

## Eletrodo Modificado com [CoO(OH)] Coloidal Aplicado na Detecção de Ácido Oxálico

Andréia Stadnik<sup>a</sup>, Elisângela M. Caldas<sup>b</sup>, Andressa Galli<sup>a</sup>, Fauze J. Anaissi<sup>\*a</sup>

<sup>a</sup>Universidade 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.

<sup>b</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, RS, Brasil.

Article history: Received: 15 March 2014; revised: 22 February 2015; accepted: 20 May 2015. Available online: 25 June 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v7i2.572>

**Abstract:** In this work, we used a chemically modified electrode with cobalt oxyhydroxide in colloidal form as an electrochemical sensor for oxalic acid. Initial experiments were performed in different electrolytes (LiOH, NaOH e KOH), that better defined electrochemical response in medium NaOH solution [0.5 mol.L<sup>-1</sup>]. From measurements of cyclic voltammetry and square wave voltammetry for quantification of oxalic acid responses electroanalytical was obtained for concentrations in order 10<sup>-5</sup>-10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>. The detection limits (2.52x10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup>) and quantification (7.55x10<sup>-6</sup> mol.L<sup>-1</sup>) were significantly better for measurements performed by square wave voltammetry. The CME-Co has potential application as a sensor for the measurement of oxalic acid and redox species.

**Keywords:** cobalt oxy-hydroxide; electrochemical techniques; detection; oxalic acid

### 1. INTRODUÇÃO

Compostos a base de cobalto vêm encontrando aplicações em diversas áreas, tanto científicas como tecnológicas. Seus óxidos são formados pelos compostos: tetróxido de cobalto [Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>] (espinélio), óxido de cobalto (CoO), óxido cobáltico (Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido-hidróxido de cobalto [CoO(OH)] e dióxido de cobalto (CoO<sub>2</sub>) [1]. São amplamente utilizados como revestimento e proteção à corrosão, materiais magnéticos, catalisadores [2], supercapacitores [3-5] e eletrodos quimicamente modificados [1].

Esses compostos podem ser sintetizados por vários métodos, desde pulverização [6, 7], decomposição térmica, imobilização em pó [6], técnica sol-gel [6, 7], eletrodeposição [1, 6, 7], processo de imersão [6] etc. Onde suas morfologias e composições dependem estritamente da solução, temperatura, potencial aplicado, substrato do eletrodo etc. [7].

Dentre os óxidos, o CoO(OH) vem tendo grande destaque, semicondutor do tipo p [8], possui características importantes, como alta potência e

densidade de energia, assim como, ótima capacidade de ciclagens [3, 5], reversibilidade e estabilidade [7, 9] em condições alcalinas [7, 10], atividade electrocatalítica [7], elevada área superficial e taxa eletroquímica de oxidação/redução [5]. Isto porque, apresenta estrutura em camadas e uma variação nos estados de oxidação [4] que o torna um excelente material para eletrodos quimicamente modificados. Apresenta ainda, propriedades como custo relativamente baixo, alta sensibilidade e seletividade [11], que favorecem sua aplicabilidade.

Algumas das suas aplicações incluem o uso como sensor na detecção de monóxido de carbono [8, 11, 12], semicondutores à baixas temperaturas (60-100 °C) [11], catalisadores de evolução de oxigênio [12], aditivos em baterias alcalinas secundárias [1, 12, 13], células solares, revestimento de proteção a corrosão, nanoestrutura e sistema de armazenamento magnético, eletrocromismo e outros dispositivos [1]. Podendo ainda, servir como catalisador da eletrooxidação de algumas moléculas orgânicas eletroativas [6]. Eletrodos quimicamente modificados com compostos de cobalto vem sendo aplicados como

\*Corresponding author. E-mail: [fjanaissi@gmail.com](mailto:fjanaissi@gmail.com)

sensores de hidroquinona [1, 6], hidratos de carbono, peróxido de hidrogênio, aspirina, paracetamol, álcoois [1], ácido oxálico [14], glicose [7], entre outros compostos.

Em particular, a oxidação eletroquímica do ácido oxálico (AO) vêm atraído considerável interesse. Um dos fatores importantes relacionado ao AO está na sua detecção no organismo (urina e plasma sanguíneo) [15] e em alimentos [14], pois interfere diretamente no aparecimento de algumas doenças, tais como: hiperoxalúria primária, urolitíase de oxalato de cálcio, má absorção, esteatorréia, doença illeal, envenenamento de etilenoglicol [15] e formação de cálculos renais de oxalato [14, 15]. O ácido oxálico reage com metais presentes no organismo, tais como: Ca, Fe, Mg ou Na, formando sais de oxalato [16]. O nível normal de ácido oxálico é de 0,8-2,5 mmol.L<sup>-1</sup> no plasma e de 20-30 mg/24 h em urina [15]. Sua adsorção em Pt e eletrodos de Pt monocristalinos tem sido estudadas por diversas técnicas eletroquímicas [17], como por exemplo, eletro-oxidação para determinação de AO em alimentos [18], espectroscópicas, entre outras [17]. Porém, nas técnicas eletroquímicas, o sobrepotencial aplicado tanto para a oxidação quanto para a redução desses processos são muito grandes, os quais podem ser minimizados com o uso dos eletrodos quimicamente modificados (EQM's) [19].

