

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

Programa de Pós-Graduação em Química

Nara Alexiou Zacarias

Redução de oxigênio molecular em soluções
aquosas através da metodologia de
modificação de eletrodos

Tese apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título
de Doutor em Química.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Frank Herbert Quina

Data do Depósito na SPG:

São Paulo – 12 de setembro de 2007

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Z13r Zacarias, Nara Alexiou
Redução de oxigênio molecular em soluções aquosas através
da metodologia de modificação de eletrodos / Nara Alexiou
Zacarias. -- São Paulo, 2007.
146p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São
Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Quina, Frank Herbert

1. Eletroquímica 2. Eletrodo : Físico-química 3. Redução eletrolítica :
Físico-química : Química orgânica I. T. II. Quina, Frank Herbert,
orientador

541.37 CDD

Nara Alexiou Zacarias

“Redução de oxigênio molecular em soluções aquosas através da metodologia de modificação de eletrodos”

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Química.

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

*Dedico à minha avó Iadwiga Alexiou (in memoriam), meu emblema de
força e de todo carinho.*

*Dedico a meu pai, Luiz Carlos Zacarias, por me ensinar humildade,
persistência e sinceridade, sempre.*

*Dedico à minha mãe, Marina Alexiou, por tornar minha vida uma
egrégora! E por não me deixar desistir dos meus sonhos.*

*Dedico a Juan López Gejo, sempre um passo à frente, e sua
incomensurável gentileza e paciência ao me mostrar os atalhos.*

Agradecimentos

À minha tia Profa. Dra. Anamaria Dias Alexiou, pela companhia, descontração e carinho no ambiente de trabalho.

Ao meu tio Jorge Alexiou pela serenidade e seus conselhos sempre bem-vindos.

Ao meu avô Francisco Zacarias (*in memoriam*), pelas felizes e doces lembranças que o tempo não apaga. Ao meu avô Marios Alexiou (*in memoriam*), por estar presente nos meus genes gregos.

Agradeço à minha família, que não tem igual em um mundo tão grande, e da qual eu tenho orgulho de ser parte. Por carregar minha felicidade em todos os momentos e me fazer sorrir mesmo quando os dias não parecem serem disso.

Aos amigos brasileiros que de forma ou outra estiveram envolvidos no stress do processo: Eduardo “Madrox” Nogueira, George Amaral, Giovana Umbuzeiro (mulher-festa!), Henrique A. Costa (príncipe!), Jackeline Aparecida Silva (mulher-luta!), Karen Hoster (talk to me?), Luciana Mantzouranis (flor!!!), Luís Cláudio “Rancharia” (procura-se...), Luis Marcelo Rosso (O Tótem!), Mariana Claro (star princess!), Marcus V. M. Marinho e Tatiana Redondo (a eterna amiga).

Aos amigos que estão e/ou estiveram pelo mundo e também se envolveram no movimento: a todos(as) López Gejo, Anamaria Gliesch (a mais alemã das brasileiras!), Anna Obydenova (a mais brasileira das russas!), Bertram Kimmerle (Mr. Nice Guy), Carsten Schirra (alma carioca!), Delphine Martin (a francesa!), Dusty Nase (my south african brother!), Ethel Bucharsky (a argentina super mãe!), Ferdinand Rafols (capitalista!), Jan Ševčík (que me fez bater o recorde de 51 kg!), Paulo Alarcon Garcia (vенеzoelano), Petr (czech people), Rodriguinho Maghdissian Cordeiro (o Grande!), Rodrigo Alejandro “Escobar” Muñoz (o melhor químico de 1998), Sabrina Pancera (e a feijoadada alemã com forró!) e Sinéad (irish nights!). Viva a rica diversidade cultural!

Aqueles que habitam o universo laboral: Dr. Amílcar Machulek Jr., Bernhard Seyfang, profa. Dra. Carol Vautier-Giongo (seu bom humor vale mais que platina!), Débora Prata (e seus docinhos!), prof. Eduardo Mendez, Eliso, Erika Sonnenburg (und die Bonbons!), Dona Euzita (e não é pelo café!), Francisco Lopes, Frederick, Mafê (e os Acadêmicos do Tatuapé!), Marion, Dr. Michael Wörner, prof. Pablo Fiorito, Paulo Firmino (e toda sua paciência com meus problemas computacionais!), Patrick Pionneau, Ricardo “Habbib” Sestrem, Sérgio Souza Jr. (o Júnior do lab!), Simone Roble (goldische!), Volnir, todo o pessoal do LSCP e do não falecido grupo do Umweltmesstechnik, e ao acolhimento e ao cafezinho do pessoal do bloco 12 inferior (bioquímicos!).

Aos formadores: Profa. Áurea Bazzi, pela minha primeira formação de Química, e por ser... áurea! Prof. Dr. André M. Braun, Prof. Dr. Claudio O. Nascimento, Profa. Dra. Esther Oliveros, e especial e principalmente ao orientador Prof. Dr. Frank H. Quina pela liberdade cedida, visão além do alcance e honestidade (ferina) durante todos esses anos. Não poderia deixar de agradecer e nomear a profa. Silvia Serrano, profa. Silvia Agostinho e o prof. Paulo Teng-An Sumodjo pela parte eletroquímica da minha formação.

À entidade CAPES, CAPES/Probral, Universidade de Karlsruhe, e a todos os que declaram seu imposto de renda corretamente, agradeço o financiamento por mais esse trabalho realizado.

“Ninguém pode nos roubar a alegria de sermos os primeiros conscientes de algo, o que tanto chamamos descoberta. Mas se exigirmos também a honra por isso, ela pode vir completamente arruinada para nós, pois em geral não somos realmente os primeiros. O que significa descoberta, por que alguém pode dizer que descobriu isso ou aquilo? Afinal, é pura idiotice debater essa primazia, já que é simplesmente uma vaidade inconsciente não admitir francamente que se é um plagiador.” - Johann Wolfgang von Goethe.

“After you have exhausted what there is in business, politics, conviviality, and so on – have found that none of these finally satisfy or permanently wear – what remains? Nature remains.” – Walt Whitman.

“A Natureza onisciente e onipotente pode vivenciar e entender todas as possibilidades da existência. Nós, como humanos e mortais, ficamos com o livre arbítrio de fazer escolhas entre todas as possibilidades” – Ferdinand Rafols e eu.

RESUMO

Zacarias, N.A. **Redução de oxigênio molecular em soluções aquosas através da metodologia de modificação de eletrodos**. 2007. 144p. Tese Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Este trabalho consistiu de estudos da viabilidade da geração e identificação de radicais livres envolvidos em processos oxidativos avançados por via eletroquímica. Para a geração e identificação de radicais livres em eletrodos modificados com organotióis via eletroquímica, escolheu-se uma técnica pouco aplicada para este fim; a espectroscopia de impedância eletroquímica, e o ajuste dos dados experimentais pela proposta de modelos de circuitos equivalentes. O eletrodo de trabalho utilizado (Au) foi caracterizado em meio ácido e básico e diversas monocamadas auto-organizadas conhecidas foram adsorvidas sobre o mesmo e também caracterizadas por esta técnica. Parâmetros importantes como constante dielétrica, capacitância de uma monocamada livre de defeitos e grau de recobrimento foram determinados com êxito. Também foram empregadas moléculas menos utilizadas como modificadoras de eletrodos (fenotiazinas e derivados). As mesmas foram caracterizadas no sistema Au/adsorvente/NaOH, pois, o pH alto garante a formação do radical superóxido e do ânion hidroperóxido. Os mesmos modelos de circuitos equivalentes puderam ser empregados na obtenção dos parâmetros físicos relativos a essas moléculas no sistema eletroquímico utilizado.

Em uma etapa subsequente obteve-se a valiosa informação, se as moléculas adsorvidas sobre Au poderiam ser usadas para a geração de superóxido e outros radicais.

As monocamadas de tióis, quando utilizadas para gerar radicais livres, se mostraram aptas a gerar superóxido em meio alcalino saturado com oxigênio molecular. Como se demonstrou na etapa de caracterização, as SAM-3 e SAM-6 não formaram um empacotamento totalmente hidrofóbico. Por este motivo, mesmo que superóxido tenha sido gerado, não pôde ser detectado. Já para a fenotiazina e seu metil-derivado, a cinética de

adsorção e a utilização de soluções aquosas impediram a formação de um filme completo e homogêneo, imprescindível para a constituição de uma interface hidrofóbica e isolante. Além disso, possíveis reações de complexação entre as moléculas e superóxido, reações entre a fenotiazina cátion-radical e superóxido fazem necessários mais estudos acerca da natureza eletroquímica do sistema, que já é bastante conhecido fotoquimicamente.

Posterior a modificação, todos os eletrodos se mostraram ser bastante sensíveis ao pH e aos eletrólitos utilizados, alterando-se a estrutura interna muito facilmente, o qual implica uma limitação no tempo de uso e reprodutibilidade quando da geração de um radical tão reativo quanto superóxido.

PALAVRAS – CHAVE: ânion-radical, superóxido, modificação eletroquímica, monocamadas auto-organizadas, tióis, sensores.

ABSTRACT

Zacarias, N.A. **Reduction of molecular oxygen in aqueous solutions through modifying electrodes' methodology.** 2007. 144p. PhD Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This work consisted in testing the viability of investigations into the electrochemical generation and identification of free radicals involved in advanced oxidative processes. In these studies, a technique which is rarely used for the electrochemical generation and identification of free radicals at organothiole-modified electrodes, electrochemical impedancy spectroscopy, was chosen and the experimental data obtained were fitted by equivalent circuit models. A working electrode (Au) was characterized in both acidic and basic media and several known self-assembled monolayers were adsorbed over this electrode and also characterized using this technique. Important parameters such as dielectric constants, capacitance of the monolayers free of defects and coverage were determined with success. Other lesser-known molecules such as phenothiazines and their derivatives were also used. The modified electrodes were characterized in NaOH solution, since the high pH assures the production of superoxide radicals and hydroperoxylate anions. The equivalent circuit model was employed to obtain physical parameters for these molecules in the electrochemical systems studied.

In a subsequent step, a valuable piece of information was obtained; it was noted that the molecules adsorbed over Au could be used in order to generate superoxide and other radicals.

The ability of thiol monolayers used in the generation of free radicals, to produce superoxides in alkaline media saturated with molecular oxygen was demonstrated. However, characterization of the self-assembled monolayers, SAM-3 and SAM-6, revealed that these were not able to pack in a completely hydrophobic manner. This may account for the fact that the superoxide could not be detected even when it was believed to have formed.. For the

phenothiazine-modified electrodes, the adsorption kinetics and the utilization of aqueous solutions prevented the formation of an intact and homogeneous film, which is essential in establishing a hydrophobic and isolating interface. Furthermore, possible complexation reactions between the molecules and the superoxide and reactions between the phenothiazine cation-radical and superoxide, point to the need for further studies regarding the electrochemical nature of this system, whose photochemical properties are very well known.

Following modification, all the electrodes were shown to be too sensitive to pH and to the electrolytes used, since the inner structure was easily modified, which implies that they would have a limited time of use and in addition that the reproducibility of the rate of generation of reactive radical species such as superoxides could be compromised.

KEYWORDS: radical anion, superoxide, electrochemical modification, self-assembled monolayers, thiols, sensors.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACN	acetonitrila
Au _{pc}	Eletrodo de ouro policristalino
CLA	2-metil-6-fenil-3,7-diidroimidazo-[1,2- α] pirazin-3-ona
DCF	diclorofluoresceína
DHE	diidroetídio
DMPO	5,5-dimetilpirrolina-N-óxido
DEPMPO	5-detóxfosforil-5-metil-1-pirrolina-N-óxido
E ^o	Potencial padrão
E _{ap}	Potencial aplicado
E _{oc}	Potencial de circuito aberto
E _{pa} /E _{pc}	Potencial de pico anódico/pico catódico
EPH	Eletrodo padrão de hidrogênio
EPR	espectroscopia de ressonância de elétron paramagnético
EROs	espécies reativas de oxigênio
ESR	espectroscopia de ressonância de spin eletrônico
HCF	Sal de potássio e hexacianoferrato de Fe(II) e Fe(III)
HDME	Hanging drop mercury electrode/ eletrodo de gotejante de mercúrio
HPLC/CLAE	high-performance liquid chromatography / cromatografia líquida de alta eficiência
MCLA	2-metil-6-(4-metóxfenil)-3,7-diidroimidazo-[1,2- α] pirazin-3-ona
MPT	10-metil-fenotiazina
NBT	nitro azul tetrazólio (nitro blue tetrazolium)
PHT	fenotiazina
SAM	Monocamada auto-organizada

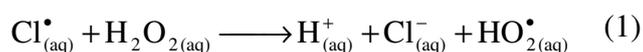
SOD (Zn-Fe) de eritrócito bovino	superóxido dismutase
THF	Tetra-hidrofurano
TMPD	N,N,N',N' – tetrametil – p – fenildiamina/ ou 1,4 – benzenodiamina
TNM	tetranitrometano
TOA, POA	tecnologias de oxidação avançada, processos oxidativos avançados
TOC	carbono orgânico total (total organic carbon)
Zn(II)TPP ou Mn(II)TPP	tetrafenilporfirina de zinco ou manganês
Z', Z''	Z _{real} , Z _{imaginário}
χ^2	Quadrado do desvio padrão do valor experimental pelo calculado

SUMÁRIO

1. Introdução teórica	1
1.1. Das espécies reativas de oxigênio	2
1.1.1. Do radical hidroxila	4
1.1.2. Do radical hidroperoxila e superóxido	6
1.1.3. Dos processos de oxidação avançada	14
1.1.4. Dos desafios cinéticos	17
1.1.5. Do stress oxidativo e doenças desencadeadas	18
1.2. Da geração eletroquímica e detecção de superóxido em sistemas aquosos	19
1.2.1. Do sistema utilizando mercúrio (HDME) como eletrodo de trabalho e surfactantes	22
1.2.2. Da estabilização de radicais livres em sistemas eletroquímicos aquosos.....	27
1.2.3. Dos tipos de transferências eletrônicas.....	30
1.2.4. Das técnicas utilizadas.....	34
1.2.5. Dos testes para detecção de superóxido	34
1.3. Dos sistemas eletroquímicos desenvolvidos.....	40
1.3.1. Dos eletrodos de ouro	40
1.3.1.1. Pré-tratamento	42
1.3.1.2. Monocamadas auto-organizadas (self-assembled monolayers)	43
1.3.1.3. Eletrodos de ouro modificados com tióis	45
1.3.1.4. Eletrodos de ouro modificados com fenotiazinas.....	45
1.3.2. Voltametria cíclica e cronoamperometria.....	47
1.3.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	49
1.3.3.1. Modelos de circuitos equivalentes.....	50
2. Objetivos	50
3. Procedimentos Experimentais	51
3.1. Eletrodo de ouro	51
3.1.1. Pré-tratamento	51
3.1.2. Caracterização do eletrodo de ouro	52
3.1.3. Adsorção de tióis	53
3.1.4. Adsorção de fenotiazinas.....	53
3.2. Voltametria cíclica e cronoamperometria.....	54
3.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e circuitos equivalentes.....	54
4. Resultados e Discussão	56
4.1. Sistemas eletroquímicos desenvolvidos	56
4.1.1. Caracterização dos eletrodos de ouro	57
4.1.2. Eletrodos de ouro/tióis.....	70
4.1.2.1. Caracterização das monocamadas	78
4.1.2.2. Redução de oxigênio em solução alcalina.....	91
4.1.3. Eletrodo de ouro/fenotiazinas	100
5. Conclusões	104
6. Referências	106
Apêndice A	127
Apêndice B	141

1. Introdução teórica

Reações fotoquímicas envolvendo radicais de outras naturezas em soluções aquosas são significativas para entender diversos fenômenos bioquímicos¹⁻³ e químicos.⁴⁻⁶ Dado a experiência do grupo em radicais proveniente dos íons cloreto,⁷ decidiu-se expandir a investigação até outros radicais que poderiam ser gerados no meio fotoquímico juntamente com a adição de reagente de Fenton. Esses radicais são da família do oxigênio, e formaram a motivação central do atual trabalho. O tema era atual para a data de início da pesquisa. A reação entre átomos de cloro solvatados e peróxido de hidrogênio (ou água oxigenada, mais corretamente) está abaixo equacionada:⁸



e ocorre à taxas de difusão, gerando uma das espécies de interesse (hidroperoxila) e confirmando uma necessidade de pesquisa básica na área desses radicais livres que podem estar envolvidos nas reações de Fenton e foto-Fenton, ainda também na presença de sais de cloreto.

A presença de átomo de cloro na composição dos poluentes torna ainda mais dramática a situação da camada de ozônio próximo da superfície da Terra/troposfera (distinta dos danos que ocorrem na estratosfera).⁹ Em meio aquoso, cloreto está presente em águas salinas (de mares e oceanos), ampliando os conhecimentos sobre poluição ambiental em todas as suas formas.

Embora cloreto seja seqüestrante dos radicais hidroxila, em meio ácido ele desencadeia a formação de outros radicais livres, como a hidroperoxila, alterando (mais especificamente diminuindo) a taxa de degradação de compostos orgânicos por meios fotoquímicos e/ou químicos.¹

O uso de seqüestrante é largamente utilizado em medidas cinéticas quando a observação direta de uma espécie química é difícil ou dúbia. Inicialmente, tentou-se

monitorar o decaimento do sinal transiente do ânion radical $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ em um sistema com excesso de água oxigenada e baixa concentração de cloreto, em um pH adequado, competindo ambas as reações:⁹



Todavia, a sugestão de uma nova via para geração dos mesmos radicais, mais seletiva e limpa foi planejada. Mais especificamente, foi elaborado um projeto para pedido de bolsa-sanduiche, com o seguinte título: “Reatividade do íon superóxido/radical hidropoxila em solução”, onde se dispôs estabelecer métodos para a geração de $\text{O}_2^{\bullet-}/\text{HO}_2^\bullet$ através de métodos eletroquímicos, fotoquímicos ou fotoeletroquímicos. O caso da técnica eletroquímica baseia-se na redução de oxigênio molecular através da imposição de um potencial.¹⁰⁻¹³ Essa premissa garante a produção de superóxido de uma forma controlada e foi usada como ponto de partida, quando da modificação de eletrodos para esse fim. Mais amplamente pesquisadas foram essas reduções em meios não-aquosos.¹⁴ A modificação de eletrodos de ouro com moléculas que tornem a superfície eletródica apolar o suficiente para estabilizar superóxido no meio eletrólito aquoso é resultado da adaptação de um método similar realizado com sucesso no passado, em eletrodos de mercúrio.¹⁵

1.1. Das espécies reativas de oxigênio

As espécies reativas de oxigênio (EROs), em inglês na sigla mais divulgada, ROS – reactive oxygen species – permeiam interesses ambientais, cinéticos, médicos e bioquímicos. Na presente tese, o interesse ambiental, relacionado com a degradação de poluentes pelos processos de degradação oxidativos, o interesse cinético, pelo desenvolvimento de sistemas que gerem as espécies reativas de oxigênio, e o interesse

bioquímico pelas espécies reativas de oxigênio, serão abordados nos subcapítulos seguintes. Consideram-se como espécies reativas de oxigênio todas aquelas moléculas que contêm um oxigênio num estado altamente reativo, com uma alta capacidade oxidativa.¹⁶

Figuram entre as EROs espécies radicalares, como o superóxido ($O_2^{\bullet-}$) e o radical hidroxila (HO^{\bullet}), e espécies não radicalares, como o H_2O_2 e também peróxidos orgânicos e inorgânicos.¹⁷ As espécies reativas de oxigênio encontram-se envolvidas na atividade celular e implicam em uma variedade de respostas inflamatórias.¹⁸

Pesquisas sobre stress oxidativo freqüentemente envolvem a espécie $O_2^{\bullet-}$, conhecido como íon-radical superóxido. As áreas médica e bioquímica necessitam urgentemente de medidas quantitativas, através de métodos confiáveis e reprodutíveis de taxas de formação de superóxido em vários sistemas biológicos.

A forma protonada do superóxido, hidroperoxila, está presente no meio ambiente, tanto na fase gasosa quanto aquosa; o seu efeito e o efeito de superóxido na química redox com metais têm sido extensivamente estudados em várias áreas da química.¹⁹⁻²³

O peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , não possui carga e é pequeno o bastante para atravessar membranas biológicas com extrema rapidez.²⁴ Já o radical hidroxila, HO^{\bullet} , reage instantaneamente com biomoléculas ao seu redor, levando a modificações oxidativas intensas e descontroladas, que podem resultar em dano oxidativo grave a proteínas, lipídeos e ácidos nucleicos (entre eles o DNA).²⁵ Na área da química ambiental, o radical hidroxila é a principal espécie atuante nas tecnologias de oxidação avançadas, que são processos baseados na degradação por oxidação pela própria hidroxila, hidroperoxila e outros radicais, gerados em solução por vários métodos, entre eles: fotólise de O_3/UV , H_2O_2/UV , $O_3/H_2O_2/UV$, fotocatalise mediada por TiO_2 em solução aquosa ou em processos de Fenton.²⁶ É uma espécie bastante perigosa por poder

oxidar metais pesados, o que pode desencadear danos aos seres vivos aquáticos e o homem que deles se alimenta.²⁷

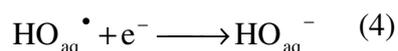
A geração de EROs nos sistemas biológicos inicia-se pela redução incompleta do oxigênio molecular por enzimas que incluem a xantina oxidase (converte xantinas em ácido úrico), óxido nítrico sintase (NOS), entre outras, assim como por vias mitocondriais.^{18,28} Já em outros sistemas, a luz é fator crucial para a sua formação.^{20-22,29}

Os tempos de vida das espécies $O_2^{\bullet -}$, HO_2^{\bullet} e HO^{\bullet} , em meio aquoso, são da ordem de micro a nanosegundos. Já que a geração de radicais livres é um processo em cadeia, os radicais podem danificar qualquer componente celular, embora a distância percorrida por eles seja curta e seus tempos de vida também. Na maioria dos casos, a ação dos radicais livres resulta na modificação oxidativa de biopolímeros. O primeiro intermediário na redução do oxigênio molecular é o íon superóxido, considerado o antecessor de todas as espécies reativas de oxigênio existentes *in vivo*.³⁰

Tratarei de abordar aqui, entre as espécies reativas de oxigênio, apenas as espécies radicalares: hidroxila, hidroperoxila e superóxido.

1.1.1. Do radical hidroxila

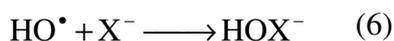
O radical hidroxila é um oxidante poderoso, o mais reativo e o menos seletivo das espécies citadas nesse subcapítulo. O seu potencial de redução padrão é de 2,7 V em solução ácida³¹ e 1,8 V em solução neutra.^{32,33}



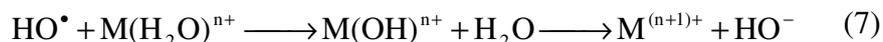
Essa espécie age como oxidante através de uma transferência de elétrons simples, podendo ser representada da forma geral:



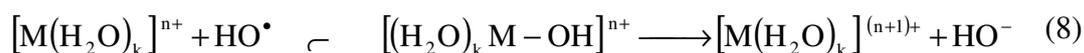
sendo n a carga do íon. No entanto, esta etapa envolve energias altas de reorganização do solvente. Também foi sugerido que durante essa transferência eletrônica, um aduto intermediário pode ser formado.³⁴ Tal aduto foi observado na oxidação de haletos e pseudo-haletos:



Embora haja muitos exemplos onde o radical hidroxila interaja com íons inorgânicos a uma velocidade controlada por difusão, as constantes de velocidade de oxidação de muitos cátions metálicos não são maiores que $3 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$. Uma explicação para tal é que a hidroxila abstrai um H de uma molécula de água de sua esfera de coordenação e então segue-se uma transferência de elétron do metal para o ligante oxidado:

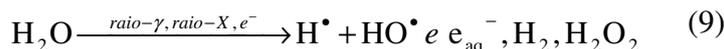


Uma outra proposta é que o radical hidroxila adiciona-se ao íon metálico para aumentar seu número de coordenação e a oxidação ocorre via um mecanismo de esfera interna.³⁵

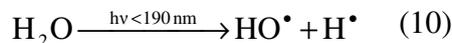


Em soluções bastante alcalinas o radical hidroxila é rapidamente convertido à sua base conjugada O^\bullet , com $k_{\text{direta}} = 1,2 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{\text{inversa}} = 10^8 \text{ s}^{-1}$ e $\text{pK}_A(\text{OH}) = 11,9$. Nas reações com moléculas orgânicas, HO^\bullet comporta-se como eletrófilo, enquanto O^\bullet é um nucleófilo. Dessa forma, HO^\bullet adiciona-se prontamente a ligações insaturadas enquanto sua forma nucleófila não o faz.¹

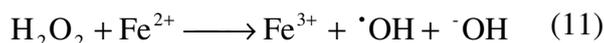
Entre os métodos mais conhecidos e utilizados para se gerar radicais hidroxila estão a exposição da água a uma radiação ionizante de alta energia, tais como os raios- γ , raios-X e elétrons altamente energéticos:³⁶



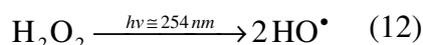
pela fotólise (luz VUV – ultravioleta de vácuo):³⁷



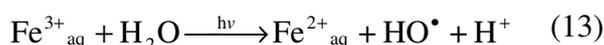
pela reação térmica de Fenton (envolvendo água oxigenada e sal de ferro):³⁸



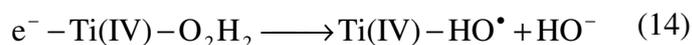
pela fotólise da água oxigenada:¹



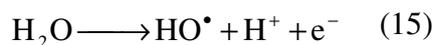
pela reação de Fenton foto-assistida:^{39,40}



ou pela fotólise de água oxigenada em meio heterogêneo contendo um semicondutor, como o TiO_2 . Neste último caso, o elétron da banda de condução reduz a água oxigenada na superfície do dióxido de titânio:²⁶



Há também estudos recentes de eletrólise da água, gerando esse radical:^{41,42}

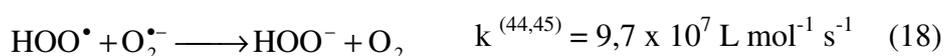
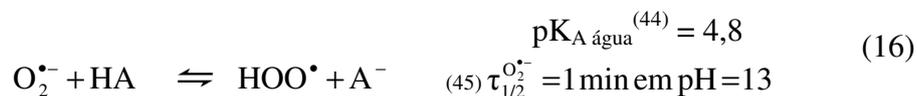


O potencial no qual essa oxidação é possível depende do eletrólito, do eletrodo de referência e de trabalho.

1.1.2. Do radical hidroperoxila e superóxido

Ambos os radicais estão interligados pelo equilíbrio de protonação/desprotonação, sendo o íon superóxido a forma mais instável dos dois em solventes próticos. Os potenciais de redução obtidos através de medidas de radiólise de pulso demonstram que o radical hidroperoxila é um oxidante melhor em comparação

com superóxido. Da mesma forma, o íon superóxido é melhor agente redutor que hidroperoxila.⁴³ A característica mais universal do íon superóxido é a sua tendência de agir como uma base forte de Brönsted-Lowry, formando HO_2^\bullet e iniciando um processo de desproporcionamento:

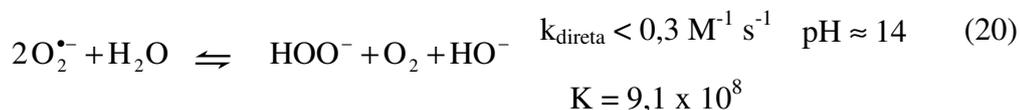
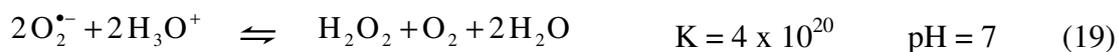


Já a dinâmica de desproporcionamento da espécie $\text{O}_2^{\bullet-}$ em solução aquosa é mais complexa e foi desvendada através da técnica de radiólise de pulso.¹² Utilizando essa técnica, Czapski e colaboradores chegaram a uma série de conclusões acerca dessas espécies:⁴⁷

- $\text{O}_2^{\bullet-}$ sofre protonações sucessivas, levando à formação de HO_2^\bullet e H_2O_2^+ (a existência da peridroxila foi observada independentemente por fotólise por pulso de laser e cinética química);⁴⁸
- em contraste com o decaimento de HO_2^\bullet , que é de segunda ordem, $\text{O}_2^{\bullet-}$ desproporciona por uma via de primeira ordem;
- a estabilidade de $\text{O}_2^{\bullet-}$ aumenta com o pH. Ainda não foi definido um valor exato para a variação do tempo de meia vida com o pH. Há somente uma tendência (para pHs entre 9 e 14) que sugere um aumento linear do $\log t_{1/2}$ com pH. Em valores de pH bastante altos, a vida de $\text{O}_2^{\bullet-}$ é suficientemente longa para classificá-lo como sendo uma espécie como estável.

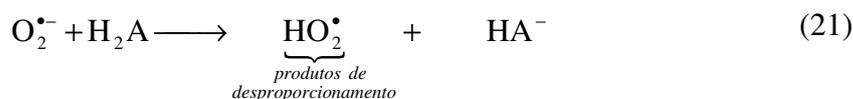
Há uma mudança importante da nucleofilicidade do ânion radical superóxido, dependendo do solvente. Embora este íon seja um nucleófilo poderoso em solventes apróticos, não exibe a mesma reatividade em água, devido à forte solvatação ($\Delta H_{\text{hidratação}}$

= 100 Kcal mol⁻¹), que favorece o desproporcionamento. Podem-se propor dois mecanismos de desproporcionamento, dependendo do pH:



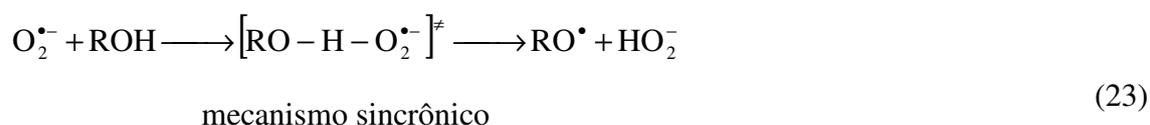
Os efeitos de pH claramente mostram que a forma iônica, O₂^{•-}, nunca reage consigo mesma,⁴⁹ mas apenas com a sua forma protonada, mesmo quando a razão entre as espécies HO₂[•]/O₂^{•-} é da ordem de 10⁻⁸. Dessa forma, fazem sentido as observações que a velocidade é menor que 0,3 M⁻¹ s⁻¹ e a presença da água é necessário como reagente no desproporcionamento.

A capacidade do superóxido de remover prótons de substratos determina sua reatividade frente a redutores ácidos e sua oxidação. A combinação de O₂^{•-} com substratos próticos¹⁰ (α-tocoferol,⁵⁰ hidroquinona,⁵¹ ácido ascórbico)⁵² leva a produtos que são condizentes com uma oxidação monoelétrica e a produção de água oxigenada. Já os resultados eletroquímicos^{30,53} mostram que, em meio aprótico, não há transferência direta de elétrons para o O₂^{•-}. O passo inicial envolveria a abstração de próton de algum substrato para gerar o radical hidroperoxila e os produtos subsequentes de desproporcionamento. O ânion do substrato é oxidado pelo oxigênio molecular no meio, através de um processo de múltiplas etapas, até gerar seus produtos de oxidação mais água oxigenada. Ao desaerar as amostras, o rendimento da oxidação cai consideravelmente. Portanto, em soluções de pH < pK_A substrato, tem-se:

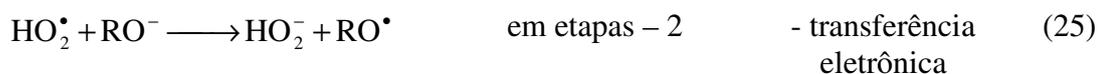
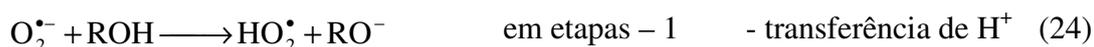


Como exemplo da dificuldade que existe em estabelecer mecanismos eletroquímicos para as reações envolvendo o par $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$, apresenta-se o caso da reação da molécula anti-oxidante α -tocoferol com o íon superóxido, para a qual são propostas pelo menos 3 mecanismos de oxidação.⁵¹

1ª proposta mecanística: o íon superóxido é reduzido a radical hidroperoxila por um mecanismo sincrônico ou por etapas seqüenciais de transferência de próton e de um elétron:

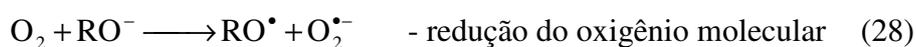
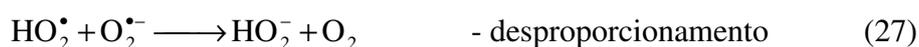


ou



O potencial de redução de α -tocoferol nas condições apróticas utilizadas é negativo (-0,43 V vs. NHE),⁵¹ o que prova a não espontaneidade da transferência monoelétrica direta do íon superóxido para o anti-oxidante.

2ª proposta mecanística: íon superóxido abstrai um próton do redutor, desproporciona-se, e o oxigênio molecular dissolvido no meio leva à formação dos produtos de oxidação:



Os produtos são os mesmos da proposta mecanística 1, e o superóxido é reciclado no processo, mas o agente oxidante passa a ser a molécula de oxigênio, e a transferência eletrônica não se dá diretamente a partir de superóxido.

3ª proposta mecanística: uma transferência simultânea de 2 elétrons e também de 2 hidrogênios, levando à formação de radical hidroxila juntamente com os produtos de oxidação.

A transferência direta de um elétron para $O_2^{\bullet-}$ é um processo raro, devido à extrema instabilidade da espécie O_2^{2-} . Por isso, as oxidações ocasionadas por transferência eletrônica envolvendo o íon superóxido geralmente ocorrem por uma abstração inicial de próton, seguidas de desproporcionamento; uma ou mais dessas espécies subseqüentemente oxidam o ânion do substrato.¹²

Existem muitas maneiras de se formar o par radicalar $HO_2/O_2^{\bullet-}$ em solução aquosa. Entre as mais comuns delas estão a radiólise, a fotólise e reações enzimáticas. Os mecanismos de radiólise e fotólise são muito similares. Têm crescido o número de publicações sobre a geração e análise dessas espécies e cada vez mais métodos são propostos envolvendo sistemas experimentais mais e mais complexos, principalmente no tocante ao tipo de substâncias químicas empregadas.⁵⁴⁻⁶⁰ Um exemplo interessante é a tentativa promissora de se gerar superóxido em gaiolas de fulerenos.⁶¹⁻⁶³ A geração por eletroquímica será explicitado nos capítulos seguintes. As reações de Fenton, foto-Fenton (Fenton acelerada fotoquimicamente) e outras reações fotoquímicas envolvendo água oxigenada (*capítulo 1.1.3. Dos processos de oxidação avançada*) levam à formação de radicais hidroxila, e esses, em excesso de água oxigenada, sofrem uma reação interessante chamada pelo nome dos seus pesquisadores; Haber-Weiss.^{1,64}



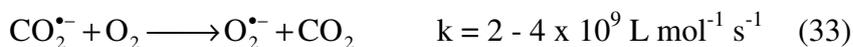
Esses radicais possuem tempos de vida mais longos que a hidroxila e também reagem com a água oxigenada do meio, recuperando o radical hidroxila:



Porém, essa reação apresenta uma constante de velocidade pequena (para o radical hidroperoxila em presença de água oxigenada, $k = 0,5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), o que pode diminuir a reatividade do sistema foto-Fenton em uma taxa ainda não estimada pelos cientistas.^{8,39,65}

Ainda sobre a geração fotoquímica de $\text{HO}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$, é possível gerar hidroperoxila através da fotólise da água oxigenada e da interação dos radicais hidroxila com ânions formato:⁶⁶⁻⁶⁷

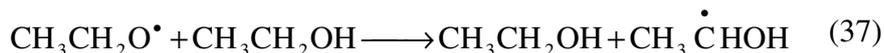
Sistema formato



Alguns álcoois (etanol, metanol, 2-propanol) podem ser usados em substituição ao formato,⁴⁴ levando a mecanismos mais numerosos em etapas, e, portanto, menos recomendáveis quando se deseja apenas um produto tão reativo em quantidades razoáveis:

Sistema etanol



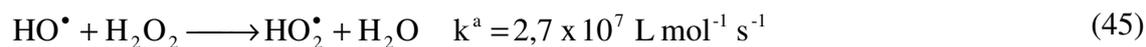
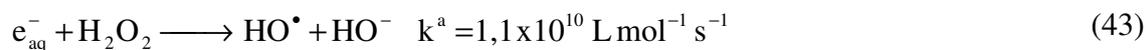
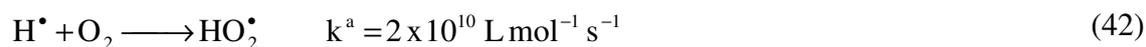
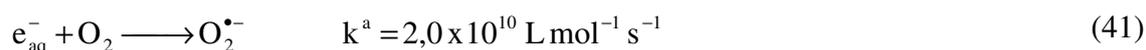


Além disso, as quantidades de etanol devem ser suficientemente pequenas para se manter as características de uma solução aquosa, e a reação só é eficiente em um meio alcalino, já que a reação é catalisada por base.

Um dos métodos mais antigos para a geração do par $\text{HO}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$ envolve a radiólise/fotólise de soluções aquosas de água oxigenada.⁶⁸ Os radicais primários, formados a partir de água, tanto os elétrons hidratados quanto átomos de hidrogênio, reagem com a água oxigenada e os radicais hidroxila então formados reagem pela reação de Haber-Weiss citada acima:

Radiólise

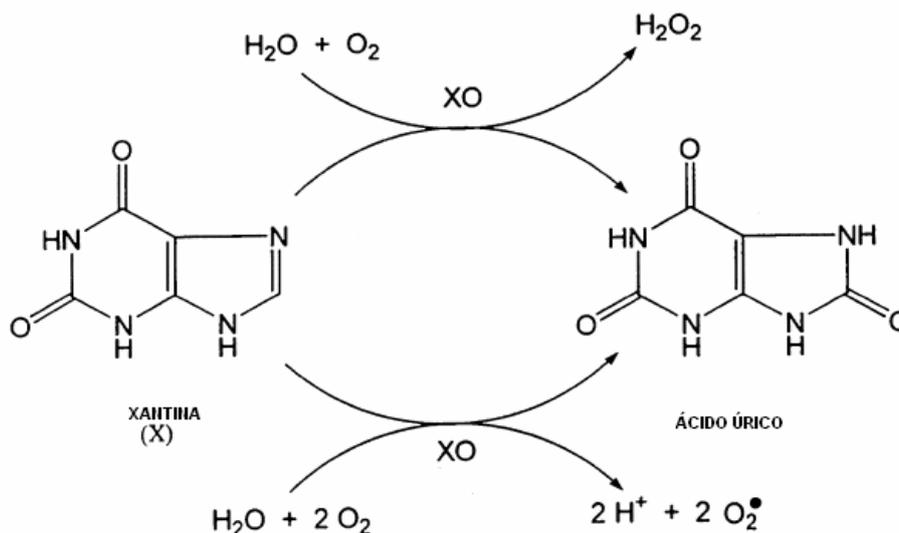
Fotólise



a: referência 31

Quimicamente, uma fonte de superóxido é o dióxido de potássio, disponível comercialmente a 96% de pureza e que pode ser usado em solventes apróticos soluções aquosas.⁶⁹ Superóxido de tetrametilamônio $(\text{Me}_4\text{N})\text{O}_2$, que é análogo ao KO_2 , pode ser preparado com 90% de pureza.³⁰

Pesquisadores do ramo biomédico e bioquímico utilizam preferencialmente vias enzimáticas para produzir radicais superóxido, já que se aproximam mais de situações *in vivo*. A enzima mais frequentemente usada para esse fim é a xantina oxidase,²⁹ no sistema xantina/xantina oxidase. Como se pode ver pelo Esquema 1 abaixo, não somente superóxidos são formados, como também água oxigenada:



Esquema 1: Formação de superóxido e água oxigenada a partir de X/XO

Além da xantina, pode ser usado acetaldeído, o produto do acetaldeído sendo o ácido acético. A enzima é reduzida por 2 elétrons⁷⁰ e, na presença de oxigênio (ou seja, em condições aeróbicas), a enzima reduzida pode perder 2 elétrons por dois caminhos diferentes; um caminho leva à formação de superóxido e outro que leva à H_2O_2 . O favorecimento de um caminho sobre o outro é controlado pelo pH do meio, a concentração de O_2 e a taxa de *turnover* da enzima. Embora seja um método usado com sucesso, é limitado à faixa de pH em que a enzima é ativa. Um consenso geral sobre os métodos de se gerar tais espécies tão reativas parece ser a ausência de quaisquer impurezas que apresentem propriedade catalítica no desproporcionamento das mesmas.

