

Tendências e Progressos da Eletroquímica e Eletroanalítica no Brasil

CARMEN LÚCIA VOIGT
(Organizadora)

Atena
Editora

Ano 2018



Carmen Lúcia Voigt
(Organizadora)

Tendências e Progressos da Eletroquímica e Eletroanalítica no Brasil

Atena Editora
2018

2018 by Atena Editora

Copyright © da Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Diagramação e Edição de Arte: Geraldo Alves e Natália Sandrini

Revisão: Os autores

Conselho Editorial

- Prof. Dr. Alan Mario Zuffo – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná
Profª Drª Deusilene Souza Vieira Dall’Acqua – Universidade Federal de Rondônia
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)

T291 Tendências e progressos da eletroquímica e eletroanalítica no Brasil [recurso eletrônico] / Organizadora Carmen Lúcia Voigt. – Ponta Grossa (PR): Atena Editora, 2018.

Formato: PDF
Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader
Modo de acesso: World Wide Web
Inclui bibliografia
ISBN 978-85-85107-36-9
DOI 10.22533/at.ed.369181909

1. Eletroquímica. I. Voigt, Carmen Lúcia.

CDD 541.37

Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

O conteúdo do livro e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores.

2018

Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

www.atenaeditora.com.br E-mail: contato@atenaeditora.com.br

APRESENTAÇÃO

Nos dias atuais estamos diretamente ligados às tecnologias em desenvolvimento. Muitas vezes não nos damos conta de conhecer todos os processos em evolução e nem mesmo todos os produtos desenvolvidos usados em nosso cotidiano. O conhecimento dos métodos e técnicas utilizados auxilia na compreensão dos sistemas modernos que envolvem a ciência, tecnologia, sociedade e meio ambiente.

Relacionando o desenvolvimento à ciência, está a Química, presente em tudo, por isso chamada de ciência central, sendo uma ponte entre outras ciências. Diversos processos tecnológicos usam diretamente relação com a química para avaliação e avanço em suas pesquisas. Dentre suas diversas áreas, encontra-se a Eletroquímica, que estuda o fenômeno da transferência de elétrons para a transformação de energia química em energia elétrica e vice-versa.

A eletroquímica se faz presente em nossa rotina diária incluindo aparelhos tão utilizados como celulares, relógios e computadores, ou seja, quando falamos nestes dispositivos que possuem uma bateria, desconectados de uma fonte de energia elétrica, que seja oriunda de uma fonte geradora, estamos falando em processos relacionados a essa área da química.

Para desenvolvimento tecnológico, a eletroquímica se divide em eletroanalítica que compreende um grupo de métodos analíticos baseado nas propriedades elétricas de um analito em solução. As técnicas eletroanalíticas podem ser utilizadas em caracterizações entre compostos e validação de novos métodos.

Neste volume, organizado para você, apresentamos estudos eletroquímicos de interação entre nanocarreadores e compostos bioativos, estes apresentam elevado potencial terapêutico, mas dificuldade na obtenção de uma forma farmacêutica estável. Neste contexto estudos bioanalíticos empregam a eletroquímica, surgindo uma nova área que está sendo conhecida como Bioeletroquímica.

Além desta nova área de pesquisa, trazemos técnicas de caracterização usadas no estudo do comportamento de células solares fotovoltaicas. O aumento do interesse por aplicações fotovoltaicas tem estimulado intensivas pesquisas em materiais semicondutores que oferecem maior eficiência de conversão para as células solares. Com isso ocorre avanço tecnológico pensando no meio ambiente.

O meio ambiente também se torna foco quando existe a busca de fontes de energias renováveis, sustentáveis e menos agressivas à natureza. Ainda neste volume apresentamos outro ramo muito interessante da eletroquímica: o uso de eletrodos modificados para processos ambientais, a exemplo da reação de eletro-oxidação de glicerol, um subproduto de biocombustível. A redução eletroquímica do CO_2 utilizando novos eletrodos também se trata de estudo ambiental que mostramos neste volume.

Além disso, trazemos neste volume estudos com eletrodo de disco rotatório, um dos dispositivos experimentais mais utilizados no estudo de sistemas eletroquímicos, quando a influência do transporte de massa está presente, sendo trabalhos realizados

com cálculos e esquema numérico. Também são apresentadas tendências de validação de métodos eletroquímicos que visam validar metodologias eletroanalíticas, visando atestar a confiabilidade dos resultados gerados por estas técnicas.

Com base nestes experimentos, convidamos você a aperfeiçoar seus conhecimentos no que se refere à eletroquímica e seus diversos ramos. Os experimentos oportunizam uma nova visão de materiais, processos e técnicas na área, como desenvolvimento de novos sensores e eletrodos modificados, interações eletroquímicas, estudos de caracterizações eletroquímicas, cálculos numéricos e validação de metodologias. Enfim, deduz-se que a eletroquímica tem relação direta com a ciência, tecnologia, sociedade e meio ambiente, uma vez que pode ser utilizada em todas as áreas, tendo diferentes funções, mas com um bem em comum, desenvolver novos materiais, processos, métodos e técnicas para uso do homem em auxílio no seu cotidiano, influenciando direta e indiretamente toda a sociedade.

Boa leitura.

Carmen Lúcia Voigt

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DA INTERAÇÃO ENTRE COMPOSTOS BIOATIVOS E DENDRÍMERO PAMAM IMOBILIZADO NA SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE OURO	
Anna Caroline Lima Candido Marílya Palmeira Galdino da Silva Emanuela Gomes da Silva Fabiane Caxico de Abreu Galdino Thiago Mendonça de Aquino	
CAPÍTULO 2	18
CARACTERIZAÇÃO MOTT-SCHOTTKY EM CÉLULA FOTOVOLTAICA DE SILÍCIO	
Francisco Marcone Lima Vanja Fontenele Nunes Antonio Paulo Santos Souza Ana Fabíola Leite Almeida Francisco Nivaldo Aguiar Freire	
CAPÍTULO 3	26
ELECTRODEPOSITION OF CADMIUM TELLURIDE ON CONDUCTIVE GLASS FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS	
Raquele Lima Moreira Francisco Nivaldo Aguiar Freire Ana Fabiola Leita Almeida Francisco Marcone Lima Paulo Herbert França Maia Júnior Manuel Pedro Fernandes Graça	
CAPÍTULO 4	36
NANOPARTÍCULAS DE HEXACIANO FERRATO DE RUTÊNIO PARA REAÇÃO DE ELETRO-OXIDAÇÃO DE GLICEROL	
Deracilde Santana da Silva Viégas Deranilde Santana da Silva Ismael Carlos Braga Alves Isaíde de Araújo Rodrigues Aldalea Lopes Brandes Marques	
CAPÍTULO 5	53
UTILIZAÇÃO DE POLIACRILAMIDA-CO-DIALILDIMETILAMÔNIO COMO IMOBILIZADOR DE CUO NA REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE CO ₂	
Ruan Roberto Henriques Jorge Amim Júnior Ana Lucia Shiguihara Robson Valentim Pereira Kênia Silva Freitas	
CAPÍTULO 6	66
CARACTERIZAÇÃO ELETROCATALÍTICA DO CuO/Cu NA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE CO ₂ UTILIZANDO ELETRODO DE DISCO ROTATÓRIO	
Ruan Roberto Henriques	

Robson Valentim Pereira
Kênia da Silva Freitas

CAPÍTULO 7	79
ANÁLISE NUMÉRICA DO EFEITO DE REAÇÕES HOMOGÊNEAS NA CORRENTE LIMITE DO ELETRODO DE DISCO ROTATÓRIO	
Pedro Henrique Moura Leal	
Oswaldo Esteves Barcia	
Oscar Rosa Mattos	
CAPÍTULO 8	91
CÁLCULO DA IMPEDÂNCIA ELETRO-HIDRODINÂMICA ATRAVÉS DE SÉRIES NUMÉRICAS	
Oswaldo Esteves Barcia	
Nathália de Almeida Leite da Silva	
Flávio Vieira Vasques de Sousa	
Pedro Rupf Pereira Viana	
Oscar Rosa Mattos	
CAPÍTULO 9	110
TENDÊNCIAS E PERSPECTIVAS NA VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ELETROANALÍTICOS	
Sthéfane Valle de Almeida	
Andressa Galli	
Maria Lurdes Felsner	
SOBRE A ORGANIZADORA.....	122