Neste estudo, o óxi-hidróxido de cobalto [CoO(OH)] demonstra promissora alternativa de material modificador de eletrodo para a detecção de AO, tendo em vista que, sensores eletroquímicos não enzimáticos, provam ser eficazes, relativamente baratos, sensíveis e simples [7]. Podem ainda ser realizados *in situ* e em tempo real, com possíveis aplicações em amostras reais e em células combustíveis que utilizam etilenoglicol [14, 17].

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

Todos os reagentes utilizados são de grau analítico e utilizados conforme recebido, sem nenhum processo de purificação adicional. Hidróxido de sódio [NaOH, Vetec], Hidróxido de lítio [LiOH, Vetec] e Hidróxido de potássio [KOH, Synth], foram utilizados como eletrólitos. Glicerina [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(OH)<sub>3</sub>, Synth], Acetato de cobalto tetra-hidratado [Co(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, Vetec], Etanol [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, Synth], utilizados na preparação do óxi-hidróxido de cobalto [CoO(OH)]. Ácido oxálico [C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich] como analito. As soluções estoque de

ácido oxálico [0,05 mol.L<sup>-1</sup>] e de eletrólitos suporte [0,5 mol.L<sup>-1</sup>] foram preparadas com água ultrapura previamente aquecida a 90 °C.

### Preparação do óxi-hidróxido de cobalto coloidal [CoO(OH)]

Em 100 mL de glicerina foram dissolvidos 4,0 g de acetato de cobalto tetra-hidratado. Sob agitação, adicionou-se 80 mL de solução alcoólica de NaOH [1,0 mol.L<sup>-1</sup>, etanol], e em seguida, foram adicionados mais 40 mL de etanol. Após três dias de repouso, obteve-se o óxi-hidróxido de cobalto, o qual foi lavado com água ultrapura, com objetivo de remover reagentes solúveis em excesso, mantendo o pH entre 10 e 11. O [CoO(OH)] formado é caracterizado pela presença de glicerina, a qual possibilita um maior condicionamento do colóide.

### Coleta de dados

Análise estrutural por difração de raios X (DRX) foi realizada em um difratômetro D2 Phaser da Bruker, com cátodo de cobre com emissão  $K\alpha$  ( $\lambda=1,5418\text{\AA}$ ), potência de 30 kV, corrente de 10 mA e varredura de 0.05° 2 $\theta$ /min, na região 2 $\theta$  de 6° a 50°. A curva de análise térmica simultânea (TG-DTG-DTA) foi realizada em um equipamento da Seiko, modelo 6300-TG/DTA, operando na faixa de temperatura de 30 a 1200 °C, rampa de aquecimento 10 °C/min, com porta amostra platina (Pt), atmosfera dinâmica nitrogênio (gás inerte) e fluxo de 100 mL.min<sup>-1</sup>. As medidas eletroquímicas foram realizadas usando um potenciostato/galvanostato Autolab, modelo PGSTAT 20, controlado pelo software GPES 5.8. Utilizamos uma cela convencional de três eletrodos, sendo: eletrodo de trabalho um disco de platina (diâmetro de 0,5 cm<sup>2</sup>) modificado com [CoO(OH)], eletrodo de referência Ag/AgCl (3,0 mol.L<sup>-1</sup> KCl) e um fio de platina como eletrodo auxiliar, a solução do eletrólito suporte previamente desaeurada por 10 minutos (N<sub>2</sub>), antes de cada experimento.

### Otimização dos parâmetros eletroquímicos

Para a modificação do eletrodo de trabalho, foi realizado a deposição de 1,0  $\mu\text{L}$  do [CoO(OH)] na superfície do eletrodo, volume este suficiente para recobrir a área do disco de Pt ( $\phi$  5,0 mm). Mantido a temperatura ambiente, para secagem e formação de um filme eletroativo, esse eletrodo foi denotado