Sabe-se que os organismos aeróbicos produzem pequenas quantidades de íon superóxido durante a respiração e durante o metabolismo oxidativo; entre 10 a 15% do O_2 reduzido por citocromo c oxidase e por xantina oxidase passa pelo estado

intermediário $\text{HO}_2/\text{O}_2^{\bullet}$. Já foi discutido como as reações dos radicais hidroperoxila desempenham um papel central na degradação oxidativa. É mais do que claro a necessidade de se entender a química por trás dessas outras duas espécies para uma compreensão mais abrangente da toxicidade dos radicais livres.¹²

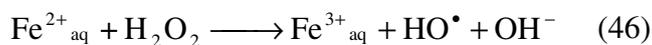
1.1.3. Dos processos de oxidação avançada

As reações fotoquímicas, quando aplicadas à degradação de contaminantes, são normalmente agrupadas pelo nome de Processos de Oxidação Avançada (POA) ou Tecnologias de Oxidação Avançada (TOA).⁷¹ Há uma série de vantagens associadas ao uso de processos fotoquímicos ou fotocatalíticos aplicados à oxidação de compostos orgânicos complexos. Os comprimentos de onda na faixa de 250-400 nm, correspondentes à região do espectro do ultravioleta (UV), são os mais utilizados em processos de degradação fotoquímica. Como a luz UV é um componente natural da radiação solar, o sol também pode ser usado como fonte de fótons para esses processos fotoquímicos, sendo esse processo barato, renovável e inofensivo ao meio ambiente.

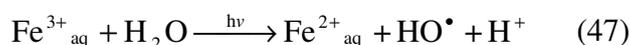
Nos POAs executados em solução homogênea (POAs homogêneos), envolvendo a foto-Fenton, a absorção da luz inicia reações químicas ou fotoquímicas que geram radicais hidroxila, HO^{\bullet} , uma das espécies reativas de oxigênio. Esse radical é uma das espécies mais reativas conhecidas em solução aquosa ($E_{\text{oxid}} = 2,8 \text{ V}$, maior que o da água oxigenada ou do ozônio) e apresenta baixa seletividade, com velocidades de reação próximas ao limite controlado por difusão ($\sim 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Dessa forma, as taxas de oxidação são praticamente limitadas pelas taxas de geração do radical hidroxila e das reações deste com outras espécies no meio (chamadas sequestrantes).

Embora o mecanismo exato da reação de Fenton seja ainda tema de discussão,⁷² é uma clara fonte dessas espécies de interesse na presente tese. O mecanismo clássico é

de uma simples reação redox, na qual o Fe(II) é oxidado até Fe(III), e a H₂O₂ reduzida ao íon hidroxila e radical hidroxila:



Na década de 90, descobriu-se que a irradiação com luz UV/visível sobre sistemas baseados na reação de Fenton acelera a velocidade de degradação de vários contaminantes.³⁹⁻⁴⁰ Este comportamento frente à radiação é o resultado da redução fotoquímica do Fe(III), que inicialmente se equacionou como:



As reações fotoquímicas, quando aumentam a velocidade de um processo de oxidação na presença de reagente de Fenton (sulfato ferroso), são denominadas reações de Fenton aceleradas fotoquimicamente, ou simplesmente processo “foto-Fenton”.

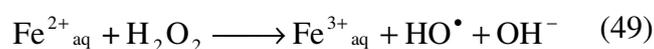
Estudos mais recentes da dependência do pH da reação fotocatalisada de Fenton, comumente chamada reação de foto-Fenton, mostram que a faixa de pH ótimo é de 2 a 4. Nesse intervalo, a forma de Fe(III) predominante na solução é Fe(OH)²⁺, que absorve a radiação entre 300 e 400 nm.⁷³⁻⁷⁴ Estudos fotoquímicos do complexo Fe(OH)²⁺ revelam que ocorre uma reação redox interna relativamente eficiente (rendimento quântico 0.2) induzida pela luz, para produzir Fe(II) e radicais hidroxila:⁷⁵



Portanto, a irradiação da reação de Fenton, não somente regenera Fe(II), a espécie catalítica chave na reação de Fenton – equação (46), como também produz radical hidroxila adicional, a espécie responsável pela degradação do contaminante. Como consequência destes efeitos, o processo fotocatalisado é muito mais rápido que o processo térmico convencional de Fenton. De outro lado, como o Fe(II) é regenerado

pela decomposição da água graças à luz – equações (47) e (48)- o processo foto-Fenton consome menos H_2O_2 e requer apenas quantidades catalíticas de Fe(II) .

Sabe-se que o radical hidroxila não é a única espécie oxidante presente na fotodegradação de poluentes em meio aberto. A presença de outro radical, menos reativo que a hidroxila, mas ainda assim participante dos mecanismos de degradação, chama a atenção de vários grupos de pesquisa.^{76,77} Em excesso de água oxigenada, tem-se a formação de radical hidroperoxila, com implicações no rendimento das fotodegradações:^{3,8,65}

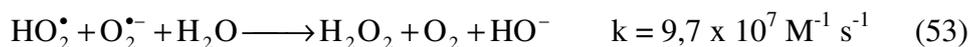
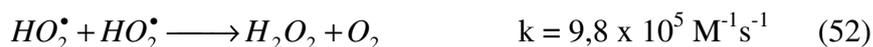


A reação foto-Fenton oferece várias vantagens operativas e ambientais. Os compostos orgânicos que são suscetíveis à degradação através da reação de Fenton são bem conhecidos.⁷⁸ O processo foto-Fenton não produz novos contaminantes e precisa tão somente de pequenas quantidades de um sal de ferro. Ao final da reação, se necessário, o Fe(III) restante pode ser precipitado como hidróxido de ferro pela aumento de pH. A água oxigenada residual que não é consumida no processo é espontaneamente decomposta em água e oxigênio molecular, tratando-se, portanto, de um “reagente limpo”. Estas características fazem com que os POAs baseados na reação homogênea foto-Fenton sejam os melhores candidatos para o tratamento de efluentes industriais em pequena e média escala, graças às suas vantagens econômica e ambiental. Isso supre os interesses ambientais, além do claro envolvimento das espécies reativas de oxigênio no processo de fotodegradação.

1.1.4. Dos desafios cinéticos

Em solventes apróticos, o íon superóxido, espécie principal a ser tratada no seguinte trabalho e também uma espécie reativa de oxigênio, tem vida longa e é facilmente gerado em vários eletrodos, sendo a reação redox geralmente reversível ou quase-reversível.⁷⁹ A estabilidade do superóxido no meio solvente (“bulk”) depende da sua reatividade frente ao solvente no qual se encontra e também da inércia das impurezas presentes, que podem levar ao desproporcionamento do superóxido (processo este aumentado na presença de doadores de prótons).¹² Os solventes mais comumente usados são dimetilformamida (DMF),⁸⁰ dimetilsulfóxido (DMSO),^{81,82} piridina⁸³ e acetonitrila.² Apesar de ser um tema antigo, não está de qualquer forma solucionado.

Já em água, o mesmo íon atua como uma forte base de Lewis, sofrendo sucessivas e rápidas protonações e outras reações (mesmo de desproporcionamento) até formar espécies mais estáveis nesse meio:^{1,2,84,85}



Algumas estratégias podem ser usadas para contornar esse fenômeno, como o aumento do pH do meio,¹ pelo deslocamento de equilíbrio da reação (51), e diferentes métodos de modificar a superfície do eletrodo, em prol de diminuir a taxa de transferência de elétrons no sistema eletroquímico. Como já explicitado em uma literatura prolífica,^{1,86} a redução eletroquímica de oxigênio molecular em soluções aquosas procede de acordo com a natureza do eletrodo e a sobretensão aplicada,

podendo ocorrer por uma reação que envolva 2 ou 4 elétrons, levando à formação de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^-$ ou à $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$.

Embora o oxigênio seja um bom oxidante em um meio neutro quando utilizado como um agente oxidante por 4 elétrons, é um oxidante extremamente fraco se considerarmos a transferência monoelétrica.² Dos vários caminhos de redução do oxigênio molecular, a indicação mais correta que se apresenta é de que a etapa determinante da velocidade (em termos de potencial de redução) é a primeira transferência eletrônica, ou seja, o primeiro elétron transferido para a molécula de O_2 , e que as etapas subsequentes de redução são extremamente espontâneas e facilitadas em meio aquoso. A idéia para ultrapassar esse desafio cinético é transformar a superfície do eletrodo em uma superfície apolar o suficiente para que o superóxido, quando gerado, possa permanecer na interface, estabilizado, até o momento da sua detecção, como provado com sucesso em superfícies de mercúrio.^{15,45,87}

1.1.5. Do stress oxidativo e doenças desencadeadas

Até a década de 80, as espécies reativas de oxigênio (EROs) eram tidas basicamente como agentes tóxicos capazes de produzir modificações oxidativas irreversíveis, alterando o equilíbrio bioquímico celular de forma letal. Entretanto, nos últimos anos, as EROs vêm ganhando um novo papel nos sistemas biológicos, uma vez que vários estudos têm mostrado que as EROs podem atuar também como mediadores químicos na comunicação intercelular.⁸⁸

Por terem vida curta, são muito difíceis de detectar com técnicas analíticas simples. A despeito de sua meia vida curta, em média de milésimos de segundo, os radicais livres podem produzir reações biológicas lesivas.¹⁶

As EROs são mais freqüentemente associadas a danos oxidativos do que à modulação de fenômenos biológicos. As modificações oxidativas reversíveis e os danos

oxidativos diferem apenas na intensidade com que os fenômenos desencadeados por EROs ocorrem, ou seja, os danos oxidativos ocorrem quando há modificações oxidativas numa intensidade muito grande, de forma sustentada ao longo do tempo e que, portanto, supera a capacidade anti-oxidante celular, levando a alterações funcionais e estruturais descontroladas e por vezes letais às células. Esta condição caracteriza uma intoxicação por radicais livres, que é comumente conhecida por estresse oxidativo.¹ Alterações leves caracterizam apenas o processo de sinalização celular normal, sendo os mecanismos dessa sinalização por EROs uma série de fenômenos oxidativos brandos, com aumentos transitórios e controlados de tais espécies. Uma vez cessado o estímulo, a maquinaria anti-oxidante celular restabelece o estado redox original, sem a ocorrência e/ou acúmulo de danos oxidativos celulares.²⁴

Ultrapassando os desafios cinéticos ao elaborar eletrodos modificados que funcionem como sinalizador das espécies reativas de oxigênio, pode-se evoluir para a quantificação das mesmas. Fica assim possível desenvolver um sistema eletroquímico para uso em sistemas biológicos.⁸⁹

1.2. Da geração eletroquímica e detecção de superóxido em sistemas aquosos

Nesse capítulo e nos respectivos subcapítulos, apresento as estratégias sugeridas para se gerar e detectar radical superóxido em sistemas eletroquímicos em meio aquoso e do embasamento teórico que foi utilizado para explicar os fenômenos observados. O sistema eletroquímico em superfícies de mercúrio foi cronologicamente o primeiro sistema testado com sucesso, aqui utilizado como modelo teórico para os experimentos realizados durante o trabalho de doutorado. A estabilização das espécies radicalares nos sistemas desenvolvidos é um aspecto crucial e também a parte experimental mais difícil do trabalho científico aqui apresentado. Não menos importante se faz entender o processo de transferência eletrônica a fundo em superfícies metálicas, em interfaces

metálicas/orgânicas, orgânicas/eletrolíticas, ou seja, por todos os caminhos que os elétrons percorrem em um sistema eletroquímico; além da química básica por trás das modificações eletródicas. Nesse capítulo ainda faz-se uma apresentação teórica das técnicas utilizadas para avaliar as propriedades eletroquímicas e químicas dos sistemas desenvolvidos.

A geração eletroquímica de superóxido pode ser abordada de várias maneiras. Podem-se classificar os tipos de geração eletroquímica em:

- solventes apróticos ou em água,
- diferentes eletrodos: de ouro, carbono (pasta de carbono, carbono vítreo, carbono grafite, diamante sintético dopado com boro), platina e mercúrio,
- eletrodos e eletrodos cobertos com filmes finos orgânicos ou inorgânicos.

O sistema aprótico já foi muito estudado^{14,81,90-95} é bem sabido que o oxigênio é reduzido por duas etapas de transferência eletrônica, gerando como intermediário o ânion superóxido entre -0,77 e -0,89 V vs. SCE,^{3,96} de acordo com a natureza do solvente e a interação com a superfície. Essa variação é decorrente das mudanças de solvatação, coeficientes de difusão, e dos valores de potencial de junção líquida entre a solução e o eletrodo de referência. Além disso, a aplicação dos sistemas em voga proíbe o uso de substâncias tóxicas, como muitos solventes apróticos. Dessa forma, os sistemas foram testados em fase aquosa sempre.

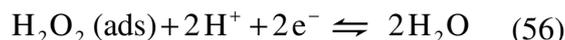
A fonte de superóxido a ser usada é o oxigênio molecular dissolvido no eletrólito suporte. Portanto, os mecanismos de redução estudados partem sempre da forma molecular, O₂. Convém notar que O₂ modifica enormemente as propriedades de dupla camada dos metais com os quais interage.¹¹

Uma molécula de H₂O₂ (pK_a⁴⁶ = 11,8) é formada na maioria das superfícies metálicas, podendo desorver e migrar para a solução ou reagir além. Quando o eletrodo

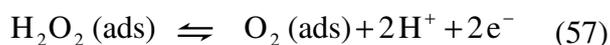
se encontra no estado oxidado, o peróxido pode ser decomposto por uma reação química relatada por Bianchi e colaboradores, originalmente para superfície platínica:⁹⁷



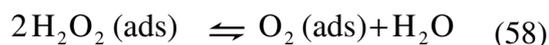
Se o filme de óxido pode ser removido por redução, o peróxido pode ser decomposto por outro mecanismo, como sugerido por Gerischer e Gerischer:⁹⁸



e



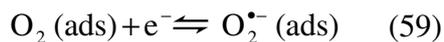
levando à reação total:



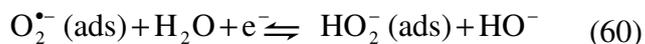
O oxigênio liberado por essas reações pode voltar a ser reduzido na superfície do eletrodo, levando a uma transferência de mais elétrons.

Porém, se a velocidade de adsorção dissociativa for maior que a velocidade de redução de O_2 , este será reduzido diretamente a água.⁸⁶ Se o potencial é negativo o suficiente, o papel do intermediário H_2O_2 é maior, pois a velocidade de redução do oxigênio aumenta. O mecanismo pelo qual ocorre a redução de oxigênio, sobre platina, permanece controverso. Pelo menos, não há até hoje evidência da formação de um dímero aniônico proveniente do superóxido, o tetróxido O_4^{2-} . A possibilidade da formação desse foi testada previamente por outros grupos, pois, tal diânion seria estabilizado pelo mesmo processo que estabilizaria tetróxido de dinitrogênio ou tetrasulfetos.⁹⁹

Em soluções alcalinas, o eletrodo pode ser visto como coberto por íons hidroxila. O oxigênio molecular, quando adsorvido não dissociativamente, é reduzido por um caminho de 2 elétrons consecutivos:



é seguido por:



Os potenciais de redução tabelados foram calculados usando dados termodinâmicos. A Figura 1 mostra que tais potenciais são dependentes do pH dentro de uma faixa.

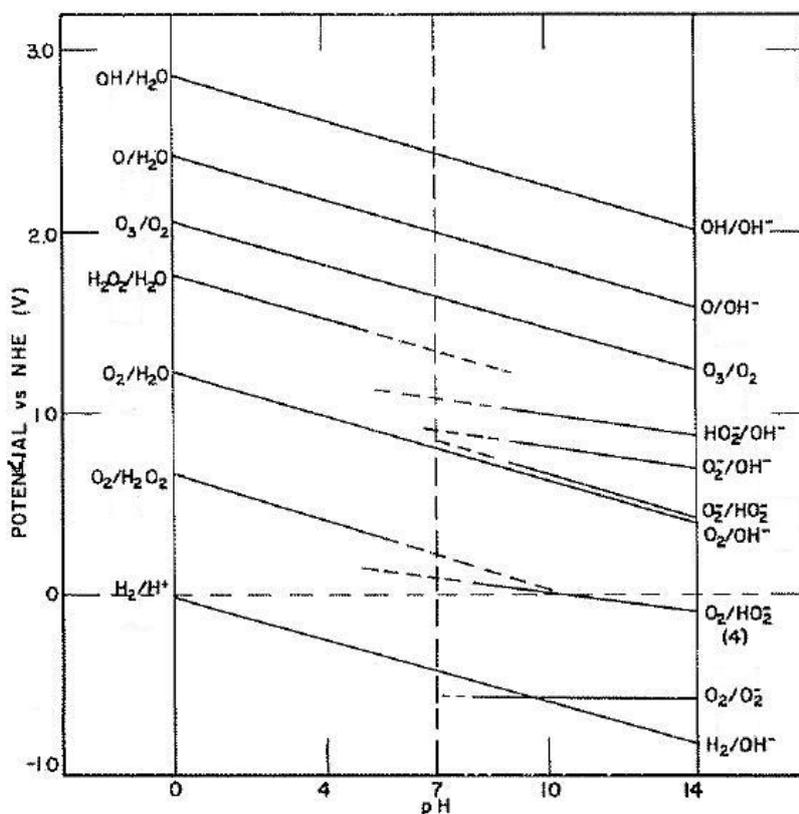


Figura 1: Dependência do potencial com o pH para o sistema oxigênio-água. Dados termodinâmicos⁹

1.2.1. Do sistema utilizando mercúrio (HDME) como eletrodo de trabalho e surfactantes

Os potenciais de redução padrão tabelados foram calculados usando dados termodinâmicos, o que permite estimar o potencial em meios alcalinos e ácidos. O

potencial padrão de uma meia-reação é a energia livre de Gibbs padrão expressa em Volts.¹⁰⁰

Tabela 1: Potenciais padrão em soluções aquosas^{11,101}

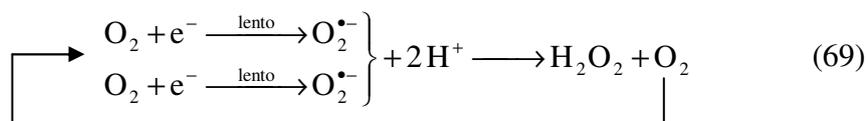
Descrição	Meia-reação	Condições	E° (V vs EPH)	E°/V vs Ag/AgCl KCl 3M	
Caminho de redução por 4 elétrons	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4HO^-$	meio alcalino	0,40	0,20	(61)
	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$	meio ácido	1,23	1,03	(62)
Via peróxido	$O_2 + H_2O + 2e^- \longrightarrow HO_2^- + HO^-$	meio alcalino	-0,07	-0,27	(63)
	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2$	meio ácido	0,68	0,48	(64)
Redução do peróxido/peróxido	$HO_2^- + H_2O + 2e^- \longrightarrow 3HO^-$	meio alcalino	0,87	0,67	(65)
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$	meio ácido	1,77	1,57	(66)
Redução monoeletrônica	$O_2 + e^- \longrightarrow O_{2(ads)}^{\bullet-}$	meio alcalino	-0,56	-0,76	(67)
	$O_2 + H^+ + e^- \longrightarrow HO_{2(ads)}^{\bullet}$	meio ácido	-0,13	-0,33	(68)

Os primeiros estudos relatando a redução de oxigênio sobre mercúrio foram realizados em 1950 e afirmam que os ânions afetam o potencial de redução em meio ácido, embora não o afetariam em meio alcalino. Os resultados dos primeiros estudos de Bagotskii acerca desse sistema atestam uma redução monoeletrônica por volta de -0,45V vs Ag/AgCl 3M KCl.^{102,103} O que é bem sabido é que sobre mercúrio ocorre uma redução até água oxigenada ou até o respectivo ânion, em potenciais considerados baixos. Duas ondas polarográficas de igual altura são identificáveis,¹⁰⁴ de acordo com a equação de Ilkovic, cada onda correspondente a um processo bi-eletrônico,¹⁰⁵ confirmando os dados experimentais. O sistema O_2/H_2O_2 é reversível em mercúrio, tanto em soluções neutras quanto alcalinas. Essa circunstância impede o estudo cinético,

a menos que sejam usadas técnicas ultra-rápidas ou disponha-se de meios para diminuir a velocidade com a qual o equilíbrio é atingido.

O mecanismo da redução eletroquímica do oxigênio em mercúrio definido por Bagotskii e colaboradores¹⁰³ procede em quatro etapas (mecanismo E-C-E-C).¹⁰⁶ No primeiro passo, ocorre a transferência de 1 elétron - equação (67) ou (68). No segundo passo produz-se água ou íons hidroxila - equação (65) ou (66). O mecanismo total pode ser representado pela equação (63) ou (64) dependendo do pH do meio. A presença de H₂O₂ foi reportada pela primeira vez em 1882,¹⁰⁷ sendo, portanto, proveniente de um mecanismo deveras revisto e aceito.

Outro mecanismo possível é o do desproporcionamento, que leva ao mesmo produto intermediário do primeiro passo do mecanismo apresentado anteriormente:



Em vista dos resultados de radiólise de pulso parece que – pelo menos em altos valores de pH – nenhum dos dois mecanismos anteriores representa fielmente o que realmente ocorre.⁹⁶ Supondo o mecanismo E-C-E-C, a taxa de protonação é realmente muito baixa (de acordo com o pK_{protonação} relacionado, em torno de 9), supondo o outro mecanismo, o processo de desproporcionamento é muito lento. Como a redução direta de O₂^{•-} a O₂²⁻ é energeticamente proibida, a espécie reduzível mais provável é a conjugação de O₂^{•-} com uma molécula de água, a qual atua essencialmente como uma fonte de prótons:¹⁰



Ou:



combinação das reações (63) e (67). A primeira é válida até $\text{pH} = 7$ e a outra para valores maiores de pH . A espontaneidade de ambas as reações é equiparável.

Com base nesses resultados, a eletrogeração de superóxido como espécie transiente estável em solução aquosa pode ser efetuada desde que duas condições sejam obedecidas:

- o pH deve ser alto o suficiente para retardar o desproporcionamento do radical ânion no seio da solução,
- o eletrodo de mercúrio deve ser coberto com um “surfactante” capaz de formar um filme compacto hidrofóbico, que é, ao mesmo tempo, permeável à passagem de elétrons. Por surfactante significa-se um agente ativo de superfície (surface active agent).¹⁰⁸ Este diminui a tensão superficial do meio no qual se encontra dissolvida, e/ou abaixa a tensão interfacial do meio com outras fases; portanto, está positivamente adsorvida sobre interfaces líquido/vapor e/ou outras. Dessa forma, facilita a solubilidade de certas moléculas em seu interior, como seria o caso do oxigênio e/ou superóxido. Além disso, a estabilidade termodinâmica de $\text{O}_2^{\cdot-}$ é prevista apenas em pH s extremos (Figura 2), tais como em hidróxidos líquidos (derretidos).⁹⁶ Sua persistência em soluções fortemente alcalinas pode ser possível, tendo em vista que sua reação de desproporcionamento é lenta.

O filme formado pelo surfactante realmente inibirá a transferência do segundo elétron da redução do oxigênio quando dois fatos experimentais são observados:⁹⁶

- a corrente limite cai à metade de seu valor inicial sem surfactantes, sendo o pH da solução alto o suficiente ($\text{pH} > 13,5$),
- a variação da concentração de surfactante não influencia significativamente o valor da corrente limite, embora essa afirmação seja refutada por outros

grupos.¹⁵ É importante destacar que o potencial de redução para o par $O_2/O_2^{\cdot-}$ na presença de surfactante desloca-se para valores mais negativos.

Em algumas revisões escritas sobre a redução de oxigênio sobre Hg e Hg/surfactantes,⁹⁶ os surfactantes citados com mais frequência pertencem ao grupo da quinolina^{15,96} e piridina.⁸⁷ Kastening,⁸⁷ a partir de estudos anteriores sobre radicais-ânions de nitrobenzeno,^{109,110} também propôs um efeito inibidor de algumas moléculas sobre a interface do eletrodo, desacelerando os processos que envolvem transferência eletrônica e de prótons. Dessa forma arquitetou-se o estratagema de demonstrar esse efeito também na redução de oxigênio sobre outros eletrodos ou com outros surfactantes, perscrutando a realização de uma transferência tão somente monoelétrica e a estabilização do radical então formado em um meio primordialmente aquoso. O tempo de vida do ânion superóxido foi obtido através de outras técnicas, tal como radiólise de pulso,^{111,112} e seu valor gira em torno de milisegundos^{113,114} até segundos^{87,115} em soluções fortemente alcalinas. Dessa forma, algumas técnicas eletroanalíticas também podem ser utilizadas para identificar a formação dessa espécie.

A utilização de um eletrodo Hg/surfactante, repleto de vantagens de reprodutibilidade e de superfície,¹¹⁶ não garante nenhuma simplicidade para o modelo. Fatores estereoquímicos e da natureza da interação interfacial eletrodo/surfactante^{117, 118} são pontos-chave para a geração de superóxido em meio predominantemente aquoso e para a sua estabilização. Em resumo, cada caso é um caso e, portanto, deve ser estudado separadamente. Todavia, a adsorção de surfactantes na superfície do eletrodo gotejante de mercúrio permite um paralelo com a adsorção de monocamadas auto-organizadas sobre eletrodo de ouro.

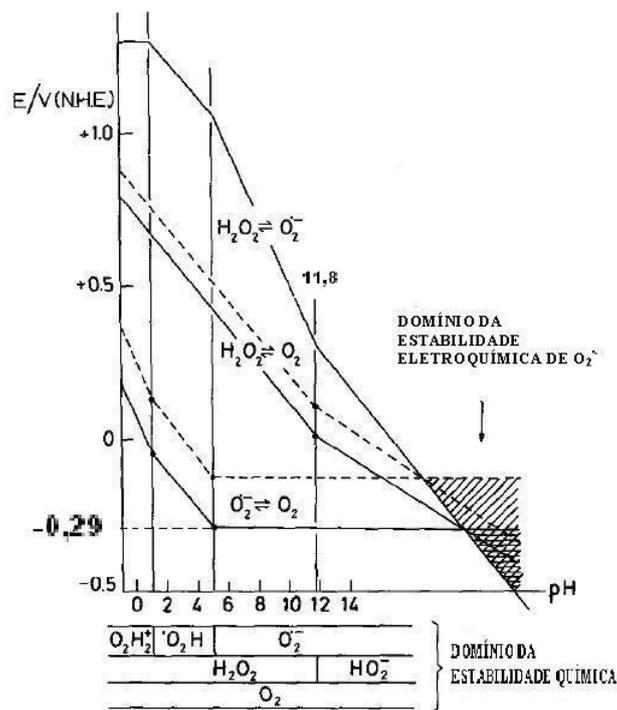


Figura 2: Diagrama de potencial x pH para o sistema $O_2 - O_2^{\bullet -} - O_2^{2-}$ em soluções aquosas (valores obtidos através de medidas polarográficas)⁹⁶

1.2.2. Da estabilização de radicais livres em sistemas eletroquímicos aquosos

Desde os anos 70 do século passado, o mundo inteiro apresenta enorme interesse nas células de conversão de energia.⁸⁶ Na pesquisa básica, isso se traduz pelo estudo da redução de oxigênio molecular, entre outras matérias-primas. Dentre as dificuldades enfrentadas estão o fato que a ligação dupla entre os átomos de oxigênio não é facilmente quebrada e que o intermediário dessa redução, H_2O_2 , é bastante estável. Obter o intermediário da primeira transferência eletrônica ($O_2^{\bullet -}$) é ainda um processo sutil e muito mais difícil do que a conversão total do oxigênio em água, porém, não menos importante do ponto de vista mecanístico.

Teoricamente, a redução completa de O_2 é inibida pela adição de compostos orgânicos na solução aquosa, incluindo proteínas, lipídeos, aminoácidos e compostos contendo heteroátomos como enxofre e nitrogênio. Os sítios ativos do eletrodo são bloqueados por tais moléculas quando essas se adsorvem sobre os mesmos, diminuindo

a velocidade do processo de redução.¹¹ Uma avaliação acerca da pesquisa sobre surfactantes adsorvidos em eletrodo de mercúrio gotejante como sistema modelo para redução monoelétrica de oxigênio molecular foi feita no capítulo anterior e neste. Em uma das revisões feitas sobre a redução de oxigênio sobre Hg e Hg/surfactantes,⁴⁵ um aspecto mecanístico foi confirmado - a presença dos surfactantes sobre o eletrodo desloca as moléculas de água da superfície e dificulta o acesso do solvente ao íon $O_2^{\bullet-}$, inibindo a reação superficial (Figura 3):

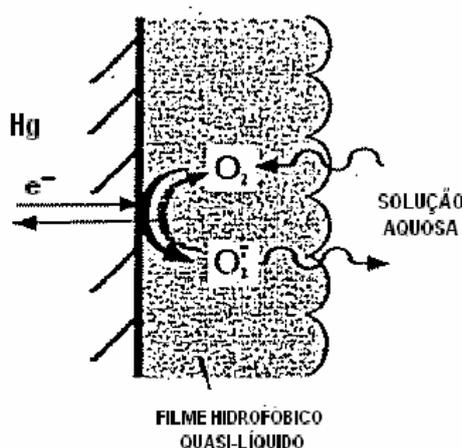
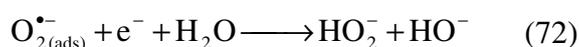


Figura 3: Desenho esquemático de um sistema para gerar superóxido em eletrólito aquoso¹⁵

Estatisticamente, a probabilidade de se encontrar sítios descobertos que aceitem, simultaneamente, tanto uma molécula de O_2 como a de H_2O é ínfima.⁹⁶

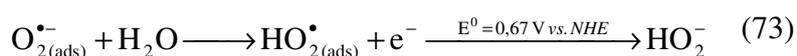
Além de impedir que a redução de oxigênio molecular continue para além de superóxido, outra utilidade das camadas de surfactante é a de fazer com que a espécie tenha tempo vida suficiente para detectá-la com as técnicas eletroquímicas, evitando que a mesma decaia espontaneamente através de uma de 3 vias:⁴⁵

- desproporcionamento homogêneo;
- protonação homogênea, estabelecendo o equilíbrio entre as espécies $O_2^{\bullet-}/HO_2^{\bullet}$ no meio aquoso;

- protonação heterogênea (mais lenta) do $O_2^{\bullet-}$ adsorvido na superfície do eletrodo ou na camada de surfactante.

Quando se trata do sistema de Hg/surfactantes, embora a presença do filme impeça a segunda transferência eletrônica, a espécie radicalar $O_2^{\bullet-}$ difunde-se livremente para a solução e não está ligada significativamente à superfície, nem por adsorção específica e muito menos por interações químicas com o filme orgânico. Utilizando experimentos de cronocoulometria, pode-se determinar a reversibilidade da 1ª transferência eletrônica.⁹⁶ Além da toxicidade do sistema Hg/surfactantes, a expulsão dos íons superóxido do filme impede o uso deste sistema com a finalidade de estabilizar as espécies radicalares requeridas.

Outros cientistas perceberam que,⁴⁵ na presença de um surfactante (TPPO – óxido de trifenilfosfina), a corrente limite que poderia ser considerada como “extra” excede o valor de 1 elétron mesmo em pH 13. Esse valor em excesso é grande demais para corresponder apenas à regeneração do O_2 proveniente do desproporcionamento homogêneo. Esse excedente pode ser atribuído a uma decomposição heterogênea, para a qual é sugerida:¹¹⁹



De qualquer forma, em um pH baixo não é possível estabilizar o superóxido em sistemas eletroquímicos aquosos.

Pela complexidade do sistema, não é fácil especular que fatores moleculares dos surfactantes são desejáveis para a eletrogeração de $O_2^{\bullet-}$, já que ambas correntes catódica e anódica do par redox dependem da eficiência da matriz formada pelo surfactante sobre o eletrodo, a reversibilidade do par redox $O_2/O_2^{\bullet-}$ e a taxa de desproporcionamento de $O_2^{\bullet-}$ sobre a superfície modificada.¹⁵

1.2.3. Dos tipos de transferências eletrônicas

Uma aplicação importante das monocamadas auto-organizadas é o estudo das transferências eletrônicas a longa distância. Quando alcanotióis de cadeia carbônica comprida são usados como unidade molecular na monocamada, essa possui uma permissividade dielétrica baixa, porém similar aos sistemas biológicos nos quais essas transferências eletrônicas a longa distância ocorrem. Isso é importante do ponto de vista que os radicais estudados estão ligados a doenças neurodegenerativas de grande interesse atualmente: mal de Alzheimer, mal de Parkinson, alguns tipos de esclerose e outras.¹²⁰ Essas transferências eletrônicas a longas distâncias acontecem por tunelamento de elétrons. Elétrons são capazes de entrar e sair de um material metálico, atravessar uma barreira e permanecer com sua energia inalterada. Os íons ou moléculas receptores e doadores de elétrons são um caminho pelo qual os elétrons conseguem “tunelar”.

Um paralelo pode ser feito entre as transferências eletrônicas de esfera interna e externa, e as transferências eletrônicas envolvendo adsorção sobre o eletrodo e transferências eletrônicas permitidas sobre longas distâncias (tunelamento através de um meio). Filmes condensados fornecem sistemas ideais onde essa comparação pode ser feita e onde se pode distinguir então uma transferência eletrônica com adsorção de uma sem adsorção, as tão chamadas reações de esfera interna e externa.¹²¹

Em princípio, todos os mecanismos de esfera externa envolvem um processo de transferência eletrônica de um redutor para um oxidante em que as esferas de coordenação de ambos permanecem intactas, pois a transferência eletrônica acontece com uma interação eletrônica muito fraca ($4-16 \text{ kJ mol}^{-1}$) entre os reagentes no estado de transição. Já em um mecanismo de esfera interna, o redutor e o oxidante compartilham um ligante (grupo) ou átomo nas suas respectivas esferas de coordenação internas, e o elétron é transferido através desse grupo ligante. Uma definição mais

recente estende-se a qualquer situação na qual a interação entre os centros do doador e do receptor no estado de transição é significativa ($> 20 \text{ kJ mol}^{-1}$). Esses dois termos derivam de estudos acerca de complexos metálicos.¹²²

No caso da redução de oxigênio sobre platina, segundo o proposto por Sawyer,¹²³ a transferência do primeiro elétron seria reversível e ocorreria no plano mais externo de Helmholtz (OHP), ou seja, no seio da solução alcalina, independentemente da superfície eletroquímica. Já para Yeager,¹²⁴ os dados cinéticos obtidos indicam um efeito catalítico da superfície de grafite. Dessa forma, o mecanismo de redução se dá por esfera interna, onde estão envolvidas as espécies O_2 e $\text{O}_2^{\bullet-}$, adsorvidas sobre o eletrodo. Outros estudos de Yeager⁸⁶ sobre a redução de oxigênio em superfícies altamente ordenadas, como o plano basal da grafite, especulam (com ressalvas) que a redução de oxigênio aí é desfavorecida, já que envolve sítios de adsorção. A reação de esfera externa, $\text{O}_2 + e^- \longrightarrow \text{O}_2^{\bullet-}$, deveria se efetuar no plano basal relativamente impedida, caso ocorresse por esfera externa. A mera presença de um filme condensado pode mudar os mecanismos da reação de redução de oxigênio molecular,¹²¹ aumentando a complexidade do estudo de superfícies metálicas cobertas com filmes ordenados que dificultam a transferência eletrônica para a espécie a ser reduzida.

Sobre o hexacianoferrato (II) e (III) de potássio, um par redox modelo para o estudo de processos eletroquímicos, há que se tomar cuidado, pois, referências citam um efeito dos mesmos na determinação da espessura de monocamadas orgânicas.^{125,126}

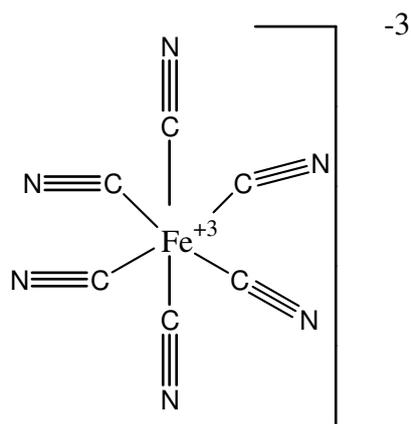


Figura 4 Estrutura octaédrica do ânion hexacianoferrato (III)

O ânion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ apresentado na Figura 4, possui um potencial de redução essencialmente constante na faixa de pH de 4–13. Os potenciais para o par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ não variam com o pH, já que o íon H^+ não está incluído nem na reação de redução, nem na reação de oxidação.¹²⁷ Íons de hexacianoferrato (III) não sofrem reações de substituição de ligante, e se o sofrem, essas reações são bem lentas. Em meio básico, $[\text{Fe}(\text{CN})_3]^{6-}$ é um complexo inerte com relação à substituição de grupos ciano e, dessa forma, participa de reações de transferências monoelétrônicas retendo sua esfera de coordenação interna. Ou seja, se esses íons complexos adsorvem-se sobre os eletrodos ou suas respectivas monocamadas, eles o fazem de maneira inteira e não parcial.

Se a espécie eletroativa em estudo realmente precisar se adsorver sobre a superfície do eletrodo para sofrer uma transferência de carga, a adsorção de moléculas “inertes” sobre o eletrodo alterará a cinética de transferência de carga e, portanto, o perfil do voltamograma mudará. Caso contrário, se a espécie se reduz ou oxida por transferências eletrônicas a longas distâncias, a presença dessas moléculas bloqueadoras não alterará em nada a cinética redox.

A Figura 5 ilustra as diferenças essenciais entre as reações de eletrodo de esfera interna e externa para complexos metálicos com ligantes inertes (como é o caso do cianeto no hexacianoferrato). A transferência eletrônica de esfera externa acontece

pequena. Como resultado, o único processo possível é a transferência eletrônica através do filme.

1.2.4. Das técnicas utilizadas

As técnicas eletroquímicas utilizadas para gerar superóxido em meio predominantemente aquoso foram: voltametria cíclica, cronoamperometria, espectroscopia de impedância eletroquímica; além dos testes químicos e espectroscópicos para se detectar o ânion radical superóxido ou algum produto esperado de sua reação com outros reagentes adicionados no meio com essa finalidade.

A base teórica dessas técnicas será explicitada no *capítulo 3. Procedimentos Experimentais*.

1.2.5. Dos testes para detecção de superóxido

Após a geração e estabilização do radical superóxido em um sistema eletroquímico em meio aquoso, a sua detecção é o segundo objetivo desse estudo. Há necessidade primordial de tais testes, e que os mesmos sejam sensíveis a superóxido e altamente específicos, pois as espécies radicalares provenientes de oxigênio reagem semelhantemente com muitos compostos atualmente usados na bioquímica.

Entre os métodos usuais detectores de superóxido estão:¹⁸

- ensaios espectrofotométricos, usando citocromo c ou NBT (azul de nitrotetrazólio).^{62,63} Porém não são métodos específicos para superóxido, o que limita seu uso, ainda mais na presença de espécies similares em solvente aquoso.

- Ensaios quimioluminescentes, usando compostos mais relevantes como luminol e lucigenina (nitrato de N,N'-dimetil-9,9'-biacridínio),

- ensaios de fluorescência, usando DHE (diidroetídio) e DCF (diclorofluoresceína) também têm sido largamente usados em culturas de células e tecidos vasculares,

- espectroscopia de ressonância de spin eletrônico, também conhecida como ressonância de elétron paramagnético, usando DMPO (5,5-dimetilpirrolina-N-óxido) e DEPMPO (5-detóxi fosforil-5-metil-1-pirrolina-N-óxido), mede quantitativamente a concentração de superóxido, embora não recomendada para detecção *in vivo*,

- sensoriamento eletroquímico, baseado na redução de citocromo c ou na reação enzimática de superóxido dismutase,¹⁵ vem sendo desenvolvido para monitoramento em tempo real, mas perde desempenho em medições *in vivo*. Novos sensores baseados em SOD (superóxido dismutase) imobilizada têm um desempenho aprimorado e são chamados de sensores de 3ª geração,¹⁸

- uso de capturadores de spin e combinação de métodos citados acima. No sensoriamento eletroquímico, a SOD também pode ser usada na solução, como testada em sistemas compostos de eletrodos gotejantes de mercúrio.^{15,136}

Os ensaios espectrofotométricos e eletroquímicos para geração e detecção de superóxido, como foram utilizados neste trabalho serão discutidos mais aprofundadamente no capítulo 4.1.2.2. *Redução de oxigênio em solução alcalina.*

Começando pelos ensaios quimioluminescentes, farei aqui um resumo de métodos comumente usados nos testes para detecção de superóxido. Entre os reagentes quimioluminescentes recomendados para detectar superóxido, a lucigenina tem sido muito usada, pois mede variações rápidas na concentração de superóxido.¹⁸ O mecanismo de quimioluminescência da lucigenina requer uma redução inicial através de um elétron. Na redução, o dicátion é transformado em um cátion radical. O monocátion reage então com superóxido, formando um dioxietano instável (LucO₂) e este

espontaneamente se decompõe. Como resultado, ocorre a produção de uma acridona eletronicamente excitada, que emite luz quando volta ao estado fundamental:

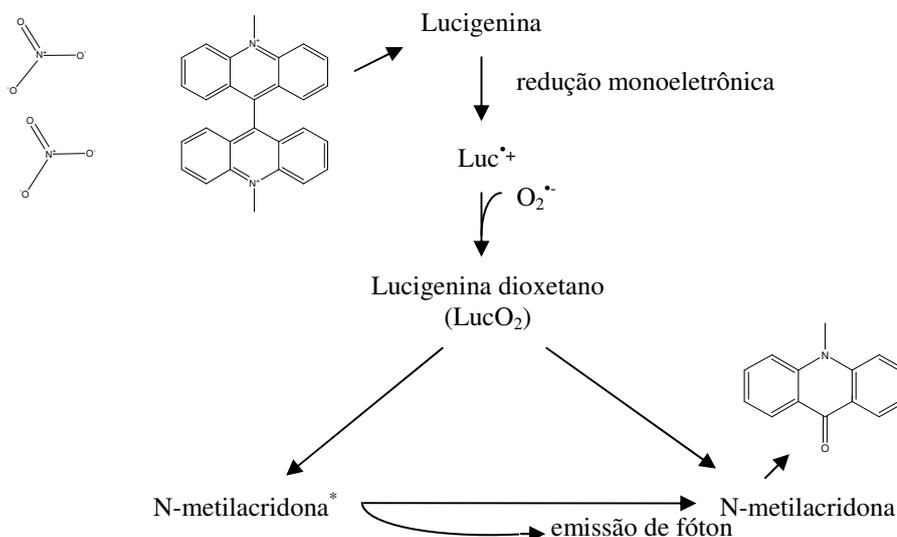


Figura 6: Ilustração esquemática do caminho de reação levando à quimioluminescência de lucigenina

Guyllenhammar¹³⁷ mostrou que a quimioluminescência derivada de lucigenina possui uma especificidade alta para $O_2^{\bullet-}$ produzido por neutrófilos humanos, embora possam surgir reações paralelas que levam à formação de superóxido também.¹³⁸ Como lucigenina entra em um ciclo de redução seguida de auto-oxidação, isso dificulta o controle de reações enzimáticas nas células e tecidos e limita, então, seu uso para detectar $O_2^{\bullet-}$. Os testes com luminol são semelhantes, no sentido em que há primeiramente que se reduzir o luminol para que o radical formado reaja com superóxido. O intermediário formado a partir dessa reação se decompõe emitindo luz.¹³⁹

Os métodos fluorescentes fornecem medidas semi-quantitativas, mas fornecem informações importantes acerca da localização das EROs nas amostras de tecido e células, distinguindo superóxido de origem intracelular e extracelular.¹⁸ Ambos reagentes, DCF e DHE, não são específicos para superóxido na presença de outras espécies radicalares de oxigênio.

