

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
MESTRADO EM QUÍMICA ANALÍTICA

**WENDELL MESQUITA COSTA**

**OXIDAÇÃO ELETROCATALÍTICA DE HIDRAZINA EM MEIO ÁCIDO POR  
HEXACIANOFERRATO DE RUTÊNIO(III)**

São Luís – MA  
2012

**WENDELL MESQUITA COSTA**

**OXIDAÇÃO ELETROCATALÍTICA DE HIDRAZINA EM MEIO ÁCIDO POR  
HEXACIANOFERRATO DE RUTÊNIO(III)**

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, para obtenção do título de Mestre em Química – Área de Concentração: Química Analítica.

Orientadora: Prof. Dr<sup>a</sup>. Aldaléa Lopes Brandes Marques

São Luís – MA

2012

Costa, Wendell Mesquita.

Oxidação eletrocatalítica de hidrazina em meio ácido por hexacianoferrato de rutênio (III)/ Wendell Mesquita Costa – São Luís, 2012.

63 f.

Impresso por computador (fotocópia).

Orientadora: Aldaléa Lopes Brandes Marques.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Química, 2012.

1. Eletrocatalise. 2. Hexacianoferrato de rutênio (III). 3. Oxidação de hidrazina. I. Título.

CDU 544.6

**OXIDAÇÃO ELETROCATALÍTICA DE HIDRAZINA EM MEIO ÁCIDO POR  
HEXACIANO FERRATO DE RUTÊNIO(III)**

**WENDELL MESQUITA COSTA**

**Aprovada em: 05 / 07 / 2012**

**BANCA EXAMINADORA:**

---

Prof. Dr<sup>a</sup>. Aldaléa Lopes Brandes Marques (Orientadora)  
DETQI / UFMA

---

Prof. Dr. Gilberto Orivaldo Chierice  
USP

---

Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka  
DEQUI / UFMA

Aos meus pais, Joaquim Nunes Costa e Maria Deuzanira de Mesquita Costa, por sempre terem se preocupado com a educação e a formação, minha e a do meu irmão Wescley Mesquita Costa.

A eles dedico este trabalho.

*Confie sempre no Senhor e não  
desista nunca.*

## **ARTIGOS PUBLICADOS**

1. Cardoso, William S., Dias, Vera L. N., Costa, Wendell Mesquita, Araujo Rodrigues, Isaide, Marques, Edmar P., Sousa, Antonio G., Boaventura, J., Bezerra, Cicero W. B., Song, Chaojie, Liu, Hansan, Zhang, Jiujun, Marques, Aldaléa L. B., Nickel-dimethylglyoxime complex modified graphite and carbon paste electrodes: preparation and catalytic activity towards methanol/ethanol oxidation, *Journal of Applied Electrochemistry*, 39, 2009, 55 - 64.
2. Costa, Wendell M., Marques, Aldaléa L. B., Marques, Edmar P., Bezerra, Cícero W. B., Sousa, Eliane R., Cardoso, William S., Song, Chaojie, Zhang, Jiujun, Hydrazine oxidation catalyzed by ruthenium hexacyanoferrate-modified glassy carbon electrode, *Journal of Applied Electrochemistry*, 40, 2010, 375 – 382.

## RESUMO

Um filme de hexacianoferrato de rutênio (III) foi ancorado com Nafion® na superfície de um eletrodo de carbono vítreo e testado em tampão Britton- Robinson com força iônica de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{pH} = 1,8$  à temperatura ambiente. Voltamogramas cíclicos do eletrodo com o filme mostraram quatro pares de picos com características de espécies confinadas na superfície do eletrodo. A resposta eletroquímica do filme de hexacianoferrato de rutênio (III) apresentou alta dependência do pH da solução e excelente atividade eletrocatalítica para a oxidação de hidrazina. O estudo eletrocatalítico foi realizado por voltametria cíclica, eletrodo de disco rotatório e cronoamperometria. Foi observado que a oxidação de hidrazina a nitrogênio acontece em uma região de potencial onde a oxidação não é observada para o eletrodo de carbono vítreo sem o filme de hexacianoferrato de rutênio (III). O número total de elétrons envolvidos na oxidação catalítica da hidrazina foi determinado por experimentos de voltametria cíclica e eletrodo de disco rotatório. Diagramas de Tafel indicaram que a reação de oxidação eletrocatalítica da hidrazina envolve um número total de quatro elétrons, sendo que um elétron é envolvido no processo de transferência de carga na etapa determinante da reação. Os resultados indicaram que a oxidação eletrocatalítica de hidrazina obedece a uma cinética de primeira ordem com relação à concentração da hidrazina. O coeficiente difusional da hidrazina foi também estimado usando cronoamperometria apresentando um valor de  $1,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

**Palavras chaves:** Hexacianoferrato de rutênio (III), Eletrocatalise, Oxidação de hidrazina.

## ABSTRACT

A ruthenium (III) hexacyanoferrate film was anchored with Nafion® on the surface of a glassy carbon electrode and tested in Britton-Robinson buffer ionic strength of 0.1 mol L<sup>-1</sup> and pH = 1.8 at room temperature. The cyclic voltammograms of the electrode with the film showed four pair peaks with a surface-confined characteristic and they also indicated that the film is strongly dependent on the solution pH. The ruthenium (III) hexacyanoferrate film showed an excellent electrocatalytic activity toward the oxidation of hydrazine. The electrocatalytic oxidation of hydrazine was studied by cyclic voltammetry, rotating disk electrode voltammetry and chronoamperometry techniques. It has been observed that the oxidation of hydrazine to nitrogen occurs at a potential where oxidation is not observed at the bare glassy carbon electrode. The overall number of electrons involved in the catalytic oxidation of hydrazine was determined by cyclic voltammetry and rotating disk electrode experiments. A Tafel plots indicated a one-electron charge transfer process to be the rate-limiting step and the overall number of electrons involved in the catalytic oxidation of hydrazine was found to be four. It has been shown that the catalytic oxidation of hydrazine obeys first-order kinetics with respect to hydrazine concentration. The diffusion coefficient of hydrazine was also estimated using chronoamperometry, presenting a value of  $1,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

**Keywords:** Ruthenium (III) hexacyanoferrate, Electrocatalysis, Hydrazine oxidation.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Diagrama esquemático da célula eletroquímica.....	11
<b>Figura 2</b> – Voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de varredura do potencial para o sistema ferricianeto/ ferrocianeto em uma solução $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ / $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_2\text{SO}_4$ , saturada com $\text{N}_2$ . Velocidades: (a) 0,01, (b) 0,025, (c) 0,05, (d) 0,1, (e) 0,2 e (f) $0,3 \text{ V s}^{-1}$ . .....	15
<b>Figura 3</b> – Gráfico da variação da corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial. Dados extraídos da Figura 2.....	15
<b>Figura 4</b> – Curvas de polarização a diferentes velocidades de rotação do eletrodo para o sistema redox ferricianeto/ferrocianeto em uma solução $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ / $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_2\text{SO}_4$ , saturada com $\text{N}_2$ , com $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$ . Velocidades de rotação: (a) 225, (b) 400, (c) 625, (d) 900, (e) 1225, (f) 1600, (g) 2025, (h) 2500, (i) 3025 e (j) 3600 rpm. ....	17
<b>Figura 5</b> – Gráfico da corrente limite em função da raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo. Dados extraídos da Figura 4 .....	17
<b>Figura 6</b> – Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do (a) eletrodo de carbono vítreo polido e (b) eletrodo de carbono vítreo modificado com o filme de hexacianoferrato de rutênio (III) em solução aquosa de tampão BR pH=1,8 saturada com $\text{N}_2$ . $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ .....	19
<b>Figura 7</b> – Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com o filme de hexacianoferrato de rutênio (III) a diferentes velocidades de varredura em solução aquosa de tampão BR pH=1,8 saturada com $\text{N}_2$ . Velocidades: (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) 0,09 e (j) $0,1 \text{ V s}^{-1}$ . ....	20
<b>Figura 8</b> – Gráfico da dependência das correntes de pico anódica e catódica com a velocidade de varredura do potencial para o par redox I . Dados extraídos da Figura 7.....	20
<b>Figura 9</b> – Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com o filme de hexacianoferrato de rutênio (III) em diferentes pH's da solução aquosa de tampão BR saturada com $\text{N}_2$ . (a) 1,8, (b) 3,0, (c) 4,0, (d) 5,5 e (e) 7,0. $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ . ....	22
<b>Figura 10</b> – Gráfico da dependência do potencial formal do pico voltamétrico IV com o pH. Dados extraídos da Figura 9 .....	23
<b>Figura 11</b> – Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) em solução aquosa de tampão BR pH=1,8 na (a) ausência e (b) presença de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de hidrazina. $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ .....	24
<b>Figura 12</b> – Voltamogramas cíclicos da oxidação de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de hidrazina sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) em solução aquosa de tampão BR pH = 1,8 a diferentes velocidades de varredura do potencial. Velocidades: (a) 0,005, (b) 0,01, (c) 0,02, (d) 0,03, (e) 0,04, (f) 0,05, (g) 0,06, (h) 0,07, (i) 0,08, (j) 0,09, (k) 0,1, (l) 0,15, (m) 0,2, (n) 0,25, (o) 0,3, (p) 0,35, (q) 0,4, (r) 0,45e (s) $0,5 \text{ V s}^{-1}$ .....	25

<b>Figura 13</b> – Gráfico da dependência da corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura do potencial para a oxidação da hidrazina sobre hexacianoferrato de rutênio (III). Dados extraídos da Figura 12. ....	25
<b>Figura 14</b> – Curvas de polarização de estado estacionário da oxidação de $5 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> de hidrazina sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) em solução aquosa de tampão BR pH = 1,8 e $v = 0,005 \text{ V s}^{-1}$ a diferentes velocidades de rotação do eletrodo. Velocidades de rotação: (a) 50, (b) 100, (c) 150, (d) 200, (e) 300, (f) 400, (g) 500, (h) 700, (i) 1000, (j) 1600, (k) 2000 e (l) 3000 rpm.....	27
<b>Figura 15</b> – Gráficos de Koutecky-Levich (experimental e teórico) para a reação de oxidação da hidrazina sobre hexacianoferrato de rutênio (III). Dados extraídos da Figura 14.....	27
<b>Figura 16</b> – Voltamograma cíclico da oxidação de $1 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> de hidrazina sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) em solução aquosa de tampão BR pH = 1,8 e $v = 0,005 \text{ V s}^{-1}$ .....	28
<b>Figura 17</b> – Diagrama de Tafel da reação de oxidação de $1 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> de hidrazina sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) em solução aquosa de tampão BR pH = 1,8. Dados extraídos da Figura 16. ....	29
<b>Figura 18</b> – Gráfico da dependência do potencial de pico com o logaritmo da velocidade de varredura do potencial para a oxidação da hidrazina sobre hexacianoferrato de rutênio (III). Dados extraídos da Figura 12. ....	30
<b>Figura 19</b> – Curva de polarização de estado estacionário da oxidação de $5 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> de hidrazina sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) em solução aquosa de tampão BR pH = 1,8 e $v = 0,005 \text{ V s}^{-1}$ . $f = 1600 \text{ rpm}$ . ....	31
<b>Figura 20</b> – Diagrama de Tafel da reação de oxidação de $5 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> de hidrazina sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) em solução aquosa de tampão BR pH = 1,8. Dados extraídos da Figura 19. ....	31
<b>Figura 21</b> – Gráfico da dependência do potencial de meia onda com o pH para a reação de oxidação de $1 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> de hidrazina.....	33
<b>Figura 22</b> – Voltamogramas cíclicos da oxidação de (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e (e) 5 mmol L <sup>-1</sup> de hidrazina sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) em solução aquosa de tampão BR pH = 1,8. $v = 0,005 \text{ V s}^{-1}$ .....	34
<b>Figura 23</b> – Gráfico da dependência do logaritmo da corrente de pico da oxidação de hidrazina com o logaritmo da concentração de hidrazina. Dados extraídos da Figura 22.....	35
<b>Figura 24</b> – Curvas cronoamperométricas da oxidação de (a) 1, (b) 10, (c) 20, (d) 30, (e) 40 e (f) 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de hidrazina a um potencial fixo de 0,86 V vs. Ag/AgCl sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) em solução aquosa de tampão BR pH = 1,8.....	36
<b>Figura 25</b> – Gráficos de Cottrell obtidos de curvas cronoamperométricas da oxidação de (a) 10, (b) 20, (c) 30, (d) 40 e (e) 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de hidrazina. Dados extraídos da Figura 24. ....	37

<b>Figura 26</b>	– Gráfico da relação entre as inclinações das retas de Cottrell com as concentrações de hidrazina. Dados extraídos da Figura 25. ....	37
<b>Figura 27</b>	– Voltamogramas cíclicos obtidos em solução aquosa de tampão BR pH=1,8 do (a) eletrodo de carbono vítreo limpo na presença de 0,1 mol L <sup>-1</sup> de etanol e modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) na (b) ausência e (c) presença de 0,1 mol L <sup>-1</sup> de etanol. $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ .....	40
<b>Figura 28</b>	Voltamogramas cíclicos da oxidação de 0,1 mol L <sup>-1</sup> de etanol sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) em solução aquosa de tampão BR pH = 1,8 a diferentes velocidades de varredura do potencial. Velocidades: 0,04, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,09, 0,1, 0,15, 0,2, 0,3 e 0,5 V s <sup>-1</sup> . Figura inserida: Gráfico da dependência da corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura do potencial.....	41
<b>Figura 29</b>	Gráficos de Nyquist da oxidação de 1,0 mol L <sup>-1</sup> de etanol sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) em solução aquosa de tampão BR pH = 1,8 em diferentes potenciais. Potenciais: (A) 0,82, (B) 0,84, (C) 0,88 e (D) 0,98 V vs. Ag/AgCl.....	42
<b>Figura 30</b>	Gráficos de Nyquist da oxidação de etanol sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) em solução aquosa de tampão BR pH = 1,8 em diferentes concentrações de etanol e potencial fixado em 0,98 V vs Ag/AgCl. Concentrações de etanol: (A) 0,1, (B) 0,5 e (C) 1,0 mol L <sup>-1</sup> .....	43
<b>Figura 31</b>	– Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) impregnado em Vulcan XC 72R (sem tratamento térmico) em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 mol L <sup>-1</sup> na (- - -) ausência e (—) presença de 0.1 mol L <sup>-1</sup> de hidrazina. $v = 0.02 \text{ V s}^{-1}$ .....	44
<b>Figura 32</b>	– Efeito do tratamento térmico do hexacianoferrato de rutênio (III) impregnado em Vulcan XC 72R na oxidação de 0.1 mol L <sup>-1</sup> de hidrazina em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 mol L <sup>-1</sup> . $v = 0.02 \text{ V s}^{-1}$ ..	45

## SUMÁRIO

	<b>RESUMO</b>	
	<b>ABSTRACT</b>	
	<b>LISTA DE FIGURAS</b>	
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1</b>	<b>Eletrodos Quimicamente Modificados</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2</b>	<b>Hexacianoferratos de Metais de Transição</b> .....	<b>2</b>
<b>1.3</b>	<b>Eletrodos Modificados com Hexacianoferrato de Rutênio</b> .....	<b>3</b>
<b>1.4</b>	<b>Hidrazina</b> .....	<b>4</b>
<b>1.5</b>	<b>Célula a Combustível de Hidrazina Direta</b> .....	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>10</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo Geral</b> .....	<b>10</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos Específicos</b> .....	<b>10</b>
<b>3</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>11</b>
<b>3.1</b>	<b>Célula Eletroquímica</b> .....	<b>11</b>
<b>3.2</b>	<b>Eletrodos</b> .....	<b>11</b>
<b>3.3</b>	<b>Equipamentos</b> .....	<b>12</b>
<b>3.4</b>	<b>Reagentes e Soluções</b> .....	<b>12</b>
<b>3.5</b>	<b>Modificação do Eletrodo de Carbono Vítreo com Hexacianoferrato de Rutênio (III)</b> .....	<b>13</b>
<b>3.6</b>	<b>Avaliação da Área Eletroquimicamente Ativa do Eletrodo de Carbono Vítreo</b> .....	<b>14</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>18</b>
<b>4.1</b>	<b>Propriedades Eletroquímicas do Hexacianoferrato de Rutênio (III)</b> ....	<b>18</b>
<b>4.1.1</b>	<b>Comportamento Redox</b> .....	<b>18</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Propriedades Eletrocatalíticas do Hexacianoferrato de Rutênio(III) para a Oxidação de Hidrazina</b> .....	<b>23</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>38</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>40</b>
<b>6.1</b>	<b>Propriedades Eletrocatalíticas do Hexacianoferrato de Rutênio(III) para a Oxidação de Etanol</b> .....	<b>40</b>
<b>6.2</b>	<b>Efeito do Tratamento Térmico na Atividade Eletrocatalítica do Hexacianoferrato de Rutênio(III)</b> .....	<b>43</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>46</b>

## **1 INTRODUÇÃO**

### **1.1 Eletrodos Quimicamente Modificados**

O termo eletrodo quimicamente modificado (EQM) começou a ser utilizado na década de 70 por Murray e colaboradores [1] para designar espécies quimicamente ativas convenientemente imobilizadas na superfície desses dispositivos. A modificação de eletrodos tem como principal objetivo pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução como uma forma de melhorar a reatividade e a seletividade do eletrodo suporte, favorecendo assim, o desenvolvimento de sensores para vários fins e aplicações, desde a catálise de reações orgânicas e inorgânicas [2] até a transferência de elétrons em moléculas de interesse [3].

A propriedade eletrocatalítica é uma das principais características dos EQM's e bastante utilizada na área de eletroanalítica. Quando a superfície de um eletrodo é modificada com alguma espécie química, esta tem o papel de mediar a troca de elétrons mais rapidamente entre o eletrodo e o substrato, acarretando assim, na redução do sobrepotencial de ativação, que é o responsável pela reação redox. Essa redução do sobrepotencial aumenta a seletividade das medidas, uma vez que reduz a possibilidade dos potenciais de eletrólise de espécies interferentes presentes serem atingidos.

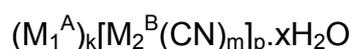
De forma geral, os métodos mais importantes utilizados para a introdução de um agente modificador na superfície de um eletrodo suporte consistem em adsorção irreversível direta, ligação covalente a sítios específicos da superfície do eletrodo, recobrimento com filmes poliméricos ou ainda a preparação de eletrodos à base de pasta de carbono, contendo um modificador apropriado, bastante insolúvel em água para a sua adsorção neste tipo de substrato [4].

