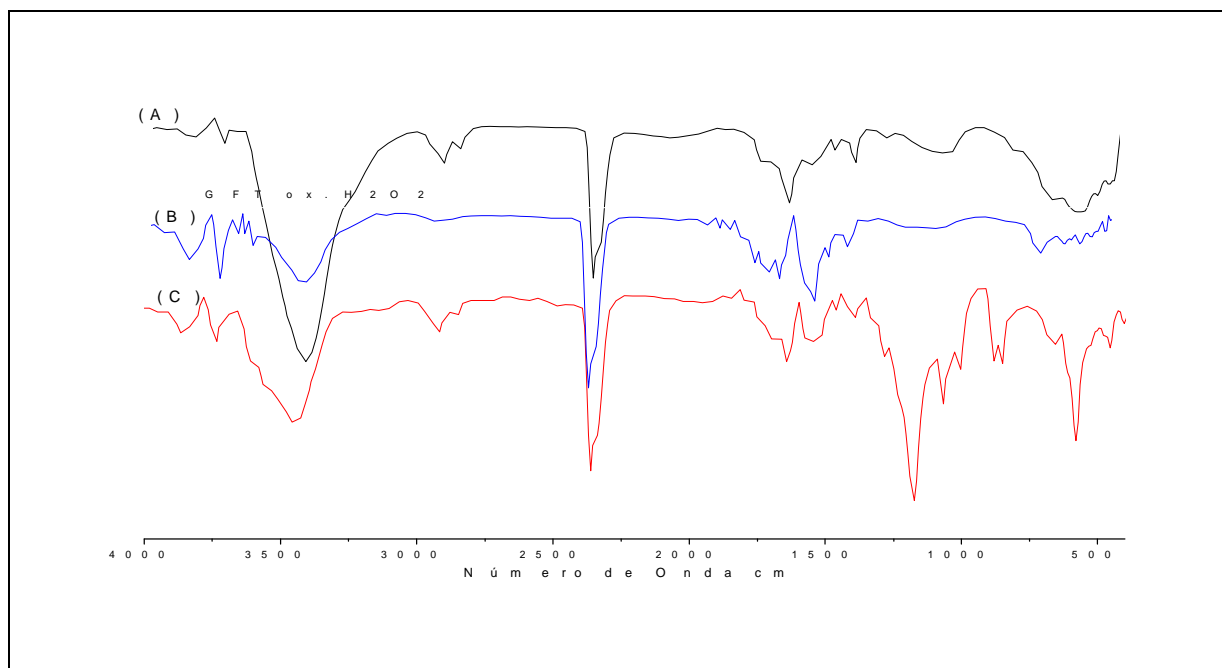


Figura 13: Espectros de infravermelho para GFT pura (preto); para GFT oxidada com H₂O₂; (azul) , e para a GFT oxidada com HNO₃ + H₂SO₄ à quente (vermelho), em pastilhas de KBr.

Observando-se os espectros verifica-se que a GFT oxidada com a mistura de ácidos à quente possui uma maior concentração de sítios oxidados em relação a que foi atacada com água oxigenada sendo, portanto, escolhida para o procedimento da cloração com cloreto de tionila.

Através dos espectros de absorção o aparecimento dos estiramentos em 1715 cm⁻¹ referente ao grupo carboxílico, os estiramentos em 1574 cm⁻¹ referentes aos grupos carboxilatos estão previstos e indicam grupamentos contendo oxigênios na superfície. Observam-se ainda os estiramentos vibracionais em 3426 cm⁻¹ e 1166 cm⁻¹, referentes às vibrações dos grupos O-H e C-O-H respectivamente.

4.5. Estudos eletroquímicos

De maneira geral todos os materiais obtidos pela síntese entre a grafite e os derivados de acila estudados apresentam comportamento eletroquímico diferente da correspondente mistura física com cada derivado. Os voltamogramas cíclicos foram feitos em várias faixas de potencial e em diferentes velocidades de varredura (20 a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$); a partir deles foi possível obter alguns parâmetros eletroquímicos como corrente de pico catódica (I_{p_c}), anódica (I_{p_a}), potenciais de pico catódico (E_{p_c}) e anódico (E_{p_a}), além da reversibilidade dos sistemas. O tratamento matemático destes dados pode fornecer informações a respeito do controle de transferência de massa, da reversibilidade da transferência eletrônica, da possível existência de reações químicas acopladas e de maneira geral pode ajudar na compreensão dos diversos mecanismos dos processos eletródicos.

4.5.1. Comportamento voltamétrico da grafite funcionalizada com o derivado 4-NB

(A) e da mistura física (B).

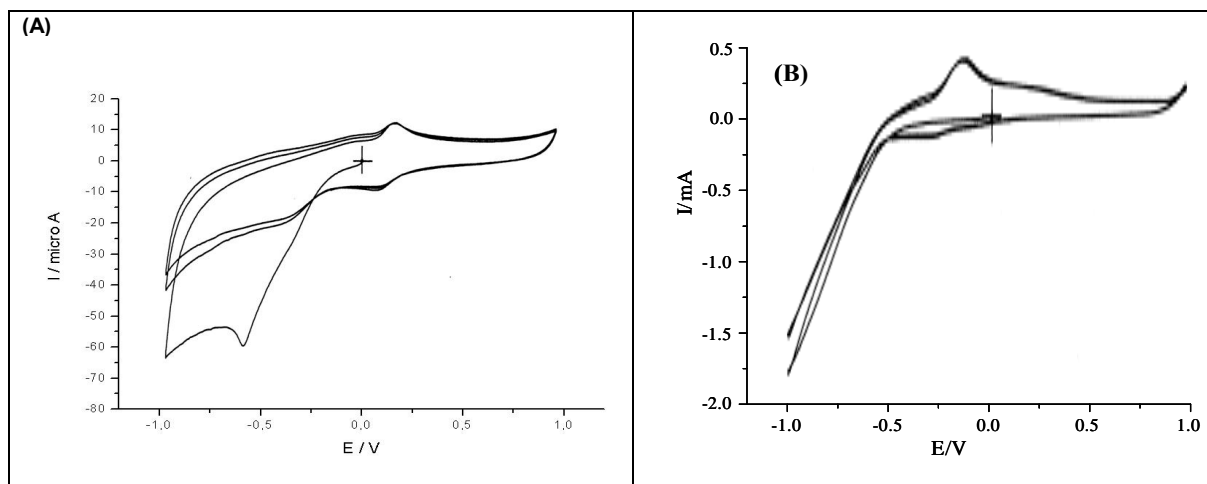


Figura 14: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono obtidos com a grafite funcionalizada (A) e a grafite com 4-NB incorporado (B), em solução tampão fosfato 0,1 mol.L⁻¹, pH 7,0 e $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ versus Ag/AgCl.

A Figura 14 mostra os voltamogramas cíclicos dos EPC com a grafite funcionalizada com o derivado 4-nitrobenzoíla (A) e com o mesmo incorporado na grafite (B) constituindo uma mistura física. Nota-se claramente que o perfil voltamétrico do derivado funcionalizado é diferente do obtido pelo material incorporado.

A GFT-4NB não mostrou nenhum pico na primeira varredura anódica (Figura 14 A), sendo observado um pico catódico na varredura inversa $E_{p_c} = -0,50 \text{ V}$ versus o eletrodo de referência $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{KCl}_{(\text{sat})}$ que pode ser atribuído à redução do grupamento nitro do derivado ligado à grafite. A redução deste grupo em meio aquoso leva a formação de hidroxilamina via um intermediário nitroso, cujo processo

redox pode ser atribuído ao par de picos em +0,26 V e +0,18 V com a transferência reversível de 2H^+ e 2e^- . Um comportamento semelhante foi observado por Compton [10] para o derivado de p-nitrofenil ligado à grafite e aos nanotubos de carbono. Segundo o autor, este mecanismo de redução do derivado de nitro aromático ocorre segundo as reações descritas abaixo:

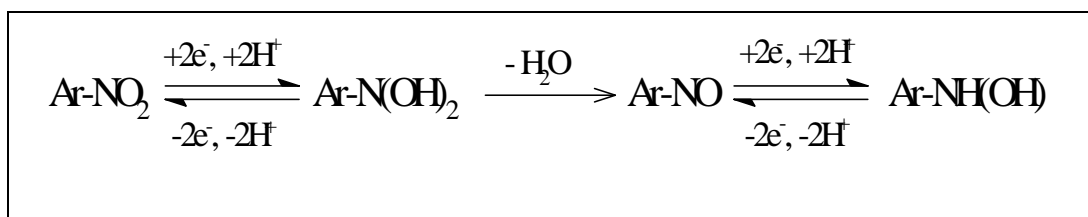


Figura 15: Mecanismo geral proposto para a redução eletroquímica do derivado nitro aromático.

O voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de carbono da mistura física entre a grafite e o nitro composto no mesmo eletrólito de suporte mostra um comportamento distinto, iniciando-se pelo fato da redução do grupo nitro ocorrer em potenciais mais negativos. Esse comportamento poderia ser atribuído ao fato do 4-NB estar ligado à grafite, e a grande densidade eletrônica da mesma facilita a doação de elétrons para o grupo nitro.

Observa-se na mistura física que a corrente tende a diminuir com o número de ciclos, sendo que após alguns poucos minutos, os picos de oxidação e redução desaparecem. Entretanto, após a renovação de superfície do eletrodo, tem-se uma resposta semelhante ao processo inicial.

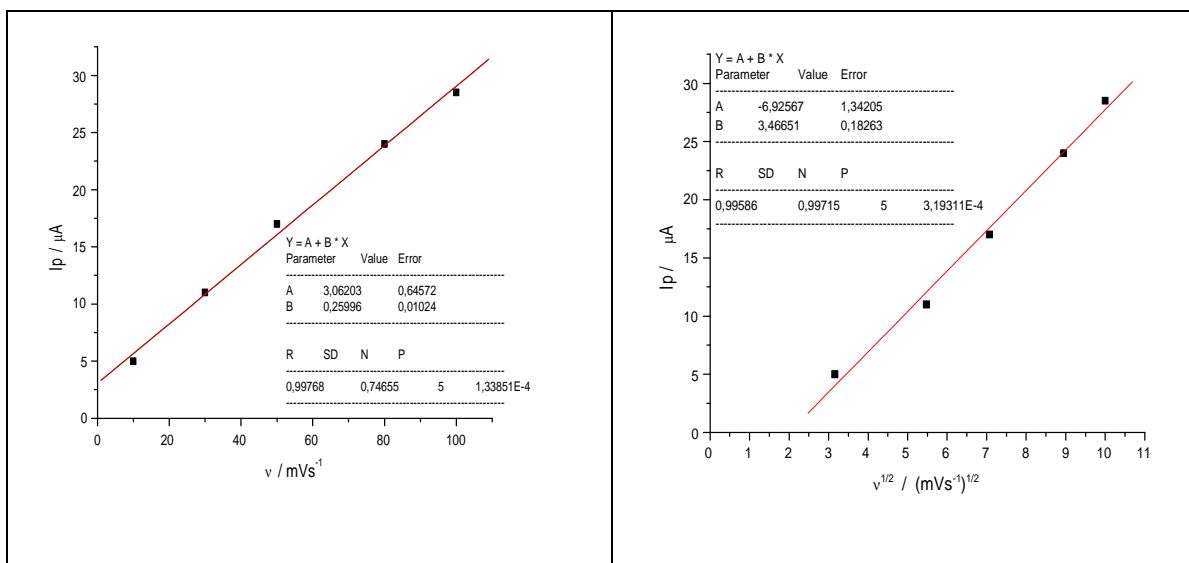


Figura 16: Dependências da corrente de pico i_p (μA) em função da velocidade de varredura v ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$), em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)^{1/2}.

A figura 16 evidência um comportamento misto entre uma espécie confinada na superfície do eletrodo e um processo controlado por difusão.

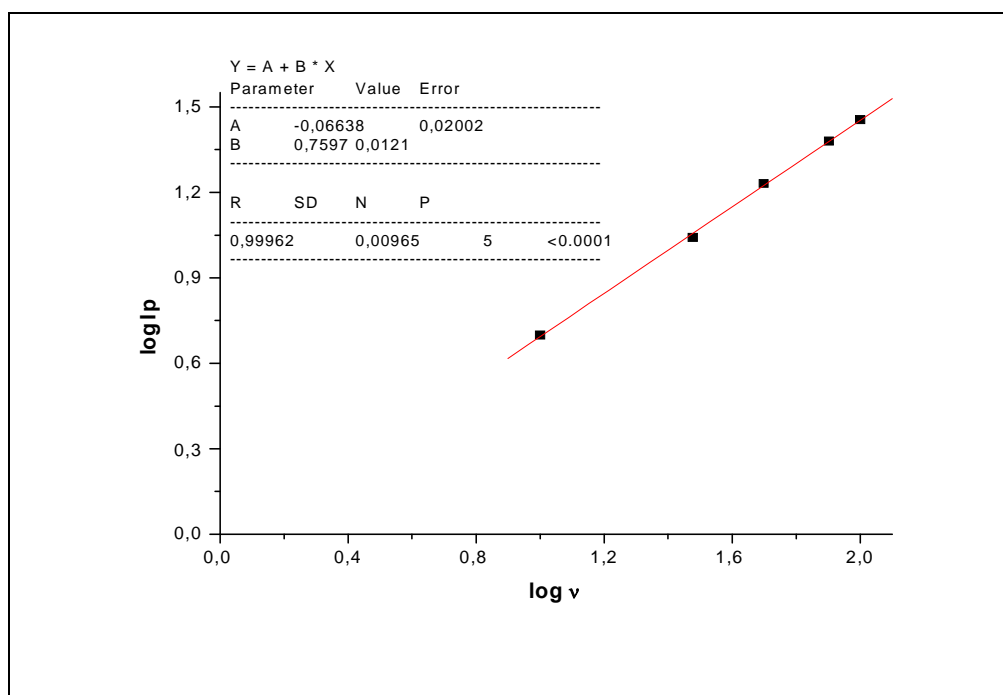


Figura 17: Dependência de $\log i_p$ em função do $\log v$, indicando um valor de 0,7597 para o coeficiente angular.

Fazendo-se $\log i_p$ versus $\log v$ (Fig. 17) obtêm-se um valor do coeficiente angular da reta que é de 0,7597. Este valor intermediário, entre 0,5 para um processo controlado por difusão e 1 para um processo com substância confinada na superfície do eletrodo, é uma evidência do comportamento misto para o sistema. O comportamento misto pode ser explicado pelo fato da grafite possuir uma estrutura lamelar o que favorece a intercalação dos derivados de acila durante a síntese. Sendo sua extração dificultada, em função da alta energia de intercalação que esta possui, ficando desta forma, parte do material não ligado após a extração por Soxhlet intercalado, podendo posteriormente durante a varredura vir a lixiviar, configurando um aspecto de difusão. Temos ainda a possibilidade mais plausível atribuir-se o aspecto difusional a um processo de fluxo iônico do eletrólito até o eletrodo, ou seja, por meio de uma interação iônica do eletrólito com o material modificado, de modo a atingir o equilíbrio ou a eletroneutralidade entre as cargas [4].

A diminuição das correntes dos picos de oxidação e redução do eletrodo na mistura física, pode ser atribuída ao fato do 4-NB possuir certa solubilidade em solução aquosa, ocorrendo lixiviação do mesmo para a solução. Além disso, foi observado que a solução torna-se amarelada após sucessivas varreduras. O 4-NB apenas incorporado e adsorvido na grafite não possui influência direta da densidade eletrônica da grafite apresentando altos potenciais de redução. O mesmo comportamento foi observado para os estudos em outros meios e pHs (vide figuras 19 e 20).

O processo redox referente à oxidação/redução da hidroxilamina/nitroso com a transferência de $2H^+$ e $2e^-$, ocorre nas três condições de pH para a GFT-4NB (figuras 14, 18 e 19), apenas apresentando um deslocamento para potenciais

positivos no ácido. Os picos mostrados sofrem inteira influência do pH do meio, podendo estar deslocados para potenciais mais positivos ou mais negativos.

Pelo mecanismo da reação de redução do grupamento nitro na Figura 15, observa-se que o aumento da concentração de H^+ desloca o equilíbrio para a formação da espécie hidroxilamina. Portanto em pH 1,0 o potencial de redução seria menor que nos demais pH como se observa na figura 19 (A). Em pH 7,0 seria um valor intermediário de potencial e para pH 11,0 seria o maior como se observa nas figuras 14 (A) e 18 (A) respectivamente.

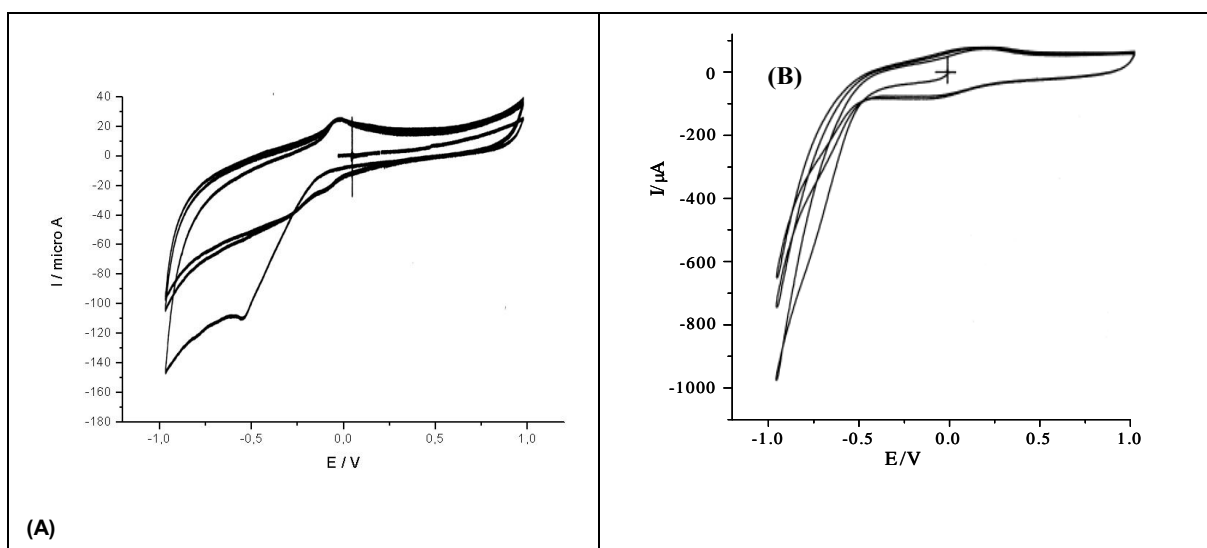


Figura 18: Voltamogramas dos eletrodos de pasta de carbono (EPC) com a grafite funcionalizada com o nitro composto (GFT-4NB) **(A)** e da mistura física **(B)** em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 11,0 com $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ versus Ag/AgCl.

O comportamento voltamétrico dos eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o nitro derivado (A) e da mistura física (B) em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 11,0 com uma velocidade de varredura de 100 mVs^{-1} apresentam um comportamento distinto e são mostrados na Figura 18.