A espectroscopia de ressonância de spin eletrônico, também conhecida como ressonância paramagnética eletrônica, detecta moléculas com elétrons desemparelhados.

Utiliza-se, no caso de espécies de vida curta, reagentes seqüestrantes, os quais incorporam esses radicais na sua estrutura. Seqüestrantes mais comuns são do grupo das nitronas, tais quais DMPO¹⁴⁰ e DEPMPO.¹⁴¹ O primeiro composto sofre interferência na presença de radicais hidroxila, enquanto o segundo é mais estável, além de específico para superóxido.

Uma estratégia eletroquímica é a reoxidação de superóxido, e comparação de suas ondas de redução e reoxidação de volta a oxigênio molecular. Segundo essa estratégia, ao se aplicar potenciais na direção positiva, alguns efeitos são esperados dependendo da adsorvidade do surfactante:

- se o filme é desorvido, não ocorre a reoxidação; em seu lugar $O_2^{\bullet-}$ é reduzido pelo segundo elétron a peróxido,
- se o filme suporta potenciais positivos até o potencial de reoxidação de $O_2^{\bullet-}$, o sinal da corrente anódica deve ser visível.

Há que se tomar um cuidado extra na interpretação dos resultados coulométricos e voltamétricos da reoxidação de $O_2^{\bullet-}$, pois se espera uma disparidade quando da comparação das correntes catódicas e anódicas, sendo a primeira sempre maior que a segunda. A corrente catódica é maior porque $O_2^{\bullet-}$ decai por desproporcionamento, gerando espécies inativas no potencial de reoxidação. Além disso, se houver moléculas mais facilmente reduzidas do que O_2 no sistema, quando os ânions $O_2^{\bullet-}$ formados difundem para longe do eletrodo, esses podem reduzir quimicamente tais moléculas. Oxigênio molecular recém-formado nessa reação é reciclado cataliticamente. Esse é o cuidado a se tomar com a escolha das moléculas adsorventes sobre o eletrodo e a sua inércia eletroquímica.⁹⁶

Evidências da formação eletroquímica de superóxido podem ser obtidas a partir da adição de um estabilizador da espécie em meio aquoso, que funcionaria como um seqüestrador da mesma, modificando os perfis dos voltamogramas registrados, ou

mesmo o espectro de EPR. Geralmente utilizam-se compostos com potenciais redox bem definidos e comportamento eletroquímico bem estudado. Uma das moléculas utilizadas e bem conhecidas é TMPD, que na presença de superóxido instantaneamente adquire uma cor azul forte, em decorrência da formação do cátion.¹⁴² No sistema utilizando eletrodo gotejante de mercúrio, após a adição de TMPD, o voltamograma não exibe mais o pico em 0,03V vs. SCE, o que indica a total remoção de superóxido.

Outros compostos mais citados para reagir especificamente com superóxido, são listados a seguir:

- EDTAFe(III),¹⁴³ tomando cuidado com o pH e a força iônica do meio; a espécie contém Fe⁺³.
- triptofano,
- TNM reage mais rápido que citocromo c, porém há referências de pH máximo de 7,4. É um reagente incompatível com aminas.
- tocoferol e flavonóides,¹⁴⁴ hidroquinonas e quinonas,
- catequinas provenientes do chá verde,¹⁴⁵
- complexos superoxo (vide vitamina B12),
- Zn(II)TPP, Mn(II)TPP,
- tionina,
- azul de metileno,
- fulerenos^{62,63,146} e zeólitas.⁵⁸

No caso do eletrodo gotejante de mercúrio, quinolina e isoquinolina adsorvem fisicamente sobre o eletrodo num tempo menor que milisegundos.^{15,147} Para eletrodos de mercúrio onde se adsorvem fisicamente moléculas como quinolina e isoquinolina, tem-se a produção de superóxido, comprovada adicionando superóxido dismutase ao sistema e observando a mudança no voltamograma cíclico (Figura 7).

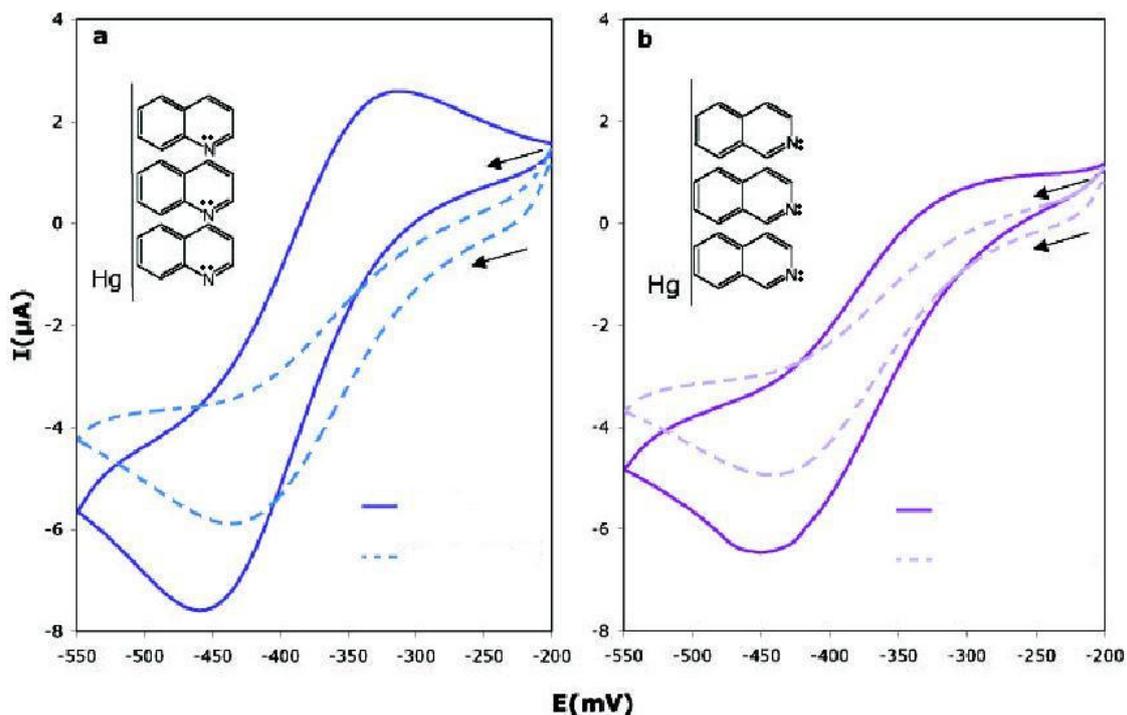


Figura 7 Voltamograma cíclico em solução de NaOH 1M saturada com O₂, 100 mV/s. Linha cheia: (a) Au/Quinolina, (b) Au/Isoquinolina. Linha tracejada: (a) Hg/Quinolina + SOD, (b) Hg/Isoquinolina + SOD¹³⁶

Foram também realizados ensaios espectrofotométricos, que medem a mudança de absorvância de compostos que reagem especificamente com superóxido. Para esses ensaios foi usado citocromo c; mas poderiam ser usados ainda NBT, TNM^{29,148} ou aconitase.¹⁸ Citocromo c férrico reage especificamente e rapidamente com o ânion radical.²⁹ É bem conhecido que o grupo heme do citocromo c apresenta uma transição π - π^* entre 390 nm e 430 nm, chamada de banda de Soret; além de bandas características do citocromo c em 520 nm (banda- β) e em 550 nm (banda- α).¹⁴⁹ O superóxido reduz o citocromo c férrico e, com isso, observa-se um aumento na absorvância em 550 nm, de acordo com a reação:²⁹



1.3. Dos sistemas eletroquímicos desenvolvidos

Nos subcapítulos seguintes discorre-se sobre a teoria envolvida nos diferentes sistemas eletroquímicos empregados no intuito de gerar superóxido. A mudança primordial é no material adsorvido sobre o eletrodo de trabalho.

1.3.1. Dos eletrodos de ouro

Os eletrodos de ouro podem ser caracterizados pelo método de adsorção de oxigênio da solução, o qual é aplicável a todos os metais que mostram regiões de formação e redução de óxidos bem definidas. A carga sob os picos voltamétricos referentes à adsorção de oxigênio (para solução contendo base, pode ser o grupo –OH) e redução da camada de óxido formado antes da evolução de O₂, corrigidas pelo carregamento da dupla camada elétrica, corresponde à adsorção de um átomo de oxigênio sobre cada átomo metálico da superfície. A carga associada à essa correspondência 1:1 O–Au por unidade de área é utilizada para calcular a distribuição de átomos de Au na superfície do eletrodo. Esse valor é tido como um valor médio devido às várias faces do retículo policristalino.

A interação entre Au e O₂ é dita fraca,¹⁵⁰ o que não impede que em soluções aquosas haja formação de filmes de óxidos sobre metais, mesmo que nobres.¹⁵¹⁻¹⁵³

Se o eletrodo pode ser saturado com oxigênio molecular, o potencial reversível para oxigênio deve ser observado.^{11,154}



Em soluções ácidas tanto quanto básicas, esse é o óxido eliminado quando do tratamento eletroquímico.¹⁵⁵ Schultze e Vetter¹⁵⁶ reportaram que a formação da camada

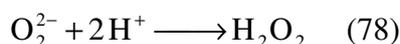
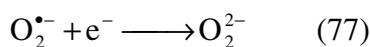
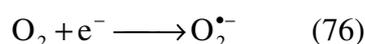
de óxido de ouro começa a cerca de 1,3V até que em cerca de 1,8V a evolução de oxigênio ocorre.

A sobrevoltagem para a redução de O₂ em ouro é maior do que para o eletrodo de platina, em soluções ácidas e básicas, e o peróxido é encontrado como intermediário em todos os casos já reportados.

Em soluções básicas, o sobrepotencial é menor do que em soluções ácidas, pela adsorção dos ânions da solução sobre o eletrodo, sendo o mecanismo em soluções básicas considerado bem mais complicado e até o presente não unanimamente aceito.¹⁵⁷

Há que se tomar o cuidado de não deixar formar camadas de óxido sobre o eletrodo, pois os valores de potencial na interface óxido metálico/oxigênio são geralmente diferentes dos valores na superfície de um metal puro.¹⁵⁰ Para o caso de um metal nobre como a platina, o potencial de circuito aberto do eletrodo pré-anodizado (ou seja, após a remoção eletroquímica de camadas de óxido) muda com o passar do tempo quando o eletrodo fica em contato com uma solução saturada por oxigênio.

Os primeiros estudos mecanísticos da redução de O₂ sobre superfícies de Au apresentaram as seguintes reações como as etapas principais:^{51,158}



Embora a reação (76) seja plausível, a transferência direta de um elétron para O₂^{•-} é um processo raro, devido à extrema instabilidade da espécie O₂²⁻ e a repulsão entre O₂^{•-} e o cátodo.

Foi evidenciado que existe um efeito do estado de oxidação do metal no mecanismo de redução eletroquímica. Quando um eletrodo feito de platina é coberto por uma camada de óxido, essa equivaleria a uma camada de átomos de oxigênio

quimiossorvidos.¹⁵⁹ Porém, isso foi aplicável em sistemas ácidos, enquanto o interesse é em sistemas alcalinos. De acordo com Sawyer e Interrante,¹⁶⁰ em superfícies metálicas reduzidas (mais especificamente Pt), a redução de oxigênio molecular é independente do pH e envolve apenas 2 elétrons.

Dessa forma, veremos no capítulo seguinte, qual a importância e necessidade de um pré-tratamento sobre o eletrodo antes do seu uso nos experimentos eletroquímicos.

1.3.1.1. Pré-tratamento

A adsorção de íons HO^- sobre a superfície metálica muda as formas das curvas polarográficas na região de dupla camada, ao mesmo tempo que esses ânions são produtos da redução completa de O_2 . Portanto, tanto pelos ânions hidroxil do eletrólito suporte, ou os que venham a ser gerados em uma redução completa de O_2 , tem-se uma modificação indesejada na superfície do metal, na forma de uma camada hidratada sobre o metal.

Foi encontrado para a superfície de Pt que sua camada passivada é nada menos que uma monocamada eletricamente condutora constituída de átomos de oxigênio adsorvidos quando a solução é saturada de oxigênio.^{161,162} Essa camada passivada aumenta a capacidade da platina de dissolver oxigênio, deixando a superfície como uma esponja, no sentido de possivelmente abrir poros nas bordas do material, criando áreas internas grandes para o oxigênio adsorvido.¹¹ Como a quantidade de oxigênio adsorvido cresce linearmente com o potencial (Figura 8), o sistema comporta-se como uma liga, e a Pt com oxigênio dissolvido é chamada de liga Pt-O, ou pelo termo fase de óxido.

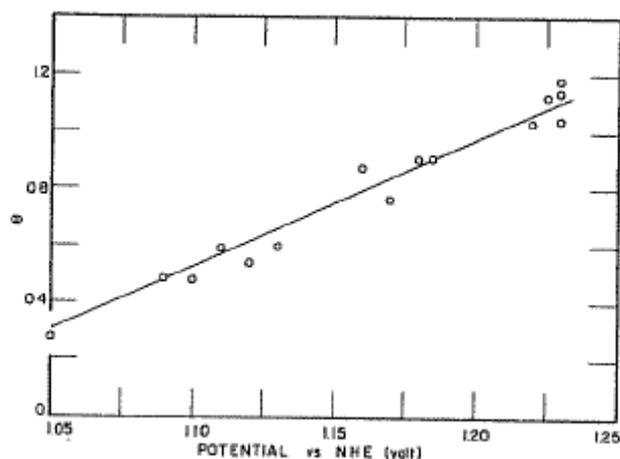


Figura 8: Grau de cobertura de um eletrodo Pt-O com oxigênio adsorvido versus variações de potencial¹⁶²

Dessa forma, dependendo se a adsorção de O_2 sobre o eletrodo é um passo importante ou que a reação de redução pode ocorrer por outras vias, um alto controle da superfície metálica deve ser levado em conta.

Também a adsorção de moléculas contendo enxofre como elemento constituinte sobre ouro é bastante favorecida. No caso, Au e S são dois átomos macios (nuvens de elétrons grandes e polarizáveis), os quais possuem respectivamente, o LUMO (“lowest-energy unoccupied molecular orbital”) e o HOMO (“highest-energy occupied molecular orbital”) próximos, favorecendo interações de dispersão (interações de curta distância, também chamadas de interações de dipolo-dipolo ou van der Waals).¹⁶³⁻¹⁶⁴ O fato é que esses dois átomos interagem muito espontaneamente, formando aglomerados de natureza não-covalente.¹⁶⁵

1.3.1.2. Monocamadas auto-organizadas (self-assembled monolayers)

No passado, as moléculas adsorvidas sobre a superfície metálica do mercúrio eram chamadas de surfactantes,¹⁵ o que considero primórdio das monocamadas auto-organizadas. O primeiro requisito para a geração de $O_2^{\bullet-}$ sobre a molécula adsorvida (ou sobre os sítios livres do eletrodo) é que tal molécula seja hidrofóbica e que a adsorção

seja estereoquimicamente orientada, de modo que a agregação sobre o eletrodo resulte em um filme “quase-líquido”, como denominado pelos grupos estudiosos de mercúrio, onde um processo monoeletrônico do par $O_2/O_2^{\bullet-}$ seja favorecido. Como dito anteriormente, esse filme hidrofóbico, chamado de surfactante ou monocamada, dificulta o acesso de moléculas de água aos íons $O_2^{\bullet-}$ e, conseqüentemente, inibe a redução do mesmo pela intervenção da molécula de água, atuando como doador de próton. Além disso, esse filme deve ter outras propriedades, tais quais:

- ser eletro-inativo na faixa de potenciais aplicadas,
- quimicamente estável e não reagir com O_2 , $O_2^{\bullet-}$ ou HO_2^- ,
- solúvel em meio aquoso ou alcoólico.

As moléculas adsorvidas sobre eletrodos de mercúrio foram dibenzilsulfóxido ou trifetilfosfóxido,⁸⁷ dissolvidos em 10% de metanol. Dessa forma, as reações são consideradas heterogêneas por acontecerem na interface da espécie adsorvida e do metal, onde o oxigênio é tido como adsorvido também.

Na área bioquímica e eletroanalítica, tais monocamadas sobre eletrodos são utilizadas na confecção de sensores eletroquímicos. Os substratos mais usados são ouro, platina e carbono em diversas formas. Os surfactantes mais comuns são derivados de enzimas, proteínas e nucleotídeos. Na história do desenvolvimento de sensores bioeletroquímicos na década de 80, a superfície de ouro foi modificada com 4,4'-ditiobipiridina para monitorar a redução de citocromo c por $O_2^{\bullet-}$. O princípio desse método depende da medida da alteração da corrente pela reoxidação do citocromo c reduzido por superóxido.¹⁶⁶ Nesta versão do sensor, citocromo c não se encontra imobilizado sobre o eletrodo de ouro, mas apenas dissolvido na solução eletrolítica. Há sensores nos quais citocromo c, superóxido dismutase¹⁶⁷ e outras moléculas de uso bioquímico são imobilizadas sobre os eletrodos,¹⁶⁸⁻¹⁷⁰ também de diversas maneiras.

1.3.1.3. Eletrodos de ouro modificados com tióis

De acordo com o capítulo anterior, algumas referências mostraram resultados promissores na obtenção de superóxido ao utilizar monocamadas de tióis sobre eletrodos de ouro em condições mais extremas de pH,¹⁷¹ do que comumente utilizadas.¹⁷²

De acordo com Kane Jennings¹⁷³ e as referências ali citadas, a adsorção de alcanotióis provê um método conveniente de modificação de superfícies metálicas, formando filmes aderentes e organizados. Isso ocorre pela interação favorável de ouro e enxofre, já citada anteriormente, as interações de van der Waals entre as cadeias carbônicas e as pontes de hidrogênio dos grupos –OH (no caso das monocamadas de hidroxitióis) que isolam a estrutura das moléculas do solvente.

Estudos de adsorção de tiofenol em outros metais, admitem que a mesma ocorre por um processo de perda de prótons, mais especificamente da ligação S – H.¹⁷⁴⁻¹⁷⁶

1.3.1.4. Eletrodos de ouro modificados com fenotiazinas

Fenotiazinas são compostos bastante conhecidos por suas propriedades clínicas e fotoquímicas.¹⁷⁷⁻¹⁷⁹ Eletrodos modificados com fenotiazinas e derivados das mesmas têm sido utilizados como sensores fotoeletroquímicos e bioquímicos.¹⁸⁰⁻¹⁸² Mais atualmente vem sendo estudada também sua participação como aditivo em baterias recarregáveis.¹⁸³

Correntes foto-redutoras geradas por eletrodos modificados com derivados de fenotiazinas foram observadas na presença de vários agentes oxidantes, quando o mesmo é irradiado por luz de $\lambda > 390$ nm.¹⁸¹ Esta é uma indicação de que PHT⁺⁺ pode interagir com O₂⁻ - um agente oxidante, e poder formar par iônico.

O potencial de redução e oxidação das mesmas foi obtido para vários solventes orgânicos,^{184,185} e poucas são as publicações que estudaram esse processo em meio aquoso, seja ácido ou básico.^{186,187} Durante a oxidação, em +0,6 V (vs. Ag/Ag⁺), forma-se um cátion radical sobre o átomo N, como reportado em várias referências.¹⁸⁸ Após a oxidação por 1 elétron em meio básico, o cátion-radical é pouco estável,¹⁸⁹ o que tornaria sua reação com superóxido ainda mais favorecida. Quando as mesmas moléculas são reduzidas em solução, a produção de sulfóxido é observada,¹⁹⁰ o que obviamente é evitado quando a molécula está adsorvida pelo grupo S sobre o eletrodo de ouro.

A fenotiazina é uma molécula foto-ativa na região UV-B, capaz de gerar superóxido e algumas referências reportam a especificidade de seu cátion-radical de reagir com o próprio superóxido. Oxigênio é claramente necessário para a formação do radical via irradiação de luz, e ao mesmo tempo é responsável pelo consumo do mesmo radical.¹⁹¹ Para se confirmar a propriedade geradora de superóxido dessa classe de moléculas, as mesmas podem ser utilizadas como filmes adsorvidos sobre eletrodos de ouro, da mesma forma que se modificam eletrodos com tióis, já que ambas moléculas contém um grupo – S.

Foram utilizados códigos para os eletrodos após as modificações, o que servirá para mais facilmente identificar-los. Assim sendo:

Código	Molécula adsorvida
SAM-PHT	fenotiazina
SAM-MPT	10-metil-fenotiazina

Pela estrutura mostrada abaixo, vê-se que a molécula não é planar, como no caso das moléculas de alcanotióis. Esta geometria pode ter um efeito no empacotamento do filme a ser formado sobre a superfície metálica.

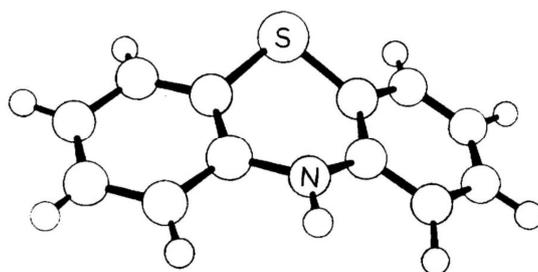
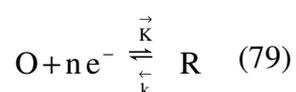


Figura 9 Estrutura molecular “ball-stick” para a molécula de fenotiazina. Bolas menores – hidrogênio, bolas maiores – carbono¹⁹²

1.3.2. Voltametria cíclica e cronoamperometria

Como as reações que ocorrem sobre os eletrodos são heterogêneas por natureza, o transporte de massa sempre desempenha um papel importante. Usando uma técnica de patamar de potencial, chamada cronoamperometria, o potencial é aplicado sobre o eletrodo de trabalho, e instantaneamente, uma resposta nos eixos de tempo e corrente é analisada.¹⁹³

Quando apenas uma espécie eletroativa está presente na solução, equação (79):



Obtém-se o perfil de potencial x tempo mostrado na Figura 10, onde E_1 é o potencial onde nenhuma redução de O ocorre. O potencial E_2 é aplicado no instante $t = 0$, e a redução de O ocorre de acordo com um dos três comportamentos ilustrados na Figura 11.

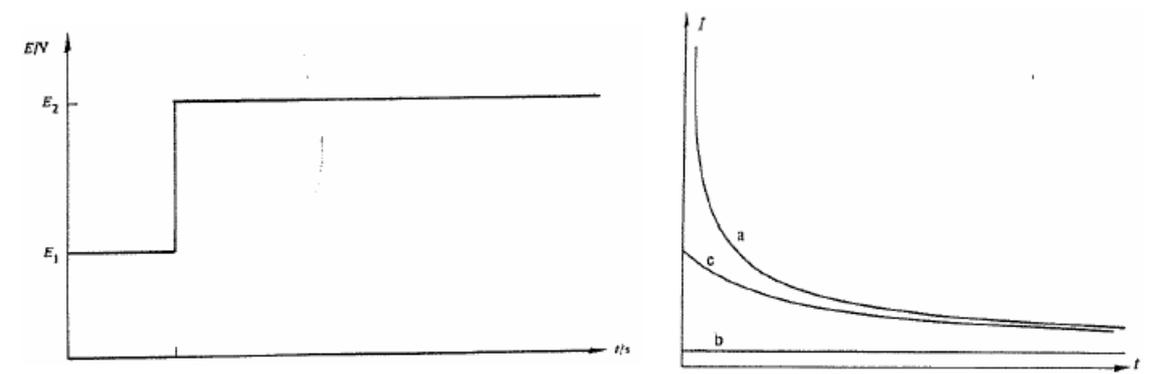


Figura 10 Esquema ilustrativo de um experimento de cronoamperometria com uma alteração de potencial

Figura 11 Tipos de resposta $I \times t$ a uma perturbação de potencial. O potencial E_2 pode ser tal que a reação é a) controlada por difusão, b) cineticamente controlada, c) controle misto

Dependendo do comportamento observado, diversas soluções são propostas de forma a se obter parâmetros cinéticos, tais como o coeficiente de difusão e o número de elétrons envolvidos.

Já a técnica de voltametria cíclica, uma técnica quasi-estacionária de varredura de potenciais, é geralmente usada em investigações mecanísticas preliminares antes de proceder para experimentos semi-quantitativos e, por fim, o cálculo de parâmetros cinéticos. Um esquema de como é realizado o experimento de voltametria cíclica é apresentado na Figura 12. Em uma velocidade de varredura v , um potencial inicial é alterado até um limite b , na chamada varredura direta, caminho a. Ao atingir um potencial máximo (ou mínimo), inicia-se a varredura reversa, o caminho c, até voltar ao potencial inicial, manter o potencial por algum tempo ou ir até outro potencial. Esse processo pode ser repetido por um ou mais ciclos, embora os dados cinéticos só possam ser obtidos através da análise do primeiro ciclo. A resposta obtida para o caso mais simples, como o da equação (79), é o voltamograma da Figura 13.

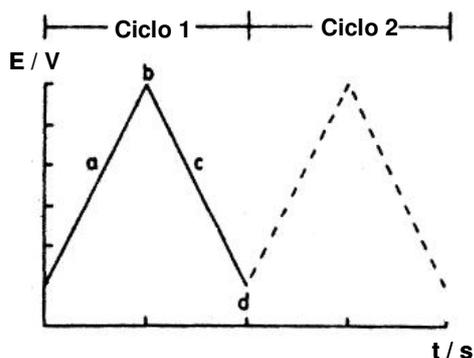


Figura 12 Perfil potencial – tempo para um experimento de voltametria cíclica

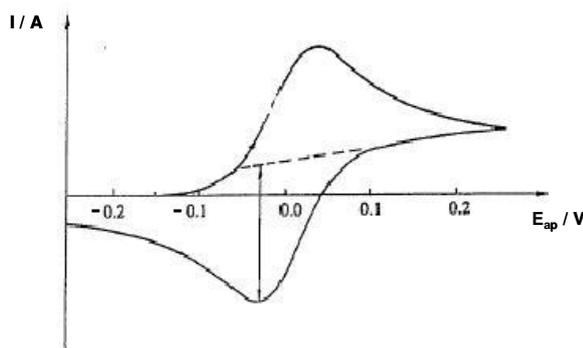


Figura 13 Voltamograma cíclico de um processo reversível

Acima de zero, no eixo y, apresenta-se a corrente que passa pelo eletrodo de trabalho, referente a processos anódicos e abaixo de zero, a referente a processos catódicos. Os valores do eixo x representam o potencial sobre o eletrodo de trabalho, que é variado. A distância entre a base (reta tracejada) e o pico de corrente é a corrente de pico (catódica), e o potencial onde isso ocorre, o potencial de pico (catódico). O mesmo pode ser deduzido para os processos anódicos.

1.3.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica

Um sistema eletroquímico fácil de se analisar por essa técnica é um que contém uma reação eletroquímica rápida e simples em equilíbrio. Para tal, aplica-se o potencial de circuito aberto. Sob essa perturbação em pulsos alternados, a corrente livre corresponde à corrente de troca e a relação corrente-potencial é **linear** (Figura 14):

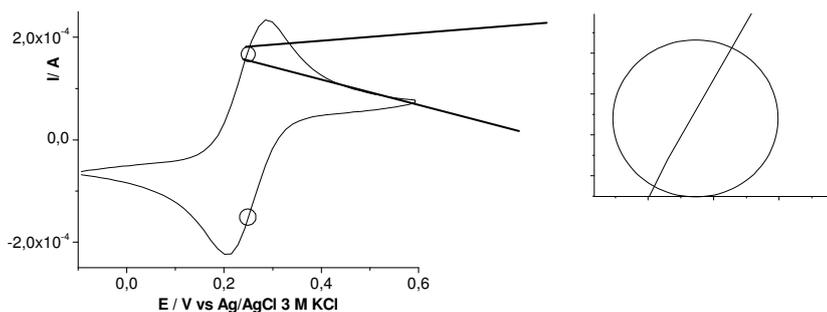


Figura 14 Localização no voltamograma cíclico do potencial de circuito aberto aplicado nos experimentos de impedância para o sistema contendo $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$

1.3.3.1. Modelos de circuitos equivalentes

Os dados de impedância obtidos empiricamente para uma dada interface de eletrodo devem ser analisados usando um modelo matemático que prediga uma impedância teórica $Z(\omega)$, ou por um modelo equivalente semi-empírico consistindo de um análogo elétrico ideal ou não-ideal referente a um processo físico ou químico. Um dos objetivos desse estudo é definir e discutir as analogias entre os circuitos equivalentes sugeridos e os processos eletroquímicos. Assim os resultados do ajuste podem ser facilmente interpretados em termos da sua relevância física.

2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é a utilização de técnicas eletroquímicas para a geração e detecção de radicais livres envolvidos nos processos oxidativos avançados.

Para esta finalidade, optou-se pela adsorção de moléculas orgânicas organizadamente sobre eletrodos de Au para obter filmes altamente compactados e hidrofóbicos, mesmo com a interface externa sendo polar. Um dos objetivos após a adsorção é definir e discutir analogias entre os elementos de um circuito elétrico equivalente a um sistema eletroquímico, e interpretá-los em termos de sua relevância física. Após desvendar o sistema eletrodo/adsorvente, os mesmos serão testados quanto

à sua propriedade de estabilização do radical superóxido por um período suficientemente longo para permitir sua detecção por voltametria cíclica.

3. Procedimentos Experimentais

As atividades experimentais que consistem em técnicas eletroquímicas e modificações de eletrodos foram realizadas durante um estágio no laboratório do grupo Umweltmesstechnik da Universidade de Karlsruhe (Alemanha). A atividade experimental que engloba o processo foto-Fenton foi desenvolvida no Centro de Engenharia de Sistemas Químicos (PQI-EP-USP/SP).

3.1. Eletrodo de ouro

O eletrodo de ouro usado foi o policristalino, uma junção de pequenos cristais aleatoriamente orientados. Eletrodo monocristalino foi usado para averiguar o sistema quando necessário.

As técnicas utilizadas para se caracterizar os eletrodos modificados e sua aplicação com relação à redução de oxigênio molecular dissolvido no eletrólito podem ser divididas em: voltametria cíclica, cronopotenciometria e análise por UV-Vis, espectroscopia de impedância eletroquímica com proposta de modelos de circuitos equivalentes.

3.1.1. Pré-tratamento

O pré-tratamento do eletrodo de ouro envolveu 3 etapas: polir com alumina de granulações 0,3 e 0,05 μm (manualmente ou mecanicamente), banho de ultrassom em H_2O Milli-Q (condutância abaixo de $0,055 \mu\text{Scm}^{-1}$) e secar antes de adsorver qualquer substância. A etapa do banho de ultrassom em água é muito importante para retirar o

restante das partículas de alumina. Para o eletrodo com monocamada de tiofenol (SAM-tio) foi necessário deixar o eletrodo imerso em solução piranha (30% H_2O_2 + 70% H_2SO_4) por alguns minutos para oxidar os compostos de enxofre que ficaram adsorvidos sobre Au. A limpeza eletroquímica foi realizada, quando necessário, em solução de ácido perclórico 0,1 M desaerada, aplicando varreduras de potencial triangulares e cíclicas, entre 1,2 V — 0 — -0,8 V, com pulsos de 100 ms por alguns minutos, seguindo um procedimento previamente testado.¹⁹⁴

Esta etapa é crucial antes de qualquer experimento, pois a superfície rugosa do eletrodo policristalino é completamente heterogênea, e a presença de óxidos e impurezas afeta bastante o sistema estudado.

3.1.2. Caracterização do eletrodo de ouro

Para caracterizar a superfície de ouro antes de realizar as modificações necessárias, a área eletroquímica foi definida para ouro, através da formação e redução de filmes de óxidos em uma solução ácida e outra básica, sem traços de oxigênio, em diferentes velocidades de varredura de potencial, do potencial mais negativo para o mais positivo, seguindo a padronização proposta pela comissão de eletroquímica da IUPAC em 1989,¹⁵⁵ e Martins e colaboradores.¹⁵¹ As soluções usadas foram de NaOH 1M (pH = 13,3) e HClO_4 (70%) 0,1M, saturadas com Ar antes e entre as medidas. É importante que o sistema esteja saturado com esse gás inerte, devido à interferência de O_2 dissolvido na solução. A temperatura ambiente ficou controlada entre 25 – 20 °C. A técnica utilizada é a de voltametria cíclica, melhor descrita no capítulo 3.2. *Voltametria cíclica e cronoamperometria*. A velocidade de varredura variou de 100 a 4 mV s^{-1} , começando a varredura pelo potencial aberto e seguindo para o lado anódico, e a varredura de volta indo até o limite catódico.

A caracterização do eletrodo envolveu a obtenção de sua área eletroquímica e rugosidade. As taxas de reações eletródicas e a maior parte dos parâmetros referentes à dupla camada elétrica são quantidades extensivas e têm que ser referidas à unidade efetiva de área da interface (área eletroquímica).

3.1.3. Adsorção de tióis

As soluções de mercaptotióis foram preparadas com metanol, etanol ou água como solvente. Todos de grau P.A. ou purum. Foi tomado cuidado para utilizar um solvente em que a substância estivesse completamente solubilizada. A SAM-3 e SAM-6 foram obtidas a partir de soluções-estoque diluídas de 1mM em etanol e água. SAM-tio foi obtida a partir de uma solução etanólica 0,9 M e também a partir de uma solução aquosa 1mM.

Após retirar o eletrodo da solução de tiol, o mesmo foi lavado com etanol e água, sem focar o jato diretamente perpendicular ao metal.

3.1.4. Adsorção de fenotiazinas

Embora a baixa solubilidade de fenotiazina em água, esta foi usada como solvente, ou mesmo em uma mistura com ACN, para que, ao entrar em contato com o eletrodo, a afinidade maior se dê entre S – Au, e assim forçar a adsorção rapidamente. Foram feitas várias dissoluções, em concentrações variando de 0,1 a 30 mM: aquosa, tratada em banho de ultrassom e em mistura de H₂O/ACN. Com metilfenotiazina (MPT), foi utilizado THF como solvente. O método de adsorção usado foi o mesmo do capítulo anterior. Para o cálculo do tamanho da molécula (espessura), foi utilizado o programa Mercury 1.4.1, que otimiza as distâncias entre os átomos a partir das energias de ligação. A estrutura da molécula de fenotiazina foi cedida gentilmente por Dr. J.

López-Gejo, proveniente da base de dados do Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC),¹⁹⁵ e utiliza como referência o artigo de McDowell, que considera a tridimensionalidade da molécula.¹⁹⁶

3.2. Voltametria cíclica e cronoamperometria

Foram utilizados o potenciostato/galvanostato e aparelho de impedância Zahner, modelo IM6 (com software próprio), outro da marca Princeton Applied Research, modelo M263 e o software AutoLab.

Tanto os experimentos de voltametria como os de impedância foram realizados em uma célula convencional de três eletrodos, com Ag/AgCl/3 M KCl como eletrodo de referência (todos os valores de potencial serão reportados em relação a esse eletrodo), e fio de Pt como eletrodo auxiliar, potenciostato/galvanostato Zahner Electrochemical Workstations IM6 e CHI440 “work station”.

Como eletrólito suporte utilizou-se uma mistura de $K_4[Fe(CN)_6]$ e $K_3[Fe(CN)_6]$ 5 mmol L⁻¹ cada em KF 0,5 mol L⁻¹, para testar a eficiência de formação das monocamadas, e outra solução de eletrólito suporte NaOH 0,1, 0,5 e 1 mol L⁻¹, na presença e ausência de KCl 0,5 mol L⁻¹. Como espécie a ser reduzida, borbulhou-se gás oxigênio por cerca de 30 minutos antes de cada voltamograma, e cerca de 5 minutos para repetições das medidas. A concentração de O₂ na solução flutuou entre 18 e 20 g/mL (medida com um eletrodo de O₂, previamente calibrado). Como gás inerte borbulhou-se Ar. A velocidade de varredura foi 100 mV s⁻¹, salvo quando é citada.

3.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e circuitos equivalentes

Foi utilizado o aparelho Zahner, modelo IM6 e o software EC-Lab, para análise dos dados experimentais e ajuste dos modelos equivalentes.

Intervalos de 30 segundos até 3 minutos foram necessários entre as medidas, dependendo da variação de corrente no sistema antes das mesmas. Frequências foram variadas partindo de 100 KHz a 100 mHz, pois se pretende analisar todas as interfaces formadas nos sistemas eletroquímicos. Dez pontos igualmente espaçados em escala logarítmica foram adquiridos por incremento de décadas para a frequência, nos limites mais altos, e nos baixos, apenas cinco pontos. Número de períodos: limites superiores, vinte e nos limites inferiores, apenas quatro. Esse procedimento otimiza o tempo de aquisição de pontos experimentais.

Os potenciais aplicados são específicos para cada sistema, sendo geralmente, aplicado o potencial de circuito aberto para cada um, ou um potencial próximo ao de circuito aberto.

Os espectros de impedância eletroquímica foram registrados antes dos voltamogramas cíclicos e cronoamperogramas.

Para transformar os dados experimentais obtidos de Bode ($|Z|/\text{Ohm}$, $\theta/^\circ \times \log(f)/\text{Hz}$) para Nyquist ($Z' \times Z''$) e vice-versa, foram usadas as seguintes relações:

$$Z' = |Z| \cos \theta \text{ (rad)} \quad (80)$$

$$Z'' = |Z| \sin \theta \text{ (rad)} \quad (81)$$

Onde $Z' = Z$ real e $Z'' = Z$ imaginário, $\theta =$ a defasagem em ângulo da resposta de I.

Os modelos de circuitos equivalentes foram testados e ajustados pelo programa Zview 2.9a (Scribner Associates, Inc.), através do programa de ajuste mimético de dados por mínimos quadráticos complexos e não – lineares (COMPLEX NONLINEAR LEAST SQUARES IMMITTANCE DATA FITTING PROGRAM).¹⁹⁷

Nessa etapa foi estudada a natureza da monocamada: se estável, se oferecia uma barreira à passagem de elétrons, ou seja, se as propriedades do metal foram alteradas pela adsorção de um filme de mercaptotiol.¹²⁹ Modelos de circuito equivalente foram

propostos para tentar entender o sistema no qual formou-se uma monocamada efetivamente isolante. Esses modelos foram gerados pelo próprio programa do aparelho da marca “Zahner” utilizado.

O sistema eletroquímico usado é o mesmo do que o descrito anteriormente. A área do eletrodo auxiliar é bem maior que a do eletrodo de trabalho, e a distância entre os três eletrodos foi mantida a mesma, para minimizar os erros das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Foram realizados experimentos de impedância em solução contendo o par redox $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ 5 mmol L^{-1} em KF $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte e $NaOH$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ($pH \sim 13,7$).

O potencial aplicado é o potencial de circuito aberto (para a solução de ferrocianeto e ferricianeto está entre $0,250$ e $0,260 \text{ V}$ e para a solução de $NaOH + Ar$ entre $-0,03$ e 0 V), onde a transferência eletrônica pode ser facilmente estudada. Após a modificação dos eletrodos, o potencial de circuito aberto varia do seu valor inicial cerca de 3 a 5 mV .