## 1.2 Hexacianoferratos de Metais de Transição

Os eletrodos modificados com materiais inorgânicos praticamente formam uma nova categoria dos EQM's. Vários materiais inorgânicos tais como óxidos e fosfatos metálicos, zeólitas e hexacianoferratos de metais de transição têm sido usados na preparação de eletrodos modificados por filmes inorgânicos. Destes, o uso dos hexacianoferratos de metais de transição como modificadores é um dos mais atrativos, porque um grande número destes compostos pode facilmente ser preparado a partir de reagentes de baixo custo [5].

Apesar de a história da química de hexacianoferratos datar de 1704 com o descobrimento do azul da Prússia (Prussian Blue, PB) [6] apenas recentemente tem-se um maior conhecimento das características eletroquímicas dos hexacianoferratos, especialmente daqueles em que os filmes são insolúveis em solução. Desde o primeiro trabalho falando sobre o azul da Prússia modificando superfícies de eletrodos [7] tem havido um maior interesse na preparação eletroquímica, bem como, propriedades eletrocatalíticas ou caracterização espectroscópica do azul da Prússia e seus análogos.

De maneira geral, pode-se apresentar a fórmula de um filme de hexacianometalato (HCM) como:



onde  $M_1$  e  $M_2$  referem-se aos metais (idênticos ou diferentes) com valências A e B; k, m e p indicam a estequiometria do complexo, o qual é formado pela mistura de soluções de  $M_2^B(CN)_6^{n-}$  com um sal apropriado de  $M_1^A$  [8]. Se  $M_1$  e  $M_2$  são metais de transição, existe a formação de inúmeros componentes com variações tanto dos íons metálicos quanto de suas valências [7, 9].

Férrico-ferrocianeto e seus análogos (substituídos com Cu [10], Ni [11], Co [12], Ru+In [13], Mo [14], V [15], etc.) têm contribuído para incrementar o número de trabalhos versando sobre a modificação eletroquímica das superfícies dos mais variados tipos de materiais de eletrodo. Esse interesse tem aumentado na medida

em que se obtêm filmes com características eletroquímicas muito bem definidas tanto ao nível dos processos de oxidação-redução e propriedades de troca-iônica quanto da intercalação de componentes [10, 16].

### **1.3 Eletrodos Modificados com Hexacianoferrato de Rutênio**

O presente trabalho trata especificamente dos filmes de hexacianoferrato, baseados em rutênio. Portanto, apresentamos a seguir alguns trabalhos que fazem referência a este material no processo de modificação de eletrodos, procurando os métodos de preparação mais comuns, demonstrando principalmente as atividades eletroanalíticas e eletrocatalíticas deste composto, citando algumas características de reatividade, técnicas empregadas e outros aspectos importantes.

Segundo Shaidarova e colaboradores [17] uma das características dos filmes de HCM é a sua alta estabilidade. Entretanto, isso não é verdade para as formas reduzidas ou oxidadas de alguns HCMs, já que o filme inicial do HCM é destruído na polarização anódica ou catódica do eletrodo. Embora muitas técnicas sejam conhecidas para a preparação de eletrodos quimicamente modificados a base de HCM, o melhoramento da estabilidade destes filmes ainda é um problema. Ainda assim algumas propostas para estabilizar esses filmes inorgânicos são conhecidas. A procura por novas formas desses filmes com menor solubilidade ou o melhoramento de sua estabilidade quando previamente preparados por *cross-linking* de espécies de HCMs com íons de prata (I) [18] e rutênio (III) [19, 20] são exemplos de tais propostas.

A incorporação de íons rutênio dentro do filme previne a dissolução deste devido à formação de centros binucleados, formados pelo ferro e pelo rutênio ligados entre si por ligações oxo ( $-O-$ ) e ciano ( $-CN-$ ), tal como  $M-O-Ru$ , onde M pode ser Fe ou Ru [17]. Foi observado também que o mecanismo de estabilização do rutênio em estados de oxidação altos envolve a formação de pontes de oxigênio entre os átomos de metal, por exemplo,  $Ru-O-Fe$  [19, 21]. Por esse motivo, espécies de rutênio com altos estados de oxidação são geralmente espécies oxo, como por exemplo,  $-Ru(VI)O$  ou  $-Ru(IV)O$ . Assim, o filme  $Ru_4[Fe(CN)_6]_3$  é

comumente designado como RuO–FeCN [17]. Com base nisso, Shaidarova e colaboradores [17] estudaram as propriedades eletrocatalíticas do filme de hexacianoferrato (II) de rutênio(III) eletrodepositado em eletrodos de carbono vítreo e pasta de carbono para a determinação de aminoácidos contendo enxofre em solução de ácido sulfúrico 0,1 mol L<sup>-1</sup> e pH 2, usando a técnica de Análise por injeção em fluxo (FIA).

Os filmes de hexacianoferrato de rutênio têm sido preparados diretamente, usando-se Voltametria Cíclica repetitiva (vários ciclos em uma determinada faixa de potencial) a partir de íons Ru<sup>3+</sup> e Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> em solução aquosa [22]. Chen e colaboradores [23] caracterizaram filmes mistos de óxido de rutênio/hexacianoferrato (RuO/ Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>) e hexacianoferrato de rutênio (RuHCF) usando Voltametria Cíclica repetitiva para formá-los diretamente a partir da mistura de Ru<sup>3+</sup> e Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> em solução aquosa. Além disso, investigaram a atividade eletrocatalítica desses filmes para a oxidação de dopamina, norepinefrina, epinefrina, oxoânions de enxofre, etanol, isopropanol, L-cisteína e ácido ascórbico em meio ácido pelas técnicas de voltametria cíclica e eletrodo de disco rotatório.

Paixão e colaboradores [24] mostraram alguns resultados das propriedades eletrocatalíticas de um eletrodo de carbono vítreo modificado com um filme eletrodepositado de hexacianoferrato de rutênio (III) para a oxidação eletrocatalítica da desoxiguanosina. Utilizando a Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X em filmes de hexacianoferrato de ferro (III) e de hexacianoferrato de rutênio (III) observou-se que a quantidade de oxigênio presente no segundo filme é maior, confirmando a existência de óxido na sua composição.

#### **1.4 Hidrazina**

A hidrazina é um líquido covalente, fumegante quando exposto ao ar, e com odor semelhante ao do NH<sub>3</sub>. A hidrazina pura queima facilmente ao ar, liberando uma grande quantidade de calor [25].

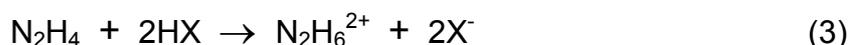


## Introdução

---

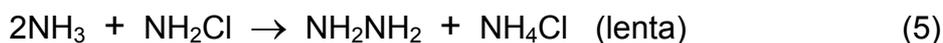
Os derivados metilados  $\text{CH}_3\text{NHNH}_2$  e  $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$  são misturados com  $\text{N}_2\text{O}_4$  e usados como combustível de foguetes, ônibus espaciais e de mísseis teleguiados. Também foi utilizado nos módulos lunares da série Apollo.

O  $\text{N}_2\text{H}_4$  é uma base fraca e reage com ácidos, formando duas séries de sais. Todos são sólidos iônicos cristalinos, brancos e solúveis em água.



Quando dissolvida em água (em soluções neutras ou alcalinas), a hidrazina, ou seus sais são agentes redutores fortes. São usados para fabricar espelhos de prata e de cobre, e para precipitar os metais do grupo da platina [25].

A hidrazina continua sendo fabricada pelo processo Raschig, no qual amônia é oxidada pelo hipoclorito de sódio, em solução aquosa diluída:



Essa reação é catalisada por íons de metais pesados presentes na solução. Por isso, utiliza-se água destilada ao invés de água de torneira, e adiciona-se cola ou gelatina para complexar os íons metálicos remanescentes. O uso de excesso de amônia reduz a ocorrência da reação entre cloramina e hidrazina. O excesso de  $\text{NH}_3$  é removido e reciclado. A solução de hidrazina é concentrada por destilação de modo a produzir  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pode ser adicionado de modo a precipitar o sulfato de hidrazínio,  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  [25].

Dados de difração de elétrons e de infravermelho indicam que a estrutura da hidrazina é semelhante à do etano. Cada átomo de nitrogênio é rodeado tetraedricamente por um N, dois H e um par eletrônico isolado [25].

## Introdução

---

A maior parte da hidrazina produzida é usada como combustível de foguetes, também sendo usada na fabricação de “propelentes” (para obtenção de plásticos insuflados), como produto de uso agrícola, e no tratamento de águas de caldeira para prevenir a oxidação das caldeiras e tubulações [25].

Além de ser usada nessas áreas e ter importância em outras, como a farmacológica, por ser uma substância carcinogênica que afeta o fígado e o cérebro [26], ela também desperta interesse na área de energias alternativas. Esse interesse deriva, em parte, do fato da hidrazina ser um dos produtos base, já bem estabelecida, das células a combustível, devido à sua alta capacidade energética e ausência de contaminantes em seus produtos de oxidação [27].

Por isso, a eletro-oxidação de hidrazina é uma reação de grande importância. O mecanismo e a cinética da oxidação de hidrazina tem sido estudado em várias soluções com condições diferentes e com vários eletrodos, incluindo prata [28, 29], ouro [30], platina [31] e paládio [32, 33]. Embora esses metais sejam bastante ativos para oxidar hidrazina, eles são muito caros para aplicações práticas.

Infelizmente, a oxidação de hidrazina sobre eletrodos de carbono envolve um largo sobrepotencial anódico, devido a isso acabam não sendo adequados para tal processo. Uma proposta promissora para minimizar essa sobrevoltagem é pelo uso de EQM's [34].

Um importante grupo de compostos inorgânicos utilizados na modificação de eletrodos e conseqüentemente na oxidação eletrocatalítica de hidrazina são os hexacianoferratos de metais de transição. Vários tipos desses hexacianoferratos têm sido usados no processo de eletro-oxidação da hidrazina, como o Azul da Prússia [35], CoHCF [20, 36], NiHCF [37, 38], MnHCF [39], além de outros.

Já para nossos estudos, o hexacianoferrato de rutênio (III) foi ancorado com Nafion<sup>®</sup> na superfície de um eletrodo de carbono vítreo e foi verificado suas propriedades eletrocatalíticas frente à reação de oxidação de hidrazina em meio ácido.

## **1.5 Célula a Combustível de Hidrazina Direta**

Devido à sua característica de converter diretamente a energia química em elétrica, oferecendo um aproveitamento mais eficiente da energia primária de combustíveis e funcionando de forma limpa e silenciosa, a célula a combustível é considerada uma fonte de energia promissora para substituir o motor à combustão interna. Existem vários tipos de células a combustível, estas se distinguem pelo tipo de eletrólito ou pela temperatura de operação. As células a combustível de baixa temperatura de operação, do tipo PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells) são as mais promissoras como fonte de energia para os veículos e aparelhos eletrônicos portáteis, porque o eletrólito é uma membrana polimérica sólida com condutividade iônica e densidade de potência elevadas à baixa temperatura. Este tipo de célula a combustível pode ser alimentada diretamente por combustíveis líquidos, como alcoóis [40 – 52], éteres simples [53 – 61] ou ácidos orgânicos [61].

Entre as células a combustível alimentadas diretamente por combustível líquido, a célula a combustível de metanol direto é a mais cotada para ser comercializada. Entretanto, ela possui ainda certos inconvenientes, incluindo o uso de grande quantidade de platina no ânodo e no cátodo, resultando em um preço extremamente elevado para o dispositivo final. Existe ainda o problema da adsorção de CO sobre a superfície da platina e o cruzamento do metanol, do ânodo para o cátodo, através da membrana polimérica, que causam diminuição na eficiência e durabilidade da célula.

No entanto, a investigação de novos tipos de células a combustível, de baixa temperatura, alimentadas diretamente por combustíveis líquidos, tais como etileno glicol [62], borohidreto de sódio [63] e hidrazina [64 – 81], têm mostrado resultados promissores.

Hidrazina como combustível de células do tipo alcalinas vem sendo estudada desde os anos de 1970 [82, 83]. As razões para se considerar a hidrazina como um combustível promissor são:

- Sua eletro-oxidação não produz CO<sub>2</sub>, reduzindo a emissão global de gases responsáveis pelo efeito estufa;
- A ausência de átomos de carbono em sua estrutura molecular faz com que a produção de espécies venenosas para o catalisador (CO, por exemplo) seja zero;
- A força eletromotriz teórica é relativamente alta, com um valor de 1,56 V [84], o que resulta em alta densidade de potência.

Por outro lado, a alta toxicidade da hidrazina deve ser levada em conta durante a concepção do sistema completo para evitar qualquer contato dos clientes com combustível. Recentemente Daihatsu Motor desenvolveu um método para o armazenamento seguro de hidrazina em tanques de combustível na forma de hidrazona (>C=N-NH<sub>2</sub>), que é sólida [85]. Desta forma a hidrazina não apresenta propriedades mutagênicas, bem como a sua natureza sólida é muito mais segura em comparação com a hidrazina líquida em caso de danos no tanque. A hidrazina pode ser liberada a partir de sua forma hidrazona adicionando solvente dentro do tanque de combustível [85].

Yamada e colaboradores relataram o uso de uma célula a combustível de hidrazina direta, utilizando membrana polimérica trocadora de prótons, que mostrou uma tensão maior do que a célula a combustível de metanol direto, especialmente em regiões de baixa densidade de corrente [65]. No entanto, a redução rápida de voltagem da célula com o aumento da densidade de corrente, devido ao cruzamento da hidrazina pela membrana polimérica, foi observada, revelando que a redução deste cruzamento de combustível é uma tarefa importante a ser realizada.

Em um trabalho posterior, Yamada e colaboradores investigaram a possível aplicação de uma membrana trocadora de ânions em uma célula a combustível de hidrazina direta, na tentativa de reduzir o cruzamento de hidrazina [66]. Os autores utilizaram uma membrana baseada em Tosflex® SF-17 e os resultados mostraram que ela é mais resistente ao cruzamento de hidrazina do que a membrana trocadora de prótons convencional, baseada em Nafion®. Dessa forma, a célula que utilizou a

## ***Introdução***

---

membrana trocadora de ânions apresentou desempenho superior à célula que operou com a membrana trocadora de prótons.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Estudar as propriedades eletrocatalíticas do filme inorgânico de hexacianoferrato de rutênio (III) ancorado com Nafion® na superfície de um eletrodo de carbono vítreo para a reação de oxidação de hidrazina em solução aquosa ácida.

### **2.2 Objetivos Específicos**

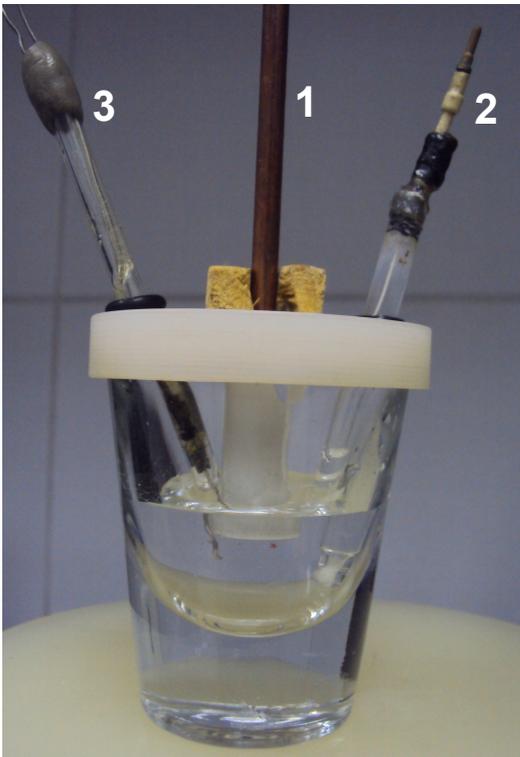
Estudar o comportamento redox da superfície do eletrodo de carbono vítreo modificado pelo filme de hexacianoferrato de rutênio (III) utilizando a técnica de Voltametria Cíclica.

Determinar o número total de elétrons e o número de elétrons da etapa determinante envolvidos na oxidação catalítica da hidrazina; a ordem de reação com relação à hidrazina e o coeficiente difusional da hidrazina; utilizando técnicas de voltametria cíclica, eletrodo de disco rotatório e cronoamperometria.

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Célula Eletroquímica

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional, de vidro, conforme mostrado na Figura 1. A célula foi coberta por uma tampa de Teflon que contém entradas para os três eletrodos e para o gás nitrogênio, utilizado para a retirada de oxigênio da solução.



- 1 – Eletrodo de trabalho
- 2 – Eletrodo de referência
- 3 – Eletrodo auxiliar

**Figura 1:** Diagrama esquemático da célula eletroquímica.

#### 3.2 Eletrodos

Carbono vítreo, da Bioanalytical Systems, Inc. (West Lafayette – Indiana, USA), com um diâmetro de aproximadamente 3,0 mm, foi usado como eletrodo de trabalho.

Um eletrodo de prata / cloreto de prata (Ag/AgCl) da Bioanalytical Systems, Inc. foi utilizado como eletrodo de referência.

## **Parte Experimental**

---

Um fio de platina de 4,0 cm foi usado como eletrodo auxiliar.

### **3.3 Equipamentos**

As medidas eletroquímicas foram realizadas com auxílio de um potenciostato modelo CV-50W da Bioanalytical Systems, Inc. acoplado a um computador para a aquisição dos dados.

As velocidades de rotação do eletrodo de trabalho foram controladas por um sistema rotatório, modelo RDE-1 também da Bioanalytical Systems, Inc.

As medidas de pH das soluções foram efetuadas em um medidor de pH digital, modelo Q-400A da Quimis (Diadema – SP).

As pesagens dos reagentes utilizados foram feitas numa balança analítica digital, modelo TE214S da Sartorius (Alemanha).

### **3.4 Reagentes e Soluções**

Os seguintes reagentes, usados no presente trabalho, foram de grau analítico: sulfato de potássio,  $K_2SO_4$  (Merck); ferricianeto de potássio,  $K_3[Fe(CN)_6]$  (Merck); cloreto de rutênio III trihidratado,  $RuCl_3 \cdot 3H_2O$  (Merck); ácido acético,  $CH_3COOH$  (Merck); ácido fosfórico,  $H_3PO_4$  (Vetec); ácido bórico,  $H_3BO_3$  (Merck); perclorato de sódio monohidratado,  $NaClO_4 \cdot H_2O$  (Merck); sulfato de hidrazina,  $N_2H_6SO_4$  (Merck); hidróxido de sódio,  $NaOH$  (Merck); Nafion® (Aldrich); etanol,  $CH_3CH_2OH$  (Merck) e ácido sulfúrico (Merck),  $H_2SO_4$ .

O estudo de influência do pH sobre a resposta eletroquímica foi realizado com o uso do sistema tampão Britton-Robison (tampão BR) ( $CH_3COOH$  0,04 mol  $L^{-1}$  +  $H_3BO_3$  0,04 mol  $L^{-1}$  +  $H_3PO_4$  0,04 mol  $L^{-1}$  +  $NaClO_4 \cdot H_2O$  0,1 mol  $L^{-1}$ ) que originalmente tem pH próximo de 1,8. Nesta solução o pH desejado é variado pela adição, gota a gota, de solução de  $NaOH$  1,0 mol  $L^{-1}$ .