São observados processos redox em (A), um em $E_{pa} = -0,10$ V e $E_{pc} = -0,13$ V, correspondente ao par hidroxilamina/nitroso com a transferência reversível de $2H^+$ e $2e^-$.

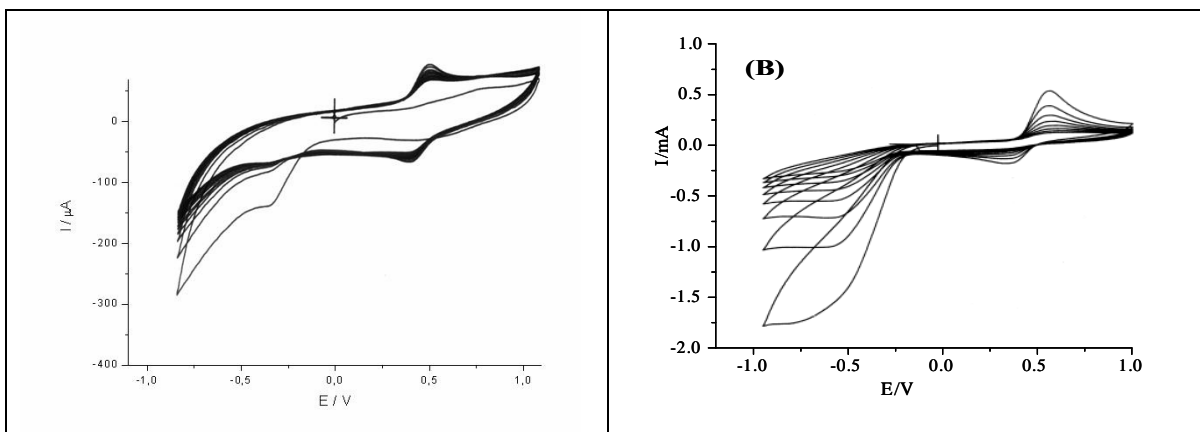


Figura 19: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono obtidos com a grafite funcionalizada **(A)** e da grafite com o derivado nitro intercalado **(B)** em solução de tampão fosfato $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em pH 1,0 e $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ versus Ag/AgCl.

Na varredura catódica foi observado um pico em $E_{pc} = -0,47$ V, que pode ser atribuído à redução do grupo nitro do anel aromático e sua localização sofre influência do pH do meio assim como dos íons do eletrólito de suporte. Nas varreduras consecutivas este pico diminui significativamente porque este processo redox leva a formação de outros derivados que são eletroativos em outra região de potencial.

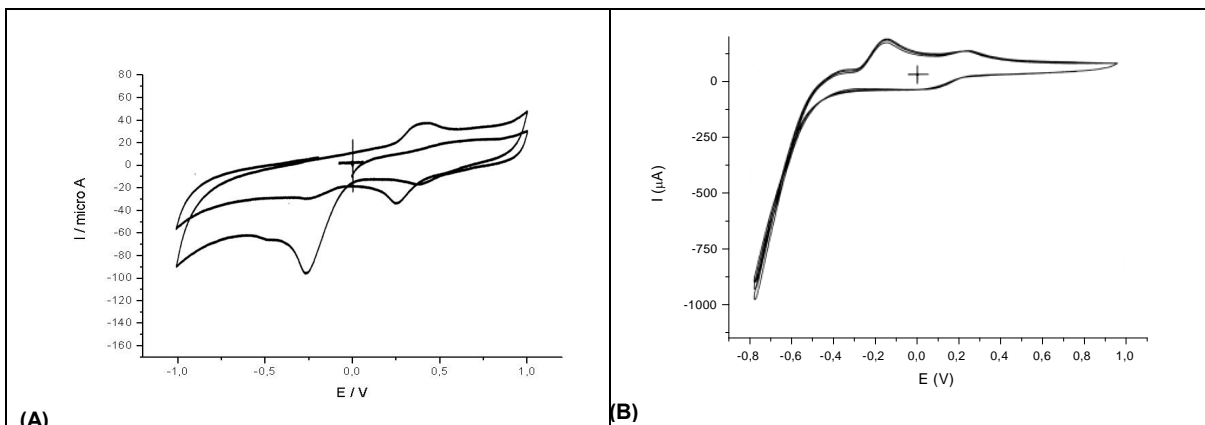


Figura 20: Voltamograma Cíclico dos eletrodos de pasta de carbono (EPC) da grafite funcionalizada com o nitro aromático **(A)** e sua mistura física **(B)** em solução de perclorato de lítio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ versus Ag/AgCl.

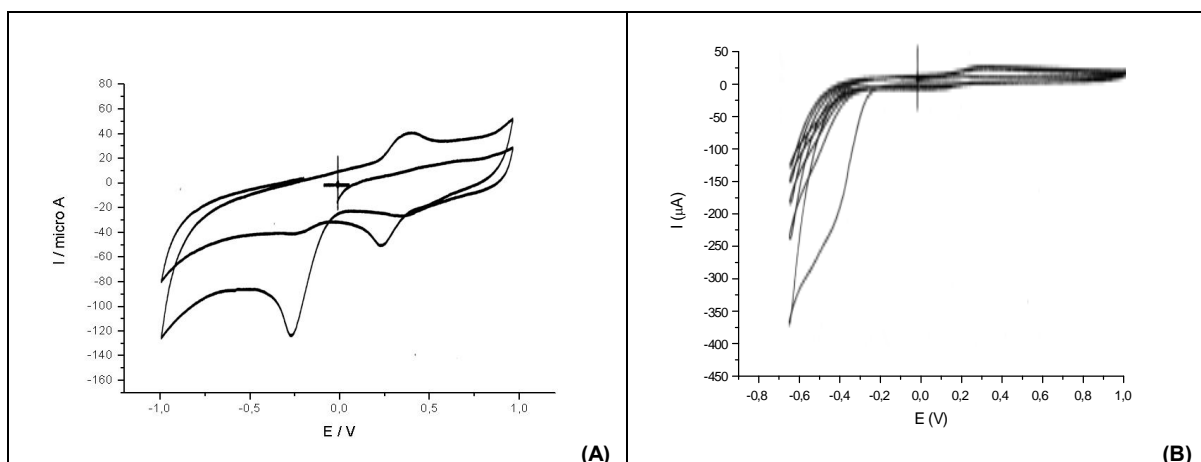


Figura 21: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono(EPC) da grafite funcionalizada com o nitro derivado **(A)** e a mistura física **(B)** em solução de KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ versus Ag/AgCl.

Os voltamogramas cíclicos das Figuras 20 (A) e 21 (A) estes foram registrados em diferentes eletrólitos de suporte onde nenhuma mudança significativa é observada em relação aos perfis dos voltamogramas, apesar dos potenciais estarem ligeiramente deslocados, por se tratarem de ânions diferentes cloreto (Cl^-) e

perclorato (ClO_4^-). Observa-se, entretanto, uma considerável diferença no formato dos voltamogramas dos eletrodos funcionalizados em relação à mistura física 20 (B) e 21 (B).

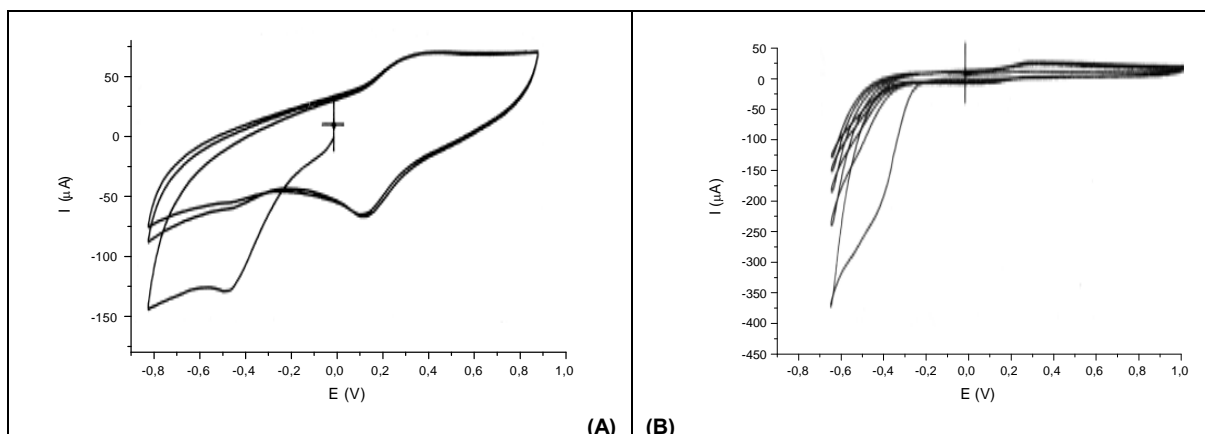


Figura 22: Voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de carbono(EPC) da grafite funcionalizada com o derivado nitro (A) e da mistura física (B) em solução $\text{KCl } 0,1\text{mol.L}^{-1}$, pH 9,0 e $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ versus Ag/AgCl .

Nas Figuras 21(A), 22(A) e 23(A), assim como nas figuras 14(A), 18(A) e 19(A), observa-se um deslocamento dos potenciais em função do pH do meio apesar deles serem pequenos. Os valores para E_{p_a} para a Figura 21(A) é de +0,40 V enquanto para a figura 22(A) este valor é de +0,28 V e os valores para E_{p_c} são +0,20 V e +0,17 V respectivamente para as figuras 21(A) e 22 (A). O valor do potencial para a redução do nitro composto também é modificado sendo que na figura 21(A) este valor é de -0,30 V e na figura 22(A) é de -0,45 V.

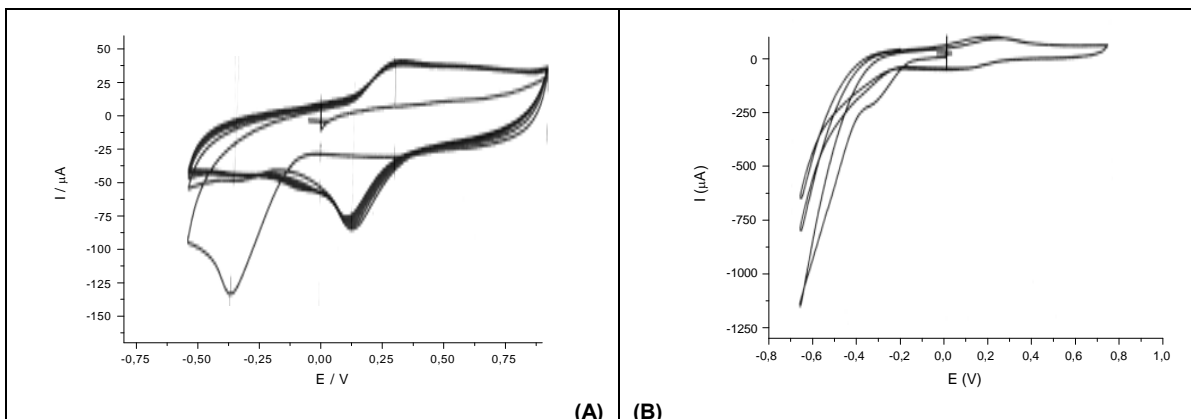


Figura 23: Voltamograma cíclico dos eletrodos de pasta de carbono (EPC) da grafite funcionalizada com o nitro derivado **(A)** e da mistura física **(B)** em solução KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 3,6 com $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ versus Ag/AgCl.

4.5.2. Comportamento voltamétrico das fibras de carbono (CNF) funcionalizadas com o derivado 4-nitrobenzoíla (4-NB).

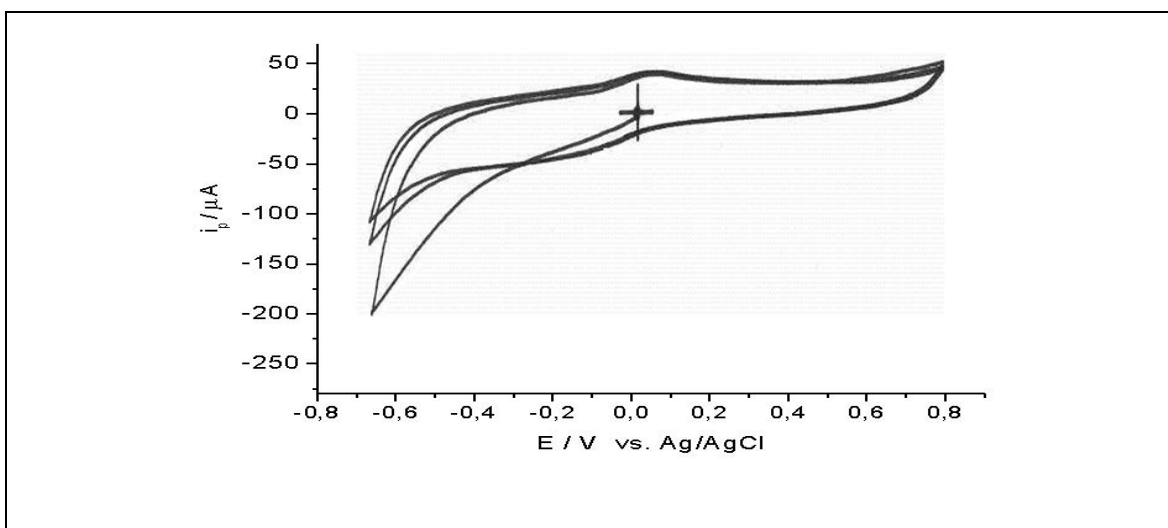


Figura 24: Voltamograma cíclico do eletrodo de fibras de carbono funcionalizadas com o derivado 4-nitrobenzoíla em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ versus Ag/AgCl.

As fibras de carbono funcionalizadas com o derivado 4-nitrobenzoíla apresentaram um comportamento semelhante à grafite funcionalizada com o mesmo modificador (GFT-4NB), ou seja, observa-se a redução do grupamento nitrobenzoíla levando a formação do par hidroxilamina/nitroso, podendo os potenciais estarem um pouco deslocados para mais ou menos positivos ou negativos.

O comportamento voltamétrico dos eletrodos de fibras de carbono funcionalizadas por Friedel-Crafts foi pouco explorado, sendo apenas reportado como um demonstrativo da generalização da síntese de Friedel-Crafts para outros materiais carboníferos eletródicos, apresentando desta forma um comportamento promissor, pois exhibe os processos redox dos derivados de acila que estão covalentemente ligados nestes materiais.

Ao se colocar um eletrodo quimicamente modificado em uma solução contendo apenas o eletrólito suporte, observam-se as características voltamétricas das espécies imobilizadas/ligadas, fato este que se torna extremamente útil para diversas aplicações eletroanalíticas.

4.5.3. Comportamento voltamétrico dos eletrodos de carbono vítreo modificados com filme constituído pelos nanotubos de carbono (CNT) funcionalizados com o derivado 4-nitrobenzoíla (4-NB) e nafion[®].

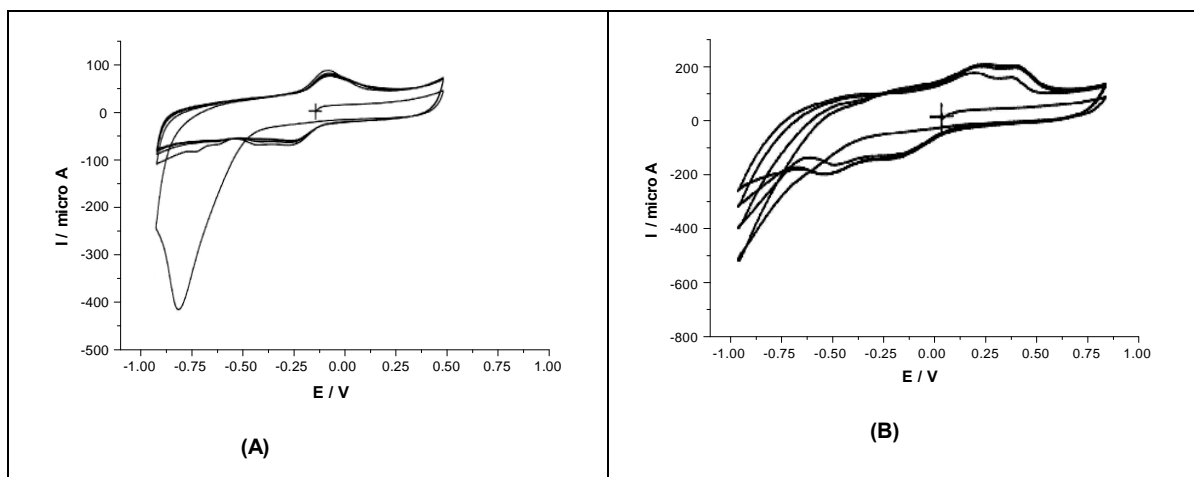


Figura 25: Voltamograma cíclico do eletrodo de carbono vítreo com filme de nanotubos de carbono funcionalizados e nafion[®] com o derivado 4-nitrobenzoíla **(A)** e da mistura física **(B)** em solução tampão fosfato 0,1 mol.L⁻¹, pH 7,0 e $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ versus Ag/AgCl.

Observa-se um comportamento voltamétrico bem definido para os nanotubos de carbono funcionalizados com o derivado 4-nitrobenzoíla (4-NB) constituindo um filme com nafion[®]. A redução do grupamento nitro ocorre num potencial de $E_{p_c} = -0,75 \text{ V}$, valor este pouco mais negativo ao encontrado para a grafite funcionalizada ($E_{p_c} = -0,50 \text{ V}$). De maneira similar ao observado para a grafite e para as fibras de carbono funcionalizadas, a redução do grupamento nitro ocorre irreversivelmente levando à formação da hidroxilamina com a transferência de $4e^-$ e $4H^+$ em um valor de potencial próximo a zero segundo a literatura [10]. Uma vez formada a hidroxilamina esta é oxidada a nitroso com a transferência de $2e^-$ e $2H^+$ num potencial $E_{p_a} = -0,07 \text{ V}$, em um processo caracterizado como reversível. Entretanto

observa-se para este sistema um menor valor de ΔE_p para a oxidação/redução da hidroxilamina/nitroso para os nanotubos de carbono funcionalizados em relação à grafite funcionalizada.

