

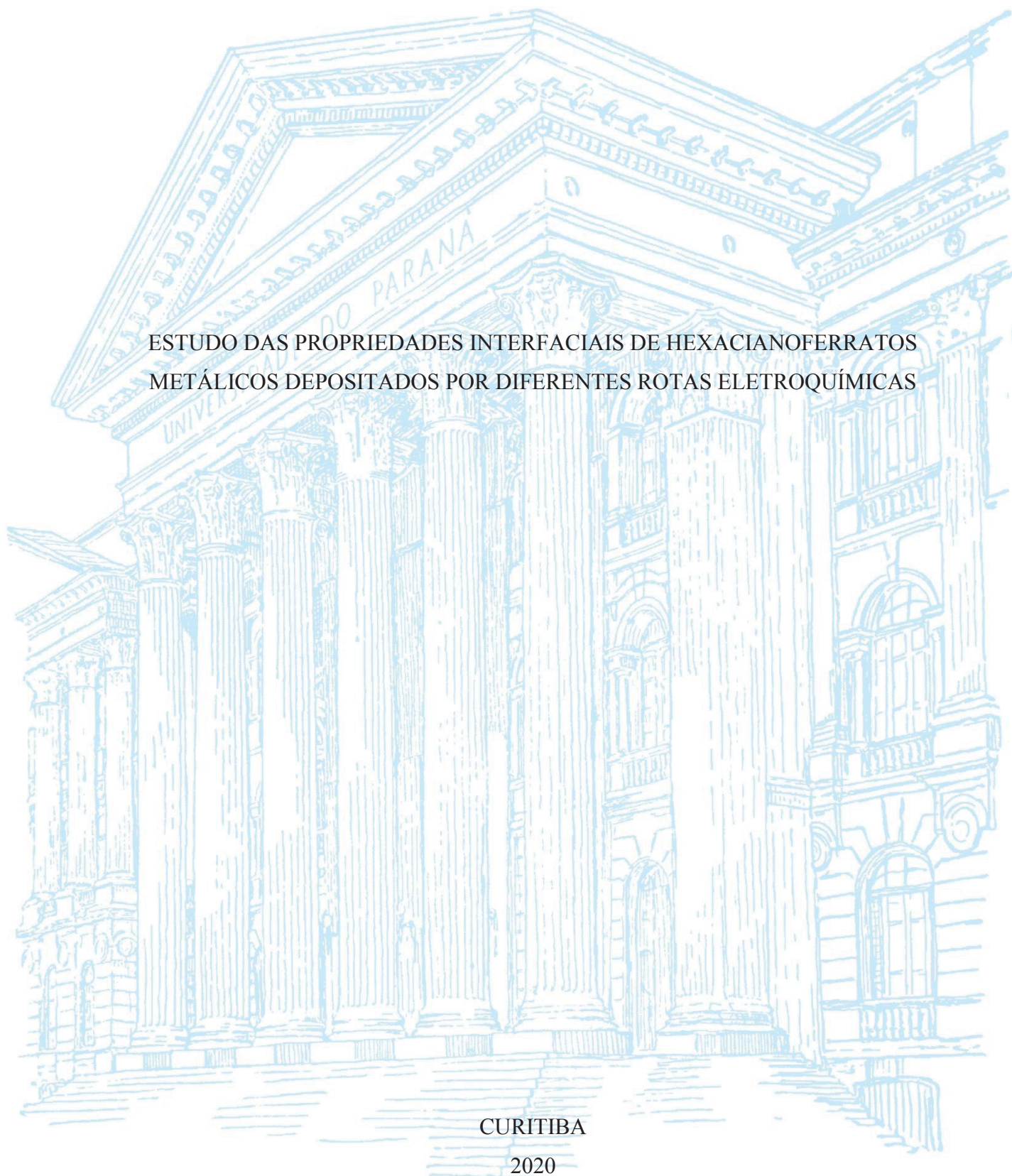
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

THAIS SCHROEDER ROSSI

ESTUDO DAS PROPRIEDADES INTERFACIAIS DE HEXACIANO FERRATOS
METÁLICOS DEPOSITADOS POR DIFERENTES ROTAS ELETROQUÍMICAS

CURITIBA

2020



THAIS SCHROEDER ROSSI

ESTUDO DAS PROPRIEDADES INTERFACIAIS DE HEXACIANOFERRATOS
METÁLICOS DEPOSITADOS POR DIFERENTES ROTAS ELETROQUÍMICAS

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em
Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal
do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de
Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Vidotti

Coorientador: Prof. Dr. Herbert Winnischofer

CURITIBA

2020

CATALOGAÇÃO NA FONTE – SIBI/UFPR

R831e Rossi, Thais Schroeder

Estudo das propriedades interfaciais de hexacianoferratos metálicos depositados por diferentes rotas eletroquímicas /equipment modelling) [recurso eletrônico]/ Thais Schroeder Rossi, 2020.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Vidotti

Coorientador: Prof. Dr. Herbert Winnischofer

1. Eletroquímica. 2. Filmes finos. I. Vidotti, Márcio. II. Winnischofer Herbert. III. Universidade Federal do Paraná. IV. Título.

CDD 541.37

Bibliotecária: Vilma Machado CRB9/1563



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -
40001016026P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **THAIS SCHROEDER ROSSI** intitulada: **ESTUDO DAS PROPRIEDADES INTERFACIAIS DE HEXACIANO FERRATOS METÁLICOS DEPOSITADOS POR DIFERENTES ROTAS ELETROQUÍMICAS**, sob orientação do Prof. Dr. MARCIO EDUARDO VIDOTTI MIYATA, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa. A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 19 de Fevereiro de 2020.

HERBERT WINNISCHOFER

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Juliano Alves Bonacin
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS)

Dênio Emanuel Pires Souto
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Marcio Eduardo Vidotti Miyata
Orientador - Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

*Dedico esta dissertação aos meus pais, Anderson e Liliane,
que sempre apoiaram minha busca pelo saber,
ao meu namorado, Geovane,
e a todos que, assim como eu, são apaixonados pela ciência.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Marcio Vidotti, e ao meu coorientador, Prof. Dr. Herbert Winnischofer, por todo o conhecimento compartilhado, pela paciência, aconselhamento, parceria e amizade ao longo dos últimos anos. Ao Prof. Marcio, por ter aceitado me orientar no início da minha trajetória acadêmica, 5 anos atrás, permanecendo durante toda a iniciação científica e o mestrado. Ao Prof. Herbert, pela supervisão durante o estágio da graduação e coorientação no mestrado. Esse período foi extremamente enriquecedor, pessoal e profissionalmente, e vocês participaram ativamente desse crescimento.

Ao Prof. Dr. Fábio Nunes, pelas correções do projeto e relatório anual e pelas contribuições na banca de qualificação.

Ao Prof. Dr. Dênio Souto, pelas contribuições nas bancas de qualificação e defesa.

Ao Prof. Dr. Juliano Alves Bonacin, pelas contribuições na banca de defesa.

À Luciane Novaes Tenório, aluna de iniciação científica, pela troca de experiências científicas, pela ajuda nos experimentos e pela amizade.

À Ana Luiza Lorenzen, minha PG preferida, por toda a experiência compartilhada quando eu era sua IC, pelo carinho e pela amizade.

Aos amigos e colegas do GPMIn e GCC, pela convivência dentro do laboratório, pelas discussões acadêmicas e pela amizade.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR, em especial ao Deonir Agustini, pelas imagens de SEM e análises de EDS.

Ao BIOPOL, ao Prof. Dr. Rilton Alves de Freitas e, em especial, ao João Pedro Elias Machado, pelas imagens de AFM e por toda a paciência e tempo para adquiri-las.

À Mayara Fornari e ao técnico Daniel Costa, pelas tentativas de aquisição dos difratogramas de raios-X, mesmo que sem sucesso pelas características das amostras.

À Universidade Federal do Paraná, pela infraestrutura e corpo docente de qualidade.

Ao Departamento de Química da UFPR, que praticamente virou minha casa nos últimos anos, e aos funcionários do PPGQ.

Aos professores do DQ, por compartilharem seus conhecimentos, atuando como uma ponte para o saber, contribuindo para minha formação.

Ao CNPq, à CAPES e à Fundação Araucária pelos projetos de fomento, necessários para o desenvolvimento científico e intelectual brasileiro. À CAPES, pela bolsa concedida para a execução deste projeto.

Aos meus pais, Anderson e Liliane, por acreditarem em mim, por todo o apoio, confiança e amor incondicional, desde sempre e para sempre.

Ao meu namorado, Geovane, por todo o amor, companheirismo, apoio e compreensão, por permanecer ao meu lado nos dias bons e naqueles em que nem eu me aguentava.

Aos amigos que fiz na universidade, em especial à Amanda e à Mary, que fizeram a graduação ser muito melhor, por toda a amizade, colos e risadas.

Aos amigos da vida e de longa data, em especial à Sto e à Ju, pela amizade e apoio.

À minha família, em especial meus irmãos Aline e Lucas e minha avó Oma, pelo apoio, respeito e amor.

À família do Geovane, em especial meus sogros Marcia e Luiz e minha cunhada Larissa, por me incluírem na família, por todo o apoio e amor.

À Majô e à Jamila, por me ajudarem a encontrar o equilíbrio das emoções.

A mim, por achar motivação para continuar quando tudo parecia dar errado, pelo esforço e dedicação que me permitiram chegar até aqui.

