

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

ALINE DA SILVEIRA NECTOUX

**DESENVOLVIMENTO DO SENSOR ELETROQUÍMICO ACeI/TiO₂/Sb₂O₅/BQ E
APLICAÇÃO NA DETERMINAÇÃO DE ÁCIDO ASCÓRBICO NA PRESENÇA DE
INTERFERENTES.**

Porto Alegre

2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

ALINE DA SILVEIRA NECTOUX

**DESENVOLVIMENTO DO SENSOR ELETROQUÍMICO ACeI/TiO₂/Sb₂O₅/BQ E
APLICAÇÃO NA DETERMINAÇÃO DE ÁCIDO ASCÓRBICO NA PRESENÇA DE
INTERFERENTES.**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso – QUI” do curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Sílvio Pereira Dias

Porto Alegre

2012

AGRADECIMENTOS

- À Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelo ensino de qualidade e pelas oportunidades.
- Ao meu orientador, professor Sílvio Dias, pela confiança e pelo exemplo de profissional.
- Às colegas de laboratório, Elisângela Bueno e Carolina Fernandes, em especial à doutoranda Andrea Hoffmann pela amizade, por todo conhecimento adquirido e por todas as conquistas que obtivemos ao longo desta jornada.
- À professora Leliz T. Arenas pela colaboração e amizade.
- Aos meus pais Tânia e Julio Cesar e irmãos Cristiane e Diego pelo incentivo e apoio nos momentos mais difíceis.
- Ao meu namorado Luciano Leão pelo companheirismo, amor, dedicação e compreensão.
- À minha família, em especial às minhas primas Michele e Vanessa pela torcida e por estarem sempre presentes em minha vida.
- Às amigas Cláudia Barbieri e Denise Shutz pela motivação, por todos os momentos divididos ao longo do curso e pela amizade verdadeira que construímos.
- A todos que estiveram ao meu lado nesta longa caminhada acadêmica, muito obrigada.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	iv
Glossário de símbolo e abreviaturas.....	vi
Resumo.....	viii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. Biossensores Eletroquímicos.....	4
3.2. Eletrodos Quimicamente Modificados.....	4
3.3. Eletrodos de Pasta de Carbono.....	5
3.4. Acetato de Celulose.....	5
3.5. Óxidos Mistos.....	7
3.6. 1,4-Benzoquinona.....	7
3.7. Ácido L-Ascórbico.....	8
3.8. Técnicas Empregadas para Detecção de Ácido Ascórbico.....	9
3.8.1. Voltametria de Pulso Diferencial.....	9
3.8.2. Cronoamperometria.....	10
3.8.3. Voltametria Cíclica.....	10
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	12
4.1. Preparação do material CATiSb.....	12
4.2. Imobilização da 1,4-benzoquinona na matriz CATiSb.....	12

4.3. Preparação do Tampão Britton-Robinson (B-R).....	12
4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	12
4.5. Espectroscopia Fotoeletrônica de raios-X.....	13
4.6. Medições Eletroquímicas.....	13
4.7. Determinação de ácido ascórbico (H ₂ AA).....	14
4.7.1. Obtenção da curva de calibração para H ₂ AA por Voltametria de Pulso Diferencial...14	
4.7.2. Determinação de H ₂ AA em pastilhas de Vitamina C (1g/tablete).....	14
4.8. Estudo de Interferentes.....	14
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	16
5.1. Dispersão de TiO ₂ e Sb ₂ O ₅ na superfície da fibra de acetato de celulose.....	16
5.2. Espectroscopia Fotoeletrônica de raios-X.....	17
5.3. Estudos Eletroquímicos.....	17
5.4. Estudo do pH.....	20
5.5. Efeito do pH na oxidação do ácido ascórbico.....	21
5.6. Estudo da oxidação do ácido ascórbico.....	22
5.6.1. Voltametria Cíclica (VC).....	22
5.6.2. Detecção Amperométrica (DA).....	24
5.6.3. Voltametria de pulso diferencial (VPD).....	26
5.7. Estudos de Interferentes.....	29
6. CONCLUSÃO.....	32
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	33

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do acetato de celulose.....	6
Figura 2. Esquema de reação da produção do triacetato de celulose.....	6
Figura 3. Representação esquemática do processo redox da p-BQ.....	7
Figura 4. Estrutura do ácido ascórbico na forma oxidada e reduzida.....	8
Figura 5. Representação da aplicação de potencial em função do tempo em VPD.....	9
Figura 6. Voltamograma esquemático do pulso diferencial.....	10
Figura 7. Esquema da Voltametria Cíclica.....	11
Figura 8. Micrografias para o material CATi.....	16
Figura 9. Espectro XPS para o material CATiSb (a) para o nível 3d do Sb e (b) para o nível 2p do Ti.....	17
Figura 10. Voltamogramas cíclicos do eletrodo CATiSb e do eletrodo modificado CATiSbBQ.....	18
Figura 11. Estabilidade química do eletrodo CATiSbBQ após cem ciclos redox.....	19
Figura 12. CATiSbBQ em diferentes velocidades de varredura.....	20
Figura 13. Dependência entre as correntes I_{pa} e I_{pc} versus $v^{1/2}$	20
Figura 14. Dependência entre o E_m e o pH para o CATiSbBQ.....	21
Figura 15. Influência do pH nas correntes e potenciais de pico anódico para o eletrodo CATiSbBQ.....	21
Figura 16. Voltamogramas cíclicos CATiSb, CATiSbBQ com e sem ácido ascórbico.....	22
Figura 17. Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo CATiSbBQ na ausência de ácido ascórbico e na presença de H_2AA em diferentes concentrações.....	23
Figura 18. Relação entre a intensidade de corrente de pico versus concentração de H_2AA	24
Figura 19. Cronoamperogramas para o eletrodo modificado CATiSbBQ na ausência na presença de ácido ascórbico.....	25
Figura 20. Gráfico da intensidade de corrente anódica (I_{pa}) versus a concentração de ácido ascórbico.....	25
Figura 21. Voltametria de pulso diferencial (VPD) para o eletrodo modificado CATiSbBQ na ausência de e na presença de diferentes concentrações de H_2AA	26
Figura 22. Relação linear entre I versus $[H_2AA]$ obtidos através dos voltamogramas de pulso diferencial para o eletrodo modificado CATiSbBQ.....	27

Figura 23. Voltametria cíclica para o eletrodo CATiSbBQ na presença de ácido ascórbico, de ácido úrico e de dopamina.....	29
Figura 24. Voltametria de pulso diferencial de ácido ascórbico na presença de ácido úrico...	30
Figura 25. Voltametria de pulso diferencial para ácido ascórbico na presença de dopamina..	30
Figura 26. Voltametria de pulso diferencial para CATiSbBQ, CATiSb, CATi na presença de H ₂ AA, de ácido úrico e de dopamina.....	31

GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AA	Ácido Ascórbico
ACel	Acetato de Celulose
AU	Ácido Úrico
BQ	Benzoquinona
B-R	Tampão Britton-Robinson
CATi	Acetato de Celulose modificado com Óxido de Titânio
CATiSb	Acetato de Celulose modificado com Óxido de Titânio e Óxido de Antimônio
CATiSbBQ	Acetato de Celulose modificado com Óxido de Titânio e Óxido de Antimônio e Benzoquinona
C_s	Concentração da solução eletrolítica
DA	Detecção amperométrica
D	Coeficiente de difusão.....
DP	Dopamina
ΔE	Diferença dos Potenciais
E°	Potencial Padrão
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
EDS	Energia Dispersiva de Raios X
EDXRF	Fluorescência de Raios X
E_m	Potencial Médio
EQM	Eletrodos Quimicamente Modificados
E_p	Potencial de Pico
E_{pa}	Potencial de Pico Anódico
E_{pc}	Potencial de Pico Catódico
EPC	Eletrodo de Pasta de Carbono
H₂AA	Ácido Áscórbico
I_{cat}	Corrente do eletrodo modificado na presença de Ácido Ascórbico
I_L	Corrente Limite
I_p	Corrente de Pico
I_{pa}	Intensidade de Pico Anódica
I_{pc}	Intensidade de Pico Catódica
k	Constante de Velocidade Catalítica

LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
R	Coefficiente de Correlação Linear
t	Tempo do experimento
v	Velocidade de Varredura
$v^{1/2}$	Raiz quadrada da velocidade de varredura
VC	Voltametria Cíclica
VPD	Voltametria de Pulso Diferencial
XPS	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X
Γ	Quantidade de sítios ativos da 1,4-benzoquinona presentes na superfície do eletrodo

RESUMO

O acetato de celulose (ACel) é um polímero termoplástico produzido a partir da celulose que possui aplicação em muitas áreas tais como plásticos, fibras, filmes fotográficos, indústria farmacêutica e química, em especial, no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. Nesse trabalho, apresentamos um novo material compósito condutor baseado em dióxido de titânio (TiO_2), e pentóxido de antimônio (Sb_2O_5), dispersos em acetato de celulose. A presença desses óxidos é extremamente importante para garantir a capacidade de troca iônica da matriz de acetato de celulose e melhorar as propriedades condutoras da matriz resultando em substrato estável para a imobilização de mediadores eletroquímicos. O composto 1,4-benzoquinona foi adsorvido ao substrato e um eletrodo modificado de pasta de carbono foi preparado tendo sua performance avaliada usando a técnica de voltametria de pulso diferencial (VPD) para três biomoléculas importantes: ácido ascórbico (AA), dopamina (DA) e ácido úrico (AU). O eletrodo modificado CATiSbBQ possibilitou a separação e definição dos picos de oxidação do ácido ascórbico (-9,3 mV), dopamina (120,7 mV) e ácido úrico (199,7 mV) indicando que o material CATiSbBQ pode ser utilizado como um eletrodo seletivo para esses analitos. Esse comportamento não foi observado para CATiSb e CA.

Palavras-chave: acetato de celulose, sensor eletroquímico, ácido ascórbico, voltametria de pulso diferencial, óxidos mistos.

1. INTRODUÇÃO

Embora o desenvolvimento e uso de sensores e biossensores eletroquímicos seja realizado há muitas décadas, a busca por novos materiais que atendam as necessidades econômicas e ambientais vêm sofrendo crescente interesse por parte da comunidade científica.

Diversos tipos de materiais estão sendo utilizados para a preparação de sensores eletroquímicos, como, por exemplo, sílica gel e zeólitas. Recentemente, o acetato de celulose e seus derivados apresentaram-se como uma alternativa de suporte para a preparação destes materiais compósitos, principalmente devido ao seu baixo custo, alta disponibilidade e facilidade de manuseio.

O acetato de celulose, por ser um polímero inerte do ponto de vista químico, precisa sofrer modificações para tornar-se reativo e possibilitar a imobilização de espécies eletroquímicas em sua superfície. Essas modificações são realizadas através da mistura do polímero orgânico com soluções de óxidos metálicos.

O ácido ascórbico (H_2AA) ou vitamina C é encontrado em animais e vegetais. Possui papel importante em sistemas biológicos, está presente em suplementos nutricionais e é usado como antioxidante na indústria alimentícia. Devido à grande aplicabilidade e importância do H_2AA , é fundamental que existam métodos simples e rápidos para a sua detecção.