Todas as soluções aquosas usadas no presente trabalho foram preparadas com água destilada e purificada em um sistema Nanopure modelo 04741 da Barnstead (Iowa, USA).

O gás nitrogênio utilizado foi do tipo gás especial 4,6 analítico da White Martins S.A.

### **3.5 Modificação do Eletrodo de Carbono Vítreo com Hexacianoferrato de Rutênio (III)**

Para a modificação do eletrodo de carbono vítreo com o hexacianoferrato de rutênio (III), adotou-se o seguinte procedimento, sendo que as concentrações do  $K_3[Fe(CN)_6]$  e do  $RuCl_3 \cdot 3H_2O$  foram as mesmas utilizadas por Chen e colaboradores [23]:

1. preparação de uma solução  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $K_3[Fe(CN)_6]$  +  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $RuCl_3 \cdot 3H_2O$  em tampão BR pH 1,8 que foi deixada em repouso por um período de 24 horas para poder ser usada;
2. preparação de uma solução etanólica de Nafion® (100µL de Nafion® + 1 mL de etanol);
3. polimento do eletrodo de trabalho com feltro e alumina nas granulometrias de 1, 0,3 e 0,05 µm, utilizadas uma após a outra, e em seguida lavagem do eletrodo com água purificada;
4. deposição de uma alíquota (2,5 a 10 µL) da solução de hexacianoferrato de rutênio (III) sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo, e secagem à temperatura ambiente;
5. deposição de 10 µL da solução etanólica de Nafion® sobre a superfície do mesmo eletrodo, e secagem, novamente à temperatura ambiente.

Após esse procedimento o eletrodo de trabalho estava pronto para ser imerso na solução eletrolítica – que era saturada com gás  $N_2$  por cerca de 10 minutos para, então, dar-se início às medidas eletroquímicas.

### 3.6 Avaliação da Área Eletroquimicamente Ativa do Eletrodo de Carbono Vítreo

A área eletroquimicamente ativa do eletrodo de carbono vítreo foi avaliada através de experimentos de voltametria cíclica e de eletrodo de disco rotatório.

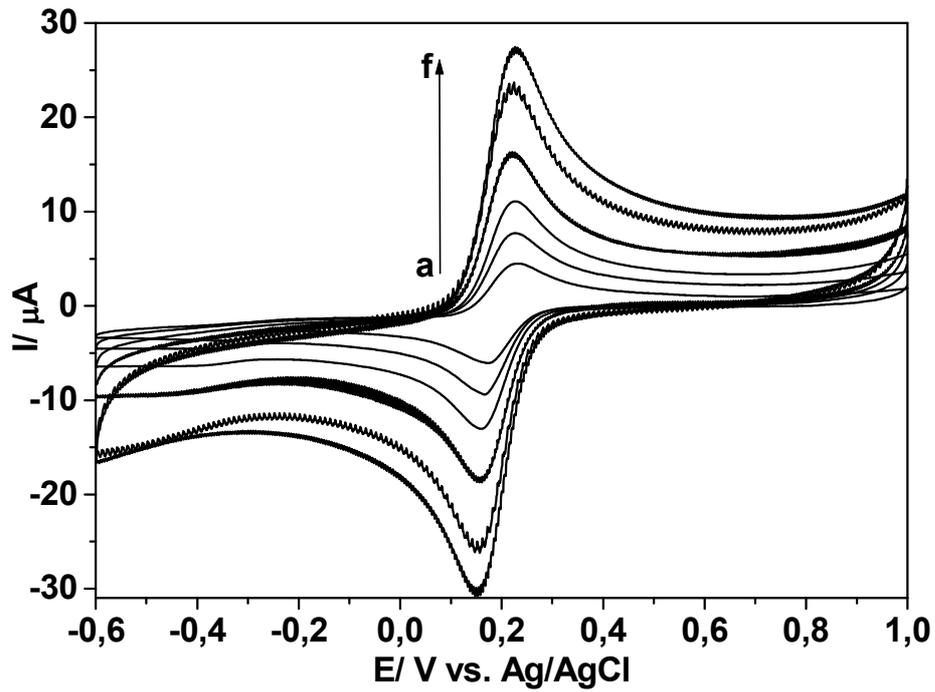
A Figura 2 apresenta os voltamogramas cíclicos do processo ferricianeto/ferrocianeto, registrados para diferentes velocidades de varredura do potencial, em uma solução  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ /  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  saturada com  $\text{N}_2$ . Assumindo que o sistema redox apresente comportamento nernstiano ideal, sob condições de controle difusional das espécies eletroativas próximas à superfície do eletrodo, a corrente máxima de pico,  $I_p$  (A) é relacionada com a velocidade de varredura do potencial  $v$  ( $\text{V s}^{-1}$ ) [86 – 89] pela equação:

$$I_p = 2,687 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C^* v^{1/2} \quad (6)$$

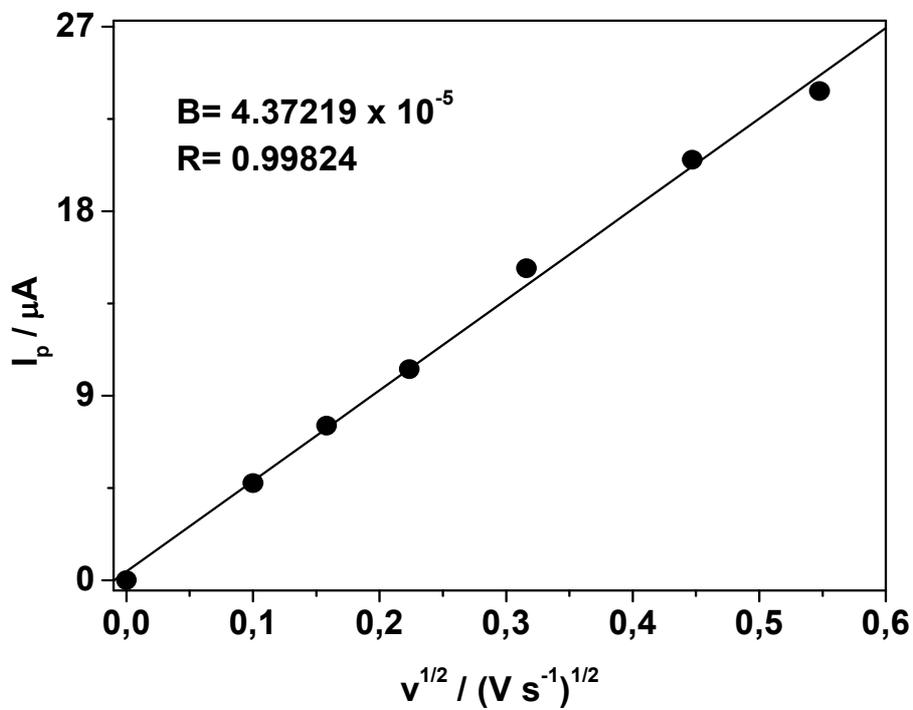
onde  $n$  é o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica,  $A$  ( $\text{cm}^2$ ) é a área do eletrodo,  $D$  ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) é o coeficiente de difusão e  $C^*$  ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) é a concentração das espécies eletroativas na solução. Esta equação tem comportamento linear, ou seja, o de uma reta passando pela origem e com coeficiente angular dado pela expressão ( $2,687 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C^*$ ).

A Figura 3 mostra o gráfico de  $I_p$  versus  $v^{1/2}$ , construído com valores extraídos da Figura 2 e demonstra que as observações feitas acima para a Equação 6 são obedecidas, com um coeficiente angular resultante da ordem de  $4,37 \times 10^{-5} \text{ A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$ . A partir deste valor e utilizando a Equação 6 com  $n=1$ ,  $C^*=1 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$  e  $D=6,32 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [90], foi encontrado um valor para a área do eletrodo da ordem de  $0,065 \text{ cm}^2$ .

Parte Experimental



**Figura 2:** Voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de varredura do potencial para o sistema ferricianeto/ ferrocianeto em uma solução  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ /  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , saturada com  $\text{N}_2$ . Velocidades: (a) 0,01, (b) 0,025, (c) 0,05, (d) 0,1, (e) 0,2 e (f)  $0,3 \text{ V s}^{-1}$ .



**Figura 3:** Gráfico da variação da corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial. Dados extraídos da Figura 2.

### Parte Experimental

---

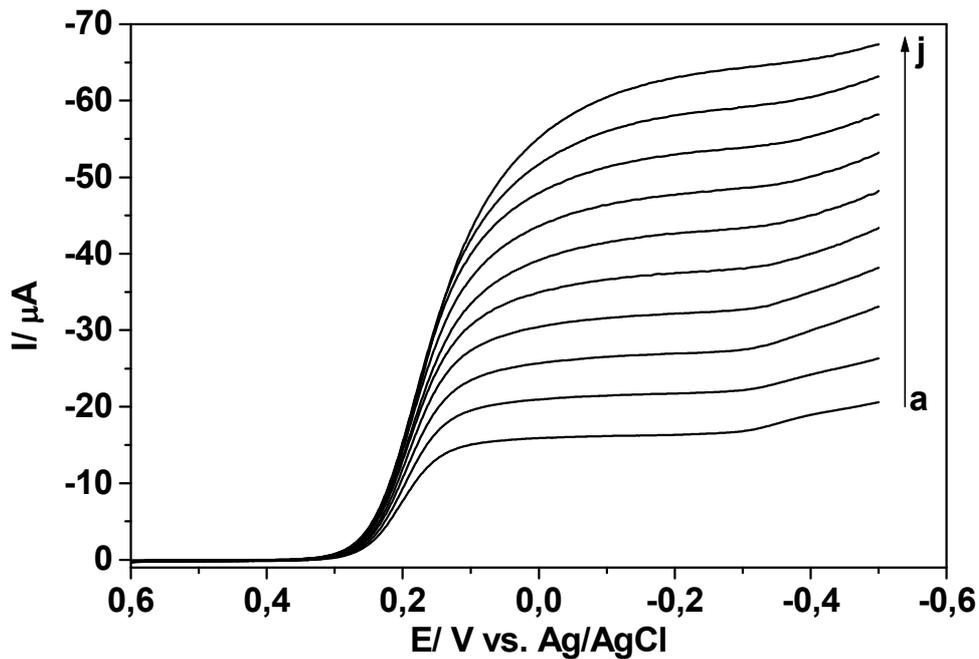
A área do eletrodo foi também determinada através de voltametria hidrodinâmica, pela Equação de Levich (Equação 7) [86, 91]. Nestes experimentos, curvas de polarização foram obtidas para o processo ferricianeto/ferrocianeto em diferentes velocidades de rotação do eletrodo, as quais são apresentadas na Figura 4. Nesta figura observa-se uma região em que a corrente praticamente torna-se constante, isto é, atinge valores limites para potenciais mais negativos. Nessa região o processo é inteiramente controlado por difusão e, para um dado potencial nessa região, a equação de Levich relaciona a corrente limite ( $I_L$  em A) com a velocidade de rotação do eletrodo ( $f$  em rpm):

$$I_L = 0,20 n F A D^{2/3} C^* \nu^{-1/6} f^{1/2} \quad (7)$$

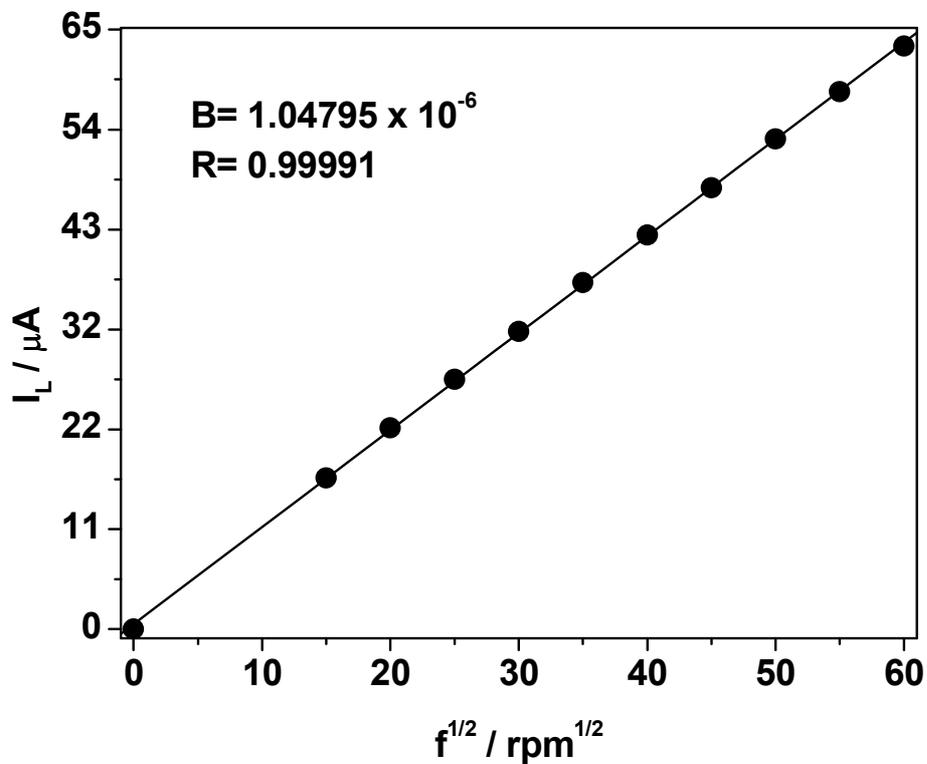
onde  $\nu$  ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) é a viscosidade cinemática do eletrólito e  $F$  é a constante de Faraday. A Equação 7 é a equação de uma reta que passa pela origem e com coeficiente angular ( $0,20 n F A D^{2/3} C^* \nu^{-1/6}$ ). Partindo deste princípio, um gráfico de  $I_L$  versus  $f^{1/2}$  foi construído e é apresentado na Figura 5. O coeficiente angular da reta, obtido por regressão linear, apresentou o valor de  $1,05 \times 10^{-6} \text{ A rpm}^{-1/2}$ . A partir deste valor e utilizando a Equação 7 com  $n=1$ ,  $\nu=1,02 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [92],  $F=96484 \text{ C mol}^{-1}$ ,  $D=6,32 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  e  $C^*=1 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ , a área do eletrodo de carbono vítreo foi estimada em  $0,074 \text{ cm}^2$ .

Estes resultados mostram que os valores encontrados para a área eletroquimicamente ativa do eletrodo de carbono vítreo através das duas técnicas eletroquímicas, voltametria cíclica ( $0,065 \text{ cm}^2$ ) e eletrodo de disco rotatório ( $0,074 \text{ cm}^2$ ) são bem próximas entre si. Assim sendo, o valor experimental médio de  $0,070 \text{ cm}^2$  foi estabelecido para a interpretação dos dados experimentais apresentados no decorrer do trabalho.

Parte Experimental



**Figura 4:** Curvas de polarização a diferentes velocidades de rotação do eletrodo para o sistema redox ferricianeto/ferrocianeto em uma solução  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  /  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , saturada com  $\text{N}_2$ , com  $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$ . Velocidades de rotação: (a) 225, (b) 400, (c) 625, (d) 900, (e) 1225, (f) 1600, (g) 2025, (h) 2500, (i) 3025 e (j) 3600 rpm.



**Figura 5:** Gráfico da corrente limite em função da raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo. Dados extraídos da Figura 4.

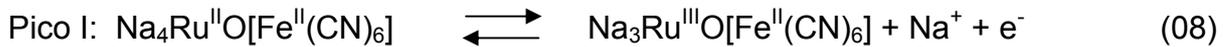
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

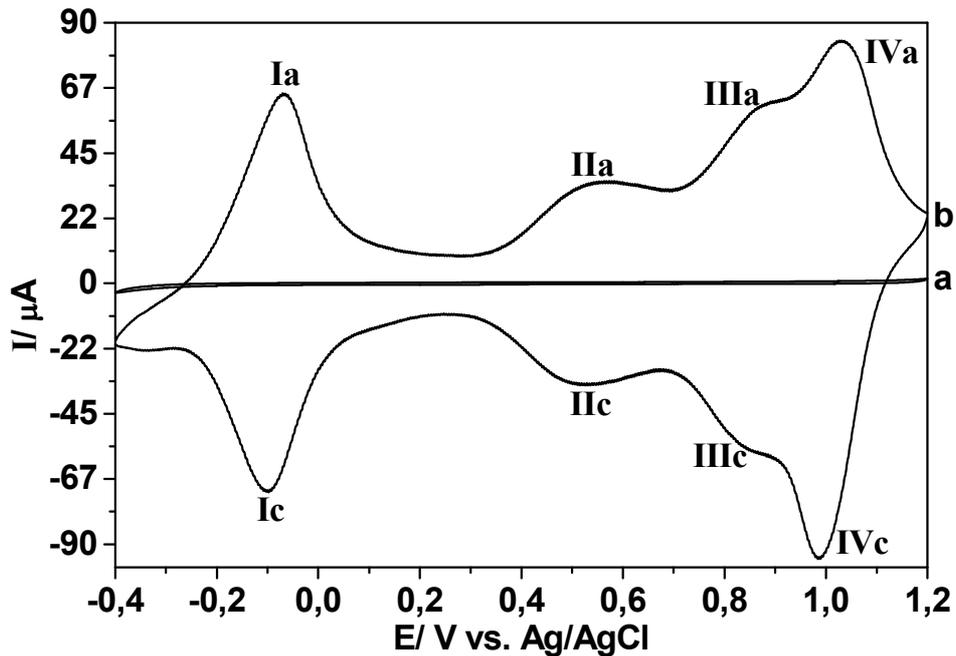
### 4.1 Propriedades Eletroquímicas do Hexacianoferrato de Rutênio (III)

#### 4.1.1 Comportamento Redox

A Figura 6 mostra voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo registrados entre  $-0,4$  e  $1,2$  V vs. Ag/AgCl, antes e após a modificação com hexacianoferrato de rutênio (III) em solução aquosa de tampão BR, pH=1,8, saturada com  $N_2$ . Nenhum processo redox é observado na superfície não modificada do eletrodo (Figura 6a). Entretanto, após a sua modificação, quatro pares de picos voltamétricos bem definidos podem ser observados (Figura 6b), os quais são descritos como I, II, III e IV e se encontram localizados em torno de  $-0,08$ ,  $0,53$ ,  $0,86$  e  $1,01$  V, respectivamente.