*“O sucesso nasce do querer, da determinação
e persistência em se chegar a um objetivo.
Mesmo não atingindo o alvo,
quem busca e vence obstáculos,
no mínimo fará coisas admiráveis.”*

José de Alencar

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo estudar a influência de diferentes rotas de síntese eletroquímica de filmes finos de análogos do Azul da Prússia (AP) nas respostas espectroscópicas, morfológicas, eletroquímicas e eletrocatalíticas. Filmes de hexacianoferrato de cobalto (CoHCF) e níquel (NiHCF) foram preparados por (i) voltametria cíclica (CV), com ambos os reagentes na célula eletroquímica; e (ii) deposição potencioestática do metal (Co^0 ou Ni^0) seguida de voltametria cíclica (M^0) em meio contendo o ânion hexacianoferrato. Com finalidade comparativa, filmes de Azul da Prússia (FeHCF) também foram preparados por CV. Os materiais de estudo foram caracterizados por espectroscopia de reflexão-absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IRRAS), microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS), microscopia de força atômica (AFM), voltametria cíclica (CV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Espectros de FT-IRRAS com luz polarizada e os resultados de SEM e AFM evidenciaram uma maior espessura para os filmes preparados por M^0 . Imagens de SEM e AFM mostraram que as rotas geram filmes com morfologias e topografias distintas. Os filmes de hexacianoferratos metálicos (MHCF) sintetizados por CV possuem estruturas mais homogêneas, enquanto os formados por M^0 contêm aglomerados. As amostras também exibiram respostas voltamétricas distintas, sendo que os filmes preparados por M^0 apresentaram um perfil inédito, com mais picos redox e em diferentes potenciais do que aqueles registrados para as amostras preparadas por CV, que apresentaram perfil semelhante ao já reportado na literatura. Os espectros de EDS confirmaram a presença dos elementos esperados. Os dados de EIS dos filmes foram ajustados por circuitos equivalentes distintos, indicando que diferentes elementos limitam o fluxo de corrente. As propriedades eletrocatalíticas dos filmes foram avaliadas empregando o ânion tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) como sonda eletroquímica, sendo que o hexacianoferrato(III) metálico é a espécie eletrocatalítica. Os análogos apresentam início da oxidação do $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ em potencial menos positivo do que o FeHCF. Os filmes preparados por M^0 exibiram sensibilidade significativamente maior do que os preparados por CV. O valor das constantes cinéticas da reação entre $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ e MHCF foram determinados por cronoamperometria e medidas de EIS. Ambos os métodos indicaram a tendência: $k(\text{CoHCF-M}^0) > k(\text{FeHCF-CV}) > k(\text{NiHCF-M}^0) > k(\text{CoHCF-CV}) > k(\text{NiHCF-CV})$. O filme de CoHCF- M^0 foi o eletrocatalisador mais eficiente, pois foi o mais estável durante os experimentos, o mais reprodutível e aquele que possui a cinética de reação mais rápida com o analito, sendo superior até mesmo ao filme Azul da Prússia sintetizado para comparação. A amostra de destaque deste trabalho (CoHCF- M^0) apresentou valor de sensibilidade de $1,95 \times 10^{-2} \text{ A L mol}^{-1}$, limite de detecção (LOD) de $1,37 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e limite de quantificação (LOQ) de $4,58 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ na faixa linear de trabalho de 0,623 a 4,300 mmol L^{-1} , com potencial de início de oxidação do analito em 0,60 V e constante cinética determinada por cronoamperometria e por EIS com valores de $1,08 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $5,38 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$, respectivamente.

Palavras-chave: Hexacianoferratos. Filmes finos. Análogos de Azul da Prússia. Síntese eletroquímica. Eletrocatalise.

ABSTRACT

This work aims to study the influence of different routes of electrochemical synthesis of Prussian Blue (PB) analogues thin films on the spectroscopic, morphological, electrochemical and electrocatalytic responses. Cobalt (CoHCF) and nickel (NiHCF) hexacyanoferrate films were prepared by (i) cyclic voltammetry (CV), with both reagents in the electrochemical cell; and (ii) potentiostatic deposition of the metal (Co^0 or Ni^0) followed by cyclic voltammetry (M^0) in a medium containing hexacyanoferrate anion. Prussian Blue (FeHCF) films were also prepared by CV for comparison. The materials were characterized by Fourier transform infrared reflection-absorption spectroscopy (FT-IRRAS), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), atomic force microscopy (AFM), cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Polarization modulated FT-IRRAS spectra, AFM and SEM results evidenced a higher thickness for the films prepared by M^0 . SEM and AFM images showed that the routes generate films with distinct morphologies and topographies. CV-synthesized metallic hexacyanoferrates (MHCF) films exhibit more homogeneous structures, while those formed by M^0 contain aggregates. The samples also exhibited distinct voltammetric responses, M^0 route films presented an unprecedented profile, with more redox peaks and at different potentials than those recorded for the samples prepared by CV, while CV-prepared films had a profile similar to that already reported in the literature. EDS spectra confirmed the presence of the expected elements. EIS data of the films were fitted by distinct equivalent circuits, indicating that different elements limit the current flow. Thiosulfate anion ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) was used as probe for electrocatalysis, where metallic hexacyanoferrate(III) is the electrocatalytic species. The analogues show the onset oxidation of $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ at less positive potentials than FeHCF. Films prepared by M^0 route exhibited significantly higher sensitivity than those prepared by CV. The reaction rate constants for $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ electrocatalysis were determined by chronoamperometry and EIS measurements. Both methods indicated the following tendency: $k(\text{CoHCF}-\text{M}^0) > k(\text{FeHCF}-\text{CV}) > k(\text{NiHCF}-\text{M}^0) > k(\text{CoHCF}-\text{CV}) > k(\text{NiHCF}-\text{CV})$. CoHCF- M^0 film was the most efficient electrocatalyst because it was the most stable during the experiments, the most reproducible and the one with the highest reaction rate with the analyte, being superior even to the Prussian Blue film synthesized for comparison. The highlighted sample of this work (CoHCF- M^0) presented a sensitivity value of $1.95 \times 10^{-2} \text{ A L mol}^{-1}$, detection limit (LOD) of $1.37 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ and quantification limit (LOQ) of $4.58 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ in the linear working range from 0.623 to 4.300 mmol L^{-1} , with analyte oxidation onset potential at 0.60 V and kinetic constant determined by chronoamperometry and by EIS with values of $1.08 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $5.38 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$, respectively.

Keywords: Hexacyanoferrate. Thin film. Prussian Blue analogues. Electrochemical synthesis. Electrocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Representação geral de um processo eletrocatalítico de oxidação de um analito, adaptado da referência [30]. 21
- Figura 2.** Representação da estrutura cristalina do AP (A) solúvel e (B) insolúvel. Imagem extraída da referência [72]. 25
- Figura 3.** Fluxograma das etapas realizadas neste trabalho. 35
- Figura 4.** Ampliação da região da banda de vCN dos espectros de FT-IRRAS de ITO não modificado (preto), FeHCF-CV (azul), CoHCF-CV (laranja), NiHCF-CV (verde claro), CoHCF-M⁰ (vermelho) e NiHCF-M⁰ (verde escuro). 37
- Figura 5.** Esquema simplificado da análise de FT-IRRAS com luz polarizada. Imagem adaptada da referência [128]. 38
- Figura 6.** Espectros de FT-IRRAS não polarizado (preto) e com polarização paralela (azul) e perpendicular (vermelho) à normal do substrato. (A) ITO não modificado, (B) FeHCF-CV, (C) CoHCF-CV, (D) NiHCF-CV, (E) CoHCF-M⁰ e (F) NiHCF-M⁰. 39
- Figura 7.** Esquemas sugeridos dos filmes formados por voltametria cíclica (A) e deposição metálica seguida de voltametria cíclica (B). Os grupos em vermelho e azul referem-se às componentes perpendicular e paralela à normal do substrato, respectivamente. Na representação, M = Fe, Co ou Ni. 40
- Figura 8.** Imagens de SEM de (A) ITO não modificado, (B) FeHCF-CV, (C) CoHCF-CV, (D) NiHCF-CV, (E) CoHCF-M⁰, (F) NiHCF-M⁰, (G) Co⁰, (H) Ni⁰. 42
- Figura 9.** Espectros de EDS pontuais de (A) FeHCF-CV, (B) CoHCF-CV, (C) NiHCF-CV, (D) CoHCF-M⁰, (E) NiHCF-M⁰. Todas possuem oxigênio devido à composição do substrato (óxido de índio dopado com estanho). A aquisição dos espectros foi realizada até 5 keV, porém está sendo mostrada apenas a parcela de interesse, uma vez que de 1 keV até 5 keV são observados apenas sinais devido à composição do substrato. 44

Figura 10. Imagens de AFM 2D, 3D e análise de rugosidade linear sobre as linhas demarcadas de (A) ITO; (B) FeHCF-CV; (C) CoHCF-CV; (D) NiHCF-CV; (E) CoHCF-M⁰; (F) NiHCF-M⁰. 45

Figura 11. Perfil de formação dos filmes de (A) FeHCF-CV; (B) CoHCF-CV; (C) NiHCF-CV; (D) CoHCF-M⁰; (E) NiHCF-M⁰. Em todos os gráficos, o perfil em azul corresponde ao primeiro ciclo, e o em vermelho corresponde ao último ciclo. 30 ciclos em solução aquosa de KCl 10 mmol L⁻¹ + HCl 5 mmol L⁻¹, a 50 mV s⁻¹, de -0,2 a 1,2 V (FeHCF) e de 0,0 a 1,0 V (análogos). Gráficos em diferentes escalas de corrente para facilitar a visualização do perfil registrado. . 49

Figura 12. Perfil de caracterização dos filmes de (A) FeHCF-CV; (B) CoHCF-CV; (C) NiHCF-CV; (D) CoHCF-M⁰; (E) NiHCF-M⁰. Em todos os gráficos, o perfil em azul corresponde ao primeiro ciclo, e o em vermelho corresponde ao último ciclo. 30 ciclos em solução aquosa de KCl 10 mmol L⁻¹ + HCl 5 mmol L⁻¹, a 20 mV s⁻¹, de -0,2 a 1,2 V (FeHCF) e de 0,0 a 1,0 V (análogos). Gráficos em diferentes escalas de corrente para facilitar a visualização do perfil registrado. 50

Figura 13. Perfil voltamétrico do 20º ciclo de caracterização em solução aquosa de KCl 10 mmol L⁻¹ + HCl 5 mmol L⁻¹, a 20 mV s⁻¹, diagramas de Nyquist (○) e ajuste (linha sólida) das medidas de EIS adquiridas em OCP e o circuito equivalente de (A,B,C) FeHCF-CV, (D,E,F) CoHCF-CV, (G,H,I) NiHCF-CV, (J,K,L) CoHCF-M⁰, (M,N,O) NiHCF-M⁰. 52