No organismo humano coexistem diversos tipos de biomoléculas, como ácido ascórbico, dopamina (2-(3,4-dihidroxi-fenil)-etilamina) e ácido úrico (2,6,8-troxipurina). Quando há o interesse de detectarmos apenas uma destas biomoléculas, precisamos investigar a interferência das demais sobre o material a ser analisado.

Este trabalho visou preparar, caracterizar e aplicar o material compósito ACel/ $TiO_2/Sb_2O_5/BQ$ como sensor eletroquímico para a determinação de ácido ascórbico na presença de interferentes.

A metodologia empregada envolve a preparação do material compósito a partir da mistura de volumes definidos de soluções de isopropóxido de titânio e pentacloreto de antimônio com um xarope de acetato de celulose, conforme descrito nos capítulos seguintes. Como espécie eletroativa, o composto orgânico benzoquinona (BQ) foi imobilizado na superfície do material suporte preparado resultando no material ACel/ $TiO_2/Sb_2O_5/BQ$.

Para a caracterização dos materiais ACel/ TiO_2/Sb_2O_5 e ACel/ $TiO_2/Sb_2O_5/BQ$ foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria de

energia dispersiva de raios X (EDS), fluorescência de raios X (EDXRF), espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).

Também foram preparados eletrodos de pasta de carbono dos materiais ACel/TiO₂/Sb₂O₅ e ACel/TiO₂/Sb₂O₅/BQ e realizados estudos voltamétricos, amperométricos e de pulso diferencial em um potenciostato-galvanostato modelo IVIUM interfaciado a um microcomputador para controle do potencial, aquisição e tratamento dos dados.

As propriedades eletrocatalíticas do eletrodo modificado de pasta de carbono ACel/TiO₂/Sb/BQ foram testadas utilizando-se ácido ascórbico como analito com e/ou sem a presença de interferentes.

2. OBJETIVOS

- Geral: Preparar, caracterizar e aplicar o material compósito ACeI/TiO₂/Sb₂O₅/BQ como sensor eletroquímico para a determinação de ácido ascórbico.
- Específico: Aplicar o material compósito ACeI/TiO₂/Sb₂O₅/BQ na determinação ácido ascórbico na presença de importantes interferentes biológicos tais como dopamina e ácido úrico.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Biossensores Eletroquímicos

O desenvolvimento de sensores e biossensores eletroquímicos tem despertado grande interesse na comunidade científica, devido ao seu grande potencial analítico para determinações eletroquímicas com alta seletividade das espécies mediadoras de elétrons, o que lhes confere capacidade de aplicação nas mais diversas áreas como medicina, indústria de alimentos e também no monitoramento ambiental (DEMPSEY, *et. al.*, 1992), (BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A., 1996).

Diversos tipos de matrizes vêm sendo usadas na preparação dos eletrodos quimicamente modificados (EQM) como, por exemplo, zeólitas (ZARE; NASIRIZADEH; MAZLOUM, 2005), sílica preparada pelo processo sol-gel e sílica gel (SCOTTI, *et. al.*, 2006).

Recentemente, a procura por novos materiais para utilizar como suporte na preparação dos sensores eletroquímicos, vem despertando crescente interesse. Em particular, o acetato de celulose vem sendo bastante pesquisado nas últimas décadas para preparação de materiais híbridos por apresentar algumas vantagens como baixo custo, alta disponibilidade, facilidade de manuseio e simplicidade no método de preparação (GUSHIKEN; TOLEDO, 1999).

3.2. Eletrodos Quimicamente Modificados

O termo eletrodo quimicamente modificado (EQM) foi utilizado na década de 70 por Murray e colaboradores para definir eletrodos com espécies quimicamente ativas adequadamente imobilizadas na superfície desses dispositivos.

O principal objetivo da modificação de um eletrodo é pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução com a finalidade de modificar sua reatividade e seletividade, tornando-o atrativo a diversas aplicações e finalidades (PEREIRA; SANTOS; KUBOTA, 2002).

Um EQM consiste de duas partes: o eletrodo base e o modificador químico. A forma de preparação de um eletrodo quimicamente modificado é determinada pelas características analíticas desejadas do sensor.

É fundamental a escolha do material para o eletrodo base cuja superfície sofrerá a modificação. O substrato deve apresentar características eletroquímicas apropriadas e também

ser adequado para o método de imobilização selecionado. Entre os materiais convencionais podemos citar ouro, platina, carbono vítreo, mercúrio na forma de filme, fibras de carbono e pasta de carbono (NOSSOL, 2009).

3.3. Eletrodos de Pasta de Carbono

Na tentativa de preparar um eletrodo de carbono renovável para ser usado em uma ampla faixa de potenciais positivos, nos quais o eletrodo de mercúrio metálico não é aplicável devido a sua oxidação, desenvolveu-se em 1958 o primeiro eletrodo de pasta de carbono (EPC).

A pasta de carbono consiste em uma mistura de grafite em pó e aglutinante. O aglutinante geralmente é um líquido orgânico quimicamente inerte, de baixa volatilidade, livre de impurezas, eletroinativo, imiscível com a solução do analito e deve preencher os interstícios entre as partículas do grafite.

O pó de grafite deve ter tamanho uniforme, alta pureza química, baixa capacidade de adsorção de oxigênio e impurezas eletroativas.

As principais vantagens do EPC são o baixo custo, facilidade de preparação, baixo ruído, baixo limite de detecção do analito, corrente residual baixa, ampla janela de operação em solução aquosa, aumento da seletividade das determinações e a possibilidade de renovação da superfície. (VIEIRA; LUPETTI; FATIBELLO-FILHO, 2003)

3.4. Acetato de Celulose

O acetato de celulose (ACel) é um dos derivados da celulose com maior importância comercial, principalmente devido às seguintes propriedades: é um polímero neutro, possui a capacidade de formação de filmes transparentes e apresenta um baixo custo.

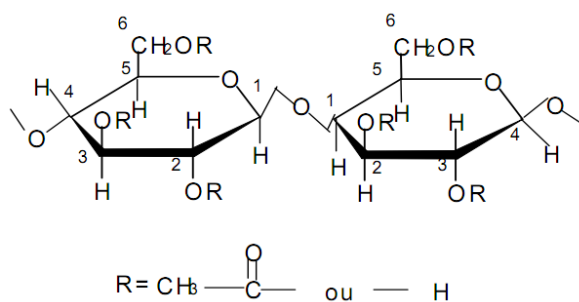
Embora o acetato de celulose tenha sido sintetizado pela primeira vez pelo químico francês Paul Schützenberger em 1865, somente em 1894, o primeiro processo industrial foi patenteado na Inglaterra pelos químicos Charles Cross e Edward Bevan. (SANTOS, 2005)

Para que o acetato de celulose torne-se mais reativo e possibilite a imobilização de espécies eletroquímicas sobre sua superfície, realiza-se a mistura do polímero orgânico com soluções de óxidos metálicos. Esses materiais compósitos são muito utilizados em processos de separação por membranas, tais como hemodiálise, nanofiltração e osmose inversa

(STRATHMAN, 1976), matrizes para libertação controlada de fármacos (EDGAR, 2007), sensores e proteção de filmes ópticos (LIAO, *et. al.*, 2005), (EDGAR, *et. al.*, 2001), separação de gases (SRIDHAR; SMITHA; AMINABHAVI, 2007) e preparação de filmes de alumina (KOBAYASHI; ISHIZAKA; KUROKAWA, 2005). Outra interessante aplicação do ACel é a sua utilização como matriz para preparação de sensores eletroquímicos (GUSHIKEN; CAMPOS, 1998), (LAZARIN; BORGIO; GUSHIKEN, 2003).

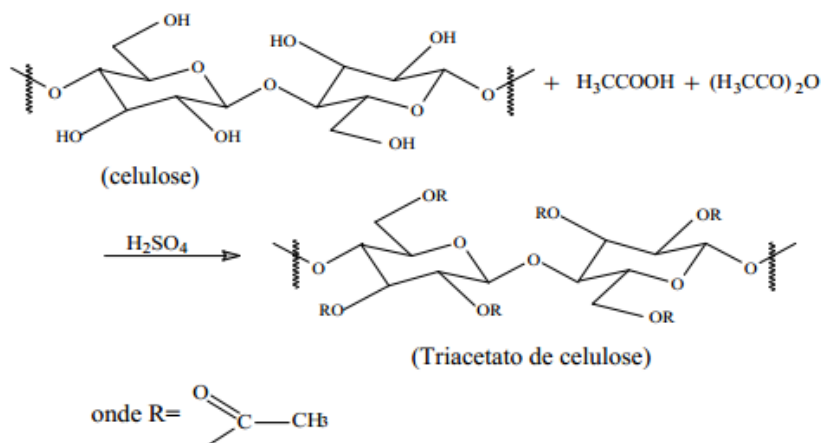
O acetato de celulose (Figura 1) é um biopolímero termoplástico produzido pela acetilação da celulose. A acetilação ocorre preferencialmente nos grupos hidroxila ligados ao carbono 6.

Figura 1. Estrutura do acetato de celulose.



A Figura 2 mostra o esquema de acetilação da celulose.

Figura 2. Esquema de reação da produção do triacetato de celulose (MEIRELES, 2007).



3.7. Ácido L-Ascórbico

O ácido L-ascórbico, também conhecido como vitamina C (Figura 4), apresenta grande importância para sistemas bioquímicos, farmacológicos, eletroquímicos, processamento de alimentos e outros, sendo suas propriedades redox uma das suas características químicas de maior interesse (DAVIES; AUSTIN; PARTRIDGE, 1991), (ROIG; RIVERA; KENNEDY, 1993).

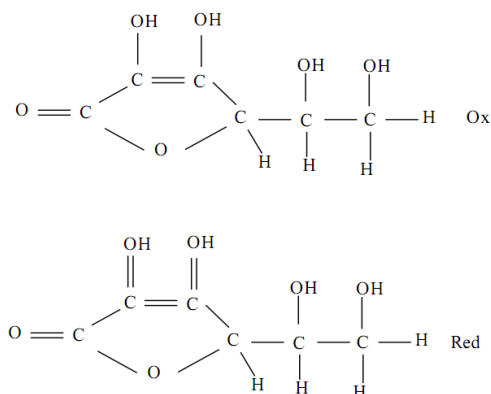
A sua principal função é a hidroxilação do colágeno. Além disso, é um poderoso antioxidante, sendo usado para transformar os radicais livres de oxigênio em formas inertes. É também usado na síntese de algumas moléculas que servem como hormônios ou neurotransmissores.

O ácido ascórbico é um sólido cristalino de cor branca, inodoro, hidrossolúvel e pouco solúvel em solventes orgânicos. Este ácido está presente em frutas e legumes. Sofre oxidação irreversível, perdendo a sua atividade biológica em alimentos frescos guardados por longos períodos. O ácido ascórbico encontra-se no pH do meio intracelular predominantemente na forma do íon ascorbato. É importante observar que o ácido ascórbico é extremamente instável, reagindo com o oxigênio do ar, com a luz e até mesmo com a água.

Por apresentar um alto sobrepotencial e por formar interferentes na oxidação, dificilmente o ácido ascórbico é determinado de forma direta em eletrodos inertes (carbono ou metal).

Diversos métodos para detecção de ácido ascórbico já foram reportados na literatura, dentre eles destacam-se os métodos calorimétrico (ARYA; MAHAJAN; JAIM, 1998), fluorimétrico (AUGUSTIN; BECK; MAROUSCK, 1982), quimiluminescente (KIM; HUANG; SHIMID, 1990) e cromatográfico (FERENA; FATIBELLO-FILHO, 1980).