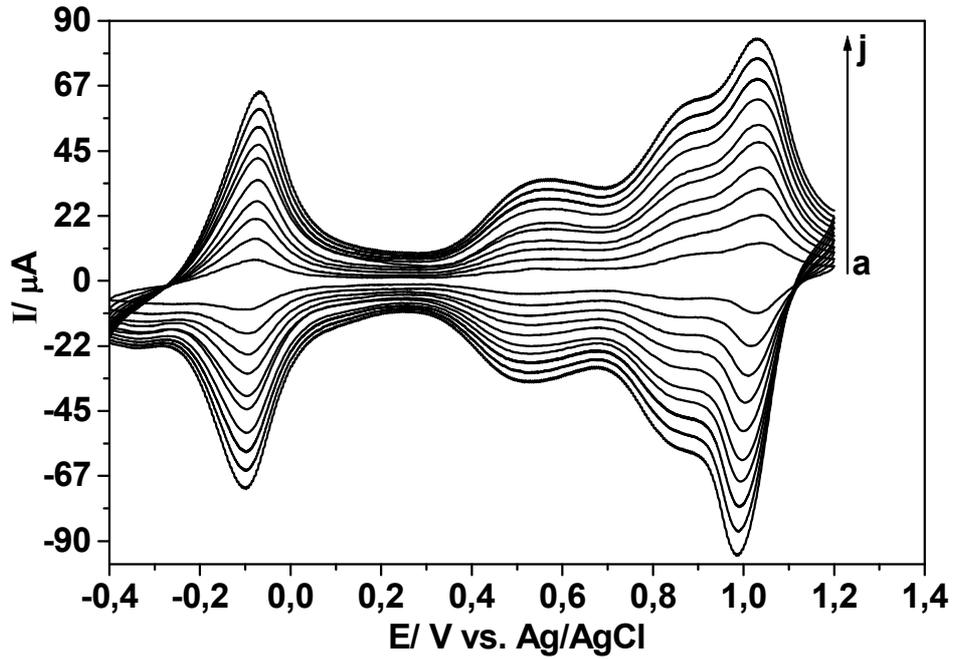
De acordo com a literatura [23] esses picos têm sido atribuídos aos seguintes processos eletródicos em eletrólito suporte contendo íons  $Na^+$ :



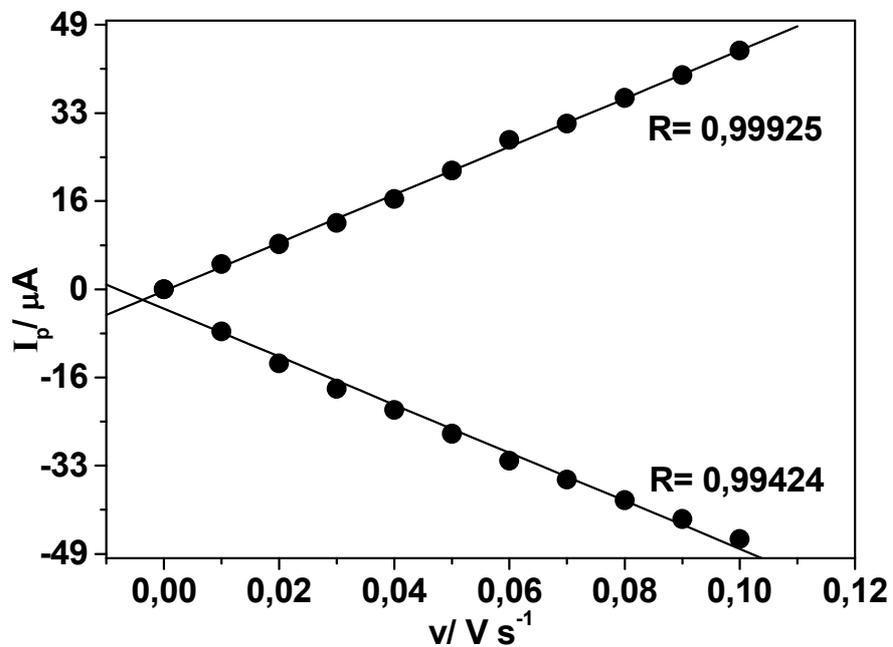


**Figura 6:** Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do eletrodo de carbono vítreo polido (a) e eletrodo de carbono vítreo modificado com o filme de hexacianoferrato de rutênio (III) (b) em solução aquosa de tampão BR pH=1,8 saturada com  $N_2$ .  $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ .

Os voltamogramas da Figura 7 mostram o efeito da velocidade de varredura no comportamento eletroquímico do filme inorgânico de hexacianoferrato de rutênio (III). As correntes de pico anódica e catódica para o primeiro par de picos, baseado no processo  $Ru^{II}O/Ru^{III}O$ , exibem uma relação linear com a velocidade de varredura, como demonstrado na Figura 8, comportamento este que é esperado para espécies confinadas na superfície do eletrodo. Para esse par redox, a separação entre o pico anódico e o pico catódico é de 5 mV a uma velocidade de  $0,01 \text{ V s}^{-1}$ . Este valor de separação de picos aumenta com o aumento da velocidade de varredura, porém, não excede 28 mV quando a velocidade de varredura é de  $0,1 \text{ V s}^{-1}$ , indicando que a transferência de elétron é muito fácil entre o complexo e a superfície do eletrodo [93]. Com o aumento da velocidade de varredura, o pico anódico e o pico catódico mudam suavemente em direção a potenciais mais positivos. O gráfico de  $\Delta E_{pa}$  versus  $\ln(v)$  mostra uma relação linear, com uma inclinação de 10 (figura não mostrada). Considerando a transferência de um elétron na reação e uma inclinação bastante pequena, há um indicativo forte de que a taxa de reação seja rápida [94].



**Figura 7:** Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com o filme de hexacianoferrato de rutênio (III) a diferentes velocidades de varredura em solução aquosa de tampão BR pH=1,8 saturada com  $N_2$ . Velocidades: (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) 0,09 e (j) 0,1  $V s^{-1}$ .



**Figura 8:** Gráfico da dependência das correntes de pico anódica e catódica com a velocidade de varredura do potencial para o par redox I. Dados extraídos da Figura 7.

## Resultados e Discussões

---

O número de elétrons ( $n$ ) envolvidos em cada um dos processos redox mostrados na Figura 6 foi calculado. Para um dado pico voltamétrico, assumindo comportamento nernstiano ideal, a corrente de pico ( $I_p$ ) pode ser relacionada com a velocidade de varredura ( $v$ ) [86 – 88] pela equação:

$$I_p = \frac{n^2 F^2}{4 R T} v A \Gamma \quad (12)$$

onde  $\Gamma$  é a concentração total de espécies que recobrem a superfície do eletrodo de carbono vítreo ( $\text{mol cm}^{-2}$ ),  $A$  é a área do eletrodo ( $\text{cm}^2$ ) e os outros termos têm seus significados usuais. A concentração total de espécies na superfície do eletrodo ( $\Gamma$ ) está relacionada com a carga ( $Q$ ) sob o pico voltamétrico [86, 87] pela equação:

$$Q = n F A \Gamma \quad (13)$$

Substituindo o produto ( $A \Gamma$ ) da Equação 13 na 12 e arrumando o resultado de uma maneira mais simples, é possível obter a expressão:

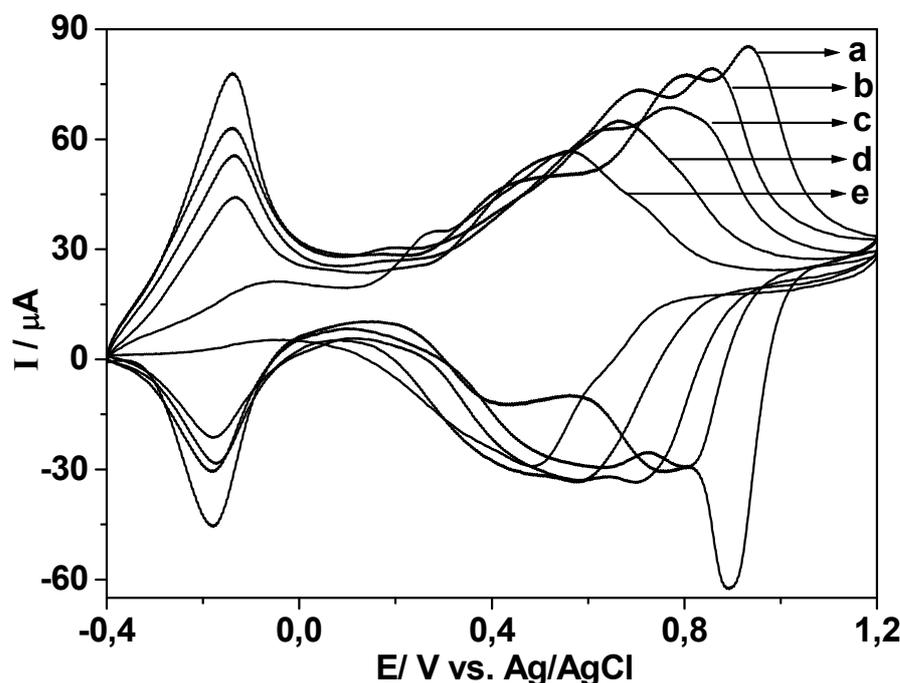
$$n = \frac{4 R T I_p}{v F Q} \quad (14)$$

A partir desta equação e com os valores das cargas calculadas ( $Q_{Ia} = 2,95 \times 10^{-5} \text{ C}$ ,  $Q_{IIa} = 5,08 \times 10^{-6} \text{ C}$ ,  $Q_{IIIa} = 5,79 \times 10^{-6} \text{ C}$  e  $Q_{IVa} = 1,37 \times 10^{-5} \text{ C}$ ), tomando como base as áreas sob os picos Ia, IIa, IIIa e IVa, respectivamente, da Figura 6, em todos os casos foram encontrados valores de  $n$  próximos a 1. Além disso, assumindo este valor aproximado de 1 elétron por molécula adsorvida e utilizando-se a Equação 13 para o cálculo de espécies adsorvidas, foi encontrado um valor de  $4,37 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$  para  $\Gamma$ , o que sugere uma monocamada depositada. Este valor está próximo ao encontrado por Paixão e colaboradores [24] em trabalho utilizando o hexacianoferrato de rutênio (III) em eletrodo de carbono vítreo para a oxidação de desoxiguanosina.

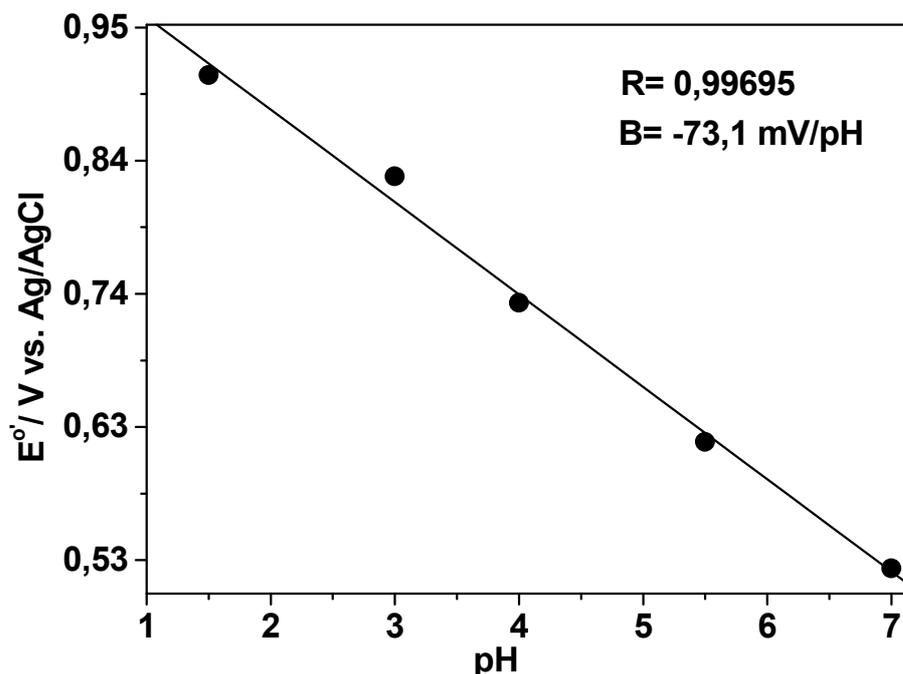
O efeito do pH no comportamento eletroquímico do filme inorgânico de hexacianoferrato de rutênio (III) foi verificado por voltametria cíclica numa faixa de

**Resultados e Discussões**

pH entre 1,8 e 7,0 e está demonstrado na Figura 9. Os resultados indicam que a resposta eletroquímica do filme é afetada pela variação do pH. Considerando o pico IV com um potencial formal em torno de 1,01 V, pode-se observar que o mesmo decresce gradualmente com o aumento de pH, sugerindo que o filme é estável somente em meio fortemente ácido (pH = 1,8). Na Figura 10 tem-se o gráfico da dependência do potencial formal ( $E^{\circ}$ ) com o pH, o qual apresenta uma inclinação de  $-73,1$  mV/pH. Este valor indica uma relação aproximada de 1 próton para cada elétron da reação [95, 96]. Valor semelhante foi observado para a transição redox  $Ru^{4+/6+}$  em eletrodo de pasta de carbono com óxido de rutênio [95, 96]. A estabilidade do filme foi, portanto, afetada pela variação do pH da solução. Quando este aumentou, a forma dos picos se deteriorou, o potencial formal se deslocou para o lado catódico e a intensidade da corrente diminuiu (Figura 9e). Portanto, em solução alcalina o filme não tem resposta porque é decomposto.



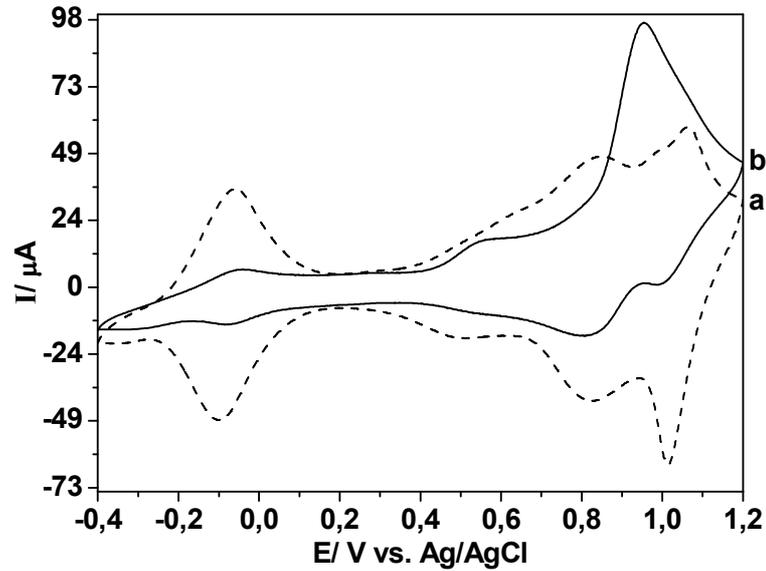
**Figura 9:** Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com o filme de hexacianoferrato de rutênio (III) em diferentes valores de pH da solução aquosa de tampão BR saturada com  $N_2$ . (a) 1,8, (b) 3,0, (c) 4,0, (d) 5,5 e (e) 7,0.  $v = 0,1$  V  $s^{-1}$ .



**Figura 10:** Gráfico da dependência do potencial formal do par de picos voltamétrico IV com o pH. Dados extraídos da Figura 9.

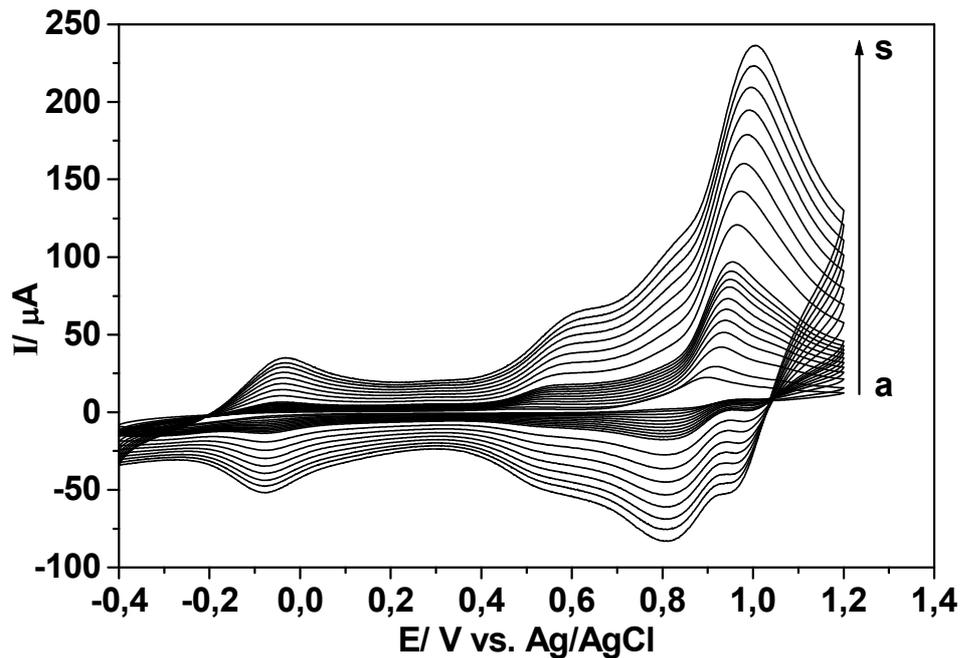
#### 4.1.2 Propriedades Eletrocatalíticas do Hexacianoferrato de Rutênio(III) para a Oxidação de Hidrazina

A Figura 11 apresenta voltamogramas do eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) em solução aquosa de tampão BR pH = 1,8, na ausência e na presença de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de hidrazina. Como se pode observar, a corrente catalítica da oxidação de hidrazina aparece na região entre os pares de picos III e IV; sugerindo que o Ru(IV), provavelmente, seja o mediador da reação. Isso é possível porque filmes inorgânicos que contenham oxi-hidróxidos de rutênio [97] ou filmes mistos de hexacianometalato com óxido de rutênio [98, 99] podem estabilizar os complexos de Ru(IV) em meio ácido. E é amplamente aceito que filmes que possuem oxo-complexos de Ru(IV) podem catalisar a eletro-oxidação de vários substratos orgânicos [100]. Por outro lado, o eletrodo apenas polido não apresentou nenhum processo de oxidação da hidrazina sobre a superfície do carbono vítreo na faixa de potencial estudada.