Figura 14. Comparativo dos perfis voltamétricos das amostras de (A) CoHCF e (B) NiHCF sintetizadas pelas duas rotas eletroquímicas em solução aquosa de KCl 10 mmol L⁻¹ + HCl 5 mmol L⁻¹, a 20 mV s⁻¹, de 0,0 a 1,0 V. 60

Figura 15. Perfil voltamétrico e impedimétrico obtido durante a eletrocatalise de S₂O₃²⁻ para (A) FeHCF-CV, (B) CoHCF-CV, (C) NiHCF-CV, (D) CoHCF-M⁰, (E) NiHCF-M⁰. Detalhe: Esquema do sítio electrocatalítico dos MHCF. CV realizada em KCl 10 mmol L⁻¹ + HCl 5 mmol L⁻¹, a 20 mV s⁻¹, de -0,2 a 1,2 V (FeHCF) ou de 0,0 a 1,0 V (análogos). Dados de EIS adquiridos no mesmo eletrólito, em E = 1,1 V (FeHCF) ou 0,9 V (análogos), faixa de frequência dos diagramas mostrados: de 10 kHz a 0,1390 Hz. 64

Figura 16. (A) Exemplo de cronoamperometrias realizadas durante a eletrocatalise. Curvas analíticas construídas a partir das correntes registradas aos 25 segundos das

cronoamperometrias para as amostras de (B) FeHCF-CV, (C) CoHCF-CV e CoHCF-M⁰ e (D) NiHCF-CV e NiHCF-M⁰..... 67

Figura 17. (A) Exemplo de cronoamperometrias realizadas na ausência e na presença de diferentes concentrações de S₂O₃²⁻. (B) Exemplo de gráfico $I_{cat}/I_L \times t^{1/2}$ construído a partir das cronoamperometrias. 70

Figura 18. Diagramas de Nyquist para os filmes finos de MHCF adquiridos em potencial suficientemente anódico (1,1 V para FeHCF e 0,9 V para os análogos) na presença da maior concentração de S₂O₃²⁻ (4,30 mmol L⁻¹)..... 72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Máximo da banda de estiramento do CN nos espectros das amostras de estudo. ...	38
Tabela 2. Potenciais de pico dos processos evidenciados nas voltametrias cíclicas de caracterização das amostras estudadas.	60
Tabela 3. Parâmetros obtidos a partir dos ajustes dos dados de EIS utilizando o software ZView para todos os eletrodos modificados.....	62
Tabela 4. Valores de potencial de início da oxidação do analito, faixa linear, sensibilidade e limites de detecção e quantificação obtidos para as amostras estudadas durante a eletrocatalise de $S_2O_3^{2-}$	67
Tabela 5. Valores reportados em literatura de faixa linear, sensibilidade e limite de detecção de $S_2O_3^{2-}$ por hexacianoferratos. Espaços com asteriscos referem-se a valores não relatados.....	68
Tabela 6. (A) Valores de constante catalítica média obtidos por cronoamperometria da reação de oxidação de $S_2O_3^{2-}$ com cada amostra deste trabalho e com outros materiais. (B) Valores de R_{ct} e k_{app} determinados a partir de medidas de EIS para a maior concentração de $S_2O_3^{2-}$ estudada.	71

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AFM	- microscopia de força atômica (do inglês, <i>atomic force microscopy</i>)
AP	- Azul da Prússia
CoHCF	- hexacianoferrato de cobalto
Co ⁰	- cobalto metálico
Cu ⁰	- cobre metálico
CV	- voltametria cíclica (do inglês, <i>cyclic voltammetry</i>)
EDS	- espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (do inglês, <i>energy dispersive spectroscopy</i>)
EIS	- espectroscopia de impedância eletroquímica (do inglês, <i>electrochemical impedance spectroscopy</i>)
EPD	- deposição eletroforética (do inglês, <i>electrophoretic deposition</i>)
FeHCF	- hexacianoferrato de ferro
FTIR	- espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier, do inglês <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>)
FT-IRRAS	- espectroscopia de reflexão-absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier transform infrared reflection-absorption spectroscopy</i>)
HCF	- hexacianoferrato
ITO	- óxido de índio dopado com estanho (do inglês <i>indium tin oxide</i>)
LbL	- método de deposição camada por camada (do inglês, <i>layer-by-layer</i>)
LOD	- limite de detecção (do inglês, <i>limit of detection</i>)
LOQ	- limite de quantificação (do inglês, <i>limit of quantification</i>)
MHCF	- hexacianoferrato metálico
MHCF(II)	- hexacianoferrato(II) metálico
MHCF(III)	- hexacianoferrato(III) metálico
M ⁰	- deposição metálica
Ni ⁰	- níquel metálico
NiHCF	- hexacianoferrato de níquel
OCP	- potencial de circuito aberto (do inglês, <i>open circuit potential</i>)
Q _{dl}	- capacitância de dupla camada elétrica (do inglês, <i>double layer</i>)
Q _{lf}	- capacitância de baixas frequências (do inglês, <i>low frequency</i>)

R_{ct}	- resistência de transferência de carga (do inglês, <i>charge transfer</i>)
R_s	- resistência em série
SEM	- microscopia eletrônica de varredura (do inglês, <i>scanning electron microscopy</i>)
W	- Warburg
\vec{E}	- vetor campo elétrico
$\vec{\mu}$	- vetor momento dipolar

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
1.1.1	Filmes finos	19
1.1.2	Eletrocatalise	20
1.1.3	Hexacianoferrato de ferro e análogos.....	24
1.1.3.1	Síntese química de hexacianoferratos	27
1.1.3.2	Síntese eletroquímica de hexacianoferratos	28
2	OBJETIVOS	31
2.1	OBJETIVOS GERAIS	31
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	31
3	MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1	REAGENTES.....	32
3.2	SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE FILMES DE MHCf	32
3.2.1	Síntese por voltametria cíclica (CV)	32
3.2.2	Síntese por deposição metálica (M ⁰).....	33
3.3	CARACTERIZAÇÃO.....	33
3.4	ESTUDOS ELETROCATALÍTICOS	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1	FT-IRRAS	36
4.2	SEM E EDS.....	41
4.3	AFM	44
4.4	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	47
4.5	ENSAIOS ELETROCATALÍTICOS	63
4.5.1	Determinação da constante cinética	69
5	CONCLUSÕES	74
	REFERÊNCIAS	76
	APÊNDICE I – DESEMPENHO ACADÊMICO	94
	APÊNDICE II – PRODUÇÃO CIENTÍFICA	95
	APÊNDICE III – FIGURAS SUPLEMENTARES	96

1 INTRODUÇÃO

Hexacianometalatos vêm atraindo a atenção de pesquisadores devido a sua versatilidade, podendo ser utilizados como materiais de eletrodos para diferentes aplicações, como sensores [1,2], dispositivos eletrocromicos [3,4], baterias [5,6] e eletrocatalise [7–9]. O material mais conhecido dessa classe de compostos de coordenação é o hexacianoferrato de ferro, também conhecido como Azul da Prússia (AP), cuja fórmula mínima é $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 14$ a 16) [10]. A descoberta da eletroatividade do AP, em 1978 [11], possibilitou a vasta expansão das aplicações desse material. Sua eletroatividade está diretamente relacionada a sua estrutura, uma vez que as reações redox ocorrem pela intercalação e expulsão de cátions do eletrólito na estrutura do AP, mantendo a eletroneutralidade do sistema [12]. Isso limita sua utilização em determinados eletrólitos, visto que apenas cátions de determinados tamanhos são capazes de se intercalarem na matriz do complexo. Outra limitação desse composto de coordenação está relacionada a sua instabilidade em meio básico, promovendo a dissolução do AP devido à elevada afinidade dos íons Fe^{III} com os íons OH^- , formando hidróxido de ferro [13].

As limitações apresentadas pelo AP impulsionaram estudos visando melhorar suas propriedades eletroquímicas. Uma alternativa se dá na incorporação do AP em diferentes matrizes, como polímeros condutores [14] e nanotubos de carbono [15]. Outra alternativa, que pode ser destacada por seu relativo baixo custo em relação à mencionada acima, é o estudo de análogos de AP. Neles, um ou ambos os íons de ferro (Fe^{III} e/ou Fe^{II}) são substituídos por outros metais de transição, apresentando a fórmula genérica $\text{A}_x\text{M}_y[\text{M}'(\text{CN})_6]_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (em que A = íons de metais alcalinos; M e M' = metais de transição) [16,17]. Outra vantagem dos complexos análogos se dá em sua facilidade de síntese, que pode ocorrer por via química ou eletroquímica. A eletrossíntese apresenta vantagens por evitar perdas relacionadas à purificação e separação do produto, além de ser uma rota mais direta, promovendo a síntese e imobilização do material na superfície do eletrodo em uma única etapa.

Dessa forma, esse trabalho tem como foco o estudo da influência da rota de síntese eletroquímica de filmes finos de hexacianoferratos de cobalto (CoHCF) e níquel (NiHCF), visando entender as alterações que cada método de síntese empregado pode acarretar às propriedades desses materiais. Considerando ainda as diferentes aplicações dos hexacianometalatos mencionadas anteriormente, a eletrocatalise é de suma importância para reações eletroquímicas lentas ou que ocorram em potencial elevado. Nesse caso, utiliza-se um material que atue como catalisador dessa reação. Portanto, esse trabalho também propõe a

avaliação dos análogos sintetizados como eletrocatalisadores da reação de oxidação do ânion tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$), entendendo também a influência da rota de síntese nas propriedades eletrocatalíticas desses filmes.

1.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1.1 Filmes finos

Filmes finos vêm sendo preparados desde que sistemas a vácuo se tornaram disponíveis. Dentre os primeiros explorados a fim comercial, podem ser citados recobrimentos de vidro e plástico com filmes finos metálicos. Espelhos e óculos de sol são exemplos desses recobrimentos [18]. A diversidade de aplicações expande sua importância para revestimentos ópticos, proteção contra corrosão e dispositivos baseados em materiais semicondutores [19]. Revestimentos com espessura de poucos nanômetros até cerca de 10 micrômetros podem ser considerados filmes finos [19], e podem ser depositados por diferentes técnicas, sendo que a maioria delas depende de métodos em fase gasosa [20]:

(i) Evaporação a vácuo [18]: consiste no aquecimento do material de tal maneira que este evapore ou sublime e recubra o substrato pela precipitação. A fim de obter uma deposição mais uniforme, deve ser realizada a rotação do substrato.

