UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI

NANOTUBOS DE CARBONO MODIFICADOS COM FTALOCIANINA DE COBALTO (CoPc): ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELETROCATALÍTICAS E APLICAÇÃO COMO SENSOR PARA HIDRAZINA

José Joaquim de Sá Teles

DIAMANTINA – MG

2011

JOSÉ JOAQUIM DE SÁ TELES

NANOTUBOS DE CARBONO MODIFICADOS COM FTALOCIANINA DE COBALTO (CoPc): ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELETROCATALÍTICAS E APLICAÇÃO COMO SENSOR PARA HIDRAZINA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Flávio Santos Damos

Diamantina – MG

2011

Dedico este trabalho à minha família pelo apoio, força, carinho e incentivo creditados a mim. Particularmente à Leida pelo amor e companheirismo. Ao Arthur e ao Davi que são bênçãos em nossas vidas.

“Um dia a gente descobre que realmente a vida tem valor e que você tem valor diante da vida. Nossas dúvidas são traidoras e nos fazem perder o bem que poderíamos conquistar se não fosse o medo de tentar...”

William Shakespeare

AGRADECIMENTOS

Ao término desta etapa, preciso registrar meus sinceros agradecimentos às pessoas que orientaram, participaram, contribuíram, apoiaram, incentivaram e permitiram que este trabalho se tornasse realidade.

À Deus, por absolutamente tudo e por ser o tudo em minha vida.

Aos meus pais, Zulmira e Miguel, por terem me direcionado para uma vida correta, honesta e em busca do conhecimento. Obrigado, meus pais, por me permitirem o convívio com vocês, pessoas tão maravilhosas.

Aos meus irmãos, Ângelo e Luzia, que, mesmo à distância, compartilham comigo esta grande alegria.

À LEIDINHA pelo amor, compreensão, por estar sempre ao meu lado e tornar possíveis os meus sonhos.

Aos meus doces filhotes, Arthur e Davi, por me darem tanta alegria e motivação para a vida.

Particularmente ao Professor Dr. Flávio Santos Damos por toda a dedicação, compreensão, amizade, estímulo e exigência, orientação e oportunidade de crescimento pessoal e profissional. Por compartilhar todos seus ensinamentos, pelo exemplo de vida e por fazer a diferença. Obrigado Flávio. Que Deus continue te abençoando.

À Professora Rita de Cássia Luz pelas oportunas manifestações de encorajamento e por partilhar sua sabedoria e bom humor.

Aos meus grandes amigos (Saturnino, Jefferson, Zé Ricardo, Ferreira, Marcelo, Brown, Davidson e as meninas, Gari, Paulo, Guinho) pela incondicional amizade.

Ao Professor Wallans Torres Pio dos Santos pela disponibilidade e auxílio nas discussões neste trabalho.

Ao amigo e companheiro de mestrado, Fabiano Costa, pelos ensinamentos, presteza, e grande ajuda não só na área de conhecimento em química, mas também nas abordagens tecnológicas.

Ao Professor Dr. Cláudio Luis Donnici do Departamento de Química da UFMG pela disponibilidade e auxílio durante a realização dos espectros no infravermelho.

Aos amigos, Luiz Gonzaga Júnior e Marcílio Coelho, companheiros de trabalho e que estiveram sempre presentes, atentos, disponíveis e solidários, em todas as horas.

Ao Departamento de Química desta Universidade que me possibilitou participar e concluir este curso.

Aos demais professores do Curso de Pós-Graduação em Química e do Departamento de Química da UFVJM, mesmo aqueles que não estão mais conosco, pela oportunidade.

Aos colegas do laboratório (Antônio Carlos [BOB], Dênio, Fernando, Jussara, Ananda, Lucas, Neuman, Delton, Dilton, Saimon, Érick, além dos companheiros do PET e da IC pelos bons momentos juntos.

Aos colegas, técnicos de laboratório de química (Edmilson, Flávia, Laílson, Tatiana e Vanessa) pela colaboração e empenho.

Aos amigos do grupo Estudos de Interfaces e Desenvolvimento de Sensores - (GEIDES) por compartilharem as técnicas e os conhecimentos adquiridos.

À Pró-reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação por trabalhar pelo crescimento desta Universidade.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais pelo apoio e fomento aos projetos de pesquisa relacionados a este trabalho (Processo APQ-00355-08, PRONEX EDT 479/07 e PPM III 0207/09).

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Cientifico e Tecnológico pelo apoio e fomento aos projetos de pesquisa relacionados a este trabalho (Processo 577557/2008-4 e Processo 476401/2008-9).

Ao Professor Dr. Arnaldo Cesar Pereira por disponibilizar-se a compor a Banca Avaliadora desta Dissertação de Mestrado e pelas valiosas sugestões por ocasião da defesa.

A todos vocês que, por esquecimento, mas não por falta de merecimento, não encontraram seus nomes aqui, mas que foram importantes na realização deste trabalho.

A todos o meu profundo agradecimento!

LISTA DE ABREVIATURAS

A	Coeficiente de regressão linear da curva analítica
A	Área do eletrodo
A_p	Amplitude de pulso
B	Coeficiente de regressão angular da curva analítica
C_0^*	Concentração da espécie eletroativa no seio da solução
CAS	Número de registro de produto químico no Chemical American Society, do inglês *Chemical Abstracts Service.*
CNT	Nanotubos de carbono
CoPc	Ftalocianina de cobalto
D_0	Coeficiente de difusão do analito na solução
DMSO	Dimetilsulfóxido
EA	Eletrodo Auxiliar
E_{apl}	Potencial aplicado
EC	Eletroquímico – Químico Catalítico
ECV	Eletrodo de Carbono Vítreo
EI	Eletrodo impresso
E_{oxi}	Potencial de oxidação
E_p	Potencial de pico
$E_{p/2}$	Potencial da corrente de pico a meia altura
Epa	Potencial de pico anódico
EQM	Eletrodo(s) Quimicamente Modificado(s)
ER	Eletrodo de Referência
ET	Eletrodo de Trabalho
F	Freqüência
F	Constante de Faraday

FT-IR	Infravermelho por Transformada de Fourier, do inglês *Fourier Transform Infrared.*
Hz	Hidrazina
I_C	Corrente capacitiva
I_F	Corrente faradaica
I_p	Corrente(s) de pico
I_{pa}	Corrente(s) de pico anódica(s)
IUPAC	*International Union of Pure and Applied Chemistry*
LD	Limite(s) de detecção
LQ	Limite(s) de quantificação
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MPc	Ftalocianinas metálicas
MWCNT	*Multi-walled Carbon Nanotubes*
N	Número de medições
N	Número total de elétrons envolvidos na reação
N_a	Número de elétrons envolvidos na etapa determinante do sistema
NBR	Denominação de norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT)
N_e	Número de elétrons
NIST	*National Institute of Standards and Technology*
N_p	Número de prótons
NTCPD	Nanotubos de Carbono de Paredes Duplas
NTCPM	Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas
NTCPS	Nanotubos de Carbono de Paredes Simples
Ox	Oxidado
Ph	Potencial hidrogeniônico
R	Coeficiente de correlação linear
R	Constante dos gases reais

Red	Reduzido
Sat	Saturado
SWCNT	*Single-wall Carbon Nanotubes*
T	Temperatura
USP	*United States Pharmacopeia*
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta e visível
v	Velocidade(s) de varredura
VC	Voltametria Cíclica
Vis	Visível
VOQ	Voltametria de Onda Quadrada
VPD	Voltametria de Pulso Diferencial
α	Coeficiente de transferência eletrônica
ΔI	Variação de corrente elétrica
μ	Média verdadeira (média da população)
σ	Desvio padrão absoluto.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

		Pág.
FIGURA 1	Esquema geral dos principais componentes de um sensor químico.	**26**
FIGURA 2	Representação esquemática dos nanotubos de carbono: (a) NTCPM e (b) NTCPS	**30**
FIGURA 3	(A) Diagrama de formação de nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafeno. (B) Geometrias dos nanotubos de carbono	**31**
FIGURA 4	Fórmula estrutural da ftalocianina em sua forma ácida.	**32**
FIGURA 5	Fórmula estrutural da metaloftalocianina.	**33**
FIGURA 6	Fórmula estrutural da ftalocianina de cobalto.	**34**
FIGURA 7	Fórmula estrutural da hidrazina.	**34**
FIGURA 8	Potenciostato/galvanostato da Autolab PGSTAT 128 N acoplado a microcomputador.	**40**
FIGURA 9	(A) Eletrodo impresso utilizado. (B) Potenciostato/galvanostato da Palm Sens acoplado a eletrodo impresso.	**41**
FIGURA 10	Sistema controlador de eletrodo rotatório da PINE de velocidade modulada.	**42**
FIGURA 11	Espectrofotômetro FT-IR.	**43**
FIGURA 12	Microscópio eletrônico de varredura (MEV).	**44**
FIGURA 13	Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura de (A) NTCPM, (B) CoPc/NTCPM e (C) CoPc sobre substrato sólido.	**49**
FIGURA 14	Espectros de Energia Dispersiva de Raios-X para (A) NTCPM e (B) NTCPM/CoPc.	**50**
FIGURA 15	Espectro FT-IR para NTCPM (A), CoPc (B) e NTCPM/CoPc (C).	**51**

FIGURA 16 Voltamogramas cíclicos para eletrodo de carbono vítreo modificado com CoPc/NTCPM em tampão fosfato pH 7,0 no intervalo de velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} a 200 mVs^{-1}. **53**

FIGURA 17 Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de hidrazina 1 mmol L^{-1} sobre: (a) Eletrodo não modificado de carbono vítreo, (b) Eletrodo modificado com CoPc (2mg/mL), (c) Eletrodo modificado com NTCPM (1mg/mL) e (d) Eletrodo modificado com NTCPM/CoPc (1 e 2mg/mL, respectivamente). **55**

FIGURA 18 Gráfico de Laviron (Ep vs log V) para picos anódicos e catódicos do eletrodo modificado com o compósito. **56**

FIGURA 19 Relação entre a corrente de pico (I_{pa}) *versus* a raiz quadrada da velocidade de varredura para hidrazina 0,5 mmol.L^{-1} em tampão fosfato, pH7,0, usando o eletrodo modificado com NTCPM/CoPc. **58**

FIGURA 20 Relação entre a função de corrente ($I_{pa}/v^{1/2}$) *versus* a velocidade de varredura para hidrazina 1,0 mmol.L-1 em tampão fosfato, pH 7,0, usando o eletrodo modificado com NTCPM/CoPc. **59**

FIGURA 21 Curvas de polarização obtidas sob rotação do eletrodo de carbono vítreo (25, 100, 225, 400, 625 e 900 rpm) na presença de hidrazina ((A) 0,1 mmol L^{-1} e (B) 0,25 mmol L^{-1}) em tampão fosfato 0,1 molL^{-1}, pH = 7,0. **60**

FIGURA 22 (A) Gráfico de Levich e (B) Koutecky–Levich construídos a partir das curvas de polarização do eletrodo obtidas a diferentes velocidades de rotação do eletrodo (25, 100, 225, 400, 625 e 900 rpm) em (1) 0,1, (2) 0,25, (3) 0,5 and (4) 1 mmol.L^{-1} de hidrazina em tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} (pH 7,0). Velocidade de varredura 0,005V s^{-1}. **61**

FIGURA 23 Influência do pH sobre a corrente de pico anódica para oxidação de hidrazina sobre o eletrodo quimicamente modificado. **65**

FIGURA 24 Influência do pH sobre o potencial de pico para 0,5 mmol L^{-1} de hidrazina. Medidas conduzidas em 0,1 mol L^{-1} de solução tampão fosfato, pH 7; v= 0,05 V s^{-1}. Técnica utilizada: Voltametria cíclica. **66**

FIGURA 25 Esquema do sinal de excitação da onda quadrada. t_i é o tempo de equilíbrio, E_{inic} é o potencial inicial, ΔE_p é a amplitude e ΔE_s é o incremento de varredura, τ é o período da onda quadrada. **67**

FIGURA 26 Resposta de corrente versus potencial para VOQ em um sistema (a) reversível e (b) irreversível, respectivamente. **68**

FIGURA 27 Esquema para a aplicação do potencial em função do tempo em voltametria de pulso diferencial. (a) Instrumentos analógicos e (b) Instrumentos digitais. **69**

FIGURA 28 (A) Voltamogramas de pulso diferencial em tampão fosfato contendo hidrazina nas concentrações: (a) 0; (b) 0,99; (c) 1,96; (d) 2,91; (e) 3,85; (f) 4,76; (g) 5,66; (h) 6,54; (i) 7,40; (j) 8,26 e (k) 9,09 mmol L^{-1}. (B) Curva analítica referente aos dados da figura A. Amplitude do pulso 50 mV; velocidade de varredura 50mV s^{-1}. **71**

FIGURA 29 (A) Amperograma para oxidação da hidrazina em eletrodo de carbono vítreo modificado com NTCPM/ CoPc nas concentrações de (a) 9,9 x 10^{-4} mol.L^{-1}; (b) 1,96 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (c) 2,91 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (d) 3,85 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (e) 4,76 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (f) 5,66 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (g) 6,54 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (h) 7,4 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (i) 8,26 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (j) 9,09 x 10^{-3} mol.L^{-1}. Potencial aplicado 0,45V.(B) Curva analítica construída a partir do amperograma medidas utilizando o eletrodo de NTCPM/CoPc sob condições otimizadas, em solução tampão de fosfato (pH 7,4). *E*apl. = 450 mV *versus* Ag/AgCl. **72**

FIGURA 30 Voltamogramas de onda quadrada para oxidação da hidrazina sobre eletrodo de carbono vítreo modificado com NTCPM/CoPc nas concentrações (a) 0 mol.L^{-1}; (b) 9,9 x 10^{-4} mol.L^{-1}; (c) 1,96 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (d) 2,91 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (e) 3,85 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (f) 4,76 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (g) 5,66 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (h) 6,54 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (i) 7,4 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (j) 8,26 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (k) 9,09 x 10^{-3} mol.L^{-1}. Frequência 20 Hz e Amplitude 60V. **73**

FIGURA 31 Variação da corrente de pico em função da concentração obtida a partir do Voltamograma de onda quadrada para oxidação da hidrazina em eletrodo impresso DropSens® modificado com NTCPM/ CoPc nas concentrações (a) 9,9 x 10^{-5} mol.L^{-1}; (b) 1,96 x 10^{-4} mol.L^{-1}; (c) 2,91 x 10^{-4} mol.L^{-1}; (d) 3,85 x 10^{-4} mol.L^{-1}; (e) 4,76 x 10^{-4} mol.L^{-1}; (f) 5,66 x 10^{-4} mol.L^{-1}; (g) 6,54 x 10^{-4} mol.L^{-1}; (h) 7,4 x 10^{-4} mol.L^{-1}; (i) 8,26 x 10^{-4} mol.L^{-1}; (j) 9,09 x 10^{-4} mol.L^{-1}; (k) 1,8 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (l) 2,68 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (m) 3,54 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (n) 4,39 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (o) 5,22 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (p) 6,03 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (q) 6,84 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (r) 7,63 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (s) 8,4 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (t) 9,19 x 10^{-3} mol.$L^{-1.}$ **76**

LISTA DE TABELAS

		Pág.
TABELA 1	Atribuições de frequência de vibração para ftalocianina de cobalto.	**52**
TABELA 2	Influência da concentração de NTCPM nas correntes de pico anódicas (I_{pa}) obtidas com o sensor proposto em solução 0,5 mmol L^{-1} de hidrazina mantida em solução 0,1 mol L^{-1} de tampão fosfato (pH 7,0).	**63**
TABELA 3	Influência da concentração de CoPc nas correntes de pico anódicas (I_{pa}) obtidas com o sensor proposto em solução 0,5 mmol L^{-1} de hidrazina mantida em solução 0,1 mol L^{-1} de tampão fosfato (pH 7,0).	**63**
TABELA 4	Influência de diferentes soluções tampão de concentração 0,1 mol L^{-1} (pH 7,0) sobre a corrente de pico anódica (I_{pa}) de solução 0,5 mmol L^{-1} de hidrazina.	**64**
TABELA 5	Resumo da condições otimizadas para VOQ, VPD e Amperometria.	**70**
TABELA 6	Sensibilidades obtidas com o uso de diferentes técnicas, através de curvas analíticas construídas para a determinação de hidrazina empregando o ECV/NTCPM/CoPc.	**74**
TABELA 7	Determinações analíticas envolvendo EQM´s para a quantificação de Hidrazina.	**78**
TABELA 8	Resultados do teste de adição e recuperação utilizando o método proposto para uma amostra em triplicata de água de caldeira contendo hidrazina	**80**

RESUMO

A hidrazina é uma substância utilizada como inibidora de corrosão, antioxidante, catalisador, emulsificante, agente redutor, combustível para propulsão de foguete, inseticidas, e na preparação de diversos derivados farmacêuticos. Porém, a hidrazina é um material tóxico, sendo, portanto, necessário um método sensível para a sua determinação. Neste trabalho um sensor foi desenvolvido para determinação de hidrazina mediante modificação de um eletrodo de carbono vítreo com ftalocianina de cobalto adsorvido em nanotubos de carbono de paredes múltiplas. A caracterização eletroquímica e de superfície foi feita por voltametria cíclica, microscopia eletrônica de varredura, FT-IR e Espectroscopia de Energia dispersiva de Raios-X. Os estudos de superfície deixaram evidente que os NTCPM e a CoPc formam um material compósito. Os estudos eletroquímicos mostraram a ocorrência de processos redox de superfície e ainda há indícios de uma limitação da transferência de carga. O número de elétrons para a reação de oxidação de hidrazina bem como a constante de velocidade heterogênea foram estimados a partir dos coeficientes linear e angular das curvas de Koutecky-Levich sendo, respectivamente, 4,1 e 1,51 x 10^3 $M^{-1}s^{-1}$. Os parâmetros operacionais de três técnicas eletroanalíticas (Amperometria, VPD e VOQ) foram otimizados em relação à determinação de hidrazina com o uso do ECV/NTCPM/CoPc, sendo que a VOQ apresentou maior sensibilidade, tendo sido, portanto, escolhida para a determinação da hidrazina em água de caldeira. Uma curva analítica final para a determinação de hidrazina em amostra da água de caldeira foi feita utilizando-se eletrodos impressos, sob condições experimentais otimizadas, apresentando resposta linear no intervalo de concentração de 99 a 7630 μmol L^{-1}, com R igual a 0,999. Foram obtidos valores de LD e LQ iguais a 50 e a 99 μmol L^{-1}, respectivamente. O sensor permitiu uma boa recuperação para a hidrazina nas amostras de águas de caldeiras analisadas, com valores de recuperação compreendidos entre 98,41 e 103,62%, atestando a exatidão do método proposto.

Palavras-chave: hidrazina, ftalocianina de cobalto, nanotubos de carbono, água de caldeira, eletrodo impresso.

ABSTRACT

Hydrazine is used as a corrosion inhibitor, antioxidant, catalyst, emulsifier, reducing agents, fuel for rocket propulsion, insecticides, and pharmaceutical preparation of various derivatives. However, the hydrazine is a toxic material and therefore requires a sensitive method for its determination. In this paper a sensor was developed for determination of hydrazine by modifying a glassy carbon electrode with cobalt phthalocyanine adsorbed on mutiwalled carbon nanotubes. The surface and electrochemical characterization was carried out by cyclic voltametry, scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy X-ray. Surface studies shows that NTCPM and CoPc are a composite material. Electrochemical studies have shown the occurrence of redox processes of surface and also an indication of a limited transfer of load transfer. The number of electrons for the reaction of oxidation of hydrazine and the observed average rate constant of the process were estimated from the coefficients of linear and angular curves Koutecky-Levich being, respectively, 4,1 and 1,51 x 10^3 $M^{-1}s^{-1}$. The operational parameters of three electroanalytical techniques (amperometry, VOQ and VPD) were optimized for the determination of hydrazine with the use of ECV / NTCPM / CoPc, although the VOQ showed greater sensitivity and was therefore chosen for the determination of hydrazine in boiler water. A final analytical curve for the determination of hydrazine in boiler water sample was made using electrodes printed under optimized experimental conditions, with linear response over the concentration range of 99 mmol L^{-1} to 7630 μmol L^{-1}, with R equal to 0.999. We obtained values of LOD and LOQ equal to 50 and 99 μmol L^{-1}, respectively. The sensor allowed a good recovery for hydrazine in boiler water samples analyzed, with recovery values ranging between 98.41 and 103.62%, attesting to the accuracy of the proposed method.

Keywords: hydrazine, cobalt phthalocyanine, carbon nanotubes, water boiler, electrode printing.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS..... *viii*

LISTA DE ILUSTRAÇÕES..... *xi*

LISTA DE TABELAS..... *xiv*

RESUMO..... *Xv*

ABSTRACT..... *Xvi*

1. INTRODUÇÃO..... 19

2. OBJETIVOS..... 22

2.1. Objetivos gerais..... 23

2.2. Objetivos específicos..... 23

3. REVISÃO DE LITERATURA..... 24

3.1. Sensores..... 25

3.2. Nanotubos de carbono..... 30

3.3. Ftalocianinas..... 32

3.4. Hidrazina..... 34

4. MATERIAL E MÉTODOS..... 38

4.1. Reagentes e soluções..... 39

4.2. Instrumentação..... 39

4.2.1. Medidas eletroquímicas..... 39

4.2.2. Célula eletroquímica e eletrodos..... 39

4.2.3. Eletrodo de disco rotatório..... 42

4.2.4. Balança analítica..... 42

4.2.5. pHmetro..... 42

4.2.6. Banho ultrassom..... 43

4.2.7. Estufa para esterilização e secagem..... 43

4.2.8. Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier..... 43

4.2.9. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... 44

4.3.Construção do Eletrodo Quimicamente Modificado (EQM)..... 45

4.4. Estudo do comportamento eletroquímico do eletrodo de carbono vítreo modificado com NTCPM e CoPc..... 45

4.5. Otimização dos parâmetros experimentais..... 45

4.6. Otimização dos parâmetros operacionais..... 46

4.7. Determinação de hidrazina em água de caldeira..... 46

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 47

5.1. Caracterização através de microscopia eletrônica de varredura dos NTCPM e CoPc/NTCPM..... 48

5.2. Estudo do efeito do modificador sobre a eletro-oxidação de Hidrazina..... 53

5.3. Estudos da oxidação eletroquímica de Hidrazina sobre ECV/NTCPM/CoPc..... 57

5.4. Estudo do efeito da concentração de NTCPM e CoPc sobre a resposta eletrocatalítica da hidrazina sobre ECV/NTCPM/CoPc..... 62

5.5. Avaliação da influência do tipo de tampão, concentração do tampão e pH sobre a oxidação da hidrazina..... 64

5.6. Otimização dos parâmetros operacionais para a determinação de hidrazina através de diferentes técnicas: Voltametria de Onda Quadrada (VOQ), Voltametria de Pulso Diferencial (VPD) e Amperometria..... 67

5.7. Caracterização analítica do sensor para a determinação de hidrazina: Estudos de VOQ utilizando eletrodo impresso..... 74

5.8. Determinação de hidrazina em amostras de água de caldeira empregando o ECV/NTCPM/CoPc e testes de adição e recuperação..... 77

6. CONCLUSÕES..... 81

REFERÊNCIAS 84

Introdução

INTRODUÇÃO

A nanotecnologia, juntamente com a biotecnologia, desponta como áreas de imenso crescimento da ciência. Espera-se que a nanotecnologia possibilite inovações em campos industriais, bem como na bioquímica elétrica e eletrônica, meio ambiente, energia e ciência dos materiais, permitindo o controle e o funcionamento de materiais em nível atômico e molecular. (YEOM *et al.*, 2011).