NANOPARTÍCULAS DE HEXACIANOFERRATO DE RUTÊNIO PARA REAÇÃO DE ELETRO-OXIDAÇÃO DE GLICEROL

Deracilde Santana da Silva Viégas

Universidade Federal do Maranhão - UFMA
Campos universitário do Bacanga - Av. dos
Português, s/n - CEP: 65085-580 São Luís – MA

Deranilde Santana da Silva

Universidade Estadual do Maranhão - UEMA
Campos universitário Paulo VI – Jardim São
Cristovão, s/n - CEP: 65055-310 - São Luís – MA

Ismael Carlos Braga Alves

Universidade Federal do Maranhão-UFMA
Campos universitário do Bacanga - Av. dos
Português, s/n - CEP: 65085-580 São Luís – MA

Isaíde de Araújo Rodrigues

Universidade Federal do Maranhão-UFMA,
Departamento de Química.
Campos universitário do Bacanga - Centro de
ciências Exatas e Tecnologia
Av. dos Portuguêss, s/n - CEP: 65085-580- São
Luís – MA

Aldalea Lopes Brandes Marques

Universidade Federal do Maranhão-UFMA,
Departamento de Tecnologia Química. Campos
universitário do Bacanga - Centro de ciências
Exatas e Tecnologia. Av. dos Portuguêss, s/n -
CEP: 65085-580- São Luís – MA

RESUMO: Um eletrodo de carbono vítreo foi quimicamente modificado por hexacianoferrato de rutênio (III) (RuHCF) para aplicação como catalisador na reação de eletro-oxidação de

glicerol. O eletrodo modificado RuHCF exibiu quatro processos redox em meio ácido forte (pH 1,8) atribuídos ao íon $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ e três formas de rutênio (Ru (II), Ru (III) e Ru (IV)), características do óxido de rutênio. O eletrodo modificado mostrou excelente atividade eletrocatalítica para oxidação de glicerol na região de potenciais onde os processos eletroquímicos Ru (III) - O - Ru (IV) e Ru (IV) - O - Ru (VI) ocorrem. Dados de espectroscopia de impedância mostraram que a resistência de transferência de carga diminui com o aumento da concentração de glicerol.

PALAVRAS-CHAVE: Glicerol; nanopartículas; hexacianoferrato de rutênio; Impedância eletroquímica.

ABSTRACT: Ruthenium-based hexacyanoferrate (RuHCF) thin film modified glassy carbon electrode for application as a catalyst in the electrooxidation reaction of glycerol. The RuHCF modified electrode showed four strong acid redox processes (pH 1.8) attributed to the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ion and three ruthenium forms (Ru (II), Ru (III) and Ru (IV) of ruthenium oxide. The modified electrode showed excellent electrocatalytic activity for the oxidation of glycerol in the region of potentials where the electrochemical processes Ru (III) - O - Ru (IV) and Ru (IV) - O - Ru (VI) occur. Impedance spectroscopy data showed

that the charge transfer resistance decreases with increasing potential and glycerol concentration.

KEYWORDS: Glycerol; nanoparticles; Ruthenium hexacyanoferrate; Electrochemical impedance

1 | INTRODUÇÃO

Em resposta a alguns problemas ambientais, a sociedade apresenta um novo comportamento, como a busca de fontes de energias renováveis, sustentáveis e menos agressiva a natureza. No Brasil, a exemplo de muitos outros países, o biodiesel tem sido estudado como possível substituto do diesel de petróleo (ANP, 2018). Um dos problemas na produção do biodiesel, e que tem sido um fator preocupante, é o destino do glicerol excedente.

Uma das aplicações promissoras de glicerol como subproduto de biodiesel é como combustível em células à combustível de oxidação direta de álcoois (DAFC) (DEKEL, D. R. 2018). Células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química em energia elétrica, e se mostram uma alternativa muito interessante e ambientalmente favorável para geração de energia limpa (DEKEL, D. R. 2018). Neste sentido, vários materiais têm sido testados para a eletro-oxidação de álcoois como combustível neste tipo de dispositivo.

As nanopartículas metálicas à base de platina ainda são os catalisadores mais estudados para a oxidação de álcoois (GRANJA et al, 2015; FROTA, E. F. Jr. et al, 2017; LI, DONG-NING et al, 2018). Outros materiais têm sido testados para a diminuir o uso da platina e aumentar a atividade eletrocatalítica da reação de oxidação de glicerol (PADAYACHEE, D et al. 2014; VILLA A. et al. 2015). Contudo, não há registro de trabalhos utilizando a modificação do eletrodo de carbono vítreo com nanopartículas de hexacianoferrato de rutênio (III) para oxidação de glicerol.

Os hexacianoferratos de metal (HCFM), de forma geral tem chamado à atenção pelas suas atraentes propriedades magnéticas, eletrônicas e eletroquímicas. O interesse em utilizar os hexacianoferratos (substituídos com Cobre (BERCHMANS, PRIYA S. S, 2012), Níquel (KUMAR, A. S, 2011; BHALKARAN, S.; TEWARI, B. B., 2016), Rutênio (COSTA, W. M. et al. 2013; SILVA, T. G. et al 2015; DIAS, I. A. R. B. et al 2016), Cobalto (CASTRO, S. S. L. et al. 2008), Ródio (ERSHAD, S.; BEJANI, M., 2015), etc...) é devido à estabilidade da formação dos filmes quando preparados para a modificação de eletrodos, principalmente porque suas características eletroquímicas são bem definidas quanto ao processo de oxirredução e propriedades de troca iônica (MALIK, M.A.; KULESZA, P.J. 1996; NARAYANAN, S.S.; SCHOLZ, F. A. 1999).

A estabilidade da formação do filme de hexacianoferrato está associado à formação de centros binucleares (CATALDI, T.R.I.; BENEDETTO, G.E. 1998) que forma ligações do tipo (Ru-O-Fe) (SHAIDAROVA, L.G, 2003; KULESZA, P.J.; JEDRAL,

T.; GALUS, Z. 1989; CATALDI, T.R.I.; BENEDETTO, G.E.; BIANCHINI, A. et al 1998; KASEM, K. 2003). Na literatura o filme de hexacianoferrato de rutênio foi utilizado para oxidação eletrocatalítica aplicada a eletroanálise de diversos compostos como hidrazina, dopamina e norepinefrina, dentre outros (CHEN, S.-M. 2005, PAIXÃO, T. R.L.C.; BERTOTTI, M. 2007; DIAS et al, 2016).

O presente trabalho mostra o uso de eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de hexacianoferrato de rutênio (III) para a reação de eletro-oxidação de glicerol por técnicas eletroquímicas. Uma vez que, o eletrodo modificado investigado por essas técnicas oferece boa versatilidade, baixa corrente de fundo, baixo ruído, baixo custo e superfície facilmente renovável. Essas características tornam o EQM com RuHCF um forte candidato à utilização como possível eletrocatalisador em células à combustível de oxidação direta de álcoois (DAFC).

2 | METODOLOGIA

2.1 Soluções e reagentes

Todos os reagentes empregados foram de grau analítico. As soluções foram preparadas usando água deionizada (DI) (resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) em um sistema Milli-Q (Millipore Inc., EUA). Todos os reagentes empregados foram de grau analítico. O estudo da estabilidade do filme de hexacianoferrato de rutênio para ambos as técnicas de obtenção, foi realizado com tampão Britton-Robinson (tampão BR) ($\text{CH}_3\text{COOH } 0,04 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_3\text{BO}_3 \text{ } 0,04 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ } 0,04 \text{ mol L}^{-1} + \text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), em pH 1,8.