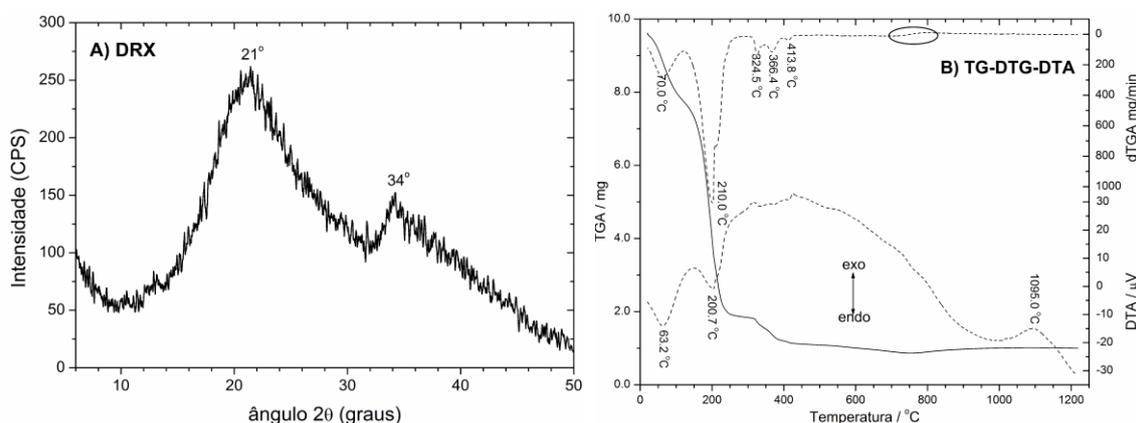
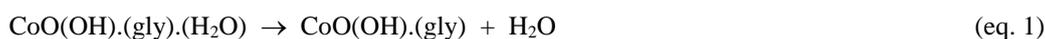
EQM\_Co. Para realização das medidas eletroquímicas (em duplicatas) foi utilizado 10 mL de eletrólito suporte (NaOH, LiOH ou KOH – 0,5 mol.L<sup>-1</sup>). Alíquotas de solução de AO foram utilizadas na faixa de concentração entre 0,75 e 7,5x10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup>. O gás de purga utilizado (N<sub>2</sub>) foi borbulhado na solução eletrolítica durante 10 minutos, antes das medidas eletroquímicas e o fluxo de gás foi mantido acima da superfície [8].

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### Caracterização do [CoO(OH)] coloidal

O espectro eletrônico na região do visível (UV-Vis) apresenta 3 bandas características. Banda em 500 nm atribuída a transição d-d, em 650 nm devido ao processo de transferência de carga do O→Co(III), e terceira banda situada acima de 850 nm, podendo ser atribuída tanto à absorção de moléculas de água quanto ao grupamento OH<sup>-</sup> presente no gel. O perfil de difração de raios X (Figura 1A) apresenta um halo largo entre os ângulos 2 teta 10° e 32° (com máximo em 21°) e um pico em 34° que sugere a

organização lamelar tipo brucita. Como o DRX foi obtido para o colóide na forma de filme, seco a temperatura ambiente, o padrão é característico de materiais amorfos hidratados conforme verificado pela curva de análise térmica simultânea (TG-DTG-DTA). Na curva térmica (Figura 1B) destacam-se três etapas de perda de massa todos envolvendo processos endotérmicos. A primeira perda de massa (pico em 70 °C) é referente à saída de moléculas de água fracamente adsorvidas ou de hidratação. A segunda (pico em 210 °C) corresponde à saída de moléculas de glicerina (intercaladas no material), que apresenta uma temperatura de ebulição aproximadamente de 176 °C e temperatura de ignição de combustão à aproximadamente 370 °C (CNATP). O terceiro evento de perda de massa (picos em 326 °C e 370 °C) corresponde a decomposição do [CoO(OH)] em Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O. Os processos envolvidos na perda de massa são demonstrados nas equações (1, 2 e 3) e correspondem a decomposição idealizada para [CoO(OH).gly.H<sub>2</sub>O]. Acima de 750 °C há um pequeno ganho de massa associado a formação do Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e um pico exotérmico em 1095 °C relativo a transição de fase para tetróxido de cobalto [Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>].



**Figura 1.** A) Padrão de DRX do filme de [CoO(OH)] coloidal, e B) Curvas simultâneas TG-DTG-DTA para [CoO(OH)] coloidal, nas condições de aquecimento entre 30 e 1200 °C, rampa 10 °C.min<sup>-1</sup>, atmosfera inerte (N<sub>2</sub>), cadinho de platina.

#### Otimização dos parâmetros eletroquímicos

Com o intuito de compreender o comportamento eletroquímico do EQM\_Co, foram realizadas medidas de voltametria cíclica em três

soluções de eletrólito suporte alcalino (NaOH, KOH e LiOH), com variação da velocidade de varredura (10, 20, 50, 100, 150 e 200 mV.s<sup>-1</sup>). Inicialmente, verificou-se o comportamento do EQM\_Co em dois

eletrólitos salinos (NaCl e NaClO<sub>4</sub>), nos quais não foram verificados a presença de picos redox envolvendo o par Co<sup>III</sup>O(OH)/Co<sup>II</sup>(OH)<sub>2</sub>. A presença deste par envolve processos de



