

Partículas de CoO(OH) Dispersas em Pasta de Carbono Aplicado na Eletrooxidação de Compostos Fenólicos

Janaína S. Bonini^a, Filipe Q. Mariani^a, Eryza G. de Castro^a, Andressa Galli^a, Rafael Marangoni^a, Fauze J. Anaissi^{*a}

^aUniversidade Estadual do Centro-Oeste, Setor de Ciências Exatas e da Terra, Departamento de Química, Laboratório de Materiais e Compostos Inorgânicos, Rua Simeão Varela de Sá, 03. CEP: 85040-080 – Guarapuava, Paraná. Brasil.

Article history: Received: 04 August 2015; revised: 24 September 2015; accepted: 30 September 2015. Available online: 22 December 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v7i4.780>

Abstract: In this work, particles of cobalt oxyhydroxide (III), CoO(OH), synthesized by alkaline precipitation were used in a carbon paste electrode modified [CPEM_CoO(OH)] for the detection of phenolic compounds (catechol, guaiacol, pyrogallol and salicylic acid). The cobalt-based electrode acts as the electron mediator, where the ion Co(III) acts effectively in the oxidation/reduction of analyte, via reductive dissolution. As a result, the modified carbon paste electrode [CPEM_CoO(OH)] exhibited good performance in the detection of phenolic compounds in a concentration range between 0 to 0.15 $\mu\text{mol L}^{-1}$, with a limit of detection (LOD) of 10^{-8} mol L^{-1} . The electrochemical studies were performed using the techniques of cyclic voltammetry and linear.

Keywords: cobalt oxyhydroxide (III); modified electrode; electrochemical detection; phenolic compounds

1. INTRODUÇÃO

Óxidos de metais de transição, especialmente os de cobalto (III), vêm obtendo notoriedade no meio científico por apresentar propriedades particulares como a de mediadores de elétrons na oxidação/redução de compostos orgânicos [1]. O oxidróxido de cobalto (III) é considerado um composto não estequiométrico com estados de oxidação que podem variar de +2,5 até +3,4 [2, 3, 4] e apresenta propriedades semicondutoras, embora seja controversa [5, 6]. O composto já citado exibe propriedades eletrocromáticas, eletrocatalíticas e capacitivas [7, 8], podendo ser obtido por diferentes metodologias como a do complexo precursor [3], eletrodeposição [9], sonicação [10], entre outras. No presente trabalho, a metodologia empregada para obtenção das partículas de CoO(OH) foi a de precipitação que apresenta vantagens como facilidade de operação, equipamentos simples e baixo custo [11].

Do ponto de vista da eletroanalítica, a modificação da superfície de eletrodos apresenta pontos positivos como redução considerável de

sobretensões e aumentos na taxa de transferência de elétrons de modo constante, desejado para reações redox no eletrodo [12,13]. A classe dos eletrodos quimicamente modificados (EQM) abrange, entre outros, também os eletrodos de pasta de carbono grafite modificados (EPCM), no qual consistem basicamente de uma mistura de pó de grafite, aglutinante e um modificador específico. Para a preparação da pasta de carbono, esta deve ter alta pureza, baixa capacidade de adsorção de oxigênio e apresentar uma distribuição granulométrica uniforme. O aglutinante (serve para dar consistência à pasta) deve ser quimicamente inerte, eletroinativo, imiscível com a água e não conter impureza.

Uma das principais vantagens da pasta de carbono para a construção de sensores é que esses eletrodos possibilitam a modificação interna do material eletródico, diferentemente do que ocorre com os eletrodos sólidos convencionais, em que a modificação ocorre apenas na superfície. A maioria dos modificadores (compostos orgânicos e inorgânicos) utilizados nestes eletrodos proporciona um aumento no desempenho do eletrodo, promovendo o aprimoramento da sensibilidade, seletividade e

*Corresponding author. E-mail: fjanaissi@gmail.com

estabilidade do dispositivo. [14]. Na literatura, encontram-se disponíveis um número grande de trabalhos onde foi empregada a pasta de carbono grafite modificada com CoO(OH), EPC_CoO(OH), para monitorar os mais variados analitos, tais como ácido pirúvico [15], glicose [9], monóxido de carbono [3] etc.

Como se observa, a detecção de compostos orgânicos se destaca, visto que podem afetar de maneira direta ou indireta o homem e o ambiente [16]. Um exemplo de poluente ambiental são os compostos fenólicos, que podem atuar de maneira dual, com efeitos positivos ou negativos sobre o ambiente e o homem. Compostos fenólicos (CFs) podem ser encontrados nos mais variados lugares: águas residuárias, ambiente de trabalho das indústrias têxteis e alimentícias, pesticidas, borrachas, corantes, branqueadores, formulações farmacêuticas, etc. [17, 18, 19].

Tais compostos apresentam alta toxicidade e são de difícil degradabilidade na natureza, mas pelo homem ocorre a fácil absorção através da pele e mucosas podendo ficar concentrados em órgãos como o fígado e o pulmão. Em contrapartida, esses mesmos compostos fenólicos podem apresentar características benéficas ao homem [20] e são encontrados em abundância no reino vegetal, em particular como produtos do metabolismo de plantas [21]. São empregados principalmente na indústria farmacêutica, de corantes, madeireiras, entre outras [22, 23, 24, 25, 26]. Diante do cenário apresentado, uma detecção seletiva e rápida é requerida quando são analisadas matrizes complexas contendo compostos fenólicos tanto em recursos hídricos (onde são despejados poluentes orgânicos de maneira indiscriminada) quanto em matérias-primas nas indústrias (cosmética, alimentos, fármacos) [19, 20, 27, 28].