4. Resultados e Discussão

4.1. Sistemas eletroquímicos desenvolvidos

Foram usados diferentes sistemas eletroquímicos, variando a solução de eletrólito suporte, o par redox estudado, a molécula adsorvida sobre o eletrodo e a maneira como foi realizada a modificação na superfície eletródica. Os resultados foram divididos em subcapítulos dependendo do tipo de molécula adsorvida.

4.1.1. Caracterização dos eletrodos de ouro

Geralmente faz-se a caracterização do eletrodo em soluções ácidas. Porém, como o eletrólito suporte usado em todas as medidas de geração de superóxido é fortemente alcalino, e por as propriedades do ouro alterarem-se com o pH, é apresentada também a caracterização nesse meio e feita uma comparação. Para o cálculo da área eletroquimicamente ativa, foi usado o método de adsorção de átomos de oxigênio da solução, formando óxidos e depois a redução dos mesmos, onde é contabilizada a carga catódica. O depósito desses óxidos ocorre em potenciais diferentes, dependendo do pH da solução (Figura 15 e Figura 16),¹⁵³ e os mesmos se adsorvem em sítios onde poderiam estar sendo adsorvidas as moléculas para modificação superficial, que é a próxima etapa deste estudo.

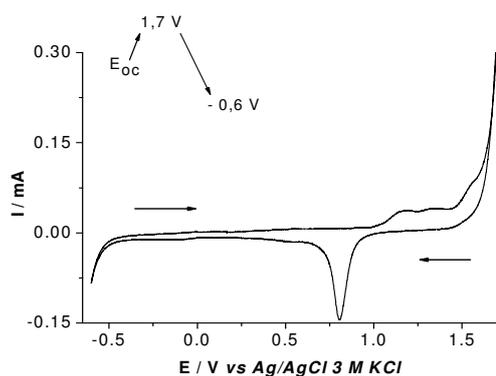


Figura 15 Voltamograma de Au_{pc} em HClO₄ 0,1M + Ar, 100 mV s⁻¹

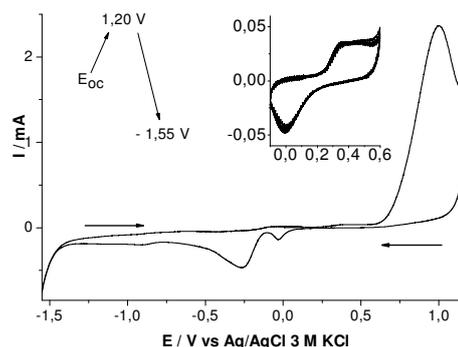


Figura 16 Voltamograma de Au_{pc} em NaOH.H₂O 1M + Ar, 100 mV s⁻¹

Detalhe: região de picos interdependentes da formação de camada de óxido 1:1

Pode-se ver pelas Figura 15 e Figura 16 que os comportamentos potenciodinâmicos de ouro em solução ácida e básica são totalmente diferentes. Na Figura 15, em meio ácido, vê-se que o início da formação de óxido começa em 0,97 V no lado positivo da varredura, e o mesmo é reduzido na região de 0,81 V. Na Figura 16, pode se ver um pico largo de oxidação antes da evolução de O₂ e uma onda de pré-oxidação (de 0,24 a 0,57 V), que são reversíveis em -0,01 e -0,2 V, respectivamente. Ao

efetuar uma varredura anódica até potenciais menores que 0,8V, só há um pico de redução, correspondente à redução do filme de pré-oxidação de ouro (detalhe da Figura 15). O eletrodo de Au em solução alcalina é mais inerte do que em ácido, pois a janela de potenciais nesse eletrólito é maior.

Apesar de o método de caracterização basear-se na adsorção de átomos de oxigênio, não pode haver O₂ dissolvido no meio eletrólito para que não haja interferência da onda catódica limite das várias reduções dessa molécula, além de que a concentração de O₂ dissolvido no eletrólito é dificilmente controlada e prejudica a obtenção de voltamogramas reprodutíveis. Os átomos de oxigênio adsorvidos são provenientes de moléculas de água e/ou de ânions hidroxila. Em presença de base, essa adsorção de HO⁻ da solução sobre ouro ocorre espontaneamente, o que já foi publicado,¹⁹⁸ e sua dessorção gera um pico de redução reversível, usado para o cálculo da carga elétrica envolvida no processo.

Átomos do metal reativo oxidam em potenciais abaixo do esperado e iniciam a formação de uma monocamada regular de óxido anidro, mediada pela formação de óxidos hidratados. Essa modificação na superfície pode auxiliar oxidações e inibir reduções, participando como um artifício catalítico/inibidor.¹⁹⁹

Os valores necessários à caracterização foram calculados seguindo os passos indicados na Tabela 2:

Tabela 2 Parâmetros necessários para a caracterização da superfície eletródica

	Símbolo	Como foi calculado	Unidade
Área geométrica do eletrodo	A _{geo}	Fisicamente (paquímetro)	A _{geo} = 0,14 ± 0,02 cm ²
Área sob pico (catódico)	A	I x E	A V
Corrente de pico	I _p	Ponto máximo e mínimo do pico	A
Densidade de corrente	j _p	$\frac{I_p}{A_{geo}}$	A cm ⁻²

Carga medida (catódica)	Q_c	$Q_c = i \cdot \Delta t = \frac{\text{Área sob pico catódico (A} \cdot \text{V)}}{v (\text{V} \cdot \text{s}^{-1})}$ $\frac{Q_c (\text{A} \cdot \text{s}^{-1})}{A_{\text{geo}} (\text{cm}^2)} = Q_c (\text{C cm}^{-2})$ $\frac{I \times E}{v \cdot A_{\text{geo}}}$	$\text{A s cm}^{-2} = \text{C cm}^{-2}$
Carga de referência (catódica)	Q_{cr}	Referência 155	$390 \pm 10 \mu\text{C cm}^{-2}$
Rugosidade da superfície	R	$R = \left \frac{Q_c}{Q_{\text{cr}}} \right = \left \frac{Q_c}{390 \times 10^{-6} \pm 10^{-5}} \right $	C cm^{-2}
Área eletroquímica	A_{ele}	$R = \frac{A_{\text{ele}}}{A_{\text{geo}}} = \frac{A_{\text{ele}}}{0,14 \pm 0,02}$	C cm^{-2}

Como esse processo depende de espécies adsorvidas, os valores de I_p , E_p e a largura do pico dependem da isoterma de adsorção envolvida e as forças de adsorção da espécie oxidada e reduzida. Supondo a isoterma mais simples de Langmuir, onde $E_{\text{pa}} = E_{\text{pc}}$, temos a seguinte relação:²⁰⁰

$$|j_{\text{pc}}| = \frac{n^2 F^2 \Gamma_o v}{4RT} \quad (82)$$

$$\Gamma_o = \left| \frac{Q_c}{nF} \right| \quad (83)$$

$$|j_{\text{pc}}| = \frac{nF|Q_c|v}{4RT} \quad (84)$$

onde Γ_o corresponde ao excesso da espécie Au – O/Au – OH na superfície e v a velocidade de varredura em V s^{-1} . Como Q_c e v variam, um gráfico de $j_{\text{pc}} \times (Q_c v)$ determina o número de elétrons envolvidos no processo.

Tanto em ácido quanto em base, experimentos foram executados em diferentes dias, confirmando que a superfície é bastante heterogênea, pois os picos de redução e

oxidação nem sempre apareciam no mesmo potencial, havendo uma região de oxidação e redução.

- **Em meio ácido:**

Para o caso da caracterização em meio ácido, restringiu-se o voltamograma entre os picos de formação de óxido na proporção 1:1, ou seja, entre 1,45 e 0,25 V.

O perfil anódico do voltamograma, na Figura 17 abaixo, apresenta um ombro antes do pico anódico, esse ombro estando na região pré-camada,¹⁵³ antes da formação da camada completa de Au_2O_3 (em base – $[\text{Au}_2(\text{OH})_9]^{3-}$). O pico de redução dessa espécie é bastante largo, como se englobasse mais de um pico. De fato, nas várias repetições desse procedimento, dependendo se houve ou não uma pré-limpeza eletroquímica, e do envelhecimento das soluções de eletrólito suporte, pôde-se distinguir dois picos de redução e até 3 picos consecutivos de oxidação (Figura 10 – Apêndices). Sendo assim, a limpeza eletroquímica é essencial para se caracterizar o eletrodo adequadamente, e para se obter voltamogramas reprodutíveis.

O pico catódico desloca-se para valores menos positivos com o aumento da velocidade de varredura. Isso pode ser causado por uma alteração na adsorção do filme ou se o produto reduzido permanecer sobre o eletrodo, e não por uma irreversibilidade do processo. A velocidade de varredura aumenta a distância entre os picos de oxidação e redução, mostrando uma dependência de E_p com v , mas não o suficiente para se considerar o processo irreversível.

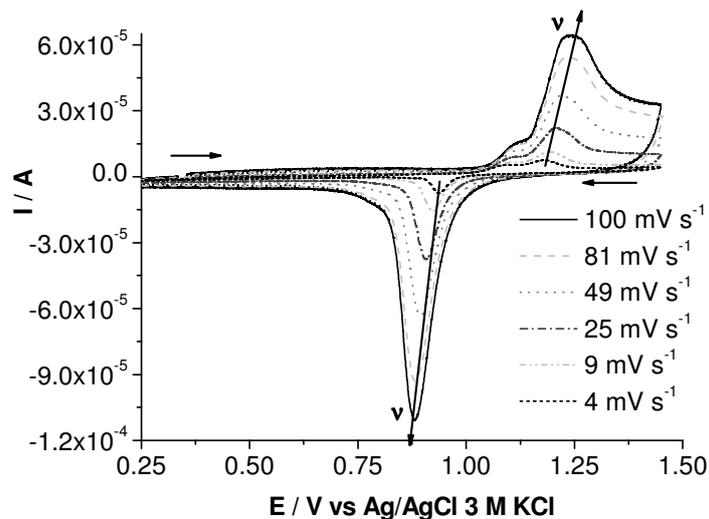


Figura 17 Voltamograma cíclico de HClO_4 0,1 M, saturada com Ar, em diferentes valores de velocidade de varredura

Tabela 3 Resumo dos resultados para a caracterização da área de um eletrodo Au policristalino em solução de HClO_4 . R= rugosidade, I_{pc} = corrente de pico catódica, A_{ele} = área eletroquímica, Q_c = carga de redução do filme anódico, E_{pc} = potencial de pico catódico

$v / \text{mV s}^{-1}$	R	$ I_{pc} / \text{A}$	A_{ele} / cm^2	$ Q_c / \text{C cm}^{-2}$	$E_{pc} / \text{V vs. Ag/AgCl 3M KCl}$
100 (limite catódico -0,45 V)	$3,12 \pm 0,08$	$1,09 \times 10^{-4}$	$0,44 \pm 0,06$	$1,216 \times 10^{-3}$	0,88
100 (limite catódico 0,25 V)	$2,52 \pm 0,60$	$1,07 \times 10^{-4}$	$0,35 \pm 0,10$	$9,832 \times 10^{-4}$	0,88
81	$2,57 \pm 0,65$	$8,98 \times 10^{-5}$	$0,36 \pm 0,10$	$1,001 \times 10^{-3}$	0,88
49	$2,71 \pm 0,68$	$6,02 \times 10^{-5}$	$0,38 \pm 0,11$	$1,056 \times 10^{-3}$	0,89
25	$2,89 \pm 0,73$	$3,70 \times 10^{-5}$	$0,40 \pm 0,12$	$1,127 \times 10^{-3}$	0,91
9	$2,90 \pm 0,73$	$1,58 \times 10^{-5}$	$0,41 \pm 0,12$	$1,131 \times 10^{-3}$	0,92
4	$3,06 \pm 0,77$	$7,03 \times 10^{-6}$	$0,43 \pm 0,12$	$1,194 \times 10^{-3}$	0,94
média			$0,39 \pm 0,03$		

A cada varredura cíclica de potenciais, o fator de rugosidade aumenta, pois o processo de formação de óxido e sua redução vão aumentando gradualmente a

rugosidade da superfície. Além disso, os valores para esse fator estão de acordo com uma das referências pesquisadas;²⁰¹ valores maiores que 3 são atribuídos a superfícies com falhas de corrosão.²⁰² Já para os valores de carga catódica, é necessário frisar, que ao varrer os potenciais até um limite mais catódico (-0,45 V), o valor de carga catódica é 20% maior que o valor de carga catódica obtida em uma janela de potencial menor, apesar de nenhum outro processo faradaico ocorrer após a redução do óxido formado, até a redução de água. Portanto, no valor de n obtido, um erro de 20% deve ser contabilizado.

A partir dos valores da

Tabela 3, pôde-se construir o gráfico que representa a equação (84):

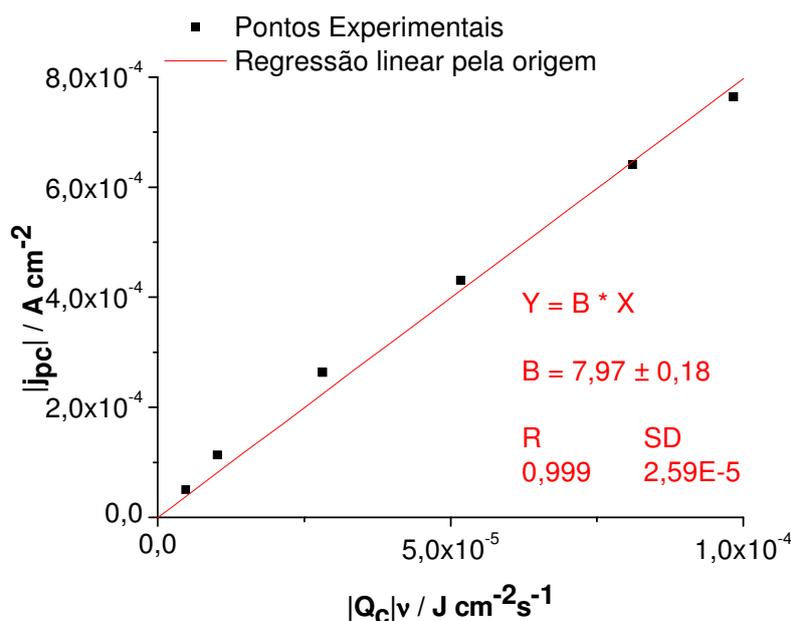


Figura 18 Gráfico e regressão linear para valores de $|j_{pc}| \times |Q_c|v$, para cálculo do número de elétrons envolvidos na redução do filme de óxido de ouro em solução ácida

O número de elétrons envolvidos no processo de formação e redução de um filme anódico obtido por esse tratamento resultou em $0,80 \pm 0,02$ (utilizando a Figura 18), e dentro do erro pelo limite catódico, o que significa que o número de elétrons envolvidos é unitário. Como pode ser confirmado na Figura 17, ao se propor a adsorção pela isoterma de Langmuir, os picos deveriam ser simétricos e no mesmo valor de

potencial. O caso, entretanto, parece ser de um sistema não-Nerstiano, mas não totalmente irreversível.

- **Em meio básico:**

Para o caso da caracterização em meio básico, restringiu-se o voltamograma entre os picos de formação de óxido na proporção 1:1, ou seja, entre 0,60 e -0,80 V, como pode ser visto na Figura 19, sendo similar a outros trabalhos^{153,203}. O valor limite negativo e longe do pico de redução foi escolhido primeiramente para garantir que, havendo uma forte interação entre os componentes do filme em estado reduzido (observado em meio ácido), essa interação fosse quebrada por repulsão eletrostática. Foram feitos testes previamente onde foi confirmado que os primeiros picos de oxidação e redução são dependentes um do outro, e portanto a reação de adsorção de grupos – OH é reversível.

Um aumento nos valores de rugosidade e área eletroquímica (

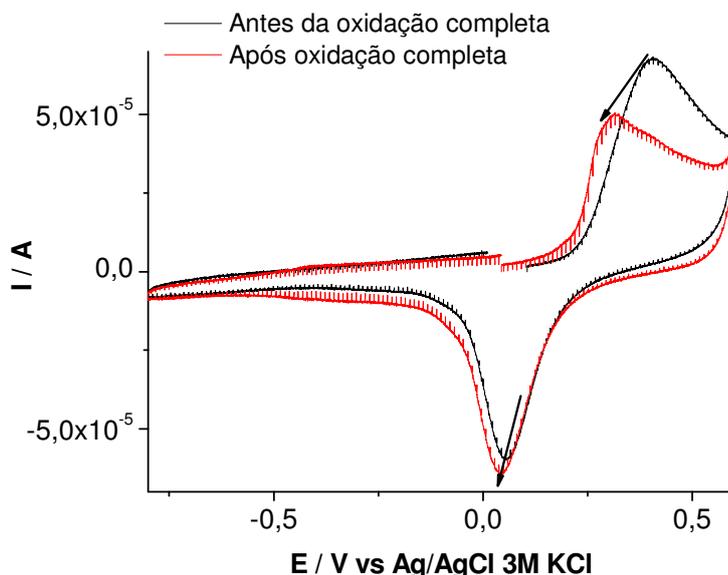


Figura 20 Voltamogramas cíclicos a 100 mVs⁻¹ para oxidação e redução de filmes de óxido de ouro 1:1, antes de uma varredura de potenciais de 1,20 a -1,55 V, e após esse mesmo ciclo completo, em uma solução de NaOH + Ar

Tabela 4) foi observado e isso também é dependente do tempo gasto para se realizar a série de medidas. Assim, as medidas realizadas por último apresentaram valores maiores. O aumento da distância entre os picos anódico e catódico com a velocidade de varredura, além do aumento nos valores de rugosidade e da área eletroquímica, refletem um processo de envelhecimento do eletrodo com o tempo de exposição do eletrodo à solução alcalina.²⁰² Os picos catódicos deslocam-se para potenciais menos positivos e se tornam mais largos. Esse comportamento é esperado quando há a formação de uma espécie que, ao não ser reduzida completamente, torna-se mais estável com o tempo, resistindo a futuras reduções. Além disso, os picos anódicos deslocam-se para potenciais mais positivos e a superfície tende a se passivar.

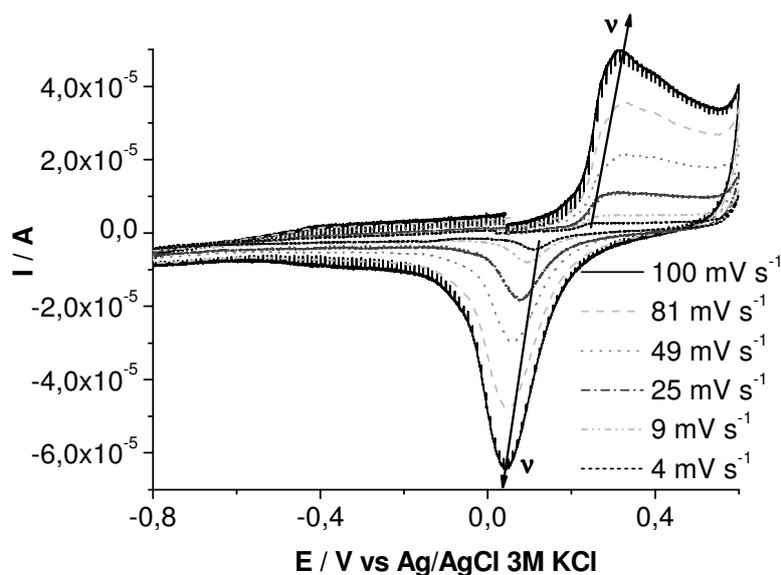


Figura 19 Voltamograma cíclico de NaOH.H₂O 1 M, saturada com Ar, em diferentes valores de velocidade de varredura

Na

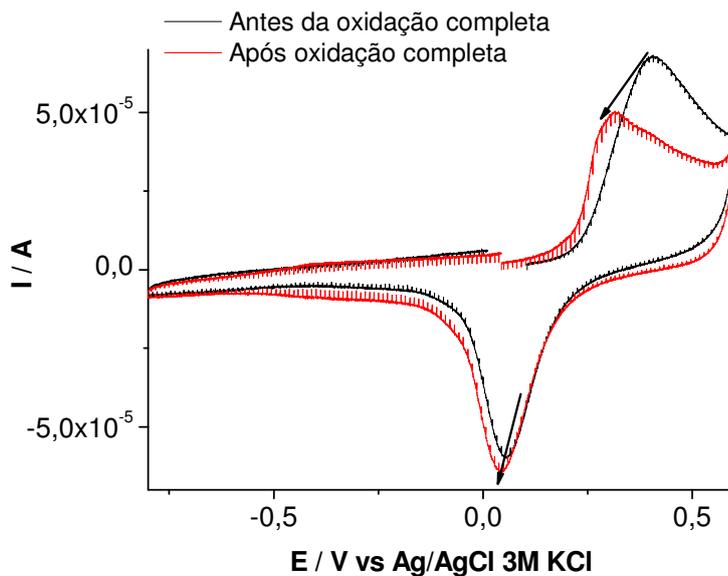


Figura 20 Voltamogramas cíclicos a 100 mVs^{-1} para oxidação e redução de filmes de óxido de ouro 1:1, antes de uma varredura de potenciais de $1,20$ a $-1,55$ V, e após esse mesmo ciclo completo, em uma solução de NaOH + Ar

Tabela 4 abaixo, também são apresentados dois valores para a velocidade de varredura de 100 mVs^{-1} , para comparar os valores de carga obtidos quando apenas a região de “pré-oxidação” é acessada - onde ainda não existe apenas espécies Au(III) - e os valores de carga obtidos quando há evolução de O_2 e H_2 . Após realizar a varredura nesses valores de potencial mais altos, os valores de corrente de pico catódico e da carga referente ao processo de pré-oxidação aumentam em $23,5\%$, e a porcentagem foi introduzida como um erro nos cálculos, pois representa uma modificação irreversível na estrutura do eletrodo. A relação entre os picos continua praticamente a mesma, e a reversibilidade do processo, representada por ΔE_p , até aumenta após um ciclo de varredura entre potenciais mais altos (Figura 20).

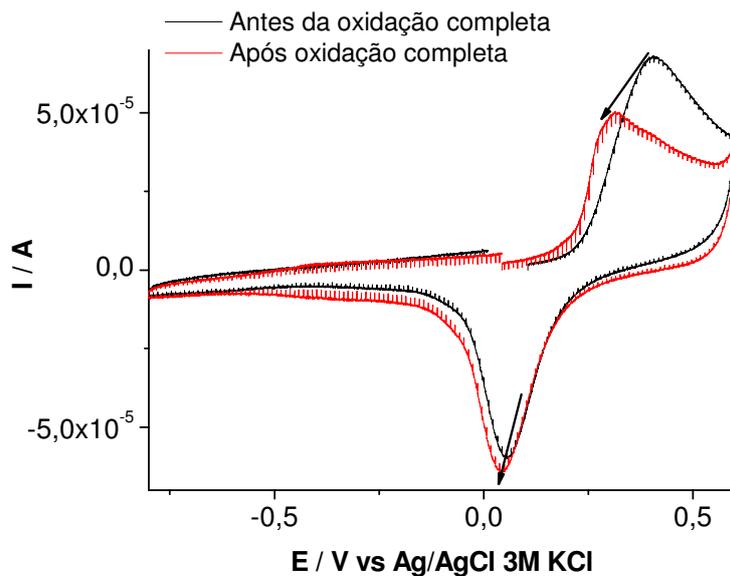


Figura 20 Voltamogramas cíclicos a 100 mVs^{-1} para oxidação e redução de filmes de óxido de ouro 1:1, antes de uma varredura de potenciais de 1,20 a -1,55 V, e após esse mesmo ciclo completo, em uma solução de NaOH + Ar

Tabela 4 Resumo dos resultados para a caracterização da área de um eletrodo Au policristalino em solução de NaOH.H₂O. R= rugosidade, I_{pc} = corrente de pico catódica, A_{ele}= área eletroquímica, Q_c = carga de redução do filme anódico, E_{pc} = potencial de pico catódico, e detalhes experimentais

$v / \text{mV s}^{-1}$	R	$ I_{pc} / \text{A}$	A_{ele} / cm^2	E_{pc} / V vs. Ag/Ag Cl 3M KCl	$ Q_c /$ C cm^{-2}	Detalhes experimentais
100	$2,51 \pm 0,07$	$4,93 \times 10^{-5}$	$0,35 \pm 0,05$	0,055	$9,985 \times 10^{-4}$	Só pré-oxidação
100	$3,04 \pm 0,61$	$5,41 \times 10^{-5}$	$0,43 \pm 0,10$	0,042	$1,233 \times 10^{-3}$	Após VCs de oxidação completa
81	$2,93 \pm 0,58$	$3,96 \times 10^{-5}$	$0,41 \pm 0,10$	0,045	$1,181 \times 10^{-3}$	Após VCs de oxidação completa
49	$2,95 \pm 0,60$	$2,49 \times 10^{-5}$	$0,41 \pm 0,10$	0,060	$1,215 \times 10^{-3}$	Após VCs de oxidação completa
25	$3,60 \pm 0,72$	$1,49 \times 10^{-5}$	$0,50 \pm 0,12$	0,075	$1,457 \times 10^{-3}$	Após VCs de oxidação completa

4	$7,14 \pm 2,05$	$3,52 \times 10^{-6}$	$1,00 \pm 0,32$	0,109	$4,172 \times 10^{-3}$	Após VCs de oxidação completa
média			$0,55 \pm 0,25$			

Da mesma forma como foi calculado o número de elétrons envolvidos nesse processo de formação e redução do filme de óxido 1:1 em solução ácida, a Figura 21 abaixo representa graficamente o cálculo de $n = 0,64 \pm 0,02$, menor do que o valor obtido para o ácido, já que não foi executada a etapa de limpeza eletroquímica, o que reafirma sua importância no pré-tratamento, e também pelo envelhecimento das soluções alcalinas.

A importância da caracterização do eletrodo de Au neste meio alcalino é tal que alguns autores afirmam que, quando ouro entra em contato com base, as espécies a serem reduzidas só sofrem a redução quando o filme de óxido hidratado é reduzido, ou seja, a reação de redução é confinada aos sítios do eletrodo com esse filme.²⁰⁴

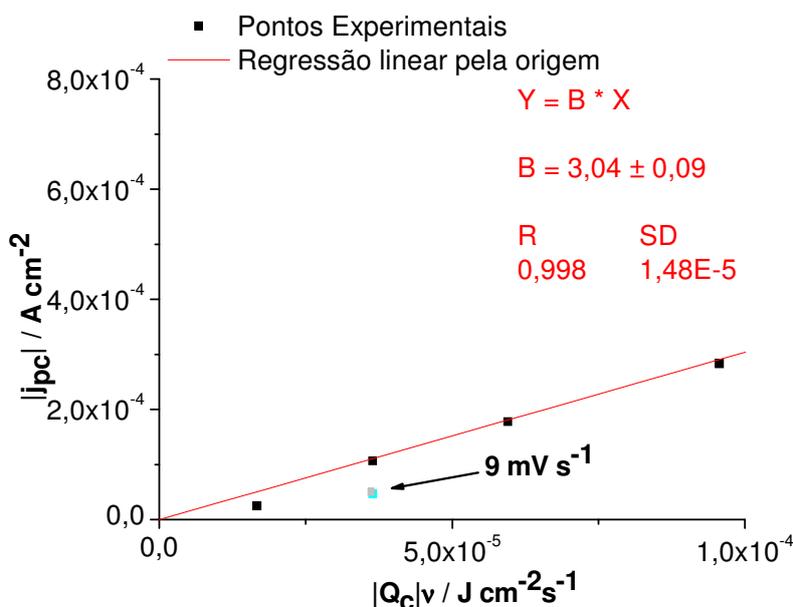
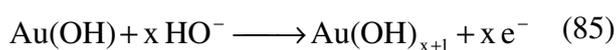


Figura 21 Gráfico e regressão linear para valores de $|j_{pc}| \times |Q_c|v$, para cálculo do número de elétrons envolvidos na redução do filme de óxido de ouro em solução alcalina

Comparando os dois eletrólitos usados para caracterização da superfície de ouro em meio ácido, as moléculas de água têm dificuldade em deslocar ânions fortemente adsorvidos dos sítios ativos em altos potenciais, como observado por outros pesquisadores.¹⁵³ Além disso, como pode ser concluído neste capítulo, o comportamento eletrocatalítico do ouro é menos marcante em ácido do que em base, o que torna preferível a caracterização em meio alcalino.

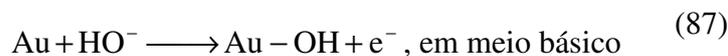
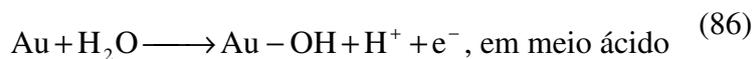
São diferenciados, em muitas referências, os tipos de óxidos formados sobre ouro, denominando-os como pré-camada, óxidos hidratados, monocamadas de átomos de oxigênio,¹⁵¹ e óxidos I, II e III. Burke e outros,^{153,202} afirmam que a oxidação de uma pré-camada de ouro em meio básico envolve estritamente dois estados de oxidação do metal, Au(I) e Au(III), e os produtos nos dois casos são óxidos hidratados. Tais espécies derivadas de Au(I) desativam a superfície metálica e inibem processos de redução na interface do eletrodo/solução, como a redução monoelétrica de O₂. Completando essa informação, outros autores afirmam que, após a formação da monocamada de Au(OH), e na direção anódica, a incorporação de um novo grupo – OH ocorre segundo a equação:¹⁵¹



Tal processo gera cargas (C cm⁻²) de valor concordante com o obtido, e reafirma a coexistência das espécies Au(I) e Au(III), quando $1 \leq x \leq 2$.

A formação e redução eletroquímica dos filmes sobre Au em eletrólitos alcalinos apresenta três regiões cineticamente distintas em intervalos de potencial definidos e reproduzíveis. O processo anódico inicia-se com uma reação reversível envolvendo a eletrossorção (adsorção eletroquimicamente induzida) de íons HO⁻, o qual é seguido por um processo de formação de um filme. Por último o filme cresce em espessura maior que uma monocamada em potenciais bastante positivos, embora ainda menores do que o potencial de evolução de O₂. A formação do primeiro óxido que ocorre por adsorção de

grupos hidroxila e posterior perda de prótons e elétrons, pode ser equacionado aqui como:



Como é difícil obter um sistema que leve a valores inteiros de n , conclui-se que a adsorção de HO^- sobre ouro sempre envolve uma transferência parcial de carga, ou seja, uma oxidação parcial, e conseqüente redução parcial.

O método utilizado para caracterizar a área eletródica possui algumas limitações. A adsorção de átomos de oxigênio resulta na formação de óxido por um mecanismo de troca de sítios^{155,201}, pois, cálculos utilizando densidade de átomos de Au, dos respectivos óxidos e as cargas envolvidas para a formação dos mesmos levam a uma cobertura de mais de 100%. A carga obtida pela área sob os picos é também dependente do tempo. O potencial onde a camada de óxido se encontra é difícil de acessar, como foi visto nos testes de limite de potencial, onde a variação é de 0,1 a 0,2 V. Além disso, a monocamada deve ser de fato um filme de óxido de estequiometria indefinida, como afirmam também outros pesquisadores.²⁰¹ Foram necessários vários experimentos de caracterização para se otimizar a região onde se espera a formação de uma camada 1:1 com os átomos de ouro. Houve distorções nos voltamogramas em velocidade de varredura mais alta (100 mV^{-1}), devido à queda ôhmica. Abaixo dessa velocidade, a correção para queda ôhmica praticamente não alterou os voltamogramas.

Assumir que a densidade de átomos sobre a superfície é constante é um sério erro que leva à falta de reprodutibilidade dos resultados, principalmente em uma superfície policristalina. Por isso não foi calculado um valor médio para a rugosidade do eletrodo.

A correção da dupla camada elétrica não foi feita, pois, além de interferir significativamente apenas no valor mais alto de velocidade de varredura, é uma correção arbitrária, por nunca se saber realmente onde a carga capacitiva é totalmente separada da carga faradaica.

Como mostrados nas equações (86) e (87), o pH influencia bastante a reação, principalmente o pH sobre a superfície do eletrodo, onde a quantidade de H^+ varia consideravelmente durante o processo de adsorção de filmes de óxido.

De qualquer forma, pela fraca interação entre O e Au, o método utilizado para caracterização do eletrodo é o melhor entre os sugeridos, pois assim garante-se a reversibilidade do processo de formação de óxido e sua análise pelos picos. E, embora a estequiometria do processo não esteja ainda claramente definida, as proposições feitas aproximam-se da realidade, pela concordância entre o número de elétrons obtidos por esse método e o mecanismo de formação de óxido sugerido.

A caracterização do eletrodo de Au pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica será feita em comparação com os eletrodos de Au modificados, no capítulo 4.1.2.1. *Caracterização das monocamadas.*

4.1.2. Eletrodos de ouro/tióis

Os códigos utilizados para os eletrodos após as modificações com as moléculas de tiol são: **SAM-3** (monocamada de 3-mercaptopropanol), **SAM-6** (monocamada de 6-mercaptopropanol) e **SAM-tio** (monocamada de tiofenol).

Os pKa's dos hidrogênios ionizáveis nas moléculas de tióis estudadas, estão tabelados abaixo:²⁰⁵

Tabela 5: pKa's e densidades das 3 moléculas de tiol estudadas na modificação dos eletrodos

substâncias	pKa	$d^{25^{\circ}\text{C}}/\text{g mL}^{-1}$
3-mercaptop-1-propanol (SAM-3)	$10,11 \pm 0,25$	1,067
6-mercaptop-1-hexanol (SAM-6)	$10,54 \pm 0,25$	0,985
tiofenol (SAM-tio)	$6,61 \pm 0,10$	1,078

Estando essas moléculas adsorvidas sobre o eletrodo pelo átomo de enxofre, a parte da molécula que fica na interface com a solução eletrolítica contém o grupo –OH. Sendo o pKa do fenol 9,99, três unidades a mais que o de tiofenol, pode-se concluir que os grupos não serão desprotonados, mesmo em condições fortemente alcalinas.²⁰⁶

Não há divergências entre adsorções a partir de solução aquosa ou etanólica, desde que se mantivessem as outras condições constantes. Parâmetros como pré-tratamento do eletrodo, solução de adsorção e tempo de adsorção foram variados sistematicamente, e as propriedades das monocamadas resultantes foram comparadas. Apenas os procedimentos que levaram às melhores monocamadas com resultados reprodutíveis serão discutidos, devido ao número de testes realizados.

Para a comprovação de formação da monocamada formada foram realizados testes de voltametria cíclica utilizando o par redox $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

- SAM-3

Após experimentos longos, que envolviam até 5 dias de imersão do eletrodo na solução de 3-mercaptop-1-propanol 1mM, até experimentos curtos, de no máximo 2 horas, foi verificado que, após 30 minutos de imersão ocorre um máximo de adsorção, pois, a partir daí as taxas de redução e oxidação voltam a aumentar, como mostra a Figura 22 abaixo:

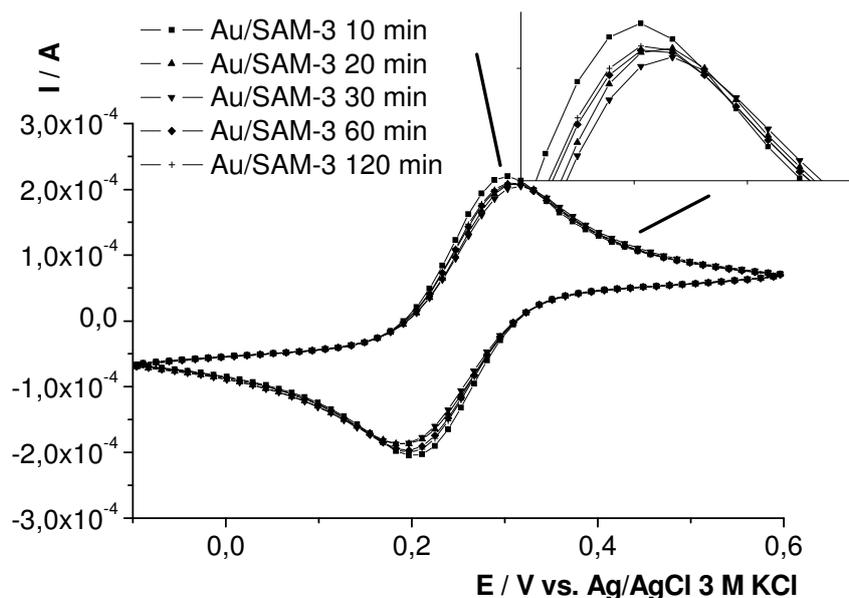


Figura 22 Voltamograma cíclico em solução de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ de Au coberto com SAM-3 após 10, 20, 30, 60 e 120 minutos de imersão em solução de SAM-3. Em destaque o pico anódico dos mesmos voltamogramas

Embora fique claro pelos mesmos voltamogramas que a adsorção de 3-mercaptopropil-1-propanol fica longe de ocupar todos os sítios reativos do eletrodo, já que a reação continua ocorrendo sem perder de todo sua reversibilidade, pode-se supor que: ou a transferência eletrônica ocorre sobre a superfície do grupo $-\text{OH}$ terminal do tiol adsorvido, ou sobre os sítios desobertos do eletrodo.

A Figura 23 mostra que ocorre ou uma modificação do filme, ou uma adsorção de alguma espécie inativa no decorrer dos experimentos. Essa afirmação decorre da diminuição da taxa das espécies que se reduzem e se oxidam na superfície do eletrodo modificado (a razão entre I_{pa}/I_{pc}); o eletrodo torna-se mais isolante, mais resistente à passagem de elétrons.

O experimento representado pela Figura 23 foi realizado da seguinte maneira: a modificação do eletrodo foi feita como o usual. Após retirar o eletrodo da solução de tiol, foram realizados experimentos alternados de impedância e voltametria. Para garantir o estado relaxado do sistema, o intervalo entre as medidas foi de 3 minutos. Os experimentos ímpares são de impedância, e, intercalado a esses, os de voltametria

cíclica. O 7º experimento de impedância consistiu de uma repetição de varredura de frequências por cinco vezes para avaliar também variação entre os próprios espectros com o tempo em que o eletrodo está imerso em solução eletrolítica contendo o par hexacianoferro (II)/(III), ou, de forma abreviada, o par HCF.

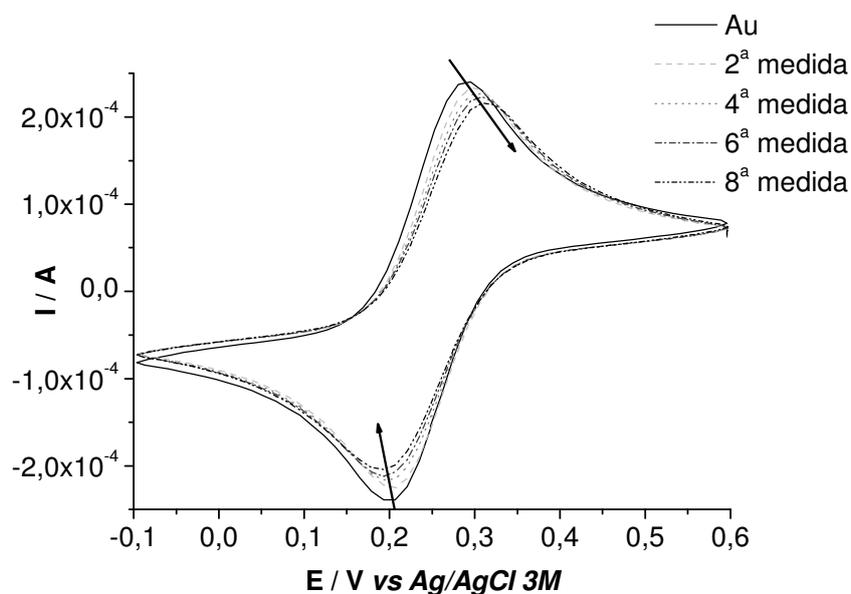


Figura 23 Voltamograma cíclico em solução de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ de Au (preto) e Au coberto com SAM-3 após 1 hora de imersão em solução de SAM-3. Efeito da ordem dos experimentos

Após manter o potencial sobre o eletrodo modificado em um potencial mais negativo, -1 V, onde a dessorção da monocamada ocorre (ou mesmo a oxidação do mesmo, como proposto em 207), o eletrodo apresenta praticamente o mesmo comportamento que Au limpo (*capítulo 4.1.2.1. Caracterização das monocamadas*). Após passar uma noite submerso em HCF, o comportamento do eletrodo não muda (a SAM-3 que dessorveu não volta a se adsorver, ou foi oxidada após a dessorção).

- SAM-6:

Diferentemente do sistema Au/SAM-3 (1 mM), o sistema Au/SAM-6 (1 mM) possui uma velocidade de adsorção mais lenta, como pode ser observado nos experimentos de adsorção a tempos mais curtos, pois, até 1 hora de adsorção, a superfície não atinge um ponto estável de adsorção (Figura 24).