(ii) Pulverização (do inglês, *Sputtering*) [19]: erosão de uma superfície por partículas carregadas que são geradas por plasmas e podem ser aceleradas em direção a uma superfície. A formação do filme fino por pulverização ocorre pelo acúmulo dos átomos que são pulverizados de uma superfície, atingindo outra que esteja próxima.

(iii) Deposição química a vapor [19]: o crescimento do material se dá pelo fluxo dos reagentes gasosos que atingem a superfície de um substrato. Por exemplo, empregando este método, é possível promover o crescimento de silício a partir dos gases hidrogênio e silano.

(iv) Eletrodeposição [21]: o filme fino é preparado pela deposição do material a partir de um eletrólito e pela passagem de corrente elétrica em eletrodos imersos neste eletrólito. Como exemplo desta técnica, pode ser citada a preparação de filmes finos de cobre em um dos eletrodos imersos em solução de sulfato de cobre.

Dentre as técnicas possíveis para a preparação de filmes finos, a de eletrodeposição pode ser destacada por apresentar maior simplicidade de operação do que as demais envolvendo sistemas gasosos, apresentando ainda relativo menor custo e formação do filme em tempos curtos [20]. Além disso, é de grande importância por outros motivos, como a obtenção de filmes

homogêneos em substratos de formatos complexos, reprodutibilidade do método e controle da espessura do filme pela simples alteração da corrente elétrica aplicada [22]. Vale lembrar ainda que, na eletrodeposição, a morfologia do filme fino é variável dependente do pH, da composição do eletrólito e da temperatura [21]. Vários estudos reportados na literatura envolvem filmes finos que são obtidos por eletrodeposição, tais como: óxidos de manganês e molibdênio [22], hexacianoferrato de níquel [23] e multicamadas de diferentes metais [21].

1.1.2 Eletrocatalise

Muitas vezes, a reação entre a superfície de um eletrodo e um analito possui cinética relativamente lenta, considerando que a reação de interesse ocorre em um potencial significativamente mais elevado (mais positivo para a oxidação ou mais negativo para a redução) do que seria esperado de acordo com o potencial termodinâmico [24]. Além da transferência de carga, esse sobrepotencial necessário para que seja possível a reação ocorrer considera também a transferência de massa relacionada ao transporte do analito do *bulk* da solução até a superfície do eletrodo, assim como outros processos interfaciais, como adsorção e dessorção [25].

Assim como em reações químicas, a possibilidade de acelerar reações eletroquímicas também é de grande interesse. A eletrocatalise consiste no uso de um modificador na superfície do eletrodo que atue como catalisador da reação eletroquímica entre o eletrodo puro e o analito. Ao utilizar um eletrocatalisador, a reação é promovida em um menor potencial, o que significa que ela ocorrerá em potenciais menos positivos, no caso da oxidação, ou menos negativos, no caso da redução, quando comparados aos potenciais necessários quando a reação é realizada na ausência desse material [24,26]. Uma representação dos processos eletrocatalíticos consta na Figura 1.

Portanto, por se tratar de um processo interfacial, a eletrocatalise depende tanto das propriedades da superfície do material catalítico como da sua interação com os componentes do eletrólito [27]. Além disso, é conhecido também que a atividade catalítica pode variar com o pH [28]. É interessante saber que a reação catalisada ocorrerá perto do potencial formal do material eletrocatalítico [24,29], além de que o material utilizado como modificador deve ser capaz de sofrer reações de transferência de elétrons rapidamente [29].

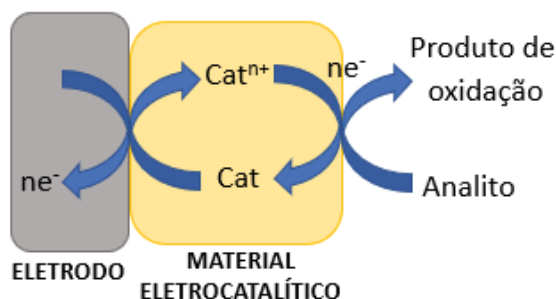


Figura 1. Representação geral de um processo eletrocatalítico de oxidação de um analito, adaptado da referência [30].

A eletrocatalise possui expressiva importância em diferentes aplicações. As células a combustível [27,31] são exemplos bastante estudados, englobando reações como as de redução do oxigênio [27,28], evolução do hidrogênio [27,31] e oxidação de álcoois [27,28]. Outro exemplo que pode ser citado é a eletrocatalise do peróxido de hidrogênio [32,33] devido a sua grande importância, seja para aplicações farmacêuticas e/ou ambientais [33], ou pelo fato deste produto ser gerado por diversos processos enzimáticos [32].

Além disso, estudos eletrocatalíticos do ânion tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) também são bastante interessantes, uma vez que esse íon pode estar presente em efluentes industriais como impureza, por ser um produto da oxidação parcial de enxofre e sulfeto. O tiosulfato também apresenta importância nas áreas de medicina, farmácia, química e bioquímica, tendo aplicação como um antídoto para a intoxicação por cianeto [34,35], ou no tratamento de infecções fúngicas [34] e de doenças relacionadas à insuficiência renal [36], por exemplo. Também atua na biossíntese da cisteína, um aminoácido constituinte de proteínas importantes para o corpo humano, como a β -queratina, encontrada na pele, cabelos e unhas. Dentre os usos industriais, pode-se citar que o $S_2O_3^{2-}$ interrompe a ação de branqueamento na fabricação de papel, uma vez que atua como neutralizador dos produtos de cloro que são usados nessa etapa. A indústria fotográfica, mesmo com demanda expressivamente menor devido ao avanço da tecnologia e das fotos digitais, também conta com a participação desta espécie [37], visando evitar o escurecimento excessivo de fotografias com o tempo, visto que o tiosulfato converte haletos de prata residuais em complexos hidrossolúveis, que podem ser removidos no processo de lavagem. Inclusive, esse ânion é considerado o principal poluente resultante da indústria fotográfica [38]. Há ainda a correlação da corrosão em diferentes metais com a presença de $S_2O_3^{2-}$, até mesmo em materiais mais resistentes à corrosão [34]. De acordo com o exposto, é de grande importância o estudo da eletrocatalise da oxidação do ânion tiosulfato, e isso vem atraindo a atenção de pesquisadores, sendo notado que diferentes compostos já foram relatados como materiais

eletrocatalíticos para essa reação, como o tris(2,2'-bipiridina)rutênio(II) [39], o pentacianonitrosilferrato de cobalto [40], e hexacianoferratos de diferentes metais [41].

O estudo cinético de reações envolvendo materiais eletrocatalíticos pode ser realizado por diferentes técnicas eletroquímicas. Entre as técnicas mais clássicas, podem ser citadas a cronoamperometria e a voltametria cíclica, por exemplo. Utilizando a primeira técnica mencionada, pode-se determinar a constante catalítica a partir de cronoamperometrias realizadas na ausência e na presença da espécie de interesse, com o auxílio de um gráfico $I_{cat}/I_L \times t^{1/2}$, de acordo com a Equação 1, deduzida inicialmente por Galus [42].

$$\frac{I_{cat}}{I_L} = \pi^{1/2} (kC_0t)^{1/2} \quad \text{Equação 1}$$

Em que:

I_{cat} e I_L (A) = corrente na presença e na ausência da espécie, respectivamente;

k ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) = constante catalítica;

C_0 (mol cm^{-3}) = concentração da espécie no *bulk* da solução;

t (s) = tempo.

Por sua vez, por voltametria cíclica, a diferença de potencial entre os picos anódico e catódico (ΔE_p) é utilizada para calcular o parâmetro de transferência (ψ) e, a partir dele, determinar a constante de transferência de carga heterogênea padrão (k^0) utilizando a Equação 2 [25,43], de acordo com o método descrito inicialmente por Nicholson [44].

$$\psi = \frac{(D_0/D_R)^{\alpha} k^0}{(D_0 \pi \nu n F / RT)^{1/2}} \quad \text{Equação 2}$$

Em que:

D_0 e D_R ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) = coeficientes de difusão das espécies oxidada e reduzida, respectivamente;

α = coeficiente de transferência;

k^0 (cm s^{-1}) = constante de transferência de carga heterogênea padrão;

ν (V s^{-1}) = velocidade de varredura;

n = número de elétrons envolvidos na reação,

F (C mol^{-1}) = constante de Faraday;

R ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) = constante dos gases ideais;

T (K) = temperatura.

Além dessas, a técnica de eletrodo de disco rotatório (do inglês, *rotating disc electrode*, RDE) vem sendo utilizada para o estudo cinético de processos interfaciais de diferentes sistemas [45–47]. Com ela, é possível obter os valores do número de elétrons transferidos na reação (n) e da constante catalítica de transferência de carga heterogênea (k), pelos coeficientes angular e linear, a partir da construção de um gráfico $1/I$ x $1/\omega^{1/2}$, que segue a equação de Koutecký-Levich (Equação 3) [25,48,49].

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_{l,c}} = \frac{1}{nkFAC_0} + \frac{1}{0,62nFAC_0D_0^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}} \quad \text{Equação 3}$$

Em que:

I (A) = corrente;

n = número de elétrons envolvidos na reação;

k (cm s⁻¹) = constante catalítica de transferência heterogênea;

F (C mol⁻¹) = constante de Faraday;

A (cm²) = área geométrica do eletrodo;

C_0 (mol cm⁻³) = concentração do analito;

D_0 (cm² s⁻¹) = coeficiente de difusão do analito na solução utilizada;

ν (cm² s⁻¹) = viscosidade cinemática;

ω (rad s⁻¹) = velocidade angular do eletrodo.