Segundo Düzgün *et al*. 2011, os nanomateriais possuem propriedades únicas e diferentes daquelas do material de origem. Sua grande relação área/volume promove uma maior interação com espécies de interesse, além disto, a alta velocidade de transferência de carga e a extraordinária propriedade de acumular cargas na interface de alguns materiais nanoestruturados têm oferecido grandes possibilidades para melhoria das propriedades ópticas e elétricas dos materiais usados no desenvolvimento de sensores químicos. Dentre estas estruturas, os nanotubos de carbono (CNTs, do inglês *Carbon Nanotubes*) têm aberto novas possibilidades à área dos sensores químicos, em particular os sensores eletroquímicos.

Inúmeras espécies têm sido empregadas para a modificação das propriedades eletrocatalíticas dos nanotubos, as quais, segundo Marzal (2005), são utilizadas com a finalidade de melhorar a transferência de elétrons entre o analito e o eletrodo, diminuir o potencial de oxidação ou redução e melhorar a reprodutibilidade. Dentre estas espécies destacam-se as porfirinas, hexacianoferratos, polipirrol, quinonas, nanopartículas de ouro, citocromo C e ftalocianinas.

Luz e colaboradores (2006) afirmam que as ftalocianinas metálicas (MPc) tem adquirido considerável interesse por suas propriedades singulares como alta estabilidade térmica, e eficiência nos processos catalíticos de inúmeras moléculas.

Neste sentido, o emprego da ftalocianina de cobalto (CoPc) potencializa a atividade catalítica a inúmeros substratos e o uso concomitante com nanotubos de carbono, aumenta a estabilidade dos sistemas desenvolvidos e permite detecção de espécies de interesse ambientais.

A hidrazina (N_2H_4), por sua vez, é amplamente utilizada em aplicações industriais, tais como inibidores de corrosão, antioxidantes, catalisadores, emulsificantes e agentes redutores, como combustível em sistemas de propulsão de foguete, como matéria-prima na produção de inseticidas, herbicidas, pesticidas, corantes e explosivos e na preparação de diversos derivados farmacêuticos (UMAR *et. al.*, 2008). No entanto, a mesma é um material tóxico. A exposição

aguda a essa substância pode causar danos aos seres humanos, especificamente no fígado, nos rins e no sistema nervoso central. Neste sentido torna-se necessário o desenvolvimento de um método altamente sensível para sua determinação.

Dentre as diversas técnicas existentes para a determinação deste analito, como determinação espectrofotométrica (NBR 5756, 1975), cromatográfica (DEE, 1971) e,ou determinação indireta (BRUGNERA, 2006) destacam-se as técnicas eletroquímicas, pois oferecem possibilidade de miniaturização do sistema, baixo custo, alta sensibilidade e seletividade e rapidez.

Uma alta sensibilidade e seletividade para o sistema pode ser alcançada empregando-se eletrodos quimicamente modificados, cujos principais objetivos são pré-estabelecer e controlar as propriedades físico-químicas da interface eletrodo-solução, de modo a desenvolver sistemas com características melhoradas.

Para tanto, diversos materiais têm sido empregados, como por exemplo, os nanotubos de carbono modificado, os quais podem proporcionar todas as características descritas anteriormente.

Desta forma, o presente trabalho descreve o estudo das propriedades eletrocatalíticas dos nanotubos de carbono modificados com ftalocianina de cobalto e o desenvolvimento e aplicação desse sistema para determinação de hidrazina. Para tanto, utilizou-se um eletrodo de carbono vítreo, bem como um eletrodo de carbono impresso *Screen printed*, ambos modificados com ftalocianina de cobalto (CoPc) adsorvidos sobre nanotubos de carbono de paredes múltiplas.

Objetivos

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi a realização de estudos das propriedades eletrocatalíticas de nanotubos de carbono modificados com a ftalocianina de cobalto e a aplicação desse sistema para a determinação de hidrazina.

2.2. Objetivos específicos

Para alcance do objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram seguidos:

i. modificar o Eletrodo de Carbono Vítreo com Nanotubos de Carbono e Ftalocianina de Cobalto (CoPc) de forma a aumentar as propriedades eletrocatalíticas destes compostos, visando a eletrooxidação da hidrazina;

ii. caracterizar os nanotubos de carbono (CNTs), o complexo ftalocianina de cobalto (CoPc) e a combinação CNTs-CoPc, empregando a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia dispersiva de Raios-X (EDX) e a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR);

iii. estudar a influência da quantidade de NTCPM e de CoPc e os efeitos do pH, da concentração do analito e do tipo de tampão, visando otimizar os parâmetros experimentais e operacionais;

iv. otimizar os parâmetros operacionais de três técnicas eletroquímicas (Amperometria, Voltametria de Pulso Diferencial [VPD] e Voltametria de Onda Quadrada [VOQ]), construir curvas analíticas para a determinação de hidrazina, utilizando cada técnica otimizada e verificar qual delas proporciona melhor sensibilidade para o sensor proposto e, modificar um eletrodo impresso (*screen-printed electrode*), de acordo com os parâmetros otimizados e quantificar hidrazina em água de caldeira.

Revisão de Literatura

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Sensores

Os avanços obtidos na química analítica nas últimas décadas têm sido expressivos. A demanda da sociedade, da indústria, dentre outros setores, por informações obtidas de forma rápida e eficiente a respeito de produtos e sistemas tem estimulado grande parte desses avanços. Desta forma, três tendências nestes avanços podem ser destacadas: a miniaturização, a automação e a simplificação (VALCÁRCEL; RIOS, 1999).

Neste contexto, merece destaque a utilização de sensores que, segundo Gil 2000, são dispositivos sensíveis a variações associadas a fenômenos físicos ou químicos, sendo compostos por tres partes: 1- fase sensora, capaz de sentir alterações relacionadas a fenômenos físicos ou químicos; 2- fase transdutora ou amplificadora a qual transforma o sinal em algo mensurável e 3- fase condutora que transporta o sinal para o instrumento de medida.

Um sensor químico (Fig.1) é um dispositivo que transforma a informação química em um sinal analiticamente útil. Tais informações podem ser provenientes de uma reação química da substância ou de um propriedade física do sistema investigado (IUPAC, 1991).

Os sensores químicos têm lugar de destaque entre os modernos instrumentos de análise. Os mesmos podem ser utilizados para a determinação da concentração de um componente de uma amostra específica, mas também, para determinar a composição da amostra global. Em virtude de possibilitarem um monitoramento contínuo, permitem a aquisição de informações em tempo real sobre as mudanças nos analitos (POTYRAILO; HOBBS; HIEFTJE, 1998). Além disso, constituem uma ferramenta de baixo custo e de alta sensibibilidade.

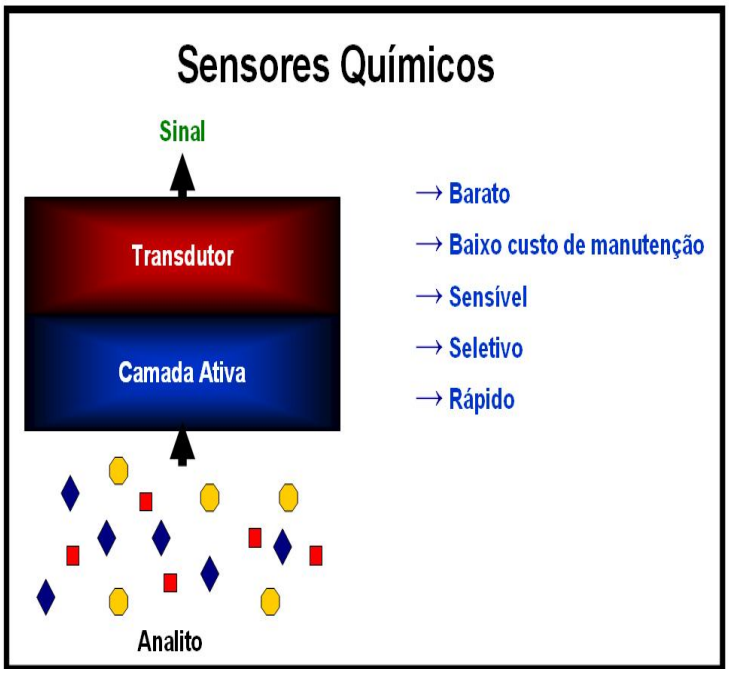


Figura 1. Esquema geral dos principais componentes de um sensor químico (fonte).

Segundo Hulanicki, Geab e Ingman (1991), os sensores químicos podem ser classificados, de acordo com o princípio de funcionamento do transdutor, em:

1. Dispositivos Ópticos, os quais baseiam-se em mudanças de fenômenos ópticos, que são o resultado de uma interação do analito com o receptor. Este grupo pode ser subdividido de acordo com o tipo de propriedade óptica explorada:
   - Absorbância: medida em um meio transparente, causada pela absortividade do analito em si ou por uma reação com algum indicador adequado.
   - Reflexão: é medida em meio não-transparente, geralmente usando um indicador imobilizado.
   - Luminescência: com base na medida da intensidade da luz emitida por uma reação química no sistema receptor.
   - Fluorescência: causado pela emissão de irradiação.
   - Índice de refração: medido como o resultado de uma mudança na composição da solução. Isto pode incluir também, um efeito de ressonância *plasmon* de superfície.
   - Efeito Opticotérmico: com base em uma medida do efeito térmico causado pela absorção da luz.

- Espalhamento de luz: com base nos efeitos causados por partículas de tamanho definido presentes na amostra.

2. Dispositivos elétricos, onde não há processos eletroquímicos, mas o sinal surge a partir da mudança de propriedades elétricas causada pela interação do analito.

3. Dispositivos eletroquímicos: os quais transformam o efeito da interação eletroquímica do analito em um sinal útil. Tais efeitos podem ser estimulados eletricamente ou podem resultar em uma interação espontânea com a condição de corrente zero. Dentre os sensores que constituem este grupo, destacamos os sensores voltamétricos e os sensores potenciométricos.

4. Dispositivos sensíveis à massa, transformam a mudança de massa em uma superfície especialmente modificada em uma mudança de uma propriedade do material de suporte. A mudança em massa é causada pelo acúmulo do analito.

Dentre os diversos sensores destacam-se os voltamétricos para a determinação de hidrazina (ZHANG, JU, WANG, 2008), os quais são discutidos a seguir.

Sensores Voltamétricos para Hidrazina

A relação corrente-potencial-concentração de espécies eletroativas de uma célula eletroquímica fornece a base para sensores voltamétricos. Nos sensores amperométricos, um potencial fixo é aplicado à célula eletroquímica e, um correspondente atual, devido a uma reação de redução ou oxidação, é então obtido. Esta corrente pode ser utilizada para quantificar as espécies envolvidas na reação. A questão fundamental de um sensor amperométrico é que ele opera com um potencial fixo. No entanto, um sensor voltamétrico pode operar em outros modos, como modos cíclico e linear. Consequentemente, a resposta para cada técnica será diferente.

Segundo Skoog (2009), os sensores amperométricos baseiam-se na medida da corrente limite sob um potencial constante aplicado e têm a capacidade de relacionar a corrente elétrica com a concentração do analito.

Estes sensores eletroquímicos apresentam vantagens sobre os demais pela simplicidade (SKOOG, 2009), pela versatilidade e baixo custo, podendo modificar a interface, eletrodo-solução, miniaturizar, automatizar, além de gerar baixo impacto ambiental (BERTOTTI; LOWINSOHN, 2006). São utilizados para a determinação de diversos analitos

como L-Dopa (BERGAMINI *et al.*, 2005), ácido ascórbico (LUO; XU; CHEN, 2004), NADH (TANG *et al.*, 2009), hidrazina (GIL; KUBOTA, 2000; CONCEIÇÃO *et al.*, 2008; KIM *et al.*, 2011), dentre muitos outros.

Assim sendo, diversos autores trabalharam na obtenção de sensores voltamétricos e amperométricos para a detecção e quantificação da hidrazina.

Guerra e colaboradores (1998) sintetizaram tetrafenilporfirina de cobre (CuTPP) na cavidade de um zeólito tipo NaY para determinação de hidrazina, usando eletrodo de pasta de carbono e, obtiveram uma curva de calibração linear no intervalo de 0,2 x 10^{-6} mol L^{-1} a 1,0 x 10^{-6} mol L^{-1} com o limite de detecção de 1,0 x 10^{-7} mol L^{-1}.

Em 2000, Gil e Kubota construíram um sensor do acetamidato de ródio imobilizado em pasta de carbono, encontrando uma resposta linear para a hidrazina na faixa de concentração de 10^{-5} a 10^{-2} mol L^{-1}.

Em outro procedimento para determinação da hidrazina, Abbaspour e Kamyabi (2005) construíram um filme pela eletrodeposição de hexacianoferrato de cobre e cobalto sobre um eletrodo de pasta de carbono. O eletrodo apresentou uma resposta linear de 0,1 a 12 mmol L^{-1}.

Brugnera e Zanoni (2006) modificaram o eletrodo de carbono vítreo com filmes de poli-ácido glutâmico (PAG) em tampão fosfato pH 7,0. O gráfico de calibração linear foi obtido no intervalo de concentração entre 4 x 10^{-5} a 1 x 10^{-3} mol L^{-1}, usando voltametria de pulso diferencial e o limite de detecção foi de 1,2 x 10^{-6} mol L^{-1}.

Nassef, Radi e O'Sullivan (2006) modificaram o eletrodo de carbono vítreo com um filme de orto-amini-fenol obtendo uma relação linear para as concentrações de 2,0 a 20,0 μmol L^{-1} e um limite de detecção de 0,5 μmol L^{-1}.

Outros autores (JAYASRI; NARAYANAN, 2007) modificaram um eletrodo de grafite com hexacianoferrato de manganês (MnHCF). A oxidação eletrocatalítica de hidrazina foi estudada sob condições hidrodinâmicas e cronoamperometria. Observou-se que a corrente anódica aumentou linearmente com o aumento da concentração de hidrazina na faixa de 3,33 x 10^{-5} mol L^{-1} a 8,18 × 10^{-3} mol L^{-1}. O limite de detecção foi considerado 6,65 μmol L^{-1}.

Outro eletrodo de carbono vítreo foi modificado com um nanofio fabricado pela eletrodeposição de nanopartículas de ouro sobre o polipirrol (PPy), obtendo o limite de detecção de hidrazina em 0,20 μM (LI; LIN, 2007).

Zare e Nasirizadeh (2007) desenvolveram um sensor de hidrazina pela hematoxilina imobilizada na superfície de um eletrodo de carbono vítreo funcionalizado com nanotubos de paredes múltiplas (NTCPM). A hidrazina foi detectada em 220 mV em tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} (pH 7), com resposta linear na faixa de 2,0 a 122,8 µM de hidrazina, obtendo o limite de detecção de 0,68 µmol L^{-1}.

Dantas (2007) determinou a concentração de hidrazina em solução aquosa em eletrodo de grafite pirolítico modificado com tetrapiridinoporfirazina de ferro (FeTPyPz). Após a otimização, o sensor apresentou uma resposta linear entre 5 e 111 µmol L^{-1}, com limite de detecção de quantificação de 0,82 µmol L^{-1} e limite de quantificação de 2,7 µmol L^{-1}.

Um sensor amperométrico para hidrazina foi produzido por Wang e colaboradores (2010), baseado na modificação do carbono vítreo por poliestireno sulfonato de sódio (PSS) e grafeno. Na condição otimizada pelos autores, a curva de calibração para determinação de hidrazina foi linear na faixa de 3,0 a 300 µmol L^{-1} e o limite de detecção foi de 1 µmol L^{-1}.

Um sistema para detecção amperométrica foi proposto por Wang e colaboradores (2010), que consiste na síntese do azul da Prússia (PB) em nanotubos de carbono de parede simples para a modificação do eletrodo de carbono vítreo (GCE). O sensor mostrou linearidade para uma concentração de 2,0 µmol L^{-1} a 6000 µmol L^{-1} com o limite de detecção de 0,5 µmol L^{-1}.

Um sensor para hidrazina pela modificação do carbono vítreo com nanotubos de carbonos funcionalizados com nanopartículas de ouro e óxido de zinco foi proposto por Zhang e colaboradores (2010). Estes autores obtiveram um limite de detecção de 0,15 µmol L^{-1} e faixa linear de 0,5-1800 µmol L^{-1}.

Nanopartículas de platina, produzidas pela redução de H_2PtCl_6 por cloreto de poli-dialildimetilamônio, foram depositadas sobre nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) (CHAKRABORTY; RAJ, 2010). Estes autores utilizaram a técnica de voltametria de varredura linear para o eletrodo NTCPM/Pt que respondeu linearmente até a concentração de 2 mmol L^{-1}.

Kim e colaboradores (2011) modificaram a superfície do eletrodo de carbono vítreo com NTCPM revestido com poli-etilenodióxipirrol (PEDOP) e nanopartículas de paládio na faixa de 0,1 a 5000 µmol L^{-1}. Os resultados encontrados por estes autores, foram linearmente dependentes da concentração de hidrazina. O limite de detecção encontrado foi de 4×10^{-8} mol L^{-1}.

Yang e colaboradores (2011) modificaram o eletrodo de carbono vítreo com hexacianoferrato de cério (CeHCF) e carbono mesoporoso ordenado (OMC), construindo um sensor amperométrico para detecção de hidrazina. A curva apresentou faixa linear de 1 a 163 µmol L^{-1} e o limite de detecção de 0,1 µmol L^{-1}.

3.2. Nanotubos de carbono

Os primeiros relatos sobre a existência dos nanotubos de carbono (NTC) são de Bacon (1960). Entretanto, foi apenas em 1991, que Ijima conseguiu produzir, ao acaso, grandes quantidades de NTC multicamadas misturado com partículas de grafite facetada (MONTHIOUX; KUZNETSOV, 2006).

Os nanotubos de carbonos são muito versáteis e integram-se a diferentes áreas do conhecimento.

Possuem uma força de tensão cem vezes maior que a do aço e excelente condutividade térmica e elétrica. Por essas propriedades, os nanotubos de carbono são, nos dias atuais, um dos componentes mais utilizados no desenvolvimento da nanotecnologia.

Conforme pode ser visualizado na Figura 2, os nanotubos de carbono podem ser classificados de acordo com o número de camadas em: nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) e de parede simples (NTCPS) (SOUZA-FILHO; FAGAN, 2007).

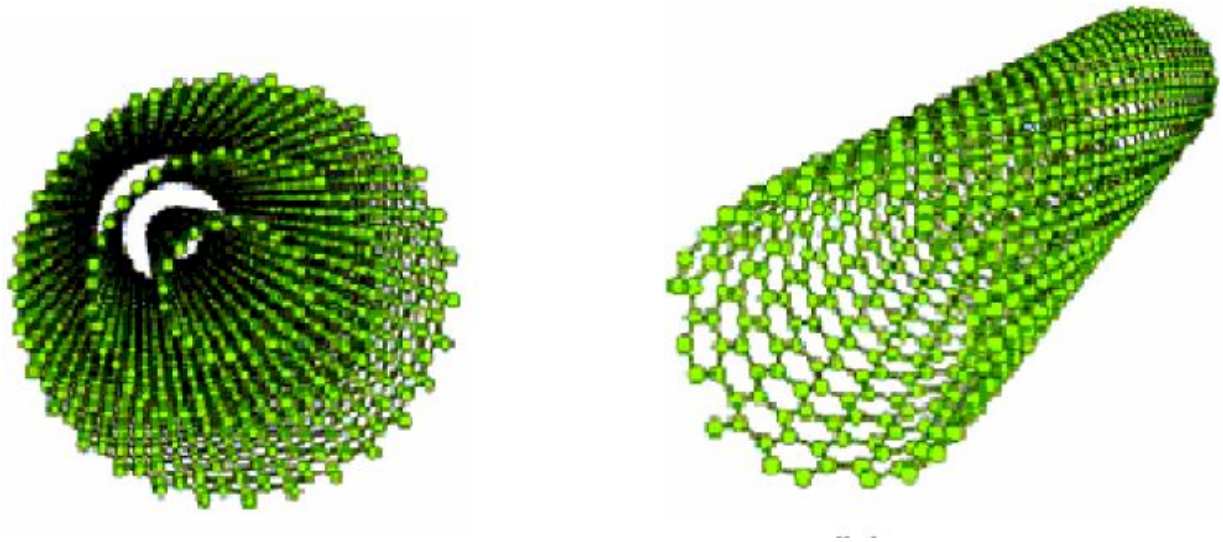


Figura 2. Representação esquemática dos nanotubos de carbono: (a) NTCPM e (b) NTCPS (Fonte: NOSSOL, 2009).

Dentre as várias aplicações dos nanotubos, pode-se citar: fibras de carbono perfeitas, dispositivos emissores de elétrons, armazenagem de energia, nanosondas (DAI, 2002), entre outras.

Como pode ser observado na Figura 3, um nanotubo de carbono é conceitualmente constituído por uma folha de grafite (grafeno) enrolada em forma cilíndrica, tendo a espessura de um átomo (na faixa de nanômetros). São arranjos hexagonais de carbono dispostos em folhas de grafeno, podendo atingir o comprimento de nanômetros a centímetros. Esses cilindros são fechados como resultado da inclusão de pentágonos na estrutura hexagonal da parede de grafeno durante o processo de síntese (MERKOÇI *et al.*, 2005).