Figura 4. Estrutura do ácido ascórbico na forma oxidada e reduzida

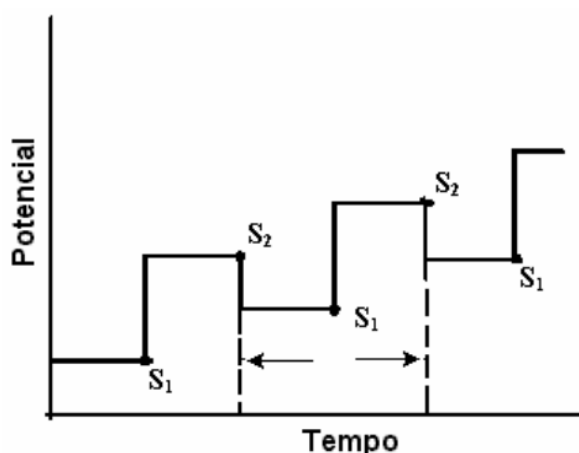


3.8 Técnicas empregadas para detecção de ácido ascórbico

3.8.1. Voltametria de Pulso Diferencial

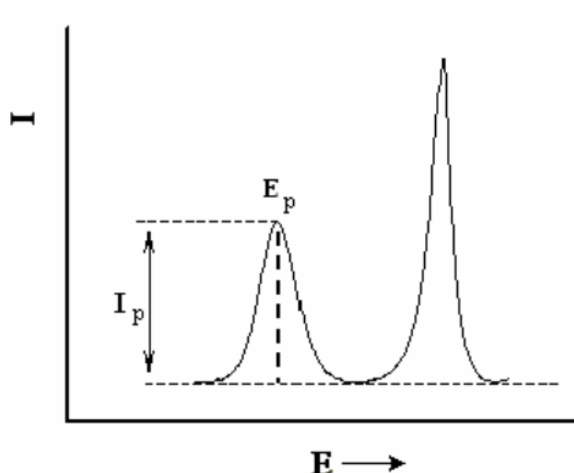
O potencial aplicado é o produto da superposição periódica de pulsos de amplitude constante sobre uma rampa linear de potencial. Mede-se a corrente em dois pontos consecutivos a cada pulso: um imediatamente antes da aplicação do pulso e outro próximo ao fim deste, conforme a Figura 5. Subtraindo-se a primeira corrente, que representa a contribuição da corrente capacitiva, da segunda, que representa a contribuição da corrente faradaica, e plotadas contra o potencial da rampa linear, obtém-se um voltamograma de pulso diferencial na forma de uma curva gaussiana. (SILVA, 2008).

Figura 5. Representação da aplicação de potencial em função do tempo em VPD, onde S_1 é o primeiro intervalo antes da aplicação do pulso e S_2 é o segundo intervalo após a aplicação do pulso.



A altura do pico obtido está relacionada com a concentração do analito e é função da amplitude do pulso aplicado. O potencial de pico (E_p) dependerá do material em estudo e do meio (pH, temperatura, etc.). A principal vantagem da Voltametria de Pulso Diferencial (Figura 6) é seu baixo limite de detecção, em torno de $10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$.

Figura 6. Voltamograma esquemático do pulso diferencial.



3.8.2. Cronoamperometria

Método eletroanalítico no qual a magnitude do sinal elétrico (corrente) é medida em função do tempo. A cronoamperometria a potencial constante consiste no monitoramento da corrente que flui através do eletrodo de trabalho em função do tempo a um potencial fixo no qual ocorrerá a reação redox do substrato em estudo.

Em sistemas com espécies eletroativas adsorvidas na superfície do eletrodo, como nos EQM, ocorrerá a redução ou oxidação total do mediador e a corrente estabilizará eletroquimicamente o analito que se quer analisar, no qual é possível notar uma variação de corrente devido ao processo catalítico. Se a corrente observada fornecer uma relação linear com a concentração do analito, o eletrodo modificado pode ser usado como sensor amperométrico.

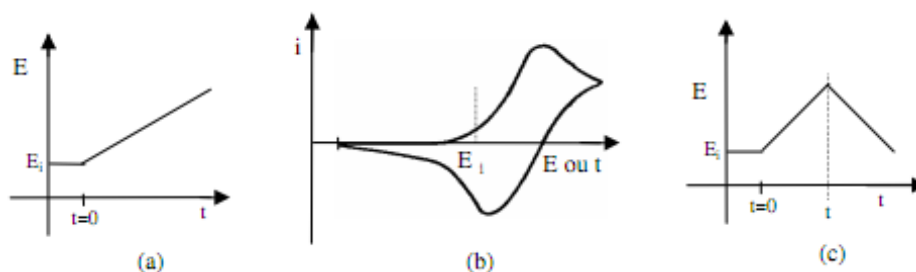
3.8.3. Voltametria Cíclica

Consiste em provocar reações oxi-redução na superfície do eletrodo através da aplicação de um potencial cíclico (usando-se um potenciostato). O potencial do eletrodo de trabalho com relação ao eletrodo de referência será varrido entre dois valores fixos, um máximo e um mínimo, com velocidade de varredura constante. Tem-se como resposta uma corrente que será coletada entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. Usa-se o contra-eletrodo para balancear o processo (se no eletrodo de trabalho ocorrer redução, no contra-eletrodo ocorrerá a oxidação e vice versa) e o eletrodo de referência servirá como uma referência na aplicação

do potencial no eletrodo de trabalho. A Figura 7 mostra um esquema de um caso específico da técnica, o da corrente limitada pela difusão.

É considerado, inicialmente, que há somente espécies oxidadas no eletrólito e que nenhuma corrente flui pelo sistema. Quando o potencial do eletrodo de trabalho (potencial químico do material) torna-se mais negativo (sempre em relação ao eletrodo de referência), as espécies oxidadas começam a ser reduzidas na superfície, ou seja, $x = 0$. Isto causa um aumento do fluxo destas espécies para esta região, com o conseqüente aumento (exponencial) da corrente i (Figura 7.b). Quando o potencial é suficientemente negativo, a concentração na superfície vai para zero e a corrente alcança um valor máximo, i_p . Em seguida, a corrente, comandada pela difusão começa a diminuir dando forma ao pico (catódico, na Figura 7.b). Quando a varredura de potencial é invertida (varredura anódica) no instante t_i (Figura 7.c), tem-se a formação do pico anódico, por um raciocínio inverso. A análise do voltamograma pode fornecer informações sobre a termodinâmica e cinética da transferência de elétrons na interface eletrodo/solução (CRUZ, 2000).

Figura 7. Esquema da Voltametria Cíclica



4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Preparação do material CATi Sb

O compósito CATi foi preparado de acordo com o método de inversão de fase descrito na literatura (GUSHIKEN; TOLEDO 1999) Dissolveram-se 10 g de acetato de celulose em 50,0 mL de acetona e 40,0 mL de ácido acético ocorrendo a formação de um xarope. Ao xarope formado, foram adicionados 7,0 mL de butóxido de titânio IV durante o processo de inversão de fase sob agitação o que levou à formação do material CATi. Esse material foi adicionado a 300 mL de uma solução ácida contendo 1 g de pentacloreto de antimônio, obtendo-se o material CATiSb. O material final foi lavado com ácido nítrico $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e água deionizada. Após, o material foi filtrado e seco a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h.

4.2. Imobilização da 1,4-benzoquinona na matriz CATi Sb

Em 10 mL de isopropanol, dissolveram-se $1,0 \times 10^{-3}$ mols de 1,4-benzoquinona. Adicionou-se a essa solução 0,5 g de CATiSb e a mistura foi agitada por 30 minutos. O solvente foi evaporado em temperatura ambiente por três dias e o sólido final obteve uma coloração amarelada clara e fibrosa.

4.3. Preparação do Tampão Britton-Robinson (B-R)

Foram preparadas soluções $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido fosfórico (H_3PO_4), $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido bórico (H_3BO_3), $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido acético (CH_3COOH) e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de cloreto de potássio (KCl). As soluções foram misturadas e o pH ajustado conforme a necessidade.

4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

O material CATiSb foi depositado sobre uma fita de carbono condutora de dupla face aderida a um suporte de alumínio. As amostras foram recobertas com um filme condutor de ouro em um Baltec SCD 050 Sputter Coater. As micrografias por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM 5800, equipado com microsonda de energia dispersa de elétrons (EDS).

4.5. Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X

A espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) foi realizada em um station Omicron-SHERA usando radiação Al K α (1486.6 eV). O ânodo foi operado em 225 W (15 kV, 15 mA). O espectro foi obtido com uma energia acima de 50 eV. As regiões 3d e 2p do Ti foram registradas com alta resolução (energia acima de 20 eV). O ângulo de detecção de fotoelétrons (Θ) na superfície da amostra foi fixado em 53° para todas as medidas. Foi usada uma energia interna de referência de 285 eV para o sinal do C 1s dos prováveis carbonos. Todos os espectros foram filtrados assumindo a base Shirley.

4.6. Medições Eletroquímicas

Os eletrodos de pasta de carbono dos materiais CATiSb e CATiSbBQ foram preparados pela mistura de 10 mg de grafite de grau analítico (Fabricante Fluka, grau de pureza 99,9%) e 10 mg do material desejado, utilizando-se uma gota de óleo mineral (Nujol) como aglutinante, resultando em uma pasta homogênea. O material CATiSbBQ foi macerado e o grafite foi misturado ao material com uma espátula de metal junto com a gota de óleo mineral. A pasta foi colocada dentro de uma cavidade na extremidade de um tubo de vidro cuja profundidade é de 0,2 cm e que possui internamente um disco de platina, selado para contato elétrico, com 3 mm de diâmetro interno.

Utilizou-se o eletrodo preparado como eletrodo de trabalho, tendo um fio de platina como contra-eletrodo e eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência. Os estudos voltamétricos e amperométricos foram realizados em um potenciostato-galvanostato da IviumStat interfaciado a um microcomputador para controle de potencial, aquisição e tratamento de dados.

A cela eletroquímica de trabalho continha 20 mL de solução de tampão Britton-Robinson. O pH do tampão foi ajustado com solução de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl) de acordo com a faixa de pH desejada. Os experimentos foram realizados sob agitação na presença de argônio.

As propriedades eletrocatalíticas do eletrodo modificado de pasta de carbono CATiSbBQ foram testadas utilizando-se ácido ascórbico como analito. As soluções do analito foram preparadas no mesmo dia em que foram utilizadas e mantidas tampadas com plástico preto

para evitar a oxidação do ácido ascórbico, bem como a célula eletroquímica, que foi revestida para evitar oxidação do analito devido à luz.

4.7. Determinação de ácido ascórbico (H₂AA)

4.7.1. Obtenção da curva de calibração para H₂AA por voltametria de pulso diferencial

A resposta do eletrodo modificado CATiSbBQ para ácido ascórbico foi testada utilizando-se a técnica de voltametria de pulso diferencial. Para a obtenção da curva de calibração foi preparada uma solução-mãe de ácido ascórbico 0,001 mol L⁻¹. Na célula eletroquímica, contendo 20 mL de tampão B-R, pH 7,0 em atmosfera de argônio, foram adicionadas sucessivas alíquotas de 2 µL da solução-mãe, com uma amplitude de 50 mV e uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹. A curva de calibração obtida foi utilizada para a determinação de ácido ascórbico em pastilhas de vitamina C (1g/tablete). As soluções foram preparadas na mesma hora do experimento e acondicionadas em um frasco escuro para evitar contato com a luz e o ar.