2.2 Eletrodos e Célula eletroquímica

Os experimentos foram realizados em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos. Um eletrodo de carbono vítreo foi utilizado como suporte ao eletrodo de trabalho (Área eletroquimicamente ativa do eletrodo de carbono vítreo aproximadamente $0,070 \text{ cm}^2$). O eletrodo de referência utilizado foi Ag | AgCl | KCl sat e um fio de platina foi utilizado como eletrodo auxiliar. O eletrólito suporte utilizado foi de tampão BR pH 1,8 mol L^{-1} .

2.3 Preparo do Eletrodo de Trabalho

A superfície do eletrodo de trabalho foi polida com suspensão de alumina (0,3mm, Alfa Aesar, Massachusetts, EUA) e posteriormente foi utilizado o ultrassom Ultra Cleaner 750 Unique com frequência de 25 Hz durante 2 minutos para a remoção das impurezas no eletrodo de trabalho. O filme de hexacianoferrato de rutênio foi obtido a partir de uma solução de $1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em tampão BR pH 1,8 que foi deixada em repouso por um período de 24 horas (CHEN, S-M, 2005). A formação do filme de hexacianoferrato de rutênio (III) na superfície do eletrodo de carbono vítreo foi comprovada por meio de voltamogramas cíclicos do

eletrodo modificado em um eletrólito suporte de tampão BR pH 1,8 mol L⁻¹.

2.4 Espectrofotometria Eletrônica na região do UV-Vis

O equipamento utilizado foi da Thermo Scientific, modelo Evolution 60 s. O teste consistiu na captura dos espectros eletrônicos de todas as soluções separadamente, e da mistura de iguais volumes de soluções contendo os precursores do metal e do ligante, isoladamente na proporção 1:1 e do complexo nas concentrações 1×10^{-3} mol⁻¹ de $K_3[Fe(CN)_6]$ + 1×10^{-3} mol⁻¹ de $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ afim de se obter verificações prévia da afinidade entre os materiais para formação do complexo de hexacianoferrato de rutênio (III).

2.5 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR)

O Espectro de infravermelho do complexo foi obtido na região entre 4000 – 500 cm⁻¹ empregando pastilhas de KBr (Brometo de Potássio) minutos antes das análises. As análises foram realizadas no equipamento Shimadzu, modelo: IR-Prestige. As principais vantagens dessa técnica são a simples preparação da amostra, a análise é rápida e precisa e não há a necessidade de se utilizar produtos químicos perigosos.

2.6 Voltametria Cíclica e cronoamperometria

Os experimentos de voltametria cíclica e cronoamperometria foram realizados usando potenciostato modelo AUTOLAB PGSTAT302, da Eco Chemie BV acoplado a um computador para registro de dados em um intervalo de potencial entre -0.4 e +1.2 V contra um Ag | AgCl | eletrodo de referência KCl sat, a uma velocidade de varredura (V) de 0,02 V s⁻¹. A Cronoamperometria foi realizada nas mesmas condições experimentais da voltametria cíclica na presença de diferentes concentrações de glicerol com potencial fixo de +0,8 V vs. Ag | AgCl | KCl sat.

2.7 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Para as análises de impedância foi utilizado um potenciostato/galvanostato (Autolab PGSTAT 30) com frequência de resposta de software sistema de análise (módulos FRA2). Para todos os eletrodos modificados, os espectros de impedância foram registrados em solução tampão Britton-Robinson pH 1,8. As medidas de EIE foram realizadas por aplicação de onda sinusoidal com uma amplitude de 10 mV rms na gama de frequências de 100 KHz-10 MHz em diferentes concentrações de glicerol no potencial de 0,98V vs Ag | AgCl | KCl sat.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Espectrofotometria Eletrônica na região do UV-Vis

Em solução foi possível confirmar a afinidade entre o íon de metal Rutênio e o ligante. Na figura 1 estão apresentados os espectros eletrônicos na região UV-Vis para

soluções do sal precursor de íons $1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, do ligante $1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ separadamente, e da mistura de iguais volumes de soluções na proporção 1:1 nas concentrações $1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + $1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ afim de se obter verificações prévia da afinidade entre os materiais para formação do complexo de hexacianoferrato de rutênio (III).

De acordo com a figura 1, os espectros mostram que os íons Ru^{3+} e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ reagem para formar novas espécies. As diferenças espectrais são indícios de coordenação, o mesmo foi descrito por Chen et al, que demonstraram por UV-vis a interação entre os íons presentes nas espécies para formação do complexo metálico, também demonstrando as bandas do espectro em 260, 380, 460 e 570 nm estes três últimos observados no presente resultado (figura 1c).

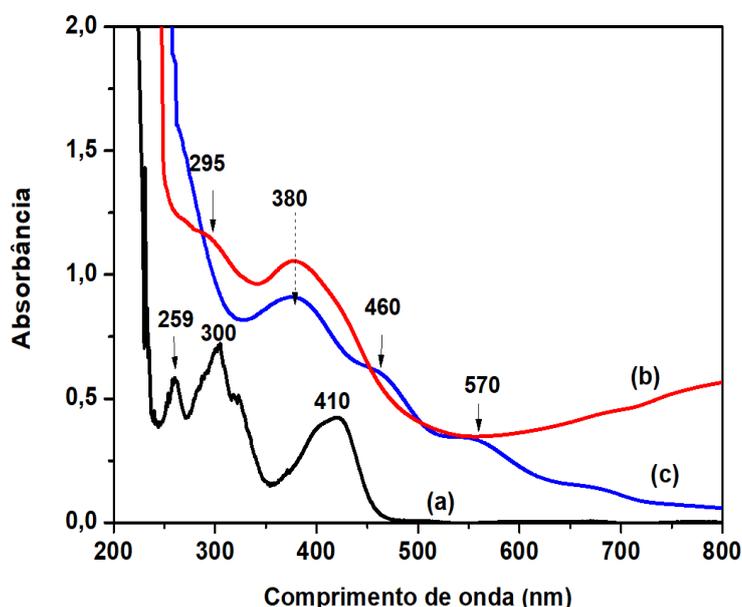


Figura 1: Espectro na região UV-Visível das soluções: (a) do ligante $1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; (b) de $1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; (c) e de ambas as soluções anteriormente descritas na proporção 1:1 v/v.

3.2 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR)

As atribuições das frequências vibracionais foram realizadas comparando-se os valores experimentais com as frequências reportadas na literatura (SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. 2006). Tais valores referentes as principais frequências vibracionais aumentam com o aumento da força de ligação. Acrescenta-se que a natureza absorvente do material dificulta a captação do espectro e sua consequente interpretação. Portanto, pode haver diferenças quanto a apresentação dos espectros na literatura.