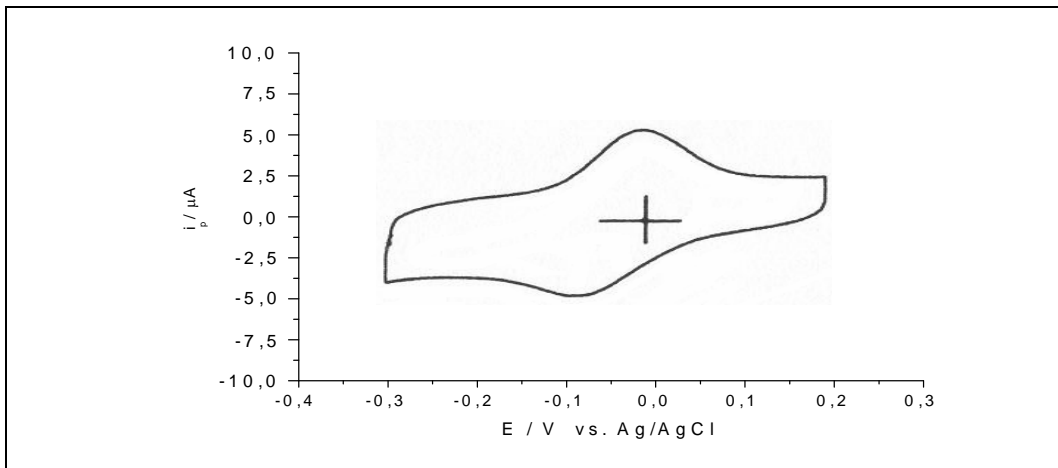


Figura 26: Voltamograma cíclico do eletrodo de ouro com filme de nanotubos de carbono funcionalizados e nafion® com o derivado 4-nitrobenzoíla após estabilização em solução tampão fosfato 0,1 mol.L⁻¹, pH 7,0 e $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ versus Ag/AgCl.

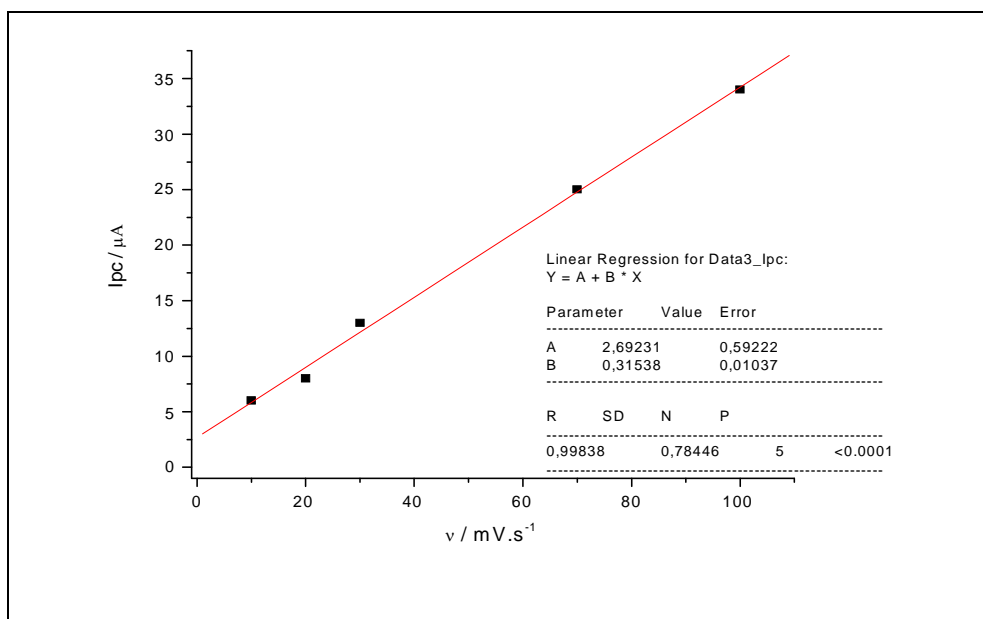


Figura 27: Dependência da corrente de pico($I_p/\mu\text{A}$) versus a velocidade de varredura($v/\text{mV.s}^{-1}$)

O gráfico acima (Fig. 27) mostra uma dependência linear entre a velocidade de varredura (v) com a corrente de pico (I_p) indicando que o processo de transferência é de substância confinada na superfície do eletrodo. Observa-se também que o ΔE_p aumenta com o aumento da velocidade de varredura, indicando um processo de transferência de elétrons lento.

Abaixo é apresentado uma representação de um nanotubo de carbono funcionalizado pelo cloreto de 4-nitrobenzoíla.

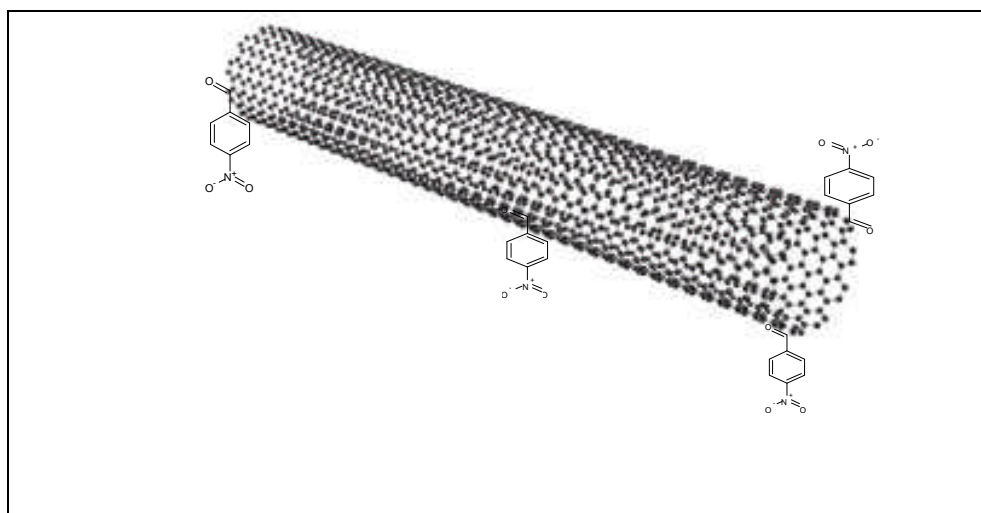


Figura 28: Esquema do nanotubo de carbono funcionalizado com nitro derivado.

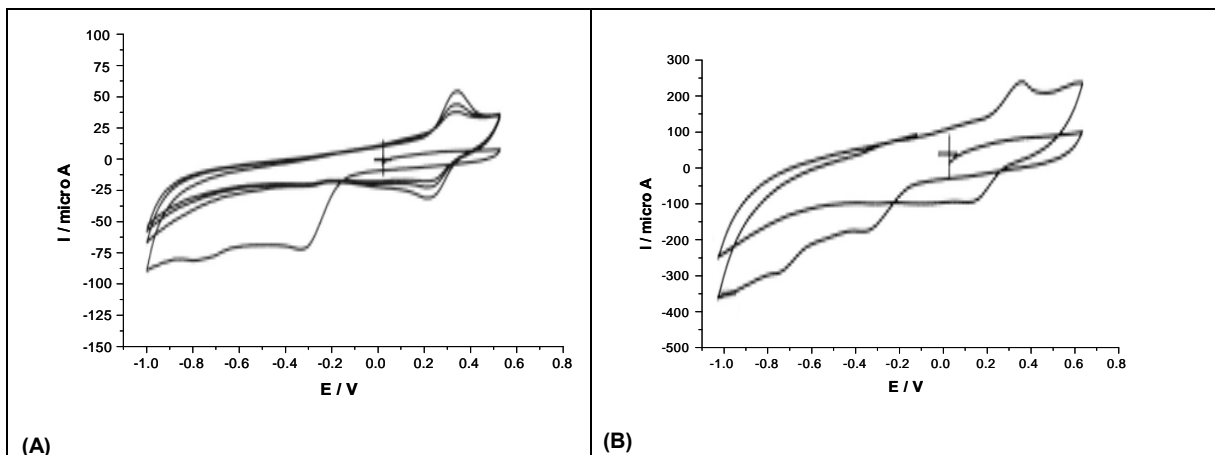


Figura 29: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos modificados com nafion obtidos com os nanotubos funcionalizados **(A)** e dos nanotubos com NB por mistura física **(B)**, em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH 2,0 e $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ versus Ag/AgCl.

O mecanismo de redução do derivado nitro aromático ocorre irreversivelmente pela transferência de $4e^-$ e $4H^+$ com a formação da hidroxilamina. Por outro lado, a hidroxilamina é oxidada a nitroso pela transferência de $2e^-$ e $2H^+$ com características de um sistema reversível onde os valores dos potenciais redox sofrem influência dos íons dos eletrólitos de suporte e do pH do meio.

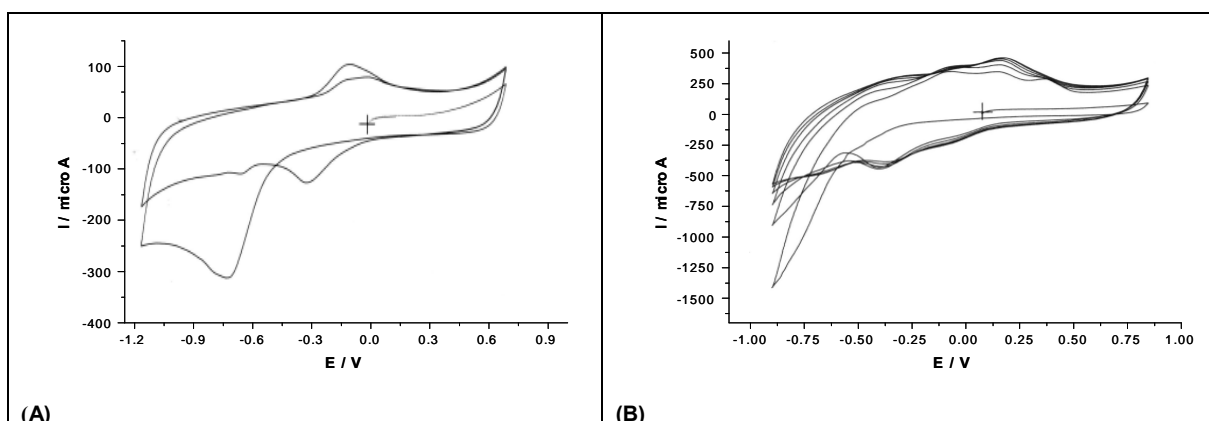


Figura 30: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos modificados com nafion obtidos com os nanotubos funcionalizados **(A)** e dos nanotubos com o 4-NB por mistura física **(B)**, em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH 10,0 e $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ versus Ag/AgCl.

O voltamograma cíclico da mistura física no mesmo eletrólito de suporte mostra um comportamento ligeiramente distinto, com a redução do grupamento nitro ocorrendo em potenciais mais negativos. Esse comportamento poderia ser atribuído ao fato de que quando o 4-NB está ligado covalentemente aos nanotubos de carbono, a grande densidade eletrônica da mesma facilita a doação de elétrons para o grupo nitro ocorrendo, portanto, a transferência eletrônica em potenciais mais negativos. Além disto na mistura física observa-se também a presença de dois pares de picos, um do par hidroxilamina/nitroso e o outro poderia ser atribuído à formação de produtos secundários durante a redução do nitro composto livre. No caso do 4-NB apenas adsorvido aos nanotubos, este “fio molecular” não ocorre, apresentando altos potenciais de redução. O mesmo comportamento foi observado para os estudos em outros pHs.

Observa-se que os valores das correntes anódicas e catódicas nos nanotubos funcionalizados são diretamente proporcionais à velocidade de varredura indicando um processo de transferência eletrônica de substância confinada na superfície dos eletrodos (Fig. 27).

Com os resultados obtidos deste trabalho podemos concluir que os nanotubos de carbono podem ser utilizados como reagentes aromáticos na reação de Friedel-Crafts, funcionalizados através da formação de uma ligação covalente. O material sintetizado possui uma estabilidade maior que a mistura física quanto ao processo de lixiviação do material eletroativo para os mais variados eletrólitos e pHs. O aumento da estabilidade, quanto à perda de material eletroativo por lixiviação, poderá abrir a possibilidade de construção de eletrodos mais robustos, de baixo custo, para análises contínuas em indústrias. Além disto abre-se a possibilidade de estudar a reatividade destes precursores carboníferos com outras moléculas como

enzimas, complexos de metal de transição e outros, para possíveis aplicações em biossensores, sensores biomiméticos e outros.

4.5.4. Comportamento voltamétrico dos eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o derivado biperidínico (GFT-2,2BP) (A) e da mistura física (B).

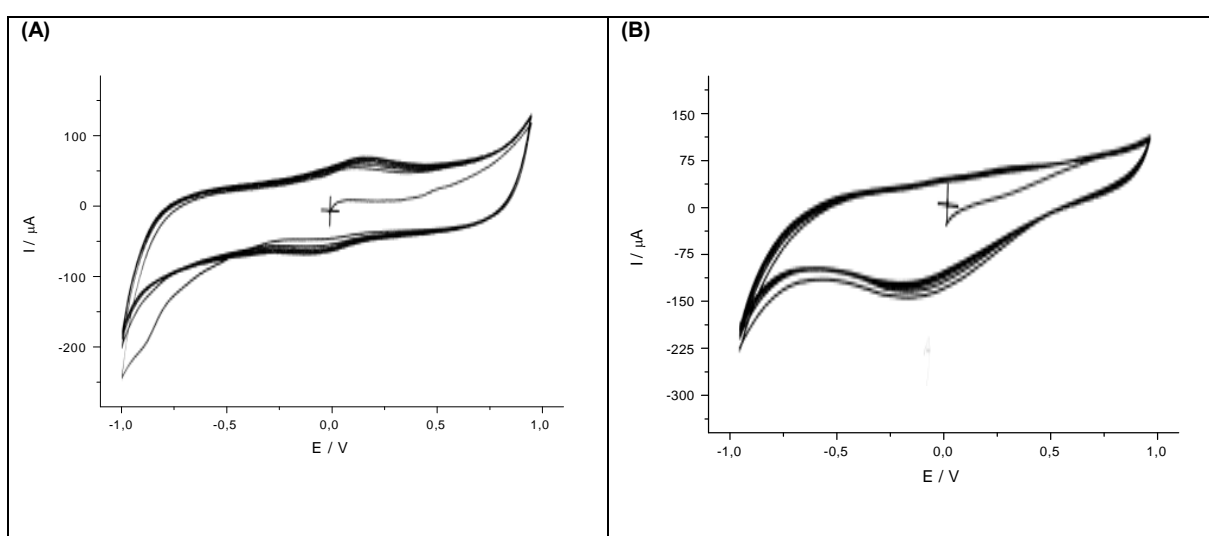


Figura 31: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de carbono (EPC) da grafite funcionalizada com o derivado biperidínico (GFT-2,2BP) **(A)** e da mistura física **(B)** em tampão fosfato $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 7,0 com $v= 100 \text{ mV.s}^{-1}$ versus Ag/AgCl.

O comportamento voltamétrico dos eletrodos de pasta de carbono confeccionados com a grafite funcionalizada com o derivado biperidínico (A) e da mistura física (B) em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 7,0 é mostrado na figura 31. Neste sistema nota-se que o perfil voltamétrico do derivado funcionalizado é diferente do obtido pelo material incorporado. Apenas um par redox, com $E_{p_a} = + 0,18 \text{ V}$ e $E_{p_c} = -0,10 \text{ V}$ é observado para a grafite funcionalizada por meio da formação de uma ligação covalente entre a grafite e o derivado biperidínico (A). Para

a mistura física (B) os valores de $E_{p_a} = +0,28 \text{ V}$ e $E_{p_c} = -0,17 \text{ V}$, estão deslocados para valores mais positivos e mais negativos, respectivamente. Este comportamento é atribuído ao fato do derivado 2,2-BP estar ligado covalentemente na grafite. A grande densidade eletrônica da grafite facilita a doação de elétrons para os grupos ocorrendo, portanto, os processos redox ocorrem em menores potenciais. Este comportamento é inverso ao derivado que esteja apenas incorporado ou fracamente adsorvido à grafite, onde os potenciais tanto de oxidação quanto o de redução se deslocam para valores mais positivos e negativos.

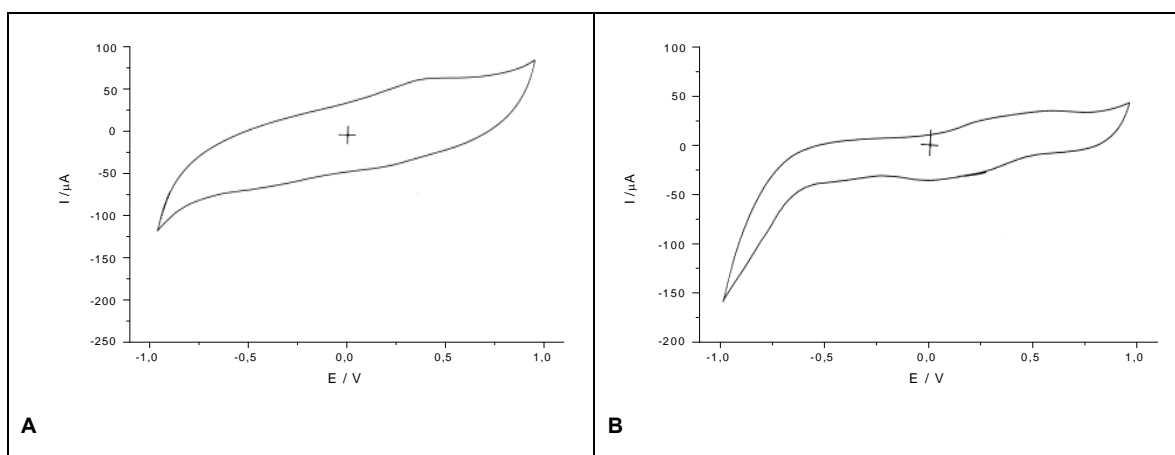


Figura 32: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono a partir da grafite funcionalizada com o derivado biperidínico (A) e da mistura física (B) em solução tampão fosfato 0,1 mol.L⁻¹, pH 2,0 e $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ versus Ag/AgCl.

Na figura 32, observam-se também os deslocamentos dos picos de oxidação e redução do derivado 2,2-BP para potenciais mais positivos e mais negativos. Na grafite funcionalizada (A), este par aparece em num potencial de +0,39 V para a oxidação e +0,19 V para a redução, contrastando-se com os valores de $E_{p_a} +0,56 \text{ V}$ e $E_{p_c} = 0 \text{ V}$ para a mistura física (B) da grafite com o derivado de acila.

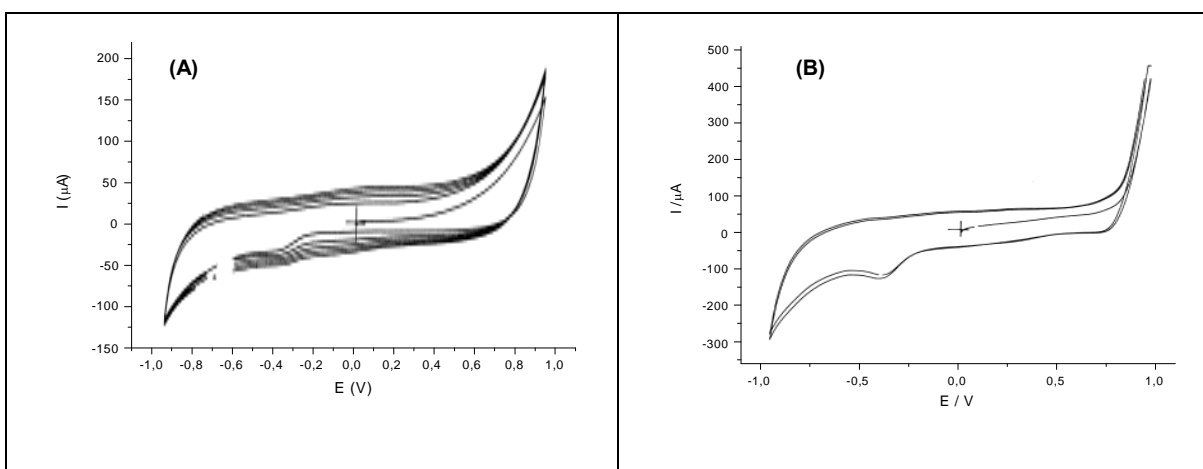


Figura 33: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono (EPC) da grafite funcionalizada com o derivado biperidínico **(A)** e da mistura física da grafite com o derivado **(B)** em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 12,0$ e $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ versus Ag/AgCl .