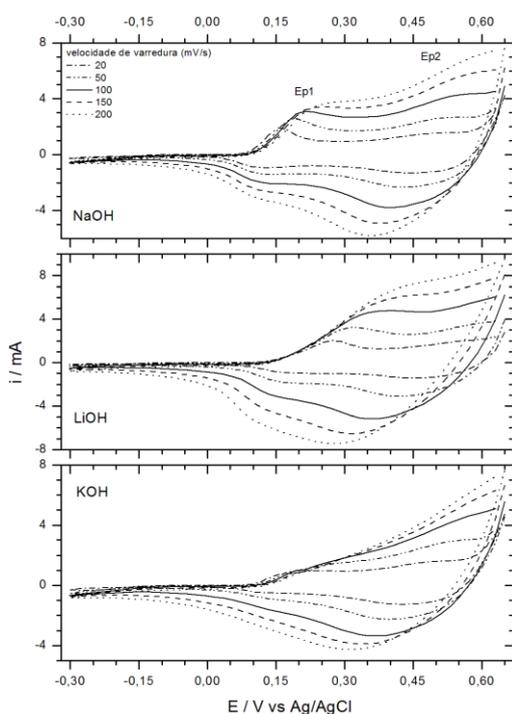
No processo global (eq. 6), a presença de íons OH<sup>-</sup> na solução eletrolítica, possibilita a entrada de H<sup>+</sup> durante a redução, formando hidróxido de cobalto [Co(OH)<sub>2</sub>], e sua saída durante a oxidação, formando óxi-hidróxido de cobalto [CoO(OH)]. Isso é devido ao fato de filmes de géis inorgânicos alcalinos serem dependentes da natureza do eletrólito suporte, pois envolve primeiro a condução iônica e posteriormente a condução eletrônica, inibindo um processo redox e promovendo outro. O comportamento voltamétrico do EQM\_Co nos três eletrólitos suporte alcalinos (KOH, NaOH e LiOH), em diferentes velocidades de varredura, são mostrados na Figura 2. Pela série de VCs destaca-se em NaOH a presença de 2 pares redox atribuídos aos processos Co<sub>3</sub><sup>IV</sup>O<sub>4</sub>/Co<sup>III</sup>O(OH) (E<sub>pa</sub> = 555 mV e E<sub>pc</sub> = 399 mV) e Co<sup>III</sup>O(OH)/Co<sup>II</sup>(OH)<sub>2</sub> (E<sub>pa</sub> = 251 mV e E<sub>pc</sub> = 92 mV).

intercalação/desintercalação de H<sup>+</sup> na estrutura do gel, e isto ocorre apenas quando utilizado solução de eletrólito suporte alcalino (equações 4 e 5):

Enquanto que, para LiOH e KOH observa-se apenas o processo redox Co<sup>III</sup>O(OH)/Co<sup>II</sup>(OH)<sub>2</sub> (E<sub>pa</sub> = 202 mV e E<sub>pc</sub> = 449 mV) e (E<sub>pa</sub> = 260 mV e E<sub>pc</sub> = 526 mV), respectivamente. Este comportamento pode ser devido à capacidade de uma superfície contendo cargas fixas em atrair íons de metais alcalinos, pois quanto maior o raio do íon hidratado, menor é a sua mobilidade. A mobilidade do íon está relacionada com o tamanho do raio iônico, quanto menor, mais forte é o campo eletrostático formado, atraindo um número maior de moléculas dipolares da água [20].

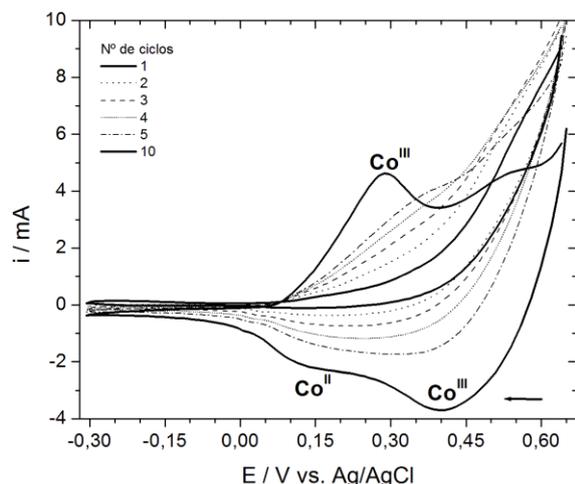
Nos VCs de KOH e LiOH, ocorre deformação dos picos com o aumento da velocidade (como observado nos potenciais de pico Ep<sub>1</sub> e Ep<sub>2</sub> para ambos eletrólitos). O LiOH se difundirá lentamente, já que seu cátion é muito pequeno e seu raio iônico se torna muito hidratado [21], mesmo apresentando maior corrente de pico deformam-se rapidamente com o aumento da velocidade. Para KOH, o cátion é menos hidratado e se move mais rapidamente na solução, assim como o íon Na<sup>+</sup> [21]. Entretanto, a melhor resposta eletroquímica obteve-se com NaOH, que apresenta maior definição/separação dos dois pares de picos (Ep<sub>1</sub> e Ep<sub>2</sub>), além de ser o eletrólito frequentemente utilizado nos estudos envolvendo géis inorgânicos alcalinos [22]. A partir desse comportamento, o NaOH foi utilizado como eletrólito suporte na investigação do comportamento do ácido oxálico sobre o EQM proposto, assim como a velocidade de varredura a ser utilizada nos experimentos passou a ser de 100 mV.s<sup>-1</sup> por apresentar maior definição dos picos.

Inicialmente, procede-se dez ciclagens sucessivas para a ativação do EQM\_Co, para que ocorra o surgimento dos pares de picos redox característicos do cobalto (Figura 3), assim como estabilização de corrente de pico. Esses primeiros ciclos são necessários para promover a eletro-oxidação total da glicerina presente no material. Os pares de picos formados, após 10 ciclos (material



**Figura 2.** VC do EQM\_Co em soluções de eletrólitos suporte diferentes: NaOH, LiOH e KOH [0,5 mol.L<sup>-1</sup>].

ativo), são referentes aos dois processos do cobalto,  $\text{Co}_3^{\text{IV}}\text{O}_4/\text{Co}^{\text{III}}\text{O}(\text{OH})$  e  $\text{Co}^{\text{III}}\text{O}(\text{OH})/\text{Co}^{\text{II}}(\text{OH})_2$ .