O espectro de FTIR de hexacianoferrato de Rutenio (III) e do composto precursor ($1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) estão ilustradas na Figura 2. Os espectros de hexacianoferratos quando hidratados exibem vibrações de estiramento ν (C=N) e também vibrações do tipo ν (OH), e deformações δ (HOH). De maneira geral, os estiramentos ν (CN) característicos de espécies de hexacianoferratos de metais

localizam-se na região de 1900 a 2300 cm^{-1} (KETTLE, S. F. A. et al. 2011). As bandas para os íons livres HCF(II) e HCF(III) são observadas tendo seus centros em 2044 e 2118 cm^{-1} , respectivamente (JONES, L. H., 1963). Quando coordenados na forma de ponte, os estiramentos dos ligantes CN^- são deslocados para maiores frequências. Uma vez que a carga e a natureza dos íons metálicos que compõem essa classe de compostos diretamente afetam o quanto a banda é deslocada (KETTLE, S. F. A., 2011). Para os espectros as bandas de absorção na região de 3600-3400 cm^{-1} , atribuídos ao estiramento $\nu_s(\text{OH})$ simétrico e assimétrico referente ao alongamento das moléculas de água ligadas por hidrogênio. No espectro do complexo Fig. 2B a banda de absorção quase desapareceu, sugerindo que o estiramento de -O-H se tornou muito fraco após a coordenação com Ru (III). A presença de moléculas de água coordenadas existentes na estrutura do retículo ($\delta(\text{HOH})$) foi detectada em torno de 1650 e 1580 cm^{-1} (LAMY, C. 1984). O espectro FTIR do RuHCF(III), Figura 2(B), é semelhante ao do precursor $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ no estado líquido (Figura 2A). Quatro bandas são observadas em ambos os espectros. Para o RuHCF(III), a de maior intensidade encontra-se em 3300 cm^{-1} enquanto as outras quatro em aproximadamente 2300, 2096, 1650 e 670 cm^{-1} . Salienta-se que, quando comparadas ao ferricianeto (III) de potássio, as bandas em 2300, 2096 e 1650 cm^{-1} estão deslocadas para maiores valores de número de onda. O modo vibracional observado próximo a 2096 cm^{-1} foi atribuído ao estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ do hexacianoferrato de Rutênio (III), O pico observado em 670 cm^{-1} correspondente ao grupo Ru-N. Observou-se que o estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ deslocou-se para o complexo em relação ao ferricianeto de potássio (III), sendo esse ($\text{Fe}^{\text{III}} - (\text{CN}) - \text{Ru}^{\text{III}}$) um indicativo da coordenação do Ru^{3+} ao ferro através dos grupos CN, sendo um indício de formação do complexo. A posição da banda característica de estiramento $\nu(\text{CN})$ obtida para os materiais estudados, estão 2011 cm^{-1} para hexacianoferrato (III) de potássio e 2096 cm^{-1} para o RuHCF(III). Esse aumento do valor de frequência é concordante, visto que o maior estado de oxidação do íon ferro quando o RuHCF(II) é oxidado ao RuHCF(III) nos revela que o produto formado trata-se do RuHCF(III), uma vez que para sua forma oxidada, o RuHCF(III), tem a banda deslocada para 2096 cm^{-1} (MARTINEZ-GARCIA, R.; KNOBEL, M.; REGUERA, E. 2006).

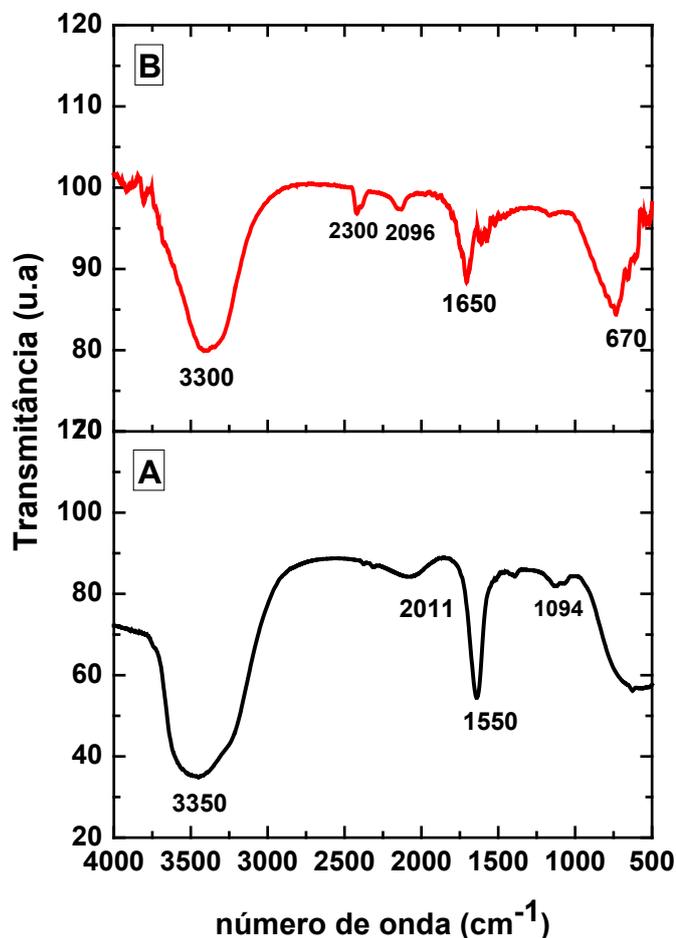
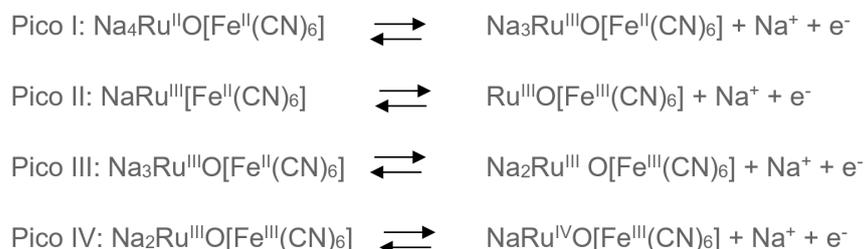


Figura 2 - Espectro de FTIR de (A) ferricianeto de potássio ($1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) e (B) complexo de hexacianoferrato de rutênio (III) ($1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ de RuHCF) corridos em patilha de KBr.

3.3 Caracterização da superfície do eletrodo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III)

A figura 3 mostra o voltamograma cíclico do eletrodo de carbono vítreo registrados entre de -0,4 a 1,2 V vs vs Ag | AgCl | KCl sat antes e após modificação com hexacianoferrato de rutênio (III) (RuHCF) em solução aquosa de tampão Britton-Robinson pH 1,8, saturada com N_2 . Nenhum processo redox é observado na superfície do eletrodo não modificado (fig.3a). No entanto, após sua modificação, quatro pares de picos voltamétricos bem definidos podem ser observados (fig.3b) -0,06, 0,54, 0,86 e 1,01 V são marcadas como I, II, III e IV, respectivamente.

De acordo com a literatura (CHEN, S.M., 2005; SHAI DAROVA, L.G., 2003, CHEN, S.-M 2007; COSTA, W.M et al, 2013; DIAS, A. et al. 2016) esses picos estão relacionados com processos de transferência de elétrons que envolvem os processos $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{IV}}$ e $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$, atribuídos aos seguintes processos eletroquímicos:



Cataldi et al (CATALDI, T.R.I., et al 1996) caracterizaram um filme cianometálico contendo rutênio modificado numa superfície do eletrodo de carbono vítreo por espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) e encontrou provas claras que demonstrassem a existência de dois estados de oxidação do rutênio (Ru região 3d) atribuídas para oxo-rutênio (IV) e dioxo-rutênio (VI) no âmbito da RuHCF. Esta confirmação foi mencionada em outro trabalho, através de medidas em espectrofotômetro de energia dispersiva, o qual permite a análise de composição elementar (Paixão, T. R.L.C.; Bertotti, M., 2007), que constata que a eletrodeposição do filme de RuHCF em uma superfície de carbono vítreo tem como resultado a formação do óxido de rutênio.