Na literatura é possível encontrar valores distintos para a determinação da concentração dos analitos já citados, bem como a metodologia empregada para a quantificação destes compostos. A. J. Saleh Ahammad *et al* [28] modificaram eletrodo de carbono vítreo com politionina (PHT) para a determinação de hidroquinona e catecol por voltametria de pulso diferencial, em 0,1 mol L⁻¹ de solução tampão de fosfato (PBS, pH = 7), onde os valores de limite de detecção (LD) para HQ e CT foram, respectivamente, 30 nmol L⁻¹ e 25 nmol L⁻¹. Já em trabalho similar, Huanshun Yin e colaboradores [22] determinaram igualmente a HQ e o CT por pulso diferencial, entretanto nesse caso, o modificador

utilizado no eletrodo de carbono vítreo (GCE – glass carbon electrode) foi grafeno e quitosana. Os valores encontrados de LD para HQ foi de 7,5x10⁻⁷ mol L⁻¹.

Corli Witthuhn e colaboradores [29] determinaram analito guaiacol utilizando um biossensor, a base da enzima peroxidase, a qual na presença de peróxido de hidrogênio reage com o guaiacol para formar um componente marrom, o 3-3'-dimetoxi-4,4'-bifenoquinona, que pode ser detectado por espectrofotometria em 420 nm ou 470 nm. Pelo método de adição de padrão, o valor determinado utilizando o biossensor enzimático foi de 6,3x10⁻⁸ mol L⁻¹ e, adicionalmente, por CG-MS (cromatografia gasosa associada com massa) foi 16,41x10⁻⁶ mol L⁻¹. Para o analito pirogalol, a literatura dispõe de trabalhos como de Shamsa Kanwal *et al.* [30], no qual é empregada a metodologia de quimiluminescência de injeção em fluxo de alta sensibilidade para determinação do LD, o valor encontrado foi de 6,0x10⁻¹¹ mol L⁻¹. Também, para a determinação de pirogalol, M. Reza Hormozi Nezhad *et al.* [17] empregaram a detecção óptica baseada na banda de ressonância plasmônica de superfície, a fim de estimar o valor de LD, que foi estimado em 3,2x10⁻⁷ mol L⁻¹.

O propósito deste trabalho está relacionado ao comportamento mediador do eletrodo de pasta de carbono modificado com oxi-hidróxido de cobalto (III), EPMC_CoO(OH), avaliado por meio de técnicas eletroquímicas (voltametria cíclica e linear) em condição alcalina, para eletrooxidação de compostos orgânicos (Figura 1) calculando a sensibilidade para cada um dos analitos.

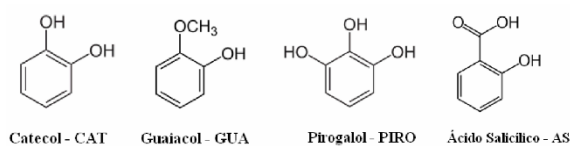


Figura 1. Fórmulas estruturais dos compostos fenólicos (CFs) utilizados na eletrooxidação mediada pelo EPMC_CoO(OH).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os reagentes utilizados são de pureza analítica (PA) e utilizados conforme recebido, sem nenhum processo de purificação adicional. Nitrato de cobalto (II) hexahidratado (Co(NO₃)₂.6H₂O, Sigma-Aldrich), hidróxido de sódio (NaOH, Perquim), peróxido de hidrogênio (H₂O₂, CRQ), foram utilizados na preparação do CoO(OH). Carbono

grafite (Sigma-Aldrich) e óleo mineral (Nujol[®]) na preparação do eletrodo de pasta de carbono, como eletrodo de trabalho. Os analitos fenólicos utilizados foram: catecol (C₆H₆O₂, Sigma-Aldrich), guaiacol (C₇H₈O₂, Sigma-Aldrich), pirogalol (C₆H₆O₃) e ácido salicílico (C₇H₆O₃, Sigma-Aldrich). As soluções estoque (5x10⁻⁵ mol L⁻¹) dos analitos fenólicos foram preparadas com água ultrapura previamente fervida (à 90°C) no dia dos experimentos eletroquímicos. Todo material utilizado (balões volumétricos, espátulas, béqueres etc), passou por um procedimento de limpeza com solução sulfocrômica, seguida de lavagem com água deionizada (5 vezes). Procedimento adotado para assegurar a ausência de quaisquer resíduos orgânicos de difícil remoção, que pudessem interferir nas análises.