Na figura 33, observa-se também o deslocamento dos potenciais. Para a grafite funcionalizada estes aparecem em $E_{\text{pa}} = +0,09 \text{ V}$ e $E_{\text{pc}} = -0,36 \text{ V}$ e para a mistura física os valores são de $+0,31 \text{ V}$ e $-0,41 \text{ V}$ respectivamente.

Analisando-se os voltamogramas em termos do pH do meio, observa-se uma inteira influência do pH do meio na variação dos potenciais, deslocando-os também para valores mais positivos e mais negativos.

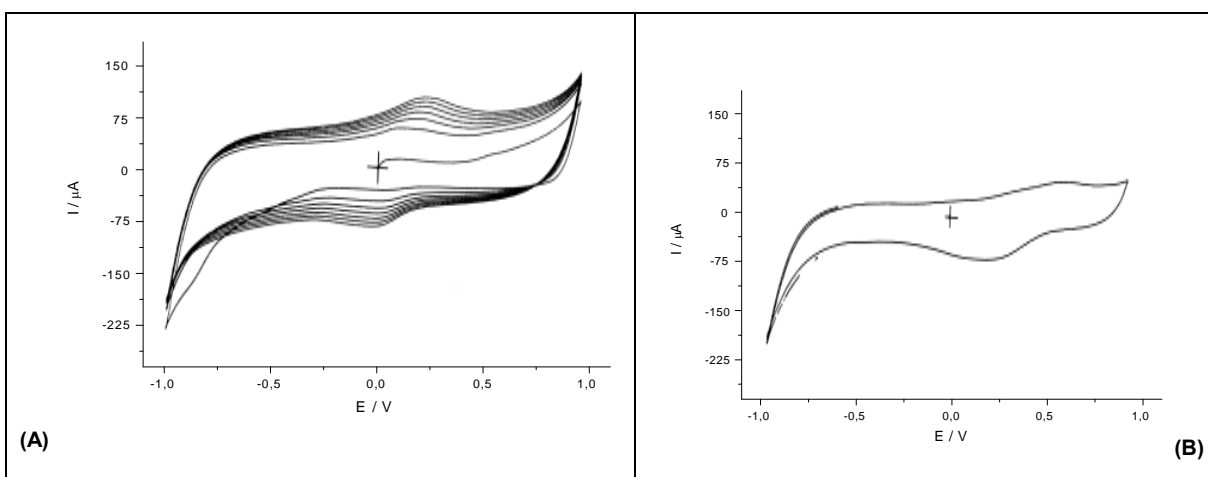


Figura 34: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono (EPC) da grafite funcionalizada com o derivado biperidínico **(A)** e da mistura física da grafite com o derivado **(B)** em solução KCl 0,1 mol.L⁻¹, e $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ versus Ag/AgCl.

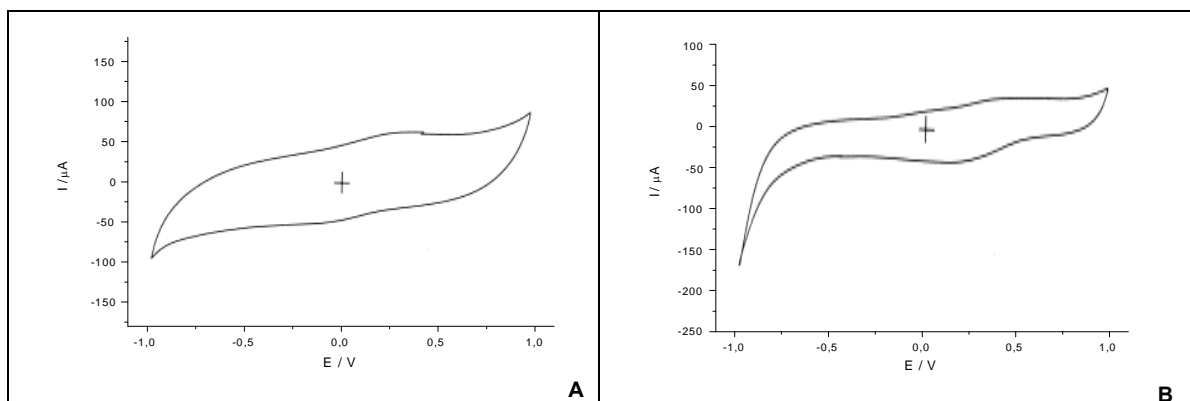


Figura 35: Voltamograma cíclico dos eletrodos de pasta de carbono (EPC) da grafite funcionalizada com derivado o biperidínico **(A)** e da mistura física **(B)** em solução de LiClO₄ 0,1 mol.L⁻¹ com $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ versus Ag/AgCl.

Na grafite funcionalizada (GFT-2,2BP) observa-se que após varreduras consecutivas tanto a corrente de pico catódica quanto a anódica são aumentadas, ao contrário da mistura física, onde se observa uma lixiviação do derivado biperidínico em todos os pHs. A perda de material para a solução é indicada pela diminuição das correntes de pico anódicas e catódicas após consecutivas varreduras. O aumento dos valores das correntes para o material funcionalizado sugere mais uma vez que o substrato biperidínico está ligado covalentemente (quimissorção) na superfície da grafite.

O gráfico de corrente de pico vs. velocidade de varredura mostrou uma dependência linear entre os mesmos, indicando um processo redox de substância confinada na superfície do eletrodo.

Observou-se também, que após a extração com solvente em soxhlet, a corrente capacitiva teve um decréscimo em ambos materiais sintetizados, pois os modificadores intercalados e adsorvidos foram extraídos.

O material obtido pela síntese de Friedel-Crafts entre o derivado biperidínico e a grafite abre várias possibilidades de aplicações, uma vez que os nitrogênios piridínicos são susceptíveis a formação de novas ligações com moléculas de interesse, constituindo-se desta forma numa matriz promissora para ancoragem destas moléculas, sem perder suas características condutoras.

4.5.5. Comportamento voltamétrico dos eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o derivado dihidroxílico (GFT-3,4DHB) (A) e da mistura física (B).

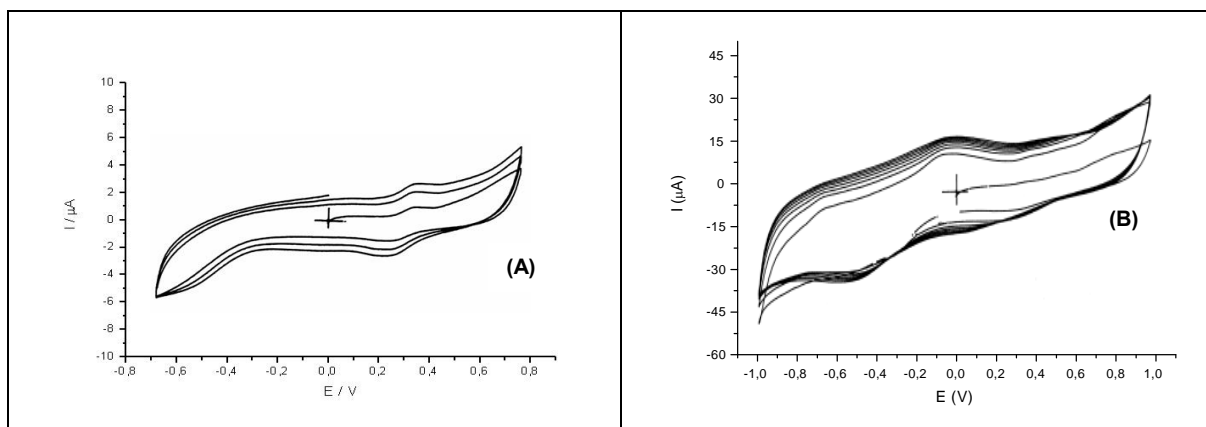


Figura 36: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono (EPC) da grafite funcionalizada com o derivado dihidroxílico GFT-3,4DHB **(A)** e da mistura física **(B)**, em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pH 7,0 e $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ versus Ag/AgCl.

O comportamento voltamétrico dos eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o derivado 3,4-dihidroxílico (A) e da mistura física (B), em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pH 7,0 são mostrados na figura 36. O efeito da densidade de carga da grafite sobre a molécula de 3,4-DHB quando ligada à grafite é maior, ficando mais difícil sua oxidação como pode ser observado na figura 36 (A). Quando o derivado está apenas incorporado não existe esta interação mais forte diminuindo desta forma o potencial de oxidação como mostrado na figura 36 (B).

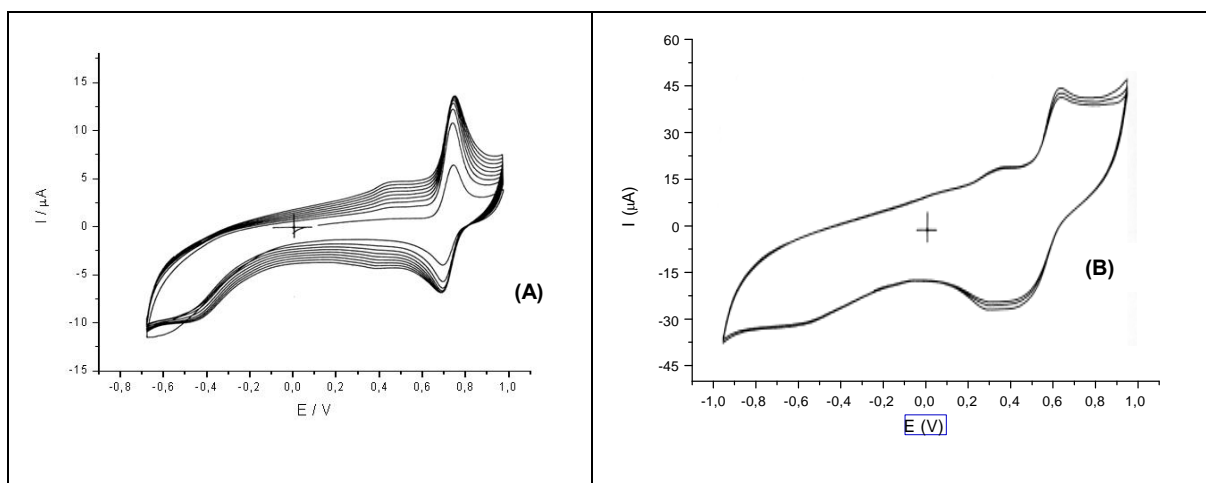


Figura 37: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono (EPC) da grafite funcionalizada GFT-3,4DHB **(A)** e da mistura física **(B)**, em solução tampão fosfato $0,1\text{mol.L}^{-1}$, pH 2,0 e $v = 100\text{ mVs}^{-1}$ versus Ag/AgCl.

O comportamento voltamétrico dos eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada (A) e da mistura física (B) em pH ácido são mostrados na figura 37.

Iniciando-se a varredura no sentido anódico observa-se apenas um par de picos em (A) com valores de $E_{p_a} = + 0,75\text{ V}$ e $E_{p_c} = + 0,71\text{ V}$. Observando-se a mistura física (B) a presença de dois pares de picos e seus valores são deslocados para os seguintes valores de potenciais $E_{p_a} = +0,61\text{ V}$ e $E_{p_c} = +0,44\text{V}$ e para o segundo par os valores de $E_{p_a} = +0,37\text{ V}$ e $+0,31\text{ V}$ entretanto, os picos são menos definidos que para a grafite funcionalizada.

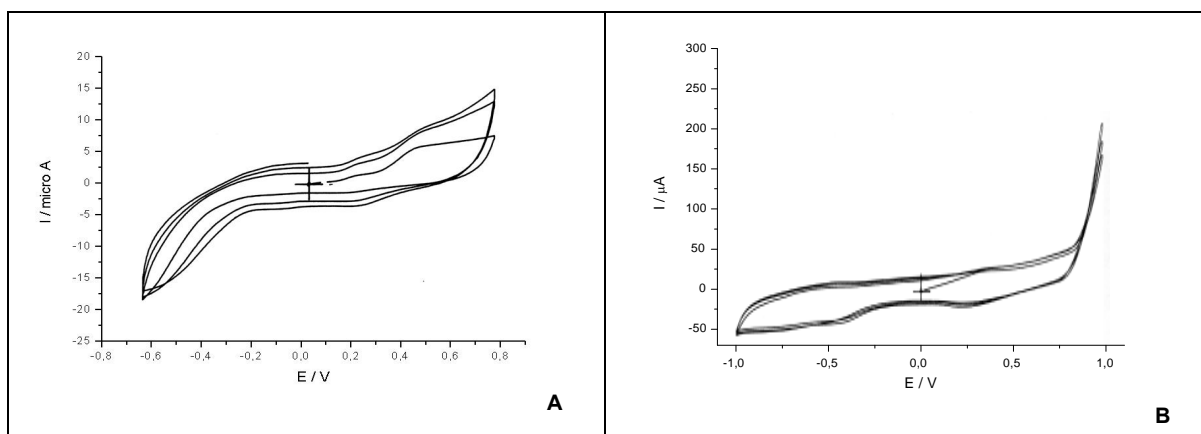


Figura 38: Voltamograma cíclico dos eletrodos de pasta de carbono (EPC) da grafite funcionalizada com o derivado 3,4-DHB **(A)** e da mistura física **(B)**, em solução tampão fosfato $0,1\text{ mol.L}^{-1}$, pH 12 com $v = 100\text{ mVs}^{-1}$ versus Ag/AgCl.

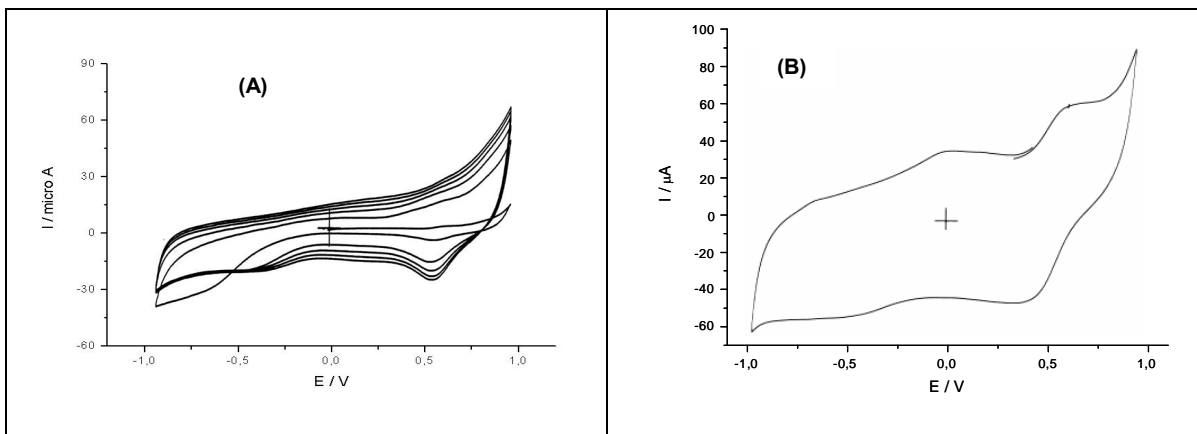


Figura 39: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono (EPC) da grafite funcionalizada com o derivado 3,4-DHB **(A)** e da mistura física **(B)**, em solução KCl 0,1 mol.L⁻¹ com $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ versus Ag/AgCl.

Analisando-se as figuras 36, 37 e 38, mostra que a localização dos potenciais de pico anódicos e catódicos sofrem inteira influência do pH do meio, podendo estar deslocados para potenciais mais positivos ou mais negativos. Nos pHs mais ácidos os picos estão melhores definidos. Este efeito também foi observado na literatura referente aos catecóis, que possuem hidrogênios ácidos em sua estrutura gerando assim os deslocamentos de potenciais devido a protonação e desprotonação do grupo OH. Esta propriedade descrita nos indica que o mecanismo redox deste sistema envolve a troca de prótons.

Observa-se também, que o eletrólito de suporte não influencia no formato do voltamograma, entretanto, os deslocamentos dos potenciais também são observados. Nota-se que os ânions podem favorecer ou prejudicar as medidas eletroquímicas, onde ânions de menores raios iônicos são estabilizados mais rapidamente, facilitando o fluxo de íons entre as lamelas da grafite.

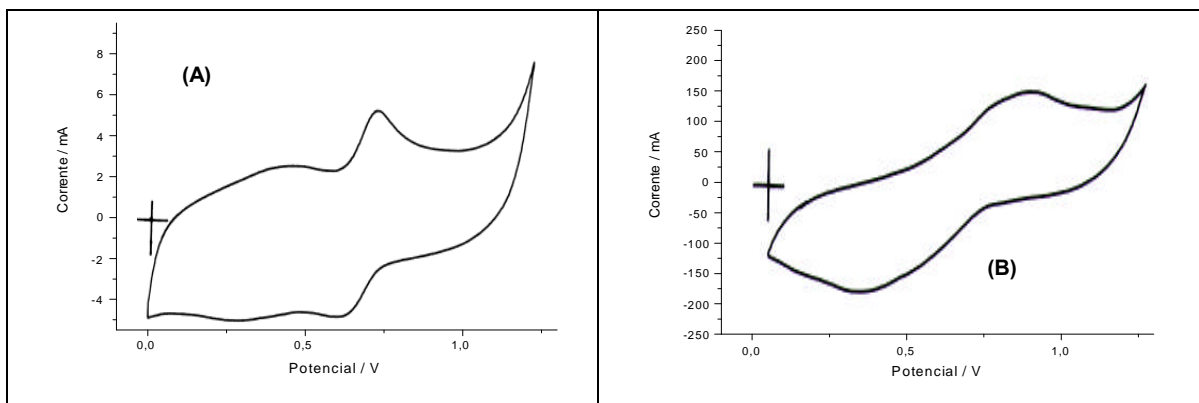


Figura 40: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono (EPC) da grafite funcionalizada com o derivado 3,4-DHB **(A)** e da mistura física **(B)**, em solução KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pH 1,15 e $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ versus Ag/AgCl.