4.7.2. Determinação de H₂AA em pastilhas de Vitamina C (1g/tablete)

Uma pastilha (~1g) foi dissolvida em água destilada e completou-se o volume a 500 mL (solução A). Dessa solução A retirou-se uma alíquota de 10 mL e completou-se o volume a 100 mL (solução B). Verificou-se a resposta do eletrodo por voltametria de pulso diferencial adicionando-se 10 µL da solução B na célula contendo 20 mL de tampão B-R pH 7,0, em atmosfera de argônio com uma amplitude de 50 mV e uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹. As soluções foram preparadas na mesma hora do experimento.

4.8. Estudo de Interferentes

Os interferentes na reação de oxidação do ácido ascórbico foram estudados por voltametria de pulso diferencial. Na célula eletroquímica, revestida com plástico escuro para evitar contato com a luz e contendo 20 mL de tampão B-R, pH 7,0, borbulhou-se argônio por 5 minutos. As soluções foram preparadas na mesma hora do experimento e acondicionadas em um frasco escuro para evitar o contato com a luz e o ar.

Ácido ascórbico e ácido úrico: na célula eletroquímica foram adicionados 1,0 mL de ácido ascórbico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e após, sucessivas adições de 10 μL de ácido úrico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Ácido ascórbico e dopamina: usou-se 20 mL de tampão Britton-Robinson pH 5,0. Foram adicionados 100 μL de ácido ascórbico e após sucessivas adições 20 μL de dopamina $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ sob agitação e atmosfera de argônio.

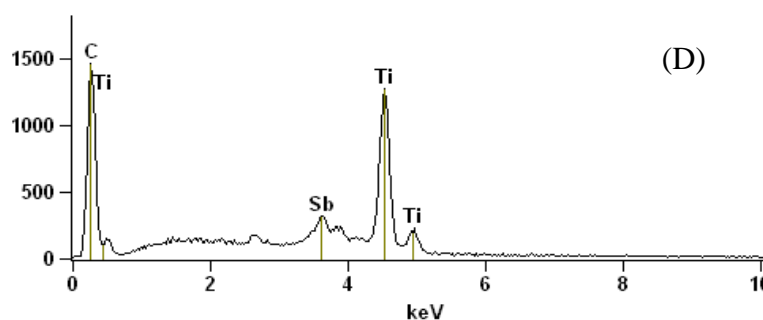
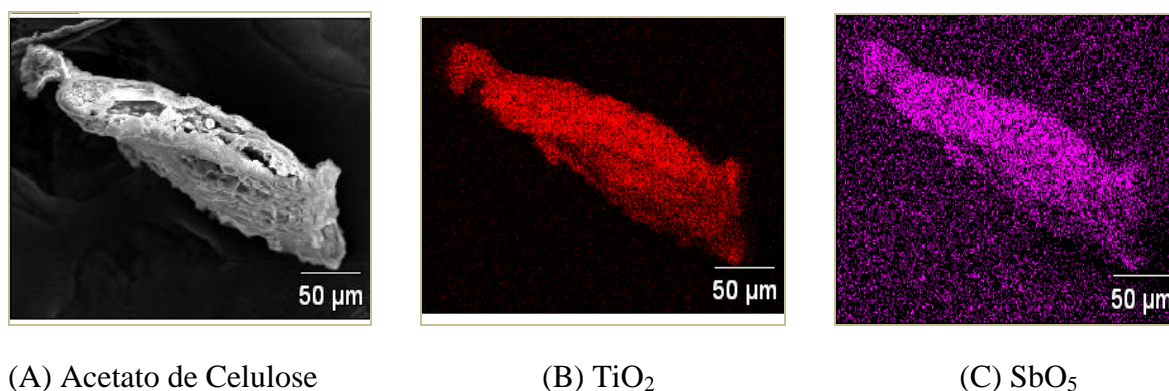
Ácido ascórbico, dopamina e ácido úrico: usou-se 20 mL de tampão Britton-Robinson pH 5,0. Foram adicionados 1,0 mL de ácido ascórbico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, 400 μL de dopamina $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e 180 μL de ácido úrico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, sob agitação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Dispersão de TiO_2 e Sb_2O_5 na superfície da fibra de acetato de celulose

Através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura, verificou-se a morfologia do material CATiSb, Figura 8 (A). Na magnitude observada na Figura 8 (B e C), observa-se a dispersão dos óxidos de titânio e antimônio por toda a superfície da fibra de acetato de celulose, porém o material apresenta regiões com cavidades na superfície da fibra ocasionadas pelo forte ataque ácido. Após a incorporação do Sb_2Cl_5 no material CATi formaram-se densas camadas de óxido hidratado formado por hidrólise. Por análise de EDS, apresentada na Figura 8 (D), foi observada uma grande quantidade de titânio e antimônio na superfície do acetato de celulose. A composição percentual de TiO_2 e SbO_5 foi de 15,6 % e 3,0 % respectivamente.

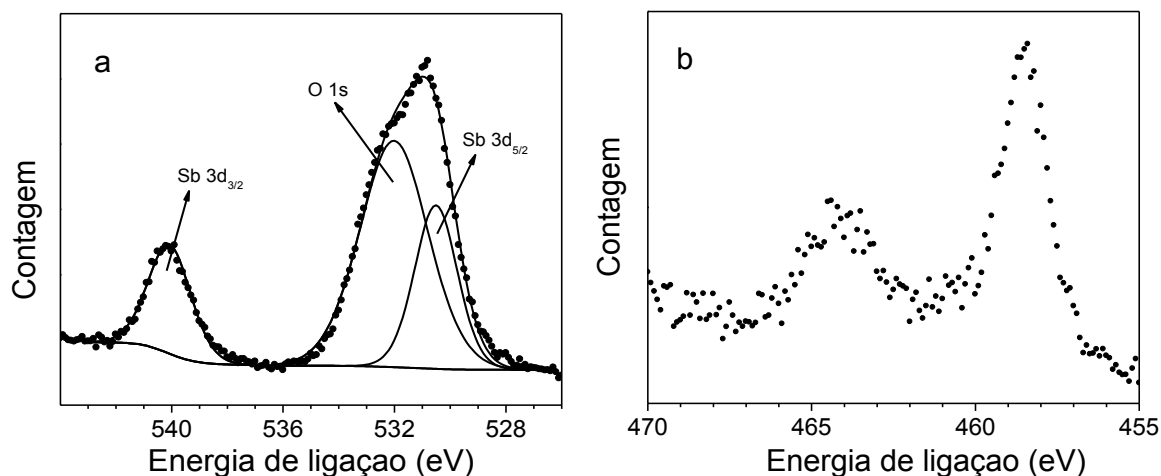
Figura 8. Micrografias para o material CATiSb. (A, B e C) MEV, (D) EDS.



5.2. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X

A Figura 9 (a) mostra o espectro XPS para o antimônio, Sb região 3d obtida para o material CATiSb. Podemos observar que as energias de ligação encontradas para o antimônio Sb 3d_{3/2} e para o Sb 3d_{5/2} correspondem a 530,55 e 540,07 eV, respectivamente. Essas energias foram comparadas às energias de ligação do antimônio ligado ao oxigênio do óxido de antimônio, Sb₂O₅ sendo a mesma energia encontrada na literatura (GONÇALVES, 2000). Na Figura 9 (b) podemos observar a energia de ligação para o Ti 2p_{3/2} que corresponde a 458,5 eV, sendo um valor igual ao encontrado na literatura (MARONEZE, 2008) para a energia de ligação do titânio ligado ao oxigênio do óxido de titânio, TiO₂.

Figura 9: Espectro XPS para o material CATiSb (a) para o nível 3d do Sb e (b) para o nível 2p do Ti.



A quantidade de TiO₂ e Sb₂O₅ incorporadas na matriz de acetato de celulose foi determinada por fluorescência de raios-X sendo 10,1 wt.% (1,3 mmol g⁻¹) e 3,0 wt. % (0,3 mmol g⁻¹) Sb₂O₅.

Na superfície dessa matriz, CATiSb, foi imobilizada a p-benzoquinona (p-BQ).

5.3. Estudos Eletroquímicos

O voltamograma cíclico do eletrodo modificado de pasta de carbono CATiSb não apresentou onda voltamétrica relevante o que pode ser observado na Figura 10, curva A. No entanto foram observados picos de oxidação e de redução bem definidos mostrados na curva

B, para o eletrodo modificado de pasta de carbono CATiSbBQ decorrente da atividade redox da 1,4-benzoquinona. O potencial médio E_m , $E_m = (E_{pa} + E_{pc})/2$, onde E_{pa} é o potencial de pico anódico e E_{pc} é o potencial de pico catódico, foi de 179 mV para CATiSbBQ. Esse comportamento sugere uma forte interação entre a 1,4-benzoquinona e a matriz CATiBQ na forma reduzida. Uma possível justificativa para esse comportamento se deve à forte atração eletrostática envolvendo os átomos de oxigênio presentes nas moléculas da 1,4-benzoquinona com os óxidos metálicos dispersos em toda a superfície do acetato de celulose. Através da integração dos picos voltamétricos, considerando que a área geométrica do eletrodo é 0,28 cm² e assumindo que no processo redox dois elétrons estão envolvidos, a quantidade de espécies eletroativas da BQ, Γ , na superfície do eletrodo foi de $7,952 \times 10^{-9}$ mol cm⁻². Sendo que $\Gamma = Q/nFA$, onde: Γ : quantidade de espécies eletroativas da BQ

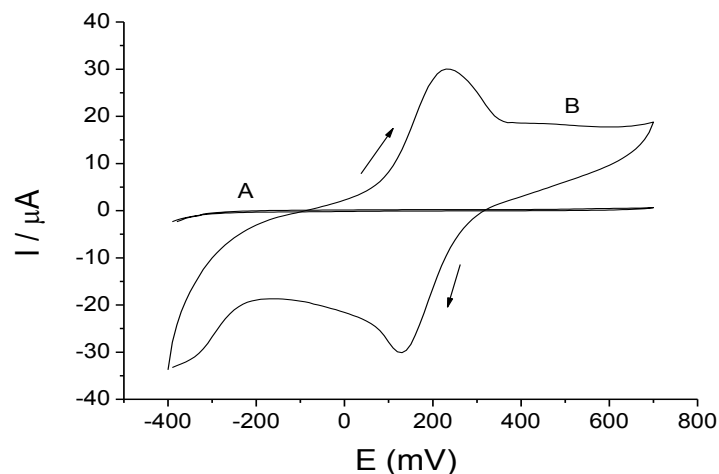
Q: carga (integração do pico voltamétrico)

n: número de elétrons envolvidos na reação (neste trabalho, n = 2)

F: constante de Faraday (96485 C mol⁻¹)

A: área do eletrodo (neste trabalho, A = 0,28 cm²)

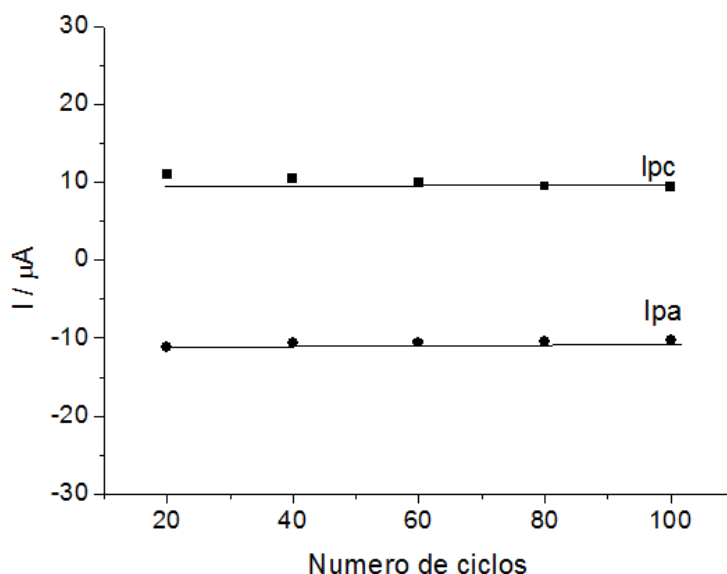
Figura 10: Voltamogramas cíclicos do eletrodo CATiSb (A) e do eletrodo modificado CATiSbBQ (B). Tampão Britton-Robinson 1,0 mol L⁻¹, pH 7,0 e velocidade de varredura 20 mV s⁻¹.