Mais recentemente, estudos eletrocatalíticos empregando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (do inglês, *electrochemical impedance spectroscopy*, EIS) também vem sendo reportados [45,50–52]. Entretanto, a obtenção de parâmetros cinéticos por EIS é menos comumente relatada. Alguns pesquisadores [53,54] determinaram os valores da constante de transferência de carga (k_{ct} , s⁻¹) e da constante de transferência de carga aparente (k_{app} , cm s⁻¹) segundo a Equação 4 e a Equação 5, respectivamente, a partir de um circuito equivalente proposto para o sistema de estudo.

$$k_{ct} = \frac{1}{2R_{ct}CPE_2} \quad \text{Equação 4}$$

$$k_{app} = \frac{RT}{n^2F^2AR_{ct}C} \quad \text{Equação 5}$$

Em que:

R_{ct} (Ω) = resistência de transferência de carga (obtido via EIS);

CPE_2 (F) = capacitância de moléculas adsorvidas (obtido via EIS);

R ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) = constante dos gases ideais;

T (K) = temperatura;

n = número de elétrons transferidos;

F (C mol^{-1}) = constante de Faraday;

A (cm^2) = área do eletrodo;

C (mol cm^{-3}) = concentração da sonda.

Nesse trabalho, visando uma comparação de resultados obtidos por uma abordagem clássica e por outra mais moderna, foram utilizadas as técnicas de cronoamperometria e EIS para a determinação de parâmetros cinéticos, ampliando as reações estudadas até o momento por essas metodologias.

1.1.3 Hexacianoferrato de ferro e análogos

O hexacianoferrato(II) de ferro (III), também conhecido como Azul da Prússia (AP), é um composto de coordenação cuja fórmula mínima é $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 14$ a 16) [10]. Os primeiros relatos sobre esse material surgiram ainda no início do século XVIII [55]. Por apresentar intensa coloração azul, vem sendo utilizado como pigmento na indústria de tintas [56,57]. O AP também pode ser utilizado como medicamento no caso de contaminação pelo elemento radioativo ^{137}Cs , tendo sido administrado nas vítimas dos acidentes nucleares de Chernobyl, em 1986, e de Goiânia, em 1987 [58], além de promover a remoção de ^{137}Cs de ambientes contaminados [59,60]. Além disso, a gama de aplicações deste complexo aumentou consideravelmente após a descoberta de sua eletroatividade por Neff e colaboradores, em 1978 [11]. Desde então, diversos trabalhos relataram o uso de AP em dispositivos eletroquímicos [61], como sensores [62], biosensores [63], dispositivos eletrocromáticos [64] e eletrocatalíticos [65], células fotovoltaicas [66] e baterias [67].

A estrutura cristalina do AP foi inicialmente discutida por Keggin e Miles [68], que afirmaram a existência de dois tipos de Azul da Prússia que diferiam em sua fórmula molecular: o solúvel, $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$, e o insolúvel, $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$, sendo que os termos “solúvel” e “insolúvel” não faziam referência à real solubilidade do complexo em água, mas sim à relativa estabilidade coloidal das partículas. Ludi e colaboradores [69] estudaram a estrutura cristalina do AP de forma mais aprofundada, concluindo ser do tipo cúbica de face centrada, em que os íons de Fe^{III} estão ligados a átomos de nitrogênio, enquanto íons de Fe^{II} estão coordenados a átomos de carbono em geometria octaédrica, na forma tridimensional das unidades de repetição

$\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}^{\text{II}}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe}^{\text{III}}-\text{N}\equiv\text{C}$ [70,71]. Existem ainda moléculas de água nas posições de nitrogênio vazias para completar a esfera de coordenação pseudooctaédrica do Fe^{III} , assim como há moléculas de água não coordenadas, de natureza zeolítica, ocupando sítios intersticiais e interagindo por ligações de hidrogênio com águas coordenadas [16,69,72]. Uma representação das estruturas cristalinas do AP solúvel e insolúvel consta na Figura 2.

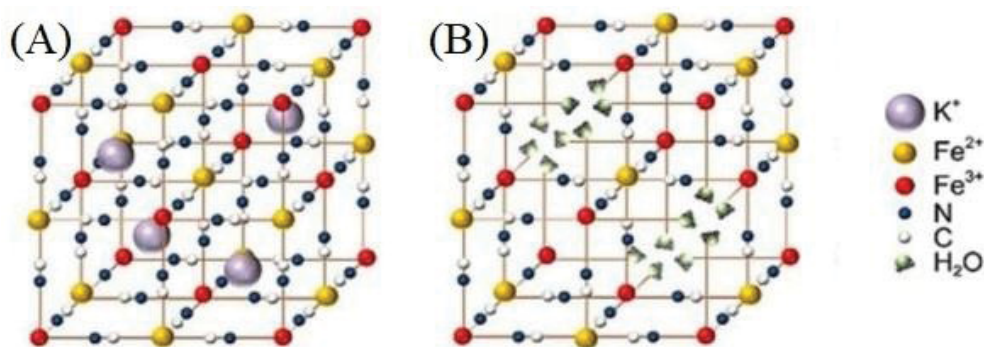


Figura 2. Representação da estrutura cristalina do AP (A) solúvel e (B) insolúvel. Imagem extraída da referência [72].

A aplicação do AP em eletrocatalise foi introduzida por Itaya e colaboradores [73], com a observação da forma reduzida do AP, conhecido como Branco da Prússia, que atua como catalisador da redução do O_2 e do H_2O_2 . Além disso, foi relatado que a forma oxidada do AP, conhecido como Verde de Berlim (do inglês, *Berlin Green*) ou Amarelo da Prússia, possui atividade catalítica na oxidação de H_2O_2 . As reações redox propostas foram as seguintes, considerando as fórmulas do AP solúvel e insolúvel descritas por Keggin e Miles [68], respectivamente, em que A^- representa o ânion do eletrólito suporte.



Azul da Prússia

Branco da Prússia



Azul da Prússia

Verde de Berlim

A explicação da eletroatividade apresentada pelo AP foi dada com base em sua estrutura zeolítica. Como pode ser visto nas Equações 6 a 9, as reações redox do AP ocorrem por meio da penetração e/ou expulsão de cátions ou ânions do eletrólito na estrutura do complexo com a finalidade de manter a eletroneutralidade do sistema por meio do balanço de cargas. Sobre isso, é reportado ainda que o perfil voltamétrico depende mais fortemente da identidade do cátion do

que do ânion, destacando a importância majoritária (mas não exclusiva) dos cátions no processo de compensação de cargas durante as reações redox [74–76]. Uma vez que a célula unitária do AP possui dimensões de 10,2 Å e canais de diâmetro de 3,2 Å [61,73,77], apenas cátions com determinados raios hidrodinâmicos são capazes de penetrar na matriz desse material, transportando-se através dos espaços disponíveis nos cristais do complexo em questão.

Itaya e colaboradores [78] testaram a eletroatividade do AP em diferentes eletrólitos, sendo observado que apenas cátions com raios hidrodinâmicos menores do que 1,6 Å conseguem se transportar pela matriz do complexo. Dessa forma, uma das limitações do AP se dá na restrição de eletrólitos que promovem sua eletroatividade, restringindo seu uso em condições biológicas [79], uma vez que sua eletroatividade não é assegurada na presença de íons Na^+ (raio iônico hidratado = 1,83 Å [78,80]). Além disso, o AP torna-se instável em pH acima de 7, em que ocorre a formação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ devido à elevada afinidade de Fe^{III} com íons OH^- , promovendo a dissolução do AP [13,59,81]. Isso limita sua aplicação em biossensores que possuam enzimas com atividade ótima em meio alcalino [82]. Outra desvantagem do AP diz respeito à estabilidade de suas formas reduzida e oxidada [79]. Em soluções que possuem oxigênio dissolvido, o Branco da Prússia tende a ser oxidado lentamente, transformando-se em AP. Já a fase oxidada tende a se converter a AP em solução aquosa em condição de circuito aberto.

Com a finalidade de melhorar as propriedades eletroquímicas, estudos de HCF metálicos incorporados em diferentes matrizes, como polímeros condutores [14], grafeno [83] e nanotubos de carbono [15], são encontrados na literatura, algumas vezes em conjunto com nanopartículas metálicas [84,85]. Os compósitos formados apresentam melhor estabilidade eletroquímica devido às propriedades sinérgicas resultantes [86], ajudando a evitar também a lixiviação do filme de HCF da superfície do eletrodo [87]. Além disso, uma melhora em aplicações como sensores e eletrocatalise empregando esses materiais também é reportada [85,86].

O estudo de análogos de AP com o intuito de contornar as limitações apresentadas por este é bastante interessante por apresentarem relativo baixo custo se comparado às matrizes mencionadas, além de sua maior facilidade de síntese. Nos complexos análogos, um ou ambos os íons de ferro (Fe^{III} e/ou Fe^{II}) são substituídos por outros metais de transição, com a fórmula química genérica $\text{C}_x\text{M}_y[\text{M}'(\text{CN})_6]_z.n\text{H}_2\text{O}$ (sendo C = cátions de metais alcalinos, como K^+ , Na^+ ; M e M' = metais de transição) [17,72]. Sendo que o metal de transição coordenado aos átomos de C (M') possui configuração spin baixo e o metal coordenado aos átomos de N (M), por também possuir moléculas de água em sua esfera de coordenação, possui configuração spin alto

[16], mantendo a estrutura cristalina já mencionada. Na literatura, diferentes análogos já foram reportados em distintas aplicações, como os hexacianoferratos de níquel, cobre, cobalto, prata, índio e rutênio [70,74,75,88]. Inclusive, foi detectada atividade eletroquímica dos hexacianoferratos de níquel, cobalto e índio na presença de íons Na^+ [41].

A utilização de análogos de AP em eletrocatalise tem sido bastante estudada. Há relatos da atividade eletrocatalítica de hexacianoferrato de níquel na oxidação de ácido ascórbico [89], dopamina [90] e hidrazina [91]. Por sua vez, estudos envolvendo hexacianoferrato de cobalto indicam seu efeito eletrocatalítico na oxidação de ácido ascórbico [92], dopamina, adrenalina e noradrenalina [93], NADH [94], guanina e DNA [95]. Hexacianoferrato de cobre mostrou resultados na oxidação de ácido ascórbico [96], NADH, glutatona e cisteína [95]. Vários hexacianoferratos mostraram-se eletrocatalíticos em relação à redução de H_2O_2 [97] e à oxidação de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ e SO_3^{2-} [74].