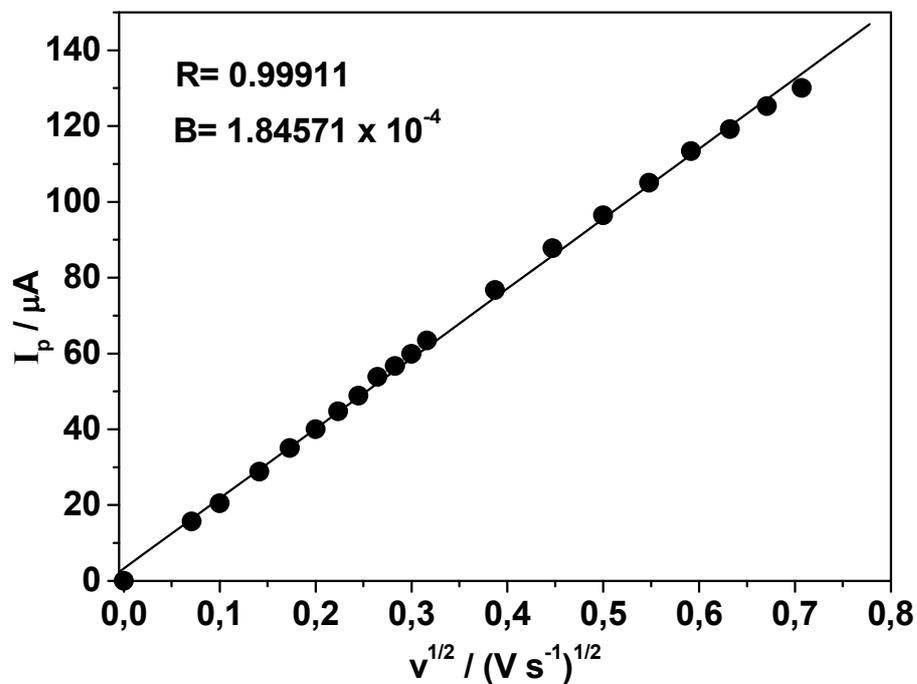


**Figura 11:** Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) em solução aquosa de tampão BR pH=1,8 na (a) ausência e (b) presença de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de hidrazina.  $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$ .

A Figura 12 mostra os voltamogramas registrados em diferentes velocidades de varredura do potencial para a oxidação da hidrazina sobre o hexacianoferrato de rutênio (III) em tampão BR pH = 1,8. A corrente de pico voltamétrica correspondente ao processo irreversível da eletro-oxidação de hidrazina varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura do potencial (Figura 13), o que caracteriza um processo eletroquímico com controle difusional na região de potenciais correspondente ao do pico voltamétrico [86 – 88].



**Figura 12:** Voltamogramas cíclicos da oxidação de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de hidrazina sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) em solução aquosa de tampão BR pH = 1,8 a diferentes velocidades de varredura do potencial. Velocidades: (a) 0,005, (b) 0,01, (c) 0,02, (d) 0,03, (e) 0,04, (f) 0,05, (g) 0,06, (h) 0,07, (i) 0,08, (j) 0,09, (k) 0,1, (l) 0,15, (m) 0,2, (n) 0,25, (o) 0,3, (p) 0,35, (q) 0,4, (r) 0,45e (s)  $0,5 \text{ V s}^{-1}$ .



**Figura 13:** Gráfico da dependência da corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura do potencial para a oxidação da hidrazina sobre hexacianoferrato de rutênio (III). Dados extraídos da Figura 12.

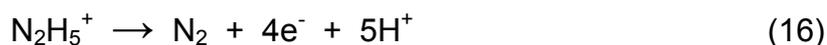
## Resultados e Discussões

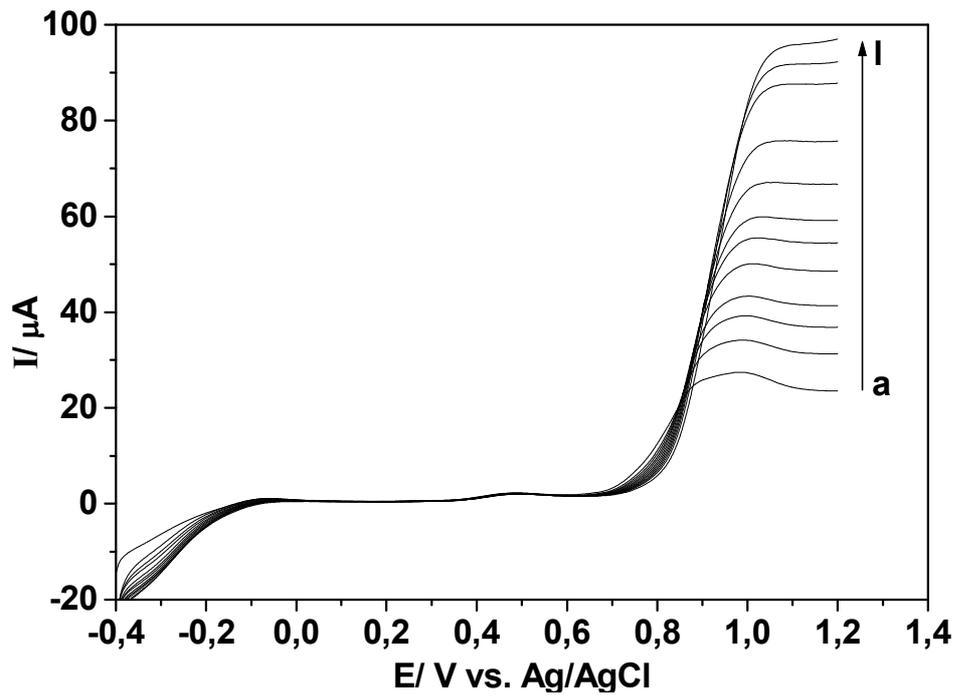
Curvas de polarização de estado estacionário, registradas a diferentes velocidades de rotação do eletrodo, para oxidação de hidrazina sobre hexacianoferrato de rutênio (III) são mostradas na Figura 14. Como se observa, com o aumento da velocidade de rotação há um aumento na corrente de oxidação de hidrazina, dessa forma, a corrente observada ( $I$ ), para um dado potencial, está relacionada com a velocidade de rotação do eletrodo ( $f$ ) [86, 101] pela equação de Koutecky-Levich:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_K} + \frac{1}{I_L} = \frac{1}{I_K} + \frac{1}{B} \cdot \frac{1}{f^{1/2}} \quad (15)$$

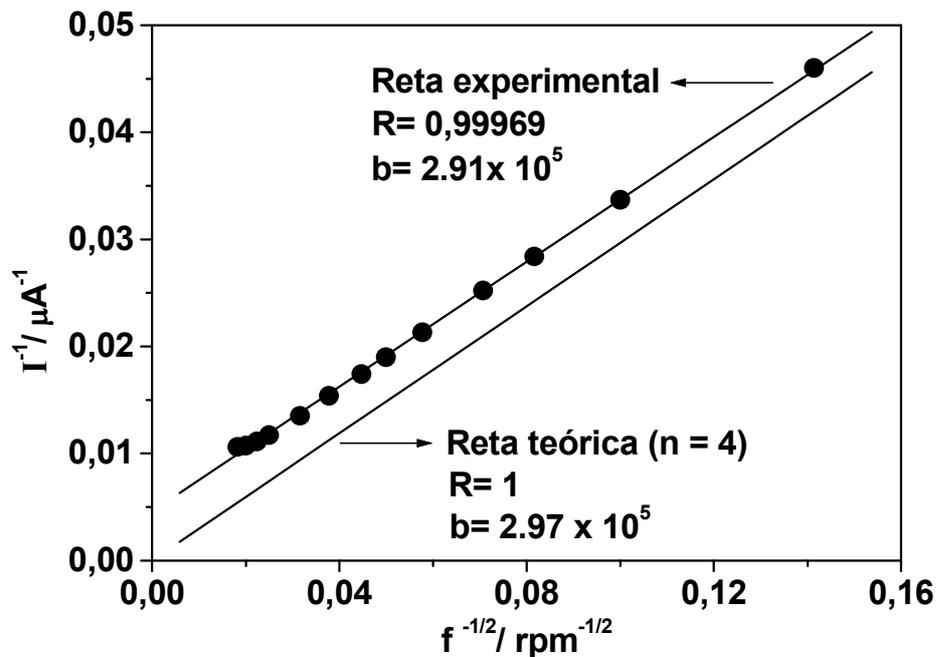
onde  $I_K$  representa a corrente cinética (ausência de qualquer efeito de transporte de massa) e  $I_L$  representa a corrente limite ou difusional abordada na Equação 7, onde aqui a expressão  $0,20 n F A D^{2/3} C^* \nu^{-1/6}$  está sendo representada pela constante  $B$ .

Assim sendo, um gráfico de  $I^{-1}$  vs.  $f^{-1/2}$  (gráfico de Koutecky-Levich) foi construído para um dado potencial (1,2 V) e é mostrado na Figura 15. O valor experimental de  $B$ , obtido a partir do coeficiente angular da reta, resultou ser da ordem de  $3,43 \times 10^{-6} \text{ A rpm}^{-1/2}$ . Este valor é bastante próximo do valor teórico de  $3,37 \times 10^{-6} \text{ A rpm}^{-1/2}$ , calculado a partir da Equação 7 com  $D = 1,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [102, 103],  $C^* = 5 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$ ,  $\nu = 1,02 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  e  $n = 4$  elétrons. Com o valor teórico de  $B$ , utilizando a Equação 15 e considerando o termo  $1/I_K$  igual a zero construiu-se uma reta teórica de Koutecky-Levich (Figura 15), para quatro elétrons, que é paralela à reta experimental, confirmando assim que o mecanismo de oxidação de hidrazina sobre hexacianoferrato de rutênio (III) em meio ácido envolve de fato a transferência de 4 elétrons por molécula reagente e produz  $\text{N}_2$  como principal produto [104], ou seja,





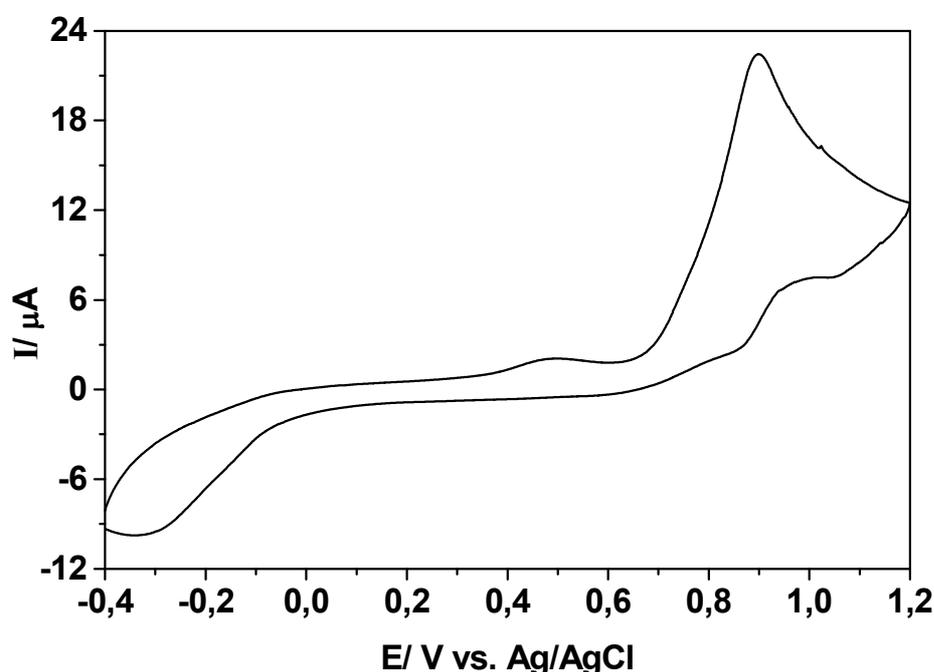
**Figura 14:** Curvas de polarização de estado estacionário da oxidação de  $5 \times 10^{-4}$  mol L $^{-1}$  de hidrazina sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) em solução aquosa de tampão BR pH = 1,8 e  $v = 0,005$  V s $^{-1}$  a diferentes velocidades de rotação do eletrodo. Velocidades de rotação: (a) 50, (b) 100, (c) 150, (d) 200, (e) 300, (f) 400, (g) 500, (h) 700, (i) 1000, (j) 1600, (k) 2000 e (l) 3000 rpm.



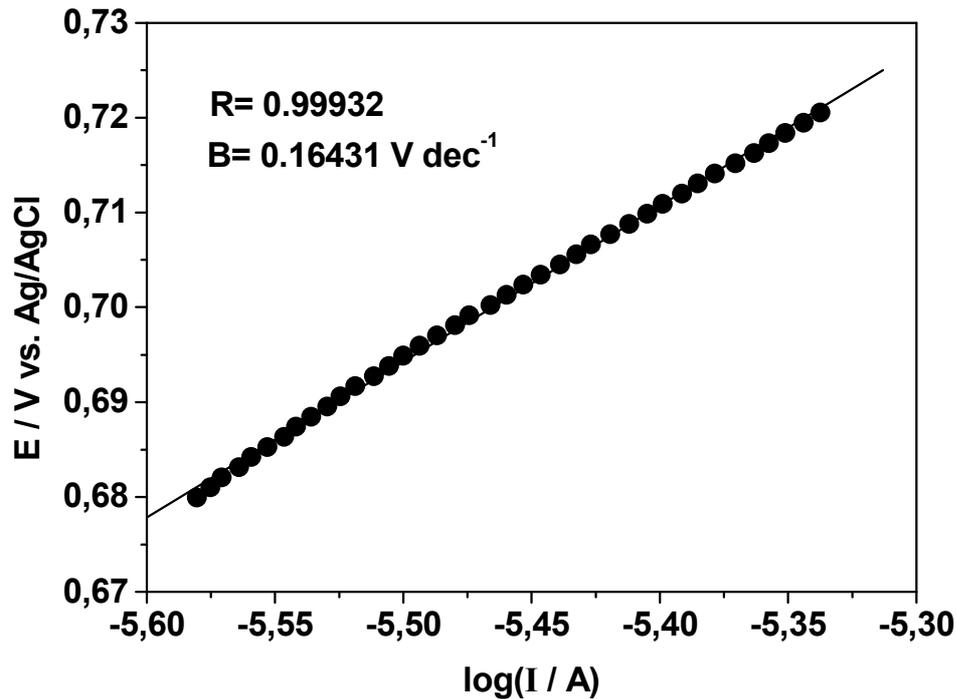
**Figura 15:** Gráficos de Koutecky-Levich (experimental e teórico) para a reação de oxidação da hidrazina sobre hexacianoferrato de rutênio (III). Dados extraídos da Figura 14 no potencial de 1,2 V.

## Resultados e Discussões

Observando a Figura 12 verifica-se que o potencial de pico para a oxidação eletrocatalítica da hidrazina muda de posição em direção a valores mais positivos de potencial, sugerindo uma limitação cinética na reação entre os sítios ativos do filme modificador e a hidrazina [105]. Assim, para se obter informações acerca da etapa determinante, tais como, o coeficiente de transferência ( $\alpha$ ) e o número de elétrons envolvidos na etapa determinante ( $n_\alpha$ ), um voltamograma do eletrodo modificado foi registrado a uma velocidade de  $0,005 \text{ V s}^{-1}$  em tampão BR pH = 1,8 na presença de hidrazina (Figura 16) e a partir deste construiu-se um diagrama de Tafel (Figura 17). Deste voltamograma, utilizou-se apenas a região próxima do início da reação de oxidação, ou seja, onde o processo difusional é desprezível, para a construção do diagrama. A inclinação obtida no gráfico de Tafel foi de  $164,31 \text{ mV dec}^{-1}$ , o que leva a se considerar que o valor de  $\alpha$  é igual a 0,64 e esse resultado sugere que 1 elétron ( $n_\alpha = 1$ ) é transferido na etapa determinante da oxidação eletrocatalítica da hidrazina [106].



**Figura 16:** Voltamograma cíclico da oxidação de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de hidrazina sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) em solução aquosa de tampão BR pH = 1,8 e  $v = 0,005 \text{ V s}^{-1}$ .

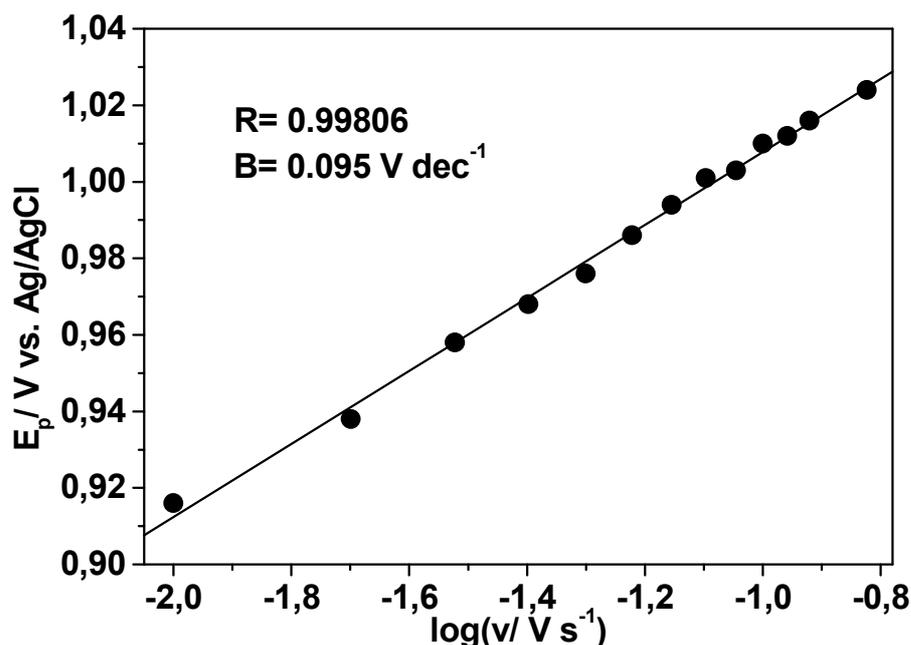


**Figura 17:** Diagrama de Tafel da reação de oxidação de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de hidrazina sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) em solução aquosa de tampão BR pH = 1,8. Dados extraídos da Figura 16.

A inclinação de Tafel pode ser calculada utilizando outro método, isto é, pode ser determinada pela seguinte equação [86, 107]:

$$E_p = K + \frac{2,3 RT}{2(1 - \alpha)n_\alpha F} \log v \quad (17)$$

onde o termo  $(2,3 RT) / 2(1 - \alpha)n_\alpha F$  é o coeficiente de Tafel e K é uma constante. A Figura 18 mostra o gráfico de  $E_p$  vs.  $\log v$ , no qual a inclinação obtida foi de  $95 \text{ mV dec}^{-1}$ , dessa forma, o valor de  $(1 - \alpha)n_\alpha$  é 0,31. Este resultado está próximo ao encontrado a partir do voltamograma da oxidação de hidrazina a  $0,005 \text{ V s}^{-1}$ , pois se  $\alpha$  for substituído por 0,64 e  $n_\alpha$  por 1, o valor encontrado será de 0,36.