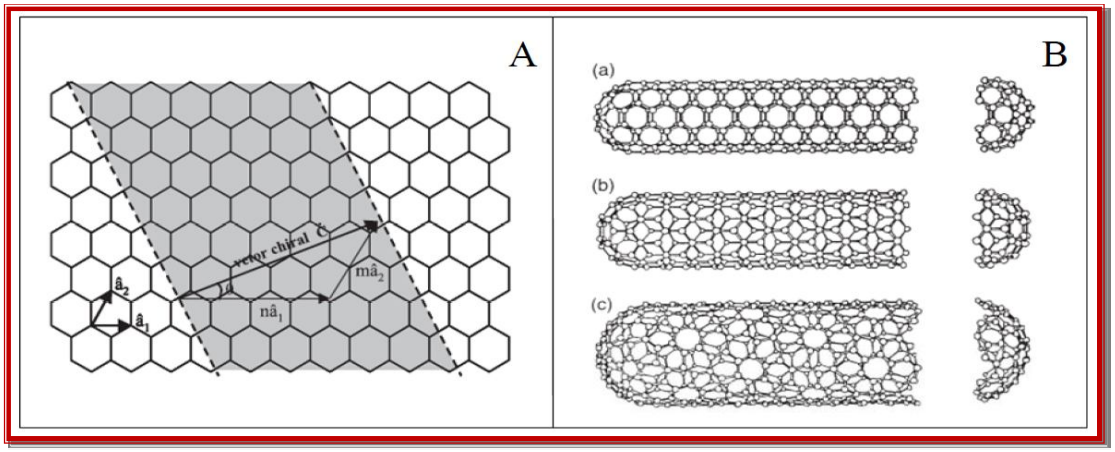


Figura 3. (A) Diagrama de formação de nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafeno. (B) Geometrias dos nanotubos de carbono: (a) *armchair* (b) *zig-zag* (c) *chiral* (Fonte: MORAES, 2010).

Os nanotubos de carbono atendem às principais características de um material no desenvolvimento de sensores eletroquímicos, que podem ser descritas como: alta velocidade na transferência de elétrons, alta área superficial e a presença de grupos funcionais que fazem com que os sensores baseados em nanotubos de carbono sejam atrativos para serem modificados com diversos tipos de espécies com a finalidade de desenvolver sistemas com propriedades melhoradas e assim obter dispositivos altamente sensíveis e seletivos. Destacam-se os sensores à base de nanotubos de carbono modificados com enzimas, material genético, polímeros condutores, nanopartículas metálicas e complexos metálicos (MORAES, 2010).

Um exemplo de complexo metálico que pode ser utilizado para a modificação dos nanotubos de carbono são as ftalocianinas.

3.3. Ftalocianinas

As ftalocianinas não podem ser encontradas na natureza e, foram descobertas acidentalmente, em 1907 por Braun e Tcherniac, como subproduto na preparação da o-cianobenzamida, partindo da ftalamida e anidrido acético.

O termo ftalocianina vem do grego “nafta” (óleo de pedra) e “cyanine” (azul escuro). O termo foi usado, em 1933 por Linstead, para se referir a uma classe de compostos orgânicos com coloração azul intenso (CANEVARI, 2008).

As ftalocianinas são constituídas por um sistema de anel com quatro unidades isoladas unidas por átomos de nitrogênio e com dois átomos centrais de hidrogênio (TODD *et al.*, 1998). A Figura 4 representa uma ftalocianina na sua forma ácida (H_2Pc).

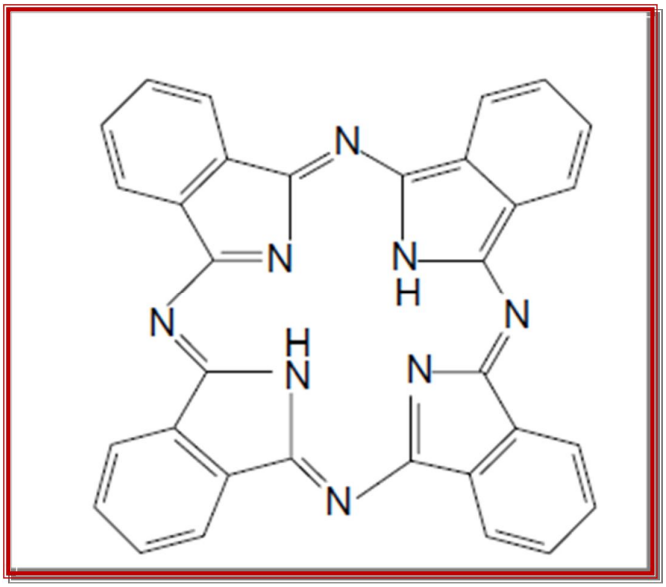


Figura 4. Fórmula estrutural da ftalocianina em sua forma ácida (Fonte: TODD e cols., 1998).

Os dois átomos de hidrogênio centrais da estrutura podem ser substituídos por uma variedade de metais e metalóides para a formação das metaloftalocianinas (Fig. 5).

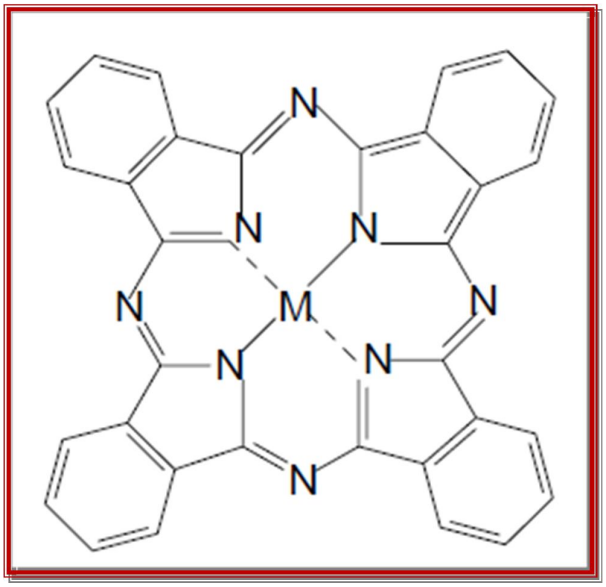


Figura 5. Fórmula estrutural da metaloftalocianina (Fonte: TODD e cols., 1998).

As metaloftalocianinas são compostos versáteis que podem adsorver muito fortemente sobre as superfícies de carbono e grafite em níveis de monocamadas. São complexos macrocíclicos e, dentre as suas principais características, estão a alta estabilidade térmica e química, além da estrutura eletrônica altamente conjugada do ligante ftalocianina (Pc). Todas essas propriedades estão intimamente relacionadas com a mudança do estado de oxidação do átomo metálico proporcionado pela sobreposição dos orbitais moleculares - p presentes no complexo. O método mais utilizado para caracterizar a ftalocianina é através da espectroscopia UV-Vis, devido ao fato de apresentar bandas muito intensas nessa região, em virtude de serem complexos coloridos (ROTH *et al.*, 2010).

A Ftalocianina de cobalto (Fig. 6) é extensivamente utilizada em processos eletrocatalíticos, pois reduz o potencial das reações de eletrooxidação e eletroredução de muitas espécies químicas, além de apresentar alta estabilidade térmica e química (ROTH *et al.*, 2010).

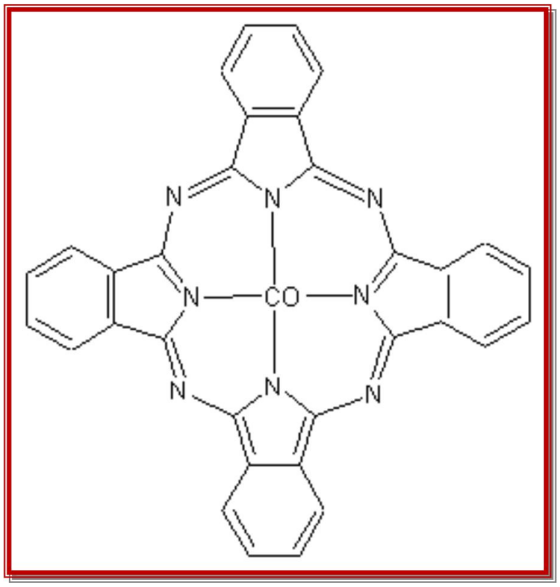


Figura 6. Fórmula estrutural da ftalocianina de cobalto (CoPc) (Fonte: ROTH *et al*., 2010).

Adicionalmente, a ftalocianina de cobalto (CoPc) apresenta uma alta atividade catalítica para muitas reações, incluindo a eletrooxidação da hidrazina (N_2H_4). Além disso, CoPc pode ser adsorvida fortemente em grafite e materiais de eletrodo de carbono, para formar os eletrodos quimicamente modificados (LOPES, 2006).

3.4. Hidrazina

A hidrazina (CAS 302-01-2), líquido incolor com odor de amônia em solução aquosa, também chamada diamina, é uma molécula de fórmula molecular N_2H_4 (Fig. 7). Tem propriedades básicas (K_b = 1,3 x 10 $^{-6}$), semelhantes às da amônia.

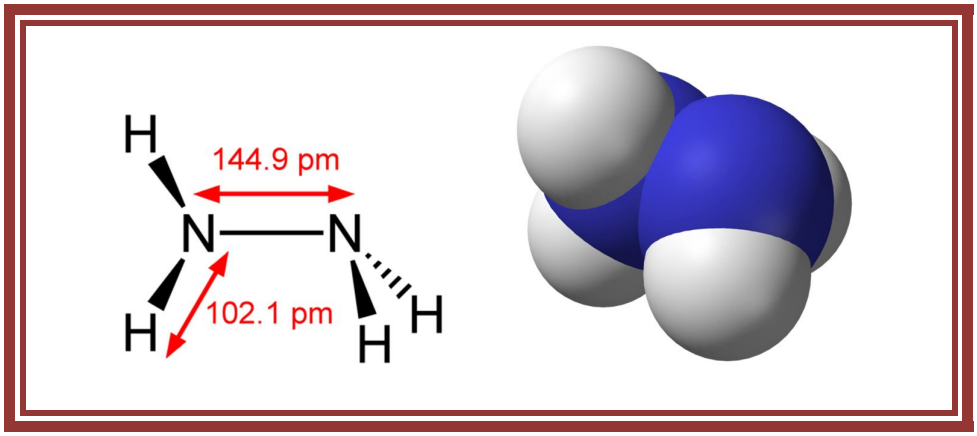


Figura 7. Fórmula estrutural da hidrazina. (Fonte: KOHATA, FUKUYAMA E KUCHITSU, 1983).

A hidrazina pode ser produzida pela oxidação da amônia pelo hipoclorito de sódio (Processo Raschig). As reações podem ser observadas na equação 1:

$$\mathbf{2NaOH + Cl_2 \rightarrow NaOCl + NaCl + H_2O}$$

$$\mathbf{NaOCl + NH_3 \rightarrow NH_2Cl + NaOH}$$

$$\mathbf{NH_2Cl + NaOH + NH_3 \rightarrow N_2H_4 + NaCl + H_2O}$$

$$\mathbf{2NaOH + Cl_2 + 2NH_3 \rightarrow N_2H_4 + 2NaCl + 2H_2O} \qquad \mathbf{(1)}$$

Outra forma de produção de hidrazina é através do Processo da Uréia, onde uma mistura de uréia, hipoclorito de sódio e hidróxido de sódio é convertido em hidrazina, cloreto de sódio e carbonato de sódio, conforme a equação 2 abaixo:

$$\mathbf{H_2NCONH_2 + NaOCl + 2NaOH \rightarrow N_2H_4 + NaCl + Na_2CO_3 + H_2O} \qquad \mathbf{(2)}$$

Pode-se obter hidrazina também através do Processo Bayer, onde ocorre a oxidação de amônia com hipoclorito de sódio na presença de cetonas (processo comercial), conforme a equação 3 descrita a seguir:

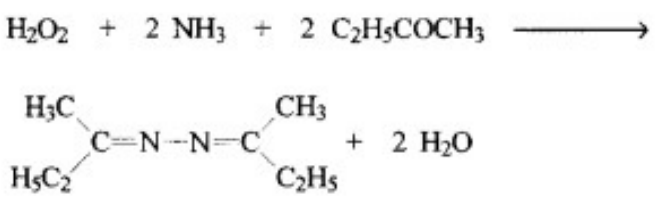
$$\mathbf{NaOCl + 2NH_3 + 2CH_3COCH_3 \rightarrow (CH_3)_2C{=}N{-}N{=}C(CH_3)_2 + NaCl + 3H_2O}$$

$$\mathbf{(CH_3)_2C{=}N{-}N{=}C(CH_3)_2 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COCH_3 + N_2H_4} \qquad \mathbf{(3)}$$

A hidrazina tem sido utilizada como um intermediário sintético para a produção de vários tipos diferentes de drogas, por exemplo, nifuroxazida, carbidopa, hidralazina, dihidralazina, isoniazida e iproniazida.

A hidrazina em si, assim como seu sal de sulfato, tem sido utilizada no tratamento da tuberculose, anemia falciforme e no tratamento de diversas doenças crônicas.

Semelhante ao processo Bayer, pode-se produzir hidrazina através do Processo Peróxido, exceto que o peróxido de hidrogênio é utilizado como agente oxidante e a metiletilcetona é utilizada ao invés de cetona (equação 4):



(4)

A metiletilcetona azina formada, pouco solúvel em água, é separada e hidrolisada a hidrazina e cetona.

Lui, Schmeltz e Hoffman (1974), afirmaram que a hidrazina ocorre naturalmente devido ao produto de degradação térmica ou contaminação. Recentemente a hidrazina foi detectada como um subproduto do metabolismo das leveduras e de algumas bactérias no oceano aberto, por exemplo, *Brocadia anammoxidans* (HANDWERK, 2005).

A hidrazina é utilizada também como micropropulsores no controle de órbita e altitude dos satélites artificiais (BLANCO, 2002). É amplamente utilizada em aplicações industriais, tais como inibidores de corrosão e antioxidantes (ZHANG *et al.*, 2010).

A reação da hidrazina com o oxigênio é dada por (equação 5):

$$\mathbf{N_2H_4 + O_2 \rightarrow 2H_2O + N_2} \qquad \mathbf{(5)}$$

O excesso de hidrazina possui um poder redutor que transforma o Fe_2O_3 em Fe_3O_4, que age como protetor anti-corrosão. Este fenômeno pode ser observado também para o cobre, segundo as equações (6 e 7) abaixo:

$$\mathbf{6Fe_2O_3 + N_2H_4 \rightarrow 4\ Fe_3O_4 + N_2 + 2H_2O} \qquad \mathbf{(6)}$$

$$\mathbf{4CuO + N_2H_4 \rightarrow Cu_2O + N_2 + 2H_2O} \qquad \mathbf{(7)}$$

Segundo Mazloum-Ardakani e colaboradores (2010), a hidrazina e seus derivados também podem ser utilizados em defensivos agrícolas (pesticidas), intermediários farmacêuticos, produtos químicos, tratamento de água da caldeira com o propósito de inibir a corrosão e como matéria prima para a formação de espuma, agentes para plásticos, antioxidantes e polímeros.

Os sintomas da exposição de hidrazina (curto prazo) aguda a níveis elevados de hidrazina podem incluir a irritação dos olhos, nariz e garganta, tontura, cefaléia, náuseas, edema pulmonar, convulsões e coma, em seres humanos. A exposição aguda pode também danificar o fígado, rins e sistema nervoso central em humanos. O líquido é corrosivo e pode produzir dermatite de contacto com a pele em humanos e animais. Efeitos do baço, pulmão, fígado e tireóide têm sido relatados em animais cronicamente expostos à hidrazina por via inalatória. Aumento da incidência de tumores de pulmão, cavidade nasal e fígado têm sido observados em roedores expostos à hidrazina. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados

Unidos (EPA) classificou a hidrazina como um Grupo B2, provável carcinógeno humano e, calculou que, a maior quantidade possível de inalação para que não haja prejuízo à saúde é de 0,004 mg/mL (EPA, 2011).

Análises de rotina para determinação de hidrazina em água pode ser feita através da NBR5756. Esse método é empregado na determinação colorimétrica de hidrazina em águas de alimentação de caldeiras, condensados, natural, e também as águas que foram tratadas com hidrazina. Este método consiste na reação da hidrazina com o p-dimetilaminobenzaldeído, produzindo um composto de cor amarela que pode ser detectado a 458nm. A detecção e quantificação de hidrazina em soluções é possível através da utilização de várias metodologias de pesquisa, dentre elas destacam-se as técnicas eletroquímicas, porém a oxidação eletroquímica da hidrazina é cineticamente lenta e possui um elevado sobrepotencial. Para minimizar este efeito, utiliza-se principalmente eletrodos quimicamente modificados.

Uma variedade de eletrodos quimicamente modificados, baseados em diferentes porções eletrocatalíticas (espécie de mediador de elétrons), foram assim desenvolvidos para a detecção de hidrazina. Pode-se citar os complexos de metal de ftalocianina, as porfirinas, hexacianoferratos, dentre outros (ZHANG *et al.*, 2010). Vários sensores têm sido construídos para a determinação de hidrazina, entretanto alguns atuam em pH distante da neutralidade, outros não conseguem abaixar o potencial de oxidação da hidrazina e, há ainda, aqueles que não apresentam um bom limite de detecção ou uma boa sensibilidade.

Diante do exposto, pretende-se com este trabalho a construção de um sensor eletroquímico para a determinação de hidrazina em água de caldeira que trabalhe em pH próximo da neutralidade, com alta sensibilidade e com um bom limite de detecção.

Material e Métodos

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Reagentes e Soluções

Todos os reagentes empregados neste trabalho foram de grau analítico. Os nanotubos de carbono de parede múltipla (pureza > 95%, 10-30 nm de diâmetro, comprimento 50-20 mmol.L-1 [Nanolab, Inc., www.nanolab.com]). O sulfato de hidrazina, a ftalocianina de cobalto (CoPc), foram adquiridos da Sigma-Aldrich. O hidróxido de sódio e o fosfato monossódico foram adquiridos da Synth. O Dimetilsulfóxido (DMSO) foi obtido da VETEC. O ácido cítrico foi adquirido na Isofar para o preparo dos tampões BR e Mcvaille (MORITA; ASSUMÇÃO, 2001). A suspensão de alumina (Al_2O_3), com partículas de 0,3 mícron, foi comprada da FORTEL. As soluções foram preparadas utilizando-se água oriunda do Ultrapurificador Microprocessado *Gehaka Master System* (resistividade > 18 Mohm.cm). A remoção do oxigênio (O_2) dissolvido nas soluções foi feita empregando-se o gás nitrogênio supra-seco fornecido pela empresa WHITE MARTINS.

4.2 Instrumentação

4.2.1 Medidas Eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram obtidas utilizando um AUTOLAB PGSTAT 128N (Eco Chemie, Ultrech, Netherlands) acoplado a um microcomputador dotado de uma interface e contendo o software GPES 4.9 (Fig. 8).

Figura 8. Potenciostato/galvanostato da Autolab PGSTAT 128 N acoplado a microcomputador.

4.2.2 Célula Eletroquímica e Eletrodos

Uma célula eletroquímica de vidro com capacidade de 10 mL foi utilizada para a realização dos ensaios eletroquímicos. Um eletrodo de prata/cloreto de prata e um fio de platina foram utilizados como eletrodo de referência (E.R.) e eletrodo auxiliar (E.A.), respectivamente. Utilizou-se como eletrodo de trabalho (E.T.) um eletrodo de carbono vítreo (marca metrohm), de área geométrica de 0,2 cm^2 moldado em resina epóxi de modo a adaptar-se ao sistema rotatório.

Utilizou-se também o eletrodo impresso (*Screen-Printed*) com substrato de cerâmica, eletrodo de trabalho e auxiliar de carbono, eletrodo de referência e contatos de prata, marca DropSens, modelo DRP-110 (Asturias-Espanha). Este eletrodo pode ser visualizado na Fig. 9 (A e B).

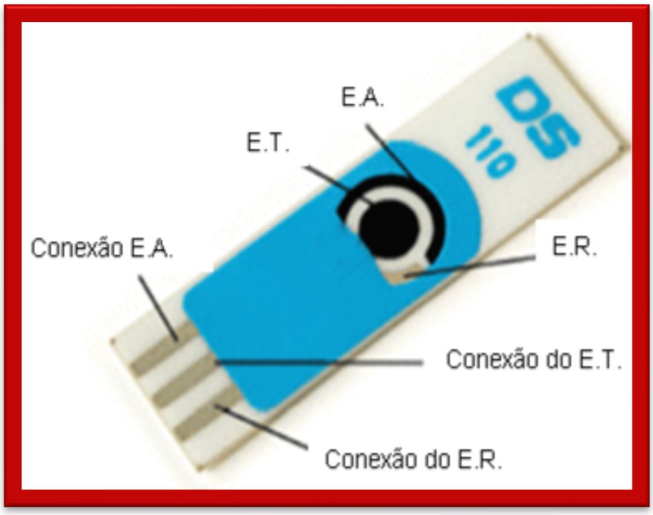


Figura 9 (A). Eletrodo impresso utilizado. Disponível em http://www.dropsens.com/en/screen_printed_electrodes_pag.html acessado em 20/05/2010

Figura 9 (B). Potenciostato/galvanostato da Palm Sens acoplado a eletrodo impresso.

4.2.3 Eletrodo de Disco Rotatório

A agitação foi realizada empregando-se um eletrodo de disco rotatório da PINE de velocidade modulada modelo AFMSRCE (Grove City, Pennsylvania, USA), Fig. 10.

Figura 10. Sistema controlador de eletrodo rotatório da PINE de velocidade modulada.

4.2.4 Balança Analítica

Para a determinação da massa foi utilizada uma balança analítica com precisão de 0,1mg, modelo AY220 (Marte, Santa Rita do Sapucaí / MG, Brasil).

4.2.5 pHmetro

As medidas de pH das soluções foram feitas utilizando-se um pHmetro modelo DM-20 (Digimed, São Paulo, Brasil).

4.2.6 Banho Ultrassom

Para dispersar a ftalocianina e o nanotubo em DMSO, utilizou-se um banho ultrassom com frequência de 25 Hz, marca Unique, modelo MaxiClean 14000 (Indaiatuba, SP, Brasil).

4.2.7 Estufa para esterilização e secagem

Nos ensaios realizados neste trabalho foi necessária a utilização de estufa para esterilização e secagem, modelo EL-1.2 (Odontobrás, Ribeirão Preto, SP, Brasil).

4.2.8 Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

As medidas de Espectrometria na região do Infravermelho foram obtidas com um espectrofotômetro, modelo Nicolet 380 FT-IR (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA), Fig. 11.

Figura 11. Espectrofotômetro FT-IR.

4.2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Dispersiva de Raios X (EDX)

As imagens dos nanotubos de carbono e ftalocianina de cobalto (CoPc) foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (SEM) baixo vácuo (entre 10^{-5} e 10^{-6} TORR), modelo JSM 6510 LV(JEOL, Tokyo-Japão), Fig. 12.