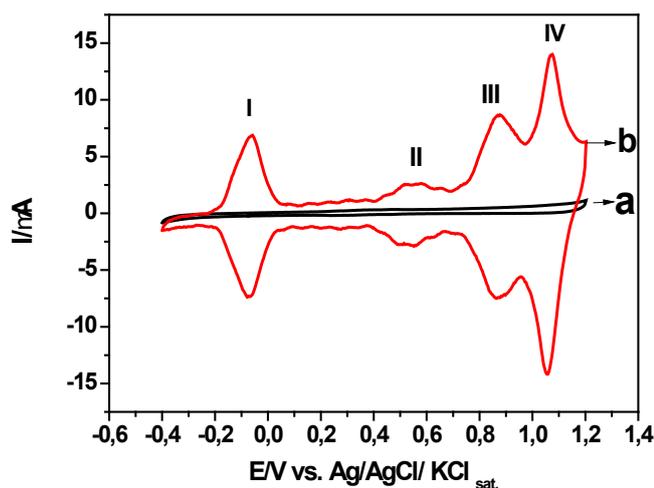


Figura 3: Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do eletrodo de carbono vítreo: (a) sem modificação, (b) eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de Ru (III) em solução aquosa de tampão Britton-Robinson pH 1,8, saturada com N_2 . $V = 0,02 \text{ V s}^{-1}$

3.4 Estudo do efeito de pH

O efeito do pH sobre a corrente é apresentado na Figura 4. O presente estudo foi realizado em diferentes valores de pH, entre 1,8 e 7, de acordo com a literatura (ARAÚJO, W. R.; PAIXÃO, T. R. L.C. 2011) a modificação do eletrodo de carbono vítreo pelo Ru não apresenta estabilidade em valores de pH mais alcalinos, por isto, inicialmente, foi considerada uma faixa de pH na região ácida. Esse estudo foi realizado com tampão Britton-Robinson e o pH foi ajustado com NaOH, ambos na concentração de 1 mol L^{-1} , adicionados gota a gota.

De acordo com resultados obtidos (Figura 4), observou-se que o valor de pH 1,8 apresentou maior intensidade de corrente de pico. Estes resultados confirmam que o pH influencia bastante na formação do complexo de hexacianoferrato de rutênio. Este valor encontrado para o pH apresentou maior sensibilidade e estabilidade do complexo. Os resultados indicam que a resposta eletroquímica do filme é afetada pela variação de pH e mostraram uma dependência linear entre o pH e o potencial formal, quando o pH aumentou houve um deslocamento do potencial para o lado catódico. O coeficiente angular da reta (representada pela equação de Nernst: $E^{\circ'} = E + 0,059/n \times \text{pH}$) foi de 0,026V, o que indica o envolvimento de 2 elétrons no processo redox (Figura 4A).

Considerando o pico IV com um potencial formal de 1,01V pode observar que o pico decresce gradualmente com o aumento de pH, sugerindo que o filme é estável em meio fortemente ácido, o menor pH testado (pH 1,8), quando o pH aumenta o potencial formal se desloca, a intensidade de corrente diminui, demonstrando dessa forma que em meio alcalino o filme não tem resposta significativa porque vai perdendo a atividade catalítica.

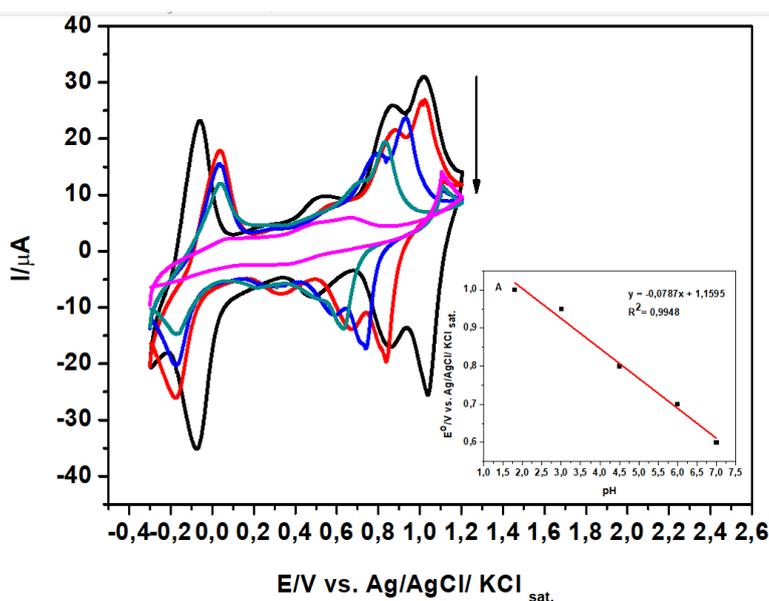


Figura 4: Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de Ru (III) em solução aquosa de tampão Britton-Robinson em diferentes valores de pH (a) 1,8, (b) 3,0, (c) 5,0, (d) 6,0, (e) 7,0 saturada com N_2 . $V = 0,1 \text{ V s}^{-1}$. **Figura 4A:** Gráfico da dependência do potencial formal do pico voltamétrico IV (1,01V) com o pH, obtidos pelos voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de hexacianoferrato de Ru (III) em tampão Britton Robinson.

3.5 Estudo da Velocidade de Varredura

Os voltamogramas da Figura 5 mostram o efeito da velocidade de varredura no comportamento eletroquímico do complexo metálico de hexacianoferrato de Ru (III). As correntes anódica e catódica para os picos mostrado exibem uma relação linear com a raiz quadrada da velocidade do potencial de varredura, I_p vs $v^{1/2}$. A corrente

aumenta com o aumento da velocidade de varredura (Figura 5A) caracterizando o sistema como reversível (GREEF, R. et al, 1985; BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. 2001), comportamento que é esperado para espécies confinadas na superfície do eletrodo.

A linearidade por consequência do composto que está adsorvido na superfície do eletrodo se dá entre I_p vs V e a linearidade entre a interação de composto ou analíto, ou eletrólito ou outro, vindo da solução, atravessando a barreira do complexo e chegando ao eletrodo se dá na forma I_p vs $v^{1/2}$, a última representando um processo mais lento de registro do sinal, ou seja, transferência de elétrons (ELSHAFEI, A.A., 1999; CASELLA, I.G. 1993), mais uma vez ratificando o fato da resposta eletroquímica ser devido a um composto intermediário.

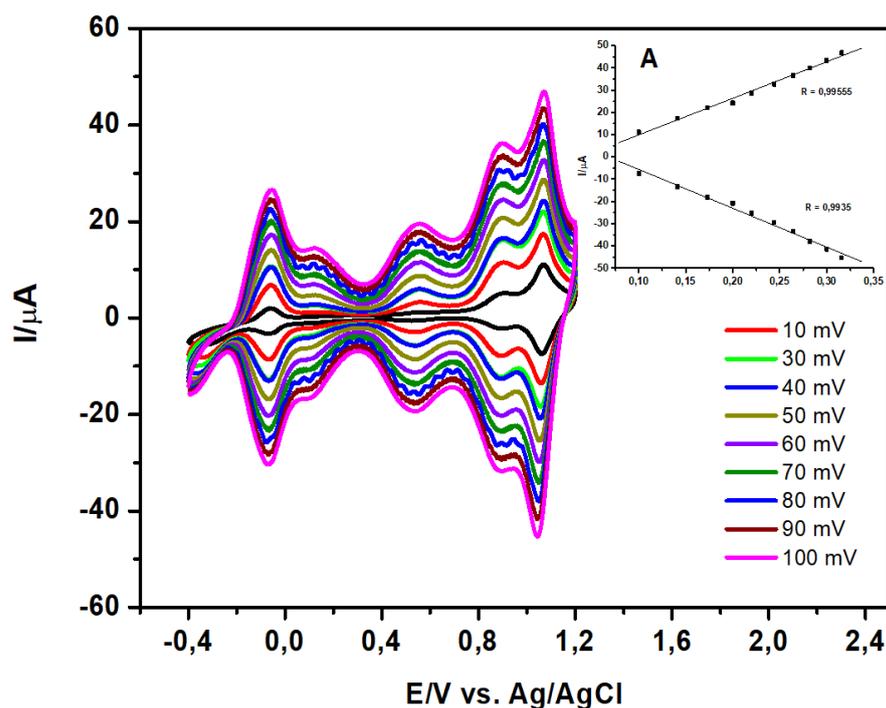


Figura 5: Voltamogramas cíclicos da resposta eletroquímica do eletrodo de carbono vítreo modificado com 20 μL de hexacianoferrato de Ru (III), em solução de tampão Britton-Robinson pH 1,8, saturada com N_2 , sendo as velocidades de varredura do potencial: (a) 0,01; (b) 0,02; (c) 0,03; (d) 0,04; (e) 0,05; (f) 0,06; (g) 0,07; (h) 0,08; (i) 0,9; (j) 0,1 V. **Figura 5A:** Gráfico de dependência da corrente de pico anódica e catódica com a raiz quadrada da velocidade de varredura do potencial 1,01 V para o par redox. Dados extraídos da Figura 5.