Preparação do oxi-hidróxido de cobalto [CoO(OH)]

A síntese do CoO(OH) foi realizada em duas etapas, sendo a primeira para obtenção do precursor hidróxido de cobalto (Co(OH)₂ – CoHP), por meio da modificação da rota experimental descrita por Yang *et al.* [11]. Na primeira etapa foram dissolvidos 2,32g de nitrato de cobalto(II) hexahidratado em 160 mL de água ultrapura. A seguir, a esta solução foram adicionados, gota a gota sob vigorosa agitação, 100 mL de uma solução aquosa de NaOH (0,10 mol L⁻¹) à 45 °C. Após 3 horas de reação, o sólido rosa precipitado foi separado por centrifugação, lavado com água ultrapura e seco à temperatura ambiente. Na segunda etapa da reação, a amostra do CoHP foi usada para preparar seu derivado o oxi-hidróxido de cobalto (III) (CoO(OH)). Foram dispersos 1,33g do precursor CoHP em 37,5 mL de água ultrapura, à 45°C aquecido em banho de areia e sob agitação constante. À esta solução de CoHP, foram adicionados 3,7 mL de peróxido de hidrogênio 30% e 9,36 mL de solução de NaOH (8 mol L⁻¹). A mistura foi mantida sob agitação por 18 horas onde foi obtido um sólido marrom (CoO(OH)), que foi separado por centrifugação, lavado com água ultrapura e seco à temperatura ambiente. As partículas de CoO(OH) apresentam tamanho médio de 380 nm, facilmente dispersável na pasta de carbono de forma homogênea.

Medidas Eletroquímicas

As medidas voltamétricas foram realizadas usando um potenciostato/galvanostato BASi, modelo C3 Stand. Utilizou-se uma cela convencional de vidro

pirex[®], com capacidade para 5,0 mL contendo tampa em Teflon[®], com encaixe para a desoxigenação da amostra com nitrogênio e posicionamento dos eletrodos, sendo eles: eletrodo com cavidade (volume de ~125,7 mm³) para pasta de carbono modificado com CoO(OH) como eletrodo de trabalho, eletrodo de referência Ag/AgCl (3,0 mol L⁻¹ KCl) e um fio de platina como eletrodo auxiliar. A solução do eletrólito suporte foi previamente desaerada por 10 minutos (N₂), antes de cada experimento, para remoção do oxigênio dissolvido na solução.

Para a modificação do eletrodo de trabalho, foi realizado o preenchimento da cavidade do eletrodo de trabalho com a pasta composta por 0,02 g de CoO(OH), 0,08 g de grafite e 20 µL de Nujol[®]. A fração em massa (20% CoO(OH)/80% grafite) foi escolhida por apresentar uma razão sinal/ruído adequado para as aplicações eletroanalíticas, foram testadas as frações 5%/95% e 10%/90%, cuja razão sinal/ruído foram altas. Para realização das medidas eletroquímicas (em triplicata) foram utilizados 16 mL de eletrólito suporte (NaOH 0,1 mol L⁻¹) na cela eletroquímica. Alíquotas de solução dos compostos fenólicos (catecol, guaiacol, pirogalol e ácido salicílico) foram adicionada considerando a faixa de concentração entre 0 e 15,0 ×10⁻⁸ mol L⁻¹. Foram preparados três eletrodos de pasta de carbono modificado para cada analito fenólico, não realizamos renovação da superfície, e sim três varreduras (cíclica ou linear) sucessivas para cada alíquota, descartando assim as duas primeiras varreduras.

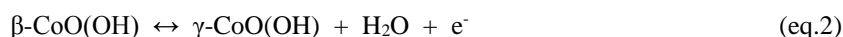
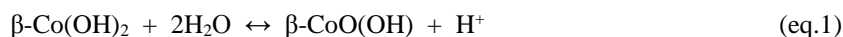
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Resposta eletroquímica dos eletrodos modificados - EPC_CoO(OH)

Inicialmente, foi realizado estudo envolvendo o eletrodo de pasta de carbono (EPC) contendo apenas o agente aglutinante (Nujol[®]), na presença de solução eletrolítica (NaOH - 0,1 mol L⁻¹) contendo compostos fenólicos. Na Figura 2A observa-se uma série de voltamogramas cíclicos (VCs) onde se verifica a ausência de picos relativos a oxidação/redução dos analitos.

De acordo com Chang e colaboradores [4], oxi-hidróxido de cobalto em meio alcalino pode apresentar os pares redox Co^{II}/Co^{III} e Co^{III}/Co^{IV}. Pela série de VCs da Figura 2B, é possível confirmar a presença do primeiro par redox correspondente a conversão do β-Co^(III)O(OH) para β-Co^(III)(OH)₂ e o segundo par redox referente a conversão

eletroquímica da fase γ -CoO(OH) de valência +3 para a fase β estequiométrica com valência +3, conforme equações 1 e 2.



Os VCs do eletrodo modificado com CoO(OH), em função da velocidade de varredura, podem ser observados na Figura 2 B. A corrente de pico varia linearmente com a velocidade de varredura em um intervalo de 5 a 100 mV s^{-1} , indicando que a velocidade do processo é controlada por adsorção das espécies à superfície do eletrodo. O fenômeno é baseado em um processo controlado pela

transferência de carga e transporte de massa, neste caso para sistemas quase-reversíveis, onde a equação de Nernst é parcialmente obedecida [14]. Os sistemas quase-reversíveis possuem alguns indicativos como: $I_p \propto \text{velocidade}$; $I_{pa}/I_{pc} = 1$ quando $\alpha = 1$; $\Delta E_p > 59/n$ mV; etc. O sistema tende a irreversibilidade a medida que a velocidade aumenta [14,33,34].