As moléculas de 6-mercaptop-1-hexanol também não formam um filme totalmente isolante, as transferências eletrônicas ainda são permitidas. Mesmo após quatro dias de imersão, o filme não torna o eletrodo inativo para transferências eletrônicas de esfera externa (Figura 25)

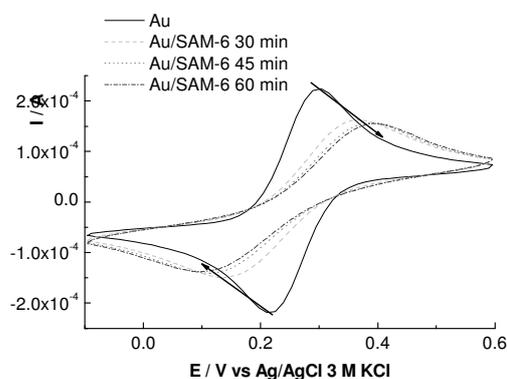


Figura 24 Voltamograma cíclico em solução de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ de Au (preto) e Au coberto com SAM-6 após 30, 45 e 60 minutos de imersão em solução de SAM-6 1mM

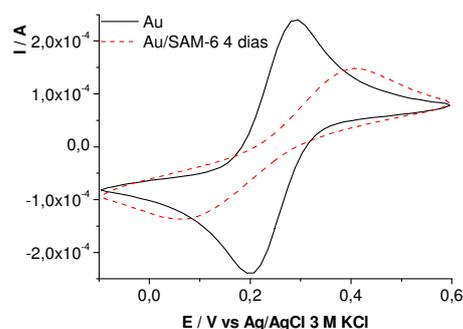


Figura 25 Voltamograma cíclico em solução de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ de Au (preto) e Au coberto com SAM-6 após 4 dias de imersão em solução de SAM-6 1mM

Para o eletrodo modificado com 6-mercaptop-1-hexanol, não ocorre dessorção significativa em potenciais mais negativos, como foi observado para a SAM-3.

- SAM-tio:

Para essa monocamada, a ordem dos experimentos de voltametria e impedância foi crucial, pois, a cada espectro de impedância tomado, o voltamograma se alterou de forma a apresentar uma superfície mais isolante:

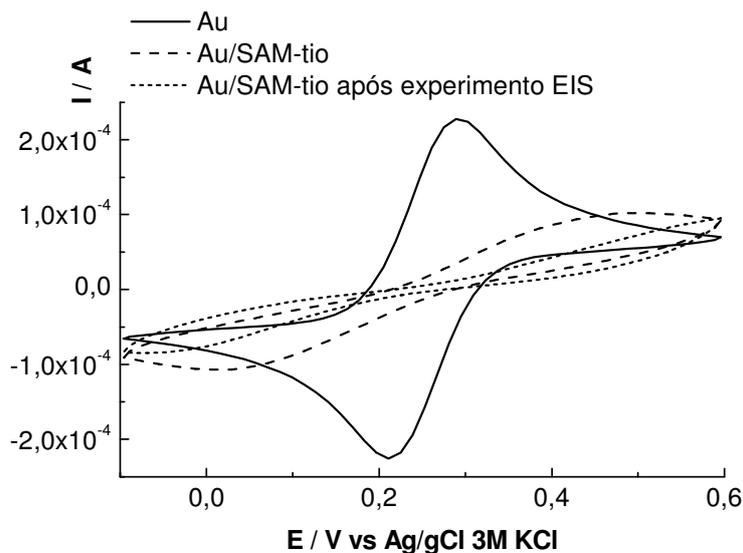


Figura 26 Voltamograma cíclico em solução de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ + KCl de Au (preto) e Au coberto com SAM-tio 0,9 M 3 horas de imersão antes e após registrar espectros de impedância eletroquímica

Isso só pode ser explicado pela incorporação de espécies da solução na monocamada. Essas espécies provêm do par redox na solução, já que não é esperada adsorção de KCl, eletrólito suporte comumente usado por ser inerte. Essa observação experimental é apoiada por outros autores¹²⁵ em testes de elipsometria; é dito que a monocamada de tiofenol aumenta 14 x de largura após experimentos consecutivos de voltametria cíclica. Assim o eletrodo fica mais isolante a cada ciclo voltamétrico.

Foi testada a estabilidade da monocamada, quando o eletrodo foi deixado exposto ao ar por 1 dia:

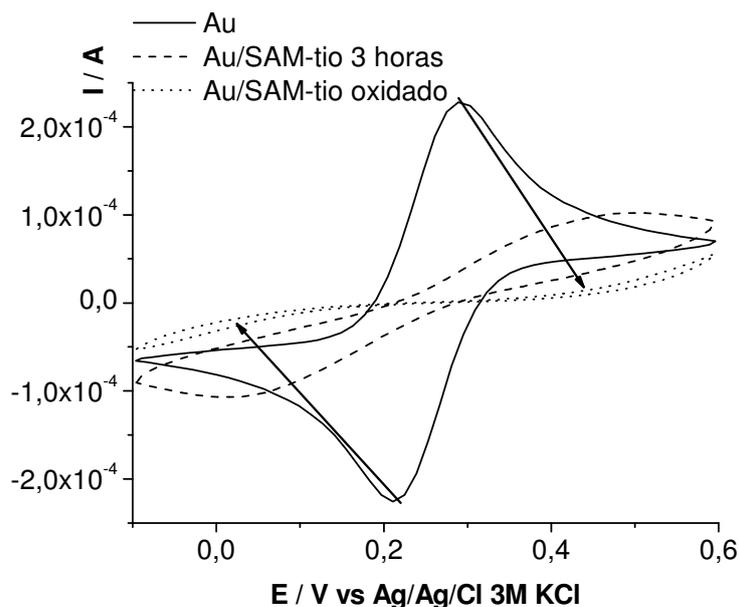
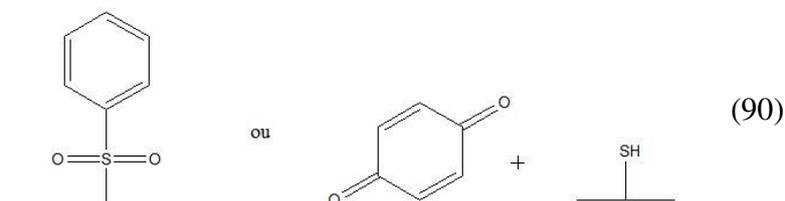
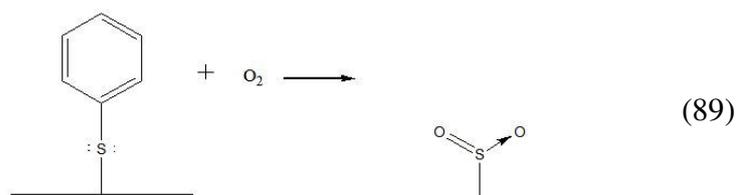


Figura 27 Voltamograma cíclico em solução de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{KCl}$ de Au, Au coberto com SAM-tio 0,9 M 3 horas de imersão, e Au/SAM-tio após exposição ao ar

Dessa forma, foi descoberto que o tiofenol que recobre o eletrodo é oxidado e, após essa oxidação, as reduções e oxidações do par redox HCF são praticamente eliminadas. Caso a molécula de tiofenol desorvesse, haveria oxidação normal do eletrodo de ouro e os picos deslocados do par redox ainda seriam discerníveis. Como o eletrodo permanece inativo, as espécies adsorvidas sobre o eletrodo poderiam ser sulfóxidos ou sulfetos. Os sulfóxidos, adsorvidos ao ouro (não questiono aqui o tipo de ligação) não têm potencial de redução tabelado, porém é fácil supor que uma molécula desse tipo, estando sobre ouro, não será facilmente oxidada ou reduzida, deixando-o inerte frente aos potenciais aplicados. Sulfetos, por outro lado, não isolariam o eletrodo da forma vista na Figura 27.

Um esquema das oxidações do sistema Au/SAM-tio é proposto nas equações (89) e (90) abaixo:



O volume da molécula de tiofenol, muito maior que o volume das cadeias orgânicas de tioalcanos, ocupa mais espaço sobre os sítios de Au, pois a adsorção ocorre pelo grupo S—, e um maior impedimento aos sítios é esperado, comparando Figura 22, Figura 25, e Figura 26, mesmo com tempos de imersão diferentes. Também pode ser comparado, pelas mesmas figuras, o afastamento dos picos de redução e oxidação, referente ao eletrodo não modificado, o que significa que as reações de redução e oxidação do par ferri/ferrocianeto são realmente controladas por difusão, no intervalo de potencial esperado. Nos voltamogramas cíclicos para os eletrodos modificados, se não houvera picos identificáveis em potenciais próximos de onde deveriam se encontrar os mesmos, mostrar-se-ia que as SAMs são de alta qualidade, e relativamente livres de defeitos. É também sugerido pelos mesmos voltamogramas que a supressão da corrente possui uma forte relação com a espessura do filme, como foi comprovado pelas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Bockris sugere que, ao se tratar de adsorção de compostos orgânicos eletroquimicamente ativos, é necessário atingir um ponto onde haja um equilíbrio entre o composto adsorvido sobre o eletrodo e a mesma espécie em solução.²⁰⁸ Como a monocamada aqui representa uma barreira ao elétron e à entrada de prótons, se essa barreira é efetiva antes de um total recobrimento, tanto melhor. De acordo com os voltamogramas apresentados nas Figura 22, Figura 26 e Figura 27, apenas a SAM-tio apresenta um recobrimento que forma uma barreira efetiva à transferência de elétrons.

4.1.2.1. Caracterização das monocamadas

Os dados experimentais utilizados foram resultantes de estudos de impedância isolados ou combinados com resultados de voltametria cíclica com o intuito de se estudar o efeito dos ânions de hexacianoferrato da solução na estrutura da monocamada.

A viabilidade do modelo de circuito equivalente usado pode ser indicada pela diferença em porcentagem entre o valor experimental e o calculado ou por χ^2 , onde o valor para um ajuste excelente fica em torno de 1×10^{-5} . Para os eletrodos de Au limpos, o valor de χ^2 foi mais alto do que no eletrodo coberto, o que demonstra a instabilidade do eletrodo de Au em solução de HCF, tida ainda por alguns autores como contaminante da superfície de Au.²⁰⁹ Os efeitos dos íons do par HCF ainda podem ser observados mesmo após a limpeza e pré-tratamento do eletrodo, pois o eletrodo de Au apresenta diferentes características superficiais a cada experimento, concordando ainda com os autores que chamam a atenção para a corrosão de Au por ânions CN^- e dificultando a reprodutibilidade dos experimentos.

O modelo proposto na Figura 29 é aplicável com excelência (Figura 11 – Apêndices), e dele foi possível obter todos os elementos do circuito equivalente proposto e correlacionar-los com constantes eletroquímicas. Na obtenção desses parâmetros, os circuitos equivalentes foram modelados como se as capacitâncias e a impedância de Warburg fossem elementos de fase constante, devido à superfície rugosa do eletrodo influir no comportamento idealizado dos elementos do circuito^{129,210}. O elemento de fase constante é um elemento empírico que leva em conta a heterogeneidade das interfaces. Já o conjunto $R_{ct}C_{dl}$ foi proposto em série por apresentarem parâmetros dependentes, que levam a uma distorção linear no gráfico de Nyquist em frequências altas. Analisando a curvatura de “theta” (θ) x log frequência na representação de Bode (figura 12 – Apêndices) para o eletrodo de Au pré-tratado, pode-

se notar apenas um elemento capacitivo, já que apenas uma constante de tempo é identificável.

Já para os eletrodos cobertos com SAMs, o modelo de Randles (Figura 28) ainda pode ser aplicado, já que pela análise gráfica continua existindo apenas uma constante de tempo, mesmo que assim informações acerca da camada são perdidas, já que as moléculas adsorvidas formam um filme com uma capacitância e uma resistência próprias. Para verificar a integridade da monocamada, dois modelos foram ajustados aos dados experimentais para o sistema Au/SAM e, além disso, uma análise gráfica também pôde ser feita, como é explicitado na Figura 30:

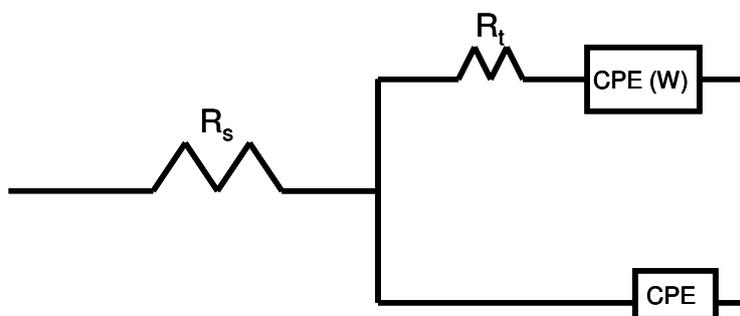


Figura 28 Representação de Maxwell para o circuito equivalente de Randles, que foi usado como uma versão compacta do sistema Au/SAM, onde²¹¹: $R_t = R_{SAM} + R_{ct}$ e $CPE = C_{SAM} + C_{dl}$

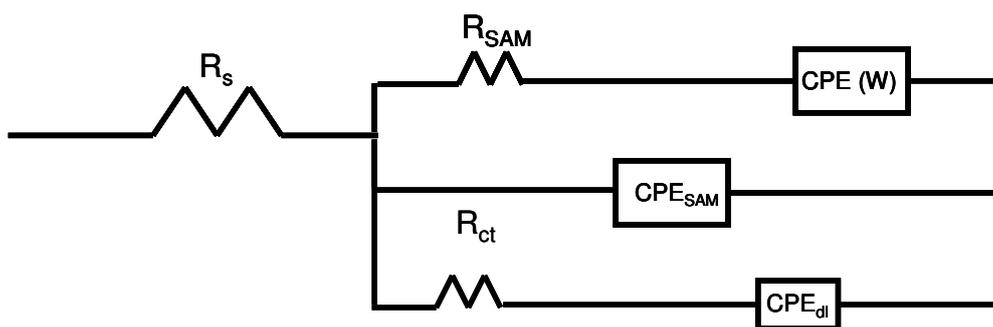


Figura 29 Representação de Maxwell para o circuito equivalente expandido, desenvolvido nesse trabalho

Os dois modelos equivalentes acima simulam os dados de impedância para Au, Au/SAM-3 e Au/SAM-6, de acordo com a Figura 31:

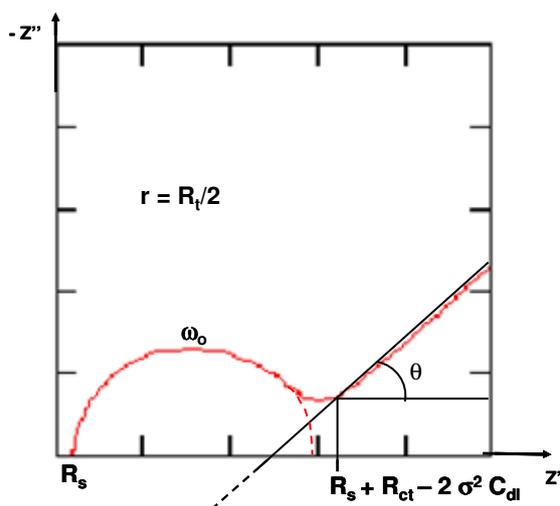


Figura 30 Representação ilustrativa de como foi feita a análise gráfica dos espectros de impedância obtidos, usando um circuito de Randles com difusão infinita

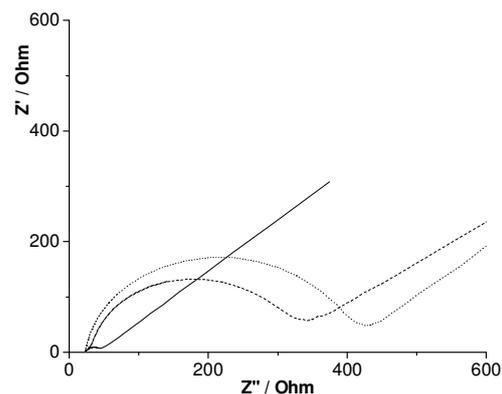


Figura 31 Representação Nyquist (impedância imaginária x impedância real) para eletrodo de Au (—) e Au/SAM-3 1 hora (---), e Au/SAM-6 1 hora (.....) em solução equimolar de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-} + \text{KCl}$, de 100 kHz a 24,7 Hz, com amplitude de 5 mV em potencial de circuito aberto. Soluções etanólicas 1 mM de mercaptotióis foram utilizadas

Os valores de capacitância sofrem modificações inversas em relação aos valores de resistência à transferência de carga. Enquanto o primeiro parâmetro diminui na presença da SAM, a resistência aumenta.

Alguns autores figuram as R_{ct} e R_{SAM} em uma só resistência (Figura 28), assim como as capacitâncias.²¹¹ Porém, ao testar esse modelo, foi comprovado que essa não é a melhor maneira de se obter valores que representem a realidade do sistema químico. Apesar de mais elementos no circuito equivalente, todos os parâmetros puderam ser claramente explicados. Também não é possível eliminar o elemento que equivale à impedância de Warburg, pois o controle difusivo ainda é bastante pronunciado, mesmo após a modificação do eletrodo.

C_{SAM} está relacionada à capacidade específica da interface SAM/solução, sendo esse valor cada vez menor quanto mais isolante é a monocamada, o que obviamente reflete na constante dielétrica do meio interfacial.

R_{SAM} representa a resistência da monocamada à entrada e passagem de íons por ela.

R_{ct} ainda existe no eletrodo coberto, pois a camada não é 100% isolante dos processos faradaicos, portanto, não se pode supor um tunelamento dos elétrons (onde $R_{ct} \rightarrow 0$), R_{ct} ainda é a resistência à transferência de carga às espécies que alcançam os sítios livres do eletrodo de Au, por isso seu valor deve variar enquanto as monocamadas não se formem totalmente isolantes.

O potencial de circuito aberto aumentou ligeiramente conforme o tempo que o eletrodo ficou imerso nas soluções de tióis, não ultrapassando uma diferença de 3 mV, sendo possível manter o potencial aplicado para todas as medidas de impedância.

Também foi verificado o efeito do par redox $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$. É verdade que, se o filme não é perfeitamente isolante, há penetração dos íons para dentro da monocamada, e que esse efeito pode perdurar em outros testes que sejam feitos com o eletrodo modificado.

Após a escolha do melhor modelo, em termos de significado físico, para explicar os fenômenos eletroquímicos, e o ajuste de parâmetros com boas estimativas iniciais, podemos interpretar fisicamente cada elemento do modelo equivalente e com eles obter uma caracterização completa do sistema após a modificação dos eletrodos.

Para a **resistência do eletrólito**, nenhuma ou pouca variação é esperada, já que esse parâmetro depende dos íons em solução, condição que é mantida durante todo o experimento e nas suas repetições.

Para a **resistência à transferência de carga**, já que o filme não isola totalmente o eletrodo, a seguinte resposta é esperada:

- a altas frequências, região de controle cinético, a resistência à transferência eletrônica deve aumentar pela ocupação dos sítios livres do eletrodo. Essa relação entre R_{ct} do eletrodo limpo e do eletrodo coberto, é dada por:

$$(1-\theta) = \frac{R_{ct}^{\circ}}{R_{ct}} \quad (91)$$

onde θ é o grau de cobertura do eletrodo, assumindo que toda a corrente passa pelos sítios descobertos do eletrodo, R_{ct}° é a resistência à transferência de carga sobre o eletrodo limpo, R_{ct} a mesma resistência medida sob as mesmas condições (obtida através do mesmo modelo, da Figura 28), em um eletrodo coberto por uma monocamada.

A **resistência do filme (R_{SAM})**, à passagem de íons representa a impermeabilidade do mesmo.

A **capacitância**, em geral representa um acúmulo de energia eletrostática, de íons carregados. A **capacitância da dupla camada elétrica** existe mesmo após o eletrodo estar coberto, já que representa um alinhamento de íons de mesmo sinal localizado a uma distância da superfície carregada eletricamente, ou mesmo quando possui uma energia eletrostática da aplicação de potencial²¹². Já a **capacitância do filme** está relacionada com a capacidade do filme em agir como um meio onde se permite o alinhamento de íons (polarização do dielétrico). Ambas foram primeiramente modeladas como **elementos de fase constante (CPE)**, onde o coeficiente empírico equivale a função desse elemento. O valor de $n = 0,8 - 1$ modela uma superfície rugosa do eletrodo ou uma dupla camada que não equivale ao modelo simples de Helmholtz (capacitor ideal); $n = 0,4 - 0,6$ representa uma camada difusional de geometria não-planar.

Utilizando o modelo da Figura 29 para os sistemas Au/SAM, os dois capacitores em paralelo, C_{dl} é a capacitância da dupla camada elétrica nos defeitos, e C_{SAM} o armazenamento de carga dentro da monocamada. A partir de θ e esses outros dois valores, pode-se calcular a capacitância de uma monocamada perfeita, com 100% de recobrimento, C_{SAM}° :

$$C_t = C_{dl}^{\circ} (1 - \theta) + C_{SAM}^{\circ} \theta \quad (92)$$

C_t é obtido pela soma de C_{dl} e C_{SAM} , e com o valor da capacitância de uma monocamada perfeita, pode-se calcular também a constante dielétrica da mesma:

$$\epsilon_{SAM} = \frac{C_{SAM}^o l}{\epsilon_0 A_{ele}} \quad (93),$$

$$\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$$

$$A_{ele} = 0,55 \pm 0,25 \text{ cm}^2$$

Tabela 4

os valores de l correspondem à espessura da monocamada.

A **impedância de Warburg**, representada por W , analisada a baixas frequências, é representada por uma região linear a 45° do eixo real na representação de Nyquist, ou 45° na representação de Bode quando $f \rightarrow 0$.

- SAM-3:

Antes de se chegar ao modelo proposto na Figura 29, outros modelos foram propostos, incluindo o modelo compacto, com os resultados apresentados na Tabela 6. Entre esses modelos há pequenas dissimilaridades, do tipo: circuito $R_{ct}C_{dl}$ em série ou em paralelo, e elementos colocados após W ou C_{SAM} . O modelo de Voigt (onde os elementos das interfaces são separados e em série), proposto quando os defeitos sobre o filme são homogênicamente distribuídos, também não funcionou neste sistema.

Tabela 6: Comparação dos ajustes com o modelo compacto da Figura 28 para o sistema Au e Au/SAM-3, Au/SAM-6 em 1 hora de imersão, e SAM-tio em 3 horas de imersão

	R_s / Ω	R / Ω	$W / m\Omega^{-1} s^{1/2}$	exp.	$CPE / \mu\Omega^{-1} s^n$	n	$\chi^2 \times 10^{-5}$	% erro
Au	24,0	19,5	2,8	0,5	6,4	0,8	4,5	0,4
Au/SAM-3	25,6	149,2	3,0	0,5	3,6	0,9	19,8	1,9
Au/SAM-6	22,9	369,1	2,9	0,5	2,4	0,9	18,5	1,8
Au/SAM-tio	23,7	4161,0	0,9	0,3	0,8	0,9	54,2	5,3

O potencial aplicado na perturbação variou de 0,247 a 0,260 V entre os sistemas, permitindo ainda a comparação. R corresponde à R_{ct} em eletrodo Au, e R_{total} em eletrodos cobertos. W é o coeficiente de Warburg, acompanhado do parâmetro de

Warburg, sempre igual a 0,5. CPE está representando C_{dl} em eletrodo Au, ou C_t em eletrodos cobertos, com o respectivo expoente, que deve se aproximar de um. Como pode-se concluir a partir dessa tabela, os erros aumentam consideravelmente conforme o tamanho da molécula.

Com o modelo expandido, temos, para o mesmo sistema Au/SAM-3 e Au/SAM-6 (1 hora de imersão), e para o sistema Au/SAM-tio (3 horas de imersão), a Tabela 7 abaixo:

Tabela 7: Ajuste dos dados experimentais para o sistema Au/SAM-3/HCF, Au/SAM-6/ HCF, ambas em 1 hora de imersão, e SAM-tio em 3 horas de imersão, com o modelo de circuito equivalente da Figura 29

	$R_s/$ Ω	$R_{SAM}/$ Ω	$W/$ $m\Omega^{-1}$ s^n	n	$C_{SAM}/$ $\mu\Omega^{-1}$ s^n	n	$R_{ct}/$ Ω	$C_{dl}/$ $\mu\Omega^{-1}$ s^n	N	χ^2 x 10^{-5}	% erro
SAM-3	25,2	147,7	3,0	0,5	1,7	1,0	12,9	1,5	0,9	2,7	0,2
SAM-6	22,1	367,4	2,9	0,5	0,8	1,0	8,8	1,5	0,9	1,6	0,2
SAM-tio	22,5	4225,0	0,9	0,3	0,1	1,1	11,7	0,1	0,9	9,4	0,9

Comparando essa tabela com a anterior, em relação ao eletrodo descoberto, podemos concluir que houve uma adsorção, representado pelo parâmetro R_{SAM} e C_{SAM} . O coeficiente de difusão (W) caiu pela metade, o que significa que as espécies enfrentam dificuldades para atingir uma distância de mínima aproximação do eletrodo (e atingem, pois a R_{ct} se mantém constante). Porém, a monocamada não é totalmente isolante, pois há um valor de capacitância referente à mesma, e a presença da monocamada também altera a capacitância da dupla camada elétrica.

Completando o experimento voltamétrico apresentado na Figura 22, espectros de impedância também foram tomados em função do tempo de imersão, e os dados apresentados na Tabela 8. Nela pode-se ver que os valores de R_{SAM} atingem um máximo a 30 minutos, enquanto C_{SAM} atingem um mínimo. Os valores de R_{ct} continuam aumentando, provavelmente pela incorporação de moléculas de água dentro da monocamada.

Tabela 8: Ajuste dos dados experimentais para o sistema Au/SAM-3/HCF, com o modelo de circuito equivalente da Figura 29, variando o tempo de imersão na solução de SAM-3 (1mM)

	R_s / Ω	R_{SAM} / Ω	$W / m\Omega^{-1} s^n$	n	$C_{SAM} / \mu\Omega^{-1} s^n$	n	R_{ct} / Ω	$C_{dl} / \mu\Omega^{-1} s^n$	n	$\chi^2_x / 10^{-5}$	% erro
10 min	23,2	43,2	3,0	0,5	2,2	1,0	8,9	2,6	0,9	3,4	0,07
20 min	24,6	90,0	3,1	0,5	2,1	1,0	15,0	1,9	0,9	7,5	0,16
30 min	24,0 (f)	106,1	3,1	0,5	1,6	1,0	16,0	2,2	0,9	6,3	0,14
45 min	23,9 (f)	105,2	3,1	0,5	1,9	1,0	22,7	1,7	0,9	5,2	0,11
60 min	23,8 (f)	92,9	3,0	0,5	1,8	1,0	23,7	1,8	0,9	2,7	0,06
120 min	23,9 (f)	72,2	3,1	0,5	2,0	1,0	26,0	1,4	0,9	6,9	0,15

(f) valores mantidos fixos durante os ajustes

Os valores para 1 hora são diferentes dos valores apresentados no experimento da Tabela 7, já que no experimento variando o tempo de imersão, o eletrodo entrava em contato com a solução de HCF e voltava à solução de imersão. Para uma hora, ele já havia entrado em contato com a solução de HCF 4 vezes, tendo sido os experimentos de voltametria realizados com o mesmo eletrodo.

Completando também o experimento da Figura 23, os espectros de impedância para os mesmos também foram analisados. Tanto R_{SAM} quanto R_{ct} aumentam com o tempo, independente do tipo de experimento executado (VC ou EIS). Isso também sugere que as moléculas adsorvidas podem mudar de conformação durante a aplicação de potencial ou da interação com o eletrólito, deixando a monocamada mais resistiva (reflexo de uma boa organização), e que as monocamadas permitem a entrada de moléculas de água, o que faz diminuírem os valores de capacitância do filme. De qualquer forma, o resultado é o mesmo do que o apresentado no caso anterior acima, ou seja, quanto mais tempo o eletrodo modificado se encontra com o eletrólito, mais resistivo ele se torna. Após a aplicação, nos experimentos de voltametria cíclica, de um

potencial bastante negativo (até -0,6 V não ocorre dessorção), o espectro de impedância volta a se assemelhar ao de um eletrodo de Au, como demonstrado no gráfico da Figura 32 abaixo:

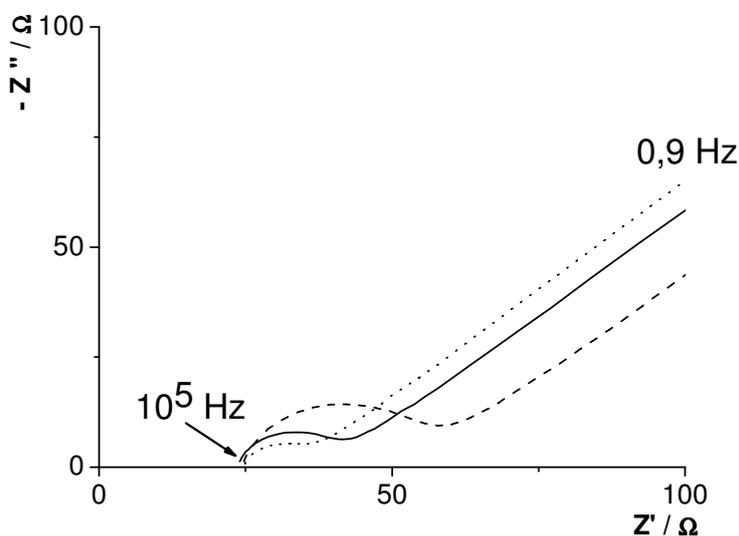


Figura 32 Representação Nyquist das respostas de impedância eletroquímica a 0,247 V (E_{0c}), para Au (—), Au/SAM-3 com 1 hora de imersão (---) e Au/SAM-3 após polarização em potencial catódico por 1 minuto (....)

Além disso, é importante citar, que após a aplicação de um potencial bastante negativo por 1 minuto (-1 V), além da dessorção da monocamada, o eletrodo realmente fica polarizado, pois a C_{dl} sobe de $6,4 \times 10^{-6}$ para um valor de $9,5 \pm 0,5 \times 10^{-6} \Omega^{-1} s^{0,9}$ (5% de erro de ajuste dos dados experimentais ao modelo).

- SAM-6:

A monocamada de 6-mercaptop-1-hexanol, possui 3 carbonos a mais na cadeia. Portanto, é esperado um comportamento mais resistivo da monocamada e também uma outra velocidade de recobrimento do eletrodo (Tabela 7). Assim como para Au/SAM-3, foram realizados experimentos de recobrimento com o tempo, no intervalo de 10 minutos a 1 hora e de 1 hora a 4 dias. Para o intervalo de tempo mais curto, pôde-se ajustar um gráfico mostrando a tendência de tempo ótimo de adsorção (para os valores, ver tabela 3 – Apêndices):

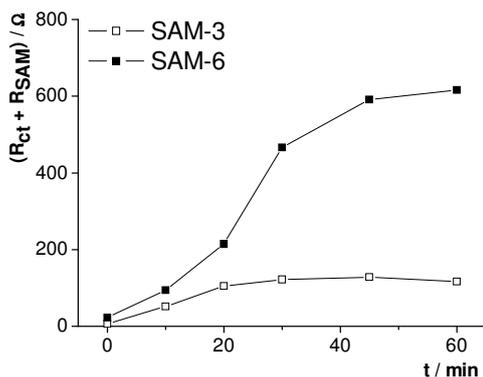


Figura 33 Gráfico de R_{total} dos sistemas Au/SAM-3 e Au/SAM-6 para intervalos de tempo de 10 a 60 minutos

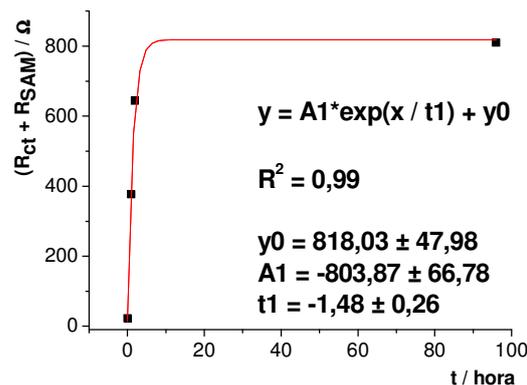


Figura 34 Gráfico de R_{total} do sistema Au/SAM-6 para intervalos de tempo de 1 a 96 horas

Enquanto o sistema Au/SAM-3 atinge um máximo entre 30 e 45 minutos, o sistema Au/SAM-6 ainda caminha para um máximo em tempo mais longo. Isso só pode ser explicado pelo fato do tamanho da molécula ser maior e necessitar de mais tempo para organizar-se, já que todos as outras condições experimentais são as mesmas nos dois sistemas. Dessa forma, em tempos mais longos consegue-se observar um crescimento exponencial (Figura 34), onde o $t_{max} = 10,7$ horas.

Semelhantemente à Figura 33, ajustou-se um gráfico para $C_{SAM} \times t$, para SAM-3 e SAM-6 (Figura 35), onde o ponto de capacitância máxima se dá com o mesmo tempo de imersão para as duas monocamadas. A diferença marcante é a rápida queda da capacitância com o tempo de imersão para a monocamada SAM-6. Isso pode ser explicado também pela diferença de tamanho de cadeia. Por serem moléculas mais compridas, a desorganização dentro da monocamada é mais rápida, o que se reflete na queda da capacitância da mesma, da sua propriedade de acumular carga.

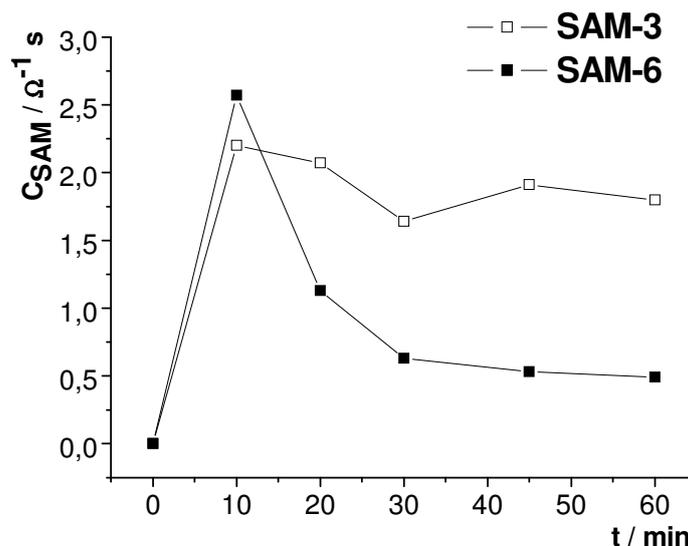


Figura 35 Gráfico de C_{SAM} dos sistemas Au/SAM-3 e Au/SAM-6 para intervalos de tempo de 10 a 60 minutos

De acordo com esses resultados, o sistema Au/SAM-3 apresenta-se mais estável que sistemas usando moléculas maiores. Por isso é interessante o seu uso na etapa inicial do estudo dos eletrodos modificados para geração de radicais livres, apesar de não serem adequadas para a geração específica de superóxido, pela permeabilidade das mesmas, como veremos adiante.

- **SAM-tio:**

O valor de R_{ct} obtido para SAM-tio (3 horas) é pequeno (Tabela 7). As monocamadas de SAM-tio deste trabalho se mostraram mais resistivas do que já publicado anteriormente.¹²⁵ Pelas medidas experimentais de elipsometria realizadas por esse grupo, em 15 minutos forma-se uma camada de 1 Å (levando em consideração a inclinação das moléculas e o pobre empacotamento das mesmas). Portanto, 3 horas de adsorção seria tempo suficiente para formar-se até duas monocamadas de tiofenol sobre ouro. Esse foi o tempo mínimo usado como referência para adsorção de tiofenol. O valor bem mais alto de R_{SAM} comparado com os valores para as monocamadas saturadas pode ser explicado pelo volume dessa molécula. Um sistema contendo essa molécula

adsorvida é um sistema mais organizado, que impede eficientemente a passagem de íons e/ou moléculas de água. A C_{SAM} é a menor de todas, pois o anel aromático impede o acúmulo de carga dentro da monocamada.

Para os eletrodos modificados, após o ajuste do modelo mais provável e a obtenção dos parâmetros tabelados, foi possível calcular o grau de recobrimento do eletrodo, a capacitância da monocamada livre de defeitos (C_{SAM}°) e a constante dielétrica da monocamada, utilizando as equações (91), (92) e (93) :

Tabela 9: Grau de recobrimento (θ), capacitância de uma monocamada perfeita utilizando os modelos compacto e expandido, e constante dielétrica das monocamadas sobre Au

	θ	$C_{SAM}^{\circ}/\mu F^a$	$C_{SAM}^{\circ}/\mu F^b$	ϵ_{SAM}^c
SAM-3	$0,880 \pm 0,001$	$3,25 \pm 0,04$	$2,77 \pm 0,08$	$2,84 \pm 1,29$
SAM-6	$0,950 \pm 0,001$	$2,04 \pm 0,04$	$1,97 \pm 0,08$	$3,24 \pm 1,45$
SAM-tio	$0,998 \pm 0,001$	$0,83 \pm 0,04$	$0,17 \pm 0,08$	$0,21 \pm 0,14$

erros calculados a partir dos ajustes aos dados experimentais. O maior erro obtido entre as monocamadas foi aplicado para todos os outros valores de recobrimento.

^a utilizando valores de C_t do modelo compacto. ^b utilizando valores de $C_{SAM} + C_{dl}$ do modelo expandido. ^c valores de 1, para SAM-3 e SAM-6, obtidos pelo gráfico adaptado da referência 129 (ver figura 13 – Apêndices) e, para SAM-tio, a referência 125

Claramente conclui-se a partir dessa tabela que, apesar de os tempos de imersão terem sido equivalentes para SAM-3 e SAM-6, e três vezes maior para SAM-tio, os graus de recobrimento são parecidos, e SAM-3 apresenta o menor valor de θ entre todos, pelo seu pobre teor de empacotamento. Os valores de C_{SAM}° foram calculados através dos dois modelos citados durante esse capítulo. Comparando com os valores obtidos para C_{SAM} da Tabela 7, vê-se que realmente o eletrodo é melhor recoberto por SAM-tio, pois $C_{SAM} \approx C_{SAM}^{\circ}$; e principalmente, que os valores obtidos com o método expandido levam aos melhores valores, de acordo com outros autores.¹⁷³ Os valores de constante dielétrica foram calculados usando os valores obtidos para a área eletroquímica de Au em meio básico ($0,55 \text{ cm}^2$), e seguem o valor esperado pela polaridade das mesmas. Porém, os valores se aproximariam mais ainda aos valores citados na literatura, quando se usa os valores de área geométrica ($0,14 \text{ cm}^2$). A partir da

referência,¹²⁹ como foi citado, não há uma interdependência entre o tamanho da cadeia hidrocarbônica e o bom recobrimento do eletrodo, já que moléculas muito grandes (C₁₈) tendem a se dobrar e formar sítios colapsados. Dessa forma, um tamanho de cadeia carbônica entre pequeno e médio (C < 18) foi sugerido como um tamanho bom para o estudo das monocamadas de tióis sobre eletrodos de ouro. Porém, essa não é uma opinião única entre os cientistas, havendo desacordos. O fato que as interações de van der Waals entre as moléculas de cadeias carbônicas mais compridas (C ≥ 16) devem ser maiores. E pode significar que haveria um maior isolamento do eletrodo.²¹³ De acordo com o capítulo 1.3.1.1. *Pré-tratamento*, a adsorção de moléculas de tióis sobre ouro deve ocorrer espontaneamente e livre de defeitos,²¹⁴ não sendo necessário estudar a fundo a cinética de adsorção das mesmas. Sabe-se que aumentando o tempo de imersão, favorece o surgimento de “sítios colapsados”, onde as moléculas são adsorvidas em conformações diferentes da desejada. Claro que cada substância tem um tempo ótimo para atingir um “máximo” de adsorção, onde a taxa de redução e oxidação das espécies eletroativas em solução é mínima, sendo esse tempo mais curto para a substância de menor cadeia carbônica. Isso ocorre, pois, as moléculas de cadeia mais curta possuem uma mobilidade maior.

Na prática, o limite a altas frequências (maiores que 10⁴ Hz) é controlado por uma indutância, pois, a influência desta aumenta linearmente com o aumento da frequência, não sendo essa uma indutância causada por nenhum processo eletródico. A mesma surge de contribuições das conexões da célula e interações com o meio fora do sistema.²¹⁵ Finalmente, microfissuras na superfície do eletrodo (devido a imperfeições que surgem de vários polimentos e com o excesso de uso) podem contribuir significativamente à impedância, e acaba diminuindo a confiabilidade dos resultados.

Um estado estacionário, como o proposto, é difícil de medir com as técnicas de perturbação senoidal da impedância eletroquímica. O sistema eletroquímico pode mudar

de acordo com a adsorção de impurezas da solução, crescimento de camada de óxido, formação de produtos em solução, degradação de filmes, mudanças de temperatura, só para listar alguns fatores. Por isso, a perturbação do sistema foi a menor possível, para manter um estado quase-estacionário durante as medidas.

Uma das dificuldades na caracterização das monocamadas foi determinar a extensão e a natureza da modificação que a molécula efetua no processo eletroquímico estudado. Quanto mais comprida é a cadeia carbônica das moléculas de alcanotiol, mais eficiente é a barreira contra a transferência eletrônica heterogênea e a penetração iônica. A dependência entre a eficiência de bloqueio e o tamanho da cadeia hidrocarbônica mostra a falta de organização e compactação nas monocamadas utilizadas. A eletroatividade residual observada em todas as monocamadas tiólicas deve ocorrer nos defeitos da monocamada²¹⁶ ou por tunelamento através da mesma.^{130-135, 217} Porém, outros estudos com alquil-silanos e monocamadas mistas de alquil-silanos e alcanotióis²¹⁸ suportam o modelo de defeitos (pinholes), em que os sítios defeituosos atuam como microeletrodos.²¹⁹ Devido à distribuição dos sítios defeituosos sobre a superfície do eletrodo e a duração dos experimentos, os eletrodos modificados mantiveram quase toda a reatividade frente às reações controladas por difusão, como a do par redox HCF.