3.6 Avaliação da resposta eletrocatalítica da oxidação de glicerol

A Figura 6 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos no carbono vítreo (CV) sem e modificado com RuHCF na ausência e na presença de glicerol em pH 1,8 no eletrólito suporte de tampão Britton-Robinson. Nenhuma atividade eletrocatalítica foi observada para a oxidação de glicerol no eletrodo CV sem modificação (figura 6a), quando foi repetido em Eletrólito tampão Britton-Robinson contendo 0,5 mol L^{-1} de glicerol (Figura 6c) apresentou uma corrente significativa da oxidação de glicerol. Para comparação, a curva de voltametria cíclica com eletrodo modificado RuHCF também foi apresentada (Figura 6b).

A oxidação do glicerol começou a apresentar um aumento de corrente quando

comparado com o eletrodo modificado em torno de 0,35 V, alcançando um aumento significativo próximo a 0,7 V vs. Ag | AgCl | KCl sat chegando a um máximo de corrente em torno de 0,98 V vs. Ag | AgCl | KCl sat. A corrente anódica foi consideravelmente aumentada enquanto que a corrente catódica diminuiu. Este comportamento é bem típico de um forte processo eletrocatalítico de superfície.

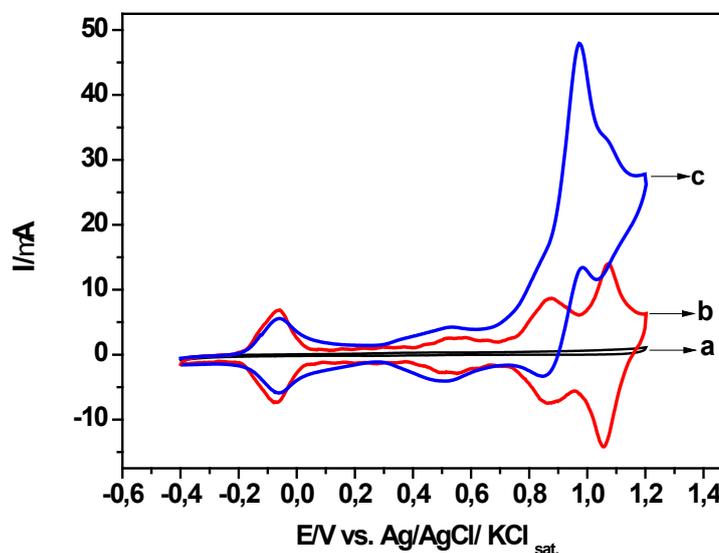


Figura 6: Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do eletrodo de carbono vítreo: (a) sem modificação, (b) eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de Ru (III) e (c) na presença de 0,5 mol L⁻¹ de glicerol em solução aquosa de tampão Britton-Robinson pH 1,8, saturada com N₂. V = 0,02 V s⁻¹.

O potencial de oxidação de glicerol aconteceu exatamente na região onde os processos eletroquímicos de Ru (III)-O-Ru (IV) e Ru (IV)-O-Ru (VI) ocorrem, indicando que os centros metálicos de rutênio são responsáveis pelo efeito eletrocatalítico, como observado nos trabalhos publicados (CHEN, S.M., 2005; CHEN, S.-M.; SONG, J.-L., 2007; CATALDI, T. R. I 1996; COSTA, W.M. et al., 2013).

3.7 Cronoamperometria

Os cronoamperogramas obtidos para uma série de soluções com várias concentrações de glicerol, tal como ilustrado na Figura 7 foram realizados para estimar o coeficiente difusional de glicerol em solução. Um aumento da concentração de glicerol foi acompanhado por um aumento de corrente anódica obtido aplicando um potencial de 0,8V vs. Ag | AgCl | KCl sat. Além disso, o nível de corrente de Cottrell, que foi medida durante 1800 s, aumenta com o aumento da concentração de glicerol, na gama de 0,4-2,0 mM. Em estudos de cronoamperometria, o coeficiente de difusão de glicerol do eletrodo modificado pode ser determinado. Onde D é o coeficiente de difusão (cm²s⁻¹) e C* é a concentração em massa (mol cm⁻³), A é a área do eletrodo (0,070 cm²) e n é o número total de elétrons transferidos no processo. A relação entre a corrente e o tempo pode ser descrita pela equação de Cottrell (GREEF, R., et al., 1985; BARD, A.J., FAULKNER, L.R., 2001):

$$I = n F A D^{1/2} C^* \pi^{-1/2} T^{-1/2}$$

A partir da equação de Cottrell observa-se que um gráfico I versus $T^{-1/2}$ é linear, e a partir da inclinação o valor de D pode ser obtido. A inclinação da reta resultante está representada graficamente em função da concentração de glicerol (Figura 7A), a partir do qual foi calculado um coeficiente de difusão de $D = 2,31 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ para o glicerol, este valor está próximo ao reportado em outros trabalhos (CATALDI, T. R. I., 1995; SHAI DAROVA, L. G. 2004).

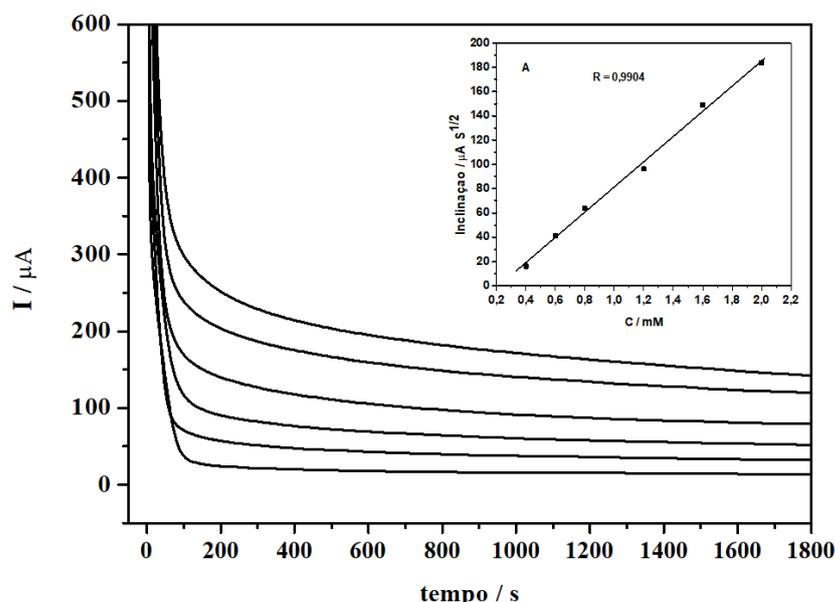


Figura 7: Cronoamperogramas do eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio para oxidação de glicerol em na presença de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol em solução aquosa de tampão Britton-Robinson pH 1,8, saturada com N_2 . Contendo diferentes concentrações de glicerol no potencial de $0,8\text{V vs. Ag | AgCl | KCl sat, } 0,4; 0,6; 0,8; 1,2; 1,6 \text{ e } 2 \text{ mmol L}^{-1}$. (A) Inclinação da reta em função da concentração de glicerol.

3.8 Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma ferramenta poderosa para a investigação dos processos de transporte de carga e pode fornecer informações sobre as mudanças de impedância de interface eletrodo-solução durante o processo eletroquímico. Gráficos de Nyquist registrados para oxidação de glicerol sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com o hexacianoferrato de rutênio em tampão BR pH 1,8 contendo diferentes concentrações de glicerol estão representados na figura 8. A partir da análise dos Diagramas de Nyquist nota-se que há redução da resistência de transferência de carga (R_{ct}) à medida que a concentração de glicerol aumenta na célula. Isso acontece porque a presença do complexo de rutênio ocasiona oxidação do glicerol e consequente liberação de elétrons na solução que facilita a passagem de corrente elétrica, fato demonstrado na redução da resistência (SEN GUPTA S.; DATTA, J., 2005).