De acordo com as informações expostas até o momento, este trabalho visa estudar as propriedades eletrocatalíticas de filmes finos formados por hexacianoferratos de diferentes metais de transição. Uma vez mencionada sua facilidade de síntese, nos tópicos a seguir constam informações sobre duas formas genéricas de se obter hexacianoferratos metálicos: por via química e por via eletroquímica.

1.1.3.1 Síntese química de hexacianoferratos

A síntese química de AP pode ser realizada pela mistura de soluções contendo ânions hexacianoferrato e cátions de ferro, contanto que os estados de oxidação dos íons de ferro sejam diferentes, ou seja, $\text{Fe}^{3+} + [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ ou $\text{Fe}^{2+} + [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ [16,61]. Forma-se então uma dispersão coloidal de coloração azul escura. No caso da reação em que os íons de ferro possuem os mesmos estados de oxidação, não ocorre formação do AP, sendo observada uma solução aparentemente estável. Uma vez que as propriedades do material variam de acordo com a forma em que este se encontra, é de grande interesse o controle da morfologia durante a síntese [72]. Existem diferentes rotas sintéticas que possibilitam esse controle, sendo que muitas delas estão relacionadas com a formação do material de interesse em nanoescala.

No método de solução direta, a mistura dos ligantes e do íon metálico na presença de um agente de controle forma nanoestruturas 2D e 3D. Variações do íon metálico, dos ligantes e dos agentes quelantes e de suas concentrações, assim como a mudança nas condições de síntese, como temperatura e pH do meio reacional, alteram a forma final das nanoestruturas [72]. Ming e colaboradores [98] obtiveram nanocubos de AP de diferentes tamanhos pela

variação do pH do meio, da concentração do reagente e da quantidade do agente de controle PVP (polivinilpirrolidona), enquanto Zhang e colaboradores [99] obtiveram nanopartículas esféricas de AP usando um polímero de quitosana como agente protetor. Neste mesmo método, Zakaria e colaboradores [100], sintetizaram nanofolhas (2D) e nanocubos (3D) de diferentes análogos de AP, usando o agente quelante TSCD (citrato trisódico di-hidratado).

No método de microemulsão, uma solução aquosa contendo os ligantes e os íons metálicos é misturada a uma solução em meio orgânico contendo um surfactante, produzindo nanopartículas de um composto de coordenação [72]. Utilizando este método, Cao e colaboradores sintetizaram poliedros, cubos e bastões de hexacianocobaltato(III) de cobalto(II) em escala nanométrica [101]. Além disso, nanopartículas e nanocristais em 2D e 3D foram obtidos pelo método de microemulsão reversa [102]. Há relatos de síntese de nanocubos de AP de diversos tamanhos empregando radiação ultrassônica [103]. Entre outros métodos para a síntese química de AP e análogos, podem ser citados o hidrotérmico e o assistido por micro-ondas [72].

Uma vez sintetizado o material de interesse, para que seja avaliada sua eletroatividade, deve-se imobilizá-lo em um substrato. Diferentes técnicas podem ser utilizadas nessa abordagem, como a deposição eletroforética (do inglês, *electrophoretic deposition*, EPD) [104], que consiste na aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos imersos na suspensão contendo as nanopartículas, gerando um campo elétrico que faz com que ocorra a deposição no eletrodo de trabalho polarizado de acordo com a carga das nanopartículas em questão. Outra possibilidade é o método de deposição camada por camada (do inglês, *Layer by Layer*, LbL) [105], em que ocorre a deposição camada por camada por interações eletrostáticas. Além disso, há também a técnica de *casting* [106], na qual a solução feita a partir da dissolução do material em um solvente adequado é colocada sobre o substrato, sendo formado um filme fino após a evaporação do solvente.

1.1.3.2 Síntese eletroquímica de hexacianoferratos

Uma maneira mais direta de obter o material imobilizado em um eletrodo é por meio da realização da síntese eletroquímica, reduzindo o processo que antes era constituído por duas etapas (síntese química e imobilização) para apenas uma etapa (eletrossíntese). Dessa forma, a síntese eletroquímica é bastante interessante, uma vez que é realizada de forma mais simples do que a síntese química, visto que são evitadas as etapas de purificação e separação do produto e que podem gerar significativas perdas no rendimento sintético. Outra vantagem deste método

baseia-se no controle da deposição pela variação de parâmetros da técnica, como o potencial aplicado, não sendo necessária a adição de outros reagentes [59].

Para que ocorra a síntese eletroquímica, o eletrodo de trabalho deve estar em um eletrólito contendo o íon metálico de interesse e o ânion complexo ferricianeto, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ [75], para que seja possível a formação do MHCF pela redução desse íon, de acordo com a Equação 10 e a Equação 11.



Podem ser utilizadas diferentes técnicas eletroquímicas, como a voltametria cíclica, em que é feita a ciclagem em um faixa de potencial pré-estabelecida; a deposição potencioestática, em que é aplicado um potencial, mantendo-o constante; ou a deposição galvanostática, sendo aplicada uma corrente constante ao sistema. Hexacianoferratos de ferro, cobre, níquel, cobalto, índio, ítrio e vanádio foram sintetizados por meio destes métodos [74,97,107–109]. Há relatos do crescimento de MHCF em eletrodos do próprio metal pela anodização na presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ [25,91]. Alternativamente, pode ser realizada a eletrodeposição do metal de transição de interesse na superfície de um eletrodo seguida da conversão do metal a MHCF em meio contendo íons ferricianeto [91,110]. Sobre essa abordagem, é relatada a conversão do metal de transição a MHCF pela anodização potencioestática [91] ou potenciodiâmica [111] do eletrodo, mas a maioria dos trabalhos reporta a conversão pela imersão do eletrodo com o depósito metálico em solução de ferricianeto por um determinado tempo, sem empregar condições eletroquímicas [112–116]. Outra abordagem mencionada na literatura consiste na eletrossíntese empregando condições potencioestáticas e radiação ultrassônica concomitantemente [14]. Considerando os trabalhos que realizam a síntese eletroquímica de MHCF, nota-se que os íons ferrocianeto são expressivamente menos reportados se comparado aos íons ferricianeto, sendo encontrados trabalhos em que é feita a adição de uma alíquota de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ próximo ao eletrodo contendo o depósito metálico, como Cu^0 [117,118]. Apenas um trabalho foi encontrado acerca da formação eletroquímica de MHCF por voltametria cíclica em eletrólito contendo $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, sendo essa etapa realizada após a coordenação de íons Ni^{2+} a uma amina adsorvida na superfície do eletrodo [119].

Vale ressaltar que a composição estequiométrica e a morfologia do material a ser eletrossintetizado dependem tanto do intervalo de potencial escolhido, como do número de ciclos utilizados para o crescimento do filme, no caso da voltametria cíclica [75]. Há relatos de

uma maior taxa de crescimento do filme de hexacianoferrato de índio quando é feita a ciclagem em uma janela de potencial maior [120], assim como uma maior razão entre átomos de cobalto e ferro nos filmes de hexacianoferrato de cobalto com o aumento do número de ciclos [121]. Além disso, o substrato escolhido pode influenciar consideravelmente na eletrossíntese [78]. Outro cuidado a ser tomado é o pH em que é realizada a síntese eletroquímica, uma vez que os filmes de AP sofrem hidrólise em soluções com pH acima de 7 [59,73].

No trabalho de Naidek e colaboradores [107], foram realizadas diferentes técnicas de eletrodeposição, assim como sintetizados filmes de Azul da Prússia de diferentes espessuras, que foram caracterizados eletroquímica e espectroscopicamente por voltametria cíclica e espectroscopia de reflexão-absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IRRAS), sendo observados diferentes perfis entre os filmes analisados. Dessa forma, é importante ampliar esse estudo, entendendo como a técnica de síntese pode influenciar em uma potencial aplicação deste material, como a eletrocatalise. Além disso, a oportunidade de estender essa análise para os materiais análogos ao AP também é de grande interesse, visando um melhor entendimento da correlação entre a estrutura e a morfologia desses hexacianoferratos com seu desempenho eletrocatalítico.

Tendo isso em mente, nesse projeto foram estudados os análogos CoHCF e NiHCF eletrossintetizados via deposição metálica seguida de voltametria cíclica, sendo essa abordagem uma proposta baseada no método anteriormente citado de eletrodeposição metálica seguida da anodização do eletrodo. No método de eletrossíntese proposto, será realizada a eletrodeposição do metal de transição, sendo que o eletrodo resultante será submetido à voltametria cíclica em meio contendo íons ferrocianeto para verificar a possível formação de CoHCF e NiHCF por essa metodologia. A fim de estudar as diferenças provocadas pela rota de síntese, esses mesmos análogos foram eletrossintetizados via voltametria cíclica. Com finalidade comparativa, filmes de FeHCF via voltametria cíclica foram também sintetizados.

Ainda, Sabzi e colaboradores [122] mostraram a formação de NiHCF em diferentes formatos utilizando síntese template e metodologia parecida com a proposta, sendo eletrodepositado níquel metálico no template e, após isso, realizando voltametria cíclica em meio contendo íons ferricianeto. Dessa forma, a abordagem a ser testada tem a importância de elucidar se o método de deposição é válido utilizando íons ferrocianeto, assim como se gera uma alteração na morfologia de filmes formados na ausência de templates, uma vez que esses são responsáveis por sintetizar materiais em determinadas formas pré-estabelecidas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O presente trabalho objetiva realizar a síntese de filmes finos de hexacianoferratos metálicos por duas rotas eletroquímicas distintas, caracterizá-los e avaliar suas propriedades interfaciais, dando enfoque às propriedades eletrocatalíticas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar eletroquimicamente filmes finos de hexacianoferratos (MHCF, M = Fe, Co ou Ni) por duas diferentes rotas;
- Realizar a caracterização espectroscópica dos filmes por espectroscopia de reflexão-absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IRRAS);
- Analisar a morfologia dos filmes por microscopia eletrônica de varredura (SEM);
- Realizar análise química composicional por espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS);
- Analisar a topografia dos filmes por microscopia de força atômica (AFM);
- Caracterizar eletroquimicamente os filmes pelas técnicas de voltametria cíclica (CV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS);
- Avaliar a potencialidade dos materiais sintetizados na eletrocatalise de oxidação do ânion tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$);
- Utilizar as técnicas de cronoamperometria e EIS para determinação de parâmetros cinéticos e comparar os resultados obtidos;
- Comparar os dados das caracterizações e dos testes eletrocatalíticos das amostras a fim de entender a influência da rota de síntese nas propriedades dos análogos de Azul da Prússia.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES

Todas as soluções foram preparadas utilizando água ultrapura Milli-Q ($R = 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$). $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Synth), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Reagen), $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Synth), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Synth), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Synth), $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Synth), KCl (Sigma-Aldrich), Na_2SO_4 (Biotec), HCl (Nuclear), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Panreac) e acetona (Sigma-Aldrich) foram utilizados da forma como foram adquiridos.