**Figura 3.** VC para o EQM\_Co ( $\text{NaOH}$ ,  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ),  $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ , apresentação dos 5 primeiros ciclos (sem pico redox) e do 10º ciclo (com pico redox, sítio ativo).

### Eleto-oxidação do ácido oxálico

#### Determinação do Ácido Oxálico por Voltametria Cíclica

A precisão foi avaliada pela estabilidade do sensor em ácido oxálico, por meio de sucessivas ciclagens (~60 ciclos com EQM\_Co ativado), bem como pela reprodutibilidade do sensor. Estas foram calculadas no estudo de precisão do EQM\_Co, pelo desvio padrão relativo (DPR) (Tabela 1).

Analisando os dados apresentados na Tabela 1, conclui-se que o EQM\_Co mantém boa estabilidade eletroquímica, uma vez que as correntes de pico permanecem inalteradas após 60 ciclos,

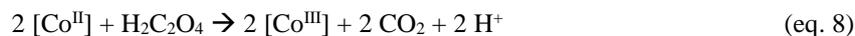
demonstrando boa resistência química e física do filme. Medidas de reprodutibilidade de preparo do sensor demonstram que o eletrodo modificado apresenta praticamente os mesmos perfis eletroquímicos, quando se preparam novos EQM's ao longo de 5 dias, garantindo confiabilidade às medidas. Pequenos desvios de corrente de pico podem ser devido à variação na espessura do filme, durante a modificação da Pt, pois é o único parâmetro que não se pode controlar efetivamente. Neste estudo, utilizou-se o eletrodo de Pt como substrato, que é eletroquimicamente inerte na faixa de potencial utilizada, uma vez que a faixa de potencial é restringida ao se utilizar um modificador químico. Em geral, a oxidação eletroquímica do AO são muito lentas, e grandes sobretensões são necessárias para a reação prosseguir a uma velocidade suficiente para estas que aplicações sejam possíveis [14].

Desta forma, os VCs registram o comportamento da platina não modificada na presença de AO, para comparação com os resultados de electrocatálise do AO na presença do EQM\_Co, na faixa de concentração entre  $0,75 \times 10^{-5}$  A  $7,49 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  (Figure 4). Estudos anteriores com ftalocianinas de cobalto [ $\text{Co}(\text{PC})$ ], foram usados como catalisador para a oxidação de ácido oxálico e revelam que o potencial de início da oxidação do ácido oxálico são mais elevados (~ 550 mV) [14], quando comparado com este estudo (~ 100 mV) para o principal processo catalítico do cobalto, par redox  $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ . Os resultados mostram que o potencial de oxidação do ácido oxálico é influenciado pelo tipo de eletrodo utilizado, bem como sua superfície e composição. Desta forma, o sistema Pt/CoO(OH) favorece muito a redução desse potencial inicial, acontecendo em regiões bem abaixo da evolução de oxigênio.

**Tabela 1.** Medidas de estabilidade (número de ciclos) e reprodutibilidade (número de dias) do EQM\_Co frente à variação da concentração de AO [ $3,47 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ],  $E = 239 \text{ mV}$ .

Replicata EQM (Nº ciclos)	10	20	30	40	50	60	Média	Desvio padrão	PR (%)
$i_p$ (mA)	5.09	5.22	5.35	5.40	5.48	5.53	5.34	0.15	.8
Replicata EQM (Nº dias)	1	2	3	4	5	Média	Desvio padrão	PR (%)	
$i_p$ (mA)	3.86	3.99	4.16	4.32	4.41	4.15	0.28	.5	

Ao utilizar a Pt praticamente não ocorre adsorção em sua superfície, caso contrário acontece quando modificado com [CoO(OH)]. O processo