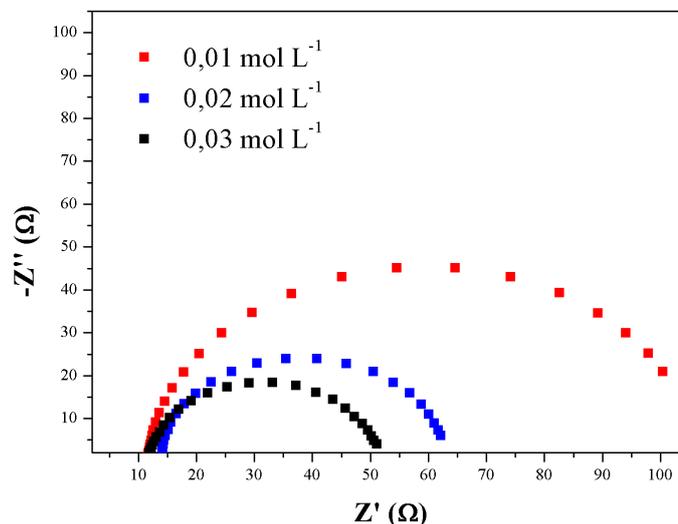


Figura 8 - Diagramas de Nyquist do eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rênio para oxidação de glicerol em solução aquosa de tampão Britton-Robinson pH 1,8, saturada com N_2 . Contendo diferentes concentrações de glicerol no potencial de 0,8V vs. Ag | AgCl | KCl sat.

Para comprovar a redução da resistência, a Figura 9 apresenta um circuito equivalente compatível com os resultados obtidos nos Diagramas de Nyquist, visto que com a simulação Fit é possível obter uma curva próxima da espectroscopia de impedância.

No circuito R_s , CPE e R_{ct} representam resistência da solução (resistência ôhmica), elemento de fase constante correspondente à capacitância de dupla camada e resistência de transferência de carga, respectivamente. De maneira similar aos resultados obtidos na Figura 8, o valor nominal de R_{ct} também diminui de acordo com o aumento da concentração de glicerol no meio, como demonstrado na Tabela 1.

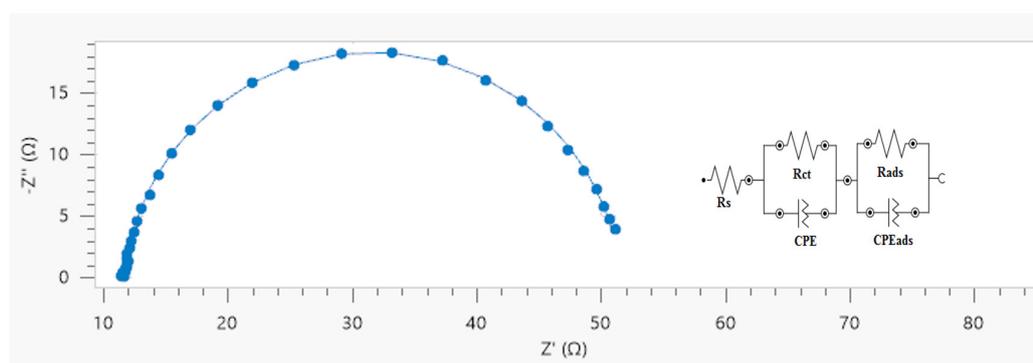


Figura 9 – Curva de impedância com simulação Fit e circuito equivalente do espectro de impedância da oxidação de glicerol sobre RuHCF, em solução aquosa de tampão Britton-Robinson pH 1,8.

Concentração de glicerol	R_{ct}
0,01 mol L ⁻¹	51,9 Ω
0,02 mol L ⁻¹	48,1 Ω
0,03 mol L ⁻¹	39,9 Ω

Tabela 1: Valores de resistência de transferência de carga para diferentes concentrações de glicerol obtidas através do circuito equivalente

Ademais, tem-se que os elementos CPEads e Rads estão relacionados com a adsorção de espécies intermediárias que ocorre durante a oxidação do glicerol.

4 | CONCLUSÃO

O filme de hexacianoferrato de rutênio (III) depositado na superfície do eletrodo de carbono vítreo sob a forma de gota corresponde à cerca de uma monocamada adsorvida e mostrou-se extremamente dependente do pH da solução, de forma tal que a resposta em meio fortemente ácido (pH 1,8) pode ser observado quatro pares de picos voltamétricos bem definidos, os quais perdem definição à medida que o pH da solução aumenta. O eletrodo de carbono vítreo modificado com o filme de hexacianoferrato de rutênio (III) exibiu uma excelente atividade eletrocatalítica para a oxidação de glicerol em meio ácido comparado ao eletrodo sem modificação. E experimentos de voltametria cíclica, nos quais se fez a variação de velocidade de varredura do potencial na presença de glicerol revelaram que sua oxidação se processa sob controle difusional. Através da cronoamperometria pode-se determinar o coeficiente de difusão que apresentou valores próximos os já estimados em outros trabalhos. A espectroscopia de impedância mostrou que a resistência de transferência de carga da eletro-oxidação de glicerol diminui com o aumento da concentração. Este comportamento é observado, possivelmente, porque a cinética de reação é promovida pela adsorção de glicerol na superfície do eletrodo modificado. O eletrodo modificado com hexacianoferrato de rutênio mostrou-se promissor como eletrocatalisador quando aplicado para oxidação de glicerol para uso em células a combustível.

REFERÊNCIAS

ARAUJO, WILLIAM R.; PAIXAO, THIAGO R. L. C. Amperometric Detection of Ranitidine Using Glassy Carbon Modified with Ruthenium Oxide Hexacyanoferrate Adapted in a Flow Injection System. **Electroanalysis**, 23, 11, 2549-2554, 2011.

ANP (Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em: 16/05/2018.

BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and applications*, **John Wiley & Sons**, New York, 2001.

BERCHMANS, PRIYA S. S. Copper oxide-modified glassy carbon electrode prepared through copper hexacyanoferrate–G5-PAMAM dendrimer templates as electrocatalyst for carbohydrate and alcohol oxidation. **Journal Solid State Electrochemistry**, 16, 1527-1535, 2012.

BHALKARAN, S.; TEWARI, B. B., Interaction of 2-aminophenol, 4-aminophenol, 2- nitrophenol and 4-nitrophenol with manganese and nickel hexacyanoferrate (II) complexes. **Bolivian Journal of Chemistry**, 33, 164-173, 2016.

CASELLA, I.G.; CATALDI, T.R.I.; SALVI, A.M.; DESIMONI, E. Electrocatalytic oxidation and liquid