O mapeamento da composição de superfície do material produzido foi realizado por Espectroscopia de Energia dispersiva de Raios-X usando um Espectrômetro Noran Vantage, modelo 4110.

Figura 12. Microscópio eletrônico de varredura (MEV).

4.3 Construção do eletrodo quimicamente modificado (EQM)

Com o intuito de construção de um sensor, utilizou-se um eletrodo de carbono vítreo de área geométrica de 0,071 cm^2. A alumina foi utilizada como abrasivo de forma a promover uma limpeza prévia do eletrodo, sendo a superfície deste lavada exaustivamente e, em seguida, sonicada por 5 minutos.

Com o propósito de estudar a concentração do modificador, variou-se as concentrações de CoPc (0,5; 1,0; 2,0; 3,0 ou 4,0 $mg.L^{-1}$) e de NTCPM (0,5; 1,0; 2,0; 3,0 ou 4,0 mg L^{-1}) dispersos em dimetilsulfóxido, utilizando-se o ultrassom. Posteriormente, uma alíquota de 10µL da suspensão contendo CoPc e NTCPM foi adicionada diretamente sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo, deixando-a secar a 60°C, por aproximadamente 30 minutos.

4.4 Estudo do comportamento eletroquímico do eletrodo de carbono vítreo modificado com NTCPM e CoPc

Com a finalidade de otimização dos parâmetros experimentais para a determinação de hidrazina, estudos eletroquímicos foram realizados. Para tanto, foram feitas medidas voltamétricas com o eletrodo de carbono vítreo na ausência e na presença de 1 mmol L^{-1} de hidrazina, bem como os voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com NTCPM/CoPc na ausência e na presença de 1 mmol L^{-1} de hidrazina foram realizados. A solução tampão fosfato 0,1 mol L^{-1}, pH 7,0, foi utilizada na obtenção dos voltamogramas.

4.5 Otimização dos parâmetros experimentais

Conforme descrito no item 4.3, fixou-se inicialmente a concentração de CoPc, variando-se a concentração de NTCPM. Posteriormente, a concentração de nanotubo que apresentou melhor sinal analítico foi fixada e, então, variou-se a concentração de CoPc. Após a obtenção das melhores respostas, variou-se o tipo de tampão (McIlvaine, Britton-Robinson e fosfato). Em seguida, variou-se a concentração do tampão que apresentou o maior sinal analítico. Logo após estes estudos, variou-se o pH do tampão na concentração de maior sinal analítico.

Para o eletrodo impresso, uma alíquota de 10µL da suspensão contendo CoPc e NTCPM, nas condições otimizadas, foi adicionada diretamente sobre a superfície do mesmo, deixando-a secar a 60°C, por aproximadamente 30 minutos.

4.6 Otimização dos parâmetros operacionais

De forma a determinar a melhor técnica a ser utilizada para a obtenção da curva analítica, otimizou-se os parâmetros operacionais da amperometria, voltametria de pulso diferencial e voltametria de onda quadrada. Na amperometria otimizou-se o potencial aplicado para a oxidação da hidrazina. Na voltametria de pulso diferencial otimizou-se a velocidade de varredura e amplitude de pulso. Na voltametria de onda quadrada otimizou-se as amplitude e frequência do pulso.

Posteriormente à otimização dos parâmetros operacionais, construiu-se uma curva analítica usando cada uma das técnicas e comparou-se a sensibilidade entre elas. A técnica utilizada para a construção da curva analítica final para os estudos subsequentes foi aquela que apresentou melhor coeficiente angular.

4.7. Determinação de hidrazina em água de caldeira

Analisou-se uma amostra de água de caldeira de uma empresa localizada em Diamantina -MG utilizando os parâmetros otimizados. Observou-se que tal solução apresentava inicialmente uma concentração de 12 µmol L^{-1}. Para os estudos de recuperação foram preparadas três soluções estoque de hidrazina com concentrações de 0,02 mol L^{-1}; 0,05 mol L^{-1} e 0,10 mol L^{-1}, das quais adicionou-se 400 µL à amostra em questão (volume final de 10 mL).

Resultados e Discussão

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do NTCPM, CoPc/NTCPM e CoPc através de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X.

Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e foram realizadas com a finalidade de analisar a morfologia e a composição dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) modificados e não modificados com Ftalocianina de Cobalto (CoPc). As imagens de MEV dos NTCPM obtidas antes e após a modificação com CoPc (FIG. 13(A) e 19(B), respectivamente) bem como para CoPc (Fig. 13(C)) indicaram que as moléculas de CoPc estão distribuídas sobre os nanotubos de carbono sem a formação de grandes agregados destes últimos sobre os nanotubos de carbono. Adicionalmente, a imagem de MEV para CoPc deixa evidente que a ausência dos nanotubos de carbono resultou em depósitos constituídos de agregados de moléculas de CoPc sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo (Fig. 13 (C)).

As Figuras 20(A) e 20(B) mostram espectros de energia dispersiva de raios-X para o NTCPM e NTCPM/CoPc. As medidas de EDX da superfície dos NTCPM mostra dois picos em 0,280 e 0,527 keV referentes aos átomos de Carbono e de Oxigênio de superfície. Adicionalmente, um pico em 6,370 keV referente aos átomos de Ferro presentes no NTCPM também foi observado. Os percentuais de átomos de C, O e Fe foram 97,23, 2,67 e 0,1 %, respectivamente. Em adição a estes picos, para o NTCPM/CoPc, foram observados picos em 0,380 keV para o nitrogênio e em 0,800, 6,920 e 7,470 keV para o cobalto. Tais resultados indicam a presença da ftalocianina de cobalto sobre o nanotubo de carbono de paredes múltiplas tendo em vista o aparecimento dos picos referentes a presença dos átomos de nitrogênio e cobalto.

Sendo assim, pode-se constatar que os nanotubos de carbono de parede múltipla são necessários e importantes para se conseguir uma boa dispersão das moléculas de CoPc, evitando-se desta forma que tais moléculas formem grandes agregados e afetem de forma negativa a eficiência catalítica do modificador.

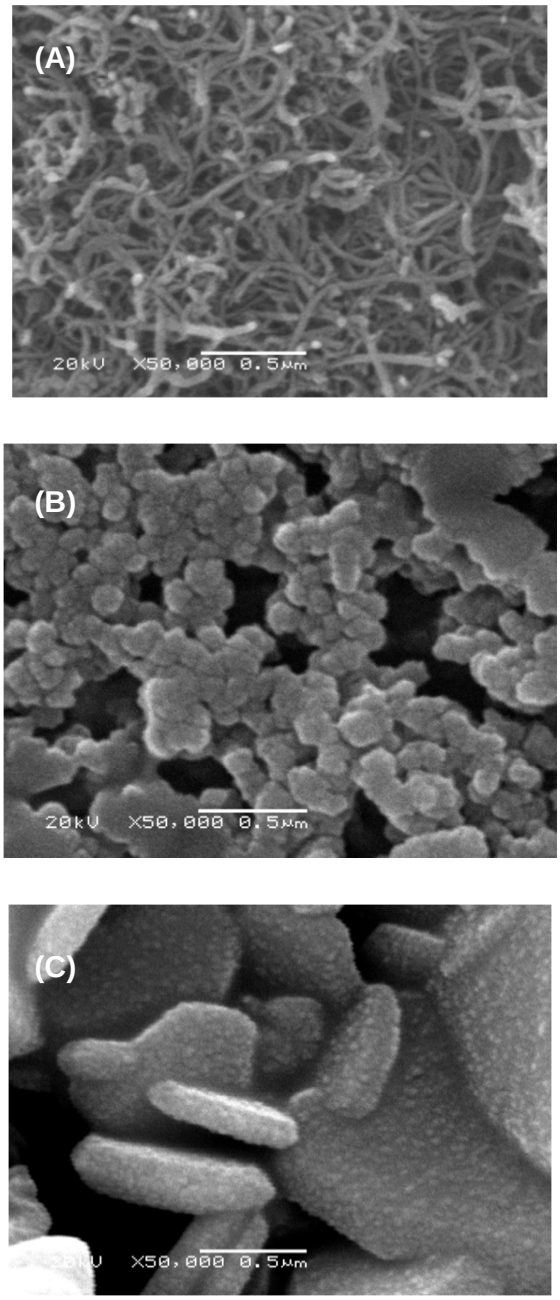


Figura 13. Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura de (A) NTCPM, (B) CoPc/NTCPM e (C) CoPc sobre substrato sólido.

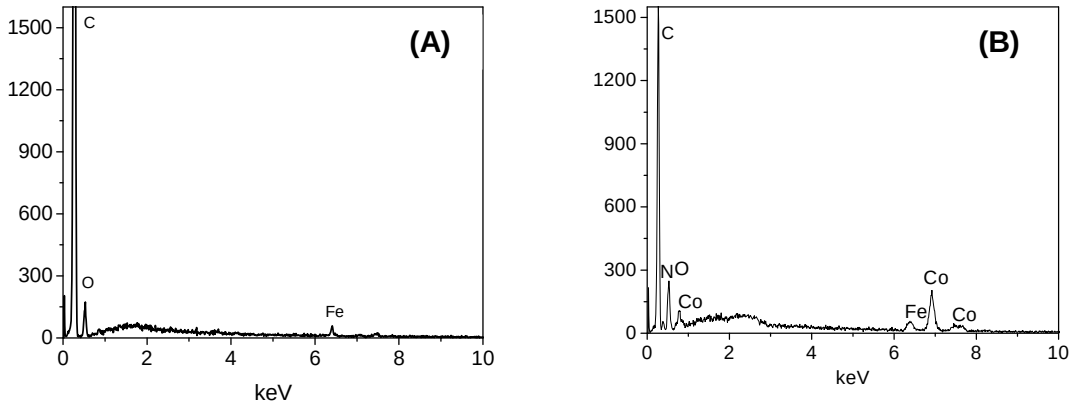


Figura 14. Espectros de Energia Dispersiva de Raios-X para (A) NTCPM e (B) NTCPM/CoPc.

Adicionalmente, os NTCPM, a ftalocianina de cobalto bem como o compósito CoPc/NTCPM foram caracterizados por espectroscopia vibracional no infravermelho por Transformada de Fourier, FT-IR (FIG. 15(A), (B) e (C)). O espectro de Infravermelho por Transformada de Fourier apresentado na Fig. 15(A) representa a varredura para o nanotubo de carbono de paredes múltiplas. O primeiro aspecto que deve ser ressaltado ao avaliar o espectro de FT-IR para o NTCPM é que este material absorve fortemente no infravermelho tendo em vista sua natureza escura (material finamente dividido e preto). Adicionalmente, o Espectro de FT-IR para os NTCPM exibe uma banda larga com ápice em 3445 cm^{-1} atribuído ao estiramento dos grupos carboxila sobre a superfície dos nanotubos de carbono (O=C−OH e C−OH) bem como devido o estiramento dos grupos hidroxila livre dos NTCPM (ABUILAIWIL et al., 2010; SALEH; GUPTA, 2011), enquanto que o pico em 2362 pode ser atribuído ao estiramento O-H do hidrogênio fortemente ligado dos grupos –COOH (DAVIS et al., 1999). Uma banda no espectro com máximo em 2867 cm^{-1} foi observada e pode ser atribuída aos modos de estiramento do H-C do grupo H-C=O presente nos grupos carboxila bem como uma banda com máximo em 1606 cm^{-1} que pode ser atribuído ao estiramento –C=C- dos NTCPM (GOYANES et al., 2007; DHAND et al., 2008; SALEH, GUPTA, 2011; CUI *et al*., 2004).

A Figura 15(B) mostra que o espectro FT-IR para a CoPc apresentou um grande números de picos entre 600 cm^{-1} e 1610 cm^{-1}.

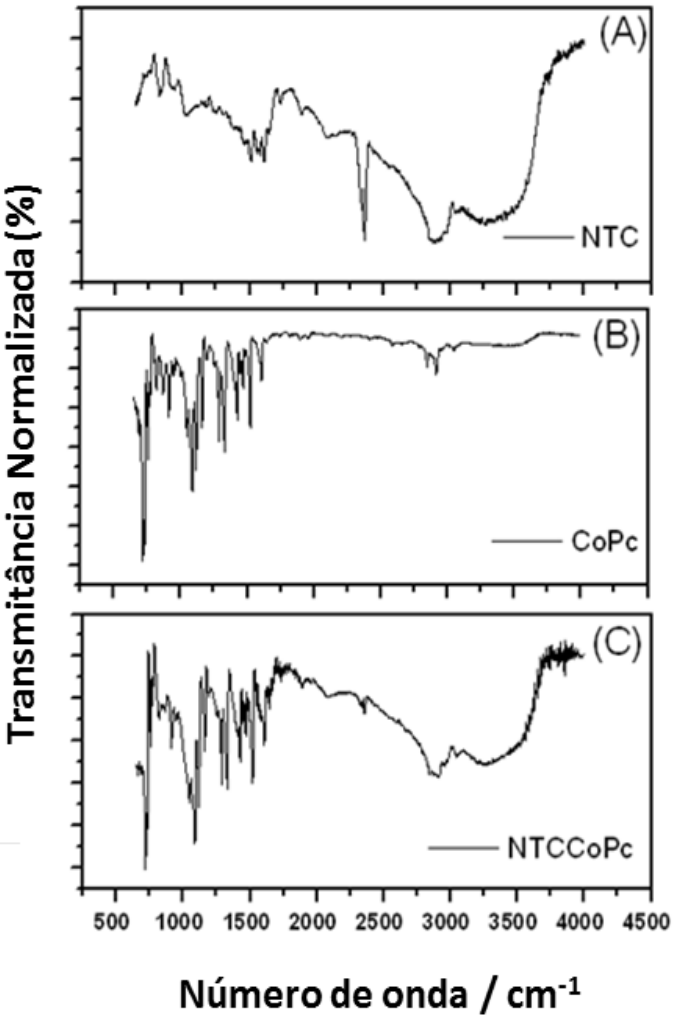


Figura 15. Espectro FT-IR para NTCPM (A), CoPc (B) e NTCPM/CoPc (C).

Conforme pode ser observado, a atribuição apresentada na Tabela 1 deixa evidente a natureza da ftalocianina de cobalto quando comparados aos valores de referência estabelecidos por Verma e cols (2008). Na Figura 15(C) são observados picos e bandas similares aos observados para o NTCPM bem como para a CoPc o que indica claramente que o material compósito é constituído de CoPc e NTCPM.

Tabela 1. Atribuições de frequência de vibração para ftalocianina de cobalto.

Frequência observada / cm^{-1}	Frequência de referencia / cm^{-1} (Verma et al., 2008)	Atribuição
1608	1606	Deformação do anel C=C
1523	1521	Estiramento C=N
1469	1456	Estiramento da ligação C-H no plano
1425	1424	Estiramento C-C na unidade isoindol
1330	1329	Estiramento C-C na unidade isoindol
1288	1287	Estiramento C-N no isoindol
1164	1162	Deformação C-N no plano
1120	1117	Deformação C-H no plano
1189	1187	Deformação C-H no plano
1049	1069	Deformação C-H no plano
914	911	Vibração netal-ligante
869	878	Vibração no plano
781	781	Deformação C-H fora do plano
771	771	Deformação C-H fora do plano
755	730	Deformação C-H fora do plano
730	721	Deformação C-H fora do plano
688	634	Deformação C-C fora do plano do anel

5.2. Estudo do efeito do modificador sobre a eletro-oxidação de Hidrazina.

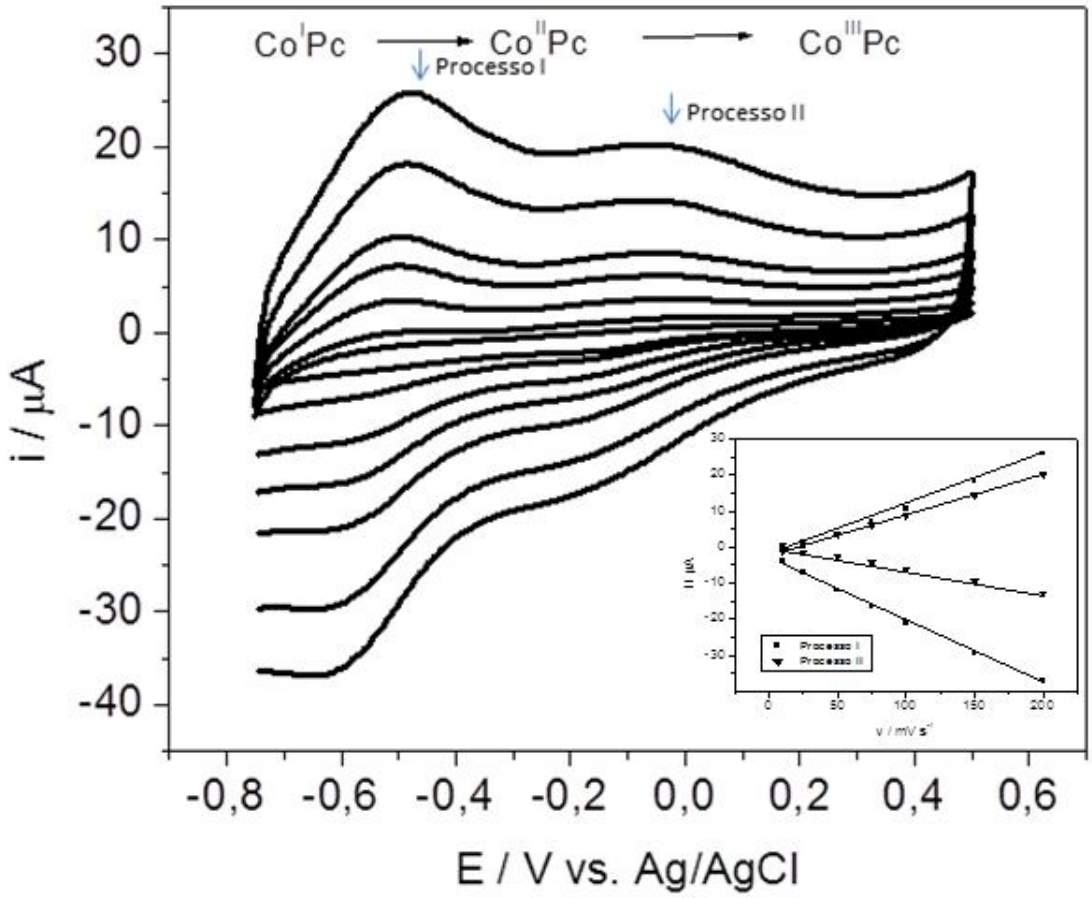


Figura 16. Voltamogramas cíclicos para eletrodo de carbono vítreo modificado com CoPc/NTCPM (CoPc: 2mg mL^{-1}; NTCPM: 1mg mL^{-1}) em tampão fosfato pH 7,0 no intervalo de velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} a 200 mVs^{-1}. Inserto: Corrente versus velocidade de varredura.

A Figura 16 mostra os voltamogramas cíclicos para o eletrodo modificado com CoPc/NTCPM em tampão fosfato pH 7,0 a diferentes velocidades de varredura (10 mVs^{-1} a 200 mVs^{-1}). Conforme pode ser observado, dois pares redox são verificados, sendo o primeiro atribuído ao par Co^{I}Pc/Co^{II}Pc (processo 1) e o segundo referente ao par Co^{II}Pc/Co^{III}Pc (processo 2) com potenciais médios, (Em = (Epa+Epc)/2) em -550 mV e -100 mV, respectivamente. Adicionalmente, o estudo das correntes de pico de oxidação e redução versus a variação da velocidade de varredura no intervalo entre 10 mVs^{-1} e 100 mVs^{-1} resultou em uma relação linear o que é característico de processos redox de superfície. Para velocidades de varredura superiores a 10 mVs^{-1} a separação entre os picos catódico e anódico

em ambos os processos aumenta indicando uma limitação da transferência de carga (MANISANKAR, GOMATHI, VELAYUTHAM, 2005).

Por outro lado, em velocidades de varredura superiores a 100 mVs^{-1} a corrente de pico de oxidação e redução dos processos 1 e 2 são proporcionais à raiz da velocidade de varredura indicando que o processo passa a ser controlado por difusão, o que pode ser atribuído à limitação difusional associada à difusão de contra-íons para o compósito de forma a garantir a eletroneutralidade do material. A concentração de material eletroativo sobre a superfície, Γ, foi calculado a partir do coeficiente angular da curva Ip vs ν seguindo a expressão:

$$\boldsymbol{I_P = \frac{n^2 F^2 \nu A \Gamma}{4RT}} \qquad \textbf{(8)}$$

Onde ν é a velocidade de varredura do potencial, A a área da superfície e os demais símbolos tem seus significados usuais. O valor calculado para Γ foi estimado em $2{,}00\times10^{-9}$ mol cm^{-2} para o eletrodo de carbono vítreo modificado com NTCPM/CoPc, maior que o descrito por CHEN e colaboradores (2011).

O coeficiente de transferência eletrônica, α, e a constante de velocidade heterogênea aparente, ks, referente à transferência eletrônica entre o eletrodo e as espécies redox confinadas à superfície foram estimadas por voltametria cíclica mediante avaliação do comportamento dos potenciais de pico anódico e catódico com o logaritmo da velocidade de varredura do potencial elétrico empregando o método de Laviron (LAVIRON, 1979).

Com o intuito de verificar o efeito do modificador de superfície sobre a eletro-oxidação de hidrazina foram realizados estudos voltamétricos, conforme pode ser observado na FIG. 17.

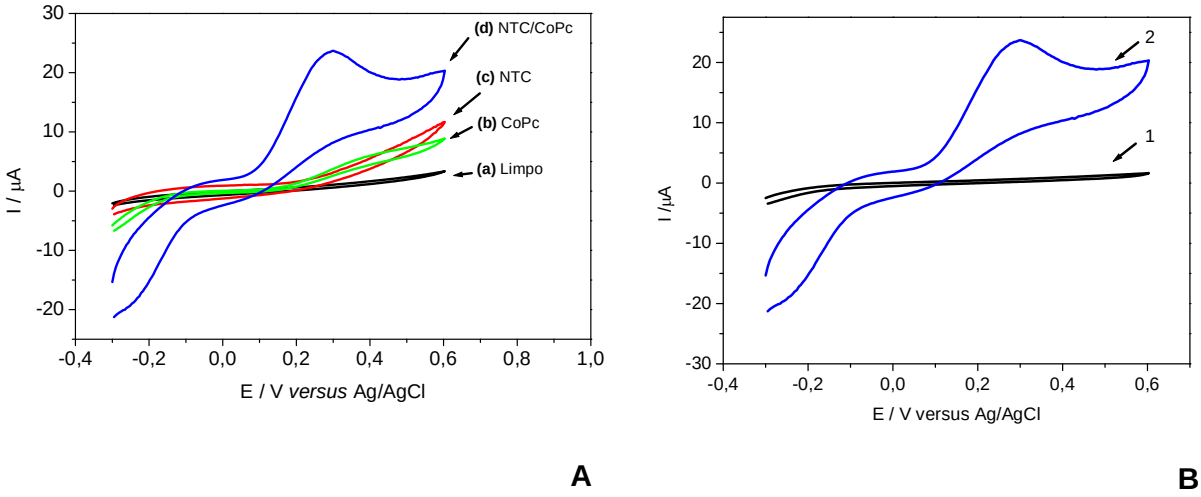


Figura 17. A: Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de hidrazina 1 mmol L^{-1} sobre: (a) Eletrodo não modificado de carbono vítreo, (b) Eletrodo modificado com CoPc (2mg/mL), (c) Eletrodo modificado com NTCPM (1mg/mL) e (d) Eletrodo modificado com NTCPM/CoPc (1 e 2mg/mL, respectivamente). Experimentos conduzidos em tampão fosfato 0,1mol L^{-1}; v = 0,05V s^{-1}. **B:** Voltamograma cíclico referente ao eletrodo de carbono vítreo modificado com NTCPM/ CoPc na ausência (1) e na presença (2) de solução de hidrazina 10^{-3} mol L^{-1} a 50mV.