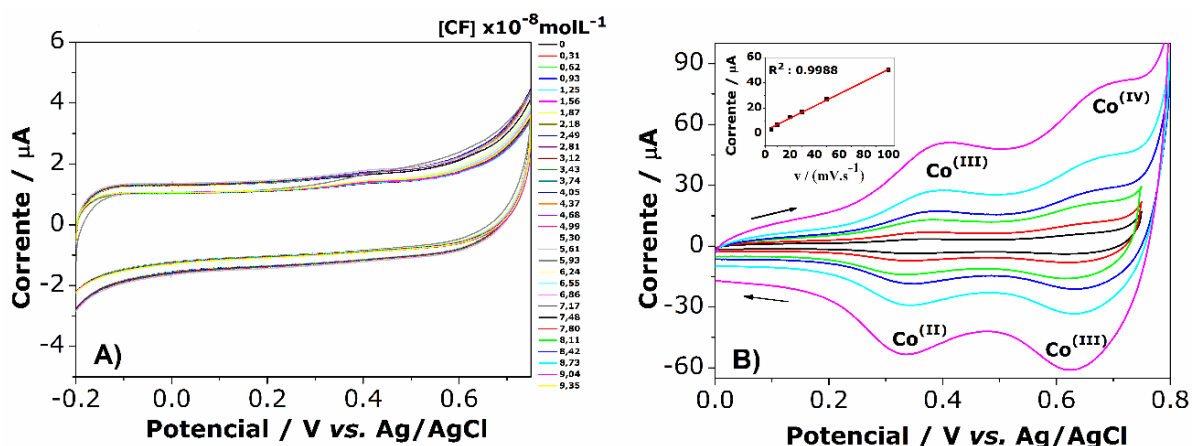


Figura 2. VCs obtidos (A) utilizando eletrodo EPC não modificado preenchido com grafite e Nujol[®] em NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e velocidade de varredura 50 mV.s^{-1} . (B) EPMC₋CoO(OH) em NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} . **Inserido (B)** relação linear de I_p (Co^{III}) vs v (mV.s^{-1}).

Tabela 1. Potencias de oxidação/redução com os respectivos ΔE_p para cada espécie.

Potencial (V)	Co ^{II}	Co ^{III}	Co ^{III}	Co ^{IV}
E_{ox}	-	-	0,227	0,516
E_{red}	0,160	0,473	-	-
ΔE_p	0,313		0,289	

Eletrooxidação dos compostos fenólicos

Compostos fenólicos ou fenóis com anel aromático com grupos funcionais (OH-) ou com cadeias laterais apresentam possibilidade de serem oxidados ou reduzidos às suas respectivas formas e apresentam potenciais de oxidação variáveis, onde quanto maior o número de elétrons dos aceitadores substituintes ligados ao núcleo, maior o potencial e mais facilitado a redução [35]. A Figura 3A exibe de

forma esquematizada a possibilidade de oxidação/redução do CoO(OH), de acordo com os pares $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ para $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{IV}}$, seguida da oxidação/redução dos compostos fenólicos.

De acordo com a literatura [36], onde o composto fenólico em questão é o pirogalor, pôde-se observar a representação detalhada da oxidação da mesma, Figura 3B. A representação pode ser associada com a oxidação dos compostos fenólicos

estudados neste trabalho (Figura 4).

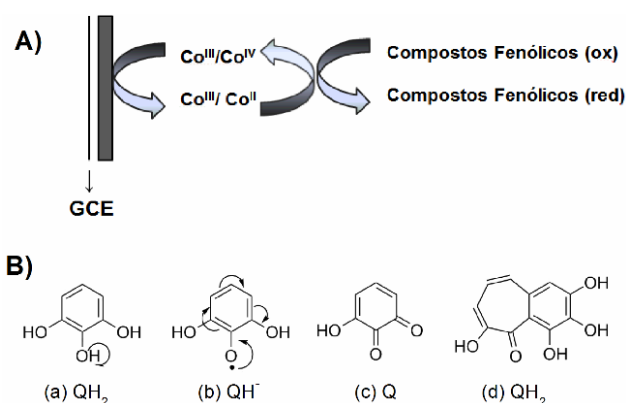


Figura 3: **A)** Diagrama da interface de oxidação/redução do EPMC_CoO(OH) na presença de compostos fenólicos. **B)** Adaptação do esquema de reação redox do pirogalol [36].

O esquema (Figura 3A) pode ocorrer caracteristicamente na presença de minerais que contenham em sua constituição metais de transição, neste caso, oxi-hidróxido de cobalto é encontrado na natureza na forma do mineral heterogênea, que

podem participar de reações de oxidação-redução com espécies inorgânicas e orgânicas em solução sobrejacente, conhecida como dissolução redutiva, equação 3 [1].



Stone e Ulrich [1] propõe que o mecanismo de dissolução redutiva, ocorre de acordo com as etapas

descritas abaixo e considerando a equação 3, onde Q representa os compostos fenólicos.

- (1) Formação do complexo precursor: $[\text{Co}^{\text{III}}\text{O}(\text{OH})] + \text{QH}_2 \leftrightarrow [\text{Co}^{\text{III}}\text{O}(\text{OH})\text{-QH}_2]$;
- (2) Transferência de elétron: $[\text{Co}^{\text{III}}\text{O}(\text{OH})\text{-QH}] \leftrightarrow [\text{Co}^{\text{II}}(\text{OH})_2\text{-Q}]$;
- (3) Liberação da forma oxidada “Q”: $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{OH})_2\text{-Q}] \leftrightarrow [\text{Co}^{\text{II}}(\text{OH})_2] + \text{Q}$;
- (4) Liberação do Co^{II}: $[\text{Co}^{\text{III}}\text{O}(\text{OH})\text{-Co}^{\text{II}}(\text{OH})_2] + n\text{H}^+ \leftrightarrow [\text{Co}^{\text{III}}\text{O}(\text{OH})] + \text{Co}^{\text{II}}$.