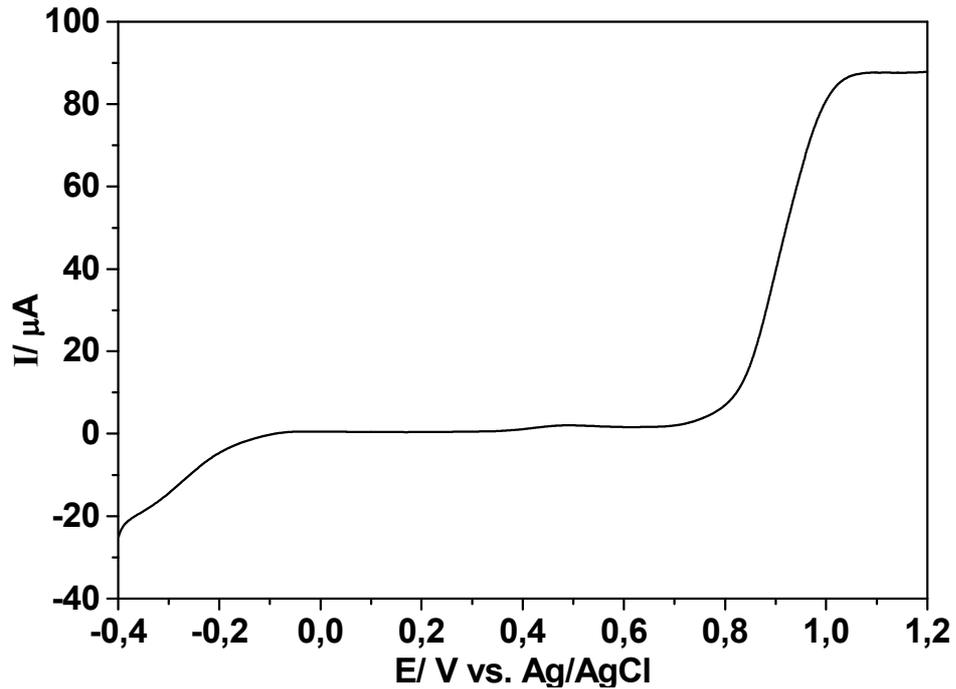


**Figura 18:** Gráfico da dependência do potencial de pico com o logaritmo da velocidade de varredura do potencial para a oxidação da hidrazina sobre hexacianoferrato de rutênio (III). Dados extraídos da Figura 12.

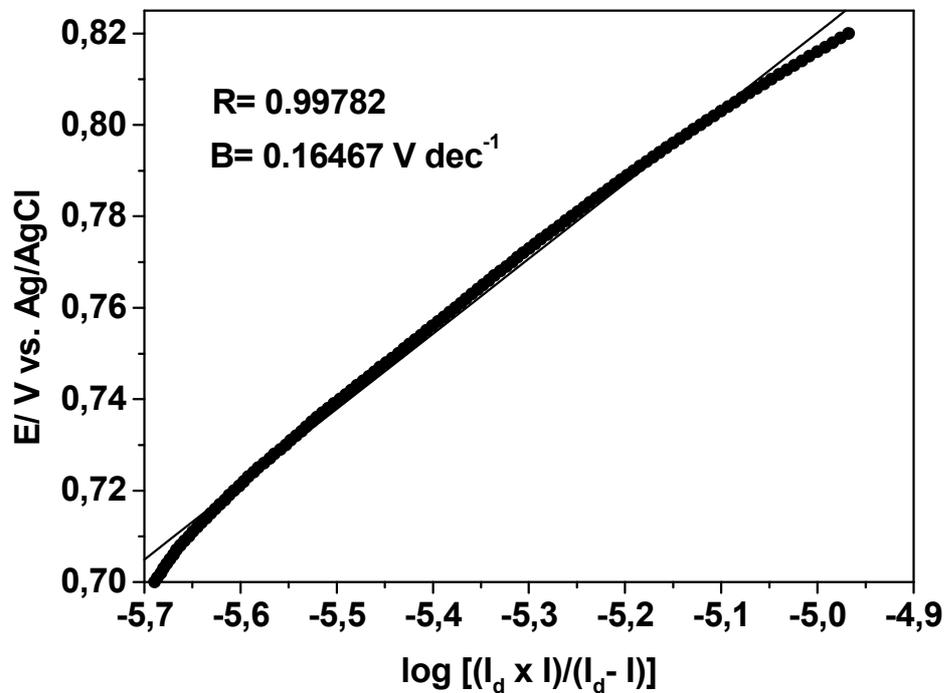
Para confirmar os resultados acima, construiu-se um diagrama de Tafel a partir de uma curva de polarização de estado estacionário, corrigida para o transporte de massa, da oxidação de hidrazina sobre hexacianoferrato de rutênio (III) como mostrado na Figura 19. Desta curva retiraram-se dados do início do processo de oxidação (início da subida da curva) para a construção do gráfico de  $E$  vs.  $\text{Log} [(I_d \times I) / (I_d - I)]$  (Figura 20), o qual apresentou uma inclinação de  $164,67 \text{ mV dec}^{-1}$ , que é um valor bem próximo ao encontrado nos estudos de voltametria cíclica.

O termo  $[(I_d \times I) / (I_d - I)]$  refere-se à corrente cinética ( $I_K$ ) do processo e é obtido a partir da Equação 15. Essa corrente é resultante do processo de transferência de carga que ocorre entre a superfície do eletrodo modificado e a hidrazina e, como já foi dito acima, é livre de qualquer efeito de transporte de massa. Por isso, essa é a corrente de interesse quando se quer estudar a etapa determinante ou número de elétrons da etapa determinante de uma reação eletroquímica.

**Resultados e Discussões**



**Figura 19:** Curva de polarização de estado estacionário da oxidação de  $5 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de hidrazina sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) em solução aquosa de tampão BR pH = 1,8 e  $v = 0,005$  V s<sup>-1</sup>.  $f = 1600$  rpm.



**Figura 20:** Diagrama de Tafel corrigido para o transporte de massa da reação de oxidação de  $5 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de hidrazina sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) em solução aquosa de tampão BR pH = 1,8. Dados extraídos da Figura 19.

## Resultados e Discussões

---

Tendo-se determinado o coeficiente de transferência ( $\alpha$ ) e o número de elétrons da etapa determinante ( $n_\alpha$ ), pôde-se então calcular o número total de elétrons ( $n$ ) do processo de oxidação da hidrazina de acordo com a seguinte equação para um processo difusional totalmente irreversível [86, 106, 108]:

$$I_p = 3,01 \times 10^5 n [(1 - \alpha)n_\alpha]^{1/2} A C^* D^{1/2} v^{1/2} \quad (18)$$

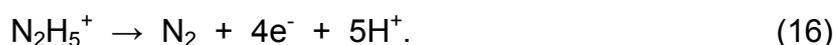
Construiu-se, então, um gráfico de  $I_p$  vs.  $v^{1/2}$ , como mostrado na Figura 13. Com o valor do coeficiente angular deste gráfico, que foi de  $1,85 \times 10^{-4} \text{ A (V s}^{-1}\text{)}^{-1/2}$  e considerando  $[(1 - \alpha)n_\alpha] = 0,36$ ,  $C^* = 1 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$  e  $D = 1,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  obteve-se o valor do número total de elétrons envolvidos no processo, que foi de aproximadamente 4.

Quanto ao pH, o efeito deste sobre o comportamento voltamétrico da eletro-oxidação catalítica de hidrazina foi investigado numa faixa de pH entre 1,8 e 5,0.

Como o  $pK_a$  da hidrazina é 7,9 [34], abaixo desse valor de pH a hidrazina estará presente em sua forma protonada [34]. Conseqüentemente, em um intervalo onde  $\text{pH} < pK_a$  a variação do potencial de pico ou do potencial de meia onda com o pH da solução obedece à seguinte equação [109]:

$$E_{p/2} = E_{p/2}^{\text{pH}=0} - 0,075 \text{ pH} \quad (19)$$

que corresponde ao seguinte processo de eletrodo:



Considerando um intervalo no qual  $\text{pH} > pK_a$ , é esperado que o potencial de meia onda varie com a seguinte equação [109]:

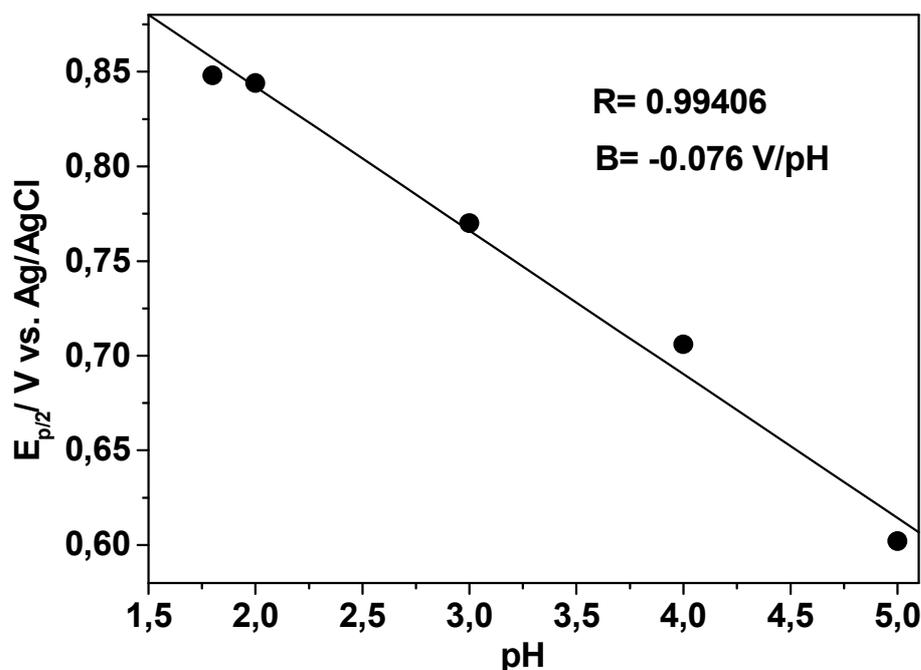
$$E_{p/2} = E_{p/2}^{\text{pH}=0} - 0,059 \text{ pH} \quad (20)$$

devido à seguinte reação de eletrodo:



### Resultados e Discussões

Sendo assim, um gráfico com valores de potencial de meia onda para a oxidação de hidrazina em função do pH da solução foi construído e é apresentado na Figura 21. Obteve-se uma inclinação de  $-0,076$  V/pH, indicando que a reação obedece à Equação 19 e se processa segundo a Reação 16.

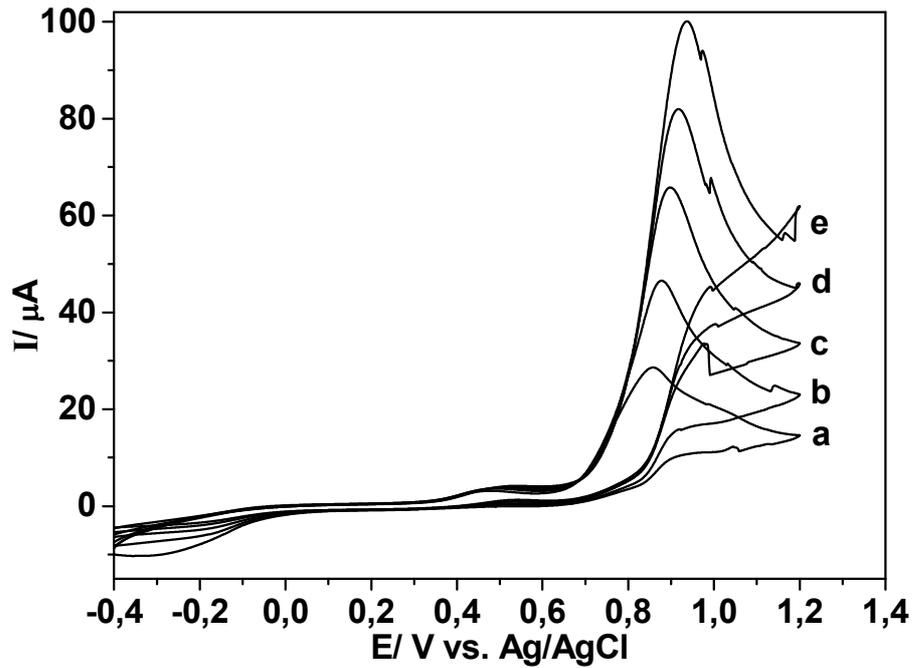


**Figura 21:** Gráfico da dependência do potencial de meia onda com o pH para a reação de oxidação de  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de hidrazina.

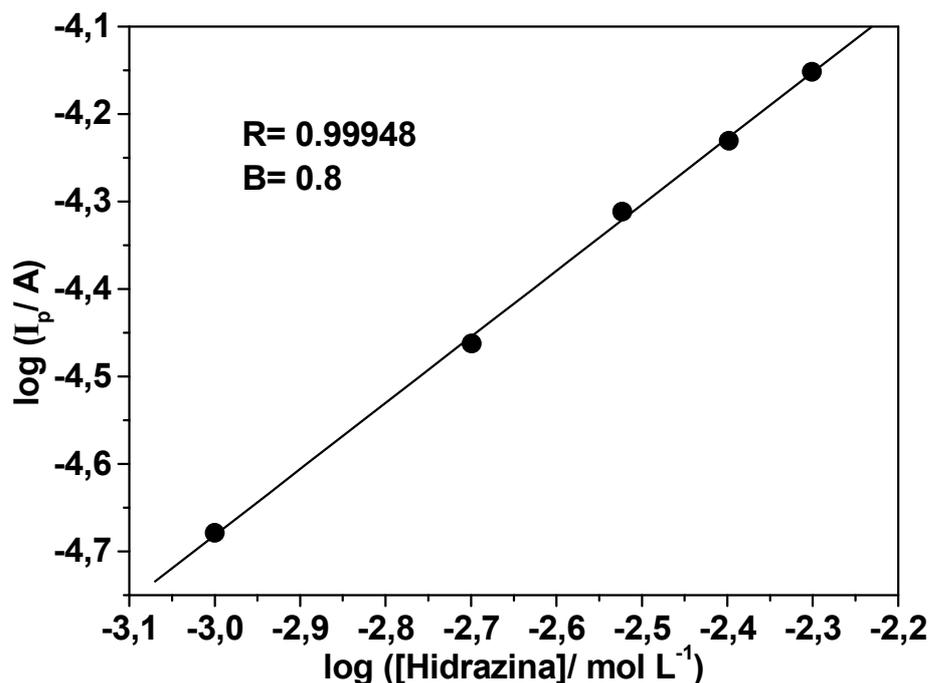
A Figura 22 mostra voltamogramas cíclicos da oxidação de hidrazina sobre hexacianoferrato de rutênio (III) obtidos a partir da variação da concentração de hidrazina no meio. Como se pode observar na Figura 22, a onda catalítica cresce com o aumento da concentração de hidrazina. Assim, a partir dos voltamogramas construiu-se uma curva de  $\text{Log}(I_p)$  vs.  $\text{Log}[\text{Hidrazina}]$  (Figura 23) e observa-se que a dependência do logaritmo da corrente de pico com o logaritmo da concentração de hidrazina é linear em uma faixa de  $1 \times 10^{-3}$  a  $5 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de hidrazina, e que a inclinação desta curva é de 0,8, sugerindo que a reação catalítica da oxidação de hidrazina obedece a uma cinética de primeira ordem com respeito à concentração de hidrazina em solução. A diferença entre o valor obtido experimentalmente (0,8) e o valor teórico (1) pode ser devido ao fato de que na reação de oxidação da hidrazina há formação de gás nitrogênio sobre o filme catalisador. Isso pode levar a um

**Resultados e Discussões**

bloqueio dos centros catalíticos e como consequência, moléculas de hidrazina não chegarão a estes centros, havendo, então, um decréscimo na corrente de oxidação e também na ordem de reação observada [110].



**Figura 22:** Voltamogramas cíclicos da oxidação de (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 e (e) 5 mmol L<sup>-1</sup> de hidrazina sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) em solução aquosa de tampão BR pH = 1,8.  $v = 0,005 \text{ V s}^{-1}$ .



**Figura 23:** Gráfico da dependência do logaritmo da corrente de pico da oxidação de hidrazina com o logaritmo da concentração de hidrazina. Dados extraídos da Figura 22.

A oxidação eletrocatalítica de hidrazina pelo eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) foi estudada também pela técnica de cronoamperometria. Experimentos cronoamperométricos utilizando um potencial fixo de 0,86 V vs. Ag/AgCl e concentrações de hidrazina numa faixa de  $1 \times 10^{-6}$  a  $50 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , como mostrado na Figura 24, foram realizados para estimar o coeficiente difusional da hidrazina em solução.