A partir da literatura, parece trivial ajustar um suposto modelo equivalente. Porém, um extremo cuidado deve ser tomado com as estimativas iniciais e a interpretação dos resultados, pois, todos os modelos testados resultaram em ajustes aceitáveis. Porém, apenas os apresentados estão condizentes com a realidade do sistema.

4.1.2.2. Redução de oxigênio em solução alcalina

O comportamento voltamétrico do eletrodo de Au em solução aquosa de NaOH (0,5 M) já foi discutido no *capítulo 4.1.1. Caracterização dos eletrodos de ouro*, entre

0,6 e -0,8 V. Uma alteração nos voltamogramas ocorre quando o eletrodo é modificado com as moléculas de tióis. Para tanto, os eletrodos modificados com SAMs foram submetidos às mesmas condições alcalinas, na presença e ausência de oxigênio.

Primeramente, um circuito elétrico foi proposto para caracterizar esse sistema, através da técnica de impedância eletroquímica, com os eletrodos antes e após a modificação, em solução alcalina desaerada. Depois, o mesmo sistema com O₂ foi testado.

A presença de traços de oxigênio dissolvido explica o desvio dos dados experimentais de um circuito equivalente de Helmholtz; resistor e capacitor (na prática, um elemento de fase constante) em série (ver figura 12 – Apêndices). Em um sistema contendo apenas hidróxido de sódio e argônio, e para um potencial igual ou bastante próximo do equilíbrio, esperava-se apenas uma resposta referente à resistência da solução e a capacitância da dupla camada elétrica. Também foi certificado que o acréscimo no modelo somente de uma resistência à polarização não pôde representar o sistema Au/NaOH + Ar. O circuito equivalente que reproduziu os dados experimentais com fidelidade é o apresentado na Figura 36:

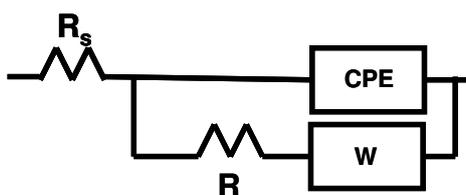


Figura 36 Representação para o circuito equivalente proposto para o sistema Au/SAM/NaOH + Ar

Já que O₂ dissolvido no eletrólito afeta os espectros de impedância, na Figura 37 pode-se observar a diferença entre os sistemas Au/NaOH + Ar e Au/NaOH + O₂:

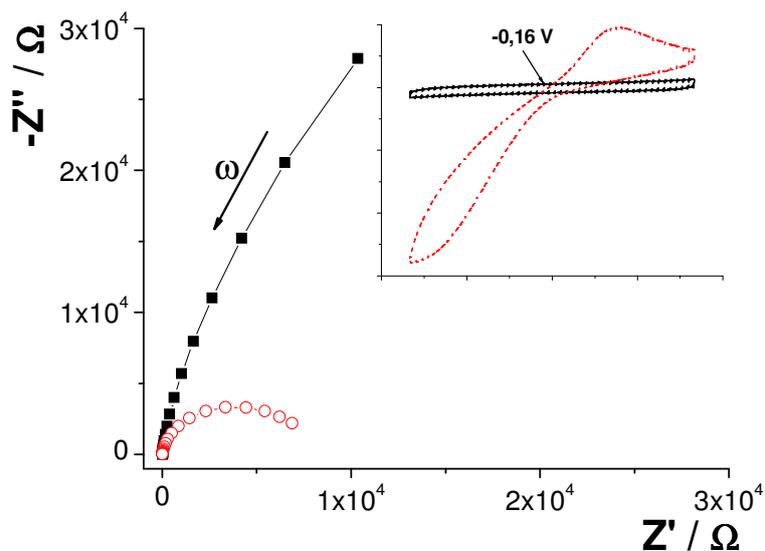


Figura 37 Representação gráfica de Nyquist para os sistemas Au/NaOH + Ar (-■-) e Au/NaOH + O₂ (-○-), em -0,16 V, amplitude 5 mV e intervalo de frequência 0,1 a 10⁵ Hz. Detalhe: voltamogramas respectivos para os sistemas: Au/NaOH + Ar (—) e Au/NaOH + O₂ (---)

Vê-se claramente no gráfico acima o efeito das moléculas de oxigênio dissolvido em hidróxido de sódio e, portanto, o porquê de um elemento de difusão ter sido adicionado ao circuito equivalente. Porém, para um potencial aplicado de +0,15 V, essa diferença é mínima.

Após a modificação, foi observado que o circuito equivalente aplicado para ajustar os espectros de Au/NaOH + Ar ainda é aplicável às diferentes SAMs, independente do tempo de imersão do eletrodo na solução de quaisquer um dos tióis.

Embora seja sabido que o potencial aplicado para as impedâncias afeta bastante os espectros²²⁰, foi tomado o cuidado de realizar os experimentos longe de um valor limite, no qual ocorre a incorporação de moléculas de água e íons do eletrólito suporte para dentro das SAMs.

Sobre eletrodos de Au, a redução de O₂ varia de 2 a 4 elétrons, dependendo da orientação cristalográfica dos átomos de Au. Ânions HO⁻ especificamente adsorvidos catalisam a redução de O₂ sobre eletrodos de Au (100), por exemplo. Embora vários aspectos acerca da redução de oxigênio em ouro tenham sido discutidos e atualmente

aceitos, pouca atenção foi dedicada ao efeito do pré-tratamento do eletrodo sobre essa reação,²²¹ conforme já discutido no capítulo 4.1.1. *Caracterização dos eletrodos de ouro*. Conforme o eletrodo passa o tempo na solução de NaOH, ocorre um processo de desativação da superfície, como foi observado pela rugosidade e A_{ele} apresentadas na Tabela 7, e de acordo com outros autores.¹¹ Isso foi tido como um bom sinal no sentido de diminuir a reatividade da superfície até uma redução passo a passo de O_2 .

De acordo com as literaturas sobre redução de oxigênio molecular sobre ouro,²²¹ temos as seguintes reações importantes nos passos de redução de O_2 molecular a pH = 14 (potenciais referentes ao eletrodo de referência de Ag/AgCl 3M KCl):

Tabela 10: Potenciais padrão das reações de redução mais importantes no sistema estudado em solução alcalina saturada com oxigênio

$O_2^{\bullet -} + H_2O + e^- \longrightarrow HO_2^- + HO^-$	$E^\circ = 0,21 \text{ V}$	(94)
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4HO^-$	$E^\circ = 0,20 \text{ V}$	(95)
$O_2 + H_2O + 2e^- \longrightarrow HO_2^- + HO^-$	$E^\circ = -0,27 \text{ V}$	(96)
$HO_2^- + H_2O + e^- \longrightarrow HO^\bullet + 2HO^-$	$E^\circ = -0,44 \text{ V}$	(97)
$O_2 + e^- \longrightarrow O_2^{\bullet -}$	$E^\circ = -0,76 \text{ V}$	(98)
$H_2O + e^- \longrightarrow \frac{1}{2}H_2 + HO^-$	$E^\circ = -1,03 \text{ V}$	(99)

Como pode ser facilmente deduzido pela Tabela 10 acima, a redução monoelétrica de oxigênio molecular em uma solução alcalina exige que seja aplicado um potencial bastante negativo sobre o eletrodo de trabalho, mas menos negativo que o necessário para a redução do solvente – equação (99). Enquanto isso, as reduções subsequentes de superóxido, explicitadas nas equações (94) e (97), a redução completa

– equação (95), e a redução geradora de peroxilato – equação (96) são termodinamicamente mais favorecidas, como demonstram os valores de potenciais menores para as respectivas reduções.

- SAM-3:

Alterando o sistema eletroquímico para uma solução de eletrólito suporte composta por NaOH 0,5 mol L⁻¹ saturada com O₂ ou Ar, foi verificada a estabilidade e durabilidade do filme SAM-3 nesse sistema, quando da varredura de potenciais.

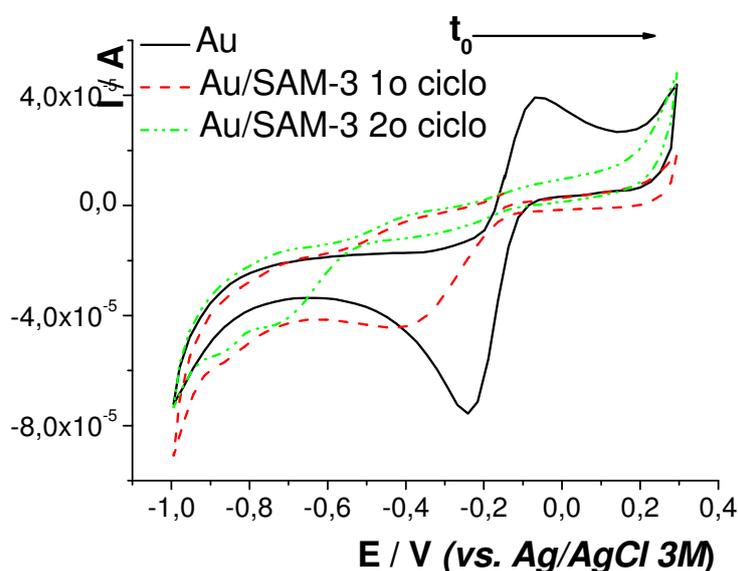


Figura 38 Voltamograma cíclico em solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹ saturada com O₂, para Au/SAM-3 após 70 minutos de imersão em solução etanólica de SAM-3 1mM

Na Figura 38 acima, pode-se observar um par de picos do par O₂/HO₂⁻ - equação (96) - que se formam em E_{pc} = -0,241 V e E_{pa} = -0,059 V sobre o eletrodo Au devidamente pré-tratado. Os picos são deslocados para a direção mais catódica quando o eletrodo é coberto pela SAM-3, e novos ombros de redução aparecem, mas o único pico de oxidação é nitidamente suprimido até um pequeno ombro em torno de -0,38 V. Somente no primeiro ciclo há um ombro largo de redução em torno de -0,46 V, e semelhante ao pico respectivo ao Au, sendo proposto então, que a primeira redução é a normal por 2 elétrons – equação (96), também pela saturação de O₂ na solução

eletrolítica. A segunda redução ocorre nos dois ciclos no mesmo potencial: -0,85 V. Aqui pode-se propor a formação de $O_2^{\bullet -}$ - equação (98). Como o potencial onde ocorre a oxidação fica em torno de -0,38 V, duas reações podem ser propostas: as da equação (94) e (95). A 2ª não é plausível, pois não foi observada a formação de bolhas sobre o eletrodo modificado. Como a 1ª redução gerou a espécie HO_2^- , e o sistema tem como ânions, os íons hidroxila, a equação (94) parece refletir o que possa estar acontecendo no sistema quando o potencial -0,38 V é atingido e varrido para direções anódicas.

Após “varrer” os potenciais até valores negativos próximos de -1 V os picos voltam a se aproximar. Alguns autores atribuem esse comportamento a uma dessorção parcial ou total do filme depositado sobre o eletrodo.²²² O filme não é completamente dessorvido do eletrodo, pois o voltamograma não volta a ser como o do Au após tratamento. Aqui é sugerido que as espécies radicalares formadas dentro das monocamadas, por serem bastante reativas, podem reagir mesmo com prótons provenientes da cadeia carbônica, destruindo a monocamada, destruindo sua conformação nos sítios organizados ao invés de dissolvê-la. Ou a energia liberada da protonação pode causar esse mesmo efeito na destruição da organização da monocamada.

A Figura 39 mostra a alteração no perfil dos espectros de impedância, os mesmos confirmam que o filme dessorve do eletrodo durante os experimentos, tanto de impedância quanto de voltametria. Isso significa que uma pequena perturbação, ainda que pulsada, como nas medidas de EIS, são suficientes para modificar a estrutura da monocamada. Todas as outras monocamadas de tiol testadas tão pouco mantiveram-se estáveis nos meios eletrolíticos testados até o final dos experimentos.

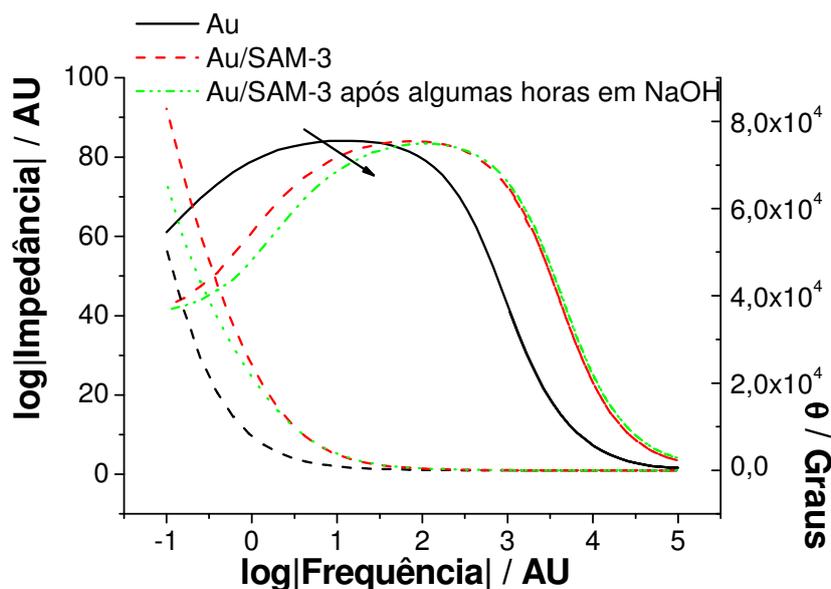


Figura 39 Espectro de impedância de SAM-3 (70 minutos) em solução NaOH 0,5 mol L⁻¹ desaeurada, a 0 V e 5 mV de amplitude

- SAM-6:

Em solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹ saturada com O₂, após 4 dias de imersão, não foi observado nenhum comportamento comparável com as outras SAMs, como pode-se averiguar na Figura 40. Enquanto os espectros de SAM-3 e SAM-tio são praticamente lineares em frequências baixas, o espectro de SAM-6 lembra um semi-círculo achatado. Mesmo tendo o tempo de imersão sido bem mais longo que para as outras duas (70 e 15 minutos), isso não deveria alterar o comportamento elétrico da SAM, já que no eletrólito usado no capítulo anterior foi usado os mesmos tempos longos e o mesmo circuito equivalente se aplicada a todas as SAMs de mesma função química.

A redução de oxigênio sobre essa SAM ocorreu como em ouro pré-tratado. De acordo com a Figura 34, esta monocamada deveria ser altamente isolante após 4 dias de imersão em SAM-6, porém os experimentos de voltametria cíclica não concordaram com essa observação. Isso pode ser explicado pelo alto pH do eletrólito utilizado, e pelo longo tempo de imersão ter, de alguma forma danificado sua estrutura.

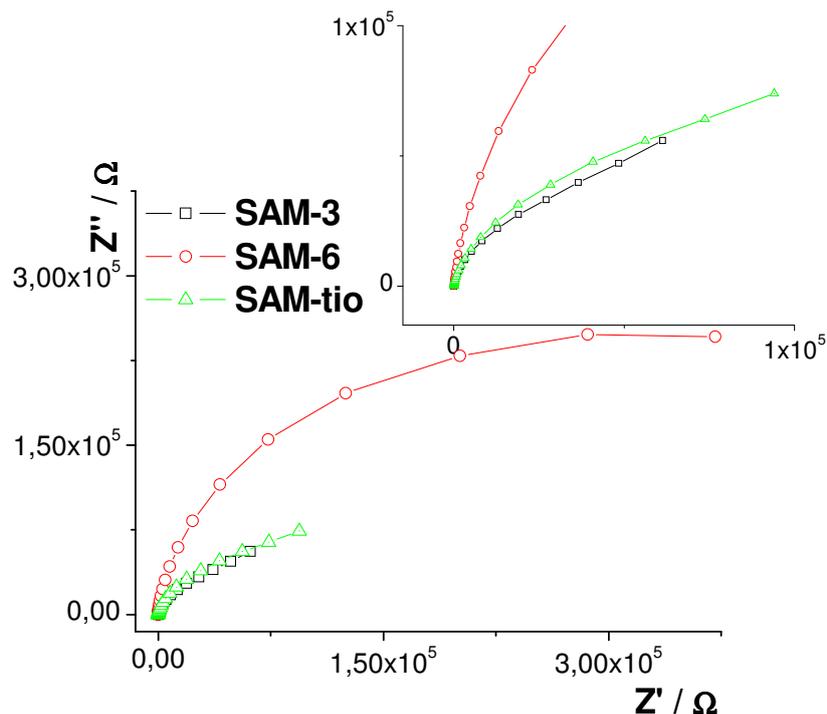


Figura 40 Espectros de impedância em solução NaOH 0,5 mol L⁻¹ desaerada para as diferentes monocamadas de tióis, a 0 V e 5mV de amplitude

- SAM-tio:

Para a monocamada de tiofenol, com um tempo de adsorção de apenas 15 minutos já foi possível observar um comportamento semelhante ao do sistema Au/SAM-3 em solução de hidróxido de sódio saturada com O₂, e o pico referente à formação de O₂^{•-} mais pronunciado em -0,75 V (Figura 41). A figura claramente mostra que com essa monocamada, o superóxido é mais estabilizado, e, portanto, o tempo de adsorção não tem um efeito importante sobre a capacidade da SAM de se adsorver ao eletrodo e de realizar o efeito estabilizador em superóxido gerado eletroquimicamente.

Também mais pronunciado é o pico de oxidação do 1º ciclo neste sistema, provavelmente referente à reoxidação das espécies HO₂⁻ geradas no mesmo ciclo na direção catódica. Isso também comprova a não formação dos íons peroxilato no 2º ciclo, pois o pico de oxidação deixa de existir.

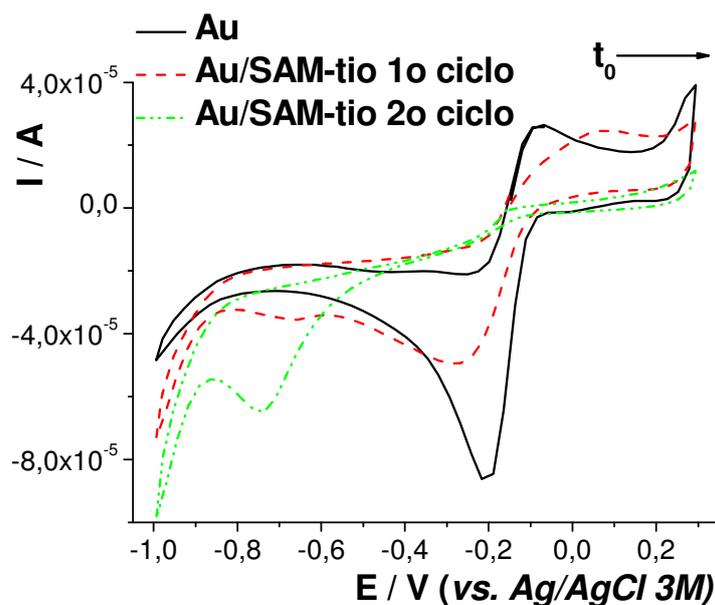


Figura 41 Voltamograma cíclico em solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹ saturada com O₂, para Au/SAM-tio após 15 minutos de imersão em solução aquosa de SAM-tio 1mM

Assim como para o sistema Au/SAM-3 em NaOH, a monocamada sofre alteração durante os experimentos. O eletrodo modificado, após aplicar-se potencial até -1 V, volta a comportar-se parcialmente como Au, além dos espectros de impedância confirmarem essa observação (por serem semelhantes aos do sistema Au/SAM-3, não foram mostrados).

Ao se modelar circuitos equivalentes para os sistemas eletroquímicos contendo SAMs, é proposta a formação de um filme incompleto ou disperso onde a transferência de carga ocorre nos sítios livres. Enquanto essa análise é válida no capítulo anterior, onde o par redox sofre reação de esfera externa, quando a transferência eletrônica é de esfera interna, foi provado que os mesmos filmes são permeáveis a oxigênio molecular,²²³ permitindo que o mesmo participe de processos de transferência eletrônica.

Na prática, o sistema NaOH + O₂ é muito mais instável que o KCl + HCF, devido ao desenho da célula não mantê-la totalmente isolada do ambiente externo, portanto, a pressão de oxigênio, salvo por tempos muito longos de purga, não

permanece constante. Isso dificultou a reprodutibilidade dos experimentos de voltametria e impedância.

4.1.3. Eletrodo de ouro/fenotiazinas

Após a otimização dos modelos de circuito equivalente e dos estudos com SAM de tióis no intuito de gerar radicais livres, estudos preliminares foram feitos com os sistemas contendo fenotiazina e 10-metil-fenotiazina em hidróxido de sódio concentrado (1 M), na seguinte ordem:

- 1° Au/PHT/NaOH/Ar,
- 2° Au/PHT/NaOH/O₂,
- 3° Au/MPT/NaOH/Ar e
- 4° Au/MPT/NaOH/O₂.

Para o primeiro sistema, após 3 horas de adsorção em uma solução de fenotiazina 2 mM (12:1 água:ACN), pôde-se ajustar os parâmetros de impedância com o mesmo modelo utilizado para Au/SAM/HCF, apresentado na Figura 29, salvo a seguinte adaptação: R_{ct} passa a ser R_{pol} quando não há o par redox na solução eletrolítica, ou seja, em sistemas como Au/PHT ou MPT/NaOH/Ar. R_{pol} é a resistência à polarização do eletrodo, quando o potencial pulsado é diferente do potencial de circuito aberto. Embora o processo de adsorção reflita-se nos parâmetros de $[RC]_{filme}$, o eletrodo não permanece totalmente coberto:

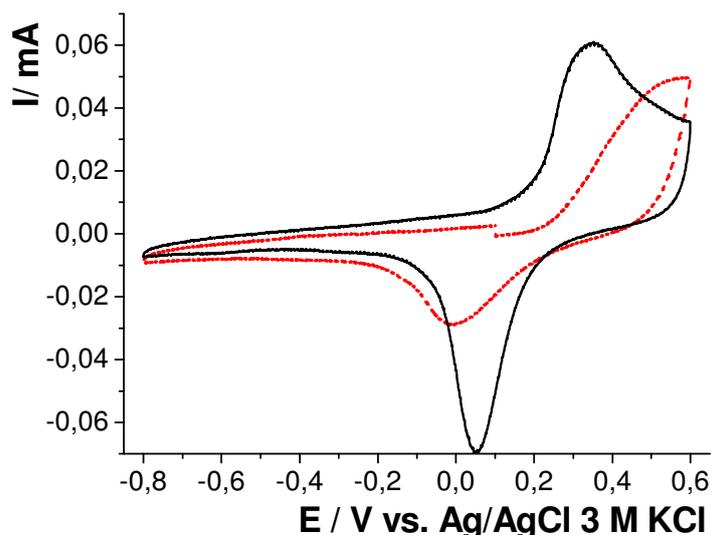


Figura 42 Voltamograma cíclico em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ saturada com Ar, para Au (—) e para Au/PHT (----) após 3 horas de imersão em solução 2mM de fenotiazina

Percebe-se claramente que alguns sítios da superfície de ouro permanecem livres, onde ainda ocorre o processo reversível de formação de óxido. Ao se varrer potenciais em direção catódica, ultrapassando -0,8 V, a camada do filme desorve parcialmente. Esse comportamento é comprovado pelos ajustes de circuito equivalente na Tabela 11 abaixo:

Tabela 11: Ajuste dos dados experimentais para o sistema Au/PHT(3 horas)/NaOH/Ar, com o modelo de circuito equivalente adaptado da Figura 29, antes e após a varredura de potenciais até -1 V e para o mesmo sistema com tempo de imersão de 3 dias. Solução de fenotiazina 2 mM (12 água: 1 ACN), E_{ap} = + 0,15 V, amplitude 5 mV

	R _{pol} / Ω	R _{filme} / kΩ	C _{dl} / μΩ ⁻¹ s ⁿ	N	W/ μΩ ⁻¹ s ⁿ	n	C _{filme} / μΩ ⁻¹ s ⁿ	n	χ ² x 10 ⁻⁵	% erro
Antes	13,5	54,3	3,3	0,9	10,2	0,5	3,4	1,0	30	1,5
Após	18,4	20,8	3,6	0,9	12,2	0,6	8,2	1,0	210	11,6
3 dias	47,4	52,8	1,08	0,8	10,4	0,5	0,4	1,0	60	2,6

Para que toda a superfície de ouro fique coberta com o filme, extrapolou-se o tempo de imersão do eletrodo para 3 dias e verificou-se que, mesmo a tempos de imersão 24 vezes mais longos, a resistência do sistema Au/PHT permanece equivalente, mas a capacitância é bem menor para 3 dias de imersão, indicando uma organização mais alta do filme. Pode-se supor, contudo, que em tempos de imersão mais longos, a

entrada de oxigênio leve à oxidação da fenotiazina, de forma que a lavagem do eletrodo antes da medição retira as moléculas oxidadas que não estão bem adsorvidas no sistema.

Em presença da molécula eletroquimicamente ativa, O₂, o segundo sistema foi analisado com relação à sua estabilidade com o tempo de contato do eletrodo com a solução eletrolítica e foi constatado que (parâmetros resumidos na Tabela 12):

Tabela 12: Ajuste dos dados experimentais para o sistema Au/PHT(3 horas)/NaOH 1M/O₂, com o modelo de circuito equivalente adaptado da Figura 29. Solução de fenotiazina 1,08mM (3 água: 1 ACN), variando o potencial aplicado, amplitude 5 mV. Em negrito valores para +0,15 V, em itálico para -0,16 V

	R _{filme} / kΩ	R _{ct} / Ω	C _{dl} / μΩ ⁻¹ s	W/ μΩ ⁻¹ s ^{1/2}	C _{filme} / μΩ ⁻¹ s	χ ² x 10 ⁻⁵	% erro
Au/PHT1 +0,15V	52,2	39,5	0,2	12,3	4,94	10	0,6
Au/PHT 3 +0,15V	59,4	29,9	0,5	8,1	4,80	9,3	0,5
Au/PHT 5 +0,15V	65,8	12,4	3,1	7,86	2,77	5,5	0,3
Au/PHT 7 +0,15V	51,2	15,0	2,4	7,62	3,85	5,7	0,3
Au/PHT 9 +0,15 V	43,3	16,1	2,5	8,58	5,01	6,0	0,3
<i>Au/PHT10 -0,16 V</i>	<i>13,1</i>	<i>19,5</i>	<i>1,4</i>	<i>189,1</i>	<i>3,43</i>	<i>10</i>	<i>0,7</i>
Au/PHT 12 +0,15 V	39,5	16,9	2,5	8,5	5,52	7,1	0,4
<i>Au/PHT 13 -0,16 V</i>	<i>13,0</i>	<i>21,4</i>	<i>1,5</i>	<i>183,3</i>	<i>3,62</i>	<i>8,5</i>	<i>0,4</i>
Au/PHT15 +0,15 V	54,8	18,4	5,6	8,4	3,56	100	5,0
<i>Au/PHT16 -0,16 V</i>	<i>12,3</i>	<i>21,0</i>	<i>1,5</i>	<i>191,8</i>	<i>3,89</i>	<i>10</i>	<i>0,6</i>
Au/PHT 18 +0,15 V	36,6	16,8	2,8	9,02	6,23	7,3	0,4

- para uma série de medidas de impedância, a capacitância do filme oscilou ao redor de um valor médio de 4,6 μΩ⁻¹s, permanecendo portanto, praticamente constante com o tempo,

- variando-se o potencial aplicado nas impedâncias de +0,15 V para -0,16 V (E_{oc}) - Figura 37 - as maiores diferenças encontram-se nos valores de R_{filme} , W e C_{dl} . A resistência do filme e a capacitância da dupla camada elétrica são maiores em potencial positivo ($\neq E_{oc}$),
- embora haja diferenças entre os potenciais +0,15 e -0,16 V para os sistemas saturados com oxigênio, ao comparar o sistema saturado com oxigênio com o sistema saturado de argônio, os parâmetros se aproximam quando o potencial aplicado = 0,15 V. Dessa forma, os experimentos foram realizados neste potencial.

O grau de cobertura foi calculado usando os valores dos experimentos realizados a $E_{ap} = E_{oc} = -0,16$ V, para o sistema Au/PHT/NaOH 1 M/O₂, sendo θ tanto maior quanto menos concentrada a solução de fenotiazina. Entre 1 e 2mM, para o mesmo tempo de adsorção, a solução menos concentrada resultou em um valor de $\theta = 0,50 \pm 0,04$. Isso explica o comportamento da Figura 42, já que metade da superfície está descoberta. A baixa solubilidade em água e a capacidade dessa molécula de formar agregados neste solvente podem explicar o fato de quanto menor a concentração da solução, mais eficiente seja a adsorção. A $C_{filme}^{\circ} = 3,66 \mu F$ é um valor bastante próximo do real: $3,43 \mu F$ (“Au/PHT10” - Tabela 12). A espessura da molécula de fenotiazina sobre o eletrodo foi calculada como descrito na parte experimental, $l = 2,5 \times 10^{-10}$ m. Desse valor, pôde-se calcular a constante dielétrica desse filme, $\epsilon_{filme} = 1,88 \pm 0,85$, um valor que comprova que esse filme é mais polar que tiofenol, condizente com a presença do heteroátomo de N e seus pares de elétrons livres.

Além disso, não se pode desconsiderar a fotoatividade da molécula, embora esses efeitos não tenham sido levados em conta nesse estágio.

Para a adsorção de MPT, foi utilizada uma solução de 28 mM em tetra-hidrofurano. O eletrodo ficou imerso por 3 horas. Os resultados foram similares, com

exceção do valor de R_{pol} , 1000 x maior. A molécula 10-metil-fenotiazina possui um grupo metila que pode ou não influenciar este parâmetro. Contudo, mais experimentos variando C_{MPT} e tempo de adsorção para certificar-se de que este filme pode ser representado pelo circuito equivalente empregado até aqui devem ser feitos.

Uma vez caracterizado os sistemas neste eletrólito, deu-se procedimento à tentativa de geração de superóxido neste meio. O potencial de oxidação de fenotiazina (+0,6 V), e o baixo recobrimento dificultaram a otimização deste experimento, não tendo sido possível alcançar as condições ideais para geração e detecção de superóxido ou mesmo de hidroperóxido. Deve se ter em conta que a fenotiazina pode ser reduzida na presença de oxigênio e forma complexos com o mesmo, deslocando os picos de redução de oxigênio a potenciais mais negativos, como já foi mencionado por Martin, Price e Gudzinowicz.²²⁴

5. Conclusões

Este trabalho consistiu de estudos da viabilidade da geração e identificação de radicais livres envolvidos em processos oxidativos avançados por via eletroquímica.

Para a geração e identificação de radicais livres em eletrodos modificados com organotióis via eletroquímica, escolheu-se uma técnica pouco aplicada para este fim; a espectroscopia de impedância eletroquímica, e o ajuste dos dados experimentais pela proposta de modelos de circuitos equivalentes. O eletrodo de trabalho utilizado (Au) foi caracterizado em meio ácido e básico e diversas monocamadas auto-organizadas conhecidas foram adsorvidas sobre o mesmo e também caracterizadas por esta técnica. Parâmetros importantes como constante dielétrica, capacitância de uma monocamada livre de defeitos e grau de recobrimento foram determinados com êxito.

Como evolução dos sistemas Au/SAMs de tióis, foram empregadas moléculas menos utilizadas como modificadoras de eletrodos (fenotiazinas e derivados). As

mesmas foram caracterizadas no sistema Au/adsorvente/NaOH, pois, o pH alto garante a formação do radical superóxido e do ânion hidroperóxido. Os mesmos modelos de circuitos equivalentes puderam ser empregados na obtenção dos parâmetros físicos relativos a essas moléculas no sistema eletroquímico utilizado.

Em uma etapa subsequente obteve-se a valiosa informação se as moléculas adsorvidas sobre Au poderiam ser usadas para a obtenção de superóxido e outros radicais.

As monocamadas de tióis, quando utilizadas para gerar radicais livres, se mostraram aptas a gerar superóxido em meio alcalino saturado com oxigênio molecular. Como se demonstrou na etapa de caracterização, as SAM-3 e SAM-6 não formaram um empacotamento totalmente hidrofóbico. Por este motivo, mesmo que superóxido tenha sido gerado, não pôde ser detectado. Já para a fenotiazina e seu metil-derivado, a cinética de adsorção e a utilização de soluções aquosas impediram a formação de um filme completo e homogêneo, imprescindível para a constituição de uma interface hidrofóbica e isolante. Além disso, possíveis reações de complexação entre as moléculas e superóxido, reações entre a fenotiazina cátion-radical e superóxido fazem necessários mais estudos acerca da natureza eletroquímica do sistema, que já é bastante conhecido fotoquimicamente.

Além disso, após a modificação, todos os eletrodos se mostraram ser bastante sensíveis ao pH e aos eletrólitos utilizados, alterando-se a estrutura interna muito facilmente, o qual implica uma limitação no tempo de uso e reprodutibilidade quando da geração de um radical tão reativo quanto superóxido.

Para os sistemas eletroquímicos desenvolvidos, muitas possibilidades surgem a partir da compreensão das características do sistema. Por exemplo, moléculas de interesse bioquímico (enzimas e nucleotídeos) reagem de forma seletiva com o radical em estudo; outras moléculas que formam adutos com o ânion radical e que permitiriam

posterior detecção por técnicas de EPR podem ser testadas como novas SAMs. Outra idéia é encontrar uma molécula que adsorva sobre o eletrodo facilmente e que seja eletroativa na faixa de potenciais estudados, sofrendo uma redução monoelétrica, e posterior oxidação frente a oxigênio, forçando a molécula a reagir na superfície do filme sobre o eletrodo.

6. Referências

- 1 Nadezhdin, A.; Dunford, H.B.; “Oxidation of nicotinic adenine dinucleotide by hydroperoxyl radical. A flash photolysis study”, *The Journal of Physical Chemistry*, 83 15 (1979), 1957-1961
- 2 Khan, M. M.; Hendry, G. A. F.; Atherton, N. M.; Vertucci-Walters, C. W.; “Free radical accumulation and lipid peroxidation in tests of rapidly aged soybean seeds: A light -promoted process”, *Seed Science Research* 6 3 (1996), 101-107
- 3 Hon, D. N. S.; Ifju, G.; Feist, W. C.; “Characteristics of free radicals in wood”, *Wood and Fiber*, 12 2 1980, 121-130
- 4 Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Richter, C.; “Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 37 (2002), 1–15
- 5 Sun, Y.; Pignatello, J.; “Evidence for a surface dual hole-radical mechanism in the TiO₂ photocatalytic oxidation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid”, *Environmental Science Technology*, 29 (1995), 2065-2072
- 6 Reisz, E.; Schmidt, W.; Schumann, P.; Von Sonntag, C.; “Photolysis of Ozone in aqueous solution in the presence of tertiary butanol”, *Environmental Science Technology*, 37 (2003), 1941-1948
- 7 Machulek, A.; Quina, F.H., “Estudos mecanísticos da origem da inibição da reação foto-Fenton por íons cloreto”, tese de doutorado – Instituto de Química – USP (defendida em 09.03.2007)

- 8 Yu, X-Y.; Barker, J.R., “Hydrogen peroxide photolysis in acidic aqueous solutions containing chloride ions. I. Chemical mechanism”, *Journal of Physical Chemistry A*, 107 (2003), 1313-1324
- 9 Alegre, M.L. e outros, “Kinetic study of the reactions of chlorine atoms and $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ radical anions in aqueous solutions. 1. Reaction with benzene”, *Journal of Physical Chemistry A*, 104, (2000), 3117-3125
- 10 Sawyer, D.T.; Gibian. M.J.; “The chemistry of superoxide ion”, *Tetrahedron* 35 12 (1979), 1471-1481
- 11 Bard, A.J. (editor); “Oxygen” em *Encyclopedia of electrochemistry of the elements*, vol.II, cap. 5, Marcel Dekker Inc. 1973, 193-267 e 304-350
- 12 Sawyer, D.T.; “Oxygen: Inorganic Chemistry” in *Encyclopedia of inorganic chemistry*, vol.6, John Willey and Sons Inc., 1975, 2947-2985
- 13 Sawyer, D.T.; Valentine, J.S.; “How super is superoxide?”, *Accounts of Chemical Research*, 14 (1981), 393-400
- 14 Sawyer, D.T.; Roberts Jr, J.L.; “Electrochemistry of oxygen and superoxide ion in dimethylsulfoxide at platinum, gold and mercury electrodes”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 12 2 (1966), 90-101
- 15 Matsumoto, F.; Tokuda, K.; Ohsaka, T., “Electrogeneration of superoxide ion at mercury electrodes with a hydrophobic adsorption film in aqueous media”, *Electroanalysis*, 8 7 (1996), 648-653
- 16 Kohen, R.; Nyska, A.; “Oxidation of biological systems: oxidative stress phenomena antioxidants redox reactions and methods for their quantification”, *Toxicologic Pathology*, 30 6 (2002), 620-650
- 17 http://en.wikipedia.org/wiki/Reactive_oxygen_species (último acesso: 18/01/2007)
- 18 Miyasaka, T. e outros, “Superoxide sensors”, *Sensor Letters*, 4 (2006), 144-154
- 19 Pehkonen, S.O.; Lin, C-J., “Aqueous photochemistry of mercury with organic acids”, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 48, 144-150
- 20 Luo, Q-H. e outros, “A study on the reaction of copper complex of dioxotetraamine with superoxide ion by spectrophotometry and pulse radiolysis”, *Inorganica Chimica Acta*, 357 (2004), 66-74

-
- 21 Zafiriou, O.C.; Voelker, B.M.; Sedlak, D.L., “Chemistry of the superoxide radical in seawater: reactions with inorganic copper complexes”, *Journal of Physical Chemistry A*, 102 (1998), 5693-5700
 - 22 Sedlak, D.L.; Hoigné, J., “Oxidation of S (IV) in atmospheric water by photooxidants and iron in the presence of copper”, *Environmental Science and Technology*, 28 (1994), 1898-1906
 - 23 Fukuzumi, S. e outros, “Formation of superoxide-metal ion complexes and the electron transfer catalysis”, *Coordination Chemistry Reviews*, 226 (2002), 71-80
 - 24 Rhee, S.G. e outros, “Cellular regulation by hydrogen peroxide”, *Journal of the American Society of Nephrology*, 14 8 S3, 211-215
 - 25 Weinberg, E.D.; “Cellular iron metabolism in health and disease”, *Drug Metabolism Reviews*, 22 (1990), 531-579
 - 26 Nascimento, C.O. e outros, “Degradación fotoquímica de compuestos orgânicos de origen industrial” em *Química Sustentable*, Norma Nudelman Ed. 2004, 205-220
 - 27 Nriagu, J.O., “Mechanistic steps in the photoreduction of mercury in natural waters”, *The Science of the Total Environment*, 154 (1994), 1-8
 - 28 Cohen, G., “Enzymatic/nonenzymatic sources of oxyradicals and regulation of antioxidant defenses”, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 738 (1994), 8-14
 - 29 Hodges, G.R. e outros, “How should xanthine oxidase – generated superoxide yields be measured?”, *Free Radical Biology & Medicine*, 29, 5 (2000), 434 - 441
 - 30 Ziyatdinova, G.K.; Gilmetdinova, D.M.; Budnikov, G.K., “Reactions of superoxide anion radical with antioxidants and their use in voltammetry”, *Journal of Analytical Chemistry*, 60 1 (2005), 49-52
 - 31 Buxton, G.V. e outros, “Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution”, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17 2 (1988), 513-886
 - 32 Koppenol, W.H.; Liebman, J.F., “The oxidizing nature of the hydroxyl radical. A comparison with the ferryl ion”, *Journal of Physical Chemistry*, 88 (1984), 99-101

-
- 33 Kliining, U.K.; Sehested, K.; Holcman, J., "Standard Gibbs Energy of Formation of the Hydroxyl Radical in Aqueous Solution. Rate Constants for the Reaction $\text{ClO}_2^- + \text{O}_3$ ", *Journal of Physical Chemistry*, 89 (1985), 760-763
- 34 Meyerstein, D.; "Complexes of Cations in Unstable Oxidation States in Aqueous Solutions as Studied by Pulse Radiolysis", *Accounts of Chemical Research*, 11 (1978), 43
- 35 Singh, A. e outros, "General discussions", *Faraday Discussions of Chemical Society*, 63 (1977) 189 - 212
- 36 Bielski, B.H.J.; Cabelli, D.E., "Superoxide and hydroxyl radical chemistry in aqueous solution" em *Active oxygen in chemistry*, cap.3 (1995), Chapman & Hall GmbH, 67-103
- 37 López-Gejo, J., Braun, A.M., "Theoretical Background: VUV-photochemically initiated processes" em *Applications of the VUV-photochemically initiated oxidation for waste gas treatment and surface functionalization* (dissertação de doutorado Ingenieurwissenschaften), cap.2, (2005), Universitaet Karlsruhe, 19
- 38 Haber, F.; Weiss, J., "The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts", *Proceedings of the Royal Society (London)*, A147 (1934), 332-351
- 39 Ruppert, G.; Bauer, R.; Heisler, G., "The photo-Fenton reaction - an effective photochemical wastewater treatment process", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 73 (1993), 75-78
- 40 Huston, P.L.; Pignatello, J.J., "Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photoassisted Fenton reaction.", *Water Research*, 33 (1999), 1238-1246
- 41 Pak, D.; Chakrovortty, S., "Hydroxyl radical production in electrochemical reactor", *International Journal of Environment and Pollution*, 27 1-3 (2006), 195-203
- 42 Troster, I. e outros, "Electrochemical advanced oxidation process using DiaChem (R) electrodes", *Water Science and Technology*, 49 4 (2004), 207-212
- 43 Ilan, Y.A.; Czapski, G.; Meisel, D., "The one-electron transfer redox potentials of free radicals. I. The oxygen/superoxide system", *Biochimica et Biophysica Acta – Bioenergetics*, 430 2 (1976), 209-224