Através dos valores das correntes anódica e catódica em função do número de ciclos, pode-se verificar a estabilidade do eletrodo de trabalho. Nota-se, através da Figura 11 que não houve nenhuma variação significativa após cem ciclos redox e as intensidades de corrente de pico permaneceram praticamente constantes. Isso indica que a 1,4-benzoquinona está

fortemente adsorvida na superfície do eletrodo não ocorrendo lixiviação ou decomposição durante o experimento. A estabilidade observada para o eletrodo modificado CATiSbBQ indica que podemos utilizá-lo como sensor eletroquímico.

Figura 11: Estabilidade química do eletrodo CATiSbBQ após 100 ciclos redox. Tampão Britto-Robinson 1,0 mol L⁻¹, pH 7,0 e velocidade de varredura 20 mV s⁻¹.



A Figura 12 apresenta o estudo de velocidade de varredura para o eletrodo modificado CATiSbBQ. Observa-se que a separação entre os potenciais de pico, $\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$ aumenta com o aumento da velocidade de varredura de 2 a 100 mV s⁻¹, indicando que a velocidade de transferência de carga não é muito rápida.

A correlação linear entre as correntes de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura (I_p vs $v^{1/2}$), mostrada na Figura 13, indica que o sistema possui um comportamento similar àqueles onde o processo é controlado pela difusão das espécies eletroativas à superfície do eletrodo (BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A., 1996). O sistema que não é controlado por difusão apresenta uma relação não linear entre a intensidade de corrente e o quadrado da velocidade de varredura.

Figura 12: CATiSbBQ em diferentes velocidades de varredura (2 a 100 mV s^{-1}) em tampão B-R 1,0 mol L^{-1} pH 7,0.

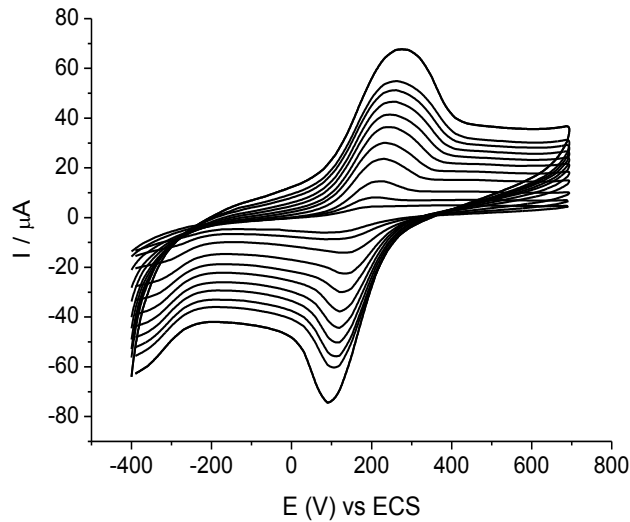
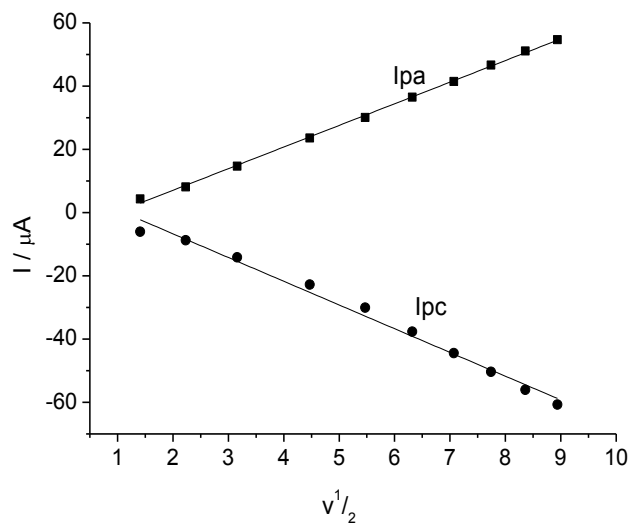


Figura 13: Dependência entre as correntes I_{pa} e I_{pc} versus $v^{1/2}$.

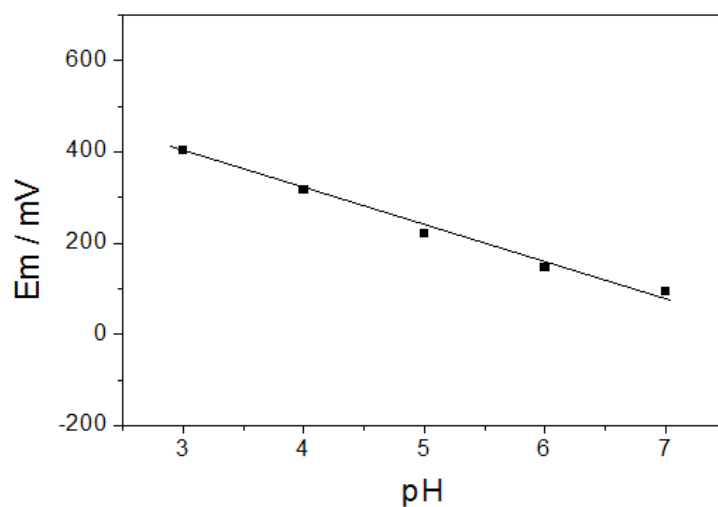


5.4. Estudo do pH

Investigou-se o efeito do pH para o sensor CATiSbBQ conforme a Figura 14. A resposta do eletrodo modificado foi investigada na faixa de pH entre 3,0 a 7,0, usando o tampão B-R como eletrólito suporte.

Esse estudo mostrou que em pHs mais ácidos o E_m aumenta. Nota-se que no pH 7,0 e 6,0 houve a menor separação entre os potenciais de anódicos e catódicos.

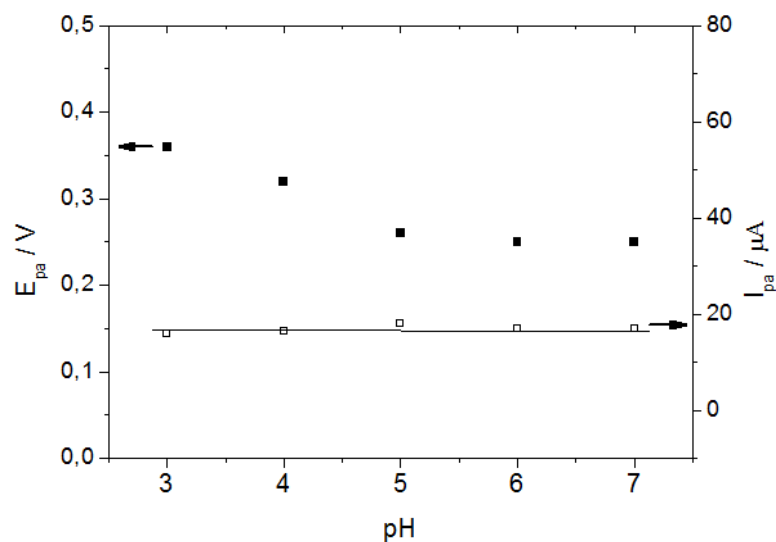
Figura 14: Dependência entre o E_m e o pH para o CATiSbBQ em tampão Britton-Robinson e velocidade de varredura 20 mV s^{-1} .



5.5. Efeito do pH na oxidação do ácido ascórbico

O efeito do pH na oxidação do ácido ascórbico foi investigado em uma faixa de pH de 3,0 a 7,0 na presença de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2AA . Podemos observar na Figura 15 que as intensidades de pico anódica e catódica, I_{pa} e I_{pc} , se mantiveram praticamente constantes na faixa de pH estudada. O potencial médio, E_m , se manteve constante dos pH's 5,0 a 7,0.

Figura 15: Influência do pH nas correntes e potenciais de pico anódico para o eletrodo CATiSbBQ em tampão B-R, velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} e concentração de H_2AA de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.



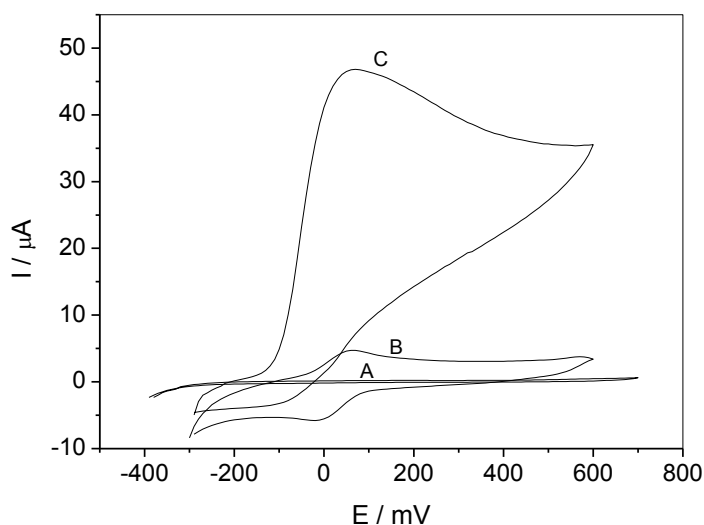
5.6. Estudo da oxidação do ácido ascórbico

5.6.1. Voltametria Cíclica (VC)

Para estudar a atividade eletroanalítica do eletrodo modificado CATiSbBQ, realizaram-se estudos utilizando ácido ascórbico como analito. O ácido ascórbico apresenta um potencial redox $E^\circ = 54 \text{ mV}$, entretanto sua oxidação eletroquímica ocorre em altos sobrepotenciais, sofrendo, dessa forma, a interferência de outras espécies oxidáveis existentes em amostras biológicas (HOFFMANN, 2006). Nesse trabalho verificou-se a potencialidade do sensor modificado na eletro-oxidação do ácido ascórbico por voltametria cíclica, cronoamperometria e voltametria de pulso diferencial.