O voltamograma cíclico da figura 40 (A) apresenta picos melhores definidos que os da mistura física (figura 40 B). Isso ocorre provavelmente pelo fato do 3,4-DHB estar ligado à grafite e os grupamentos OH estarem orientados para a transferência de carga. Quando o 3,4-DHB está intercalado, existem vários tipos de interações que resultam numa somatória de potenciais redox que fornecem voltamogramas com picos largos e sem muita definição.

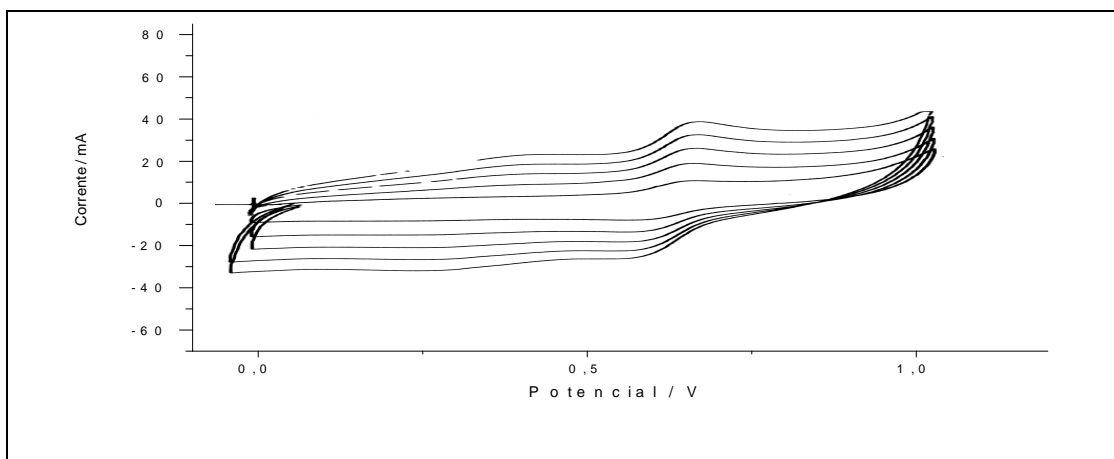


Figura 41: Voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de carbono (EPC) da grafite funcionalizada com o derivado 3,4DHB, em solução KCl 0,1 mol. L⁻¹, pH 1,15 em $v = 20, 40, 60, 80$ e 100 mVs^{-1} vs Ag/AgCl.

Na Figura 41 observa-se que as intensidades das correntes de pico não são altas, indicando que o rendimento da reação precisa ser melhorada. Mesmo assim as mesmas são diretamente proporcionais à velocidade de varredura confirmando ser um processo de transferência de carga de uma substância confinada na superfície do eletrodo.

4.5.6. Comportamento voltamétrico dos eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o derivado biperidínico (GFT-2,2BP) com os complexos de rutênio ligados/imobilizados.

4.5.6.1. Grafite funcionalizada com o derivado biperidínico (GFT-2,2BP) com o complexo $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ ligado – $[GFT-2,2BP-RuCl_2(PPh_3)_3]$.

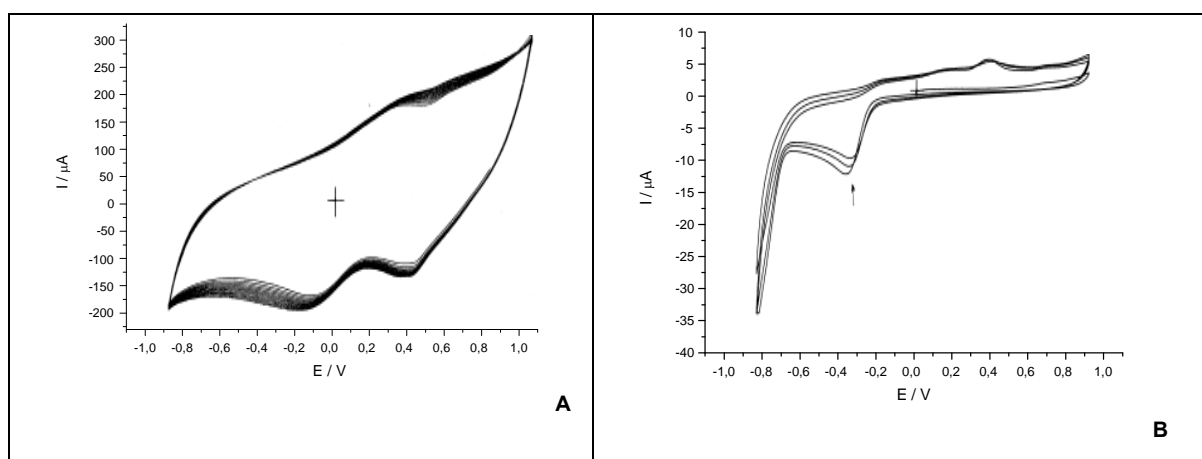


Figura 42: Voltamogramas cíclicos obtidos dos eletrodos de pasta de carbono (EPC) da grafite funcionalizada com o derivado biperidínico e o complexo de rutênio $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ ligado (A) e da mistura física da grafite com o complexo (B), em solução tampão fosfato $0,1Mol L^{-1}$ e pH 7,0 com $v = 100 mVs^{-1}$ versus Ag/AgCl.

Observa-se um comportamento distinto nos voltamogramas apresentados na figura 42 em relação à grafite funcionalizada com o complexo $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ (A) e da mistura física da grafite com o referido complexo (B). Nota-se que os potenciais para (A) são $E_{p_a} = +0,44 V$ e $+0,70 V$ e para $E_{p_c} = +0,42 V$ e $-0,25 V$, enquanto que para (B) um único par de picos é observado $E_{p_a} = +0,45 V$ e $E_{p_c} = -0,42 V$ (Ru^{II}/Ru^{III}).

Atribui-se o valor do potencial anódico de +0,44 V para o complexo apenas incorporado, e o valor mais positivo de potencial em +0,70 V sendo atribuído ao complexo ligado. O voltamograma cíclico do material apenas incorporado por mistura física no mesmo eletrólito de suporte mostra um comportamento distinto com a corrente de pico ser bem inferior à observada para a grafite funcionalizada. Este comportamento poderia ser atribuído ao maior fluxo de íons para o eletrodo, de modo a atingir a eletroneutralidade, quando a grafite está funcionalizada.

Os voltamogramas cíclicos indicam um aumento na corrente de oxidação, evidenciando a ligação entre os complexos de rutênio e a GFT-2,2BP.

Entretanto, observa-se nos voltamogramas cíclicos do material sintetizado a presença de dois pares de picos que poderiam ser atribuídos à presença de duas espécies de rutênio com a trifenilfosfina que não reagiu por estar intercalado entre as lamelas em potenciais menos positivos e outro do complexo com o ligante grafítico que ocorre em potenciais mais positivos Ru(II)/Ru(III) em +0,7V versus o eletrodo de referência Ag/AgCl.

O aparecimento do pico de oxidação do complexo de rutênio incorporado na grafite funcionalizada com o complexo ligado (GFT-2,2BP-[RuCl₂(PPh₃)₃]) assim como para o complexo [Ru(OH₂)(bpy)₂]²⁺ é atribuído ao processo não efetivo de extração destes complexos após a ligação com o ligante grafítico.

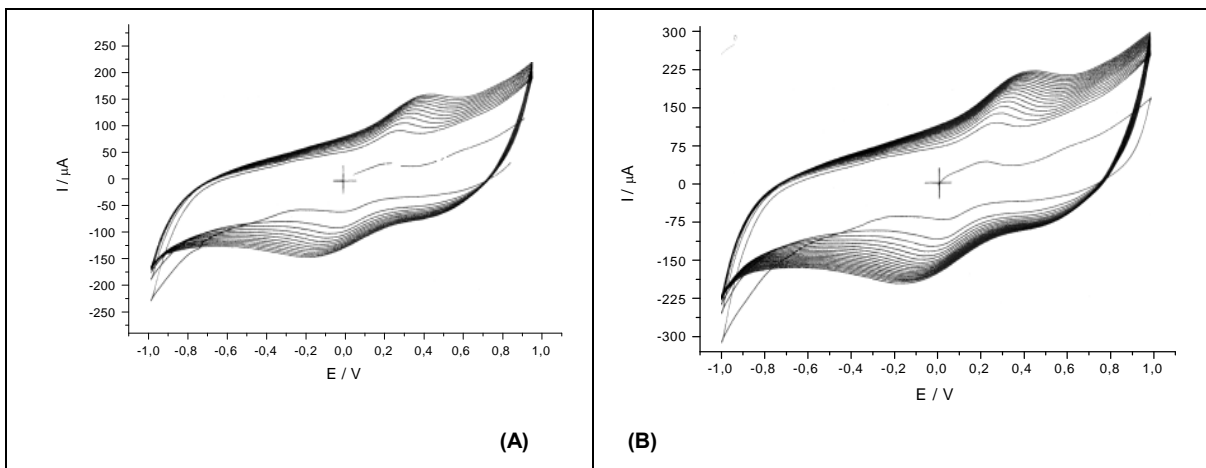


Figura 43: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono (EPC) da grafite funcionalizada com o derivado 2,2BP e o complexo $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ ligado, em solução de $LiClO_4$ $0,1\text{Mol L}^{-1}$ **(A)** e em solução de KCl $0,1\text{ mol .L}^{-1}$ **(B)** com $v = 100\text{ mVs}^{-1}$ versus $Ag/AgCl$.

As figuras 43 (A) e (B) apresentam os voltamogramas cíclicos em diferentes eletrólitos de suporte. O perfil voltamétrico assim como os potenciais redox são bem próximos, não influenciando desta forma o eletrólito de suporte no formato dos voltamogramas e nem na posição dos potenciais redox.

4.5.6.2. Grafite funcionalizada com derivado bipyridínico (GFT-2,2BP) com o complexo $[Ru(bpy)_2(OH_2)_2]^{2+}$ ligado – $[GFT-2,2BP-Ru(bpy)_2(OH_2)_2]$.

De maneira semelhante ao apresentado na Figura 43, apresenta-se para a grafite funcionalizada com o complexo de rutênio ligado (A) mostra a presença de dois pares de picos referentes ao potencial de oxidação do complexo de rutênio apenas incorporado em $E_{p_a} = +0,63\text{ V}$ e do complexo ligado covalentemente em

$E_{pa} = +0,85$ V. Para este sistema observa-se ainda um pico em $E_{pa} = +0,21$ V atribuído a bipyridina do complexo.

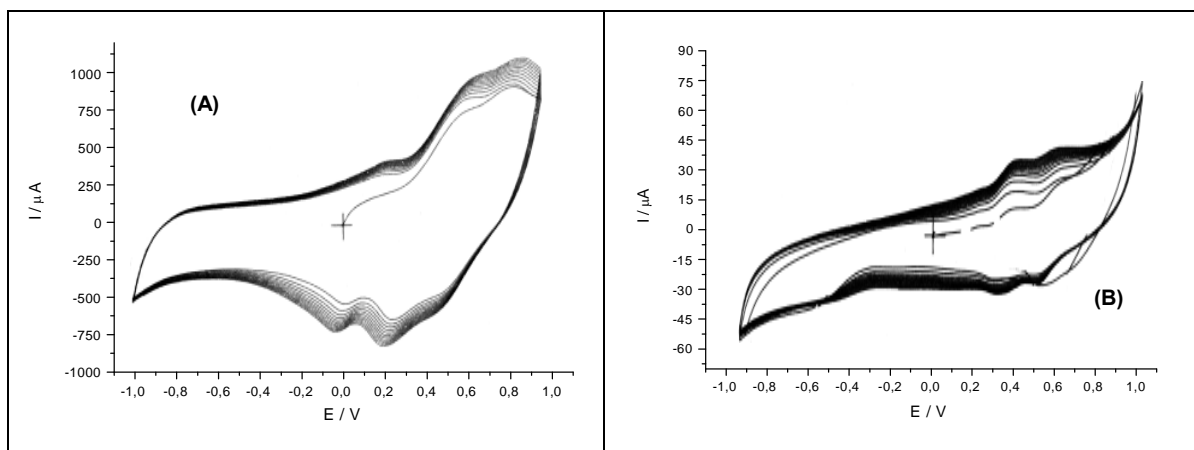


Figura 44: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono (EPC) da grafite funcionalizada com o derivado 2,2BP e o complexo $[Ru(bpy)_2(OH_2)_2]$ ligado **(A)** e da mistura física do complexo com a grafite **(B)**, em solução de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 7,0 com $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ versus Ag/AgCl.

Neste caso observa-se que o voltamograma cíclico para a mistura física no mesmo eletrólito de suporte figura 44(B) apresenta um valor de corrente de pico bem inferior ao material sintetizado 44(A), este comportamento poderia ser atribuído ao fato de que a grafite quando funcionalizada há um maior fluxo de íons para o eletrodo de modo a atingir o equilíbrio entre as cargas, em função da quebra da planaridade das lamelas da grafite durante o processo de síntese.

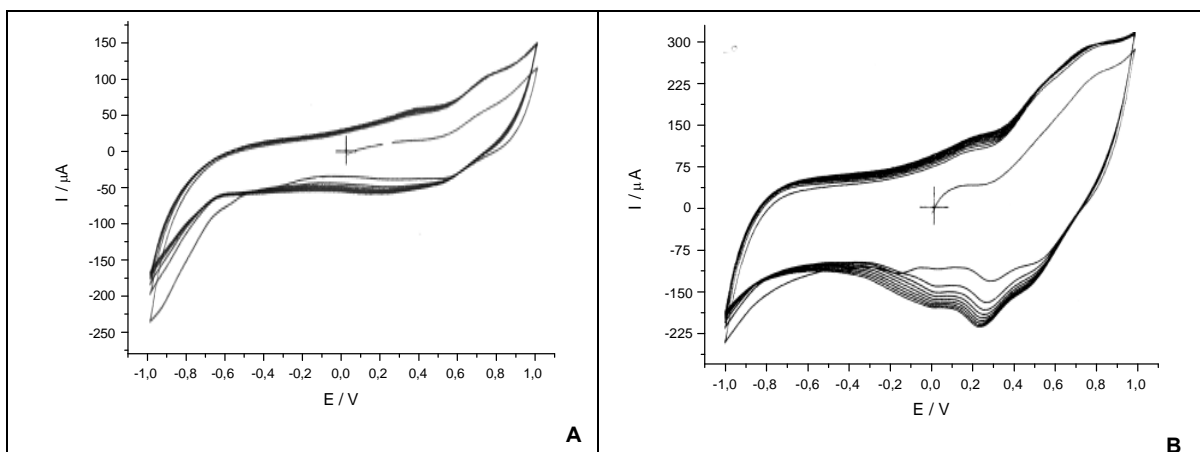


Figura 45: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono (EPC) da grafite funcionalizada com o derivado 2,2BP e o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OH}_2)_2]$ ligado em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ pH 2,0 **(A)** e pH 10,0 **(B)** com $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ versus Ag/AgCl.

Nota-se um perfil voltamétrico diferente dos complexos em relação ao pH do meio. Em pH 2,0, a figura 45 (A), dois pares de picos nos potenciais $E_{p_a} = +0,35 \text{ V}$ e $+0,72 \text{ V}$ e $E_{p_c} = +0,55 \text{ V}$ e $+0,12 \text{ V}$ são observados. Já em 45(B) os valores de $E_{p_a} = +0,20 \text{ V}$ e $+0,70 \text{ V}$ e $E_{p_c} = +0,49 \text{ V}$ e $+0,23 \text{ V}$ são atribuídos à presença de duas espécies de rutênio uma a do derivado aquo que não reagiu por estar intercalado em potenciais menos positivos e outro do complexo com o ligante gráfitico que ocorre em potenciais mais positivos.

4.5.7. Aplicações em Eletrocatalise.

O mecanismo proposto para oxidações usando oxo/aquo compostos de rutênio sugere a formação, no estado de transição, de carbono deficiente de elétrons (intermediário com baixa densidade eletrônica). Portanto um substituinte que melhor possa deslocar esta carga positiva (+), por efeito indutivo, hiperconjugação e ressonância, deve diminuir a energia de ativação que leva aos produtos e por consequência aumentar a velocidade da reação.

No caso do derivado biperidínico (2,2BP) funcionalizadas na grafite (GFT-2,2BP) pretende-se realizar uma ligação dos complexos de rutênio através da troca de um ligante lábil do complexo de rutênio pela biperidina (2,2BP) funcionalizada na grafite (GFT-2,2BP) constituindo desta forma um "fio molecular". Buscando-se combinar as propriedades oxidantes de sistemas aqua/oxo complexos de rutênio com as vantagens oferecidas pelos eletrodos modificados, propôs-se a preparação dos eletrodos de pasta de carbono funcionalizado com o derivado cloreto 2,2'-biperidina 4,4'-dicarbonílico (EPC-2,2BP) na ligação dos complexos de rutênio, com promissora aplicação em eletrocatalise heterogênea de compostos orgânicos em fase aquosa. A atividade catalítica do eletrodo (EPC-2,2BP) com os complexos de rutênio ligados foi investigada na eletrooxidação do álcool benzílico, com experimentos de voltametria cíclica.

A voltametria cíclica é uma técnica importante na avaliação e determinação de mecanismos eletrocatalíticos. Devido ao chamado efeito catalítico que ocorre nas reações eletroquímicas indiretas, nas reações de oxidações observa-se um aumento na corrente de pico anódica e uma diminuição na corrente de pico catódico em

presença de um substrato. O aumento de i_{pa} é denominado de corrente catalítica. Abaixo é mostrado um mecanismo proposto para a oxidação do álcool benzílico pelo complexo aquo/oxo de rutênio [71].

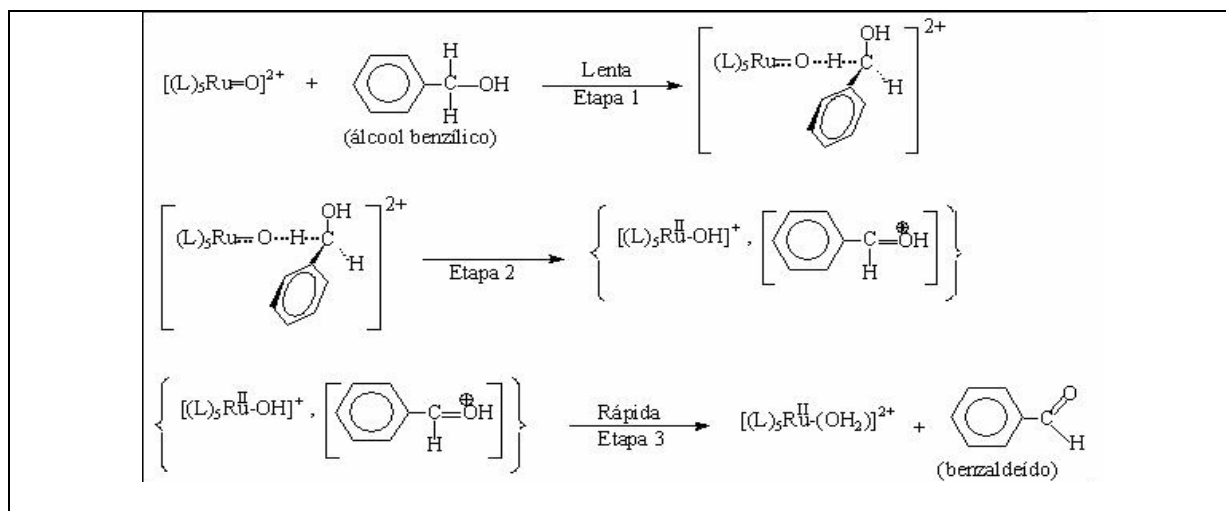


Figura 46: Mecanismo para a oxidação do álcool benzílico usando os aqua/oxo complexos de rutênio

4.5.7.1. Eletrodo de pasta de carbono (EPC) da grafite funcionalizada com o derivado biperidínico ligado aos complexos de rutênio em eletrooxidação de álcool benzílico.