-
- 44 Bielski, B.H.J.; Cabelli, D.E.; Arudi, R.L., "Reactivity of HO_2/O_2^- radicals in aqueous solution", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 14 4 (1985), 1041-1100
- 45 Divisek, J.; Kastening, B., "Electrochemical generation and reactivity of the superoxide ion in aqueous solutions", *Journal of Analytical Chemistry*, 65 (1975), 603-621
- 46 Bielski, B.H.J., "Reevaluation of the spectral and kinetic properties of HO_2 and O_2^- free radicals", *Photochemistry and Photobiology*, 28 (1978), 645-649
- 47 Czapski, G. e outros, "Acid dissociation constant and decay kinetics of the perhydroxyl radical", *Journal of Physical Chemistry*, 74 17 (1970), 3209-3213
- 48 Rabani, J.; Nielsen, S.O., "Absorption spectrum and decay kinetics of O_2^- and HO_2 in aqueous solutions by pulse radiolysis", *Journal of Physical Chemistry*, 73 (1969), 3736-3744
- 49 Bielski, B.H.J.; Allen, A.O., "Mechanism of the disproportionation of superoxide radicals", *The Journal of Physical Chemistry*, 81 11 (1977), 1048-1050
- 50 Arudi, R.L.; Sutherland, M.W.; Bielski, B.H.J., "Reaction of HO_2/O_2^- with α -tocopherol in ethanolic solutions" em *Oxy radicals and their scavenger systems*, vol.1, Elsevier Biomedical New York (1983), 26-31
- 51 Rao, P.S.; Hayon, E., "Redox potentials of free radicals. IV. Superoxide and hydroperoxy radicals", *Journal of Physical Chemistry*, 79 (1975), 397-402
- 52 Bielski, B.H.J.; Cabelli, D.E., "Kinetics and mechanism for the oxidation of ascorbic acid/ascorbate by HO_2/O_2^- radicals. A pulse radiolysis and stopped-flow photolysis study", *Journal of Physical Chemistry*, 87 (1983), 1809-1812
- 53 Sawyer, D.T.; Nanni, E.J.; Stallings, M.D., "Does superoxide ion oxidize catechol, α -tocopherol and ascorbic acid by direct electron transfer?", *Journal of the American Chemical Society*, 102 13 (1980), 4481-4485
- 54 Hoshino, M. e outros, "Photochemical generation of superoxide ions from μ -superoxo-decacyanodicobalt (III) ions in aqueous solutions", *Journal of Physical Chemistry*, 86 (1982), 221-223
- 55 Draper, W.M.; Crosby, D.G., "Photochemical generation of superoxide radical anion in water", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 31 (1983), 734-737

-
- 56 Stasko, A. e outros, "Oxygen photosensitization in the presence of sodium anthracene-1-sulphonate", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 76 (1993), 159-165
- 57 Icli, S. e outros, "Photophysical and photochemical properties of a water-soluble perylene diimide derivative", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 136 (2000), 15-24
- 58 Leu, T.M.; Roduner, E., "Oxidation catalysis of unsaturated hydrocarbons with molecular oxygen via single-electron transfer in thermally treated H zeolites", *Journal of Catalysis*, 228 2 (2004), 397-404
- 59 Konovalova, T.A.; Lawrence, J.; Kispert, L.D., "Generation of superoxide anion and most likely singlet oxygen in irradiated TiO₂ nanoparticles modified by carotenoids", *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 162 1 (2004), 1-8
- 60 Matsumura, M. e outros, "Quantitative analysis of superoxide ion and hydrogen peroxide produced from molecular oxygen on photoirradiated TiO₂ particles", *Journal of Catalysis*, 225 (2004), 223-229
- 61 Miyata, N. e outros, "Direct detection of superoxide anion generated in C₆₀-photosensitized of NADH and an analogue by molecular oxygen", *Journal of the Chemical Society: Perkin Transactions 2*, 2 (2002), 1829-1833
- 62 Pickering, K.D.; Wiesner, M.R., "Fullerol-sensitized production of reactive oxygen species in aqueous solution", *Environmental Science and Technology*, 39 (2005), 1359-1365
- 63 Yamakoshi, Y. e outros, "Active oxygen species generated from photoexcited fullerene as potential medicines: O₂^{•-} versus ¹O₂", *Journal of the American Chemical Society*, 125 (2003), 12803-12809
- 64 Weinstein, J.; Bielski, B.H.J., "Kinetics of the Interaction of HO₂ and O₂⁻ Radicals with Hydrogen Peroxide. The Haber- Weiss Reaction", *Journal of the American Chemical Society*, 101 1 (1979), 58-62
- 65 Yu, X-Y; Barker, J.R.; "Hydrogen peroxide photolysis in acidic aqueous solutions containing chloride ions. II. Quantum yield of HO·(aq) radicals"; *Journal of Physical Chemistry A*, 107 (2003), 1325-1332

-
- 66 Holroyd, R.A.; Bielski, B.H.J., "Photochemical generation of superoxide radicals in aqueous solutions", *Journal of the American Chemical Society*, 100 18 (1978), 5796-5800
- 67 Gonzalez, M.G. e outros, "Vacuum-ultraviolet photolysis of aqueous reaction systems", *Journal of Photochemistry and Photobiology C*; 5 (2004), 225-246
- 68 Baxendale, J.H.; Wilson, J.A., "The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities", *Transactions of the Faraday Society*, 53 (1957), 344-356
- 69 Valentine, J.S.; Miksztal, A.R.; Sawyer, D.T., "Methods for the study of superoxide chemistry in nonaqueous solutions", em *Methods in Enzymology*, vol.186 (1984), Academic Press, New York, 771-181
- 70 Kim, J.H. e outros, "The reductive half-reaction of xanthine oxidase", *The Journal of Biological Chemistry*, 271 12 (1996), 6771-6780
- 71 Luna, A.J.; VII Congresso ELAFOT, Viña del Mar, Chile, 11/2002, Resumo OP23, 37
- 72 Bossmann, S.H. e outros, "New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton Reactions.", *Journal of Physical Chemistry A*, 102 (1998),5542-5550
- 73 Martyanov, I.N.; Savinov, E.N.; Parmon, V.N., "A comparative study of efficiency of photooxidation of organic contaminants in water solutions in various photochemical and photocatalytic systems. 1. Phenol photooxidation promoted by hydrogen peroxide in a flow reactor", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 107 (1997), 227-231
- 74 Kiwi, J.; Lopez, A.; Nadtochenko, V.; "Mechanism and kinetics of the OH⁻ radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻)"; *Environmental Science & Technology*, 34 (2000), 2162-2168
- 75 Pozdnyakov, I.P. e outros, "Mechanism of Fe(OH)²⁺(aq) photolysis in aqueous solution", *Pure and Applied Chemistry*, 72 (2000), 2187-2197
- 76 De Grey, A.D.N.J., "HO₂[•]: The Forgotten Radical", *DNA and Cell Biology*, 21 4 (2002), 251-257

-
- 77 Braun, A.M.; Maurette, M-T.; Oliveros, E., "Superoxide anion" em *Photochemical Technology*, John Wiley & Sons, cap. 11.9 (1991), 484
- 78 Bigda, R., "Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment", *Chemical Engineering Progress*, 1995 (Dec), 62-66
- 79 Gierst, L. e outros, "Electrogeneration and some properties of the superoxide ion in aqueous solutions", *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 39 (1972), 201-216
- 80 Wei, Y.; Dang, X.; Hu, Sh., "Electrochemical properties of superoxide ion in aprotic media", *Russian Journal of Electrochemistry*, 40 4 (2004), 450-454
- 81 Ortiz, M.E.; Núñez-Vergara, L.J.; Squella, J.A., "Voltammetric determination of the heterogeneous charge transfer rate constant for superoxide formation at a glassy carbon electrode in aprotic medium", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 549 (2003), 157-160
- 82 Moorcroft, M.J.; Hahn, C.E.W.; Compton, R.G., "Electrochemical studies of the anaesthetic agent enflurane in the presence of oxygen: reaction with electrogenerated superoxide", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 541 (2003), 117-131
- 83 Gibian, M.J., e outros, "Reactivity of superoxide ion with carbonyl compounds in aprotic solvents", *Journal of the American Chemical Society*, 101 3 (1979), 640-644
- 84 Christensen, H.; Sehested, K., "HO₂ and O₂⁻ radicals at elevated temperatures", *Journal of Physical Chemistry*, 92 (1988), 3007-3011
- 85 Bieslki, B.H.J. e outros, "Reactivity of HO₂/O₂ radicals in aqueous solutions", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 14 (1985), 1041-1100
- 86 Yeager, E., "Dioxygen electrocatalysis: mechanisms in relation to catalyst structure", *Journal of Molecular Catalysis*, 38 (1986), 5-25
- 87 Kastening, V.B.; Kazemifard, G., "Elektrochemische Reduktion von Sauerstoff zum Superoxid-Anion in waessriger Loesung", *Berichte der Bunsen-esellschaft fuer physikalische Chemie*, 74 6 (1970), 551-556

-
- 88 Colombari, E. e outros, “Espécies reativas de oxigênio no controle neurovegetativo da pressão arterial”, *X Simpósio Brasileiro de Fisiologia Cardiovascular*, Cap VIII (2006), 77-88
- 89 Tian, Y.; Mao, L.; Ohsaka, T., “Electrochemical biosensors for superoxide anion”, *Current Analytical Chemistry* 2 1 (2006), 51-58
- 90 Bauer, D.; Beck, J-P., “Électrochimie de l’oxygène et de ses produits de réduction dans lês solvants et lês sels fondus”, *Electroanalytical Chemistry and interfacial Electrochemistry*, 40 (1972), 233
- 91 Peover, M.E.; White, B.S., “Electrolytic reduction of oxygen in aprotic solvents: the superoxide ion”, *Electrochimica Acta*, 11 (1966), 1061-1067
- 92 Maricle, D.L.; Hodgson, W.G., “Reduction of oxygen to superoxide anion in aprotic solvents”, *Analytical Chemistry*, 37 (1965), 1562-1565
- 93 Goolsby, A.D.; Sawyer, D.T., “Electrochemical reduction of superoxide ion and oxidation of hydroxide ion in dimethyl sulfoxide”, *Analytical Chemistry*, 40 (1968), 83-86
- 94 Fee, J.A.; Hildenbrand, P.G., “On the development of a well-defined source of superoxide ion for studies with biological systems”, *FEBS Letters*, 39 1 (1974), 79-82
- 95 Wei, Y.; Dang, X.; Hu, Sh., “Electrochemical properties of superoxide ion in aprotic media”, *Russian Journal of Electrochemistry*, 40 4 (2004), 400-403
- 96 Chevalet, J., e outros, “Electrogeneration and some properties of the superoxide ion in aqueous solutions”, *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 39 (1972), 201-216
- 97 Bianchi, G.; Mazza, F.; Mussini, T., “Catalytic decomposition of acid hydrogen peroxide solutions on platinum, iridium, palladium and gold surfaces”, *Electrochimica Acta*, 7 (1962), 457
- 98 Gerischer, R.; Gerischer, H., “Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on metallic platinum”, *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie*, 6 (1956), 178-200
- 99 Pauling, L., *The nature of the chemical bond*, 1960, Cornell University Press, 3^a ed., 351

-
- 100 Atkins, P.W., "Equilibrium electrochemistry", em *Physical Chemistry*, 1998, Oxford University Press, capítulo 10, 243-282
- 101 Tarasevich, M.; Sadwoski, A.; Yeager, E., "Kinetics and mechanisms of electrode processes", em *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, vol. 7 (1983), Plenum Press, New York, 301-398
- 102 Yablokova, I. E.; Bagotskii, V. S., "Equilibrium potential of the system oxygen-hydrogen peroxide", *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 85 (1952), 599-602
- 103 Bagotskii, V.S.; Yablokova, I.E.; Lomonosov, M.V., "Mechanism of electrochemical reduction of oxygen and hydrogen peroxide on a mercury electrode", *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 27 (1953), 1663-1675
- 104 Kolthoff, I.M.; Miller, C.S., "The reduction of oxygen at the dropping mercury electrode", *Journal of the American Chemical Society*, 63 (1941), 1013-1017
- 105 resultado da pesquisa por "Ilkovic equation": <http://webferret.search.com/click?wf.ilkovic+equation, www.chemistry.adelaide.edu.au%2Fexternal%2Fsoc-rel%2Fcontent%2Fpolarogr.htm, aol> (último acesso 16.02.2007)
- 106 Kuta, J.; Koryta, J., "Reduction of oxygen at the mercury electrode", *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 30 12 (1965), 4095-4110
- 107 Traube, M., "Ueber Aktivierung des Sauerstoffs", *Chemische Berichte*, 15 (1882), 2421-2434
- 108 resultado da pesquisa por "surfactant": <http://www.iupac.org/goldbook/S06194.pdf>, IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2ª ed. (1997), (último acesso em 08.03.2007)
- 109 Kastening, B.; Vavricka, S., "Dismutation kinetics of the nitrobenzene radical anion", *Berichte der Bunsen-Gesellschaft*, 72 1 (1968), 27-32
- 110 Kastening, B., "Rapid reactions of short-lived electrochemically produced radicals in electrolytic cells using E.P.R. spectrometer", *Fresenius' Zeitschrift fuer Analytische Chemie*, 224 1 (1967), 196-211
- 111 Czapski, G., "Pulse radiolysis studies in oxygenated alkaline solutions", *Journal of Physical Chemistry*, 71 6 (1967), 1683-1687
- 112 Behar, D. e outros, "Acid dissociation constant and decay kinetics of the perhydroxyl radical", *Journal of Physical Chemistry*, 74 17 (1970), 3209-13

-
- 113 Chen, S.; Yan, G.; Schwartz, M. A.; Perrin, J. H.; Schulman, S. G., "Penicillin-enhanced chemiluminescence of the luminol-hydrogen peroxide-cobalt system", *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 80 11 (1991), 1017-1019
- 114 Foldes-Papp, Z. e outros, "Oxidative stress caused by acute and chronic exposition to altitude", *Wiener medizinische Wochenschrift*, 155 (2005), 136-142
- 115 Zang, L.; Misra, H.P., "EPR kinetic studies of superoxide radicals generated during the autoxidation of 1-methyl-4-phenyl-2,3-dihydropyridinium, a bioactivated intermediate of Parkinsonian-inducing neurotoxin 1-methyl-4-phenyl-1,2,3,6-tetrahydropyridine", *Journal of Biological Chemistry*, 267 33 (1992), 23601-23608
- 116 Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T.A., "Voltametria" em *Princípios de Análise Instrumental*, Artmed Editora S.A. (1998), São Paulo, capítulo 25, 584
- 117 Bluess-Herman, C.; Gierst, L., "The case of two-dimensional phase transitions involving surfactants at the water-mercury interface", *Colloids and Surfaces*, 12 (1984), 137-150
- 118 Lipkowski, J. e outros, "Mechanism of electron transfer through monomolecular films of neutral organic species adsorbed at an electrode surface", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 202 (1986), 169-189
- 119 Kastening, B.; Holleck, L., "Protonen- und Elektronen-transfer an inhibitorbedeckten Elektroden", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 27 (1970), 355-368
- 120 Barnham, K.J.; Masters, C.L.; Bush, A.I.; "Neurodegenerative diseases and oxidative stress", *Nature Reviews - Drug Discovery*, 3 (2004), 205-214
- 121 Srinivasan, R.; de Levie, R., "Condensed thymine films at the mercury/water interface part II. Effects on electrode kinetics", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 201 (1986), 145-152
- 122 resultado da pesquisa por "inner-sphere electron transfer" e "outer-sphere electron transfer": <http://goldbook.iupac.org/I03052.html>, <http://goldbook.iupac.org/O04351.html>, IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2ª ed. (1997), (último acesso em 20.03.2007)

-
- 123 Sawyer, D.T.; Seo, E.T., “One-electron mechanism for the electrochemical reduction of molecular oxygen”, *Inorganic Chemistry*, 16 (1977), 499-501
- 124 Sem, R.K.; Zagal, J.; Yeager, E., “The electrocatalysis of O₂ reduction”, *Inorganic Chemistry*, 16 (1977), 3379-3380
- 125 Sabatani, E. e outros, “Thioaromatic monolayers on gold: a new family of self-assembled monolayers”, *Langmuir*, 9 (1993), 2974-2981
- 126 Lee, J.D., *Química Inorgânica – um novo texto conciso*, tradução da 3^a edição inglesa (1980), Ed. Edgard Blücher Ltda., 352-353
- 127 Gutman, V.; Gritzner, G.; Danksagmüller, K.; “Solvent effects on the redox potential of hexacyanoferrate (III) – Hexacyanoferrate (II)”, *Inorganica Chimica Acta*, 17 1 (1976), 81-86
- 128 Weaver, M.J.; Anson, F.C.; “Distinguishing between Inner- and Outer-Sphere Electrode Reactions. Reactivity Patterns for Some Chromium(III)-Chromium(II) Electron-Transfer Reactions at Mercury Electrodes”, *Inorganic Chemistry*, 15 8 (1976), 1871-1881
- 129 Protsailo, L.V.; Fawcett, R.; “Studies of electron transfer through self-assembled monolayers using impedance spectroscopy”, *Electrochimica Acta*, 45 (2000), 3497-3505
- 130 Kaufman, F.B.; Engler, E.M., “Solid-state spectroelectrochemistry of cross-linked donor bound polymer films”, *Journal of The American Chemical Society*, 101 (1979), 547-549
- 131 Laviron, E., “Electron transfer mediated by redox polymer electrodes”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 131 (1982), 61-75
- 132 Hupp, J.T.; Weaver, M.J., “Experimental estimate of the electron-tunneling distance for some outer-sphere electrochemical reactions”, *Journal of Physical Chemistry*, 88 (1984), 1463-1467
- 133 Miller, C.; Cuendet, P.; Grätzel, M., “Adsorbed ω-hydroxy thiol monolayers on gold electrodes: evidence for electron tunneling to redox species in solution”, *Journal of Physical Chemistry*, 95 (1991), 877-886

-
- 134 Xu, J.; Li, H-L.; Zhang, Y., “Relationship between electronic tunneling coefficient and electrode potential investigated using self-assembled alkanethiol monolayers on gold electrodes”, *Journal of Physical Chemistry*, 97 (1993), 11497-11500
- 135 Waldeck, D.H., “Control of the electron transfer rate between cytochrome c and gold electrodes by the manipulation of the electrode’s hydrogen bonding character”, *Langmuir*, 19 (2003), 2378-2387
- 136 Seyfang; B.; Braun, A.M., “Untersuchungen zur elektrochemischen Generierung von Superoxid – Anionradikalen ($O_2^{\bullet-}$) an verschiedenen Elektroden in wässrigen Elektrolyten”, Tese de conclusão de graduação (Diplomarbeit) - Universitaet Karlsruhe (defendida em 12/2005)
- 137 Gyllenhammar, H., “Lucigenin chemiluminescence in the assessment of neutrophil superoxide production”, *Journal of Immunological Methods*, 97 (1987), 209-213
- 138 Vasquez-Vivar, J., e outros, “Superoxide anion formation from lucigenin: an electron spin resonance spin-trapping study”, *FEBS Letters*, 403 (1997), 127-130
- 139 Trush, M.A.; Wilson, M.E.; Van Dyke, K., “The generation of chemiluminescence (CL) by phagocytic cells”, *Methods in Enzymology*, 57 (1978), 462-494
- 140 Wang, P.; Zweier, J.L., “Measurement of nitric oxide and peroxynitrite generation in the postischemic heart”, *Journal of Biological Chemistry*, 271 (1996), 29223-29230
- 141 Dambrova, M., e outros, “Improved method for EPR detection of DEPMPO-Superoxide radicals by liquid nitrogen freezing”, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 275 (2000), 895-898
- 142 Renukambal, A.; Shakuntala, K. “Stabilization of superoxide ion in aqueous media by triptophan”, *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 19 (1988), 161-172
- 143 Halliwell, B., “The SOD activity of Fe-complexes”, *FEBS Letters*, 56 (1975), 34-40
- 144 Ostrakhovitch, E.A.; Afanas’ev, I.B., “Oxidative stress in rheumatoid arthritis leukocytes: suppression by rutin and other antioxidants and chelators”, *Biochemical Pharmacology*, 62 6 (2001), 743-746

-
- 145 Nanjo, F. e outros, "Radical scavenging activity of tea catechins and their related compounds", *Bioscience and Biotechnology in Biochemistry*, 63 9 (1999), 1621-1623
- 146 Nakanishi, I., e outros, "Direct detection of superoxide anion generated in C60-photosensitized oxidation of NADH and na analogue by molecular oxygen", *Journal of the Chemical Society – Perkin Transactions 2*, 1829-1833
- 147 Buess-Herman, C.; Gierst, L.; Vanlaethem-Meuree; N., "On the behaviour of molecules of the quinoline group at the water-mercury interface", *J. Electroanal. Chem.*, 123 (1981), 1-19
- 148 Plakhotnik, V. A., "Effect of the concentration of iron (III) aqua ions on the decomposition rate of hydrogen peroxide inhibited by tetranitromethane", *Izvestiya Akademii Nauk SSSR - Seriya Khimicheskaya*, 3 (1974), 503-506
- 149 Agalidis, I. e outros, "Purification, redox and spectroscopic properties of the tetraheme cytochrome c isolated from *Rubrivivax gelatinosus*", *European Journal of Biochemistry*, 261 (1999), 325-336
- 150 Bockris, J.O'M.; Damjanovic, A.; Rao, M.L.B., "Nuclear magnetic resonance spectroscopy. Long range phosphorus-31-hydrogen-1 spin-spin coupling", *Journal of Physical Chemistry*, 67 (1963), 2508-2509
- 151 Martins, M.E.; Córdova O, R.; Arvía, A.J., "The potentiodynamic electroformation and electroreduction of the o-containing layer on gold in alkaline solutions", *Electrochimica Acta*, 26 11 (1981), 1547-1554
- 152 Burke, L.D.; O'Sullivan, J.F., "A study of the electrocatalytic behaviour of gold in base using ac voltammetry", *Electrochimica Acta*, 37 4 (1992), 585-594
- 153 Burke, L.D.; Lee, B.H., "An investigation of the electrocatalytic behaviour of gold in aqueous media", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 330 (1992), 637-661
- 154 Hicling, A., "The anodic behaviour of metals. Part II.—Gold", *Transactions of the Faraday Society*, 42 (1946), 518-512
- 155 Trasatti, S.; Petrii, O.A., "Real surface area measurements in electrochemistry", *Pure & Applied Chemistry*, 63 5 (1991), 711-734

-
- 156 Schultze, J.W.; Vetter, K.J., “Kinetics of the electrochemical formation and reduction of monomolecular oxide layers on gold”, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft fuer Physikalische Chemie*, 75 (1971), 470-481
- 157 Damjanovic, A.; Genschaw, M.A.; Bockris, J. O’M., “Hydrogen peroxide formation in oxygen reduction at gold electrodes : II. Alkaline solution”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 15 2-3 (1967), 173-180
- 158 Kolthoff, J.M.; Jordan, J., “Exaltation of the limiting current of oxygen by hydrogen peroxide at the rotated gold electrode as a means for amperometric determination of traces of oxygen”, *Analytical Chemistry*, 24 6 (1952), 1071-1072
- 159 Laitinen, H.A.; Enke, C.G., “The Electrolytic Formation and Dissolution of Oxide Films on Platinum”, *Journal of The Electrochemical Society*, 107 9 (1960), 773-781
- 160 Sawyer, D.T.; Interrante, L.V., “Electrochemistry of dissolved gases: II. Reduction of oxygen at platinum, palladium, nickel and other metal electrodes”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2 (1961), 310- 327
- 161 Hoare, J.P., “The normal oxygen potential on bright platinum”, *Journal of the Electrochemical Society*, 110 (1963), 1019
- 162 Hoare, J.P.; Thacker, R.; Wiese, C.R., “Sorption of oxygen from solution by noble metals : II. Nitric acid-passivated bright platinum”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 30 (1971), 15-23
- 163 <http://www.iupac.org/publications/compendium/index.html>
- 164 Bockris, J. O’M.; Reddy, A.K.N.; Gamboa-Aldeco, M.; “Metal-Water Interactions” in *Modern Electrochemistry 2A*, Kluwer Academic, 2nd edition, 896-897
- 165 Liang, H-D.; “Investigation into non-covalent interaction between gold and sulfur clusters by TOF SIMS”; *Zhongguo Kuangye Daxue Xuebao*, 30 6 (2001), 593-599
- 166 McNeil, C.J., e outros, “Application of the electrochemistry of cytochrome c to the measurement of superoxide radical production”, *Free radical research communications*, 7 2 (1989), 89-96
- 167 Campanella, L., e outros, “New biosensor for superoxide radical used to evidence molecules of biomedical and pharmaceutical interest having radical scavenging

-
- properties”, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 23 (2000), 69-76
- 168 McNeil, C.J., e outros, “Electrochemical sensors for direct reagentless measurement of superoxide production by human neutrophils”, *Free Radical Research Communications*, 17 6 (1992), 399-406
- 169 Fabian, R.H.; DeWitt, D.S.; Kent, T.A., “In vivo detection of superoxide anion production by the brain using a cytochrome c electrode”, *Journal of cerebral blood flow and metabolism*, 15 2 (1995), 242-7
- 170 Ge, B.; Lisdat, F., “Superoxide sensor base don cytochrome c immobilized on mixed-thiol SAM with a new calibration method”, *Analytica Chimica Acta*, 454 (2002), 53-64
- 171 Matsumoto, F.; Tokuda, K., Ohsaka, T., “Electrogeneration of superoxide ion on thiophenol-modified gold electrode in aqueous solution”, *Denki Kagaku*, 63 13 (1995), 1205-1208
- 172 Ruan, C., e outros, “A reagentless amperometric hydrogen peroxide biosensor based on covalently binding horseradish peroxidase and thionine using a thiol-modified gold electrode”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 455 (1998), 121-125
- 173 Kane Jennnings, G. e outros, “Effect of chain length on the protection of copper by n-alkanethiols”, *Langmuir*, 14 (1998), 6130-6139
- 174 Gui, J.Y. e outros, “Adsorption and surface structural chemistry of thiophenol, benzyl mercaptan, and alkyl mercaptans. Comparative studies at silver(111) and platinum(111) electrodes by means of Auger spectroscopy, electron energy loss spectroscopy, low energy electron diffraction and electrochemistry”, *Langmuir*, 7 (1991), 955-963
- 175 Carron, K.T.; Hurley, L.G., “Axial and azimuthal angle determination with surface-enhanced Raman spectroscopy: thiophenol on copper, silver, and gold metal surfaces”, *Journal of Physical Chemistry*, 95 (1991), 9979-9984
- 176 Bryant, M.A.; Joa, S.L.; Pemberton, J.E., “Raman scattering from monolayer films of thiophenol and 4-mercaptopyridine at Pt surfaces”, *Langmuir*, 8 (1992), 753-756

-
- 177 Kochevar, I.E.; Chung, F.L.; Jeffrey, A.M., "Photoaddition of chlorpromazine to DNA", *Chemico-biological interactions*, 51 3 (1984), 273-284
- 178 Shen, Z.; Procházka, R.; Daub, J.; Fritz, N.; Acar, N.; Schneider, S., "Towards modelling light processes of blue-light photoreceptors. Pyrene-isalloxazine (flavin) - phenothiazine triad: electrochemical, photophysical, investigations and quantum chemical calculations", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5 (2003), 3257-3269
- 179 Fungo, F.; Jenekhe, S.A.; Bard, A.J., "Plastic electrochromic devices: electrochemical characterization and device properties of a phenothiazine-phenylquinoline donor-acceptor polymer", *Chemistry of materials*, 15 6 (2003), 1264-1272
- 180 Schlereth, D.D.; Katz, E.; Schimdt, H-L., "Surface-modified gold electrodes for electrocatalytic oxidation of NADH based on the immobilization of phenoxazine and phenothiazine derivatives on self-assembled monolayers", *Electroanalysis*, 7 1 (1995), 46-54
- 181 Konno, A.; Ochi, T.; Fuchigami, T., "Photoelectrochemical reactions of organic compounds. II. Preparation and photocurrent response of self-assembled phenothiazine substituted alkanethiol modified electrodes", *Denki Kagaku*, 65 6 (1997), 483-484
- 182 Ohtani, M.; Kuwabata, S.; Yoneyama, H., "Electrochemical oxidation of reduced nicotinamide coenzymes at Au electrodes modified with phenothiazine derivative monolayers", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 422 (1997), 45-54
- 183 Wang, R.L.; Buhrmester, C.; Dahn, J.R., "Calculations of oxidation potentials of redox shuttle additives for Li-Ion cells", *Journal of the Electrochemical Society*, 152 2 (2006), A445-A449
- 184 Billon, J.P., "Electrochemical properties of phenothiazine", *Bulletin de la Societe Chimique de France*, (1960), 1784-1785
- 185 Zimová, N., e outros, "The effect of the structure of the substituent in the position ten on the voltammetric behaviour of phenothiazine derivatives", *Collection of the Czech Chemical Communication*, 55 (1990), 63-71

-
- 186 Cauquis, G.; Deronzier, A.; Serve, D., “La préparation électrochimique des biphénothiazinyles et leur comportement anodique caractéristique des molécules à deux sites électroactifs”, *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 47 (1973), 193-198
- 187 Wagner, E.; Filipek, S.; Kalinowski, M. K., “Visible absorption spectra of the phenothiazine radical cation and its 10-substituted derivatives”, *Monatshefte fuer Chemie*, 119 (1988), 929-932
- 188 Kabasakalian, P.; McGlotten, J., “Polarographic oxidation of phenothiazine tranquilizers”, *Analytical Chemistry*, 31 (1959), 431-433
- 189 Billon, J.P., “Electrochemical properties of phenothiazine. Its oxidation in acetonitrile at a platinum electrode”, *Bulletin de la Societe Chimique de France*, (1961), 1923-1929
- 190 Merkle, F. H.; Discher, C. A., “Controlled-potential coulometric analysis of N-substituted phenothiazine derivatives”, *Analytical Chemistry*, 36 8 (1964), 1639-1643
- 191 Informação pessoal de Dra Manju Thankamoni Amma
- 192 Bell, J.D., e outros, “The crystal structure of phenothiazine”, *Chemical Communication*, 1968, 1656-1657
- 193 Greef, R., e outros, “Steady state and potential step techniques”, em *Instrumental Methods in Electrochemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1985, 43 – 75
- 194 Niebler, S.; Braun, A.M., “Funktionalisierung von Goldelektroden mit Organischen Monoschichten und Kanalproteinen”, tese de doutorado – Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität Fridericiana Karlsruhe (defendida em 24.02.2005)
- 195 <http://www.ccdc.cam.ac.uk/> - ConQuest 1.7
- 196 McDowell, J.J.H, “The crystal and molecular structure of phenothiazine”, *Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, B32 1 (1976), 5-10
- 197 MacDonald, J.R. (editor) em *Complex Nonlinear Least Squares Impittance Fitting Program, LEVM 7.0*, Department of Physics and Astronomy, University of North Carolina, Chapel Hill, NC, 1990

-
- 198 Strbac, S.; Adzic, R.R., “The influence of pH on reaction pathways for O₂ reduction on the Au (100) face”, *Electrochimica Acta*, 41 18 (1996), 2903-2908
- 199 Burke, L.D.; O’Sullivan, J.F., “A study of the electrocatalytic behaviour of gold in base using ac voltammetry”, *Electrochimica Acta*, 37 4 (1992), 585-594
- 200 Greef, R., e outros, “Electrode reactions involving adsorbed intermediates”, em *Instrumental Methods in Electrochemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1985, 231-250
- 201 Oesch, U.; Janata, J., “Electrochemical study of gold electrodes with anodic oxide films. – I. Formation and reduction behaviour of anodic oxides on gold”, *Electrochimica Acta*, 28 9 (1983), 1237-1246
- 202 Córdova, R.O.; Martins, M.E.; Arvía, A.J., “Response of the polycrystalline gold/alkaline solution interface to complex potentiodynamic perturbations within the potential range of the thermodynamic stability of water”, *Electrochimica Acta*, 25 (1980), 453-459
- 203 Strbac, S.; Adzic, R.R., “The influence of HO⁻ chemisorption on the catalytic properties of gold single crystal surfaces for oxygen reduction in alkaline solutions”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 403 (1996), 169-181
- 204 Burke, L.D., e outros, “Incipient hydrous oxides - The missing link in noble metal electrocatalysis”, *Journal of the Electrochemical Society*, 136 (1989), 1015-1021
- 205 Valores calculados usando o ACD/Labs Software V8.14 para Solaris (último acesso pelo SciFinder Scholar em 21.11.2006)
- 206 David, R. (editor), *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC, 87th edition
- 207 Widrig, C.A.; Chung, C.; Porter, M.D., “The electrochemical desorption of n-alkanethiol monolayers from polycrystalline gold and silver electrodes”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 310 (1991), 335
- 208 Bockris, J.O’M.; Khan, S.U.M., “Effects of chemically modified electrodes”, em *Surface Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1993, 706-707
- 209 Dijkstra, M. e outros, “Effect of hexacyanoferrate (II/III) on self-assembled monolayers of thioctic acid and 11-mercaptopundecanoic acid on gold”, *Langmuir*, 18 (2002), 3105-3112

-
- 210 Mendes, R.K. e outros, “Characterization of self-assembly thiols monolayers on gold surface by electrochemical impedance spectroscopy”, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 15 6 (2004), 849-855
- 211 Ding, S-J. e outros, “Impedance spectral studies of self-assembly of alkanethiols with different chain lengths using different immobilization strategies on Au electrodes”, *Analytica Chimica Acta*, 554 (2005), 43-51
- 212 Ticianelli, E.A.; Gonzalez, E.R., “A dupla camada elétrica”, em *Eletroquímica*, Edusp, 1998, 23-75
- 213 Kane Jennings, G. e outros, “Effect of chain length on the protection of copper by n-alkanethiols”, *Langmuir*, 14 (1998), 6130-6139
- 214 Diao, P. e outros, “Studies of structural disorder of self-assembled thiol monolayers on gold by cyclic voltammetry and ac impedance”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 464 (1999), 61-67
- 215 Bockris, J. O’M.; Reddy, A.K.N.; Gamboa-Aldeco, M., “Impedance spectroscopy”, em *Modern Electrochemistry: Fundamentals of electrochemistry*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2nd edition, vol. 2A, 1127-1139
- 216 Finklea, H.O. e outros, “Blocking oriented monolayers of alkyl mercaptans on gold electrodes”, *Langmuir*, 3 (1987), 409-413
- 217 Porter, M.D.; Bright, T.B.; Chidsey, C.E.D., “Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 4. Structural Characterization of Normal-Alkyl Thiol Monolayers on Gold by Optical Ellipsometry Infrared-Spectroscopy, and Electrochemistry”, *Journal of the American Chemical Society*, 109 (1987), 109, 3559
- 218 Finklea, H.O. e outros, “Formation of an organized monolayer by solution adsorption of octadecyltrichlorosilane on gold: electrochemical properties and structural characterization”, *Langmuir*, 2 (1986), 239-244
- 219 Finklea, H.O.; Snider, D.A.; Fedyk, J., “Passivation of pinholes in octadecanethiol monolayers on gold electrodes by electrochemical polymerization of phenol”, *Langmuir*, 6 2 (1990), 371-376
- 220 Boubour, E.; Lennox, R.B., “Stability of ω -functionalized self-assembled monolayers as a function of applied potential”, *Langmuir*, 16 (2000), 7464-7470

-
- 221 Evans, D.H.; Lingane, J.J., “The chronopotentiometric reduction of oxygen at gold electrodes”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 6 (1963), 283-299
- 222 Riepl, M.; Mirsky, V.M.; Wolfbeis, O.S.; “Electrical control of alkanethiols self-assembly on a gold surface as an approach for preparation of microelectrode arrays”, *Mikrochimica Acta*, 131 (1999), 29-34
- 223 Ishibashi, M. e outros, “Permeability of alkanethiol self-assembled monolayers adsorbed on copper electrodes to molecular oxygen dissolved in 0.5 M Na₂SO₄ solution”, *Electrochimica Acta*, 41 (1996), 241-248
- 224 Martin, H. F.; Price, S.; Gudzinowicz, B. J., “Evidence for the complexing of oxygen by phenothiazines”, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 103 2 (1963), 196-199

Apêndice A:**Dos sistemas fotoquímicos desenvolvidos**

Algumas atividades realizadas durante a parte inicial do doutorado serão relatadas neste Apêndice. Mais especificamente acerca das reações de Fenton aceleradas fotoquimicamente e de por quais intermediários ocorre a degradação de um poluente modelo (fenol), além do desenvolvimento com sucesso de métodos de separação de intermediários da oxidação do mesmo fenol e PEG por HPLC.

Aplicação das reações de Fenton aceleradas fotoquimicamente

As reações fotoquímicas, quando aumentam a velocidade de um processo de oxidação na presença de reagente de Fenton (sulfato ferroso), são denominadas reações de Fenton aceleradas fotoquimicamente, ou simplesmente processo “foto-Fenton”. A teoria sobre a reação de foto-Fenton e suas implicações em um sistema de degradação de poluentes aquosos foi apresentada no *capítulo 1.1.3. Dos processos de oxidação avançada*.

Realizaram-se experimentos de “foto-Fenton” com um poluente orgânico muito investigado, tanto através de processos oxidativos avançados^{I-III} quanto por técnicas eletroquímicas:^{IV,V} o fenol. Esta molécula é considerada poluente modelo, devido ao seu mecanismo bem estudado na literatura e pela larga experiência do grupo de pesquisa com o mesmo. Também foi estudada a oxidação de PEG e fenol pelo processo foto-Fenton, com algumas modificações no tipo de reator. Para o caso anterior, foi utilizado o reator híbrido, com apenas uma lâmpada de média pressão de Hg, e para o PEG e outro experimento com fenol, foi utilizado um reator com 12 lâmpadas de luz negra dispostas em círculo.

A técnica de HPLC aplicada ao estudo do processo foto-Fenton

Foi utilizado um método rápido, simples e eficiente para identificar e quantificar os últimos intermediários da degradação de PEG e fenol por HPLC. Complementarmente o estudo da formação dos intermediários principais e iniciais da degradação de fenol constituiu a primeira via de aproximação com o objeto de estudo.

Parte Experimental

Processo foto-Fenton

As primeiras atividades desenvolvidas na pesquisa foram a oxidação do composto modelo fenol e do polímero PEG pelo processo foto-Fenton, com ênfase na caracterização e especiação dos intermediários formados durante a reação, através das técnicas de HPLC e TOC.

Fotodegradações em solução aquosa

Para a fotodegradação do fenol, as condições, aparelhos e materiais utilizados foram as seguintes:

- Termostato ajustado para 30°C para a água de recirculação.
- Camisa de borossilicato para a lâmpada.
- Lâmpada de média pressão de mercúrio, 450 W nominal, marca Hanovia.
- Concentração inicial de fenol aproximadamente 14mM.
- 0,1 mmol L⁻¹ de sulfato ferroso, da Acros.
- 100 mmol L⁻¹ H₂O₂, da Acros.
- pH = 3, controlado por ácido sulfúrico (Merck) e hidróxido de sódio (Merck).
- Reator híbrido de volume total 2 L, como mostra a **Figura 1**.
- Duração do experimento: 3 horas.