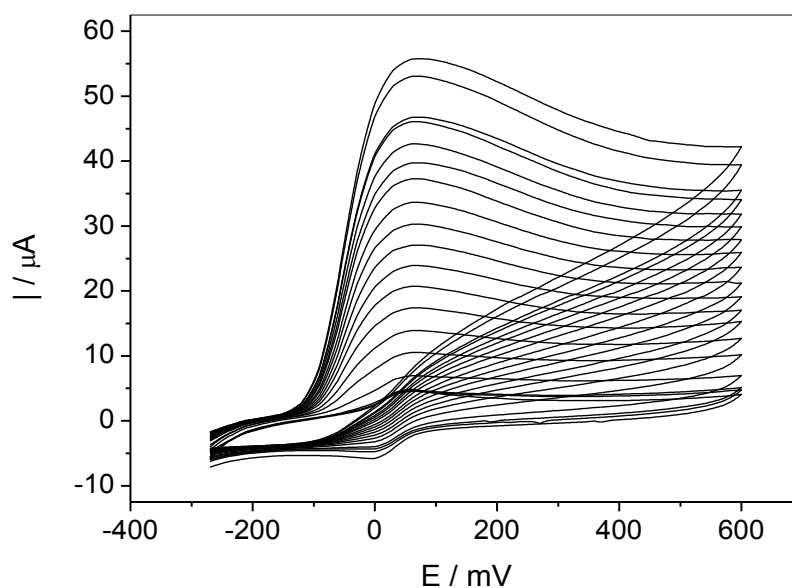
A Figura 16, curva A, não apresenta picos de oxidação e redução relevantes para o eletrodo CATiSb. A curva B apresenta o voltamograma obtido para o eletrodo modificado CATiSbBQ na ausência de ácido ascórbico. Entretanto, na presença de ácido ascórbico, curva C, o eletrodo CATiSbBQ apresentou um aumento de corrente significativo e uma diminuição do sobrepotencial de cerca de 400 mV, sendo que na literatura o potencial de oxidação do ácido ascórbico em eletrodo de grafite ocorre em 400 mV (HOFFMANN, 2006). Isso é atribuído à atividade eletrocatalítica da 1,4-benzoquinona imobilizada na superfície do material compósito CATiSb.

Figura 16: Voltamogramas cíclicos (A) CATiSb na ausência de H₂AA, (B) CATiSbBQ na ausência de H₂AA e (C) CATiSbBQ na presença de $8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de H₂AA. Tampão B-R $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0, 20 mV s^{-1} .



A Figura 17 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos como eletrodo CATiSbBQ em tampão B-R, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0, na ausência de ácido ascórbico e na presença de diferentes concentrações de ácido ascórbico de $2,50 \times 10^{-5}$ a $3,82 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 17: Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo CATiSbBQ na ausência de ácido ascórbico e na presença de H_2AA nas concentrações em mol L^{-1} : $2,50 \times 10^{-5}$ a $3,82 \times 10^{-3}$. Tampão B-R $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0, velocidade de varredura = 20 mV s^{-1} .



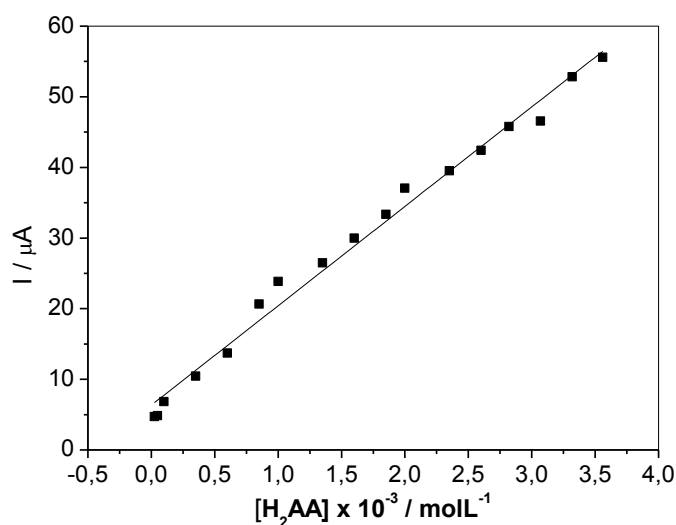
Pode-se observar na Figura 18 uma correlação linear entre o aumento na intensidade de corrente e a concentração de ácido ascórbico contido na célula eletroquímica. Na faixa de concentração compreendida entre $2,50 \times 10^{-5}$ a $3,82 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foi demonstrada uma correlação linear representada pela equação $I / \mu\text{A} = (6,33 \pm 0,75) + (14072,78 \pm 376,90) [\text{H}_2\text{AA}] / \text{mmol L}^{-1}$, com um coeficiente de correlação linear $R = 0,988$. O limite de detecção (considerando a relação sinal / ruído = 3) foi de $2,75 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$ e o limite de quantificação encontrado foi $9,17 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1}$. A sensibilidade (coeficiente angular) foi de $14,07 \mu\text{A L mmol}^{-1}$.

Os cálculos do limite de detecção e limite de quantificação foram realizados utilizando-se as seguintes equações:

$$LD = \frac{3 \times \text{Desvio Padrão}}{\text{Slope}}$$

$$LQ = \frac{10 \times \text{Desvio Padrão}}{\text{Slope}}$$

Figura 18: Relação entre a intensidade de corrente de pico *versus* a concentração de H₂AA.



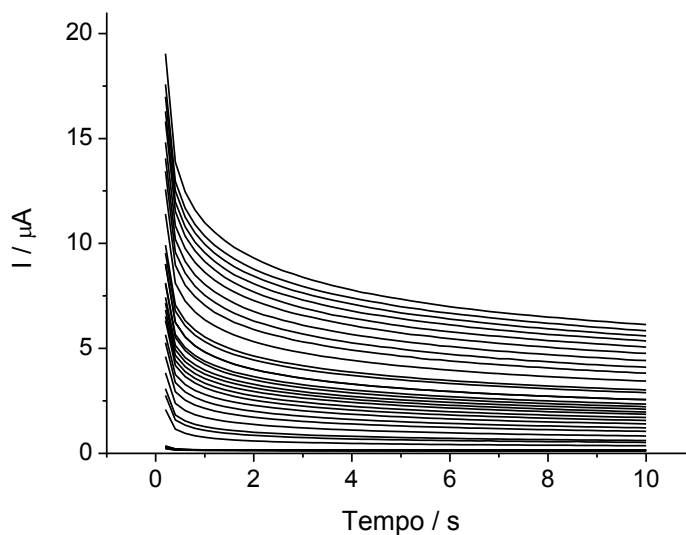
5.6.2. Detecção Amperométrica (DA)

A fim de verificar a potencialidade de utilização do eletrodo CATiSbBQ como sensor eletroquímico para determinação de ácido ascórbico, foram realizados estudos cronoamperométricos.

Inicialmente testou-se o melhor potencial a ser aplicado através das medidas de intensidade de corrente para uma solução contendo [H₂AA] = 3,82 x 10⁻³ mol L⁻¹ em tampão B-R pH 7,0. Para os futuros experimentos o potencial foi fixado em 300 mV.

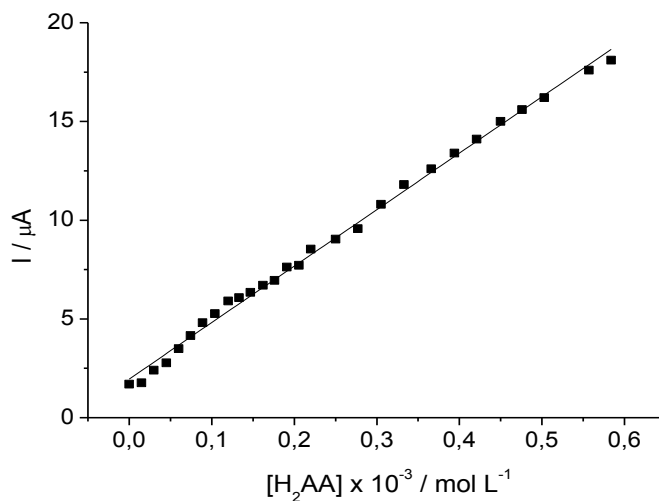
Pela detecção amperométrica estudou-se o comportamento do ácido ascórbico adicionando-se H₂AA na faixa de concentração de 1,5 x 10⁻⁵ a 5,8 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ conforme Figura 19.

Figura 19: Cronoamperogramas obtidos para o eletrodo modificado CATiSbBQ na ausência e na presença de $1,5 \times 10^{-5}$ a $5,8 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de H₂AA. Tampão B-R 1,0 mol L⁻¹ pH 7,0.



A Figura 20 apresenta a correlação linear entre o aumento na intensidade de corrente e a concentração de ácido ascórbico em uma faixa de concentração compreendida entre $1,5 \times 10^{-5}$ a $1,2 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de acordo com a equação $I / \mu\text{A} = (1,12 \pm 0,07) + (40,1 \pm 0,95) [\text{H}_2\text{AA}] / \text{mmol L}^{-1}$, com um coeficiente de correlação linear $R = 0,996$. O limite de detecção (considerando a relação sinal / ruído = 3) foi de $26 \mu\text{mol L}^{-1}$ e o limite de quantificação encontrado foi $87 \mu\text{mol L}^{-1}$. A sensibilidade foi de $40,1 \mu\text{A L mmol}^{-1}$.

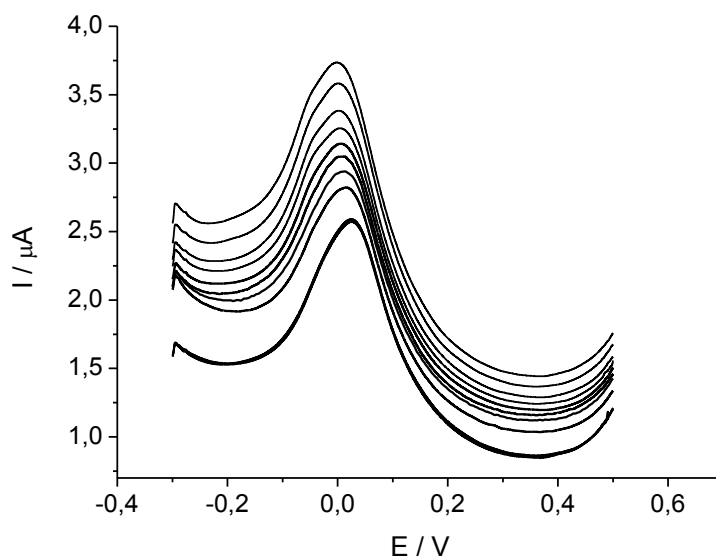
Figura 20: Gráfico da intensidade de corrente anódica (I_{pa}) versus a concentração de ácido ascórbico.



5.6.3. Voltametria de pulso diferencial (VPD)

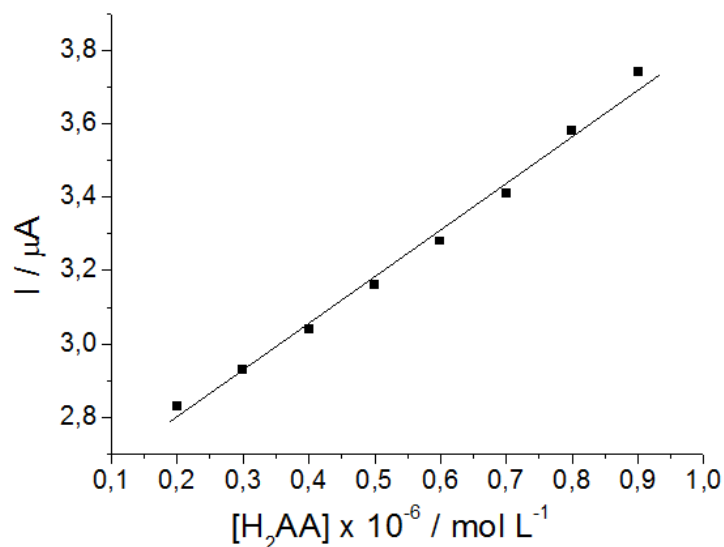
A técnica de voltametria de pulso diferencial permite utilizar o eletrodo modificado CATiSbBQ em amostras com baixas concentrações de H₂AA. Nesse sentido, testou-se o comportamento do eletrodo em uma faixa de concentração de $2,0 \times 10^{-7}$ a $9,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ em solução tampão B-R pH 7,0. A velocidade de varredura do experimento foi de 10 mV s⁻¹ e a amplitude foi de 50 mV. Na Figura 21 pode-se observar um aumento na intensidade de corrente correspondendo às sucessivas adições do analito à célula eletroquímica.