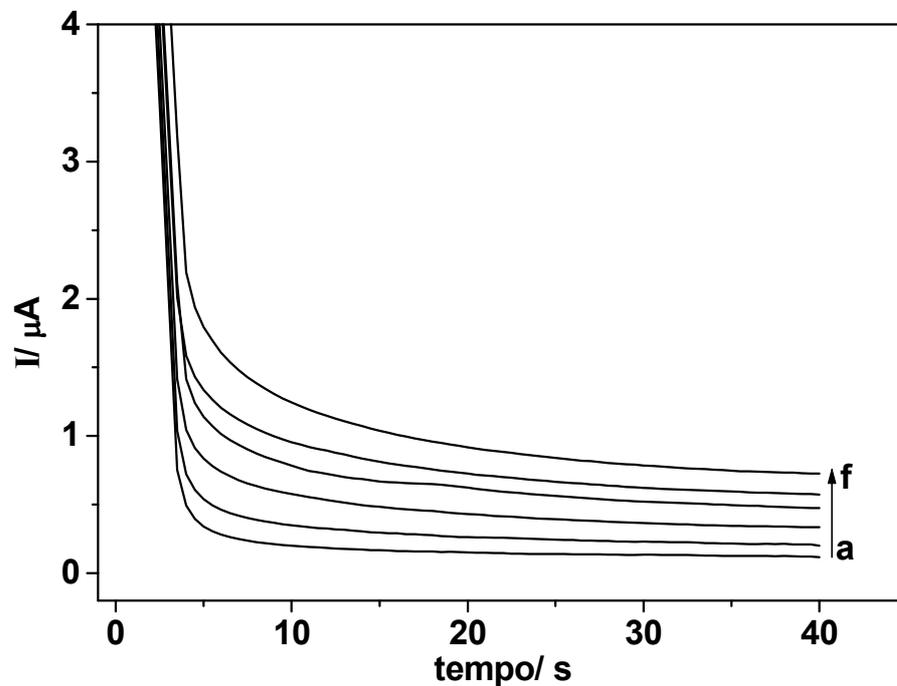
Para uma espécie eletroativa, como a hidrazina, com um coeficiente difusional  $D$ , a resposta de corrente sob controle difusional é descrita pela equação de Cottrell [86, 109]:

$$I = n F A D^{1/2} C^* \pi^{-1/2} t^{-1/2} \quad (22)$$

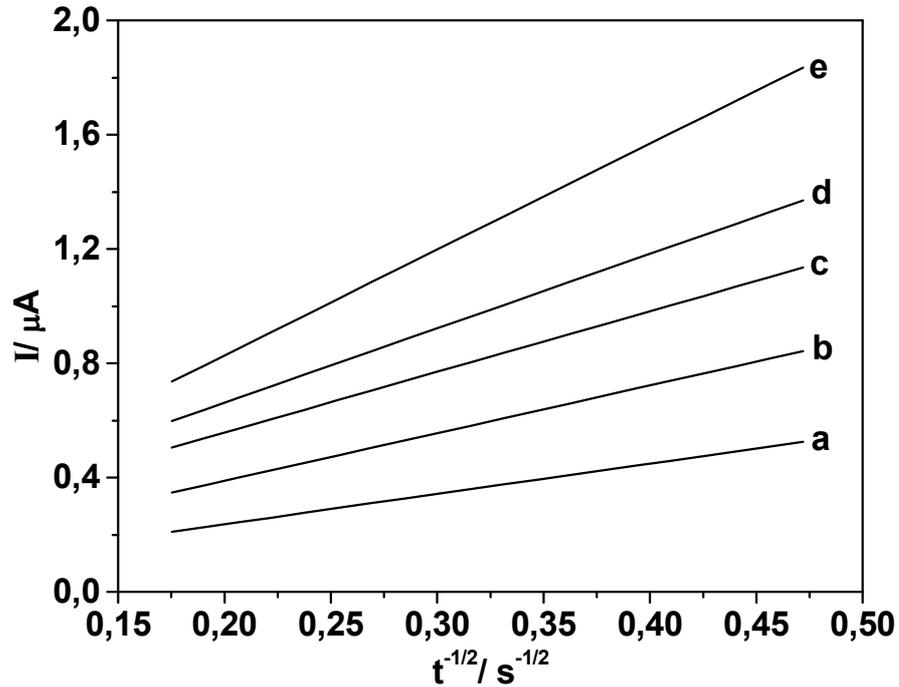
onde  $D$  é o coeficiente difusional ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) da hidrazina,  $C^*$  é concentração ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) da hidrazina na solução,  $A$  é a área do eletrodo ( $0,070 \text{ cm}^2$ ) e  $n$  é o número total de elétrons transferidos no processo ( $n = 4$ ). Da equação de Cottrell, pode-se observar que um gráfico de  $I$  vs.  $t^{-1/2}$  é linear, e que a partir da inclinação deste o valor de  $D$

### Resultados e Discussões

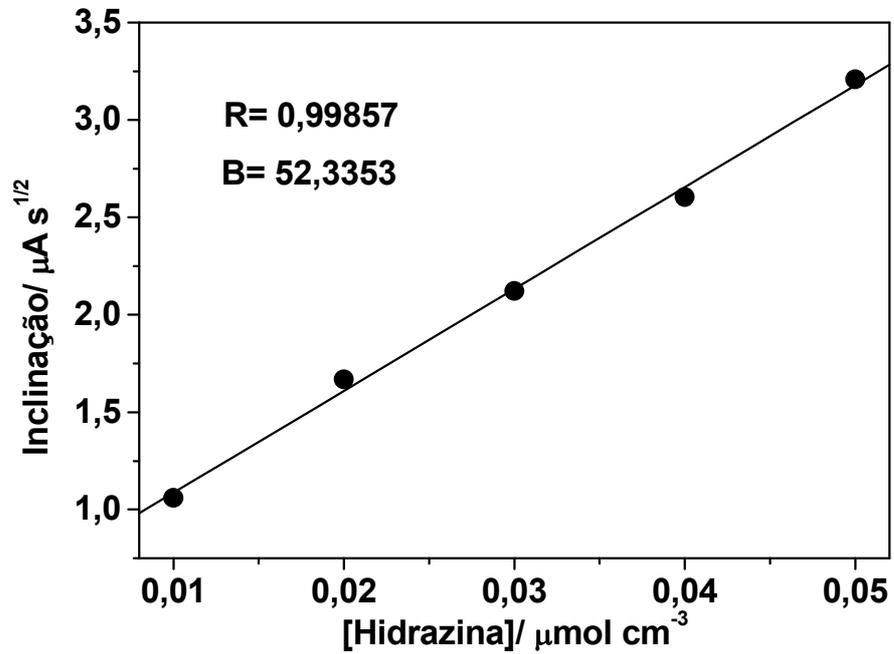
pode ser obtido. Gráficos experimentais deste tipo, para várias concentrações de hidrazina, são mostrados na Figura 25, construídos com resultados da Figura 24. As inclinações resultantes destas retas foram então plotadas contra as concentrações de hidrazina e obteve-se o gráfico visto na Figura 26, o qual tem um coeficiente angular de  $52,3353 \mu\text{A s}^{1/2} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Com este coeficiente angular e utilizando a equação de Cottrell, calculou-se o valor de D para a hidrazina, que foi de  $1,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Este valor está próximo ao utilizado neste trabalho ( $1,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) e ao reportado por outros autores [109, 111].



**Figura 24:** Curvas cronoamperométricas da oxidação de (a) 1, (b) 10, (c) 20, (d) 30, (e) 40 e (f) 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de hidrazina a um potencial fixo de 0,86 V vs. Ag/AgCl sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) em solução aquosa de tampão BR pH = 1,8.



**Figura 25:** Gráficos de Cottrell obtidos de curvas cronoamperométricas da oxidação de (a) 10, (b) 20, (c) 30, (d) 40 e (e) 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de hidrazina. Dados extraídos da Figura 24.



**Figura 26:** Gráfico da relação entre as inclinações das retas de Cottrell com as concentrações de hidrazina. Dados extraídos da Figura 25.

## 5 CONCLUSÕES

O filme de hexacianoferrato de rutênio (III) ancorado com Nafion® na superfície do eletrodo de carbono vítreo corresponde à cerca de uma monocamada adsorvida e mostrou-se extremamente dependente do pH da solução, pois, em pH fortemente ácido (pH = 1,8), ele exibiu 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 hidrazina em meio ácido, comparado ao eletrodo de carbono vítreo apenas polido. E experimentos de voltametria cíclica, nos quais se fez a variação da velocidade de varredura do potencial na presença de hidrazina revelaram que sua oxidação se processa sob controle difusional.

Com base nos diagramas de Tafel pôde-se determinar o coeficiente de transferência ( $\alpha$ ) e o número de elétrons envolvidos na etapa determinante ( $n_\alpha$ ) da eletro-oxidação de hidrazina sobre o filme de hexacianoferrato de rutênio (III), que tiveram valores de 0,64 e 1, respectivamente. Tendo-se determinado estes valores, calculou-se então, o número total de elétrons envolvidos no processo eletrocatalítico e o valor encontrado foi de 4 elétrons por molécula reagente.

Esta mesma quantidade de elétrons foi encontrada quando se construiu um gráfico de Koutecky-Levich com valores extraídos de curvas de polarização de estado estacionário, obtidas de experimentos de eletrodo de disco rotatório. Confirmou-se, assim, que o mecanismo de oxidação de hidrazina sobre hexacianoferrato de rutênio (III) em meio ácido envolve de fato a transferência de 4 elétrons e produz  $N_2$  como principal produto. E este mecanismo obedece a uma cinética de primeira ordem com relação à concentração de hidrazina.

Estudos da variação do pH do eletrólito, com a hidrazina presente, confirmaram que a transferência dos 4 elétrons é acompanhada pela transferência

### **Conclusões**

---

de 5 prótons, ou seja, uma relação de aproximadamente um próton para cada elétron transferido.

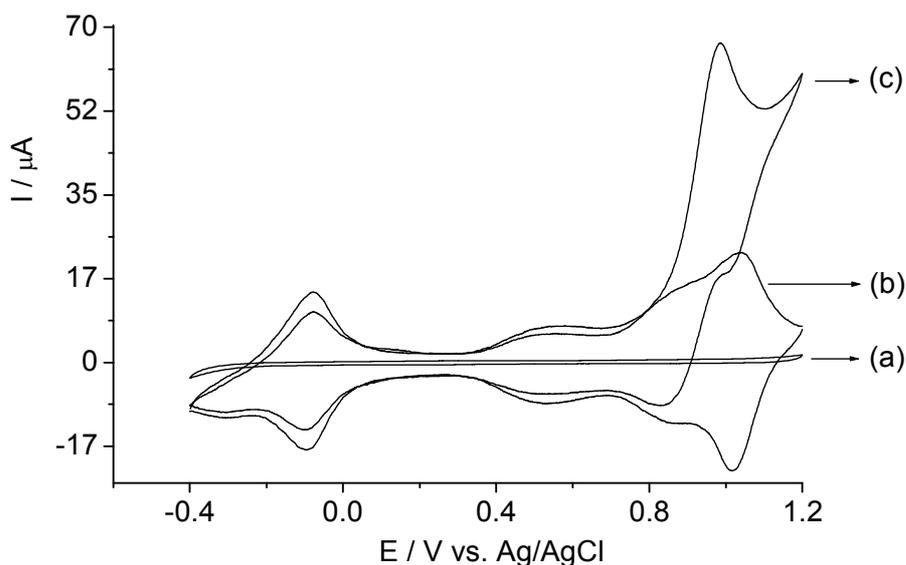
O coeficiente difusional encontrado por experimentos de cronoamperometria juntamente com a equação de Cottrell foi de  $1,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , o qual está de acordo com o encontrado na literatura.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros pretende-se estudar as propriedades eletrocatalíticas do hexacianoferrato de rutênio (III) para a oxidação de etanol e o efeito do tratamento térmico sobre a atividade eletrocatalítica deste material. Sendo assim, mostra-se a seguir alguns resultados preliminares relacionados a estas sugestões.

### 6.1 Propriedades Eletrocatalíticas do Hexacianoferrato de Rutênio(III) para a Oxidação de Etanol

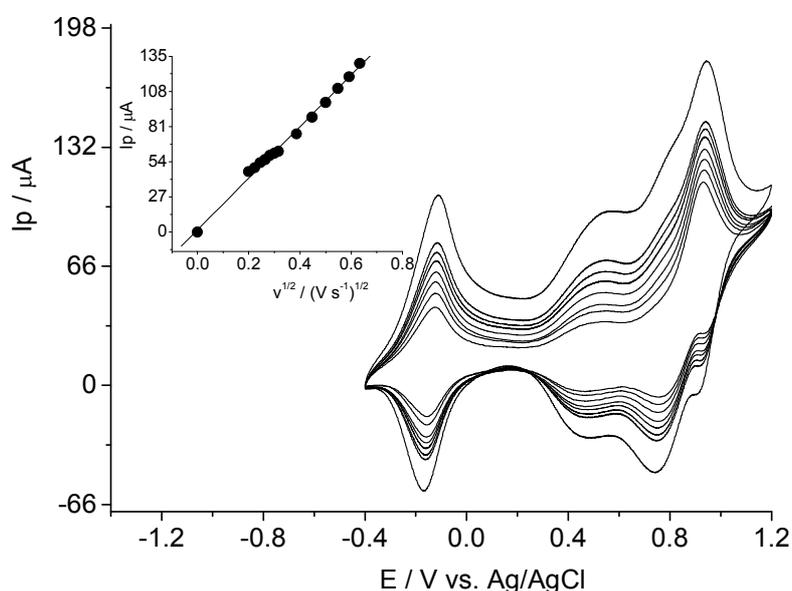
Como mostrado na Figura 27, o eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III), em solução aquosa de tampão BR pH = 1,8, apresentou atividade catalítica quando colocado na presença de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de etanol. Observa-se que a corrente catalítica aparece na mesma região de oxidação da hidrazina.



**Figura 27:** Voltamogramas cíclicos obtidos em solução aquosa de tampão BR pH=1,8 do (a) eletrodo de carbono vítreo polido na presença de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de etanol e modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) na (b) ausência e (c) presença de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de etanol.  $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ .

### Sugestões Para Trabalhos Futuros

Voltamogramas cíclicos registrados em diferentes velocidades de varredura do potencial para a oxidação de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de etanol sobre o hexacianoferrato de rutênio (III) em tampão BR pH = 1,8 são mostrados na Figura 28. Da mesma forma que acontece para a oxidação da hidrazina, a corrente de pico correspondente à oxidação do etanol varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura (Figura inserida), mostrando que a reação é controlada pelo processo de difusão do etanol até a superfície do eletrodo modificado.

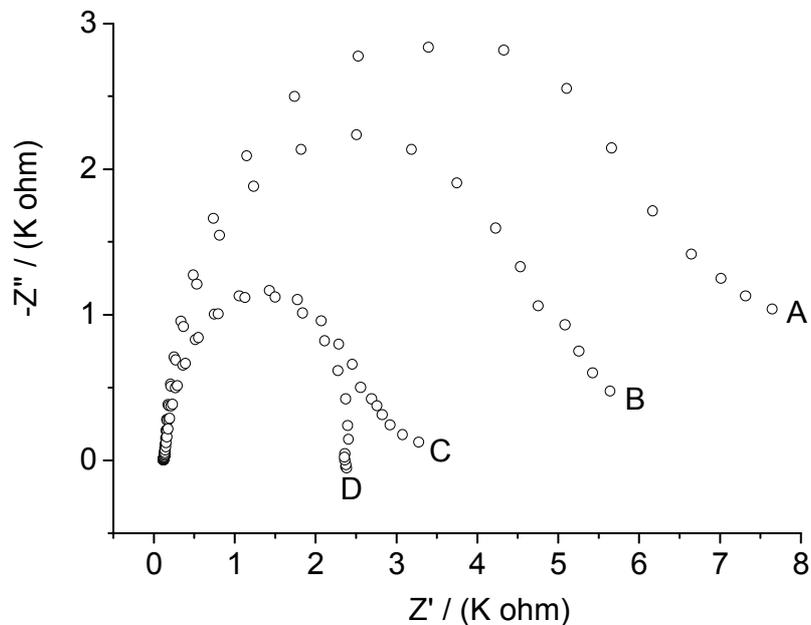


**Figura 28:** Voltamogramas cíclicos da oxidação de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de etanol sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) em solução aquosa de tampão BR pH = 1,8 a diferentes velocidades de varredura do potencial. Velocidades: 0,04, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,09, 0,1, 0,15, 0,2, 0,3 e  $0,5 \text{ V s}^{-1}$ . Figura inserida: Gráfico da dependência da corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura do potencial.

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma poderosa ferramenta para a investigação dos processos de transporte de carga e pode fornecer informações sobre as mudanças de impedância da interface eletrodo-solução durante processo eletroquímico. Gráficos de Nyquist registrados em diferentes potenciais para a oxidação do etanol sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) em tampão BR pH = 1,8 contendo  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de etanol podem ser vistos na Figura 29. O semicírculo observado pode ser atribuído

### Sugestões Para Trabalhos Futuros

a reacção de oxidação de etanol sobre a superfície do eletrodo, e seu diâmetro, em frequências elevadas, representa a resistência de transferência de carga,  $R_{ct}$ . Sabe-se que a magnitude de  $R_{ct}$  está relacionada com a resistência envolvida na cinética de oxidação electrocatalítica do etanol, de modo que é visto na Figura 29 que o diâmetro dos semicírculos (valores de  $R_{ct}$ ) diminuiu com o aumento do potencial, devido ao aumento da cinética da reacção em potenciais elevados. A diminuição da resistência de transferência de carga tem uma relação directa com o aumento da actividade catalítica para a oxidação de etanol e está de acordo com os resultados de voltametria cíclica (Figura 27c), em que o máximo do pico de corrente anódica ocorre em torno 0,98 V vs Ag / AgCl.

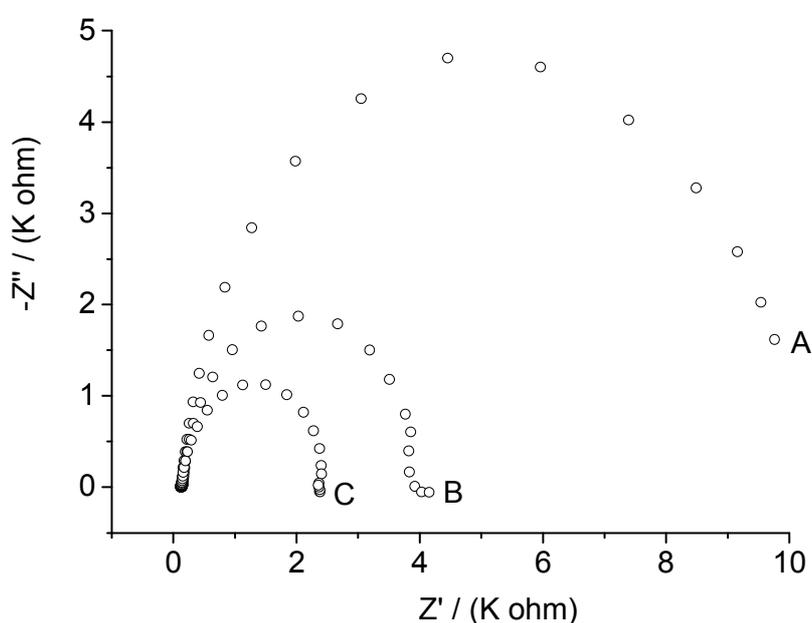


**Figura 29:** Gráficos de Nyquist da oxidação de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de etanol sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) em solução aquosa de tampão BR pH = 1,8 em diferentes potenciais. Potenciais: (A) 0,82, (B) 0,84, (C) 0,88 e (D) 0,98 V vs. Ag/AgCl.

O efeito de concentração de etanol sobre a resposta de impedância para a oxidação do etanol sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) em tampão BR pH = 1,8, obtido a um potencial fixo de 0,98 V vs Ag/AgCl, é mostrado na Figura 30. O padrão geral dos gráficos não se altera, sugerindo que o mecanismo pareça não ser afetado pelo aumento da concentração de etanol, mas a resistência de transferência de carga diminui com o

### Sugestões Para Trabalhos Futuros

aumento da concentração de etanol. Este comportamento é observado, possivelmente, porque a cinética de reação é promovida pela adsorção de etanol na superfície do eletrodo modificado.



**Figura 30:** Gráficos de Nyquist da oxidação de etanol sobre o eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) em solução aquosa de tampão BR pH = 1,8 em diferentes concentrações de etanol e potencial fixado em 0,98 V vs Ag/AgCl. Concentrações de etanol: (A) 0,1, (B) 0,5 e (C) 1,0 mol L<sup>-1</sup>.