Na curva (a) da Fig. 17, observa-se que a hidrazina não apresenta nenhum processo redox na faixa de potencial investigada, pois a mesma se oxida em altos sobrepotenciais de oxidação sobre carbono vítreo (GOLABI; ZARE, 1999). As curvas (b) e (c) mostram o efeito da modificação de superfície com apenas com CoPc ou NTCPM, respectivamente, sendo observado que as mesmas não produzem oxidação da hidrazina no intervalo de potencial investigado. Por outro lado, na curva (d) da Fig. 17, quando o eletrodo modificado com CoPc/NTCPM é colocado na presença de hidrazina, observa-se uma redução significativa no sobrepotencial de oxidação de hidrazina, de 1V para cerca de 0,3 V, bem como um aumento significativo na corrente de oxidação deste analito. Sendo assim, esse resultado sugere que o compósito (nanotubos de carbono com ftalocianina de cobalto) produz a catálise da reação de oxidação de hidrazina devido a sinergia entre os NTCPM e CoPc.

A Figura 18 mostra as magnitudes dos potenciais de pico em função do logaritmo da velocidade de varredura do potencial. De acordo com a teoria, em elevados valores de velocidade de varredura, verifica-se uma dependência linear entre Epa ou Epc com

log v / Vs^{-1}, de forma que é possível extrair os parâmetros cinéticos α catódico e α anódico bem como ks a partir dos coeficientes lineares e angulares das curvas de Laviron.

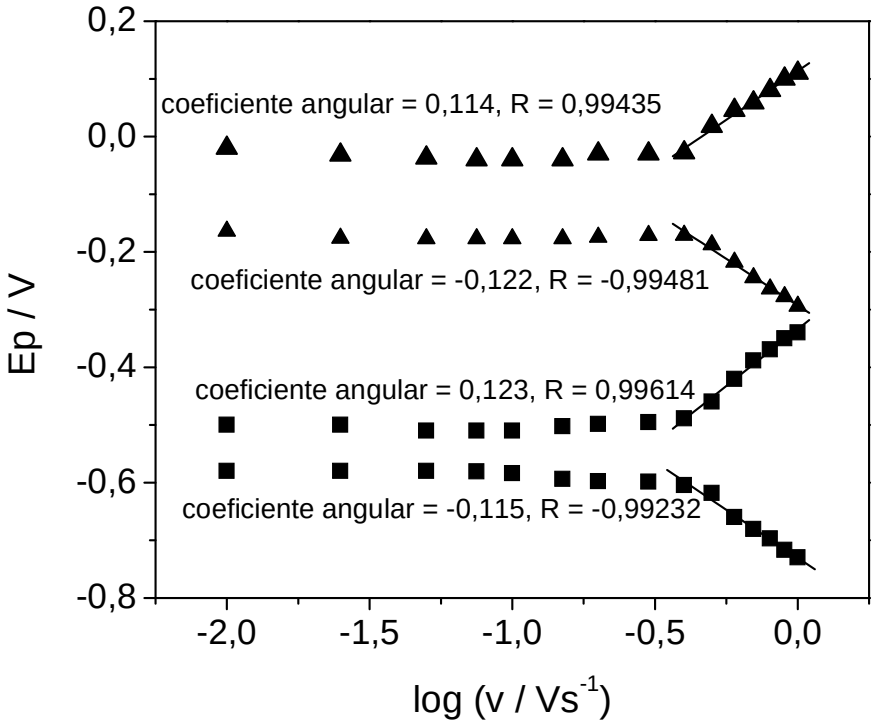


Figura 18. Gráfico de Laviron (Ep vs log V) para picos anódicos e catódicos do eletrodo modificado com o compósito.

Os coeficientes angulares para o segmento linear da curva de Laviron são -2.303RT/αcnF, para os picos catódicos e 2.303RT/αanF para o anódico, respectivamente. Para os picos catódicos e anódicos do processo 1 os coeficiente angulares (para curva Ep/V vs log v/Vs^{-1}) encontrados foram -0,115 e 0,123, respectivamente. Adicionalmente, para os picos catódicos e anódicos do processo 2 os coeficientes angulares (para curva Ep/V vs log v/Vs-1) encontrados foram -0,122 e 0,114, respectivamente. Os valores de α catódico e α anódico obtidos empiricamente para o processo 1 foram 0,51 e 0,48. Para o processo 2, os valores de α catódico e α anódico obtidos empiricamente foram 0,52 e 0,45, respectivamente. Neste sentido, os valores de α médio de 0,51 para o processo 1 e α médio de 0,53. Este resultado

sugere que a etapa de velocidade determinante para o processo de oxidação é reversível. A estimativa das constantes de velocidade heterogênea (ks) para os dois processos foram obtidas empregando a equação (LAVIRON, 1979):

$$\log ks = \alpha\log(1-\alpha) + (1-\alpha)\log\alpha - \log(RT/nFv) - \alpha\,(1-\alpha)nF\Delta Ep/2.3RT) \quad (9)$$

onde ks representa a constante de velocidade de transferência eletrônica, α é a constante de transferência eletrônica, v é a velocidade de varredura do potencial e os demais termos tem seus significados usuais conforme adotado ao longo deste texto. A partir da expressão anterior, os valores de ks estimados foram 0,49 s^{-1} para o primeiro processo e 0,39 s^{-1} para o segundo processo. O valor de ks é alto quando comparado com eletrodos modificados com ftalocianina de cobalto e juntamente com o α demonstram que o sistema redox é reversível e cineticamente viável para a eletrocatálise. (LOVRIC, 1997)

5.3. Estudos da Oxidação Eletroquímica de Hidrazina sobre ECV/NTCPM/CoPc

Com o propósito de se obter maiores informações sobre a oxidação eletroquímica da hidrazina sobre ECV/NTCPM/CoPc foi realizado inicialmente um estudo da variação da corrente de pico anódica com a velocidade de varredura para a oxidação de hidrazina sobre o eletrodo modificado. De acordo com Andrieux e Saveant (1978) a corrente de pico voltamétrica é proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura do potencial elétrico conforme a expressão a seguir:

$$I_P = 0,496FAC_R D_R^{\frac{1}{2}}\left(\frac{Fv}{RT}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

onde C_R é a concentração do analito, D_R é o coeficiente de difusão do analito na solução, F a constante de Faraday, R e T são a constante dos gases e a temperatura, respectivamente.

Assim, um gráfico da I_p *versus* $v^{1/2}$ foi obtido e verificou-se uma relação linear entre a corrente de pico de oxidação da hidrazina com a raiz quadrada da velocidade de varredura, indicando que a reação é limitada pelo transporte de massa na faixa de velocidade de varredura avaliada como é típico para processos eletrocatalíticos (Figura 19).

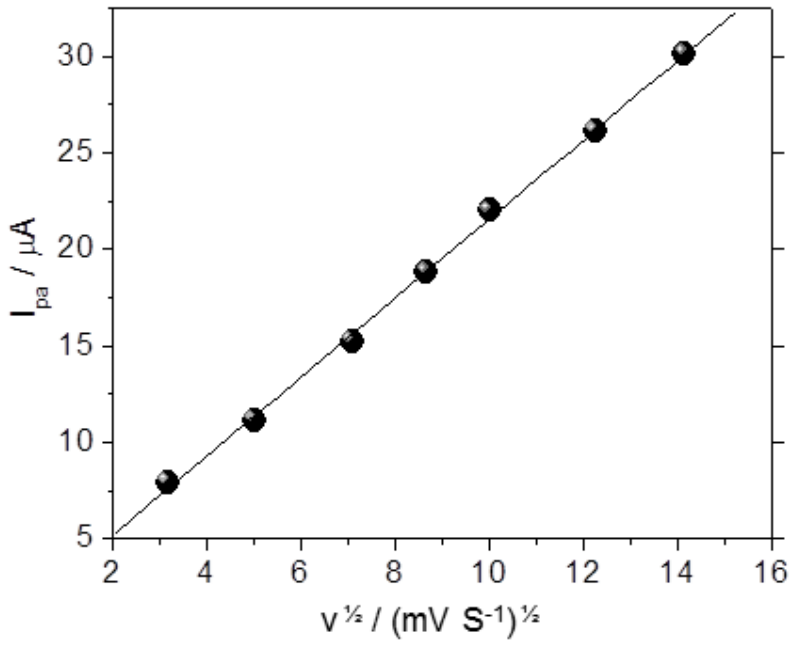


Figura 19. Relação entre a corrente de pico (I_{pa}) *versus* a raiz quadrada da velocidade de varredura para hidrazina 0,5mmol.L-1 em tampão fosfato, pH7,0, usando o eletrodo modificado com NTCPM/CoPc (CoPc: 2mg mL^{-1}; NTCPM: 1mg mL^{-1}).

A corrente de oxidação para a hidrazina aumenta linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura no intervalo estudado, comportamento típico de processo catalítico. Estes resultados mostram que a oxidação eletroquímica da hidrazina, em geral, neste eletrodo, pode ser controlada pela difusão da solução de hidrazina para os sítios de oxirredução no eletrodo NTCPM/CoPc.

A partir do modelo proposto por Andrieux e Saveant (Andrieux e Saveant, 1978) é proposto o seguinte esquema reacional:

$$\boldsymbol{CoPc + e^{-} \leftrightarrow CoPc^{III}}$$

$$\boldsymbol{C_oP_c^{III} + Hidrazina_{(reduzida)} \xrightarrow{k_{obs}} C_oP_c^{II} + Hidrazina_{(oxidada)}} \qquad \textbf{(11)}$$

onde k_{obs} representa a constante de velocidade observável para a reação entre o catalisador e o analito.

O presente modelo trata-se de um modelo do tipo EC' (Eletroquímico – Químico Catalítico) no qual uma espécie em solução em seu estado reduzido reage quimicamente com o produto da reação eletroquímica de forma que o catalisador é regenerado e o analito é oxidado. Neste sentido, um gráfico de função de corrente, $I_p/v^{1/2}$, (corrente normalizada pela raiz quadrada da velocidade de varredura) foi construído a partir dos dados de corrente de pico e velocidade de varredura (Fig. 19).

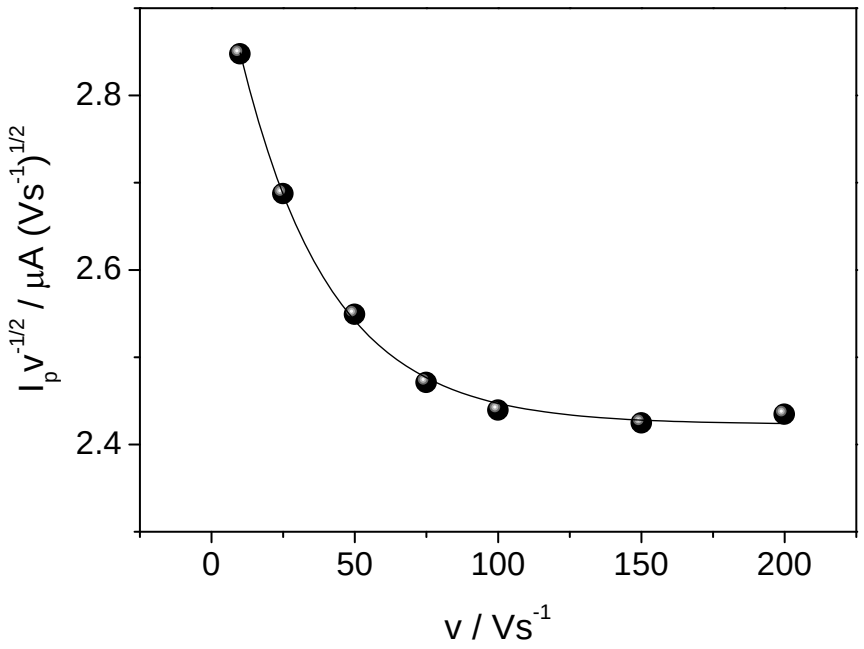


Figura 20. Relação entre a função de corrente ($I_{pa}/v^{1/2}$) *versus* a velocidade de varredura para hidrazina 1,0 mmol.L^{-1} em tampão fosfato, pH7,0, usando o eletrodo modificado com NTCPM/CoPc.

Conforme pode ser observado, o gráfico de função de corrente versus velocidade de varredura resultou em um típico perfil observado para sistemas EC', no qual a função de corrente a baixas velocidades de varredura apresenta elevados valores e a altas velocidades de varredura a função de corrente converge para o coeficiente angular da curva I_p vs $v^{1/2}$ (Fig. 20).

Neste contexto, foram obtidas curvas de polarização do eletrodo para oxidação de hidrazina a diferentes concentrações e velocidades de rotação do potencial elétrico a uma velocidade de varredura de 5 mVs^{-1} (Fig. 21).

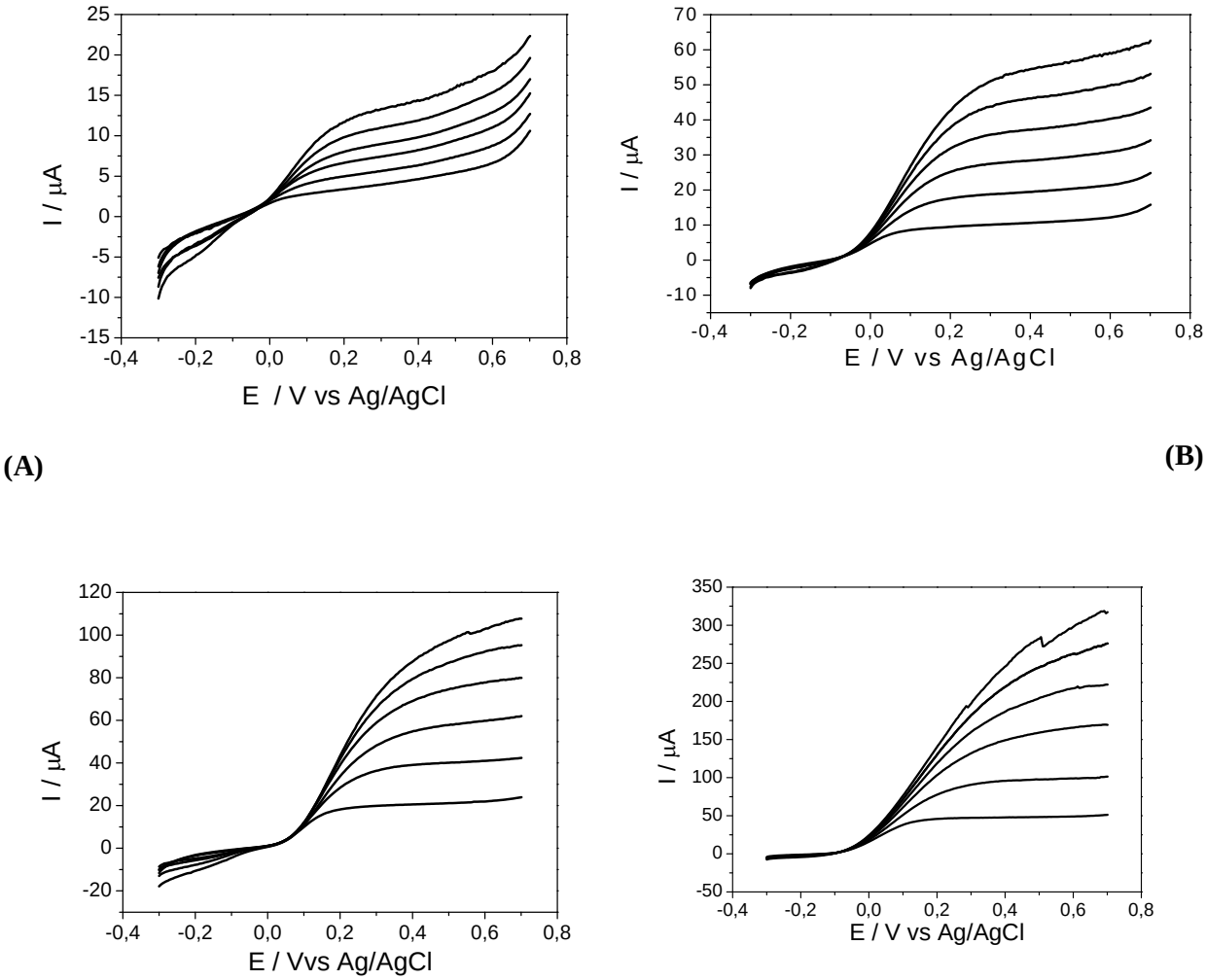


Figura 21. Curvas de polarização obtidas sob rotação do eletrodo de carbono vítreo (25, 100, 225, 400, 625 e 900 rpm) na presença de hidrazina ((A) 0,1 mmol L^{-1} e (B) 0,25 mmol L^{-1}) em tampão fosfato 0,1 molL^{-1}, pH = 7,0.

A partir da análise das curvas de polarização apresentadas na Figura 21 foram construídos os gráficos de Levich e Koutecky-Levich (Fig. 22 A e B, respectivamente). De

acordo com a Equação de Levich a relação entre a corrente limite e a raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo deve ser linear para processos puramente difusionais:

$$I_{la} = 0,62nFAD_0^{\frac{2}{3}}\omega^{\frac{1}{2}}v^{\frac{1}{2}}C_0 \qquad (12)$$

onde I_{la} representa a corrente limite anódica, *v* a viscosidade cinemática do meio e os demais termos apresentam o significado usual definido previamente neste texto.

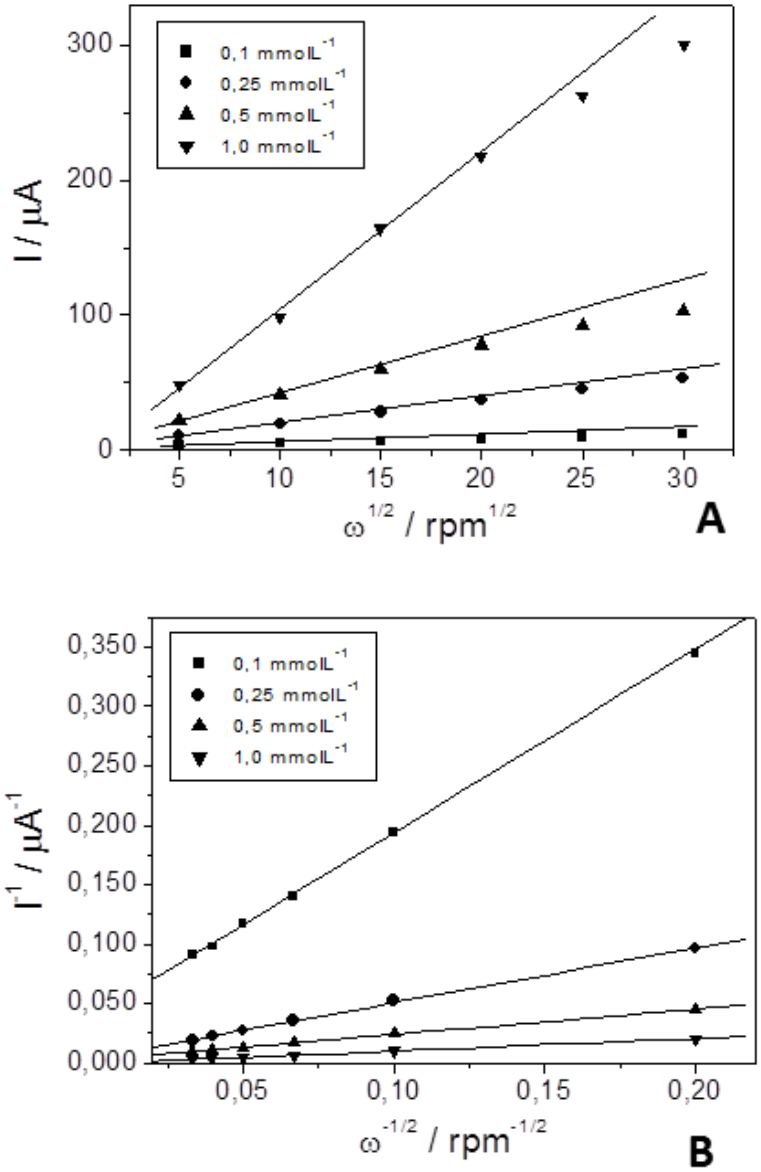


Figura 22. (A) Gráfico de Levich e (B) Koutecky–Levich construídos a partir das curvas de polarização do eletrodo obtidos a diferentes velocidades de rotação do eletrodo (25, 100, 225, 400, 625 e 900 rpm) em (1) 0,1, (2) 0,25, (3) 0,5 e (4) 1 mmol L^{-1} de hidrazina em tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} (pH 7,0). Velocidade de varredura 0,005V s^{-1}.

Conforme pode ser observado na Figura 22(A) (Gráfico de Levich), em velocidades de rotação do eletrodo elevadas há um desvio da linearidade devido a limitação cinética imposta pela reação química acoplada. Neste sentido, foi aplicado o tratamento de Koutecky-Levich aos dados obtidos das curvas de polarização empregando a Equação de Koutecky-Levich:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{0{,}62nFAD_0^{\frac{2}{3}}\omega^{\frac{1}{2}}\nu^{\frac{1}{2}}C_o} + \frac{1}{I_k} \qquad \textbf{(13)}$$

onde I_k representa a corrente cinética do processo catalítico.

Neste caso, a corrente cinética, I_k, resulta da reação entre o catalisador ($CoPc^{III}$) e a hidrazina tal que a corrente cinética pode ser expressa por:

$$I_k = nFAk_{obs}\Gamma_{C_oP_c}C_R \qquad \textbf{(14)}$$

onde k_{obs} representa a constante de velocidade observável para o processo eletrocatalítico e Γ_{CoPc} é concentração eletroativa de superfície do catalisador CoPc.