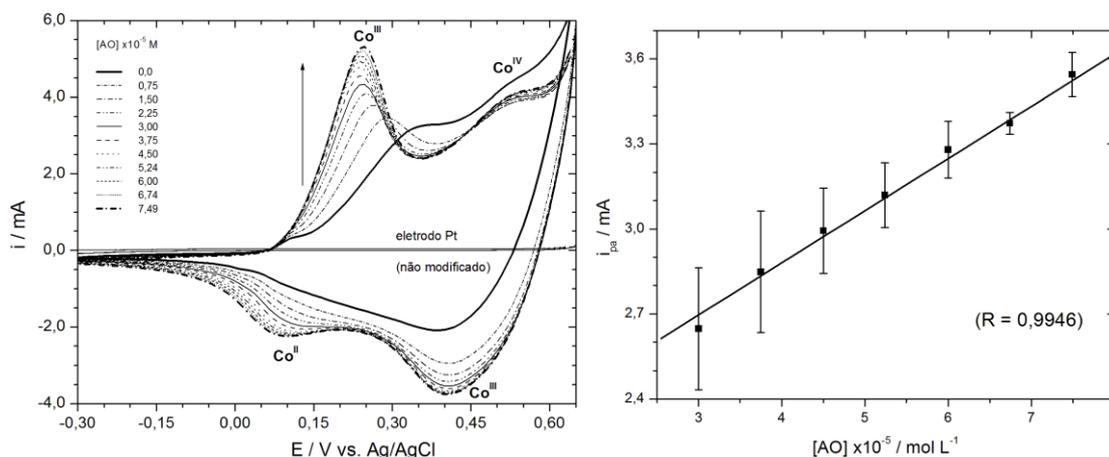
O eletrodo de Pt não modificado, não apresenta resposta eletroquímica para o analito em estudo, pois não ocorre variação da corrente de pico em função do aumento da concentração do AO (Figura 4, linha pontilhada). Quando utilizado o EQM\_Co, o VC apresenta o pico anódico do cobalto III ( $E_{\text{pa}} = 218 \text{ mV}$ ) e ocorre aumento linear na corrente de pico com a adição de novas alíquotas de AO. O aumento de corrente no pico anódico observado para o EQM\_Co, pode ser descrito como a oxidação química do AO em função da transferência eletrônica efetiva entre o analito e centro metálico do oxi-hidróxido, neste caso, o cobalto.

Os perfis dos VCs apresentam-se como processos quase reversíveis para os pares redox do cobalto (IV/III) e (II/III), com a formação atenuada de um pico em 520 mV. O gráfico que compõem a Figura 4 mostra a linearidade da corrente com a concentração de AO na faixa de concentração

eletrocatalítico do EQM\_Co pode ser representado pelas equações 7 e 8 [16]:

utilizada ( $3,00 - 7,49 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ). Comparativamente, a sensibilidade do eletrodo de platina modificado e não modificado, frente ao analito, demonstra efetiva ação do óxi-hidróxido de cobalto, utilizado como modificador químico na forma de filme. Para o eletrodo de platina não modificado, o AO não foi detectado na faixa de concentração estudada, porém demonstra grande sensibilidade quando utilizado o EQM\_Co.

Após testes iniciais utilizando a VC, que nos forneceu informações importantes sobre as características do material e de seu comportamento como sensor do AO, optou-se por realizar a voltametria de onda quadrada (VOQ), por apresentar maior sensibilidade para o estudo desse sistema e ter um controle maior da variável velocidade.



**Figura 4.** VCs obtidos utilizando o eletrodo de Pt não modificado e para o EQM\_Co, na presença de diferentes concentrações do ácido oxálico (AO), em meio de NaOH ( $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ),  $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ . Inserido: Gráfico de  $I_{\text{pico}}$  versus [AO] ( $E_{\text{pa}} = 246 \text{ mV}$ ), faixa de  $3 \times 10^{-5}$  a  $7,49 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ .

#### Determinação do Ácido Oxálico por Voltametria de Onda Quadrada (VOQ)

A otimização dos parâmetros da VOQ foi investigada utilizando o planejamento fatorial de um sistema  $2^3$ , estudo necessário por ser um sistema com

certa complexidade, podendo identificar quais variáveis influenciam no comportamento do EQM\_Co. A Tabela 2 relaciona os parâmetros utilizados na VOQ, com valores das correntes de pico das correntes direta, reversa e resultante que foram

obtidas, separadamente, para todos os ensaios.

Os resultados obtidos da combinação dos fatores e dos efeitos que estes causam no comportamento eletroquímico do analito de interesse, mostram que o efeito C (incremento), pode ser considerado o mais significativo por apresentar maior porcentagem de contribuição nas medidas (66.45%). O produto do incremento *versus* a frequência resulta na velocidade da varredura da VOQ. Assim, este fator deve ser controlado, uma vez que quanto maior o incremento, maior será a velocidade de varredura e, em alguns casos, pode haver o comprometimento da resposta eletroquímica, devido ao alargamento do pico, o que pode induzir à distorção nos VOQs, por se tratar de um EQM.

Porém, os efeitos principais A, B e os de

interação AB, AC, BC e ABC tem valores não significativos, uma vez que seu valor numérico é inferior ao desvio calculado a partir da corrente de pico de  $\hat{S} = 1,126$ , como observado na Tabela 3.

Após o estudo do planejamento fatorial, definiu-se melhores condições a partir dos parâmetros do ensaio 8, onde:  $a = 50$  mV,  $\Delta E_s = 4$  mV,  $f = 30$  Hz, para a realização das medidas de VOQ (Figura 5). Na VOQ ocorre a formação de dois picos anódicos I e II ( $\text{Co}^{\text{III}}$  e  $\text{Co}^{\text{IV}}$ , respectivamente) os quais começam a se definir a partir da concentração  $1,5 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>, com separação dos processos formando um “ombro” (pico II). O pico I ( $E_{\text{pico}} = 229$  mV), se torna mais evidente com o aumento das concentrações. A curva analítica obtida demonstra linearidade da corrente *versus* concentração do AO, na faixa de detecção entre  $0,5 - 4,0 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> (Gráfico da Figura 5).