## 6.2 Efeito do Tratamento Térmico na Atividade Eletrocatalítica do Hexacianoferrato de Rutênio(III)

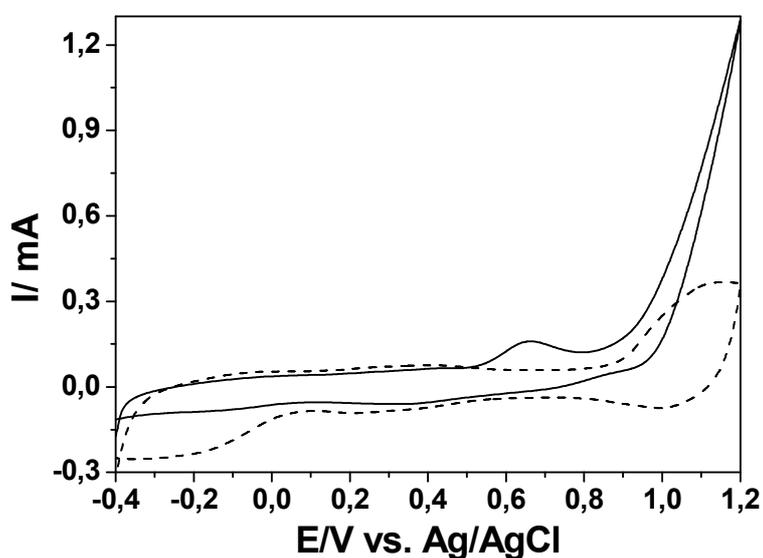
O hexacianoferrato de rutênio (III) foi impregnado sobre o Vulcan XC 72R e tratado termicamente para verificar o efeito deste tratamento sobre a atividade eletrocatalítica para a oxidação de hidrazina em meio ácido. Os experimentos utilizando este material, tanto o não tratado termicamente como o tratado, foram

### Sugestões Para Trabalhos Futuros

---

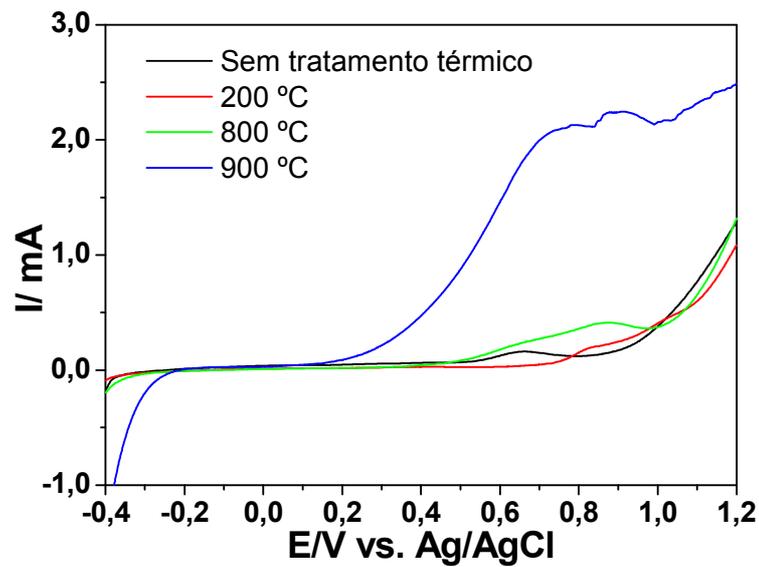
feitos em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , por ser um dos eletrólitos ácidos mais utilizados em testes de eletrocatalisadores.

Os voltamogramas cíclicos do material não tratado, na presença e ausência de hidrazina, são mostrados na Figura 31. Como se pode observar, o perfil voltamétrico do hexacianoferrato de rutênio (III) impregnado em Vulcan XC 72R é diferente do apresentado na Figura 11, porém sua atividade catalítica para oxidação de hidrazina continua.



**Figura 31:** Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de rutênio (III) impregnado em Vulcan XC 72R (sem tratamento térmico) em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  na (- - -) ausência e (—) presença de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de hidrazina.  $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ .

O efeito do tratamento térmico na eficiência catalítica do hexacianoferrato de rutênio (III), o qual foi submetido a pirólise, sob vácuo, em diferentes temperaturas:  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , são mostrados na Figura 32.



**Figura 32:** Efeito do tratamento térmico do hexacianoferrato de rutênio (III) impregnado em Vulcan XC 72R na oxidação de 0.1 mol L<sup>-1</sup> de hidrazina em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 mol L<sup>-1</sup>.  $v = 0.02 \text{ V s}^{-1}$ .

Este resultado mostra que a eficiência do material em catalisar a oxidação da hidrazina é dependente do tratamento térmico e que o material que mostrou melhor atividade catalítica foi o tratado a 900 °C. Dessa forma, é possível desenvolver um eletrocatalisador a partir do tratamento térmico do hexacianoferrato de rutênio (III) e testá-lo no ânodo de uma célula a combustível de hidrazina direta.

**7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 1 – P. R. Moses, P. Wier, R. W. Murray, *Anal. Chem.*, 47 (1975) 1882.
- 2 – E. Katz, T. Lotzbeyer, D. D. Schlereth, W. Schuhmann, H.-L. Schmidt, *J. Electroanal. Chem.*, 373 (1994) 189.
- 3 – B. Persson, *J. Electroanal. Chem.*, 287 (1990) 61.
- 4 – A. C. Pereira, A. S. Santos, L. T. Kubota, *Quím. Nova*, 25 (2002) 1012.
- 5 – M. H. Pournaghi-Azar, H. Dastango, *J. Electroanal. Chem.*, 573 (2004) 355.
- 6 – American Cyanamid Company, *The Chemistry of the Ferrocyanides*, Beacon Press, New York, (1953).
- 7 – V. D. Neff, *J. Electrochem. Soc.*, 125 (1978) 886.
- 8 – I. L. de Mattos, L. Gorton, *Quim. Nova*, 24 (2001) 200.
- 9 – Z. Gao, J. Bobacka, A. Ivaska, *Electrochim. Acta*, 38 (1993) 379.
- 10 – M. A. Malik, P. J. Kulesza, *Electroanalysis*, 8 (1996) 113.
- 11 – S. S. Narayanan, F. Scholz, *Electroanalysis*, 11 (1999) 465.
- 12 – M. S. Lin, B. I. Jan, *Electroanalysis*, 9 (1997) 340.
- 13 – T. R. I. Cataldi, G. E. De Benedetto, A. Bianchini, *Electroanalysis*, 10 (1998) 1163.
- 14 – S. Dong, Z. Jin, *J. Electroanal. Chem.*, 256 (1988) 193.
- 15 – H. E. Toma, F. T. P. Lellis, *Spectroscopy Lett.*, 21 (1988) 45.
- 16 – F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, (1988).

**Referências Bibliográficas**

---

- 17 – L. G. Shaidarova, S. A. Ziganshina, L. N. Tikhonova, G. K. Budnikov, *J. Anal. Chem.*, 58 (2003) 1144.
- 18 – P. J. Kulesza, T. Jedral, Z. Galus, *Electrochim. Acta*, 34 (1989) 851.
- 19 – T. R. I. Cataldi, G. E. De Benetto, *J. Electroanal. Chem.*, 458 (1998) 149.
- 20 – T. R. I. Cataldi, G. E. De Benetto, A. Bianchini, *J. Electroanal. Chem.*, 471 (1999) 42.
- 21 – P. J. Kulesza, B. Grzybowska, M. A. Malik, M. Chojak, K. Miecznikowski, *J. Electroanal. Chem.*, 512 (2001) 110.
- 22 – K. Kasem, F. R. Steldt, T. J. Miller, A. N. Zimmerman, *Microp. Mesop. Mater.*, 66 (2003) 133.
- 23 – S.-M. Chen, M.-F. Lu, K.-C. Lin, *J. Electroanal. Chem.*, 579 (2005) 163.
- 24 – T. R. L. C. Paixão, M. Bertotti, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 2181.
- 25 – J. D. Lee, *Química Inorgânica Não Tão Concisa*, Edgard Blücher, São Paulo, (1996).
- 26 – E. H. Vernot, J. D. MacEwen, R. H. Bruner, C. C. Haus, E. R. Kinkead, *Fund. Appl. Toxicol.*, 5 (1985) 1050.
- 27 – Z. Zhu, J. Ren, Z. Qing, *Chem. J. Chinese U.*, 14 (1992) 1710.
- 28 – G. Gao, D. Guo, H. Li, *Electrochem. Commun.*, 9 (2007) 1582.
- 29 – K. I. Ozoemena, T. Nyokong, *Talanta*, 67 (2005) 162.
- 30 – D. Guo, H. Li, *Carbon*, 43 (2005) 1259.
- 31 – M. D. G. Azorero, M. L. Marcos, J. G. Velasco, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 1909.
- 32 – D. Guo, H. Li, *Electrochem. Commun.*, 6 (2004) 999.

**Referências Bibliográficas**

---

- 33 – D. Guo, H. Li, *J. Colloid Interface Sci.*, 286 (2005) 274.
- 34 – S. M. Golabi, H. R. Zare, *J. Electroanal. Chem.*, 465 (1999) 168.
- 35 – P. Wang, Y. Yuan, X. P. Wang, G. Y. Zhu, *J. Electroanal. Chem.*, 493 (2000) 130.
- 36 – D. R. Shankaran, S. S. Narayanan, *Russ. J. Electrochem.*, 38 (2002) 987.
- 37 – A. Salimi, K. Abdi, *Talanta*, 63 (2004) 475.
- 38 – D. R. Shankaran, S. S. Narayanan, *Russ. J. Electrochem.*, 37 (2001) 1149.
- 39 – D. Jayasri, S. S. Narayanan, *J. Hazard. Mater.*, 144 (2007) 348.
- 40 – X. Ren, P. Zelenacy, S. Thomas, J. Davey, S. Gottesfeld, *J. Power Sources*, 86 (2000) 111.
- 41 – V. Baglio, A. S. Aricò, A. Di Blasi, V. Antonucci, P. L. Antonucci, S. Licocchia, E. S. Fiory, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 1241.
- 42 – H. Dohle, J. Divisek, J. Mergel, H. F. Oetjen, C. Zingler, D. Stolten, *J. Power Sources*, 105 (2002) 274.
- 43 – X. Ren, T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 466.
- 44 – Z. Jusys, T. J. Schmidt, L. Dubau, K. Lasch, L. Jorissen, J. Garche, R. J. Behm, *J. Power Sources*, 105 (2002) 297.
- 45 – H. William, L.-V. A. Paganin, E. R. Gonzalez, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 3715.
- 46 – H. Houa, G. Suna, R. Heb, Z. Wu, B. Sun, *J. Power Sources*, 182 (2008) 95.
- 47 – K. Bergamaski, E. R. Gonzalez, F. C. Nart, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 4396.
- 48 – E. Ribadeneira, B. A. Hoyos, *J. Power Sources*, 180 (2008) 238.

**Referências Bibliográficas**

---

- 49 – A. Ghumman, P. G. Pickup, *J. Power Sources*, 179 (2008) 280.
- 50 – H. Songa, X. Qiu, D. Guob, F. Li, *J. Power Sources*, 178 (2008), 97.
- 51 – Q. Wang, G. Q. Suna, L. Cao, L. H. Jiang, G. X. Wang, S. L. Wang, S. H. Yang, Q. Xin, *J. Power Sources*, 177 (2008) 142.
- 52 – E. Antolini, *J. Power Sources*, 170 (2007) 1.
- 53 – A. Serov, C. Kwak, *Appl. Catal. B: Environ.*, 91 (2009) 1.
- 54 – K.-D. Cai, G.-P. Yin, J. Zhang, Z.-B. Wang, C.-Y. Du, Y.-Z. Gao, *Electrochem. Commun.*, 10 (2008) 238.
- 55 – J.-Y. Im, B.-S. Kim, H.-G. Choi, S. M. Cho, *J. Power Sources*, 179 (2008) 301.
- 56 – S. Ueda, M. Eguchi, K. Uno, Y. Tsutsumi, N. Ogawa, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 2175.
- 57 – Y. Liu, M. Muraoka, S. Mitsushima, K.-I. Ota, N. Kamiya, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 5781.
- 58 – L. Lu, G. Yin, Y. Tong, Y. Zhang, Y. Gao, M. Osawa, S. Ye, *J. Electroanal. Chem.*, 619-620 (2008) 143.
- 59 – Y. Zhang, Le. Lu, Y. Tong, M. Osawa, S. Ye, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 6093.
- 60 – Q. Zhang, Z. Li, S. Wang, W. Xing, R. Yu, X. Yu, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 8298.
- 61 – X. Yua, P. G. Pickup, *J. Power Sources*, 182 (2008) 124.
- 62 – A. Serov, C. Kwak, *Appl. Catal. B: Environ.*, 98 (2010) 1.
- 63 – J. Ma, N. A. Choudhury, Y. Sahai, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 14 (2010) 183.
- 64 – K. Yamada, K. Yasuda, H. Tanaka, Y. Miyazaki, T. Kobayashi, *J. Power Sources*, 122 (2003) 132.

**Referências Bibliográficas**

---

- 65 – K. Yamada, K. Asazawa, K. Yasuda, T. Ioroi, H. Tanaka, Y. Miyazaki, T. Kobayashi, *J. Power Sources*, 115 (2003) 236.
- 66 – K. Yamada, K. Yasuda, N. Fujiwara, Z. Siroma, H. Tanaka, Y. Miyazaki, T. Kobayashi, *Electrochem. Commun.*, 5 (2003) 892.
- 67 – G. Gao, D. Guo, C. Wang, H. Li, *Electrochem. Commun.*, 9 (2007) 1582.
- 68 – Q. Yi, L. Li, W. Yu, Z. Zhou, G. Xu, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 295 (2008) 34.
- 69 – G.-W. Yang, G.-Y. Gao, C. Wang, C.-L. Xu, H.-L. Li, *Carbon*, 46 (2008) 747.
- 70 – B. Dong, B.-L. He, J. Huang, G.-Y. Gao, Z. Yang, H.-L. Li, *J. Power Sources*, 295 (2008) 34.
- 71 – V. Rosca, M. T. M. Koper, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 5199.
- 72 – W. X. Yin, Z. P. Li, J. K. Zhu, H. Y. Qin, *J. Power Sources*, 182 (2008) 520.
- 73 – L. Chen, G. Hu, G. Zou, S. Shao, X. Wang, *Electrochem. Commun.*, 11 (2009) 504.
- 74 – Y. Shen, Q. Xu, H. Gao, N. Zhu, *Electrochem. Commun.*, 11 (2009) 1329.
- 75 – Q. Yi, W. Yu, *J. Electroanal. Chem.*, 633 (2009) 159.
- 76 – S. J. Lao, H. Y. Qin, L. Q. Ye, B. H. Liu, Z. P. Li, *J. Power Sources*, 195 (2010) 4135.
- 77 – G. Karim-Nezhad, R. Jafarloo, P.S. Dorraji, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 5721.
- 78 – K. Asazawa, K. Yamada, H. Tanaka, M. Taniguchi, K. Oguro, *J. Power Sources*, 191 (2009) 362.
- 79 – Y. Wang, Y. Wan, D. Zhang, *Electrochem. Commun.*, 12 (2010) 187.
- 80 – Y. Lin, R. Ran, Y. Guo, W. Zhou, R. Cai, J. Wang, Z. Shao, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 2637.

**Referências Bibliográficas**

---

- 81 – H. Qin, Z. Liu, Y. Guo, Z. Li, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 2868.
- 82 – M. R. Andrew, W. J. Gressler, J. K. Johnson, R. T. Short, K. R. Williams, *J. Appl. Electrochem.*, 2 (1972) 327.
- 83 – K. Tamura, T. Kahara, *J. Electrochem. Soc.*, 123 (1976) 776.
- 84 – L. J. M. J. Blomen, M. N. Mugerwa, *Fuel Cell Systems*, Plenum Press, New York, (1993).
- 85 – K. Asazawa, K. Yamada, H. Tanaka, A. Oka, M. Taniguchi, T. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 8024.
- 86 – A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, (2001).
- 87 – J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, VHC Publishers, New York, (1994).
- 88 – C. M. A. Brett, A. M. Brett, *Electrochemistry – Principles, Methods and Applications*, Oxford University Press, London, (1994).
- 89 – D. K. Gosser Jr., *Cyclic Voltammetry – Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*, VHC Publishers, New York, (1993).
- 90 – I. F. Hu, D. H. Karweik, T. Kuana, *J. Electroanal. Chem.*, 188 (1985) 59.
- 91 – V. G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, English Translation, New Jersey, (1962), Prentice Hall, Englewood Cliffs.
- 92 – *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 57<sup>th</sup> Edition, CRC Press, Florida, (1977).
- 93 – S. Bharathi, M. Nogami, S. Ikeda, *Langmuir*, 17 (2001) 7468.
- 94 – T. R. I. Cataldi, A. M. Salvi, D. Centonze, L. Sabbatini, *J. Electroanal. Chem.*, 406 (1996) 91.
- 95 – A. S. Kumar, K. C. Pillai, *J. Solid State Electrochem.*, 4 (2000) 408.

**Referências Bibliográficas**

---

- 96 – J.-M. Zen, A. S. Kumar, J.-C. Chen, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 165 (2001) 177.
- 97 – C. Shi, F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.*, 362 (1993) 273.
- 98 – J. P. Kulesza, L. R. Faulkner, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 66.
- 99 – T. R. I. Cataldi, D. Centonze, A. Guerrieri, *Anal. Chem.*, 67 (1995) 101.
- 100 – I. G. Casella, M. R. Guascito, A. M. Salvi, E. Desimoni, *Anal. Chim. Acta*, 354 (1997) 333.
- 101 – M. H. Pournaghi-Azar, H. Nahalparvari, *J. Electroanal. Chem.*, 583 (2005) 307.
- 102 – J. Zhang, Y. H. Tse, W. J. Pietro, A. B. P. Lever, *J. Electroanal. Chem.*, 406 (1996) 203.
- 103 – J. A. P. Chaves, *Propriedades eletrocatalíticas da ftalocianina de manganês e da ftalocianina tetracarboxilada de ferro para redução de oxigênio e oxidação de hidrazina*, São Luís, (1997).
- 104 – M. M. Ardakani, P. E. Karami, P. Rahimi, H. R. Zare, H. Naeimi, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 6118.
- 105 – J. Zheng, Q. Sheng, L. Li, Y. Shen, *J. Electroanal. Chem.*, 611 (2007) 155.
- 106 – M. R. Majidi, A. Jouyban, K. Asadpour-Zeynali, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 6248.
- 107 – Y.-D. Zhao, W.-D. Zhang, H. Chen, Q.-M. Luo, *Talanta*, 58 (2002) 529.
- 108 – F. Pariente, E. Lorenzo, F. Tobalina, H. D. Abruna, *Anal. Chem.*, 67 (1995) 3936.
- 109 – S. M. Golabi, H. R. Zare, M. Hamzehloo, *Microchem. J.*, 69 (2001) 13.
- 110 – U. Scharf, E. W. Grabner, *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 233.
- 111 – B. C. Wang, X. Q. Cao, *J. Electroanal. Chem.*, 309 (1991) 147.