Por fim, a partir dos coeficientes linear e angular das curvas de Koutecky-Levich foram estimados o número de elétrons para a reação de oxidação de hidrazina bem como a constante de velocidade observável média do processo, respectivamente, 4,1 e $1{,}51 \times 10^3$ $M^{-1}s^{-1}$. Esses valores são condizentes com aqueles descritos na literatura (KAMYABI, NARIMANI, MONFARED, 2010).

5.4 Estudo do efeito da concentração de NTCPM e CoPc sobre a resposta eletrocatalítica da hidrazina sobre ECV/NTCPM/CoPc.

O estudo da influência da quantidade de nanotubos de carbono e da ftalocianina de cobalto utilizados para modificar o eletrodo sobre a resposta do sensor é um fator de fundamental importância, uma vez que os mesmos influenciam diretamente na resposta do mesmo. Neste sentido, para avaliar a influência da concentração dos NTCPM manteve-se a concentração de CoPc em $1 mg.mL^{-1}$. Este estudo indicou como melhor concentração de NTCPM o valor de 1 mg mL^{-1} uma vez que esta concentração produziu eletrodos mais estáveis bem como maiores respostas referente à oxidação de hidrazina (Tabela 2).

Tabela 2. Influência da concentração de NTCPM nas correntes de pico anódicas (I_{pa}) obtidas com o sensor proposto em solução 0,5 mmol L^{-1} de hidrazina mantida em solução 0,1 mol L^{-1} de tampão fosfato (pH 7,0).

[NTCPM] (mg mL^{-1})	**I_{pa} (µA)**
0,50	*8,5*
1,00	11,9
2,00	5,9
3,00	4,1
4,00	3,9

Experimentos realizados utilizando-se 1 mgmL^{-1} de CoPc e v = 25 mV s^{-1}.

A Tabela 2 deixa evidente que a maior corrente de pico foi obtida com a solução de concentração 1,0 mg/mL de NTCPM. Concentrações abaixo de 1,0 mg/mL de NTCPM resultam em um valor de corrente menor, devido provavelmente ao fato desta concentração ser insuficiente para imobilizar adequadamente o catalisador. Adicionalmente, em concentrações maiores que 1,0 mg/mL de NTCPM menores respostas foram produzidas, pois o excesso de NTCPM provavelmente aumenta a barreira ao transporte de carga, bem como bloqueia os sítios catalíticos da ftalocianina.

Posteriormente, foi investigado o efeito da concentração de CoPc sobre a resposta do sensor para hidrazina (TAB. 3). Conforme observado, o aumento na concentração de CoPc resultou em maiores correntes de oxidação de hidrazina. Entretanto, em concentrações superiores a 3,0 mg mL^{-1} de CoPc foi observado um deslocamento do potencial de oxidação da hidrazina para valores positivos.

Tabela 3. Influência da concentração de CoPc nas correntes de pico anódicas (I_{pa}) obtidas com o sensor proposto em solução 0,5 mmol L^{-1} de hidrazina mantida em solução 0,1 mol L^{-1} de tampão fosfato (pH 7,0).

[CoPc] (mg mL^{-1})	**I_{pa} (µA)**
0,50	*5,20*
1,00	11,50
2,00	35,12
3,00	36,80
4,00	37,20

Experimentos realizados utilizando-se 1 mgmL^{-1} de NTCPM e v = 25 mV s^{-1}.

Nas concentrações de CoPc de 2,0 a 4,0 mg/mL não houve variação significativa na corrente anódica da oxidação de hidrazina. Nesse sentido, optou-se pelo uso da concentração de 2,0 mg/mL de CoPc já que o ganho de resposta do sistema entre 2,0 e 3,0 $mgmL^{-1}$ de CoPc foi insignificante. Um aspecto que deve ser considerado, adicionalmente, é o deslocamento do potencial de pico para valores de potencial mais elevado tornando as concentrações de CoPc acima de 3,0 $mgmL^{-1}$ indesejadas. Nesse sentido, o sensor utilizado em experimentos subsequentes foi preparado utilizando-se concentrações de CoPc e NTCPM de 2,0 mg mL^{-1} e 1,0 mg mL^{-1}, respectivamente.

5.5. Avaliação da influência do tipo de tampão, concentração do tampão e pH sobre a oxidação da hidrazina.

Com o objetivo de determinar a influência do tipo de tampão sobre a resposta eletroquímica da hidrazina foram testados três diferentes tampões McIlvaine, Britton-Robinson e fosfato, sobre a corrente de pico e em relação ao potencial de pico de oxidação de hidrazina. As soluções tampão foram preparadas na concentração de 0,1 mol L^{-1} e pH 7,0 e os estudos foram conduzidos utilizando-se a técnica de voltametria cíclica. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Tabela 4.

Tabela 4. Influência de diferentes soluções tampão de concentração 0,1 mol L^{-1} (pH 7,0) sobre a corrente de pico anódica (I_{pa}) de solução 0,5 mmol L^{-1} de hidrazina.

Tampão	**i_P/µA**
Fosfato	35,5
Britton-Robinson	15,6
Mcllvaine	14,8

Os resultados obtidos deixam evidente que o tampão fosfato permite a obtenção de correntes de pico maiores, em relação aos demais tampões, gerando maior sensibilidade.

Com o intuito de se determinar a influência do pH da solução sobre a resposta eletroquímica da hidrazina foram conduzidos estudos utilizando-se soluções tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} nos valores de pH: 6,0, 6,5, 7,0, 7,5 e 8,0 (Fig. 23). Para tanto, o eletrodo quimicamente modificado foi utilizado em condições otimizadas.

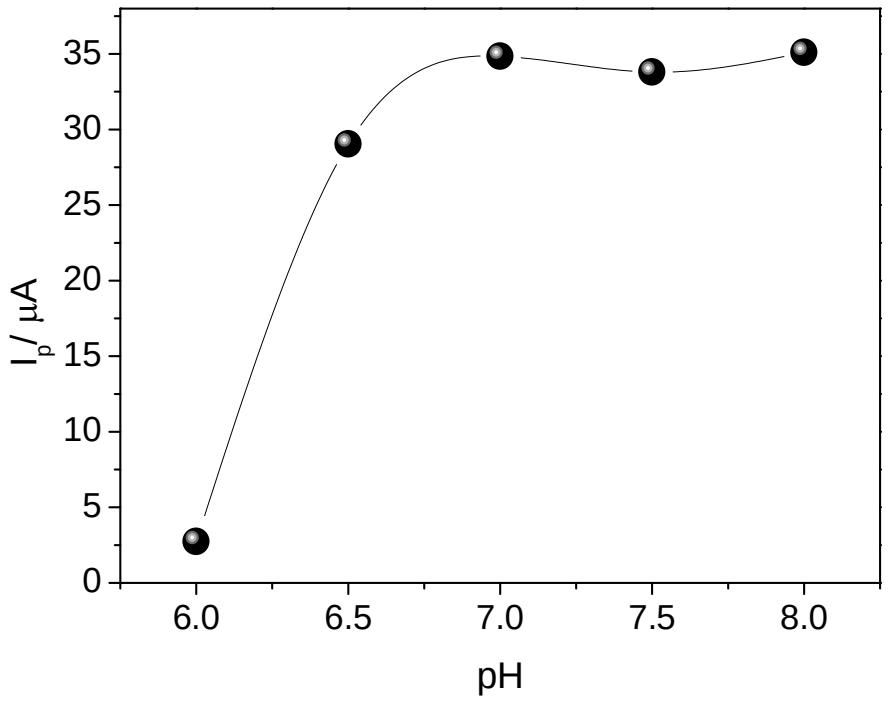


Figura 23. Influência do pH sobre a corrente de pico anódica para oxidação de hidrazina sobre o eletrodo quimicamente modificado.

Os resultados aqui apresentados demonstram um aumento da corrente de pico quando se aumenta o pH na faixa entre 6,0 e 7,0, sendo que após pH 7,0 não são observadas variações significativas na corrente de pico. Portanto, este último foi utilizado para os demais estudos.

A influência do pH sobre o potencial de pico referente a oxidação da hidrazina também foi verificado e observou-se que houve uma relação linear entre o potencial de pico e o pH na faixa de pH de 6,0 a 7,5 (Fig. 24).

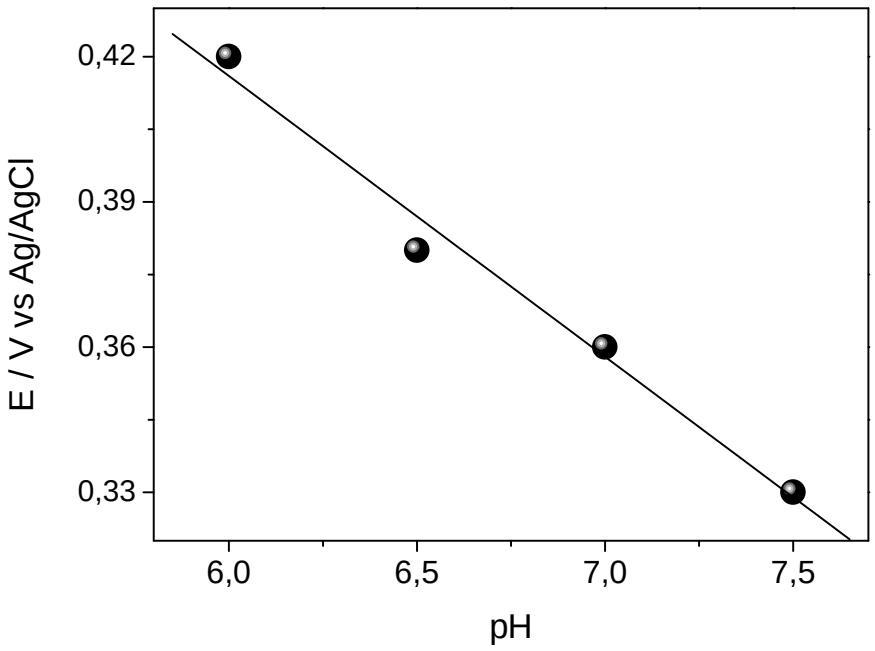


Figura 24. Influência do pH sobre o potencial de pico para 0,5 mmol L^{-1} de hidrazina. Medidas conduzidas em 0,1 mol L^{-1} de solução tampão fosfato, pH 7; v= 0,05 V s^{-1}. Técnica utilizada: Voltametria cíclica.

O coeficiente angular dessa correlação foi de 0,058 V / pH. Este valor, segundo a equação de Nernst, é esperado para reações onde há uma equivalência no número de prótons e elétrons cujo coeficiente angular é 0,059 V / pH a 25 °C. Portanto, este resultado sugere que a oxidação de hidrazina sobre o NTCPM/CoPc ocorre de forma que o número de prótons envolvidos no processo é equivalente ao número de elétrons envolvidos. Adicionalmente, estudos da concentração do tampão fosfato indicaram melhor resposta em 0,1 molL^{-1} deste eletrólito de suporte.

Conforme Golabi e Zare (1999), considerando a dependência do pH para a oxidação da hidrazina (pK_a = 8,0), o equilíbrio ácido-base,

$$\mathbf{N_2H_5^+ + H_2O \rightleftharpoons N_2H_4 + H_3O^+} \qquad \mathbf{(15)}$$

deve ser considerado. Para valores pH < pK_a ocorre a reação:

$$N_2H_5^+ \rightarrow N_2 + 4e^- + 5H^+ \qquad (16)$$

Para valores pH > pK_a o processo oxidativo da hidrazina pode ser descrito por:

$$N_2H_4 \rightarrow N_2 + 4e^- + 4H^+ \qquad (17)$$

5.6. Otimização dos parâmetros operacionais para a determinação de *h*idrazina através de diferentes técnicas: Voltametria de Onda Quadrada (VOQ), Voltametria de Pulso Diferencial (VPD) e Amperometria.

A voltametria de onda quadrada (VOQ) foi inicialmente proposta por Barker e colaboradores (1952). Nesta técnica, uma onda quadrada simétrica é sobreposta a uma rampa de incrementos sucessivos de potencial em degraus ("do inglês *staircase*"). A corrente é amostrada duas vezes durante cada ciclo da onda quadrada. A primeira é no fim do pulso direto e a outra no fim do pulso reverso. A diferença destas duas correntes é registrada contra o incremento de potencial. (FAVARON, 1998).

Segundo Malagutti (2005), o sinal de onda quadrada é definido pela frequência, f = 1/τ/2 (onde: τ/2 *é a duração de meio período da onda quadrada), pela amplitude do pulso diferencial* ΔE_p, e pelo incremento de varredura ΔE_s, como é mostrado na figura a seguir (Fig. 25):

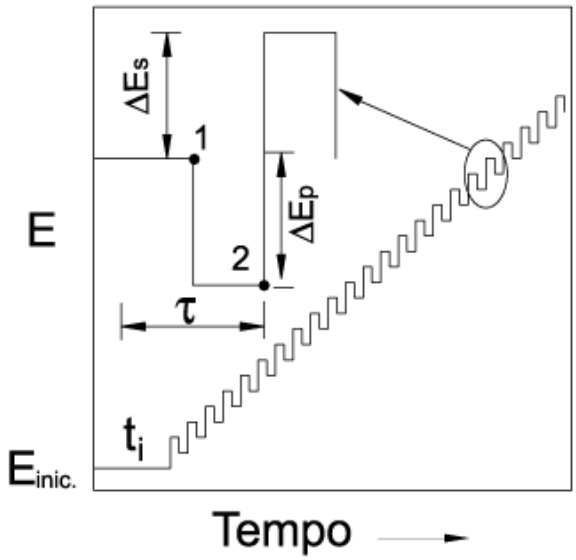


Figura 25. Esquema do sinal de excitação da onda quadrada. t_i é o tempo de equilíbrio, E_{inic} é o potencial inicial, ΔE_p é a amplitude e ΔE_s é o incremento de varredura, τ é o período da onda quadrada.

Como resultado, a corrente amostrada é plotada versus o potencial aplicado, conforme apresentado na Figura 26.

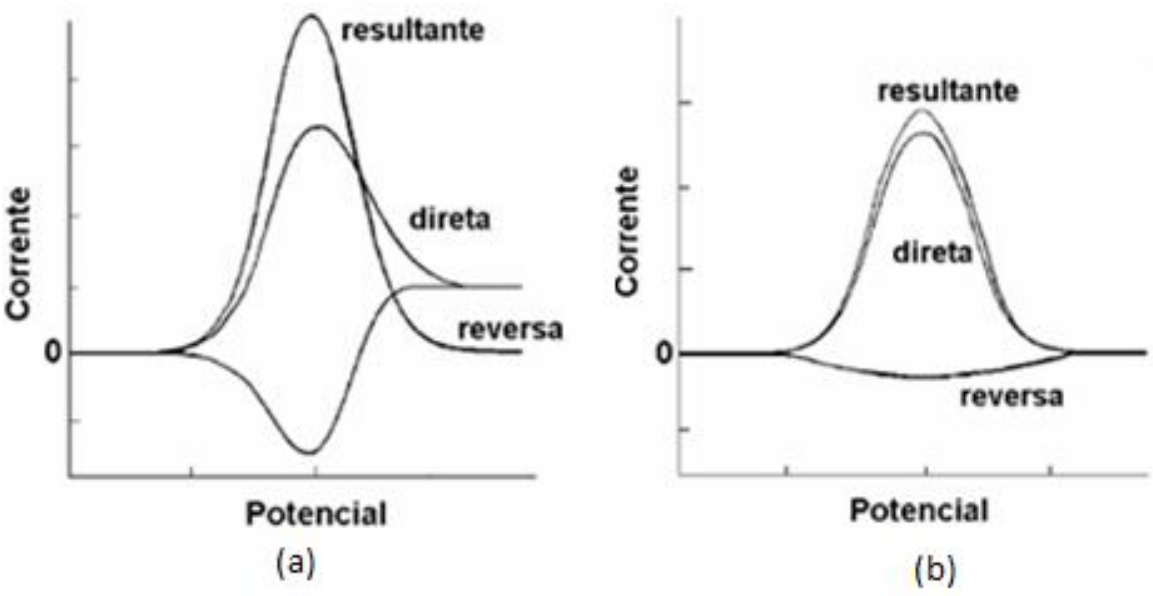


Figura 26. Resposta de corrente versus potencial para VOQ em um sistema (a) reversível e (b) irreversível, respectivamente. (SOUZA, MACHADO, AVACA, 2003)

Neste contexto, a frequência, *f*, e a Amplitude de pulso, A_p, são parâmetros muito importantes na VOQ, uma vez que determinam a intensidade dos sinais e, portanto, estão diretamente relacionados à sensibilidade da técnica. Dessa forma, inicialmente, variou-se a f aplicada, na faixa de 10 a 100 Hz, mantendo-se a A_p em 25 mV. Os voltamogramas foram obtidos em solução 1mmol L^{-1} de Hidrazina mantida em solução 0,1 mol L^{-1} de tampão fosfato (pH 7,0), com o uso do ECV/NTCPM/CoPc sob condições experimentais otimizadas.

Por sua vez, a voltametria de pulso diferencial (VPD) consiste de pulsos de pequena amplitude (10 a 100mV) aplicados por cerca de 50 ms sobreposto a uma rampa de potencial linear. A corrente é medida antes da aplicação do pulso (S1) e depois da aplicação do mesmo (S2), então é registrada a diferença entre as duas correntes I_{S2}-I_{S1} contra o potencial aplicado e o voltamograma resultante tem a forma de curva gaussiana cuja altura é proporcional a concentração do analito (PESSOA, 2001) (Fig. 27).

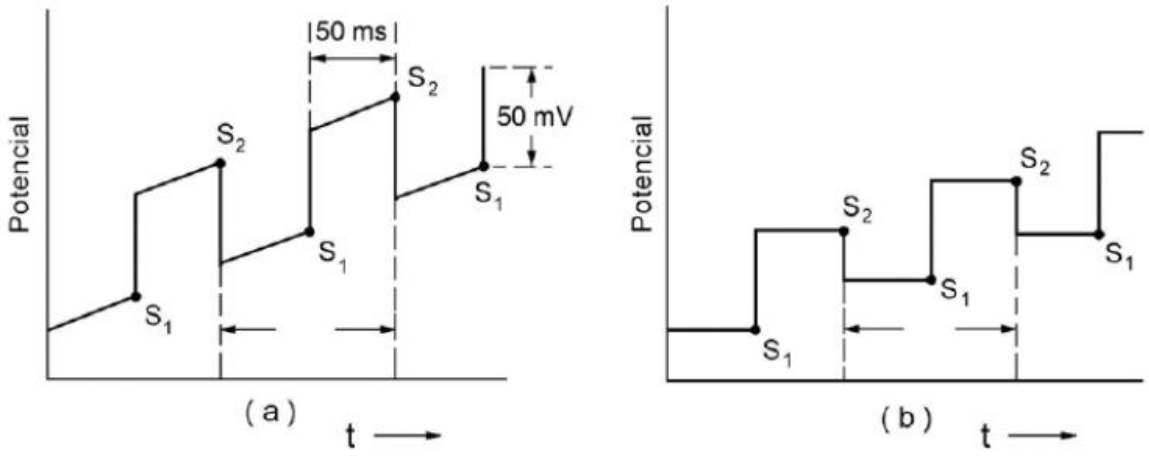


Figura 27. Esquema para a aplicação do potencial em função do tempo em voltametria de pulso diferencial. (a) em instrumentos analógicos e (b) em instrumentos digitais.

Na VPD a velocidade de varredura, *v*, e a amplitude de pulso, A_p, são parâmetros muito importantes, já que esses estão diretamente relacionados à sensibilidade e à seletividade do sistema. Dessa forma, inicialmente, a *v* aplicada foi variada, na faixa de 2 a 50 mV s^{-1}, mantendo-se a A_p constante e igual a 25 mV. Os voltamogramas foram obtidos em solução 0,5 mmol L^{-1} de hidrazina mantida em solução 0,1 mol L^{-1} de tampão fosfato (pH 7,0), com o uso do ECV/NTCPM/CoPc sob condições experimentais otimizadas.

Por fim, porém não menos importante, a amperometria consiste em aplicar um potencial constante de forma a promover a ocorrência de uma reação redox da espécie de interesse e monitorar a variação de corrente de tal processo redox em função do tempo. Em sistemas onde a espécie eletroativa encontra-se adsorvida sobre a superfície do eletrodo, como no caso dos eletrodos quimicamente modificados, quando aplicado um potencial fixo, ocorre a redução ou oxidação total do mediador, a corrente então estabiliza-se a um valor constante (próximo de zero). Quando adicionada à cela eletroquímica a espécie (substrado) a qual deseja-se determinar, observa-se uma variação de corrente devido ao processo catalítico. Se a corrente observada apresentar uma correlação linear com a concentração do substrato, tal eletrodo modificado pode ser utilizado como sensor amperométrico (PESSÔA, 2001).

Neste sentido, para medidas amperométricas, o potencial aplicado ao sistema é de grande importância, já que sua magnitude está diretamente relacionada à sensibilidade do

sistema analítico. Por esse motivo, uma ampla faixa de potencial, com valores anteriores e posteriores ao potencial de oxidação da hidrazina foi avaliada de modo a se determinar em que potencial o sistema apresentaria maior sensibilidade.

Assim sendo, os parâmetros operacionais de três técnicas eletroanalíticas (Amperometria, VPD e VOQ) foram otimizados em relação à determinação de hidrazina com o uso do ECV/NTCPM/CoPc (Tabela 5).

Tabela 5. Resumo das condições otimizadas para VOQ, VPD e Amperometria

Parâmetro otimizado	Frequência de pulso	Amplitude de pulso	Velocidade	Potencial aplicado
VOQ	20 Hz (variação: 10 a 100Hz)	60 mV (constante)	---	---
VPD	---	50 mV (variação: 10 a 50mV)	50 mVs^{-1} (variação: 10 a 150mVs^{-1})	---
Amperometria	---	---	---	0,45 V (variação: -0,3 a 0,6V)

Logo após a obtenção das melhores condições experimentais para operar a VOQ, VPD e Amperometria, curvas analíticas para a determinação da hidrazina foram construídas com o uso de cada técnica nas condições otimizadas conforme Tabela 5 de forma a avaliarmos qual das referidas técnicas apresenta maior sensibilidade na determinação de hidrazina.

A Figura 28(A) apresenta os voltamogramas de pulso diferencial obtidos com adições sucessivas de hidrazina na célula eletroquímica contendo solução 0,1 mol L^{-1} de tampão fosfato (pH 7,0). A primeira adição corresponde a 0,99 mmol L^{-1} do analito, sendo que as demais correspondem a incrementos em relação à adição anterior conforme descrito na legenda da Figura 28.