Figura 21: Voltametria de pulso diferencial (VPD) para o eletrodo modificado CATiSbBQ na ausência de H₂AA e na presença de $2,0 \times 10^{-7}$ a $9,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹. Tampão B-R 1,0 mol L⁻¹, pH 7,0. Velocidade de varredura 10 mV s⁻¹ e amplitude de 50 mV.



A Figura 22 apresenta a correlação linear entre o aumento na intensidade de corrente e a concentração de ácido ascórbico em uma faixa de concentração compreendida entre $2,0 \times 10^{-7}$ a $9,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹.

Figura 22: Relação linear entre I versus $[H_2AA]$ obtida através dos voltamogramas de pulso diferencial para o eletrodo modificado CATiSbBQ, em uma faixa de concentração de $2,0 \times 10^{-7}$ a $9,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹. Tampão B-R 1,0 mol L⁻¹, pH 7,0



A correlação linear foi demonstrada pela equação $I / \mu\text{A} = (2,53 \pm 0,028) + (1291,7 \pm 47,38) [H_2AA] / \text{mmol L}^{-1}$, com um coeficiente de correlação linear $R = 0,99$. O limite de detecção (considerando a relação sinal / ruído = 3) foi de $1,9 \times 10^{-5}$ mmol L⁻¹ e o limite de quantificação encontrado foi $6,32 \times 10^{-5}$ mmol L⁻¹. A sensibilidade foi de $1291,7 \mu\text{A L mmol}^{-1}$. Esses valores são extremamente satisfatórios comparando-os a outros sensores para ácido ascórbico encontrados na literatura mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros analíticos para determinação de ácido ascórbico para vários eletrodos:

Referência	Método	LD $\mu\text{mol.L}^{-1}$	Faixa Linear $\mu\text{mol.L}^{-1}$	Sensibilidade
DONG, 2012	Amperometria	83	1 - 1000	-
DAI Y, et. al., 2011	VPD	0,541	10,2 - 1000	-
LI, et. al., 2011	Amperometria	0,1 – 106	0,07	-
BADU, et. al., 2010	Amperometria	0,1	1 -4000	46,8 ($\mu\text{A mmol L}^{-1}\text{cm}^{-2}$)
KUMAR; CHENG; CHEN, 2009	Amperometria	1	1 - 360	-
CASTILHO, et. al., 2008	Amperometria	0,4	0,4 - 2000	-
ARENAS, et. al., 2010	VPD	25,03	99 - 2380	23,76 ($\mu\text{A mmol L}^{-1}$)
	VPD	0,019	0,2 – 0,9	1291,7 ($\mu\text{A L mmol}^{-1}$)
Nesse trabalho	Detecção	26	15 – 120	40,1 ($\mu\text{A L mmol}^{-1}$)
	Amperométrica			14,0
	VC	2,8	25 - 3800	($\mu\text{A L mmol}^{-1}$)

Realizou-se um experimento para determinar a concentração de ácido ascórbico em uma amostra comercial para verificar a potencialidade do eletrodo modificado. Utilizou-se um tablete de vitamina C comercial, comprado em drogaria local. Um comprimido contendo 1 g de vitamina C foi dissolvido em 500 mL de água destilada (solução A). Dessa solução (A) retirou-se uma alíquota de 10 mL que foi diluída em 100 mL de água destilada (solução B). A resposta por voltametria de pulso diferencial foi obtida adicionando-se 10 μL da solução B na

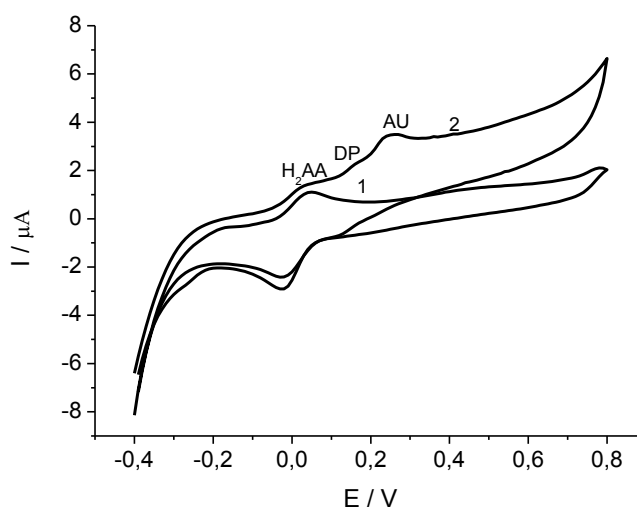
célula eletroquímica contendo 20 mL de tampão B-R pH 7,0, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. A quantidade de ácido ascórbico nos tabletes foi calculada a partir da curva de calibração. O resultado obtido na determinação de H_2AA em amostras de vitamina C utilizando-se o eletrodo modificado CATiSbBQ foi de 0,9946 gramas, que corresponde a 99,5 %.

5.7. Estudos de Interferentes

Estudou-se por voltametria de pulso diferencial o comportamento da oxidação do H_2AA na superfície do eletrodo CATiSbBQ na presença de ácido úrico (AU) e dopamina (DP). Esses substratos possuem importância biológica e podem interferir na oxidação do H_2AA . A Figura 23 apresenta a resposta do eletrodo modificado na ausência de ácido ascórbico, ácido úrico e dopamina, curva 1, e na presença de $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido ascórbico, $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido úrico e $1,11 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de dopamina, curva 2, em uma janela de potencial compreendida entre -0,4 V a 0,8 V. O potencial de oxidação E_{pa} do ácido ascórbico foi de 36 mV, dopamina 160 mV e ácido úrico 243 mV em tampão B-R $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0.

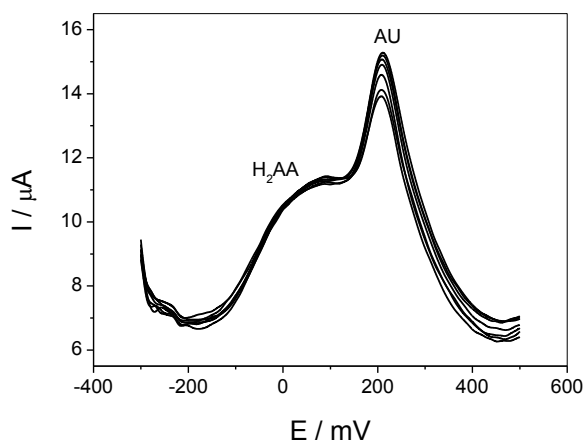
Através do estudo por voltametria cíclica pode-se perceber que o eletrodo apresenta uma separação entre os potenciais de pico dos três analitos. Nesse sentido, a técnica de voltametria de pulso diferencial foi utilizada para estudar os interferentes na oxidação do ácido ascórbico frente ao sensor modificado.

Figura 23: Voltametria cíclica em tampão B-R $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0 para o eletrodo CATiSbBQ (1) e na presença de $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido ascórbico, $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido úrico e $1,11 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de dopamina (2).



Na Figura 24 temos a resposta do sensor por voltametria de pulso diferencial na presença de ácido ascórbico $5,0 \times 10^{-4} \text{ mmol L}^{-1}$ e na presença de $1,12 \times 10^{-4}$ a $1,55 \times 10^{-4} \text{ mmol L}^{-1}$ de ácido úrico em tampão Britton-Robinson $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0. Pode-se perceber que na faixa de concentração estudada o ácido úrico não interfere na resposta do ácido ascórbico.

Figura 24: Voltametria de pulso diferencial de ácido ascórbico $5,0 \times 10^{-4} \text{ mmol L}^{-1}$ na presença de $1,12 \times 10^{-4}$ a $1,55 \times 10^{-4} \text{ mmol L}^{-1}$ de ácido úrico em tampão Britton-Robinson $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0.



A Figura 25 expõe o comportamento do ácido ascórbico por voltametria de pulso diferencial na presença de $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido ascórbico e na presença de $4,74 \times 10^{-5}$ a $1,87 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de dopamina. Na faixa de concentração estudada foi demonstrado que a corrente de oxidação do ácido ascórbico não é afetada pelas adições sucessivas de dopamina.

Figura 25: Voltametria de pulso diferencial para ácido ascórbico $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ na presença de $4,74 \times 10^{-5}$ a $1,87 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de dopamina. Tampão fosfato $1,0 \text{ mol L}^{-1}$

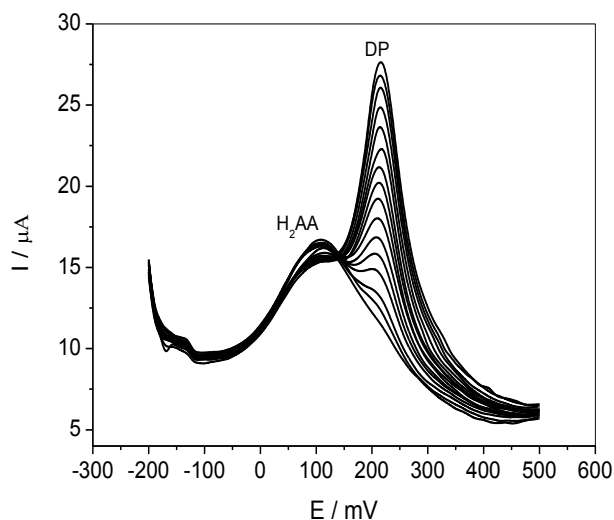
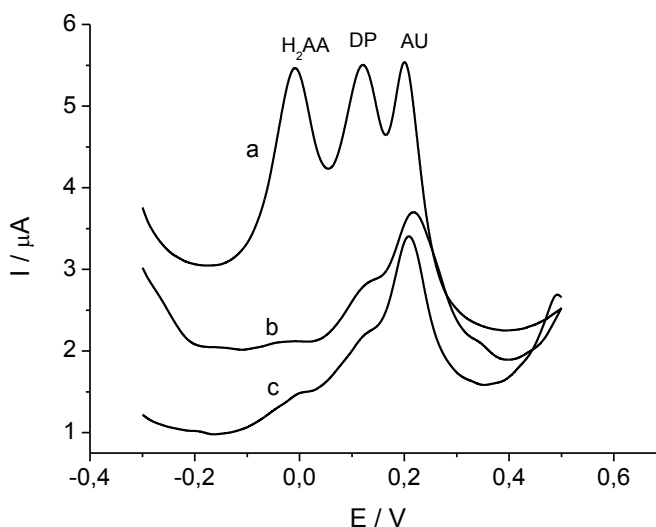


Figura 26: Voltametria de pulso diferencial para CATiSbBQ (a), CATiSb (b), CATi (c) na presença de $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de H_2AA , $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido úrico e $1,11 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de dopamina em tampão B-R pH 7,0.