3.2 SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE FILMES DE MHCF

Tanto para a síntese como para a caracterização eletroquímica foi utilizada uma célula eletroquímica composta por um eletrodo de trabalho de óxido de índio dopado com estanho (ITO, Delta Technologies, $R_s < 15 \text{ }\Omega \text{ cm}^{-2}$) com área delimitada de $0,5 \text{ cm}^2$, um eletrodo de referência de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-_{\text{sat}}$ ($E = 0,199 \text{ V vs NHE}$) e um contra eletrodo de platina helicoidal. Antes de ser utilizado na síntese, o eletrodo de ITO foi previamente limpo com mistura constituída de 60% acetona e 40% água. Os experimentos foram realizados em potenciostatos Autolab PGSTAT204 e IviumStat XRE.

3.2.1 Síntese por voltametria cíclica (CV)

O meio reacional consistiu em uma solução aquosa de KCl (10 mmol L^{-1}), acidificada com HCl (5 mmol L^{-1} , $\text{pH} = 3$), contendo os reagentes $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (1 mmol L^{-1}) e o cloreto do metal de transição de interesse (1 mmol L^{-1}). Dessa forma, para a síntese de FeHCF, CoHCF e NiHCF foram utilizadas as seguintes soluções, respectivamente:

- $\text{FeCl}_3 \text{ } 1 \text{ mmol L}^{-1} + \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \text{ } 1 \text{ mmol L}^{-1} + \text{KCl } 10 \text{ mmol L}^{-1} + \text{HCl } 5 \text{ mmol L}^{-1}$
- $\text{CoCl}_2 \text{ } 1 \text{ mmol L}^{-1} + \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \text{ } 1 \text{ mmol L}^{-1} + \text{KCl } 10 \text{ mmol L}^{-1} + \text{HCl } 5 \text{ mmol L}^{-1}$
- $\text{NiCl}_2 \text{ } 1 \text{ mmol L}^{-1} + \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \text{ } 1 \text{ mmol L}^{-1} + \text{KCl } 10 \text{ mmol L}^{-1} + \text{HCl } 5 \text{ mmol L}^{-1}$

Após a montagem da célula eletroquímica de três eletrodos nessa solução, foram realizados 30 ciclos de voltametria cíclica, a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , no intervalo de potencial de $1,2 \text{ V}$ a $-0,2 \text{ V}$ (para a formação de FeHCF) ou de $1,0 \text{ V}$ a $0,0 \text{ V}$ (para a formação de CoHCF e NiHCF). Após a formação do filme de hexacianoferrato de interesse,

o eletrodo modificado foi imerso em um béquer com água desionizada para que fossem removidas as espécies solúveis ou fracamente adsorvidas.

3.2.2 Síntese por deposição metálica (M^0)

Esse método de síntese foi utilizado para a formação de CoHCF e NiHCF. Inicialmente, foi realizada a deposição de cobalto metálico (Co^0) e níquel metálico (Ni^0) no substrato a partir das seguintes soluções:

- $CoSO_4$ 5 mmol L^{-1} + Na_2SO_4 10 mmol L^{-1}
- $NiSO_4$ 5 mmol L^{-1} + Na_2SO_4 10 mmol L^{-1}

Após a montagem da célula eletroquímica nessa solução, foi realizada deposição potenciostática, sendo aplicado o potencial de -1,5 V por 60 segundos. Após isso, a etapa seguinte consistiu na lavagem do eletrodo, sendo imerso em um béquer com água desionizada para que fossem removidas as espécies solúveis ou fracamente adsorvidas. Na sequência, o eletrodo foi transferido para uma outra cela, na qual foram realizados 30 ciclos de voltametria cíclica, a 50 $mV s^{-1}$, no intervalo de potencial de 0,0 V a 1,0 V, em solução aquosa de $K_4[Fe(CN)_6]$ 1 mmol L^{-1} + KCl 10 mmol L^{-1} + HCl 5 mmol L^{-1} . Após a formação do filme de hexacianoferrato de interesse, o eletrodo modificado foi novamente lavado para que fossem removidas as espécies fracamente adsorvidas.

3.3 CARACTERIZAÇÃO

Espectroscopia de reflexão-absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IRRAS): os espectros de infravermelho foram obtidos no Departamento de Química da UFPR, utilizando um espectrofotômetro BRUKER Vertex 70, com resolução de 8 cm^{-1} , com auxílio do acessório de reflectância especular A518/Q de ângulo rasante a 80° em relação à normal do substrato. Foram obtidos espectros polarizados em ângulos de 0° e 90° , com o uso de um polarizador F-350 MIR, de cristais ópticos KRS-5 (TlBr-TlI) e de um suporte rotatório A-110. A aquisição dos espectros foi realizada de 4000 a 600 cm^{-1} .

Microscopia eletrônica de varredura (SEM): as imagens de SEM foram obtidas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR, utilizando um microscópio TESCAN VEGA3 LMU, com potencial de 10 kV, distância de trabalho de 6 mm. As amostras foram metalizadas com ouro previamente à aquisição das imagens, obtidas em duas diferentes magnificações.

Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS): os espectros de EDS foram obtidos no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR, utilizando um espectrômetro Oxford Instruments com detector SDD, acoplado ao microscópio TESCAN VEGA3 LMU.

Microscopia de força atômica (AFM): as imagens de AFM foram obtidas pelo Laboratório de Biotecnologia em Polissacarídeos (BIOPOL) do Departamento de Química da UFPR, utilizando o microscópio Agilent Technologies 5500 SPM operando em modo não-contato, com velocidade de varredura de 1,4348 linhas/segundo, utilizando uma ponta de silício μ masch, modelo HQ:NSC15/AL BS, com frequência de ressonância de 325 kHz e constante de força de 40 N/m.

Análises eletroquímicas: todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em potenciostatos Autolab PGSTAT204 e IviumStat XRe utilizando uma célula de três eletrodos. Para caracterização, foram realizados 20 ciclos de voltametria cíclica, a 20 mV s^{-1} , em solução aquosa de $\text{KCl } 10 \text{ mmol L}^{-1} + \text{HCl } 5 \text{ mmol L}^{-1}$. Além disso, medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas na faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz, em potencial de circuito aberto (OCP, do inglês, *open circuit potential*), sendo que a célula eletroquímica foi mantida em repouso por 10 minutos antecedentes à aquisição dos dados. Os dados foram ajustados utilizando o software ZView, na faixa de frequência de 7196 Hz a 0,0268 Hz. Para os estudos de eletrocatalise, as especificações constam na próxima seção.

Para as análises de FT-IRRAS, SEM, EDS e AFM, os eletrodos foram deixados em dessecador, com agente secante sílica, por um dia antes das medidas.

3.4 ESTUDOS ELETROCATALÍTICOS

A avaliação eletrocatalítica dos filmes formados foi feita por voltametria cíclica, cronoamperometria e espectroscopia de impedância eletroquímica. Para a investigação do perfil voltamétrico, foram realizados 3 ciclos em solução aquosa de $\text{KCl } 10 \text{ mmol L}^{-1} + \text{HCl } 5 \text{ mmol L}^{-1}$, a 20 mV s^{-1} , do eletrodo modificado com o filme de hexacianoferrato em questão, no mesmo intervalo de potencial utilizado na caracterização eletroquímica. Após isso, foi realizada adição de alíquotas de $50 \mu\text{L}$ de solução aquosa de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ a cada novo ciclo, totalizando sete adições. Nesses testes, a concentração do analito na célula eletroquímica variou entre 0,00 e $4,30 \text{ mmol L}^{-1}$. Foram realizados também 3 ciclos utilizando ITO não modificado como eletrodo de trabalho na solução com a maior concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Para a construção da curva analítica e cálculo da constante catalítica, cronoamperometrias foram realizadas, por 30 segundos, em um potencial suficiente para que o

material estivesse oxidado em uma região controlada por difusão. Foi aplicado o potencial de 1,1 V para o FeHCF-CV e de 0,9 V para as demais amostras. Foi realizada uma cronoamperometria do material na ausência do analito, sendo registrado um novo cronoamperograma após cada uma das sete adições de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Medidas de EIS foram realizadas na faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz, no mesmo potencial aplicado nos ensaios cronoamperométricos, na ausência e na presença de cinco diferentes concentrações de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Tais concentrações estão incluídas entre aquelas estudadas nos testes anteriores. O perfil impedimétrico foi analisado para todas as concentrações, enquanto o cálculo da constante cinética foi feito a partir dos dados de EIS para a maior concentração de tiosulfato, a partir do ajuste pelo software ZView, na faixa de frequência de 10 kHz a 0,1390 Hz.

Um fluxograma com as etapas realizadas neste projeto de pesquisa consta na Figura 3.