Na primeira etapa deste mecanismo [1] tem-se a formação de um complexo precursor, onde o composto fenólico é adsorvido na superfície do $[\text{CoO}(\text{OH})]$, antes mesmo da transferência eletrônica. Neste passo, para cada próton (H^+) transferido para a superfície do óxido tem-se também um elétron transferido, salientando que este tipo de reação onde há transferência de prótons são usualmente observadas nos processos de oxirredução de compostos orgânicos na presença de complexos de metais de transição (ex. Mn e Co). Quando ocorre a transferência de átomos de hidrogênio há a formação de radicais semiquinona na superfície do óxido metálico que serão consumidos na formação de

produtos mais estáveis da reação (*p*-benzoquina e Co(II)).

Nas etapas 2 e 3, verifica-se a liberação da quinona do complexo precursor com redução do cobalto. Na etapa 4, tem-se a liberação do Co^{II} em solução e a presença do Co^{III} na superfície do óxido, onde um novo sítio ativo do óxido é formado para cada redução de íons metálicos liberados. A etapa de transferência de prótons muitas vezes auxilia na etapa de desprendimento do átomo metálico. O número exato de elétrons na reação de dissolução redutiva não é conhecido com precisão, uma vez que há a presença de dois ou mais estados de oxidação na superfície dos

óxidos [1].

Nos VCs (Figura 4) são mostrados o comportamento do EPCM_CoO(OH) em função da variação da concentração dos respectivos analitos fenólicos em solução. Os potenciais de pico e dados eletroquímicos estão sumarizados na Tabela 2. De acordo com os parâmetros da VC (Tabela 2) ocorrem diferenças de energia nos potenciais de oxidação e redução para o pico relativo à eletroatividade do CoO(OH). Para o potencial anódico essa diferença está dentro da margem de erro do próprio

equipamento, pois variam entre os valores de 440 e 450 mV. Por outro lado, o potencial catódico apresenta uma variação maior, entre os valores de 260 a 280 mV. A diferença de potencial ΔE_p corrobora com o perfil eletroquímico do EPCM_CoO(OH), que pode ser caracterizado como quase-reversível. Observando um aumento crescente na irreversibilidade [14,33] em função do analito, conforme segue: AS < PIRO < CAT < GUA.

Tabela 2. Dados retirados do estudo de VC com diferentes analitos.

Analitos	$E_{anódico}$ (V)	$E_{catódico}$ (V)	ΔE_p (V)	R^2	b (sensibilidade)
CAT	0,447	0,272	0,175	0,975	$9,04 \times 10^7$
GUA	0,451	0,266	0,185	0,988	$1,58 \times 10^8$
PIRO	0,446	0,274	0,172	0,988	$2,14 \times 10^7$
AS	0,443	0,277	0,166	0,921	$7,93 \times 10^7$