**Tabela 2.** Planejamento fatorial 2<sup>3</sup> para otimização dos parâmetros de VOQ para o EQM\_Co como sensor de ácido oxálico. Corrente direta (mA); NaOH (0,5 mol.L<sup>-1</sup>); Resposta: I<sub>pico</sub> (mA).

Fatores				Níveis	
				-	+
A: amplitude (mV)				25	50
B: frequência (Hz)				20	30
C: incremento (mV)				2	4
Ensaio	A	B	C	I <sub>pico</sub> (direta/mA)	
1	-	-	-	2.208 ± 0.600	
2	+	-	-	3.114 ± 0.329	
3	-	+	-	3.373 ± 0.041	
4	+	+	-	4.221 ± 0.001	
5	-	-	+	4.175 ± 0.109	
6	+	-	+	5.191 ± 0.098	
7	-	+	+	5.070 ± 0.535	
8	+	+	+	<b>5.766 ± 0.635</b>	
Fatores	Efeitos			%Contribuição	
A:	0.86			14.88	
B:	0.94			17.58	
C:	1.82			66.45	
AB:	-0.09			0.17	
AC:	-0.0007			0.001	
BC:	-0.20			0.83	
ABC:	-0.07			0.094	

Os cálculos dos limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para o EQM\_Co como sensor de AO, encontram-se sumarizados na Tabela 3. Neste sistema redox devido à complexidade do CoO(OH), observou-se que as medidas de voltametria cíclica apresentaram perfis mais definidos, porém a voltametria de onda quadrada apresentou maior sensibilidade quando analisados os coeficientes angulares (b) obtidos pelas duas técnicas. Desta forma, pela VOQ se obteve o LD e LQ de maior

precisão quando comparada com a VC (Tabela 3).

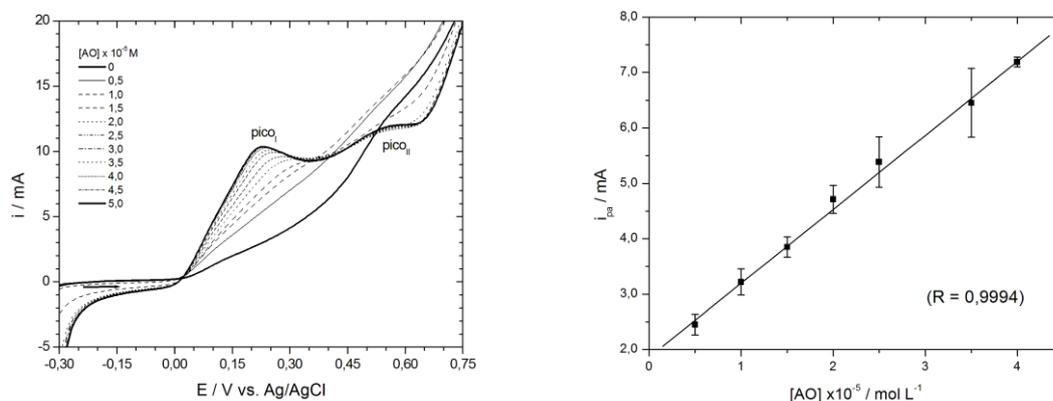
Estudos realizados descrevem a utilização de outros sensores de AO, os quais utilizam uma faixa de concentração maior quando comparado a este sistema, em um dos estudos propõe-se um biossensor amperométrico baseado na imobilização de oxalato oxidase (OxOx) em AuNPs-CaCO<sub>3</sub> híbrido encapsulado em sílica sol, com limite de detecção de 1 mmol.L<sup>-1</sup>, 1,0-1000 μmol.L<sup>-1</sup> [15]. Em outro trabalho, utilizou-se um eletrodo de SiO<sub>2</sub>/C/CoPc,

faixa de concentração  $3,98 \times 10^{-5}$  -  $4,67 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>, com limite de detecção de  $0,58 \mu\text{mol.L}^{-1}$  [16]. Como observado, tanto a faixa de concentração quanto os

valores de LD se tornam bem menores quando utilizado EQM\_Co (Tabela 3).

**Tabela 3.** Tabela que relaciona os valores de LD e LQ obtidos pelas curvas lineares para o EQM\_Co como sensor de AO.

Voltmetria	R	b (mA.L.mol <sup>-1</sup> )	Sb	LD (mol/L)	LQ (mol/L)
Cíclica	0,9946	$1,839 \times 10^{-4}$	$7,5 \times 10^{-11}$	$1,22 \times 10^{-6}$	$4,08 \times 10^{-6}$
Onda Quadrada	0,9994	1,335	$3,36 \times 10^{-6}$	$7,55 \times 10^{-6}$	$2,52 \times 10^{-5}$



**Figura 5.** VOQ para o EQM\_Co na presença de diferentes concentrações de AO, NaOH ( $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ),  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$ ,  $f = 30 \text{ Hz}$ . Inserido: Gráfico de  $I_{\text{pico}}$  ( $E_p = 218 \text{ mV}$ ) versus [AO] faixa de concentração  $0,5 \times 10^{-5}$  a  $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