4.5.7.1.a) GFT-2,2BP-[Ru(bpy)₂(OH₂)₂].

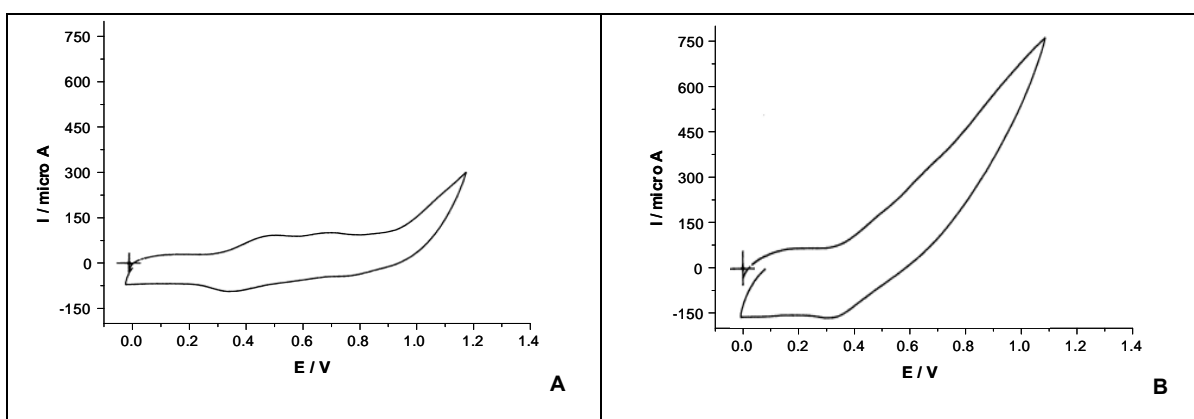


Figura 47: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono (EPC) da grafite funcionalizada com o derivado 2,2BP com complexo [Ru(bpy)₂(OH₂)](PF₆)₂ ligado/imobilizado na ausência (A) e na presença de 5 µL (12 mM) de ácido benzílico (B), em solução tampão fosfato 0,1Mol L⁻¹, pH 7,0 com $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ versus Ag/AgCl.

A figura acima mostra o comportamento voltamétrico do complexo [Ru(bpy)₂(OH₂)](PF₆)₂ ligado covalentemente na grafite funcionalizada com o derivado biperidínico (GFT-2,2BP) na ausência (A) e na presença do substrato álcool benzílico numa concentração de 12 mM (B) onde se verifica a eletrooxidação deste substrato pelo eletrodo modificado.

4.5.7.1.b) GFT-2,2BP-[RuCl₂(PPh₃)₃].

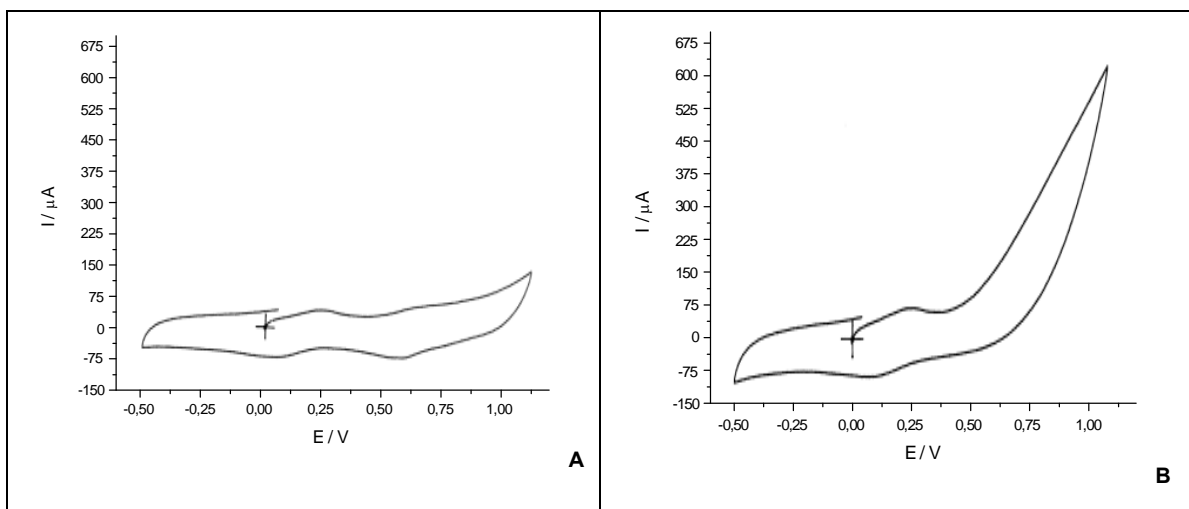


Figura 48: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono (EPC) da grafite funcionalizada com o derivado 2,2BP e com o complexo de rutênio [RuCl₂(PPh₃)₃] ligado/imobilizado na ausência (**A**) e na presença de 5 μL (12 mM) de álcool benzílico (**B**), em solução de tampão fosfato 0,1 mol.L⁻¹ pH 7,0 com $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ versus Ag/AgCl.

Na figura 48 observa-se de forma análoga o efeito eletrocatalítico do eletrodo modificado com a trifenilfosfina na presença de 12 mM do substrato orgânico.

4.5.7.1.c) GFT-2,2BP-[RuCl₃.3H₂O].

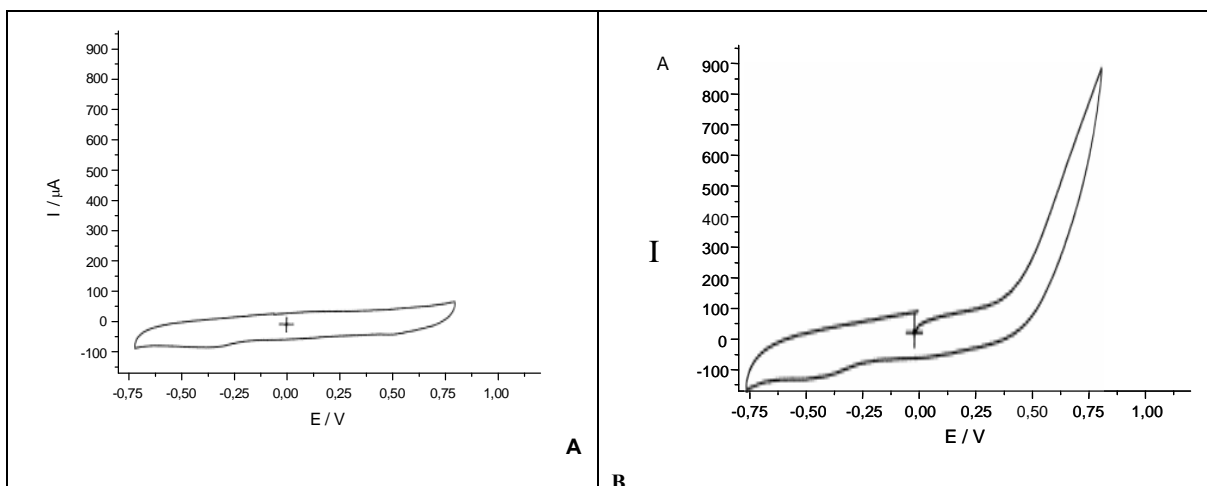


Figura 49: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono (EPC) da grafite funcionalizada com o derivado 2,2BP com o precursor dos complexos RuCl₃.3H₂O ligado/imobilizado na ausência **(A)** e na presença de 5 µL (12 mM) de álcool benzílico **(B)**, em solução tampão fosfato 0,1 mol.L⁻¹ pH 7,0 com $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ versus Ag/AgCl.

Observa-se nas figuras 47, 48 e 49 (B) que na presença do substrato orgânico (álcool benzílico), os voltamogramas cíclicos dos sistemas mostraram um aumento da corrente de pico anódico (I_{p_a}) indicando atividade catalítica por meio da oxidação do substrato.

Os dois pares de picos observados para os materiais sintetizados, poderiam ser atribuídos à presença de duas espécies de rutênio, uma a do complexo que não reagiu por estar intercalado em potenciais menores e outro do complexo com o ligante gráfico que ocorre em potenciais maiores Ru(II) para Ru(III) em +0,7V versus o eletrodo de referência Ag/AgCl.

4.5.7.2. Eletrodo de fibras de carbono (CNF) funcionalizadas com o derivado 2,2BP com os complexos de rutênio ligados em eletrooxidação de álcool benzílico.

4.5.7.2.a) CNF-2,2BP-[Ru(bpy)₂(OH₂)₂].

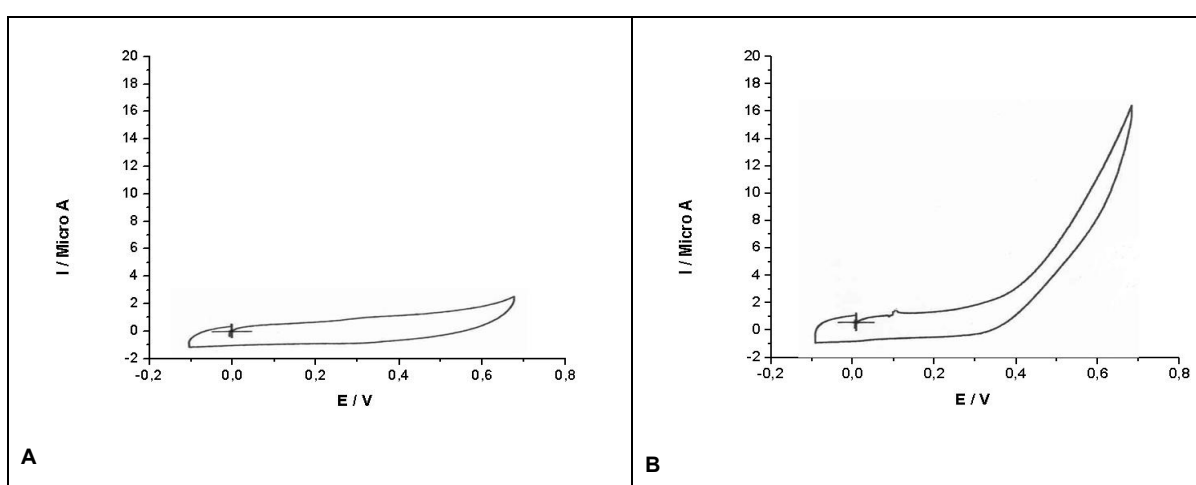


Figura 50: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de fibras de carbono: (direito) fibras funcionalizadas com o derivado biperidínico (2,2-BP) com o complexo $[Ru(bpy)_2(OH_2)]^{+2}$ ligado/imobilizado na ausência de álcool benzílico (**A**) e fibras funcionalizadas com derivado biperidínico (2,2-BP) com o complexo $[Ru(bpy)_2(OH_2)]^{+2}$ ligado na presença de 5 μ L (12 mM) de álcool benzílico (**B**) em solução tampão fosfato 0,1 mol.L⁻¹ com $v = 10$ mV.s⁻¹ versus Ag/AgCl.

O comportamento voltamétrico dos eletrodos de fibras de carbono funcionalizadas com derivado biperidínico (CNF-2,2BP) e aquo complexos de rutênio ligados covalentemente, exibe apenas a presença de um par de picos (Ru^{II}/Ru^{III}).

4.5.8. Eletrodo de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o nitro derivado (EPC-4NB) em eletrooxidação de NADH.

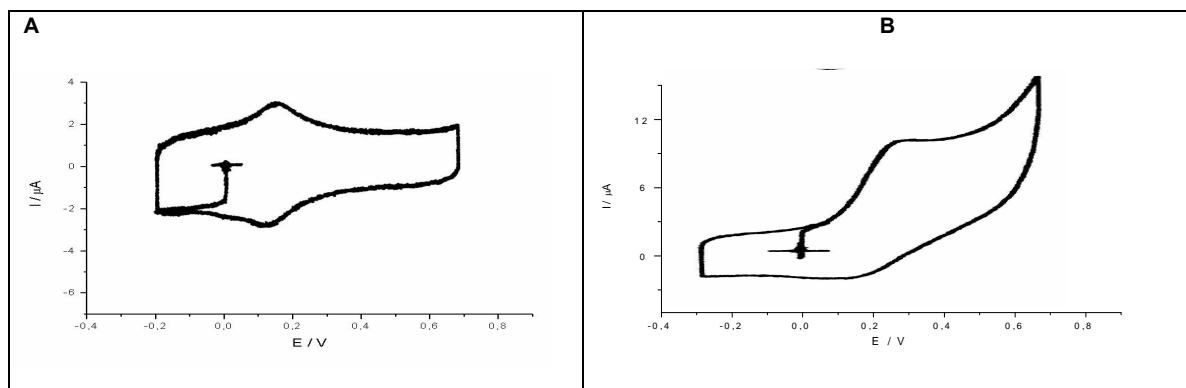


Figura 51: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono (EPC) da grafite funcionalizada com o derivado 4-NB na ausência **(A)** e na presença de 6,6 mM de NADH **(B)**, em solução de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH 7,0 com $v = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ versus Ag/AgCl.

Na Fig. 51 (B) observa-se um aumento da corrente catalítica na presença de uma concentração de 6,6 mM de NADH, indicando que o substrato está sendo oxidado pelo eletrodo de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o derivado 4-nitrobenzoíla.

4.5.9. Comportamento voltamétrico do eletrodo de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o nitro derivado (GFT-4NB) após redução química

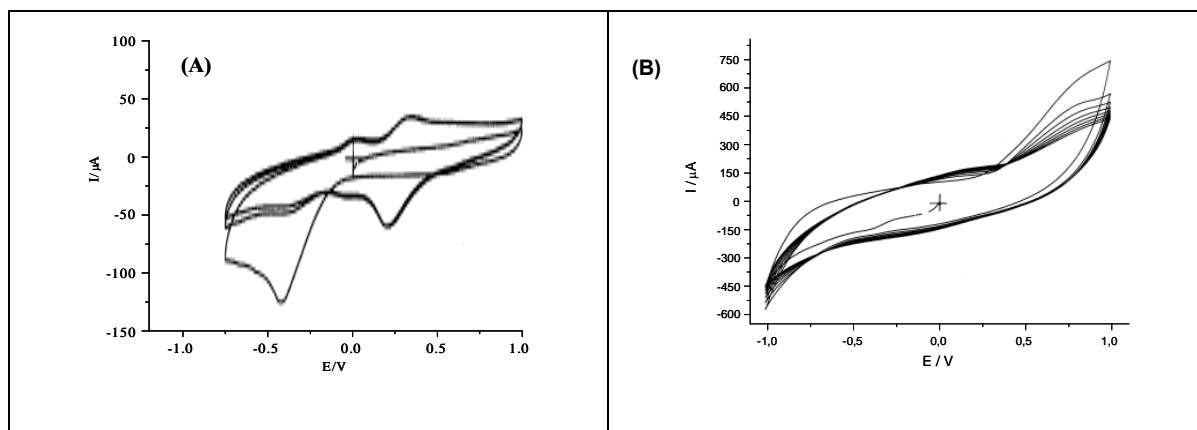


Figura 52: Voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de carbono (EPC) da grafite funcionalizada com o nitro derivado **(A)** e nitro derivado reduzido quimicamente a grupo amino **(B)**, em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 7,0 e $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ versus Ag/AgCl.

Observa-se pela figura 52(B) que o comportamento eletroquímico do grupamento nitro quimicamente reduzido mostra o desaparecimento dos picos relativos à redução do nitro derivado a hidroxilamina, levando a formação de um grupamento amino, sendo susceptível agora à ligações amídicas com aplicações em biossensores.

4.6. Caracterização em Curvas Termogravimétricas e Térmicas Diferenciais Simultâneas (TG/DTA)

4.6.1. Grafite funcionalizada com o derivado cloreto de 4-nitrobenzoíla (GFT-4NB)

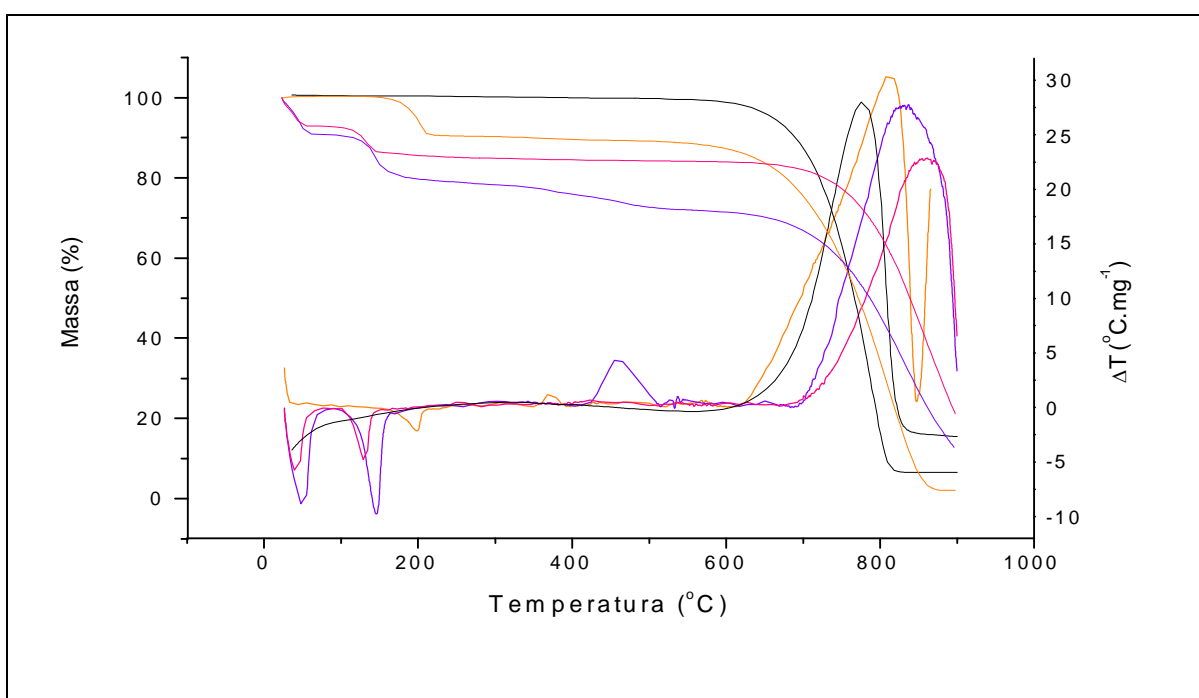


Figura 53: Curvas Termogravimétricas e Térmicas Diferenciais Simultâneas (TG-DTA) dos materiais: grafite pura (preto), mistura física (linha laranja), síntese antes da extração (linha roxa) e após a extração em acetona (linha rosa).