- chromatographic detection of aliphatic alcohols at nickel based glassy carbon modified electrode. **Analytical Chemistry**. 65; 3143-3150; 1993.
- CASTRO, S. S. L.; MORTIMER, R. J.; OLIVEIRA, M. F.; STRADIOTTO, N. R., Electrooxidation and Determination of Dopamine Using a Nafion®-Cobalt Hexacyanoferrate Film Modified Electrode. **Sensors**, 8, 1950, 2008.
- CATALDI, T. R. I.; CENTONZE, D.; GUERRIERI, A.; Study of cobalto-based surface modified glassy carbon electrode: electrocatalytic oxidation of sugars and alditols. **Electroanalysis**, 07; 305-311; 1995.
- CATALDI, T. R. I.; SALVI, A. M.; CENTONZE, D.; SABBATINI, L.; Voltammetric and XPS investigations of polynuclear ruthenium-containing cyanometallate film electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. 406; 91-99; 1996.
- CATALDI, T.R.I.; BENEDETTO, G.E. On the ability of ruthenium to stabilize polynuclear hexacyanometallate film electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. 458; 149-154; 1998.
- CATALDI, T.R.I.; BENEDETTO, G.E.; BIANCHINI, A. Electrocatalysis and Amperometric Detection at a Ruthenium-Modified Indium-Hexacyanoferrate Film Electrode. **Electroanalysis**. v.10; p.1163; 1998.
- CHEN, S.-M.; LU, M.-F.; LIN, K.-C.; J. Preparation and characterization of ruthenium oxide/hexacyanoferrate and ruthenium hexacyanoferrate mixed films and their electrocatalytic properties. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. 579; 163–174; 2005.
- CHEN, S.-M.; SONG, J.-L.; “Preparation and Characterization of mixed-valent of ruthenium oxide/hexacyanoferrate/silicomolybdate Hybrid Films. **Journal Electroanalytical Chemistry**. 599; 41; 2007.
- COSTA, W. M. et al. Electrochemical Behavior of Ruthenium-Hexacyanoferrate Modified Glassy Carbon Electrode and Catalytic Activity towards Ethanol Electrooxidation. **Journal Brazilian Chemistry Society**, v. 24; p.651-656; 2013.
- DEKEL, D. R. Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, 375; 158-169; 2018.
- DIAS, I. A. R. B.; COSTA, W. M. C; CERVINI, P.; CAVALHEIRO, E. T. G.; MARQUES, A. L. B., **Electroanalysis**, 28, 1, 2016.
- EISHAFEI, A.A. Electrocatalytic oxidation of methanol at a nickel hydroxide/glassy carbon modified electrode in alkaline medium. **Journal Electroanalytical Chemistry**. 471; 89; 1999.
- ERSHAD, S.; BEJANI, M., The First Use of Rh(III)-Complex Modified Carbon Ceramic Electrode for the Electrocatalytic Oxidation of Hydrazine. **Analytical & Bioanalytical Electrochemistry**, 7, 318-330, 2015.
- FROTA, E. F. Jr. et al. Pt/C containing different platinum loadings for use as electrocatalysts in alkaline PBI-based direct glycerol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**. 42, 36, 23095-23106, 2017.
- GRANJA, D. S. S; SILVA, L. M. S.; RODRIGUES, I. A. Nanomateriais Aplicados como Eletrocatalisadores na Reação de Oxidação de Etanol. **Revista Virtual de Química**. 7 (5), 1635-1650; 2015.
- GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L.M.; FLETCHER, D.; ROBINSON, J. “Instrumental Methods in Electrochemistry”, Ellis Horwood Limited, Chichester. 1985.
- JONES, L. H. Analysis of the Infrared Spectra of Metal Carbonyls. **Spectrochimistry Acta**, 19, 1899.

1963.

KASEM, K.; STELDT, F. R.; MILLER, T.J.; ZIMMERMAN, A.N. Electrochemical Synthesis of Zeolite-Like Ruthenium- Based Hexacyanometalates Multi-Film Assemblies. **Microporous Mesoporous Mater.**, 66, (1), 133–141; 2003.

KETTLE, S. F. A. et al. The Vibrational Spectra of the Cyanide Ligand Revisited: the $\nu(\text{CN})$ Infrared and Raman Spectroscopy of Prussian Blue and its Analogues. **Journal of Raman Spectroscopy**, 42; p. 2006–2014; 2011.

KULESZA, P.J.; JEDRAL, T.; GALUS, Z. Switching between solid-state electroactivity, coupled with ionic conductivity, and semiconducting or dielectric properties in dry mixed-metal hexacyanoferrate powders. **Electrochem. Acta**. 34; 851; 1989.

KUMAR, A. S.; BARATHI, P.; PILLAI, K. C. In situ precipitation of Nickel-hexacyanoferrate within multi-walled carbon nanotube modified electrode and its selective hydrazine electrocatalysis in physiological pH. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. 654, 85-95, 2011.

LAMY, C. Electrochemical oxidation of organic compounds on noble metals in aqueous solutions. **Electrochem. Acta**. 29, 11, 1581-1588, 1984.

LI, DONG-NING et al. Dendritic platinum-palladium/palladium core-shell nanocrystals/reduced graphene oxide: One-pot synthesis and excellent electrocatalytic performances. **Journal of Colloid and Interface Science**. 514, 93-101, 2018.

MALIK, M.A.; KULESZA, P.J. Preparation and characterization of Ag-intercalated copper hexacyanoferrate films on electrodes. **Electroanalysis**. 8; 113-116; 1996.

MARTINEZ-GARCIA, R.; KNOBEL, M.; REGUERA, E. Thermal-Induced Changes in Molecular Magnets Based on Prussian Blue Analogues. **Journal of Physical Chemistry B**. 110; 14; 7296–7303; 2006.

NARAYANAN, S.S.; SCHOLZ, F. A Comparative Study of the Electrocatalytic Activities of Some Metal Hexacyanoferrates for the Oxidation of Hydrazine. **Electroanalysis**. 11; 465-469; 1999;

PADAYACHEE, D.; GOLOVKO, V.; INGHAM, B.; MARSHALL, A. T. Influence of particle size on the electrocatalytic oxidation of glycerol over carbon-supported gold nanoparticles. **Electrochimica Acta**, 120, 398–407, 2014.

PAIXÃO, T. R.L.C.; BERTOTTI, M. Electrocatalytic oxidation of deoxyguanosine on a glassy carbon electrode modified with a ruthenium oxide hexacyanoferrate film. **Electrochim Acta**. 52; 2181–2188; 2007.

SEN GUPTA S.; DATTA, J. Electrode kinetics of ethanol oxidation on novel CuNi alloy supported catalysts synthesized from PTFE suspension. **Journal Power Sources**. 145, 124-132, 2005.

SHAI DAROVA, L. G.; GEDMINA, A. V.; CHELNOKOVA, I. A.; BUDNIKOV. Electrocatalytic Oxidation and Amperometric Detection of Ethanol on Graphite Electrodes Modified with a Coating Composed of Hexacyanometallates. **Russian Journal of Applied Chemistry**. 77; 12; 1951-1957; 2004.

SHAI DAROVA, L.G.; ZIGANSHINA, S.A.; TIKHONOVA, L.N.; BUDNIKOV, G.K. Electrochemical oxidation and flow injection determination of sulfur containing amino acids at graphite electrodes modified with a ruthenium hexacyanoferrate film. **Journal Analytical Chemistry**. 58; 144; 2003.

SILVA, THALITA G.; SALLES, MAIARA O.; PAIXÃO, THIAGO R. L. C.. investigação do uso de eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacyanoferrato de rutênio para detecção de procaína. **Química Nova**, 38, 1, 85-90, 2015.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.; Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Editora LTC, sétima edição. 2006.

VILLA, A. et al. Glycerol Oxidation Using Gold-Containing Catalysts. **Acc. Chem. Res.** 48, 1403–1412, 2015.

SOBRE A ORGANIZADORA

CARMEN LÚCIA VOIGT: Doutora em Química na área de Química Analítica e Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela Universidade Estadual de Ponta Grossa. Especialista em Química para a Educação Básica pela Universidade Estadual de Londrina. Graduada em Licenciatura em Química pela Universidade Estadual de Ponta Grossa. Experiência há mais de 10 anos na área de Educação com ênfase em avaliação de matérias-primas, técnicas analíticas, ensino de ciências e química e gestão ambiental. Das diferentes atividades desenvolvidas destaca-se uma atuação por resultado, como: supervisora de laboratórios na indústria de alimentos; professora de ensino médio; professora de ensino superior atuando em várias graduações; professora de pós-graduação lato sensu; palestrante; pesquisadora; avaliadora de artigos e projetos; revisora de revistas científicas; membro de bancas examinadoras de trabalhos de conclusão de cursos de graduação. Autora de artigos científicos. Atuou em laboratório multiusuário com utilização de técnicas avançadas de caracterização e identificação de amostras para pesquisa e pós-graduação em instituição estadual.

Agência Brasileira do ISBN
ISBN 978-85-85107-36-9