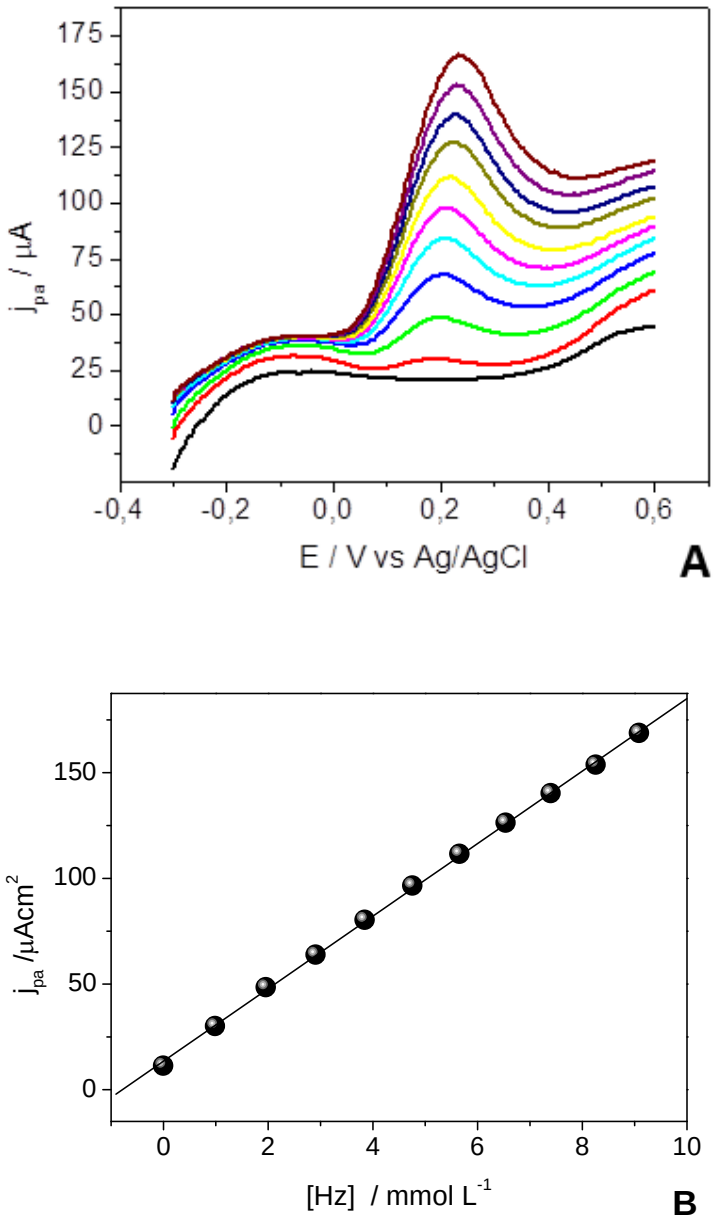


Figura 28. (A) Voltamogramas de pulso diferencial em tampão fosfato contendo hidrazina nas seguintes concentrações: (a) 0; (b) 0,99; (c) 1,96; (d) 2,91; (e) 3,85; (f) 4,76; (g) 5,66; (h) 6,54; (i) 7,40; (j) 8,26 e (k) 9,09 mmol L^{-1}. (B) Curva analítica referente aos dados da figura A. Amplitude do pulso 50 mV; velocidade de varredura 50mV s^{-1}. Eletrodo de carbono vítreo modificado com NTCPM/CoPc.

Conforme observado na Figura 28(B), as correntes de pico anódicas foram proporcionais às concentrações de hidrazina, com a curva analítica apresentando sensibilidade igual a 3,43 µA L mmol L^{-1}. Pode-se observar que a sensibilidade obtida através desta metodologia é bastante superior em relação ao descrito por Nassef, Radi e O´Sulivan (2006).

A FIG. 29(A) apresenta o amperograma obtido com adições sucessivas de hidrazina na célula eletroquímica contendo solução 0,1 mol L^{-1} de tampão fosfato (pH 7,0).

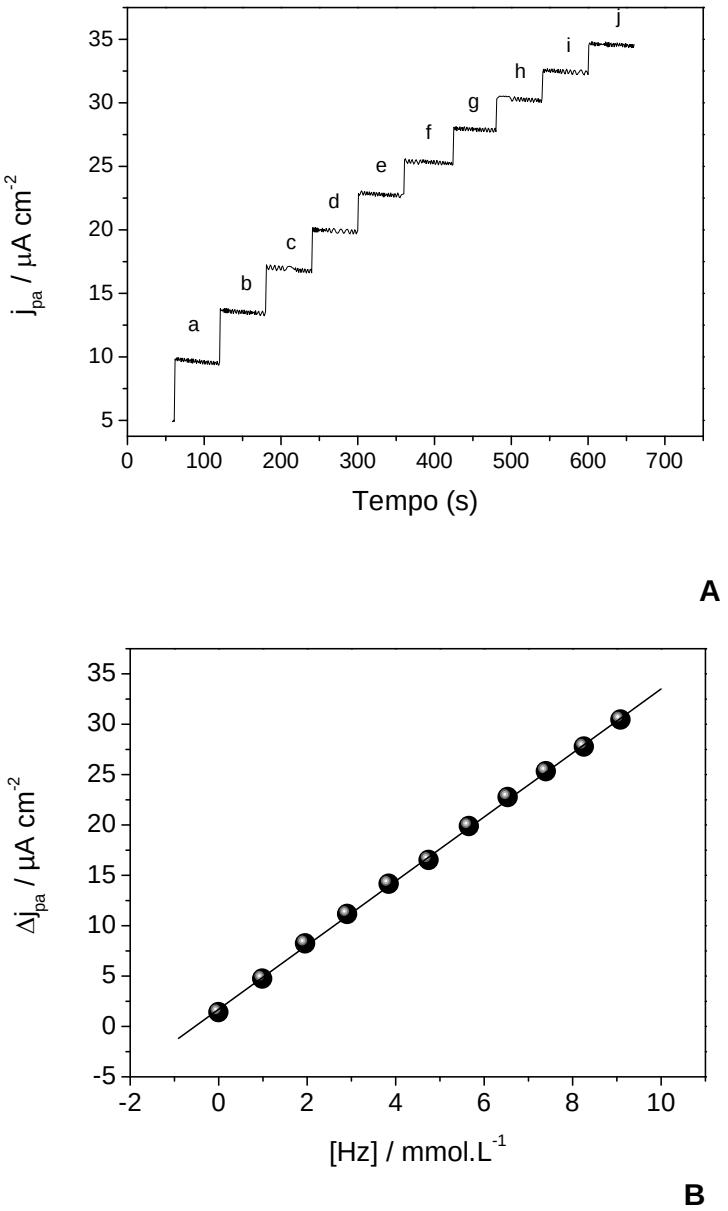


Figura 29. (A) Amperograma para oxidação da hidrazina em eletrodo de carbono vítreo modificado com NTCPM/ CoPc nas concentrações de (a) 9,9 x 10^{-4} mol.L^{-1}; (b) 1,96 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (c) 2,91 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (d) 3,85 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (e) 4,76 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (f) 5,66 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (g) 6,54 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (h) 7,4 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (i) 8,26 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (j) 9,09 x 10^{-3} mol.L^{-1}. Potencial aplicado 0,45V. (B) Curva analítica construída a partir do amperograma medidas utilizando o eletrodo de NTCPM/CoPc sob condições otimizadas, em solução tampão de fosfato (pH 7,4). $E_{apl.}$ = 450 mV *versus* Ag/AgCl.

A primeira adição corresponde a 0,99 mmol L^{-1} do analito, sendo que as demais correspondem a incrementos em relação à adição anterior conforme descrito na legenda da Figura 28. Conforme observado na Fig. 13(b), as adições do analito e a polarização do

eletrodo em 450 mV versus Ag/AgCl são suficientes para gerar ΔI linearmente proporcionais à concentração de hidrazina. A curva analítica obtida por Amperometria para determinação de hidrazina apresentou sensibilidade igual a 0,63 ìA L mmol L^{-1}.

Por fim, voltamogramas de onda quadrada (Fig. 30(A)) foram obtidos com adições sucessivas de hidrazina na célula eletroquímica contendo solução 0,1 mol L^{-1} de tampão fosfato (pH 7,0).

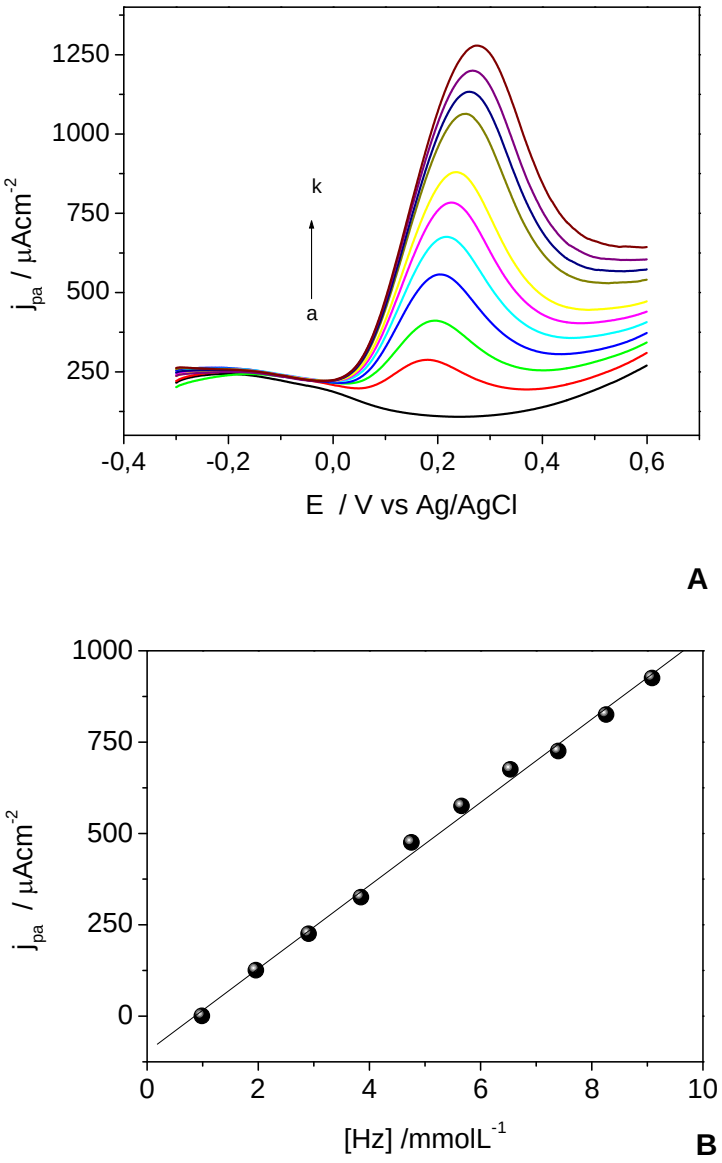


Figura 30. Voltamograma de onda quadrada para oxidação da hidrazina em eletrodo de carbono vítreo modificado com NTCPM/ CoPc nas concentrações (a) 0 mol.L^{-1}; (b) 9,9 x 10^{-4} mol.L^{-1}; (c) 1,96 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (d) 2,91 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (e) 3,85 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (f) 4,76 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (g) 5,66 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (h) 6,54 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (i) 7,4 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (j) 8,26 x 10^{-3} mol.L^{-1}; (k) 9,09 x 10^{-3} mol.L^{-1}. Frequência 20 Hz e Amplitude 60V.

A primeira adição corresponde a 0,99 mmol L^{-1} do analito, sendo que as demais correspondem a incrementos em relação à adição anterior, conforme descrito na legenda da Fig. 30. Conforme observado em 36 (B), as I_{pa} foram proporcionais às concentrações de hidrazina, com a curva analítica apresentado sensibilidade igual a 28,91 μA L mmol L^{-1}. Após a construção de curvas analíticas utilizando as técnicas de Amperometria, VPD e VOQ, foi possível comparar as sensibilidades obtidas a partir de cada técnica (Tabela 6) e decidir qual seria a mais adequada para ser utilizada na determinação de hidrazina.

Tabela 6. Sensibilidades obtidas com o uso de diferentes técnicas, através de curvas analíticas construídas para a determinação de hidrazina empregando o ECV/NTCPM/CoPc.

Técnica	**Sensibilidade (μA L mmol L^{-1})**
Amperometria	0,64
VPD	3,43
VOQ	22,76

A VOQ foi a técnica escolhida para ser utilizada na determinação de hidrazina em água de caldeira, uma vez que apresentou maior sensibilidade, proporcionando a obtenção de picos muito bem definidos. Comparando-se com os sensores desenvolvidos por outros autores para detecção de hidrazina, a técnica padronizada nesse trabalho apresentou maior sensibilidade, conforme pode ser observado na Tabela 7.

5.7. Caracterização Analítica do Sensor para a Determinação de hidrazina: Estudos de VOQ utilizando eletrodo impresso.

Sensores eletroanalíticos proporcionam uma oportunidade interessante e viável para a realização de análises biomédicas, ambientais e industriais. Eletrodos Impressos (EI), em particular podem combinar a facilidade de utilização e portabilidade com simples técnicas de fabricação de baixo custo, permitindo a produção de dispositivos descartáveis (HART; WRING, 1997).

O EI ou Screen-Printed Electrode, consiste em um filme depositado sobre um suporte inerte, geralmente de PVC ou cerâmica de alumina. Este filme é, em geral, parcialmente coberto por uma segunda camada de um isolante para definir uma área de contato elétrico numa extremidade e outra área para ser a superfície do eletrodo na outra extremidade.

Um dos principais aspectos dos EI, que os tornam extremamente atrativos quando se busca o desenvolvimento de sensores comerciais, é a possibilidade de total automação na fabricação de um sistema completo contendo os eletrodos de trabalho, auxiliar e referência, todos impressos no mesmo suporte. Esta característica, associada à simplicidade de elaboração e às inúmeras possibilidades de modificação dos EIs, promete colocar a técnica numa posição privilegiada entre as demais (NASCIMENTO; ANGNES, 1998). Os EI têm permitido a produção de sensores modernos que podem ser incorporadas em sistemas portáteis, um requisito importante de métodos analíticos para análise direta de uma amostra em seu ambiente, sem alteração das condições ambientais naturais. Uma das aplicações mais importantes do EI pode ser verificada no biossensor de glicose, um dispositivo pessoal utilizado por diabéticos para a determinação do nível deste açúcar no sangue (TUDORACHE; BALA, 2007).

Com o objetivo de se construir uma curva analítica final para a determinação de hidrazina em amostra da água de caldeira, voltamogramas de onda quadrada foram obtidos em uma ampla faixa linear de trabalho, utilizando como eletrólito uma solução 0,1 mol L^{-1} de tampão fosfato (pH 7,0). Sob condições experimentais e operacionais otimizadas, o ECV/NTCPM/CoPc apresentou resposta linear no intervalo de concentração de 99 μmol L^{-1} a 7630 μmol L^{-1} (Fig. 31), com R igual a 0,999 (n = 18). A expressão matemática que define a curva analítica pode ser escrita como:

$$\mathbf{j_{pa} / \mu Acm^{-2} = 2{,}5\ (\pm 0{,}05) + 76{,}33\ (\pm 0{,}8)\ [Hidrazina] / mmol\ L^{-1}}$$

onde j_{pa} representa a densidade de corrente referente à oxidação da hidrazina e [Hz] a concentração de hidrazina em mmol L^{-1}.

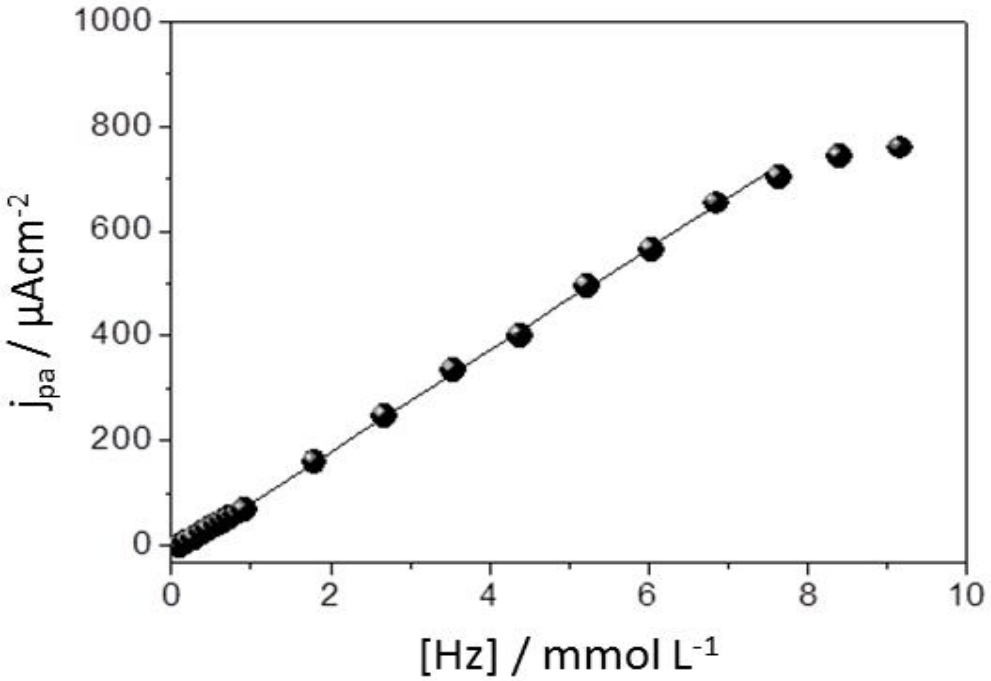


Figura 31. Variação da corrente de pico em função da concentração obtida a partir do Voltamograma de onda quadrada para oxidação da hidrazina em eletrodo impresso DropSens® modificado com NTCPM/ CoPc nas concentrações (1) 9,9 x 10^{-5} ; (2) 1,96 x 10^{-4} ; (3) 2,91 x 10^{-4} ; (4) 3,85 x 10^{-4} ; (5) 4,76 x 10^{-4} ; (6) 5,66 x 10^{-4} ; (7) 6,54 x 10^{-4} ; (8) 7,4 x 10^{-4} ; (9) 8,26 x 10^{-4} ; (10) 9,09 x 10^{-4} ; (11) 1,8 x 10^{-3} ; (12) 2,68 x 10^{-3} ; (13) 3,54 x 10^{-3} ; (14) 4,39 x 10^{-3} ; (15) 5,22 x 10^{-3} ; (16) 6,03 x 10^{-3} ; (17) 6,84 x 10^{-3} ; (18) 7,63 x 10^{-3} ; (19) 8,4 x 10^{-3}; (20) 9,19 x 10^{-3} mol L^{-1}.

O LD e o LQ foram determinados de acordo com recomendações da IUPAC (CURRIE, 1995) utilizando-se 3 σ/b e 10 σ/b, respectivamente, onde σ é o desvio padrão para dez voltamogramas de onda quadrada do branco e b é o coeficiente de regressão angular da curva analítica. Neste contexto, foram obtidos valores de LD e LQ iguais a 50 e a 99 µmol L^{-1}, respectivamente. A sensibilidade, o LD e a linearidade foram melhores ou similares a muitos trabalhos encontrados na literatura para determinação de hidrazina, utilizando outros eletrodos (Tab.7). A alta sensibilidade apresentada pelo ECV/NTCPM/CoPc pode ser atribuída à eficiência de transferência eletrônica entre o compósito NTCPM/CoPc e a hidrazina bem como ao efeito catalítico promovido pelo mesmo compósito na superfície do eletrodo promovido pela excelente distribuição do catalisador sobre a superfície.

5.8 Determinação de hidrazina em Amostras de Água de Caldeira Empregando um Eletrodo Impresso modificado com NTCPM/CoPc e Testes de Adição e Recuperação

As concentrações de hidrazina em amostras de água de caldeira foram determinadas usando o método de adição padrão de forma a eliminar o efeito da matriz (Tab. 7). A curva analítica para cada amostra foi obtida relacionando-se as quantidades de hidrazina adicionadas à amostra com as respectivas I_{pa} determinadas pelos voltamogramas de onda quadrada desenvolvidos sob condições experimentais e operacionais otimizadas. O ponto onde a curva analítica interceptou o eixo das ordenadas correspondeu à corrente de pico anódica para oxidação de hidrazina sem qualquer adição do padrão. A extrapolação da reta definiu, no eixo das abscissas, a concentração de hidrazina na amostra analisada.

Tabela 7. Determinações analíticas envolvendo EQM´s para a quantificação de Hidrazina.

Técnica	Modificador	E_{oxi} (V)	pH	Sensibilidade (µA mmol L^{-1})	Faixa linear (µmol L^{-1})	LD (*) (µmol L^{-1})	Referência
Amperometria	Tetrafenil porfirina de cobre dentro da cavidade de um zeólito tipo NaY	0,25	7,0	23,13	0,2 a 1,0	0,1	Guerra e cols. (1998).
Amperometria	Acetamidato de ródio	0,3	7,0	d.n.i.	10 a 10.000	5	Gil e Kubota, 2000
Amperometria	Filme híbrido de ferrocianato de cobre e cobalto	0,8	7,0	25,00	100 a 3.000		Abbaspour e Kamyabi (2005)
Voltametria de pulso diferencial	Poliácido glutâmico	0,6	7,0	9,8	40 a 1000	1,2	Brugnera e Zanoni (2006)
Amperometria	Filme de orto-aminofenol	0,15	9,0	16	2,0 a 20	0,5	Nassef, Radi e O´Sullivan (2006)
Amperometria	Eletrodo de grafite modificado com hexacianoferrato de manganês	0,45	7,0	47,53	33,3 a 8.180	6,65	Jayassi e Narayanan (2007)
Voltametria de pulso diferencial	Ouro eletro depositado em nanofio de polipirrol	0,12	7,0	35,6	500 A 7500	0,20	Li, Lin (2007)

Amperometria	Hematoxilina imobilizada na superfície do carbono vítreo modificada com NTC	0,22	7,0	20,8	2 a 128	0,68	Zare e Nasirizadeh (2007)
Voltametria de onda quadrada	Tetrapiridino porfirazina de ferro	0,375	13,0	d.n.i.	5 a 111	0,82	Dantas (2007)
Amperometria	Poliestireno sulfonato de sódio e grafeno	0,31	7,4	d.n.i.	3,0 a 300	1	Wang e cols. (2010)
Amperometria	Nanocompósito de nanotubos de parede simples e azul da prússia	0,20	6,0	5400	2 a 6000	0,5	Wang e cols. (2010).
Amperometria	Nanopartículas de ouro ligadas ao óxido de Zinco e funcionalizadas com nanotubos de carbono	0,30	7,4	0,0428	0,5 a 180	0,15	Zhang e cols. (2010)
Amperometria	Hexaciano ferrato de cério imobilizado na superfície do carbono mesoporo ordenado	0,34	7,0	8,0	1 a 163	0,1	Yang e cols. (2011)
Voltametria cíclica e Amperometria	Poli-etileno dióxi-pirrol PEDOP recoberto com nanotubos de carbono e nanopartículas de paládio	-0,10	7,4	105	0,1 a 500	0,04	Kim *et al.*, 2011
Voltametria de onda quadrada	**Ftalocianina de cobalto funcionalizada em nanotubos de carbono de paredes múltiplas**	**0,30**	**7,0**	**76,33**	**99 a 740**	**50**	**Presente trabalho.**

(*) LD = Limite de detecção.