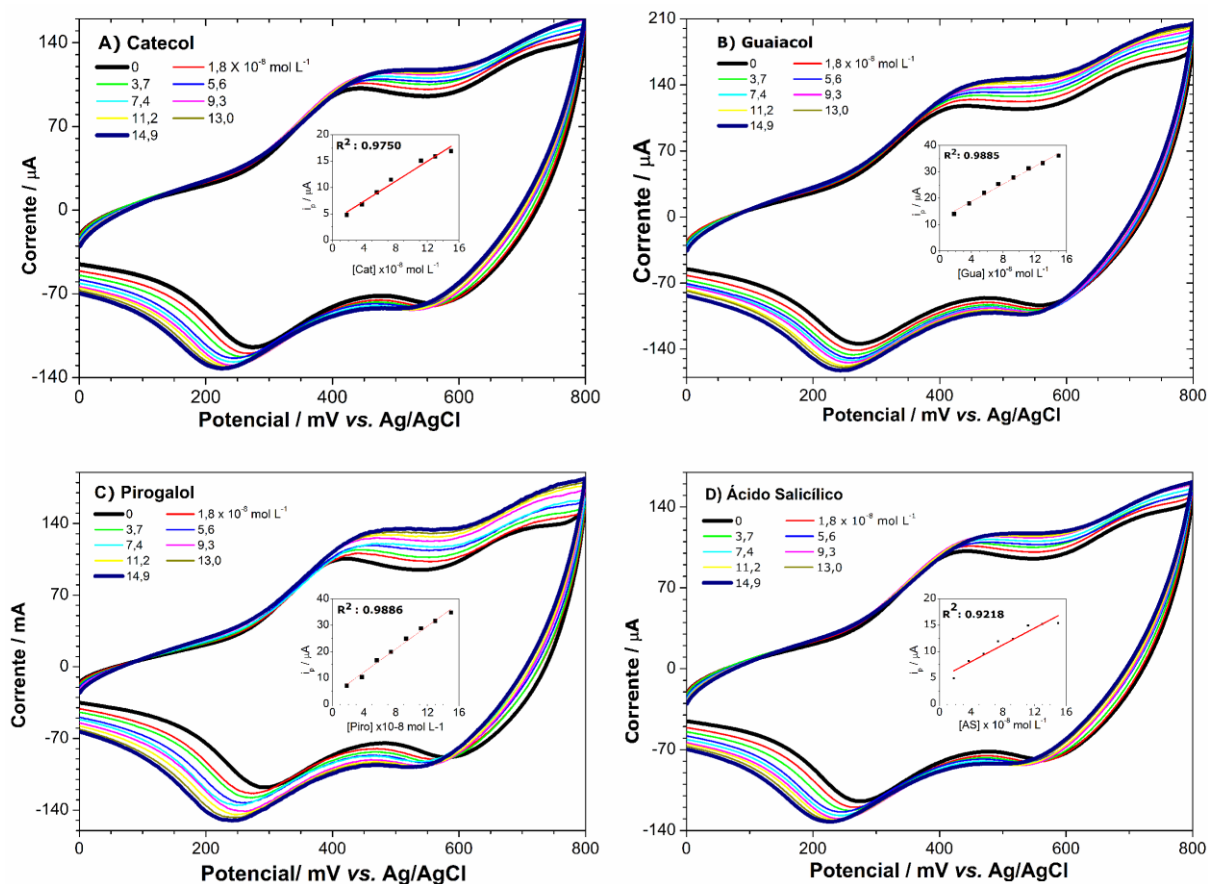


Figura 4. VC do EPCM_CoO(OH) em relação aos analitos fenólicos. Inserido: curva analítica com faixa linear trabalho entre 0 e $15,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

Com propósito de utilizar uma técnica mais simples para averiguar o comportamento do EPMC_CoO(OH) na eletrooxidação dos compostos fenólicos, optamos pela da voltametria linear. Conforme mostrado por Stadnik e colaboradores [39] técnicas de pulso, como voltametria de pulso normal (VPN) ou voltametria de onda quadrada (VOQ), requerem parametrização de fatores como amplitude (mV), frequência (Hz) e incremento (mV). Para eletrodos quimicamente modificados, envolveria um maior tempo de resposta, devido à necessidade de que para cada parâmetro avaliado, seria necessário realizar uma etapa de limpeza da superfície eletródica. Adicionalmente, as técnicas de pulso como a VPD e a VOQ, promovem medidas rápidas, o que muitas vezes dificulta a resposta eletroquímica do analito de interesse, quando investigado sobre um eletrodo quimicamente modificado, gerando voltamogramas comprometidos, com menor intensidade de corrente e picos mais largos, afetando a sensibilidade da técnica. Por outro lado, a sensibilidade demonstrada

pelo EPMC_CoO(OH) (10^{-8} mol L⁻¹) aliado à técnica de voltametria linear, justifica o uso de técnicas menos sensíveis e de maior facilidade de manipulação.”

A Figura 5 mostra que o catecol apresenta perfil voltamétrico mais definido, a medida que os analitos são utilizados, associado ao alargamento da curva voltamétrica, na ordem do AS para GUA para PIRO. Na Figura 5 são apresentadas as curvas analíticas para os respectivos compostos fenólicos, e as medidas foram realizadas em triplicata. A partir das curvas de voltametria linear foi possível estimar os valores de limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ). Os gráficos inseridos (Figura 5) correspondem ao estudo da reprodutibilidade, onde o guaiacol e o ácido salicílico apresentam o melhor resultado dentre os compostos fenólicos, passando por um resultado intermediário do pirogalol e do catecol. Os valores LDs e LQs para cada analito estão sumarizados na Tabela 3.