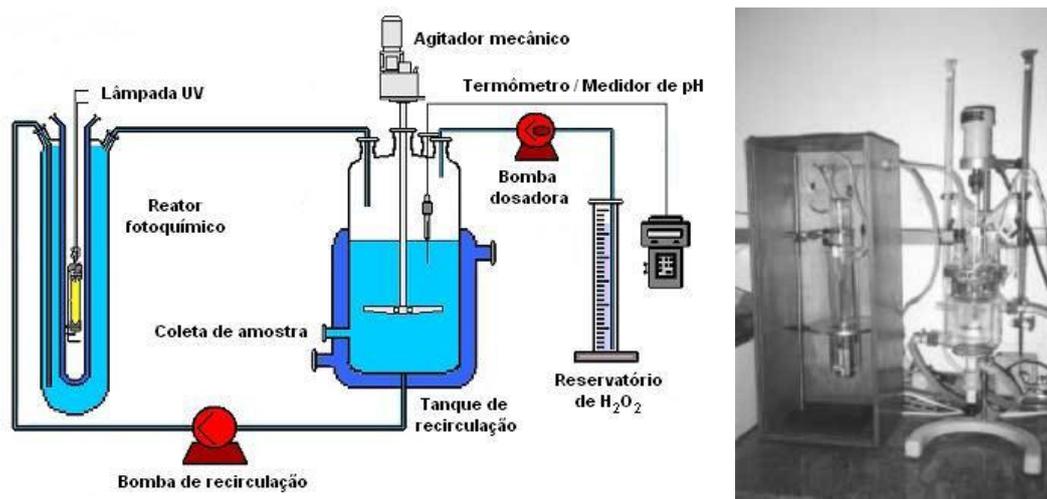


Figura 1: Reator fotoquímico, montado com uma lâmpada de vapor de mercúrio à pressão média de 450 W e esquema de funcionamento

O PEG utilizado foi oxidado nas seguintes condições de foto-Fenton ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) e por $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Fenol também foi oxidado nas condições de foto-Fenton no reator circular da **Figura 2**:^{VI}

- Termostato ajustado para 40°C para a água de recirculação.
- Camisa de borossilicato para a lâmpada.
- Lâmpada de média pressão, 400 W nominal, nacional da marca Phillips (método foto-Fenton).
- Lâmpadas fluorescentes (luz negra, Sylvania, 40 W) dispostas em círculo (método UV + H_2O_2).
- 3,67 g de PEG (1000 ppmC/L), 6000 g/mol de peso molecular (Vetec, grau P.A.).
- $[\text{FeSO}_4] = 1 \text{ mM}$ (método foto-Fenton).
- 24,93 mL de H_2O_2 Synth 35% (a concentração não foi determinada pelo método espectrofotométrico).
- Reator de capacidade de 2 L (veja **Figura 1**).

Reagentes para degradação do fenol pelo método foto-Fenton:

- Concentração de fenol aproximadamente 14 mM.

- 1 mmol L⁻¹ de sulfato ferroso, da Acros.
- 62,5 mmol L⁻¹ H₂O₂, da Acros.
- pH = 3, controlado por ácido sulfúrico (Merck) e hidróxido de sódio (Merck).
- Duração do experimento: 1 hora.

Esta metodologia foi utilizada para a análise de PEG, oxidado tanto pelo processo foto-Fenton, quanto pelo processo oxidativo por H₂O₂/UV. Para maiores informações, favor consultar a Giroto e outros.^{VI}

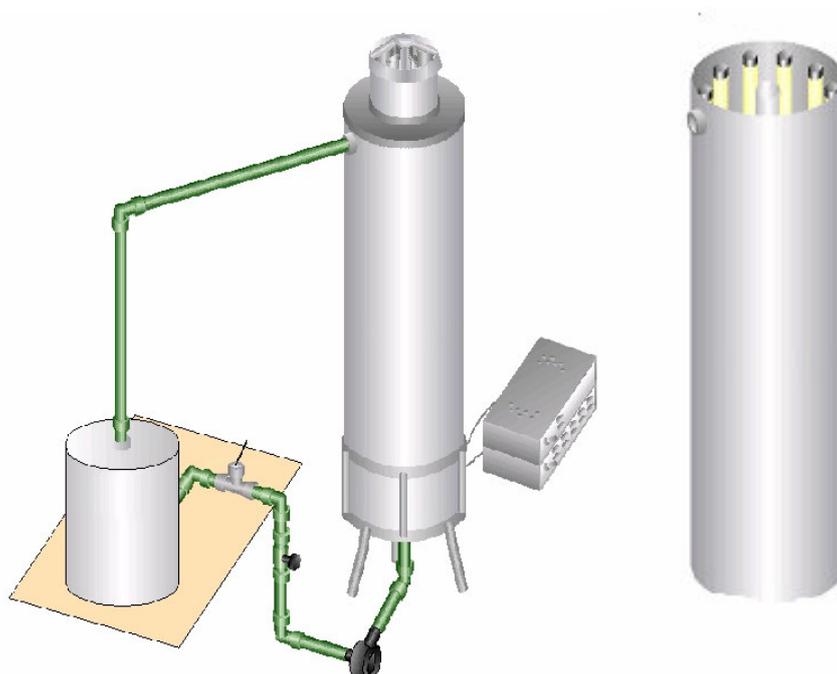


Figura 2: Reator fotoquímico com 12 lâmpadas de luz negra dispostas em círculo

Tratamento das amostras

Para as medidas de Carbono Orgânico Total (TOC), as amostras retiradas em intervalos de tempos regulares foram tratadas com uma solução contendo quantidades equimolares de 0,1 mol L⁻¹ cada de: iodeto de potássio (Sigma), sulfito de sódio (Merck) e hidróxido de sódio (Merck). Essa solução reage com a quantidade restante de água oxigenada e de espécies oxidantes no sistema, além de precipitar o restante de íons Fe⁺³ da amostra.

Após essa etapa, as amostras são passadas por filtros com poros de 2 μm de diâmetro (Millipore). Esse tratamento elimina as espécies que realizam a reação térmica de oxidação e, com isso, permite que as amostras possam ser congeladas para análise posterior. Para a análise de HPLC o tratamento é o mesmo.

Medidas de TOC

As medidas de TOC foram realizadas no equipamento TOC (Shimadzu TOC-5000A) nas alíquotas retiradas durante os experimentos de fotodegradação.

Método de separação de compostos aromáticos e ácidos carboxílicos por HPLC

As amostras da degradação de fenol em reator híbrido foram analisadas por cromatografia líquida de alto desempenho (LC-10 Class VP, Shimadzu). Para a análise dos compostos aromáticos por HPLC, foi utilizada uma coluna de fase reversa Shimpack C18 de 15 cm de comprimento (aparelho Shimadzu VP PDA, HPLC com detector de conjunto de diodos), sem coluna-guarda. Os intermediários foram identificados através de seu espectro de absorção UV-Vis. A fase móvel era constituída de uma solução aquosa 0,2% de ácido acético (solução A) e uma solução de metanol contendo 0,2% de ácido acético (solução B). O fluxo da fase móvel foi de 1 cm^3/min . Até 6 minutos, a fase móvel consistiu de 100% de A e, a partir desse momento, 20% da solução B começou a ser adicionada. Essa proporção foi mantida até o final da análise, aos 15 minutos. Todos os reagentes utilizados foram de grau HPLC e a água deionizada, purificada por um sistema Milli-Q. As alíquotas foram retiradas de 5 em 5 minutos nos primeiros 50 minutos de fotodegradação e em tempos mais espaçados até completar 3 horas.

Para a fotodegradação de fenol no reator circular, as amostras foram coletadas durante uma hora. Os métodos foram desenvolvidos variando a concentração e natureza

da fase móvel, para o caso das moléculas aromáticas e variando a temperatura e a concentração dos modificadores orgânicos, para o caso dos ácidos carboxílicos. A tabela abaixo resume a adaptação do método de gradiente acima descrito para a análise dos compostos aromáticos da fotodegradação de fenol em reator circular.

Tabela 1: Método gradiente para identificação dos intermediários aromáticos (t = 25°C)

Tempo/ min	MeOH 2% Hac (B)	H ₂ O 2% Hac (A)
0 – 6	0	100%
6 – 12	gradiente linear	
12 – 25	80%	20%
25 – 27	gradiente linear	
27 – 35	0	100%

Os intermediários formados ao final da degradação são todos ácidos carboxílicos de cadeia curta, de acordo com o mecanismo radicalar aceito.^{VII,VIII} Porém, os ácidos carboxílicos foram analisados por HPLC apenas nas amostras irradiadas no reator circular com luz negra. Foram recolhidas 7 amostras da fotodegradação de fenol (1000 ppmC/L) pelo método de Foto-Fenton e analisadas pelo método desenvolvido.

Para a análise cromatográfica dos ácidos carboxílicos intermediários foram utilizadas uma coluna de exclusão aniônica Hamilton PRP-X300 com a respectiva coluna de guarda (aparelho Shimadzu VP PDA, HPLC com detector de arranjo de diodos). Os intermediários foram detectados por UV-Vis usando o comprimento de onda de 210 nm. A fase móvel era constituída de uma solução aquosa de ácido sulfúrico, pH = 2,01, a uma temperatura de 40°C. O fluxo da fase móvel foi de 1 cm³/min. Foi feita eluição isocrática durante 30 minutos, embora todos os ácidos analisados eluíssem até 20 minutos nestas condições. Todos os reagentes utilizados eram grau HPLC ou P.A. e água deionizada foi purificada por um sistema Milli-Q.

Resultados

Fotodegradação em solução aquosa

Para a oxidação do fenol usando o reator da **Figura 1**, a partir de 30 minutos de reação, o mesmo é praticamente totalmente consumido, como pode ser visto pela Figura 3. Os intermediários principais são formados logo nos primeiros 25 minutos da reação, e em 150 minutos já não mais existem compostos orgânicos na mistura do reator (Figura 4). Isso comprova a eficiência do uso de concentrações consideradas catalíticas de sal de ferro (II).

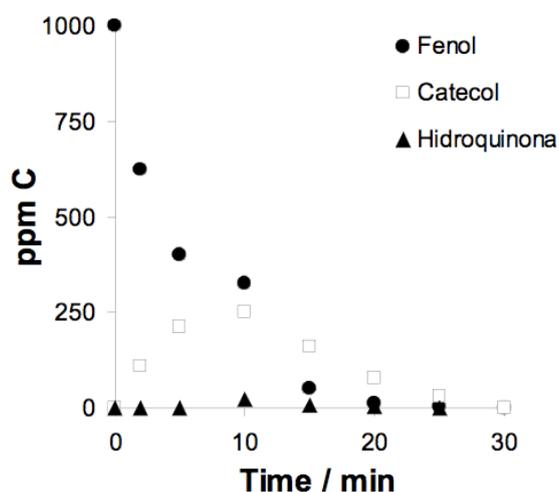


Figura 3: Desaparecimento do composto de partida (fenol) e intermediários formados ao longo do tempo de irradiação

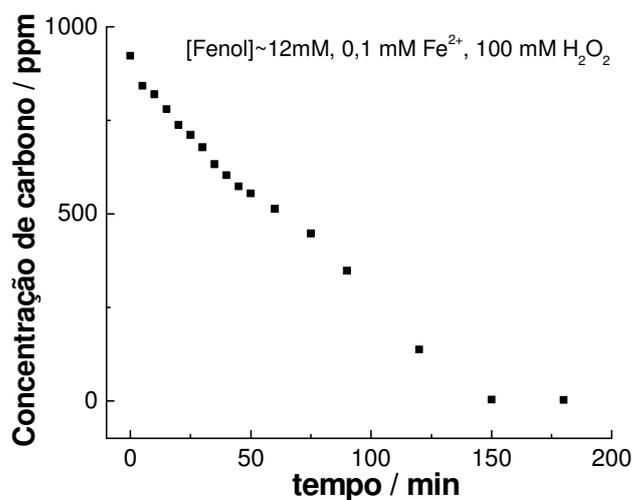
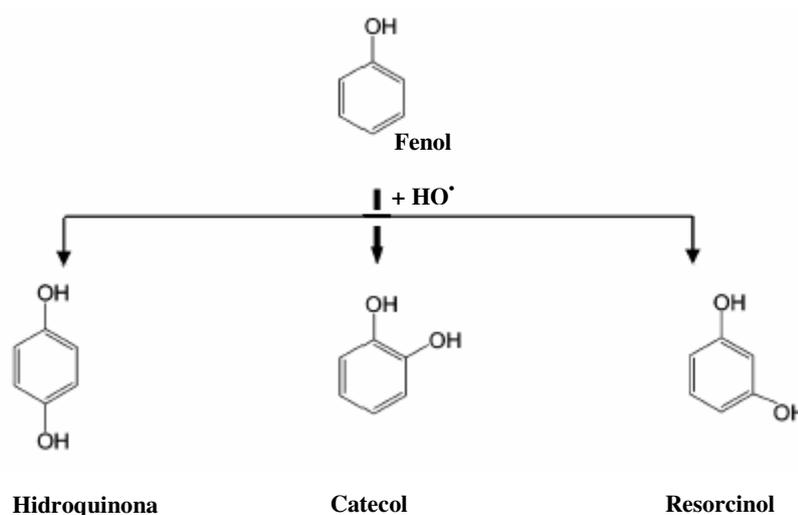


Figura 4 Consumo da carga orgânica durante a fotodegradação do fenol

Encontrar hidroquinona e catecol como principais intermediários da reação condiz com outros estudos mecanísticos de fotodegradação de compostos que reagem similarmente ao fenol, ou mesmo fenol.^{II,VII-IX} O mecanismo envolvido no início da reação é o ataque nucleofílico do radical hidroxila, em maior concentração no meio reacional, às posições mais favorecidas do anel aromático: orto e para, como mostrado no Esquema 1. Não será abordado nessa tese, mas formam-se ainda outros compostos hidróxi-substituídos, tais como: resorcinol e pirogalol (1,2,4 - triidróxibenzeno).^X



Esquema 1: Ataque nucleofílico do radical hidroxila ao fenol e primeiros intermediários formados

Com relação aos ácidos carboxílicos formados como intermediários de fotodegradação de fenol (Figura 5), em 25 minutos da degradação, todos os ácidos formados (menos fumárico) permanecem estáveis. Já o ácido tartárico e possivelmente outros não analisados transformam-se em ácido fumárico, que não é degradado por esse método. Assim, é necessário que outro processo de oxidação seja combinado a esse; biológico, fotoeletroquímico ou eletroquímico. A abertura dos anéis dos intermediários aromáticos mostrados acima leva à formação desses ácidos orgânicos. Conseqüentemente, ocorre uma progressiva diminuição do pH do meio reacional até aproximadamente 2, de acordo com Machulek.^X O ácido oxálico é o intermediário

formado mais resistente a esse processo de oxidação, em concordância com outros autores.^{XI, XII}

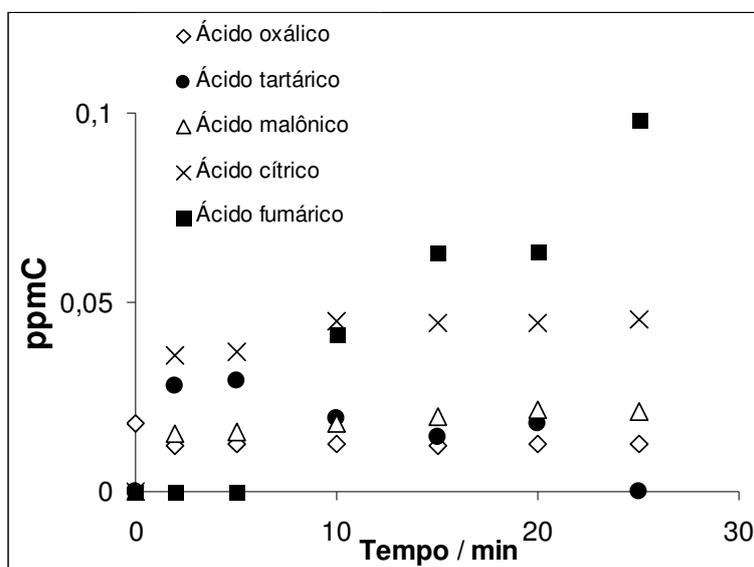


Figura 5 Ácidos carboxílicos formados durante a fotodegradação de fenol

Medidas de TOC

As medidas de TOC indicam a eficiência da degradação, já que pela diferença: $TOC = TC - IC$, onde TC = carbono total e IC = carbono inorgânico (carbonato e bicarbonato), consegue-se estabelecer quanto de matéria orgânica foi transformada em sais de carbonato e bicarbonato, ou seja, foi mineralizada. Em 150 minutos, pela Figura 4, vê-se que há zero ppm de carbono, ou seja, toda a matéria orgânica foi convertida em gás carbônico e sais de carbonato.

A oxidação ocorre de maneira mais rápida na primeira hora de reação, e mais lentamente até o final do experimento (duas horas e meia). Isso indica que os intermediários formados após a primeira hora são mais estáveis e, portanto, são oxidados mais dificilmente.

Análise por HPLC

Para o fenol oxidado pelo reator híbrido temos que, através da calibração do aparelho com as soluções padrão dos intermediários formados, foi possível realizar uma separação eficiente de hidroquinona, catecol e fenol. Apesar da calibração ter sido feita para os seguintes padrões: ácido oxálico, pirogallol (1,2,4 – benzenotriol), fenol, catecol, hidroquinona, p-benzoquinona (1,4 – benzoquinona), 4,4' – di-hidróxibifenila e resorcinol, o método desenvolvido conseguiu separar apenas o composto inicial e os dois intermediários em maior quantidade no início da degradação.

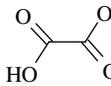
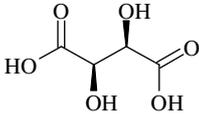
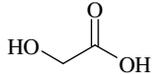
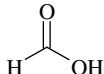
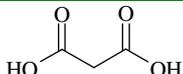
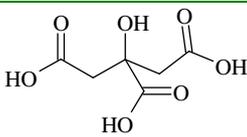
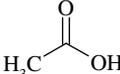
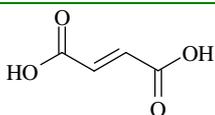
As concentrações de fenol e dos intermediários formados durante os primeiros minutos em maior quantidade (catecol e hidroquinona) foram quantificadas. Porém, o pico que consideramos relativo à molécula hidroquinona, obtido pela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência não é somente hidroquinona, mas sim uma mistura com benzoquinona. Isso acontece, pois hidroquinona e benzoquinona interconvertem-se rapidamente. Hidroquinona converte-se em benzoquinona em altas concentrações de oxigênio dissolvido no meio (que é o caso em sistema aberto), e benzoquinona converte-se em hidroquinona através de protonação, favorecida em pHs suficientemente baixos (a reação é realizada em pH controlado a 3). Há estudos cromatográficos que revelam que a concentração de oxigênio dissolvido e o pH são cruciais para a definição dos picos na separação dessas duas espécies.^{XIII}

Para os intermediários aromáticos, embora com base na aplicação dos métodos das referências,^{XIV-XVIII} não foi possível empregar um único método para a análise de uma amostra real total. O método usado foi eficiente na separação de 4 compostos em uma solução padrão: hidroquinona, catecol, ácido oxálico e fenol.

Os ácidos foram quantificados pelo método da área (integração pelo próprio programa Class VP da Shimadzu). Essa aproximação é razoável para picos que se

aproximam de uma distribuição gaussiana, mas é menos satisfatório para picos baixos, muito largos ou assimétricos. Enfim, é um método razoável quando uma alta precisão é importante. Na Tabela 2 apresenta-se os tempos de retenção obtidos com esse método para soluções padrão; o cromatograma é apresentado na Figura 6. Essas soluções padrão foram feitas para obterem-se curvas de calibração para todos os ácidos utilizando concentrações diferentes.

Tabela 2 Tempos de retenção dos ácidos carboxílicos de soluções padrão

Substância	t_R / min	$MM / \text{g mol}^{-1}$	Fórmula molecular	Fórmula estrutural
Ácido oxálico	2,06	126,07	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Ácido tartárico	2,55	150,09	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	
Ácido glicólico	2,85	76,05	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$	
Ácido fórmico	3,31	68,01	CH_2O_2	
Ácido malônico	3,92	104,06	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$	
Ácido cítrico	4,36	210,15	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
Ácido acético	6,63	60,05	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	
Ácido fumárico	12,40	116,07	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	

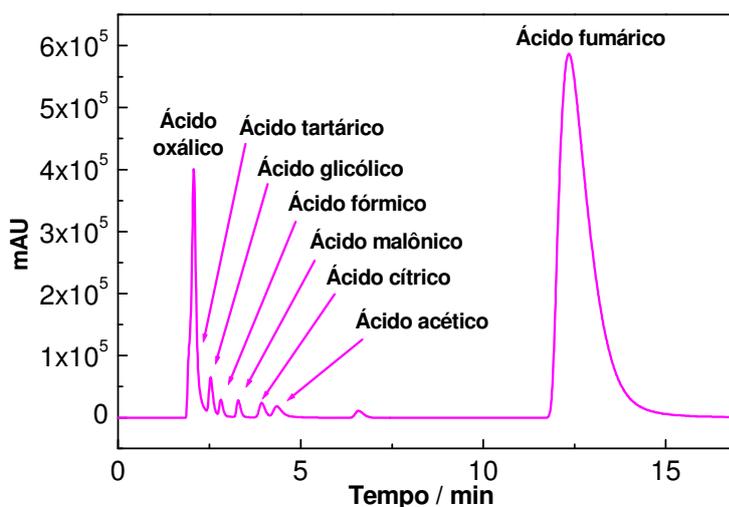


Figura 6 Soluções padrão 200 µg mL⁻¹ de cada ácido diluídos em água

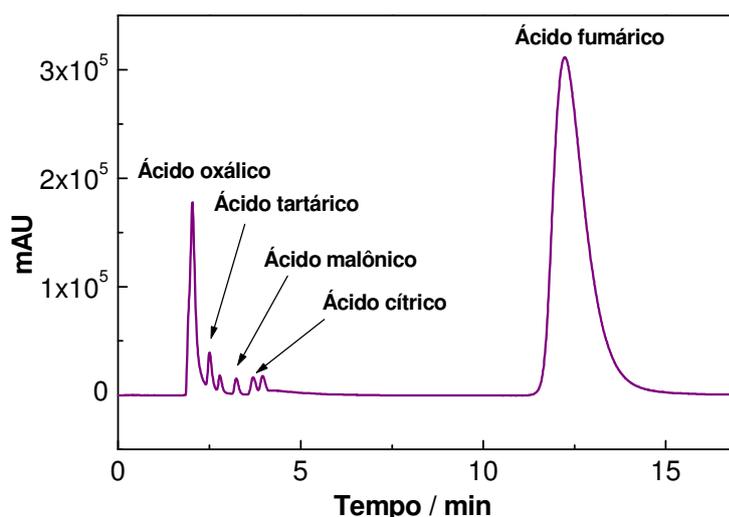


Figura 7 Solução padrão 200 µg mL⁻¹ de cada ácido diluídos em etanol

O uso de água pura como fase móvel permitiu que os ácidos carboxílicos estudados eluíssem a tempos de retenção realmente curtos (menos de 20 minutos) devido a um efeito de exclusão iônica semelhante ao efeito observado em outros métodos.^{XIX,XX} As espécies puderam ser separadas tanto por exclusão de tamanho quanto por exclusão iônica, como pode ser observado na Figura 6. O uso do ácido sulfúrico para diminuir o pH evitou variações no tempo de retenção dos ácidos

carboxílicos; já que para os mesmos o tempo de retenção é fortemente dependente do pKa.^{XX}

A alta temperatura aumentou a separação das espécies iônicas, e mesmo nas condições do método consideradas razoáveis para todos os ácidos, o formato do pico do ácido fumárico (único ácido carboxílico insaturado analisado) apresentou-se assimétrico, embora reproduzível nas fases móveis alcoólica e aquosa (Figura 6 e Figura 7). O uso de um eluente como o etanol não melhorou a aparência desse pico, como esperado em estudos similares.^{XX}

Os polietilenoglicóis são um grupo importante de polímeros não-iônicos e sintéticos, solúveis em água, derivados do óxido de etileno. Muitos estudos têm sido feitos acerca da biodegradabilidade de PEGs, sendo este um bom composto modelo para se verificar a eficiência da fotodegradação.^{XXI} O objetivo da análise por HPLC dos ácidos carboxílicos formados por 2 métodos diferentes de oxidação avançada é comparar-los em eficiência e com isso otimizar os procedimentos de reciclagem para cada tipo de poluente. A análise dos ácidos carboxílicos determina a biodegradabilidade do polietilenoglicol, e são sempre os produtos finais da fotodegradação de compostos orgânicos.

Até 20 minutos de degradação com luz UV + H₂O₂ nenhum ácido é formado (Figura 9), o que não ocorre na degradação foto-Fenton (Figura 8), onde logo nos primeiros 5 minutos já se vê a formação de ácidos carboxílicos detectáveis. Logo se conclui que para a degradação de PEG, o método foto-Fenton é mais indicado para uma oxidação eficaz. Além de radical hidroxila ser a espécie oxidante nos dois processos, no processo de foto-Fenton a molécula orgânica também pode reduzir o Fe⁺³ formado durante o processo, recuperando íons ferrosos e oxidando-se ao mesmo tempo.^{XXII} A partir das duas figuras citadas acima se pôde confirmar a alta taxa de formação de ácido

fórmico, em comparação com os outros dois ácidos analisados. Ácido oxálico é encontrado apenas em pequenas quantidades. O radical hidroxila ataca a molécula de PEG em passos semelhantes aos de iniciação, propagação, terminação e decomposição no processo de oxidação por via úmida, XXI por isso pode-se observar que o ácido formado em alta quantidade, e dessa forma o mais estável dentre os ácidos formados, é o mesmo nos 3 tipos de processos (foto-Fenton, UV+H₂O₂ e oxidação por via úmida).

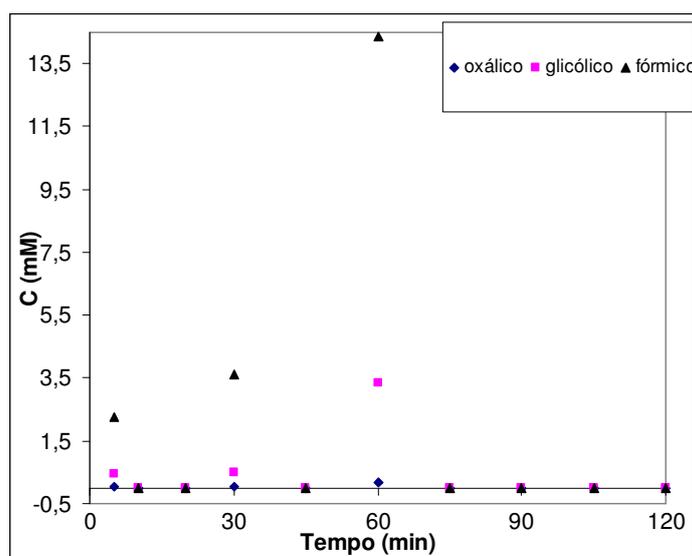


Figura 8 Ácidos carboxílicos formados na degradação pelo método Foto-Fenton de PEG 6000MW

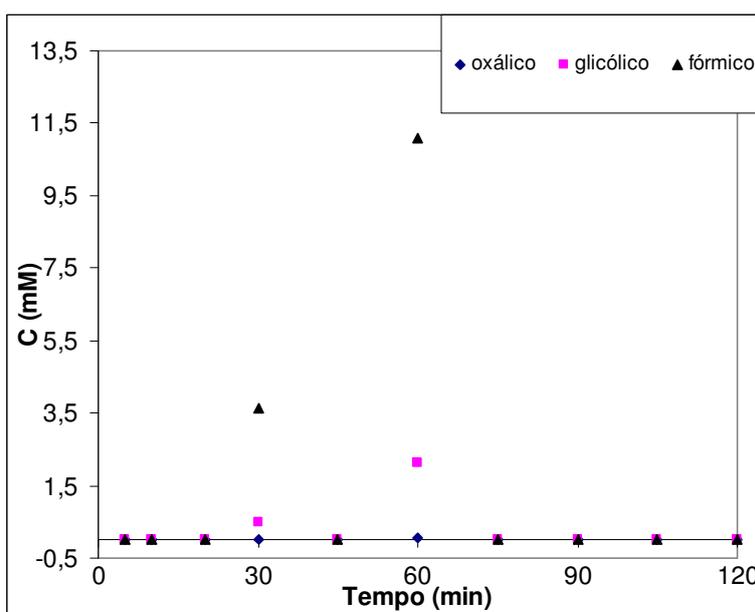


Figura 9 Ácidos carboxílicos formados na degradação pelo método UV/H₂O₂ de PEG 6000MW

Apêndice B:

Dos sistemas electroquímicos desenvolvidos

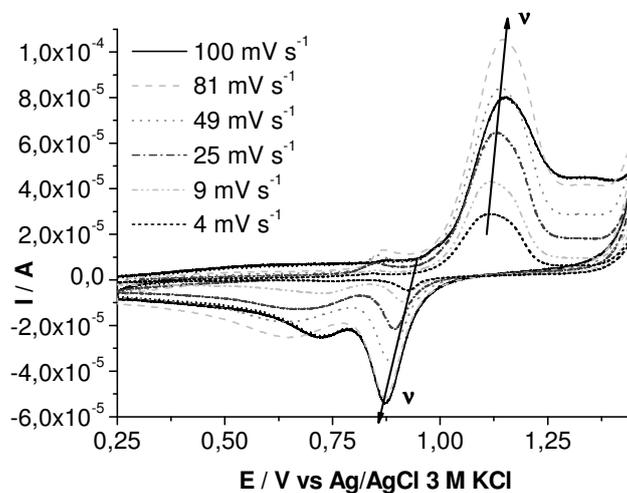


Figura 10 Aparecimento de dois picos de redução referentes ao filme de óxido formado sobre Au, em HClO_4 0,1 M, saturado com Ar, a diferentes velocidades de varredura

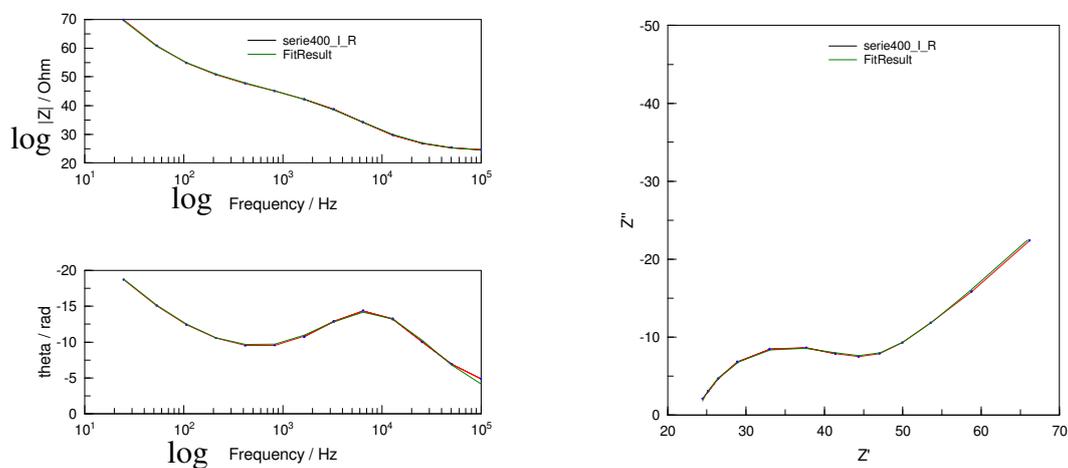


Figura 11 Representação gráfica dos ajustes para os dados experimentais a partir do circuito equivalente de Randles para eletrodo de Au_{pc} em HCF, aplicando $E=E_{\text{oc}}$, 5mV de amplitude, de 1×10^5 a 24,7 Hz (ponto e traço – experimental, reta contínua – simulação). Esquerda: representação em Bode, direita: representação em Nyquist

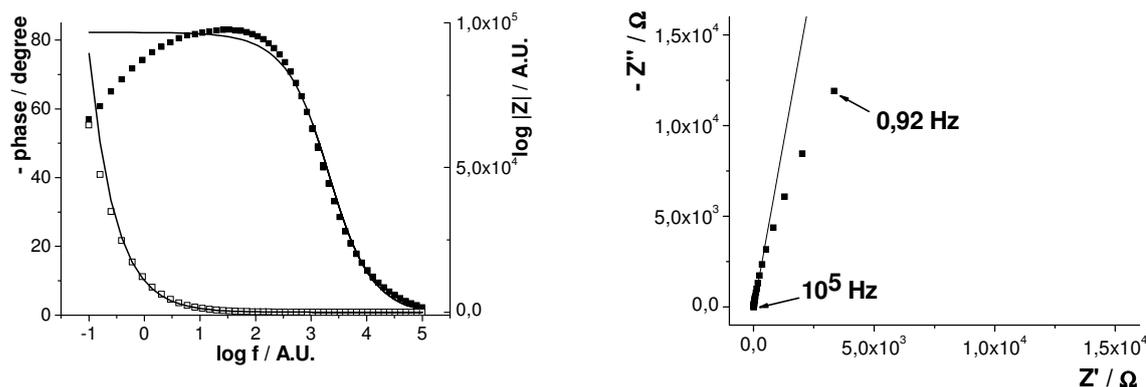


Figura 12 Representação gráfica dos ajustes para os dados experimentais a partir do circuito equivalente de Helmholtz para eletrodo de Au_{pc} em NaOH + Ar, aplicando E = E_{oc} = -35 mV, 5mV de amplitude (ponto – dados experimentais, linha – simulação). Esquerda: representação em Bode, direita: representação em Nyquist

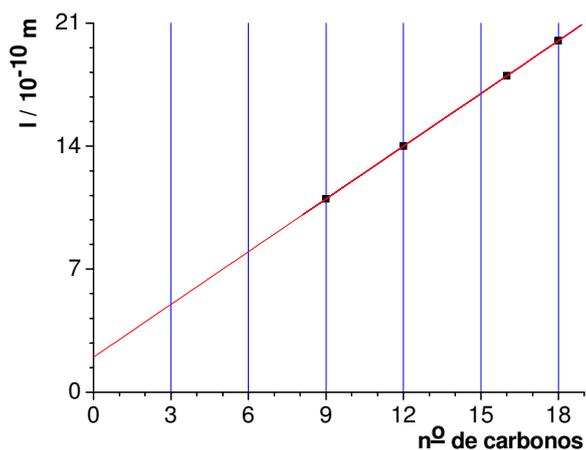


Figura 13 Gráfico e extrapolação para número de carbonos em uma molécula de tiol x tamanho da molécula^{XXIII}

Tabela 3: Ajuste do modelo expandido para o sistema Au/SAM-6/HCF variando o tempo de imersão do eletrodo na solução etanólica 1 mM de SAM-6

	R_s / Ω	R_{SAM} / Ω	$W \times 10^3 / \Omega^{-1} s^n$	n	$C_{SAM} \times 10^6 / \Omega^{-1} s^n$	n	R_{ct} / Ω	$C_{dl} \times 10^6 / \Omega^{-1} s^n$	n	$\chi^2 / X \times 10^{-5}$	% erro
SAM-6 10 min	23,0	83,2	2,90	0,48	2,57	0,9	11,1	2,73	0,89	2,5	0,24
SAM-6 20 min	23,5 (f)	190,1	2,81	0,47	1,13	1,0 (f)	24,2	2,05	0,89 (f)	20,0	1,96
SAM-6 30 min	22,9	458,9	2,73	0,46	0,63	1,0 (f)	7,5	2,55	0,86	4,0	0,38
SAM-6 45 min	22,9	582,5	2,66	0,46 (f)	0,53	1,0 (f)	8,2	2,27	0,85	6,1	0,59

SAM-6 60 min	23,2	609,0	2,67	0,46 (f)	0,49	1,0	7,3	2,00	0,87	7,2	0,70
SAM-6 2 h	22,4	637,1	2,78	0,48	0,27	1,1	6,8	1,97	0,87	1,3	0,12
SAM-6 96 h	23,4	802,5	2,74	0,43	0,23	1,1	7,5	1,20	0,90	8,6	0,82

(f) valores fixados durante os ajustes

-
- I Chen, R.; Pignatello, J.J., “Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton oxidations of aromatic compounds”, *Environmental Science and Technology*, 31 (1997), 2399-2406
- II Araña, e outros, “Highly concentrated phenolic wastewater treatment by the Photo-Fenton reaction, mechanism study by FTIR – ATR”, *Chemosphere*, 44 (2001), 1017-1023
- III Espulgas, S., e outros, “Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation”, *Water Research*, 36 (2002), 1034-1042
- IV Comninellis, C.; Pulgarin, C., “Anodic oxidation of phenol for waste water treatment”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 21 (1991), 703-708
- V Gattrell, M.; Kirk, D.W., “A study of the oxidation of phenol at platinum and preoxidized platinum surfaces”, *Journal of the Electrochemical Society*, 140 6 (1993), 1534-1540
- VI Giroto, J.A.; Guardani, R., “Estudo da degradação fotoquímica de soluções aquosas de polietilenoglicol, poliacrilamida e polivinilpirrolidona”, tese de doutorado – Departamento de Engenharia Química – EP/USP (defendida em 13.07.2007)
- VII Jenks, W.S, e outros; “Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. 1. The Hydroquinone Pathway”, *Journal of Organic Chemistry*, 64, (1999), 8509-8524
- VIII Jenks, W.S, e outros; “Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. 2. The 4-Chlorocatechol Pathway”, *Journal of Organic Chemistry*, 64, (1999), 8525-8536
- IX Zazo, J.A., e outros, “Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton’s reagent”, *Environmental Science and Technology*, 39 (2005), 9295-9302

- X Machulek, A.; Quina, F.H., “Estudos mecanísticos da origem da inibição da reação foto-Fenton por íons cloreto”, tese de doutorado – Instituto de Química – USP (defendida em 09.03.2007)
- XI Kwon, B. G., e outros, “Characteristics of *p*-chlorophenol oxidation by Fenton’s reagent”, *Water Research*, 33 (1999), 2110-2118
- XII Bigda, R. “Consider Fenton’s chemistry for wastewater treatment”, *Chemical Engineering Progress*, (1995), 62-66
- XIII Gattrell, M.A.; Kirk, D.W., “Interconversion of hydroquinone and benzoquinone during styrene- divinylbenzene resin-based ion-exclusion chromatography”, *Journal of Chromatography*, 409 (1987), 404-408
- XIV Raghavan, N.V., “Separation and quantification of trace isomeric hydroxyphenols in aqueous solution by high-performance liquid chromatography”, *Journal of Chromatography*, 168 (1979), 523-525
- XV Greenlee, W.F.; Chism, J.P.; Rickert, D.E., “A novel method for the separation and quantitation of benzene metabolites using high-pressure liquid chromatography”, *Analytical Biochemistry*, 112 (1981), 367-370
- XVI Uglund, K.; Lundanes, E.; Greibrokk, T., “Determination of chlorinated phenols by high-performance liquid chromatography”, *Journal of Chromatography*, 213 (1981), 83-90
- XVII Buckman, N.G., e outros “Separation of substituted phenols, including eleven priority pollutants using high-performance liquid chromatography”, *Journal of Chromatography*, 284 (1984), 441-446
- XVIII Lee, B.L., e outros, “Simultaneous determination of hydroquinone, catechol and phenol in urine using high-performance liquid chromatography with fluorimetric detection”, *Journal of Chromatography B*, 619 (1993), 259-266
- XIX Barth, H.G.; “A practical approach to steric exclusion chromatography of water-soluble polymers”, 18, (1980), 409-429
- XX Ohta, K.; Tanaka, K.; Haddad, P.R.; “Ion-exclusion chromatography of aliphatic carboxylic acids on an unmodified silica gel column”, *Journal of Chromatography A*, 739, (1996), 359-365

-
- ^{XXI} Mantzavinos, D., e outros, “Wet air oxidation of polyethylene glycols; mechanisms, intermediates and implications for integrated chemical – biological wastewater treatment”, *Chemical Engineering Science*, 51 18 (1996), 4219-4235
- ^{XXII} Tang, W.Z.; Tassos, S.; “Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton’s reagent”, *Water research*, 31, 5, (1997), 1117-1125
- ^{XXIII} Protsailo, L.V.; Fawcett, R.; “Studies of electron transfer through self-assembled monolayers using impedance spectroscopy”, *Electrochimica Acta*, 45 (2000), 3497-3505

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Nara Alexiou Zacarias

Local e data de nascimento: São Paulo, 28/10/1980

EDUCAÇÃO

Liceu Coração de Jesus, São Paulo, Alameda Dino Bueno, 285, Campos Elíseos, 01217-000
1987-1997

Universidade de São Paulo – Instituto de Química, Avenida Lineu Prestes, 748, Cidade
Universitária, 05508-900
Graduação (Licenciatura)
1999 - 2003

Universidade de São Paulo, Instituto de Química, Avenida Lineu Prestes, 748, Cidade
Universitária, 05508-900
Exame de Qualificação (equivalente ao título de mestrado) 09/2005

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

Estágio de doutorado de março 2005 a março 2006 sob supervisão do Prof. Dr. Andre M.
Braun. Bolsa CAPES/PROBRAL

OCUPAÇÃO

Bolsista de Doutorado, CAPES, Março/2003-Março/2005, Março/2006 – Março/2007
Professor Frank Quina, Universidade de São Paulo.

PUBLICAÇÕES

“Comportamento potenciodinâmico da 1,3-difenil-2-propen-1-ona (chalcona) e da 1,3-difenil-3-feniltio-2-propen-1-ona”, 23º Encontro da Sociedade Brasileira de Química, 3 EQ-130 (Poços de Caldas, 05/2000).

APRESENTAÇÕES ORAIS

“Caracterização de monocamadas auto-organizadas sobre eletrodos de ouro para redução de oxigênio em meio alcalino”, Minisymposium de Fotoquímica (Kleinwalsertal, Áustria 03/2006). Seminário em alemão.

PANÉIS

“Comportamento potenciodinâmico da 1,3-difenil-2-propen-1-ona (chalcona) e da 1,3-difenil-3-feniltio-2-propen-1-ona”, 23º Encontro da Sociedade Brasileira de Química, 3 EQ-130 (Poços de Caldas, 05/2000).

“Determinação por HPLC dos Intermediários da Degradação de Fenol através do Processo de Foto-Fenton”, Sessão de Poster, VIII Encuentro Latino-Americano de Fotoquímica y Fotobiología (La Plata, 11/2004)

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](#)