A figura 53 apresenta as curvas termogravimétricas e térmicas diferenciais simultâneas (TG-DTA) dos materiais: grafite pura (preto), do cloreto de 4-nitrobenzoíla (4NB) incorporado à grafite por mistura física (linha laranja), grafite-4NB (GFT-4NB) sintetizado em condições de Friedel-Crafts sem extração por soxhlet com acetona (linha roxa) e o mesmo material sintetizado após extração com acetona (linha rosa). Para estes experimentos utilizaram-se amostras com massa

de 3 mg, razão de aquecimento constante de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e fluxo do gás de arraste (ar sintético) de $50\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Observa-se que para a mistura física entre a grafite e o modificador (linha laranja) uma temperatura de transição de 160°C até 217°C com a presença de um pico endotérmico em 197°C . Esta temperatura é superior à observada para a primeira transição na grafite funcionalizada antes da extração (linha roxa) e após a extração com acetona (linha rosa), que apresenta uma faixa de transição entre 100°C e 152°C com uma temperatura média de 145°C para a não-extraída e de 130°C para a após extração do excesso de material não-ligado ou mesmo incorporado entre as lamelas da grafite. Em função da estrutura lamelar, o material incorporado (entre as lamelas) tem uma temperatura de decomposição maior devido à energia de intercalação do 4NB na região interlamelar. O mesmo foi observado para o derivado de ferroceno em trabalho anterior [72]. Em relação às reações de decomposição dos materiais, observa-se que a grafite pura (preto) possui uma menor temperatura de decomposição próxima a 760°C , já para a mistura física (linha laranja) apresenta uma temperatura de decomposição final ou reação de combustão de 810°C . Já para a grafite funcionalizada pela síntese seu valor é de 826°C para a grafite funcionalizada antes da extração (linha roxa) e depois da extração (linha rosa) com temperatura ainda maior, 860°C , indicando uma maior estabilidade em suas reações de combustão para as funcionalizadas. Isso pode ser explicado pelo fato da reação de Friedel-Crafts possuir um caráter oxidativo produzindo o mesmo comportamento das grafites oxidadas por ácidos e peróxidos [73] ocorrendo desta forma o deslocamento das reações finais de decomposição para maiores temperaturas. Observa-se também uma maior formação de resíduos ou óxidos gráfiticos nas funcionalizadas em relação à grafite pura e a mistura física.

4.6.2. Grafite funcionalizada com o derivado biperidínico (GFT-2,2BP).

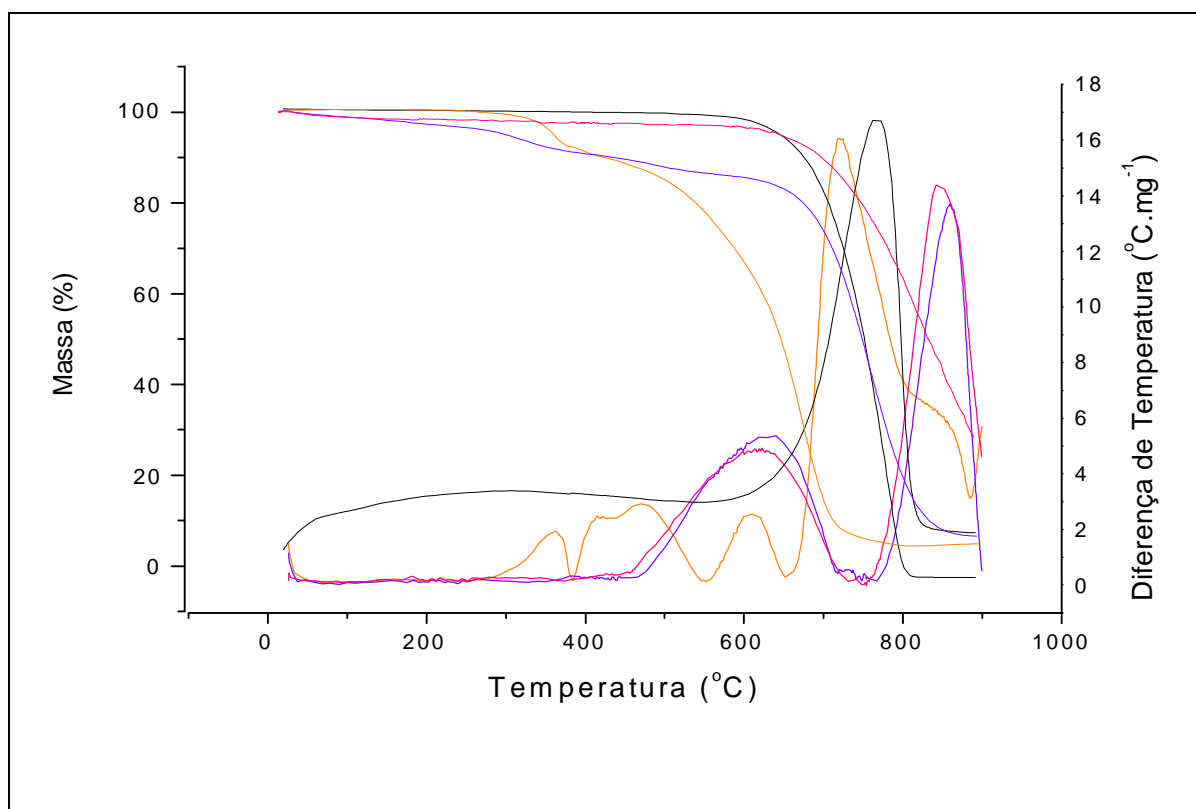


Figura 54: Curvas Termogravimétricas e Térmicas Diferenciais Simultâneas (TG-DTA) dos materiais: grafite pura (preto), mistura física (linha laranja), síntese antes da extração (linha roxa) e após a extração em tampão fosfato 0,1M, pH 7,0 (linha rosa).

A figura 54 apresenta as curvas termogravimétricas e térmicas diferenciais simultâneas (TG-DTA) dos materiais: grafite pura (preto), do cloreto de 2,2'-bipiridina 4,4'-dicarbonílico (2,2BP) incorporado à grafite por mistura física (linha laranja), grafite-2,2BP (GFT-2,2BP) sintetizado em condições de Friedel-Crafts sem extração (linha roxa) e o mesmo material sintetizado após extração com solução tampão fosfato 0,1M e pH 7,0 (linha rosa). Observa-se neste sistema, de maneira similar ao anterior (GFT-4NB), que a mistura física (linha laranja) apresenta uma primeira transição numa temperatura superior a da grafite funcionalizada, indicando que a

maior temperatura de decomposição é devida à energia de intercalação na região interlamelar do derivado de acila. Entretanto sua completa decomposição (reação de combustão) ocorre numa menor temperatura em relação às funcionalizadas, indicando uma maior estabilidade destas em relação à mistura física. Observa-se ainda neste sistema de maneira análoga ao anterior que a formação de resíduos ou óxidos grafíticos é mais acentuada nas grafites funcionalizadas, indicando ser mais difícil sua decomposição total em relação às demais não-funcionalizadas.

4.6.3. Grafite funcionalizada com o derivado dihidroxílico (GFT-3,4DHB).

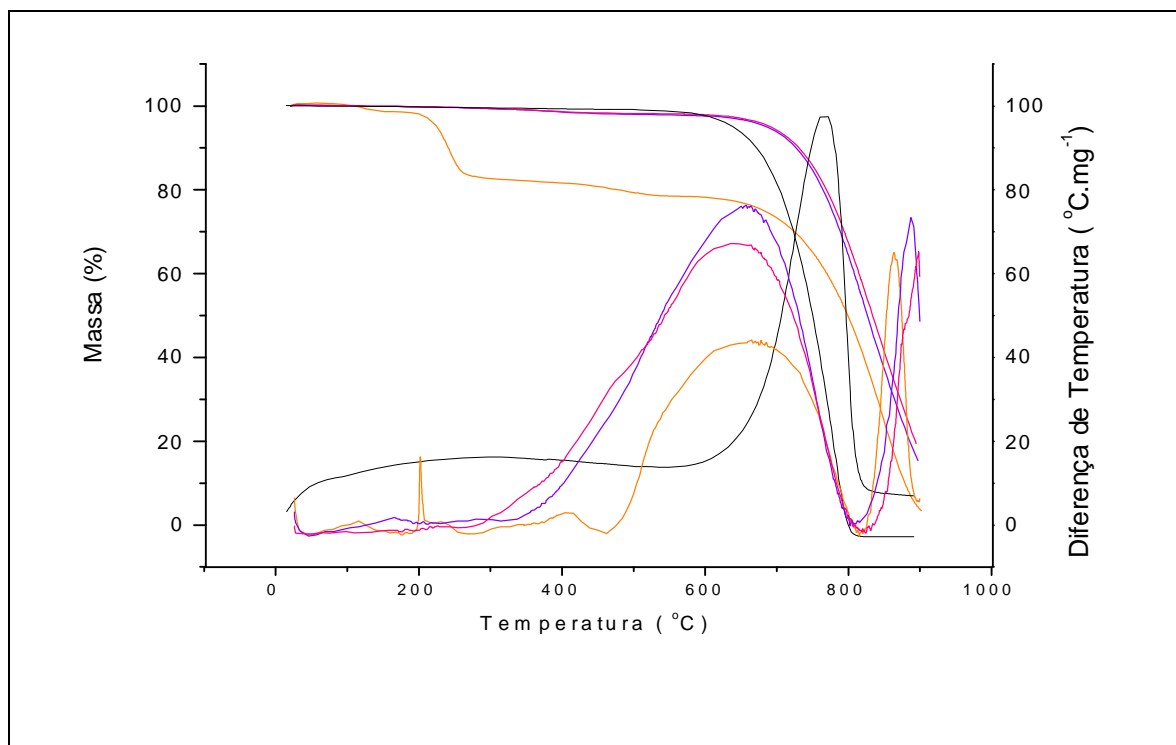


Figura 55: Curvas Termogravimétricas e Térmicas Diferenciais Simultâneas (TG-DTA) dos materiais: grafite pura (preto), mistura física (linha laranja), síntese antes da extração (linha roxa) e após a extração em CH_2Cl_2 (linha rosa).

A figura 55 apresenta as curvas termogravimétricas e térmicas diferenciais simultâneas (TG-DTA) dos materiais: grafite pura (preto), do cloreto de 3,4-dihidroxibenzoila (3,4DHB) incorporado à grafite por mistura física (linha laranja), grafite funcionalizada com 3,4DHB (GFT-3,4DHB) sintetizado em condições de Friedel-Crafts sem extração por soxhlet com diclorometano (linha roxa) e o mesmo material sintetizado após extração com diclorometano (linha rosa). Observa-se neste sistema que a grafite funcionalizada (linhas roxa e rosa) apresenta em sua primeira transição, numa temperatura próxima a da mistura física (linha laranja), entretanto, com picos menos definidos. De maneira similar, a faixa de temperatura

durante a decomposição final das amostras, também apresentam temperaturas próximas, porém apresentando maiores valores de decomposição para as funcionalizadas, indicando uma maior estabilidade em relação a GFT pura e a apenas incorporada por mistura física.

4.7. Caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Uma perturbação sobre o sistema é feita mediante a aplicação de um potencial contínuo (potencial central aplicado) sobre a qual é superimposta uma variação senoidal de potencial com pequena amplitude de frequência. Este método de aplicação do potencial possibilita que o sistema seja perturbado empregando poucos milivolts, de forma a tornar possível a investigação dos fenômenos eletroquímicos próximos ao estado de equilíbrio.

As informações a partir dos dados de impedância eletroquímica podem ser obtidas mediante a utilização de circuitos equivalentes que tem como fundamento as similaridades entre o comportamento da célula eletroquímica e um circuito elétrico composto por resistores e capacitores entre outros elementos [69, 74-75]. Uma representação comum para a impedância em sistemas compostos por resistores e capacitores é através de um diagrama de fasores no qual a impedância apresenta uma componente real (resistiva) e imaginária (capacitiva).

4.7.1. Caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica dos eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o derivado nitro (A) e da mistura física (B) no potencial redox (E_{redox}).

Os espectros de impedância eletroquímica foram registrados no potencial redox do par hidroxilamina/nitroso no potencial de $E_{pa} = +0,15$ V para os eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o nitro derivado (A) e no potencial igual a $E_{pa} = +0,18$ V para a mistura física (B).

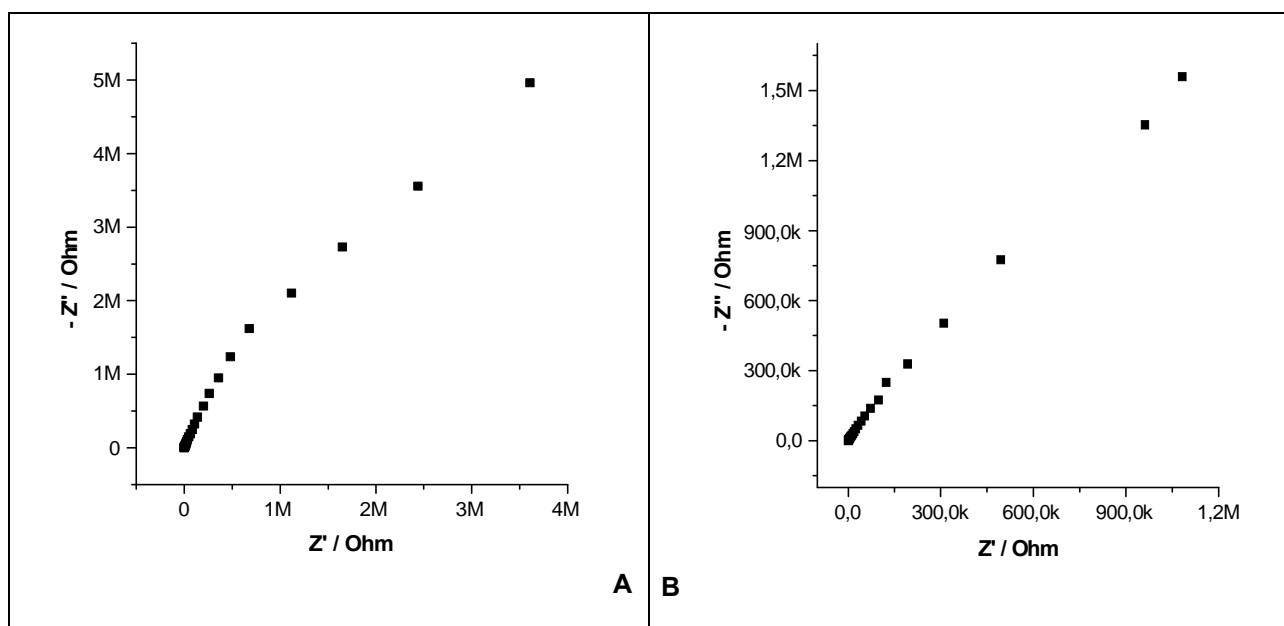


Figura 56: Diagrama de Nyquist para os eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada covalentemente ao derivado 4-nitrobenzoíla no potencial redox (E_{redox}) do par hidroxilamina/nitroso (A) e da MF (B).

Observa-se que o diagrama de Nyquist (Figura 56) que ilustra a representação no plano complexo das medidas experimentais para os eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o derivado 4-nitrobenzoíla (A)

apresentam altos valores para a impedância Z' (real) e Z'' (imaginário) na ordem de Mega Ohms, em relação ao eletrodo de pasta de carbono entre a grafite e o nitro derivado por MF (B) que apresentam valores bem inferiores. Podemos desta forma, indicar de maneira indireta que os valores para a resistência e para a capacitância para a grafite funcionalizada (A) são grandemente superiores em relação à mistura física (B).

4.7.2. *Caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica dos eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada com nitro derivado (A) e da mistura física (B) no potencial de circuito aberto (OCP).*

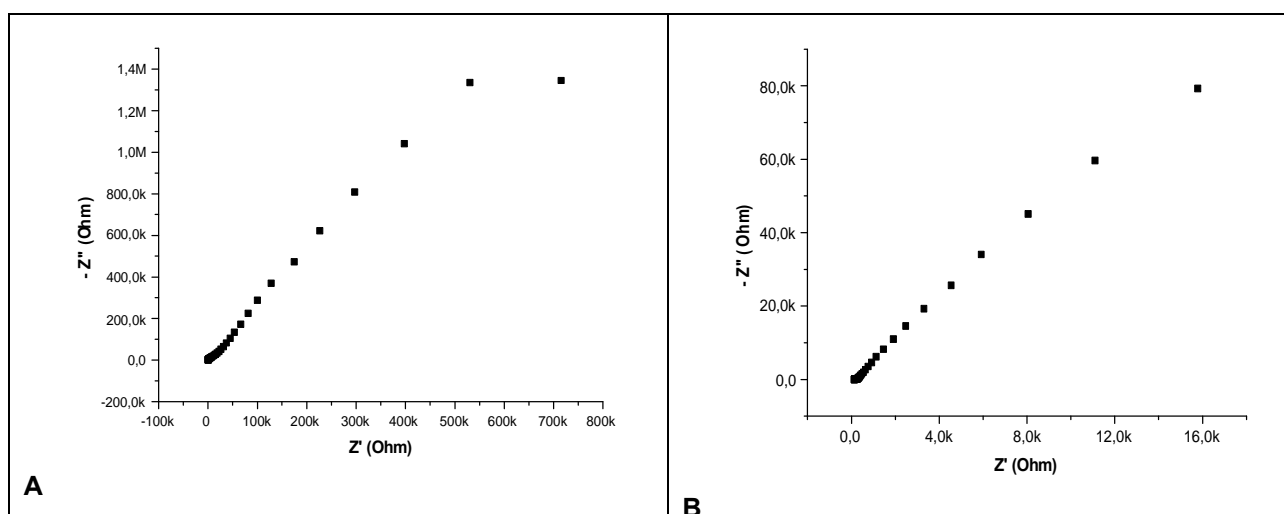


Figura 57: Diagrama de Nyquist para os eletrodos de pasta de carbono da grafite funcionalizada covalentemente ao derivado 4-nitrobenzoíla (A) e da MF em (B) no potencial de circuito aberto (OCP).

O potencial de circuito aberto (OCP) foi medido até que este tornasse constante, cerca de uma hora e meia e os valores foram de $E_{ocp} = +0,25$ V para a o

eletrodo de pasta de carbono da grafite funcionalizada com o derivado nitrobenzoíla nas condições de Friedel-Crafts e de $E_{ocp} = +0,27$ V para a mistura física.