#### 4. CONCLUSÃO

O comportamento eletroquímico do EQM\_Co em solução de NaOH [ $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ] apresentou melhor reversibilidade para os processos redox do óxi-hidróxido de cobalto (pares de picos  $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$  e  $\text{Co}^{\text{IV}}/\text{Co}^{\text{III}}$ ). No estudo comparativo de detecção do analito AO, para o eletrodo de Pt modificado e não modificado, destaca-se a importância da utilização do óxi-hidróxido como modificador. Para o eletrodo não modificado, não ocorre variação de corrente em função do aumento da concentração do analito. Enquanto que o EQM\_Co é mais sensível a variação da concentração ( $0,75$ - $7,49 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) com boa reprodutibilidade e bom limite de detecção quando comparado com outros sensores. Assim, o EQM\_Co apresenta-se como um potencial material para ser utilizado como sensor de AO e espécies redox em diversas matrizes de interesse, em baixas concentrações. Adicionalmente, estes aspectos são pouco relatados na literatura e constituem uma vantagem característica do sistema desenvolvido neste estudo, bem como uma contribuição importante na área da eletroanálise.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as agências de fomento Capes (Procad-2008 e PNPd-1456/2013), Fundação Araucária (Pronex-116-2010/17378), CNPq e FINEP. Stadnik agradece à bolsa DS-Capes. Assim como, à Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR) onde realizou parte dos experimentos.

#### 6. REFERÊNCIAS E NOTAS

- [1] Heli, H.; Yadegari, H. *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 2139. [\[CrossRef\]](#)
- [2] Tao, L.; Ying, L.; Dengliang, H.; Guohua, M. *Rare Met. Mater. Eng.* **2012**, *41*, 1527. [\[CrossRef\]](#)
- [3] Kandalkar, S.G.; Lee, H.M.; Chae, H.; Kim, C.K. *Mater. Res. Bull.* **2011**, *46*, 48. [\[CrossRef\]](#)
- [4] Jagadale, A.D.; Kumbhar, V.S.; Lokhand, C.D. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *406*, 225. [\[CrossRef\]](#)
- [5] Jagadale, A.D.; Dubal, D.P.; Lokhande, C.D. *Mater. Res. Bull.* **2012**, *47*, 672. [\[CrossRef\]](#)
- [6] Fan, L.F.; Wu, X.Q.; Guo, M.D.; Gao, Y.T. *Electrochimica Acta* **2007**, *52*, 3654. [\[CrossRef\]](#)
- [7] Yang, J.; Zhang, W.; Gunasekaran, S. *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 5538. [\[CrossRef\]](#)
- [8] Wu, R.J.; Wu, J.G.; Tsai, T.K.; Yeh, C.T. *Sens. Actuators, B* **2006**, *120*, 104. [\[CrossRef\]](#)

- [9] Hu, C.C.; Hsu, T.Y. *Electrochimica Acta*, **2008**, *53*, 2386. [\[CrossRef\]](#)
- [10] Tian, L.; Bian, J.; Wang, B.; Qi, Y. *Electrochimica Acta*, **2010**, *55*, 3083. [\[CrossRef\]](#)
- [11] Zhuiykov, S. *Sens. Actuators, B* **2008**, *129*, 431. [\[CrossRef\]](#)
- [12] Alvarado, S.R.; Guo, Y.; Purnima, T.; Ruberu, A.; Bakac, A.; Vila, J. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 10382. [\[CrossRef\]](#)
- [13] Han, S.; Feng, Z.F.; Hu, L.; Li, Y.; Hao, J.; Zhang, J. *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *124*, 17. [\[CrossRef\]](#)
- [14] Yamazaki, S.; Fujiwara, N.; Yasuda, K. *Electrochimica Acta*, **2010**, *55*, 753. [\[CrossRef\]](#)
- [15] Chauhan, N.; Narang, J.; Shweta; Pundir, C.S. *Clin. Biochem.* **2012**, *45*, 253. [\[CrossRef\]](#)
- [16] Rahim, A.; Barros, S.B.A.; Arenas, L.T.; Gushikem, Y. *Electrochimica Acta*, **2011**, *56*, 1256. [\[CrossRef\]](#)
- [17] Gilman, S. *J. Electroanal. Chem.* **2013**, *692*, 53. [\[CrossRef\]](#)
- [18] Araujo, E.G.; Oliveira, G.R.; Santos, E.V., Huitile, C.A. M.; Panizza, M. Fernandes, N.S. *J. Electroanal. Chem.* **2013**, *701*, 32. [\[CrossRef\]](#)
- [19] Hasanzadeh, M.; Nezhad, G.K.; Shadjou, N.; Hajjizadeh, M.; Khalilzadeh, B.; Saghtforoush, L.; Abnosi, M.H.; Babaei, A.; Sohrab, E. *Anal. Biochem.* **2009**, *389*, 130. [\[CrossRef\]](#)
- [20] Lee, J.D. *Química Inorgânica – Não tão Concisa*, São Paulo – SP, Editora Edgard Blücher Ltda, 1999.
- [21] Ohlweiler, O.A. *Fundamentos de Análise Instrumental - Livros Técnicos e Científicos, Condutometria*, Rio de Janeiro-RJ, 1981.
- [22] Casella, I.G.; Gatta, M. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *534*, 31. [\[CrossRef\]](#)