(**) d.n.i. = Dado não informad

Para se verificar a exatidão do sensor desenvolvido, experimentos de adição e recuperação foram realizados com a adição de três quantidades conhecidas do analito às amostras (Tab. 8).

Tabela 8. Resultados do teste de adição e recuperação utilizando o método proposto para uma amostra em triplicata de água de caldeira contendo hidrazina (n = 3).

[Hidrazina] adicionada ($\mu mol\ L^{-1}$)	**[hidrazina] esperada ($\mu mol\ L^{-1}$)**	**[hidrazina] encontrada ($\mu mol\ L^{-1}$)**	**Recuperação %**
0*	12,00	12,00	100
20,00*	32,00	31,49(±0,3)	98,41(±0,9)
50,00*	62,00	64,24(±0,6)	103,62(±1,0)
100,00*	112,00	114,21(±0,8)	101,97(±0,8)

*Medidas realizadas em triplicata.

A porcentagem de recuperação foi dada pela razão entre a concentração de hidrazina total (amostra + padrão adicionado) encontrada e a concentração total esperada multiplicada por 100. Os testes de adição e recuperação foram realizados em triplicata para maior confiabilidade dos resultados. Como observado na Tab. 8, o sensor permitiu uma boa recuperação para a hidrazina nas amostras de água de caldeira analisada, com valores de recuperação compreendidos entre 98,41 e 103,62%, atestando a exatidão do método proposto.

Conclusões

6. CONCLUSÕES

Ao final deste trabalho, podemos concluir que:

- Este trabalho mostrou que o eletrodo de carbono vítreo modificado com CoPc/NTCPM é uma alternativa viável para a determinação analítica da hidrazina em águas, inclusive em água de caldeira.
- Os estudos eletrocatalíticos e cinéticos comprovam a eficiência do compósito CoPc/NTCPM em mediar a transferência de elétrons envolvendo a molécula de hidrazina.
- O emprego da MEV e da FT-IR indicaram que os nanotubos produzem boa dispersão das moléculas de ftalocianina de cobalto e que o compósito (nanotubos de carbono com ftalocianina de cobalto) produz a catálise da reação de oxidação de hidrazina devido à sinergia entre os NTCPM e a CoPc.
- A otimização de parâmetros experimentais e operacionais proporcionaram limites de detecção e sensibilidade semelhantes ou superiores ao descritos na literatura, além de se trabalhar com extensa faixa linear para a curva analítica.
- Estudos realizados para a detecção de hidrazina sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com ftalocianina de cobalto imobilizados em nanotubos de carbono, utilizando as técnicas VOQ, amperometria e VPD, mostraram que a VOQ é mais sensível que as demais para a determinação desta substância, apresentando respostas de corrente mais intensas; e estão associadas a processos irreversíveis controlados por difusão.
- O método de detecção também se mostrou viável quando se utilizou o eletrodo impresso. Os estudos de recuperação foram realizados em água de caldeira tendo sido obtida uma recuperação de 101,33%, indicando que não houve influência significativa da matriz na resposta do sensor.
- O sensor se aplica a amostras reais, pois foi desenvolvido para utilização em pH neutro, ao contrário dos demais trabalhos vistos na literatura, onde o sensor é funcional em condições bastante extremas (geralmente em pH muito alcalino).

- A curva analítica apresentou LD de 50 μmol L^{-1} e LQ de 99 μmol $L^{-1,}$ valores apropriados para uma posterior aplicação da metodologia na determinação de hidrazina em água de caldeira, já que o limite estabelecido para o lançamento de efluentes é de 1000μg L^{-1}.

Em virtude do exposto acima, conclui-se que este trabalho mostrou a possibilidade de se trabalhar *in situ*, através da utilização de um método simples, de baixo custo de produção e manutenção e portátil, indo desta forma ao encontro da tendência da química analítica de automação, miniaturização e sensibilidade.

Referências

REFERÊNCIAS

ABBASPOUR, A.; KAMYABI, M.A. Electrocatalytic oxidation of hydrazine on a carbon paste electrode modified by hybrid hexacyanoferrates of copper and cobalt films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.576, p. 73-83, 2005.

ABUILAIWIL, F.A.; LAOUI, T.; AL-HARTHI, M.; ATIEH, M.A. Modification and functionalization of multiwalled carbon nanotube (MWCNT) via Fischer esterification. **The Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 35, n. 1C, p. 37-48, 2010.

BACON, R. Growth, Structure, and Properties of Graphite Whiskers. **Journal of Applied Physics.**, v.31, p. 283-290, 1960.

BARD A. J., FAULKNER L. R., **Eletrochemical Methods: Fundamentals and Applications**, 2ed. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2001.

BARKER, G.C.; JENKINS, I.L.; Square-wave polarography. **Analyst**, v. 77, p. 685-696, 1952.

BERGAMINI, M.F.; SANTOS, A.L.; STRADIOTTO, N.R.; ZANONI, M.V.B. A disposable electrochemical sensor for the rapid determination of levodopa. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 39, n. 1-2, p. 54-59, 2005.

BERTOTTI, M.; LOWINSOHN, D. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1318-1325, 2006.

BLANCO, R.M**. Um método adaptativo de diferenças finitas utilizando *wavelets* e sua aplicação na resolução numérica de um modelo transiente de micropropulsores a hidrazina**. 2002. 81 f. Dissertação. (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra - Matemática) – Instituto de Matemática, Estatística e Computação Científica, Universidade Estadual de Campinas.

BRAUN, A.E.; TCHERNIAC, J. Phthalocyanines: Synthesis. **Annals of Biomedical Engineering**., v.40, p. 2709-2718, 1907.

BRUGNERA, M. F.; SANTOS, D. P.; ZANONI, M. V. B. Eletrodo modificado com filme de poli aminoácido para determinação de hidrazina em água de caldeira. **Eclética Química.** [online], v. 31, n. 4, p. 63-68, 2006.

CANEVARI, T.C.. **Ftalocianina de cobalto preparada *in situ* sobre o óxido misto SiO_2/SnO_2 obtido pelo processo sol-gel. Aplicação na oxidação eletrocatalítica do ácido oxálico e do nitrito.** 2008. 76 f. Dissertação. (Mestrado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

CANEVARI, T.C.; ARGUELLO, J.; FRANCISCO, M.S.P.; GUSHIKEM, Y. Cobalt phthalocyanine prepared in situ on a sol-gel derived SiO_2/SnO_2 mixed oxide: Application in electrocatalytic oxidation of oxalic acid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 609, p. 61-67, 2007.

CHAKRABORTY, S.; RAJ, C.R. Carbon nanotube supported platinum nanoparticles for the voltametric sensing of hydrazine. **Sensors and Actuators B**, v.147, p. 222-227, 2010.

CHEN, P. Y. LUO, C. H. CHEN, M. C. TSAI,F. J. CHANG, N.A. SHIH, Y. Screen-Printed Carbon Electrodes Modified with Cobalt Phthalocyanine for Selective Sulfur Detection in Cosmetic Products. **International Journal of Molecular Sciences.** v.12, p. 3810–3820, 2011.

CONCEIÇÃO,C.D.C.;FARIA,R.C.;FATIBELLO-FILHO,O.;TANAKA,A.A. Electrocatalytic Oxidation and Voltammetric Determination of Hydrazine in Industrial Boiler Feed Water Using a Cobalt Phthalocyanine-modified Electrode. **Analytical Letters**, v. 41, n. 6, p. 1010-1021, 2008.

CUI, J.; WANG, W; YOU, Y; LIU, C.; WANG, P. Functionalization of multiwalled carbon nanotubes by reversible addition fragmentation chain-transfer polymerization. **Polymer**, v. 45, p. 8717–8721, 2004.

CURRIE, L. A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). **Pure and Applied Chemistry,** v. 67, n. 10, p. 1699-1723, 1995.

DAI, H. Carbon nanotubes: opportunities and challenges. **Surface Science Reports**, v. 500, p. 218, 2002.

DANTAS, L.M.F.. **Determinação de hidrazina por voltametria de onda quadrada sobre eletrodo de grafite modificado com FeTPyPz**. 2007. 58 f. Dissertação. (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal do Maranhão.

DAVIS, W.M.; ERIEKSON, C.L.; JOHNSTON, C.T.; DELFINO, J.J.; PORTER, J.E. Quantitative Fourier Transform Infrared Spectroscopic Investigation of Humic Substance Functional Group Composition. **Chemosphere**, v. 38, p. 2913–2928, 1999.

DHAND, C.; ARYA, S.K.; SINGH, S.P.; SINGH, B.P.; DATTA, M.; MALHOTRA, B.D. Preparation of polianiline/multiwalled carbon nanotube composite by novel electrophorectic route. **Carbon**, v. 46, p. 1727-1735, 2008.

DÜZGÜN, A.; ZELADA-GUILLÉN, G.A.; CRESPO, G.A.; MACHO, S.; RIU, J.; RIUS, F.X. Nanostructured materials in potentiometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry,** v. 399, p.171-181, 2011.

E.P.A. Environment Protection Agency. **Hydrazine**. Disponível em: <*http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/hydrazin.html*>. Acesso em: 21 jan. 2011.

FAVARON, R. **Determinação voltamétrica de zinco e ferro em amostras eletrolíticas de galvanoplastia empregando-se eletrodo de mercúrio de gota estática e a técnica de voltametria de onda quadrada.** 1998. 95 f. Dissertação. (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP.

FITZER, E.; SCHAEFER, W. The effect of crosslinking on the formation of glasslike carbons from thermosetting resins. **Carbon**, v. 8, p. 353-364, 1970.

FRANKLIN, R.E. **Acta Crystallografic.** 4, 253, 1951.

FRANKLIN, R.E.. **Procedure Royal Society of London**, 209, p. 196-218, 1951.

GAEFKE, C.B. **Estudo da influência da diluição da resina fufurílica no processamento do carbono vítreo reticulado**. 2004. 137f. Dissertação. (Mestrado)– Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

GIL, E.S. **Estudo das propriedade eletroquímicas de dímeros de rodio para o desenvolvimento de sensores e sob um enfoque bioeletroquímico**. 2000.95f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP.

GIL, E.S.; KUBOTA, L.T. Electrochemical behavior of rhodium acetamidate immobilized on a carbon paste electrode: a hydrazine sensor. **Journal of Brazilian Chemical Society** [online], v. 11, n. 3, p. 304-310, 2000.

GOLABI, S.M.; ZARE, H.R. Electrocatalytic oxidation of hydrazine at glassy carbon electrode modified with electrodeposited film derived from caffeic acid. **Electroanalysis**. v. 11, n. 17, p. 1293-1300, 1999.

GOYANES, S.; RUBIOLO, G.R.; SALAZAR, A.; JIMENO, A.; CORCUERA, M.A.; MONDRAGON, I. Carboxylation Treatment of Multiwalled Carbon Nanotubes

Monitored by Infrared and Ultraviolet Spectroscopies and Scanning Probe Microscopy. **Diamond Related Material,** v. 16, p. 412–417, 2007.

GUERRA, S.V.; XAVIER, C.R.; NAKAGAKI, S.; KUBOTA, L.T. Electrochemical behavior of copper porphyrin synthesized into zeolite cavity: a sensor for hydrazine. **Electroanalysis**, v.10, n. 7, p. 462-466, 1998.

HANDWERK, B. Bacteria Eat Human Sewage, Produce Rocket Fuel. **National Geographical**, 09 de novembro, 2005.

HART, J. P., WRING S. A. Recent developments in the design and application of screen-printed electrochemical sensors for biomedical, environmental and industrial analyses. **TrAC Trends in Analytical Chemistry.** v. 16, n. 2, p. 89-103, 1997.

HULANICKI, A.; GEAB, S.; INGMAN, F. Chemical sensors: Definitions and classification. **Pure and Applied Chemistry**, v. 63, p.1247, 1991.

IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, pp. 56-58, 1991.

JANATA, J. **Principles of chemical sensors**, 2 ed. New York, USA: Springer, 2010. 340p.

JAYASRI, D.; NARAYANAN, S.S. Amperometric determination of hydrazine at manganese hexacyanoferrate modified graphite-wax composite electrode. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, p. 348-354, 2007.

JENKINS, G.M.; KAMAMURA, K. **Polymeric carbons – carbono fibre, glass and char. Cambridge**: Cambridge University Press, 178p, 1976.

JESUS, C.R.N. **Preparação e caracterização de carbono polimérico vítreo a partir da resina Resol e modificação com íons metálicos**. 2009. 80f. Dissertação. (Mestrado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto. Universidade de São Paulo.

KAMYABI, M.A.; NARIMANI,O.; MONFARED, H.H. Electrocatalytic oxidation of hydrazine using glassy carbon electrode modified with carbon nanotube and terpyridine manganese(II) complex. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 644, p. 67-73, 2010.

KIM**,** S.K.; JEONG**,** Y.N.; AHMED**,** M.S.; YOU**,** J.M.; CHOI**,** H.C.; JEON**,** S. Electrocatalytic determination of hydrazine by a glassy carbon electrode modified with PEDOP/MWCNTs–Pd nanoparticles. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 153, n. 1, p. 246-251, 2011.

KOHATA, K.; FUKUYAMA, T.; KUCHITSU, K. Molecular structure of hydrazine as studied by gas electron diffraction". **The Journal of Physical Chemistry**, v. 86, p. 602-606, 1983.

LAVIRON, E. **Journal of Electroanalytic Chemistry.** n. 101, p.19-28, 1979.

LOPES, I.C. **Determinação do herbicida paraquat sobre eletrodos de grafite pirolitico modificados com ftalocianina de cobalto utilizando voltametria de onda quadrada**. 2006. 94 f. Dissertação. (Mestrado em Química – Química Analítica) – Universidade Federal do Maranhão.

LOVRIC, S.; LOVRIC K.; SCHOLZ F. Sulfide Ion Electrooxidation Catalysed by Cobalt Phthaloeyanine Microcrystals. **Mikrochimical Acta** v.127, p.95-99, 1997.

LUI, Y.Y.; SCHMELTZ, I.; HOFFMAN, D. Chemical studies on tobacco smoke. Quantitative analysis of hydrazine in tobacco and cigarette smoke. **Analytical Chemistry.** v. 46, p. 885-889, 1974.

LUO, X.L.; XU, J.J.; ZHAO, W.; CHEN, H.Y. Ascorbic acid sensor based on ion-sensitive field-effect transistor modified with MnO_2 nanoparticles. **Analytica Chimica Acta**, v. 512, n. 1, 4, p. 57-61, 2004.

LUZ, R. C. S.; DAMOS, F. S.; TANAKA, A. A.; KUBOTA, L. Dissolved oxygen sensor based on cobalt tetrasulphonated phthalocyanine immobilized in poly-l-lysine film onto glassy carbon electrode. **Sensors and Actuators B, v.** 114, p.1019–1027, 2006

MALAGUTTI, A. R. **Estudos eletroquímicos e desenvolvimento de metodologia para a determinação eletroanalítica de Flavonóides**. 2005. 198 f. Tese. (Doutorado em Ciências – Química Analítica) – Universidade de São Paulo – USP/São Carlos.

MANISANKAR, P.; GOMATHI, A.; VELAYUTHAM, D. Oxygen reduction at the surface of glassy carbon electrodes modified with anthraquinone derivatives and dyes. **Journal Solid State Electrochem**, v. 9, p.601–608, 2005.

MARZAL, P.C**. Desenvolvimento de um eletrodo amperométrico para a determinação de glutationa em eritrócitos**. 2005. 181 f. Tese. (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

MAZLOUM-ARDAKANI, M.; RAJABI, H.; MIRJALILI, B.B.F.; BEITOLLAHI, H.; AKBARI, A. Nanomolar determination of hydrazine by TiO_2 nanoparticles modified carbon paste electrode. **Journal Solid State Electrochemistry**, v. 14, p. 2285-2292, 2010.

MERKOÇI, A.; PUMERA, M.; LLOPIS, X.; PEREZ, B.; DEL VALLE, M.; ALEGRET, S. New materials for electrochemical sensing VI: Carbon nanotubes. **Trac-Trends Analytical Chemistry.**, v. 24, p. 826, 2005.

MOCHIDA, I.; YOON, S.H.; QIAO, W. Catalysts in syntheses of carbon and carbon precursors. **Journal of Brazilian Chemistry Society** [online]. v.17, n.6, p. 1059-1073, 2006.

MONTHIOUX, M.; KUZNETSOV, V. "Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?". **Carbon**, v. 44, n. 9, p. 1621-1623, 2006.

MORAES, F.C**. Nanotubos de carbono no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. 2010. 126 f**. Tese. (Doutorado em Ciências – Físico Química) – Universidade Federal de São Carlos.

MORITA, T.; ASSUMÇÃO, R.M.V. **Manual de soluções, reagentes e solventes.** 2 ed. Rio de Janeiro: Edgard Blucher Edit, 2001. 630 p.

NASCIMENTO, V. B; ANGNES, L. Eletrodos fabricados por "silk-screen". **Química Nova**, v.21, n.5, p. 614-629, 1998.

NASSEF, H.M.; RADI, A.E.; O´SULLIVAN, C.K. Electrocatalytic oxidation of hydrazine at o-aminophenol grafted modified glassy carbon electrode: Reusable hydrazine amperometric sensor. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.592, p. 139-146, 2006.

NORMAS TÉCNICAS - NBR 5756: 1975. **Determinação de hidrazina em água**. RC: ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas, 5 p., 1975.

NOSSOL, E**. Novos eletrodos construídos a partir de diferentes nanoestruturas de carbono. 2009**. 153 f. Dissertação. (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná.

OSORIO, A.G. **Funcionalização de nanotubos de carbono e sua utilização como reforço em matriz de hidroxiapatita**. 2008. 87 f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

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

PESSÔA, A. P. **Óxido de nióbio enxertado sobre a superfície da sílica gel: Preparação e utilização na construção de eletrodos modificados**. 2001. 98f. Tese. (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP.

POTYRAILO, R.A.; HOBBS, S.E.; HIEFTJE, G.M. Near-Ultraviolet Evanescent-Wave Absorption Sensor Based on a Multimode Optical Fiber. **Analytical Chemistry. v.** 70, n. 8, p. 1639–1645, 1998.

ROTH, F.; KÖNIG, A.; KRAUS, R.; GROBOSCH, M.; KROLL, T.; KNUPFER, M. Probing the molecular orbitals of FePc near the chemical potential using electron energy-loss spectroscopy. **European Physical Journal B**, v. 339-344, 2010.

SALEH, T.A.; GUPTA, V.K. Functionalization of tungsten oxide into MWCNT and its application for sunlight-induced degradation of rhodamine B. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 362, p. 337–344, 2011.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8 ed. Rio de Janeiro: Thomson, 2009. 1026 p.

SOUZA, D.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. Voltametria de onda Quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova [online]**, v.26, n.1, p. 81-89, 2003.

SOUZA, M.F.B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. **Química Nova**, v.20, n. 2, p. 191-195, 1997.

SOUZA-FILHO, A.G.; FAGAN, S.B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química Nova**, *v.* 30, n. 7, p. 1695-1703, 2007.

TANG, L.; ZENG, G.; SHEN, G.; ZHANG, Y.; LI, Y.; FAN, C.; LIU, C.; NIU, C. A highly performing electrochemical sensor for NADH based on graphite/poly (methylmethacrylate) composite electrode. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 343, p. 1677-1684, 2009.

TODD, W.J.; BAILLY, F.; PAVEZ, J.; FAGUY, P.W.; BALDWIN, R.P.; BUCHANAN, R.M. Electrochemically induced metalation of polymeric phthalocyanines. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, p. 4887-4888, 1998.

TUDORACHE M.; BALA C. Biosensors based on screen-printing technology, and their applications in environmental and food analysis. **Analytical Bioanalytical Chemistry,** 388, p.565–578, 2007.

UMAR, A.; RAHMAN, M.M.; KIM, S.H.; HAHN, Y.B. Zinc oxide nanonail based chemical sensor for hydrazine detection. **Chemical Communications**, v. 2, p. 166–168, 2008.

VALCÁRCEL, M.; RIOS, A. Reliability of analytical information in the XXIst century. **Analytica Chimica Acta**, v. 400, n. 1-3, p. 425-432, 1999.

VERMA, D.; DASHA, R.; KATTI, K.S.; SCHULZ, D.S.; CARUSO, A.N. Role of coordinated metal ions on the orientation of phthalocyanine based coatings. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 70, p. 1180-1186, 2008.

WANG, C.; Zhang, L.; Guo, Z.; Xu, J.; WANG, H.; ZHAI, K.; ZHUO, X. A novel hydrazine electrochemical sensor based on the high specific surface area graphene. **Microchimical Acta**, v. 169, p. 1-6, 2010.

YANG, H.; LU, B.; GUO, L.; QI, B. Cerium hexacyanoferrate/ordered mesoporous carbon electrode and its application in electrochemical determination of hydrous hydrazine. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.650, p. 171-175, 2011.

YEOM, S.H.; KANG, B.H.; KIM, K.J.; KANG, S.W. Nanostructure-based sensors. **Frontiers in Bioscience.** v. 16, p. 997-1023, 2011.

ZAGAL, J.H.; GRIVEAU, S.; SILVA, J.F.; NYOKONG, T.; BEDIOUI, F. Metallophthalocyanine-based molecular materials as catalysts for electrochemical reactions. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, p. 2755-2791, 2010.

ZARE, H.R.; NASIRIZADEH, N. Hematoxylin multi-wall carbon nanotubes modified glassy carbon electrode for electrocatalytic oxidation of hydrazine. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 4153-4160, 2007.

ZHANG, C.; WANG, G.; JI, Y.; LIU, M.; FENG, Y.; ZHANG, Z.; FANGA, B. Enhancement in analytical hydrazine based on gold nanoparticles deposited on ZnO-MWCNTs films. **Sensors and Actuators B.** v. 150, p. 247-253, 2010.