De maneira similar à figura (56), observa-se um comportamento análogo, iniciando-se pelo fato de que nos eletrodos de pasta de carbono constituído com a grafite funcionalizada (A) apresentam valores de Z' e Z'' superiores aos encontrados para a mistura física (B).

5. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho indicam que a grafite, os nanotubos e as fibras de carbono podem ser funcionalizados em condições de microondas por acilação de Friedel-Crafts com os derivados de acila estudados por meio da formação de uma ligação covalente entre os derivados de acila e a superfície destes materiais eletródicos de carbono.

A ligação carbonílica com a grafite foi caracterizada por IV-TF, além de ser indiretamente confirmada pelos resultados de voltametria cíclica em soluções ácidas e básicas, através da estabilidade quanto à lixiviação dos derivados modificadores nestas condições.

Os resultados de voltametria cíclica para todos os sistemas em soluções aquosas indicam uma dependência do comportamento redox como função do pH do meio.

De maneira geral todos os materiais sintetizados pela reação de acilação de Friedel-Crafts apresentam comportamento eletroquímico de interesse e exibiram processos redox baseados nos derivados de acila que estão ligados covalentemente na superfície dos materiais carboníferos eletródicos (quimissorção).

A caracterização dos materiais por meio das curvas termogravimétricas e térmicas diferenciais simultâneas mostrou que os materiais funcionalizados apresentam uma maior estabilidade térmica em suas reações de combustão se comparados com a grafite pura e com as respectivas misturas físicas da grafite com os derivados.

A caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica mostrou que o material funcionalizado pela síntese apresenta maiores valores para a resistência e capacitância se comparado com a mistura física da grafite com o derivado de acila.

O sistema formado pelo derivado bipyridínico funcionalizado covalentemente na grafite (GFT-2,2BP) com os complexos de rutênio ligados/imobilizados [GFT-2,2BP-RuCl₂(PPH₃)₃] e [GFT-2,2BP-Ru(bpy)₂(OH₂)₂] apresentam atividade catalítica quanto a reação de oxidação do álcool benzílico em solução aquosa de tampão fosfato pH 7,0, porém as ligações/imobilizações dos complexos de transição assim como a síntese de acilação de Friedel-Crafts devem ser otimizadas com o objetivos de alcançar maiores rendimentos.

6. REFERÊNCIAS

1. CRESPILO, F. N. and REZENDE, M. O. O.; *Carbon paste electrodes modified with humic acids: Study and determination of metals in aqueous solution.* Quim. Nova; 2004. 27(6): p. 964-969.
2. ADAMS, R. N.; *Carbon Paste Electrodes.* Anal. Chem.; 1958. 30(9): p. 1576-1576.
3. KUWANA, T. and FRENCH, W. G.; *Electrooxidation or Reduction of Organic Compounds into Aqueous Solutions Using Carbon Paste Electrode.* Anal. Chem.; 1964. 36(1): p. 241-242.
4. SHUL, G.; et al.; *Ion Transfer at Carbon Paste Electrode Based on Ionic Liquid.* Electrochem. Commun., 2006, 8, p. 1111-1114.
5. KULYS, J., et al.; *Electrochemical Characterization of Carbon Pastes Modified with Proteins and Polycations.* J. Electroanal. Chem.; 1994. 372(1-2): p. 49-55.
6. RAOOF, J.B.; OJANI, R., and KIANI, A.; *Carbon paste electrode spiked with ferrocene carboxylic acid and its application to the electrocatalytic determination of ascorbic acid.* J. Electroanal. Chem.; 2001. 515(1-2): p. 45-51.
7. GLIGOR, D.; et al.; *Electrochemical Behavior of Carbon Paste electrodes Modified with Methylene Green Immobilized on Two Different X Type Zeolites.* J. Appl. Electrochem.; 2007, 37(2), p. 40-43.
8. HU, X.Y. and LENG, Z.Z.; *Highly Selective and Super-Nernstian Potentiometry for Determination of Cu²⁺ Using Carbon-Paste Electrode.* Anal. Lett.; 1995. 28(6): p. 979-989.

9. PEREZ, E.F., et al.; *Anodic oxidation of cysteine catalysed by nickel tetrasulphonated phthalocyanine immobilized on silica gel modified with titanium(IV) oxide*. Electrochim. Acta; 1998. 43(12-13): p. 1665-1673.
10. DELAMAR, M.; *Covalent Modification of Carbon Surface by Grafting of Functionalized Aryl Radicals Produced from Electrochemical Reduction of Diazonium Salts*. J. Am. Chem. Soc.; 1992, 114, p. 5883-5884.
11. a) LEVENTI, H.C. et al.; *Derivatized Carbon Powder Electrodes: Reagentless pH Sensors*; Talanta; 2004, 63, p.1039-1051. b) HEALD, C. G. R. et al.; *Chemical Derivatization of Multiwalled Carbon Nanotubes Using Diazonium Salts*. ChemPhysChem, 2004. 5, p. 1794-1799.
12. LI, X.F.; WAN, Y., and SUN, C.Q.; *Covalent modification of a glassy carbon surface by electrochemical oxidation of *p*-aminobenzene sulfonic acid in aqueous solution*. J. Electroanal. Chem., 2004. 569(1): p. 79-87.
13. LIGAJ, M.; et al.; *Covalent Attachment of Single-Stranded DNA to Carbon Paste Electrode Modified by Activated Carbonyl Group*. Electrochim. Acta; 2006. 51, p. 5193-5198.
14. PEREIRA, A.C.; et al.; *Amperometric Biosensor for Lactate Based on Meldola's Blue Adsorbed on Silica Gel Modified with Niobium Oxide*. Electroanalysis, 2006. 18(12), p. 1208-1214.
15. VIEIRA, I.C.; et al.; *Development of a Biosensor Based on Gilo Peroxidase Immobilized on Chitosan Chemically Crosslinked with Epichlorhydrin for Determination of Rutin*. J. Pharm. Biomed. Anal.; 2006. 41, p. 366-372.
16. VIEIRA, I.C.; LUPETTI, K.O., and FATIBELLO, O.; *Determination of paracetamol in pharmaceutical products using a carbon paste biosensor modified with crude extract of zucchini (*Cucurbita pepo*)*. Quim. Nova; 2003. 26(1): p. 39-43.

17. POURNAGHIAZAR, M.H. and OJANI, R.; *Catalytic oxidation of ascorbic acid by some ferrocene derivative mediators at the glassy carbon electrode. Application to the voltammetric resolution of ascorbic acid and dopamine in the same sample.* Talanta, 1995. 42(12): p. 1839-1848.
18. OJANI, R.; RAOOF, J.B.; ZAMANI, S.; *Electrochemical Behavior of Chloranil Chemically Modified Carbon Paste Electrode. Application to the Electrocatalytic Determination of Ascorbic Acid.* Electroanalysis; 2005. 17(19). p. 1740-1745.
19. OJANI, R.; RAOOF, J.B.; and ALINEZHAD, A.; *Catalytic oxidation of sulfite by ferrocenemonocarboxylic acid at the glassy carbon electrode. Application to the catalytic determination of sulfite in real sample.* Electroanalysis, 2002. 14(17): p. 1197-1202.
20. POURNAGHI-AZAR, M.H.; HYDARPOUR, M.; and DASTANGO, H.; *Voltammetric and amperometric determination of sulfite using an aluminum electrode modified by nickel pentacyanonitrosylferrate film - Application to the analysis of some real samples.* Anal. Chim. Acta; 2003. 497(1-2): p. 133-141.
21. ARAKI, K.; et al.; *Electrochemistry of a Tetra-ruthenated Cobalt Porphyrin and Its Use in Modified Electrodes as Sensors of Reducing Analytes.* J. Electroanal. Chem.; 1995. 397(1-2): p. 205-210.
22. CARDOSO, W.S.; GUSHIKEM, Y.; *Electrocatalytic Oxidation of Nitrite on a Carbon Paste Electrode Modified with Co(II) Porphyrin Adsorbed on SiO₂/SnO₂?Phosphate Prepared by the Sol-Gel Method.* J. Electroanal. Chem. 2005, 583. p. 300-306.
23. SAFAVI, A.; et al.; *Simultaneous Determination of Dopamine, Ascorbic Acid and Uric Acid Using Carbon Ionic Liquid Electrode.* Anal. Biochem.; 2006. 359, p. 224-229.

24. TEIXEIRA, M.F.S., et al.; *Voltammetric determination of dipyrone using a N,N'-ethylenebis(salicylideneaminato)oxovanadium(IV) modified carbon-paste electrode.* J. Braz. Chem. Soc.; 2004. 15(6): p. 803-808.
25. CIUCU, A.A.; NEGULESCU, C.; and BALDWIN, R.P.; *Detection of pesticides using an amperometric biosensor based on ferrophthalocyanine chemically modified carbon paste electrode and immobilized bienzymatic system.* Biosens. Bioelectron.; 2003. 18(2-3): p. 303-310.
26. FILHO, N.C.; et al.; *Voltametric Determination of Imazaquin Using Polyaniline Modified Carbon Paste Electrode.* Sensor Letters. 2006, 4(1). p. 11-16.
27. SIMÕES, F.R.; et al.; *Conducting Polymers as Sensor Materials for the Electrochemical Detection of Pesticide.* Sensor Letters. 2006. 4(3), p. 319-324.
28. KOVAL, C.A. and ANSON, F.C.; *Electrochemistry of the Ruthenium (3+,2+) Couple to Graphite Electrodes;* Anal. Chem.; 1978, 50(2), p. 223-229.
29. OYAMA, N and ANSON, F.C.; *Ligand Substitution Kinetics on Ethylenediaminetetraacetato Complexes of Ruthenium (II) and Ruthenium (III) Covalently Attached to Graphite Surfaces;* J. Am. Chem. Soc., 1979, 101(6), p. 1634-1635.
30. LIMA, E.C.; et. al.; *Electrochemical Behaviour of [Ru(4,4'-Me₂bpy)₂(PPh₃)(H₂O)](ClO₄)₂ in Homogeneous Solution and Incorporated into a Carbon Paste Electrode. Application to Oxidations of Benzylic Compounds;* Polyhedron, 1998, vol17, nº2-3, p.313-318.

31. NAVARRO, M.; De GIOVANI, W. F.; ROMERO, J. R.; *Electrocatalytic oxidation of alcohols and diols using polypyridyl complexes of ruthenium. Effect of the redox potential on selectivity;* J. Mol. Catal. A: Chem.; 1998, 135(3), 249-256.
32. MOSES, P.R.; Wier, L.; MURRAY, R.W.; *Chemically modified tin oxide electrode.* Anal. Chem.; 1975, 47(12), p.1882-1886.
33. PEREIRA, A.C.; SANTOS, A.S.; KUBOTA, L.T.; *Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas,* Quim. Nova, Vol 25, N°6, 2002, p1012-1021.
34. WILDGOOSE, G. G.; et al.; *Graphite Powder and Multiwalled Carbon Nanotubes Chemically Modified with 4-Nitrobenzylamine.* ChemPhysChem, 2005, 6, p. 352-362.
35. ALLONGUE, P. et al.; *Covalent Modification of Carbon Surfaces by Aryl Radicals Generated from the Electrochemical Reduction of Diazonium Salts;* J. Am. Chem. Soc.; 1997, 119, p.201-207.
36. GENESTE, F.; et al.; *Covalent attachment of TEMPO onto a graphite felt electrode an application in electroanalysis;* New J. Chem.; 2005, 29, p.1520-1526.
37. PITTMAN Jr, C.U.; et al.; *Chemical Modification of Carbon Fibers Surfaces by Nitric Acid Oxidation Followed by Reaction with Tetraethylenepentamine.* Carbon; 35(3): p. 317-331.
38. WIDGOOSE, G. G.; et al.; *Chemically Modified Carbon Nanotubes For Use in Electroanalysis.*, Microchim. Acta; 2006, 152, p. 187-214.
39. SHAIK, S., et al.; *A different story of pi-delocalization - The distortivity of pi-electrons and its chemical manifestations.* Chem. Rev.; 2001. 101(5): p. 1501-1539.

40. NETO, A.F., et al.; *Improvements in the preparation of cyclopentadienyl thallium and methylcyclopentadienylthallium and in their use in organometallic chemistry.* Synth. React. Inorg. Metal.; 1997. 27(9): p. 1299-1314.
41. LASKOSKI, M., et al.; *Is ferrocene more aromatic than benzene?* Chem. Commun.; 2001(8): p. 691-692.
42. OBRIEN, S.C., et al.; *Photophysics of Buckminsterfullerene and Other Carbon Cluster Ions.* J. Chem. Phys.; 1988. 88(1): p. 220-230.
43. HEATH, J.R., et al.; *Lanthanum Complexes of Spheroidal Carbon Shells.* J. Am. Chem. Soc.; 1985. 107(25): p. 7779-7780.
44. TAYLOR, R.; *C-60, C-70, C-76, C-78 and C-84 - Numbering, Pi-Bond Order Calculations and Addition Pattern Considerations.* J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 2; 1993(5): p. 813-824.
45. BRITTON, W.E., et al.; *Electrochemical Analysis of Friedel-Crafts Acylation and Alkylation of Functional-Groups on Highly Ordered Pyrolytic-Graphite.* J. Electroanal. Chem.; 1984. 172(1-2): p. 189-200.
46. AIHARA, J.; YAMABE, T., and HOSOYA, H.; *Aromatic Character of Graphite and Carbon Nanotubes.* Synth. Met.; 1994. 64(2-3): p. 309-313.
47. IIJIMA, S.; *Helical Microtubules Of Graphitic Carbon,* Nature; 1991. 354: p.56-58.
48. KUZMANY, H., et al.; *Functionalization of carbon nanotubes.* Synth. Met.; 2004. 141(1-2): p. 113-122.
49. TESIS, D., et al.; *Soluble carbon nanotubes.* Chem.-Eur. J.; 2003. 9(17): p. 4001-4008.

50. YE, J.S., et al.; *Application of multi-walled carbon nanotubes functionalized with hemin for oxygen detection in neutral solution.* J Electroanal. Chem.; 2004. 562(2): p. 241-246.
51. CHEN, J.; et al.; *Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes.* Science; 282(5386): p. 95-98.
52. GEORGAKILAS, V.; et al.; *Amino Acid Functionalization of Water Soluble Carbon Nanotubes.* Chem. Commun. 2002. 24. p. 3050-3051.
53. ZHAO, J.J., et al.; *Noncovalent functionalization of carbon nanotubes by aromatic organic molecules.* Appl. Phys. Lett.; 2003. 82(21): p. 3746-3748.
54. TSAI, Y., et al.; *Electroanalytical thin Film electrodes based on a Nafion multi-walled carbon nanotube composite.* Electrochem. Commun.; 2004. 6: p.917-922.
55. STEVENS, J.L., et al.; *Sidewall amino-functionalization of single-walled carbon nanotubes through fluorination and subsequent reactions with terminal diamines.* Nano Lett.; 2003. 3(3): p. 331-336.
56. DE LA TORRE, G.;BLAU, W.; and TORRES, T.; *A survey on the functionalization of single-walled nanotubes. The chemical attachment of phthalocyanine moieties.* Nanotechnology, 2003. 14(7): p. 765-771.
57. BANERJEE, S.; KAHN, M.G.C.; WONG, S.S.; *Rational Chemical Strategies for Carbon Nanotube Functionalization.* Chem.- Eur. J.; 2003. 9(9): p. 1898-1908.
58. HOLZINGER, M.; et al.; *Sidewall Functionalization of Carbon Nanotubes.* Angew. Chem.,Int. Ed.; 2001. 40(21); p. 4002-4005.

59. BAHR, J.L.; et al.; *Functionalization of Carbon Nanotubes by Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts: A Bucky Paper Electrode*. J. Am. Chem. Soc. 2001. 123(27): p. 6536-6542.
60. POMPEO, F. and RESASCO, D.E.; *Water Solubilization of Single-Walled Carbon Nanotubes by Functionalization with Glucosamine*. Nano Lett.; Vol 2, n°4, 2002. p. 369-373.
61. LAVIRON, E; *General of the Linear Potential Sweep Voltammogram in the Case of Diffusionless Electrochemical Systems*. J. Electroanal. Chem.; 101, 1979, p. 19-28.
62. A CEVEDO, D; ABRUNA, H.D.; J. Electroanal. Chem.; 95, 1991, 9590
63. ROULLIER, L; LAVIRON, E; J. Electroanal. Chem.; 157, 1983, 193
64. NELISSEN, H.F.M.; et al.; *Synthesis and Self-Inclusion of Bipyridine-Spaced Cyclodextrin Dimers*. J. Org. Chem.; 2002. 67(17). p. 5901-5906.
65. HASEGAWA, T.; et al.; *Artificial Metalloglycoclusters: Compact Saccharide Shell to Induce High Lectin Affinity as Well as Strong Luminescence*. Bioconjugate Chem. 2003, 14, p. 728-737.
66. MENITT, B. A.; et al.; *Synthesis of Resveratrol Using a Direct Decarbonylative Heck Approach From Resorcylic Acid*. Tetrahedron Lett.; 44, 2003. p. 4819-4822.
67. MACKENZIE, R.C.; *Nomenclature in Thermal Analysis, part IV*. Thermochim. Acta; 1979, 28(1); p. 1-6.
68. CAVALHEIRO, E.T.G.; et al.; *A Influência de Fatores Experimentais nos Resultados de Análises Termogravimétricas*. Quim. Nova. 1995, 18(3). p. 305-308.

69. 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*. Quim. Nova. 27(6). p. 970-979.
70. ROSSI, A. and DE GIOVANI, W.F.; *Redox and Spectral Properties of $[Ru(4,4'-Me_2bpy)_2(AsPh_3)(H_2O)](ClO_4)_2$. Application to Electrocatalytic Oxidations of Organic Compounds.*, J. Mol. Catal. A: Chem.; 2006, 243, p. 40-43.
71. SEOK, W.K. and MEYER, T.J.; *Mechanism of Oxidation of Benzaldehyde by Polypyridyl Oxo Complexes of Ru(IV)*. Inorg. Chem.; 2005, 44, p. 3931-3941.
72. YAMAMOTO, E.T.S.; et al., *Estabilidade da Ligação do Ác. Ferrocenomonocarbólico com a Grafite: Influência da Temperatura e da Força Iônica*. In: 29ª Reunião Anual SBQ, 2006, Águas de Lindóia. Anais da 29ª RASBQ, EQ-103, 2006.
73. WU, Y.P.; et al.; *Effects of Pretreatment of Natural Graphite by Oxidative Solutions on its Electrochemical Performance as Anode Material*; Electrochem. Acta, 2003, 48, p.867-874.
74. PARK, S.M.; and YOO, J.S.; *Electrochemical Impedance Spectroscopy for Better Electrochemical Measurements*. Anal. Chem.; 2003, 75(21). p. 455A-461A.
75. HU, C.; et al.; *Studies on adsorption of cetyltrimethylammonium bromide at carbon paste and the enhancement effect in thyroxine reduction by voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy*. J. Electroanal. Chem. 2004, 572, p. 161-171.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)