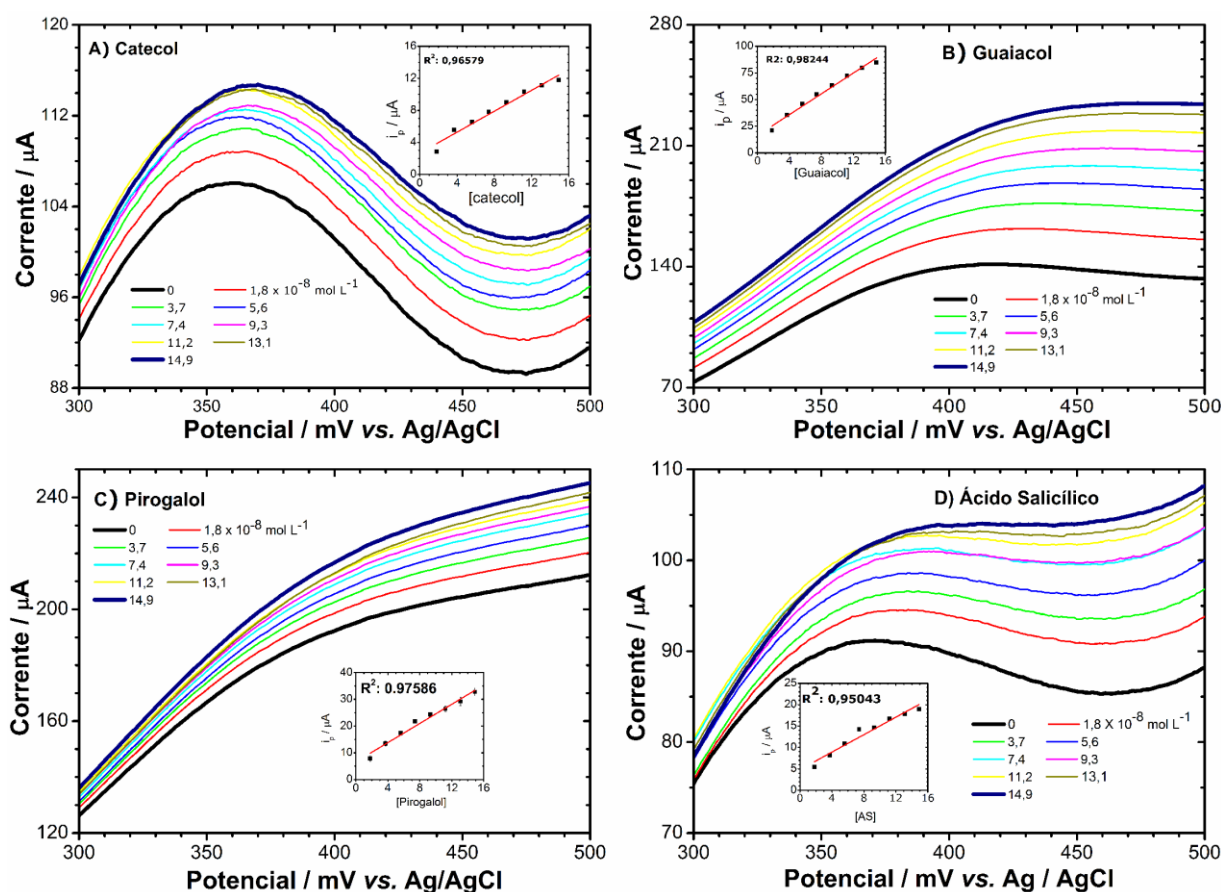


Figura 5. VL para o EPMC_CoO(OH) na presença de diferentes concentrações dos analitos fenólicos, NaOH (0,5 mol L⁻¹), velocidade de 50 mV s⁻¹. Inserido: curva analítica com faixa linear trabalho entre 0 e 15,0 × 10⁻⁸ mol L⁻¹.

Tabela 3. Dados retirados do estudo de VL com diferentes analitos.

Analito	LD (mol L ⁻¹)	LQ (mol L ⁻¹)	R ²	b (sensibilidade)
CAT	1,4 x10 ⁻²	4,7 x10 ⁻²	0,965	39,113
GUA	1,2 x10 ⁻⁸	4,2 x10 ⁻⁸	0,982	531,099
PIRO	4,0 x10 ⁻⁴	13,3 x10 ⁻⁴	0,975	120,803
AS	4,5 x10 ⁻⁸	1,5 x10 ⁻⁷	0,950	64,308

4. CONCLUSÃO

Eletrodo de pasta de carbono modificado com oxi-hidróxido de cobalto, EPCM_CoO(OH), foi utilizado na eletrooxidação de compostos fenólicos em solução alcalina (NaOH - 0,1 mol L⁻¹). O EPCM foi aplicado para os compostos fenólicos (catecol, guaiacol, pirogalol e ácido salicílico) utilizando as técnicas rotineiras de voltametria cíclica e voltametria linear, que são de fácil compreensão. Os resultados demonstram que o EPCM_CoO(OH) apresenta capacidade eletrocatalítica para a oxidação dos compostos fenólicos escolhidos.

A eletrocatalise ocorre na forma de dissolução redutiva, e demonstrou ser sensível a variação dos analitos na faixa de concentração entre de 1,8 a 15,0 x 10⁻⁸ mol L⁻¹ para a técnica de voltametria cíclica, considerada menos sensível e inapropriada para testes de sensores. Os limites de detecção calculados por voltametria linear foram da ordem de 10⁻² para catecol e de 10⁻⁸ mol L⁻¹ para guaiacol e ácido salicílico, respectivamente, valores considerados significativos tendo em consideração a utilização de uma técnica eletroquímica mais singular. Dentre as propriedades do CoO(OH), como mediador de elétrons, destaca-se a boa estabilidade eletroquímica como modificador de pasta de carbono, visto que foram utilizados em três ensaios consecutivos (triplicata) e com correspondente valor de corrente de pico (I_p), indicando ser potencial sensor para compostos fenólicos, em diferentes matrizes de interesse.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as agências de fomento: Capes (Nos. 028/2009 and 063/2010), Fundação Araucária (Pronex-116-2010/17378), CNPq (Projetos N^{os} 305447/2013-0 e 447902/2014-8) e FINEP (Convênios N^{os} 01.09.0393.00 e 01.12.0471.00). J.S. Bonini agradece à bolsa DS-Capes.