O comportamento dos três analitos, ácido ascórbico, ácido úrico e dopamina, foram estudados por voltametria de pulso diferencial, conforme Figura 26. Observaram-se picos de oxidação definidos em -9,3 mV, 120,7 mV e 199,7 mV correspondendo respectivamente a ácido ascórbico, dopamina e ácido úrico. O eletrodo modificado CATiSbBQ apresentou uma boa definição e separação entre os picos de oxidação dos três substratos principalmente comparando-os aos valores típicos para o potencial de oxidação do H_2AA 270 mV; DP 230 mV e AU 340 mV encontrados na literatura (LEIDENS, 2008).

A eletrocatalise do H_2AA é favorecida com uma diminuição do sobrepotencial de aproximadamente 280 mV.

6. CONCLUSÕES

Com base nos experimentos realizados, conclui-se que:

- Os óxidos de titânio e antimônio apresentam-se altamente dispersos por toda a superfície da fibra de celulose.
- A 1,4-benzoquinona foi adsorvida sobre a matriz CATiSb de forma eficiente, exibindo uma alta estabilidade.
- O sensor responde linearmente à variação da concentração de ácido ascórbico, tanto para a técnica de voltametria cíclica como para a técnica de cronoamperometria.
- O eletrodo modificado CATiSbBQ possibilitou a separação e definição dos picos de oxidação do ácido ascórbico (-9,3 mV), dopamina (120,7 mV) e ácido úrico (199,7 mV). Esse comportamento não foi observado para CATiSb e CATi.

Dessa forma, o material CATiSbBQ mostrou-se eficiente, indicando que o material CATiSbBQ pode ser utilizado como um eletrodo seletivo para detecção e determinação de ácido ascórbico na ausência ou presença de interferentes.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARENAS L. T.; VILLIS P. C. M.; ARGUELLO J.; LANDERS R.; BENVENUTTI E. V.; GUSHIKEM Y. Niobium oxide dispersed on a carbon-ceramic matrix, SiO₂/C/Nb₂O₅, used as an electrochemical ascorbic acid sensor. **Talanta**, v. 83, p. 241-248, 2010.

ARYA, S.P.; MAHAJAN,M.; JAIM,P. Photometric methods for the determination of vitamin C **Analytical Chemistry**, v. 14, n. 5, p. 889-895, 1998.

AUGUSTIN, J.; BECK, C.; MAROUSCK, G.I. Quantitative-determination of ascorbic-acid in potatoes and potato products by high-performance liquid-chromatography. **Journal of Food Science**, v. 46, n.1, p. 312-316, 1981.

BADU T, G. S.; SUNEESH, P. V.; RAMACHANDRAN, T.; NAIR, B. Gold nanoparticles modified titania nanotube arrays for amperometric determination of ascorbic acid. **Analytical Letters**, v. 43, n. 18, p. 2809-2822, 2010.

BRETT, A. M. O. BRETT, C. M. A. Electroquímica - Princípios, Métodos e Aplicações. Coimbra: Almeida, 1996. 471 p.

CASTILHO, R. F.; SOUZA, E. B. R.; ALFAYA, R. V. S.; ALFAYA A. A. S. Meldola's blue immobilized on a SiO₂/SnO₂/Phosphate xerogel, a new sensor for determination of ascorbic acid in medicine and commercial fruit juice. **Electroanalysis**, v. 20, p. 157-162, 2008.

CRUZ, T.G.S. Leis de Escala e Dimensão Fractal em Filmes Finos: Microscopia de Força Atômica e Voltametria Cíclica. **Physicae** 1, v. 1, p. 29-36, 2000. Disponível em <<http://www.ifi.unicamp.br/physicae/ojs-2.1.1/index.php/physicae/article/viewArticle/61>>

DAVIES, M. B.; AUSTIN, J.; PARTRIDGE, D. A.; Vitamin C - Its Chemistry and Biochemistry. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1991, 154 p.

DEMPSEY, E.; WANG, J.; WOLLENBERGER, V.; OZSOZ, M.; SMITH, M.R.; A lysine dehydrogenase-based electrode for biosensing of l-lysine. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 7, p.323-327, 1992.

DAI, Y.; ZHANG, N.; WU, D.; YANG, J.; ZHAO, J.; CHEN, G.; ZHAO, W.; FENG, R.; DU, B.; WEI, Q. Meso-Tetra-(3,5-Dibromo-4-Hydroxyhydroxyphenyl) Porphyrin Copper (II) Self-Assembled Modified Gold Electrode Through L-Cysteine: The Preparation, Electrochemical Behavior and its Application. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 21, p. 871-875, 2011.

DONG, Y. P.; HUANG, L.; ZHANG, J.; CHU, X. F.; ZHANG, Q. F. Electro-oxidation of ascorbic acid at bismuth nanorodmodified glassy carbon electrode. **Electrochimica Acta**, v. 74, p.189-193, 2012.

EDGAR, K. J. Cellulose esters in drug delivery. **Cellulose**, v. 14, p. 49-64, 2007.

EDGAR, K. J.; BUCHANAN, C. M.; DEBENHAM, J. S.; RUNDQUIST, P. A.; SEILER, B. D.; SHELTON, M. C.; TINDALL, D. Advances in cellulose ester performance and application. **Progress in Polymer Science**. v. 26, p. 1605-1688, 2001.

FERENA, A.V.; FILHO-FATIBELLO, O. Flow injection spectrophotometric determination of L-ascorbic acid in pharmaceutical formulations with on-line solid-phase reactor containing copper (II) phosphate. **Analitica Chimica Acta**, v. 366, p. 55-62, 1998.

GONÇALVES, J. E. Estudo, Caracterização, Propriedade e Aplicações do Óxido Binário $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ e antimonatos dos óxidos binários $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Tese (Doutorado em Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

GUSHIKEN, Y.; CAMPOS, E. A. Cobalt (II) hematoporphyrin IX immobilized in a cellulose acetate niobium (V) oxide composite membrane: Preparation and oxygen reduction study. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 3, p. 273-278, 1998.

GUSHIKEN, Y.; TOLEDO, E. A.; Preparation of oxide-coated cellulose fibers in Polymer Interfaces and Emulsions; Editora K. Esumi, Capítulo 13, 1999.

GONÇALVES, J. E. Estudo, Caracterização, Propriedade e Aplicações do Óxido Binário $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ e Antimonatos dos Óxidos Binários $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. 127 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Estadual de Campinas. São Paulo. 2000

HOFFMANN, A. A. Imobilização de Corantes no material híbrido acetato de celulose-óxido de titânio: algumas aplicações eletroanalíticas. 70 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

KIM, J.M; HUANG, Y.; SHIMID, R.D. Chemiluminescent Determination of Ascorbic-Acid in Juices. **Analytical Letters**, v. 23, p. 2273-2282, 1990.

KOBAYASHI, Y.; ISHIZAKA, T.; KUROKAWA, Y. Preparation of alumina films by the sol-gel method. **Journal of Materials Science**, v. 40, n. 2, p. 263-283, 2005.

KUMAR S. A.; CHENG H.; CHEN S. Electroanalysis of ascorbic acid (vitamin C) using nano-ZnO/poly(luminol) hybrid film modified electrode. **Reactive & Functional Polymers**, v. 69, p. 364-370, 2009.

LAZARIN, A. M.; BORGIO, C.A.; GUSHIKEN, Y. A platinum electrode coated with a copper (II) aminopropyl complex-cellulose acetate membrane and its use for dissolved oxygen reduction. **Journal of Membrane Science**, v. 221, p. 175-184, 2003.

LEIDENS, V.L. Preparação do SiO₂/fosfato de zircônio (IV) pelo método de processo sol-gel: caracterização e propriedades. 90 f, Tese (Doutorado em Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

LIAO, Z.; KLEIN, E.; POH, C. K.; HUANG, Z.; LU, J.; HARDY, P. A.; GAO, D. Measurement of hollow fiber membrane transport properties in hemodialyzers. **Journal of Membrane Science**, v. 256, p. 176-183, 2005.

LI F.; LI J.; FENG Y.; YANG L.; DU Z. Electrochemical behavior of graphene doped carbon paste electrode and its application for sensitive determination of ascorbic acid. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 157, p. 110-114, 2011.

MARONEZE, C. M. SiO₂/TiO₂/Grafite preparado pelo método sol-gel: um novo material carbono cerâmico eletricamente condutor. 97 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2008.

MEIRELES, C. S. Síntese e Caracterização de membranas de acetato de celulose, obtido do bagaço de cana-de-açúcar, e blendas de acetato de celulose com poliestireno de copos p2lásticos descartados. 2007. 65 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.

NOSSOL, E. Novos eletrodos construídos a partir de diferentes nanoestruturas de carbono. 129 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade federal do Paraná, Curitiba, 2009.

PEREIRA A.C.; SANTOS A.S.; KUBOTA L.T. Tendências em Modificação de Eletrodos Amperométricos para Aplicações Eletroanalíticas. **Química Nova**, Campinas, v. 25, n. 6, p. 1012-1021, 2002.

ROIG, M. G.; RIVERA, Z. S.; KENNEDY, J. F. L-ascorbic acid: An overview **International Journal of Food Sciences and Nutrition**. v. 44, n. 1, p. 59-72. 1993.

SANTOS, S. F.. Análise de filmes poliméricos densos de AcC/PHAmcl por técnicas de DSC, DMA, XPS, Ângulo de Contato e AFM. 70 f. Dissertação (Mestrado em Física). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

SCOTTI, R.; LIMA, E. C.; BENVENUTTI, E. V.; PIATNICKI, C. M. S.; DIAS, S. L. P. Azul de Metileno imobilizado na celulose/TiO₂ e SiO₂/TiO₂: Propriedades Eletroquímicas e Planejamento Fatorial. **Química Nova**, v.29, n.2, p. 208-212, 2006.

SILVA, O. B. Estudo estatístico do desempenho analítico das técnicas eletroquímicas VPD, VOQ e MVOQ para a redução do herbicida paraquat em UME-Au e sua quantificação em águas puras e naturais. 87 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de São Paulo, São Carlos, 2008. Disponível em <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75132/tde-18042008-102139/>

SRIDHAR, S.; SMITHA, B., AMINABHAVI, T. M. Separation of Carbon Dioxide from Natural Gas Mixtures through Polymeric Membranes—A Review. **Separation & Purification Reviews**, v. 36, p. 113-174, 2007.

STRATHMANN, H. Membrane separation processes in advanced waste water treatment. **Pure Application Chemical**, v. 46, p. 213-220, 1976.

TOLEDO, E. A. Preparação e caracterização de compósitos de celulose e óxidos de antimônio. Tese (Doutorado em Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

VIEIRA I.C.; LUPETTI K.O.; FATIBELLO-FILHO O. Determinação de Paracetamol em produtos farmacêuticos usando um biossensor de pasta de carbono modificado com extrato bruto de abobrinha (*Cucurbita pepo*). **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 39-43, 2003.

ZARE, H. R.; NASIRIZADEH, N.; ARDAKANI M.M. Electrochemical properties of a tetrabromo-p-benzoquinone modified carbon paste electrode. Application to the simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 577, n. 1, p. 25-33, 2005.