6. REFERÊNCIAS E NOTAS

- [1] Stone, A.; Ulrich, H. J. *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, *132*, 509. [[CrossRef](#)]
- [2] Alvarado, S. R.; Guo, Y.; Ruberu, T. P. A.; Bakac, A.; Vela, J. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 10382. [[CrossRef](#)]
- [3] Geng, B.; Zhan, F.; Jiang, H.; Xing, Z.; Fang, C. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 3497. [[CrossRef](#)]
- [4] Chang, Z.; Li, H.; Tang, H.; Yuan, X.Z.; Wang, H. *Int. J. Hydrogen Energ.* **2009**, *34*, 2435. [[CrossRef](#)]
- [5] Zhuiykov, S. *Sensor. Actuat. B-Chem.* **2008**, *129*, 431.
- [6] Butel, M.; Gautier, L.; Delmas, C. *Solid State Ionics* **1999**, *122*, 271. [[CrossRef](#)]
- [7] Zheng, J.; Liu, J.; Lv, D.; Kuang, Q.; Jiang, Z.; Xie, Z.; Huang, R.; Zheng, L.A. *J. Solid State Chem.* **2010**, *183*, 600. [[CrossRef](#)]
- [8] Casella, I.G.; Gatta, M. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *534*, 31. [[CrossRef](#)]
- [9] Jagadale, A. D.; Dubal, D. P.; Lokhande, C. D. *Materials Res. Bull.* **2012**, *47*, 672. [[CrossRef](#)]
- [10] Lee, K. K.; Loh, P. Y.; Sow, C. H.; Chin, W. S. *Electrochem. Commun.* **2012**, *20*, 128. [[CrossRef](#)]
- [11] Yang, J.; Liu, H.; Martens, W. N.; Frost, R. L. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 111. [[CrossRef](#)]
- [12] Murray, R. W. *Introduction to the chemistry of molecularly designed electrode surface*, New York, 1992.
- [13] Mazloum-Ardakani, M.; Beitollahi, H.; Ganjipour, B.; Naeimi, H.; Nejadi, M. *Bioelectrochemistry* **2009**, *75*, 1. [[CrossRef](#)]
- [14] Brett, A. M.; Brett, C. M. *Eletroquímica - Princípios, Métodos e Aplicações*, Portugal, 1996.
- [15] Wang, J.; Diao, P. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 10159. [[CrossRef](#)]
- [16] Lu, L.; Zhang, L.; Zhang, X.; Huan, S.; Shen, G.; Yu, R. *Anal. Chim. Acta* **2010**, *665*, 146. [[CrossRef](#)]
- [17] Nezhad, M. R. H.; Alimohammadi, M.; Tashkhourian, J.; Razavian, S. M. *Spectrochim. Acta A* **2008**, *71*, 199. [[CrossRef](#)]
- [18] Fan, L. F.; Wu, X. Q.; Guo, M. D.; Gao, Y. T. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 3654. [[CrossRef](#)]
- [19] Wu, H.; Hu, J.; Li, H.; Li, H. *Sensor. Actuat. B-Chem.* **2013**, *182*, 802. [[CrossRef](#)]
- [20] Delpino-Rius, A.; Eras, J.; Vilaró, F.; Cubero, M. A.; Balcells, M.; Canela-Garayoa, R. *Food chem.* **2015**, *172*, 575. [[CrossRef](#)]
- [21] Herrman, K. *Crit. Rev. Food Sci.* **1989**, *28*, 315. [[CrossRef](#)]
- [22] Yin, H.; Zhang, Q.; Zhou, Y.; Ma, Q.; Liu, T.; Zhu, L.; Ai, S. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 2748. [[CrossRef](#)]

- [23] Han, J. T.; Huang, K. J.; Li, J.; Liu, Y. M.; Yu, M. *Colloid Surface. B* **2012**, 98, 58. [[CrossRef](#)]
- [24] Gualandi, I.; Scavetta, E.; Zappoli, S.; Tonelli, D. *Biosens. Bioelectron.* **2011**, 26, 7, 3200.
- [25] Sun, Y. G.; Cui, H.; Lin, X. Q.; Li, Y. H.; Zhao, H. Z. *Anal. Chim. Acta* **2000**, 423, 247. [[CrossRef](#)]
- [26] Liu, H.; Lepoittevin, B.; Roddier, C.; Guerineau, V.; Bech, L.; Herry, J. M.; Fontaine, M. N. B.; Roger, P. *Polymer* **2011**, 52, 1908. [[CrossRef](#)]
- [27] Louzada, E. S.; Lucas, P. O.; Magalhães, C. S. *Rev. Anal.* **2004**, 11, 52.
- [28] Ahammad, J. S.; Rahman, M. M.; Xu, G. R.; Kim, S.; Lee, J. J. *Electrochim. Acta* **2011**, 56, 5266. [[CrossRef](#)]
- [29] Witthuhn, R. C.; Smit, Y.; Cameron, M.; Venter, P. *Food Control* **2013**, 30, 700. [[CrossRef](#)]
- [30] Kanwal, S.; Fu, X.; Su, X. *Spectrochim. acta A* **2009**, 74, 1046. [[CrossRef](#)]
- [31] Zare, H. R.; Nasirizadeh, N.; Ardakani, M. M. *J. Electroanal. Chem.* **2005**, 577, 25. [[CrossRef](#)]
- [32] Tian, L.; Bian, J.; Wang, B.; Qi, Y. *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 3083. [[CrossRef](#)]
- [33] Gonzales, E. R.; Ticianelli, E. A. *Eletroquímica - Princípios e Aplicações*, São Paulo.
- [34] Greff, R.; Peat, R.; Peter, L. M.; Pletcher, D. *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Cambridge, 1985.
- [35] Xianguang, C.; Ren, W.; Guofang, Z.; Xiaoyong, Z. *Chinese J. Anal. Chem.* **2006**, 34, 1063. [[CrossRef](#)]
- [36] Sun, Y.-G.; Cui, H.; Lin, X. Q.; Li, Y. H.; Zhao, H. Z. *Anal. Chim. Acta* **2000**, 423, 247. [[CrossRef](#)]
- [37] Svancara, I.; Vytras, K.; Barek, J.; Zima, J. *Carbon paste electrodes in modern electroanalysis. Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2001. [[CrossRef](#)]
- [38] Švancara, I.; Schachl, K. *Testing of unmodified carbon paste electrodes*. Chem. Listy, 1999.
- [39] Stadnik, A.; Caldas, E. M.; Galli, A.; Anaissi, F. J. *Orbital: Electron. J. Chem.* **2015**, 7, 122. [[CrossRef](#)]