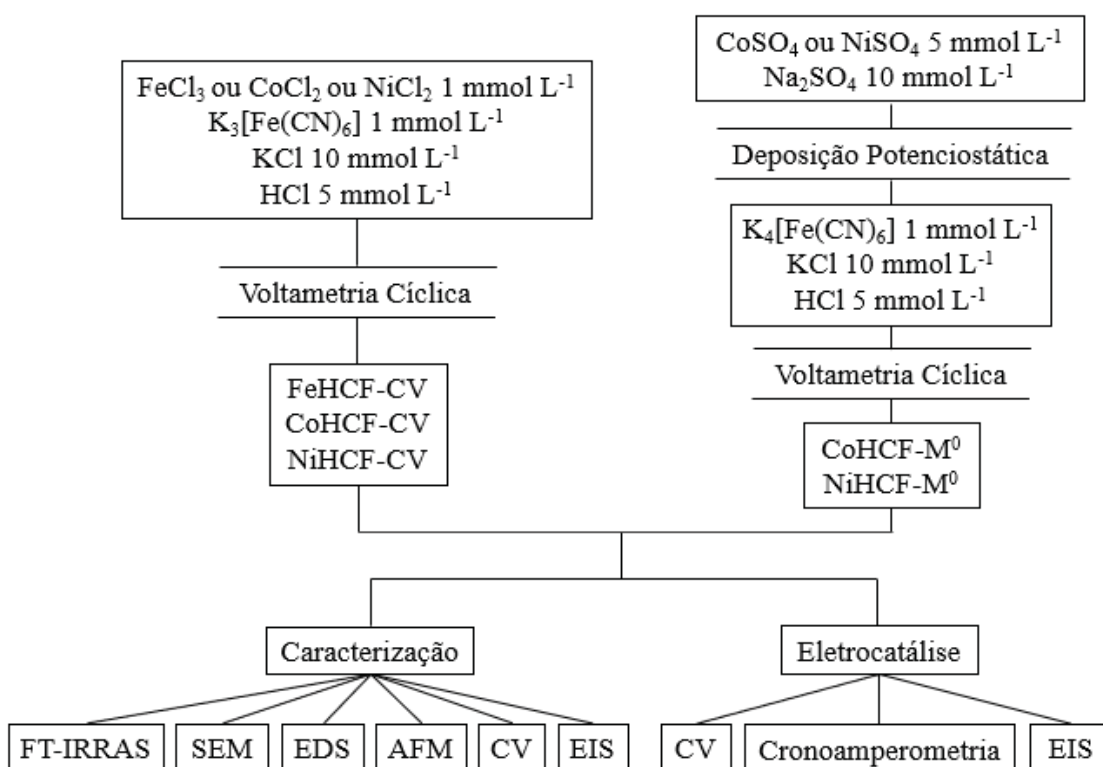


Figura 3. Fluxograma das etapas realizadas neste trabalho.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 FT-IRRAS

A espectroscopia FTIR é uma técnica que fornece informações sobre a estrutura da amostra por meio dos modos de vibração. Para que determinada vibração seja ativa no infravermelho e, portanto, detectável por essa técnica, deve haver alteração no momento de dipolo da molécula quando os átomos são deslocados uns em relação aos outros durante a vibração [123]. Isso não significa, necessariamente, que a molécula deve possuir momento de dipolo permanente. A molécula de CO₂, por exemplo, mesmo não possuindo momento de dipolo permanente, apresenta modos de vibração ativos no infravermelho por apresentar alteração do momento de dipolo. Tendo esse comportamento, a radiação na região do infravermelho consegue ser absorvida, fazendo com que a molécula atinja um nível vibracional excitado. Cada tipo de ligação absorve essa radiação em uma determinada frequência de vibração, que pode sofrer variação dependendo do ambiente estrutural em que essa ligação se encontra.

Uma vez que o material de interesse está imobilizado em um substrato, foi utilizada a técnica de FTIR por reflectância especular, denominada de espectroscopia de reflexão-absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IRRAS, do inglês, *Fourier transform infrared reflection-absorption spectroscopy*). Nela, é feita a incidência da radiação na amostra com o auxílio de espelhos de tal maneira que o feixe incidente forma um ângulo de 80° com o plano normal do substrato. Com isso, é possível obter o espectro do material de interesse com uma influência mínima do substrato [107,124].

Os ânions hexacianocomplexos, cuja fórmula geral é $[M(CN)_6]^{n-}$, possuem simetria octaédrica (O_h) perfeita e dão origem a 13 modos normais de vibração [125], sendo 6 deles relacionados com o estiramento dos ligantes cianeto [107] e, dentre estes, apenas o modo T_{1u} (triplamente degenerado) é ativo no infravermelho [107,125]. A região característica de estiramentos νCN de espécies $[M(CN)_6]^{n-}$ e $M'_n[M(CN)_6]_m$ em um espectro de infravermelho encontra-se entre 1900 e 2300 cm⁻¹ [126]. No caso dos hexacianoferratos, a presença dos íons complexos livres ferrocianeto ($[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$) e ferricianeto ($[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$) é evidenciada por uma banda em 2044 cm⁻¹ e 2118 cm⁻¹, respectivamente [107,127]. No caso do AP e análogos, ocorre a coordenação em forma de ponte, em que o cianeto liga-se a um átomo de outro metal, o que pode ser representado por Fe–C≡N–M, e isso promove uma alteração no ambiente estrutural em que o ligante está inserido, fazendo com que essa banda sofra deslocamento para

maiores frequências. A carga e a natureza dos íons metálicos que formam o composto influenciam diretamente esse deslocamento, porém apenas isso não é suficiente para entender, precisamente, o quanto a banda será deslocada no espectro. Dessa forma, o entendimento mais aprofundado sobre fatores estruturais que promovem esse deslocamento ainda permanece como um desafio nos dias de hoje, sendo estudado por diversos pesquisadores.

Os espectros das amostras de interesse foram adquiridos, assim como o de ITO não modificado. Quando comparado o perfil obtido para o ITO não modificado com as demais amostras, a única diferença se dá no aparecimento de uma banda próximo de 2100 cm^{-1} , sendo que a ampliação dessa região pode ser visualizada na Figura 4. Os espectros originais (não ampliados) de FT-IRRAS constam na Figura A1 do Apêndice III.

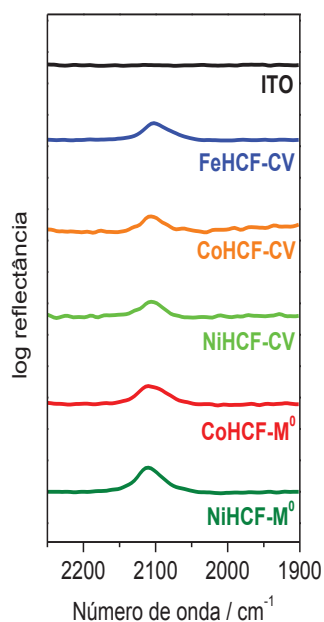


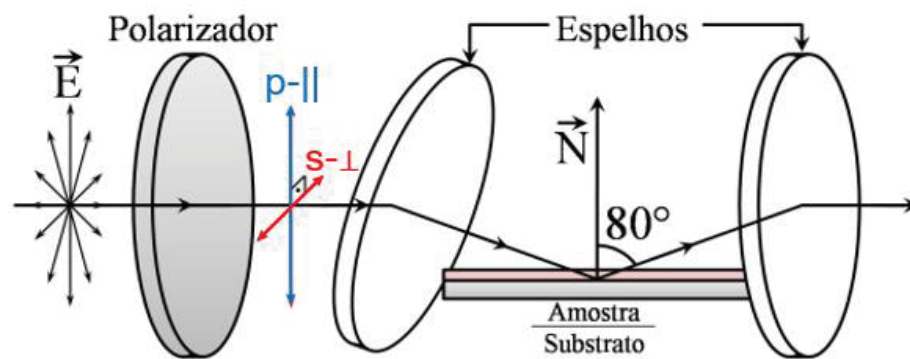
Figura 4. Ampliação da região da banda de νCN dos espectros de FT-IRRAS de ITO não modificado (preto), FeHCF-CV (azul), CoHCF-CV (laranja), NiHCF-CV (verde claro), CoHCF- M^0 (vermelho) e NiHCF- M^0 (verde escuro).

Na Tabela 1, consta o número de onda do máximo dessa banda para cada amostra estudada. As diferenças observadas entre os máximos de cada banda estão dentro da resolução do equipamento (de 8 cm^{-1}), não sendo coerente uma discussão acerca dessa diferença. Ainda assim, a presença dessa banda indica o sucesso da eletrossíntese e da imobilização dos hexacianoferratos em questão no substrato ITO, uma vez que a banda evidenciada encontra-se em frequência distinta em relação aos íons complexos livres $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (2044 cm^{-1}) e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (2118 cm^{-1}). E uma vez que, ao ocorrer a coordenação em ponte, a banda é evidenciada em maiores frequências se comparado ao íon complexo livre, pode-se considerar que o sinal observado se refere ao MHCF(II) e não a sua forma oxidada MHCF(III).

Tabela 1. Máximo da banda de estiramento do CN nos espectros das amostras de estudo.

Amostra	Máximo da banda / cm^{-1}
FeHCF-CV	2102
CoHCF-CV	2106
NiHCF-CV	2106
CoHCF-M ⁰	2110
NiHCF-M ⁰	2110

Com a finalidade de entender um pouco melhor o arranjo estrutural do filme fino no substrato, foram realizadas aquisições de espectros de FT-IRRAS com luz polarizada. Introduzindo um polarizador ao aparato experimental, é possível controlar a direção de oscilação do campo elétrico da radiação que incide na amostra. Isso pode ser melhor visualizado pelo esquema da análise de FT-IRRAS com luz polarizada da Figura 5.

**Figura 5.** Esquema simplificado da análise de FT-IRRAS com luz polarizada. Imagem adaptada da referência [128].

Os modos vibracionais são excitados pela absorção de fótons da radiação, e isso ocorre por meio da interação entre o campo elétrico oscilante da luz (\vec{E}) e o vetor momento dipolar da amostra ($\vec{\mu}$). Sendo ambas propriedades vetoriais, a orientação do momento de dipolo oscilante em relação ao campo elétrico oscilante influencia diretamente a interação dos modos normais de vibração da amostra com a radiação polarizada, ou seja, a absorção do fóton acontecerá apenas quando a direção de oscilação de ambas as propriedades for a mesma [107,128]. Com base nisso, é possível obter informações sobre a orientação dos materiais estudados. Para cada amostra, foram adquiridos espectros com a radiação polarizada nas direções paralela (0° ; p-) e perpendicular (90° ; s-) em relação à normal do substrato. O comparativo para cada amostra, separadamente, pode ser visto na Figura 6.

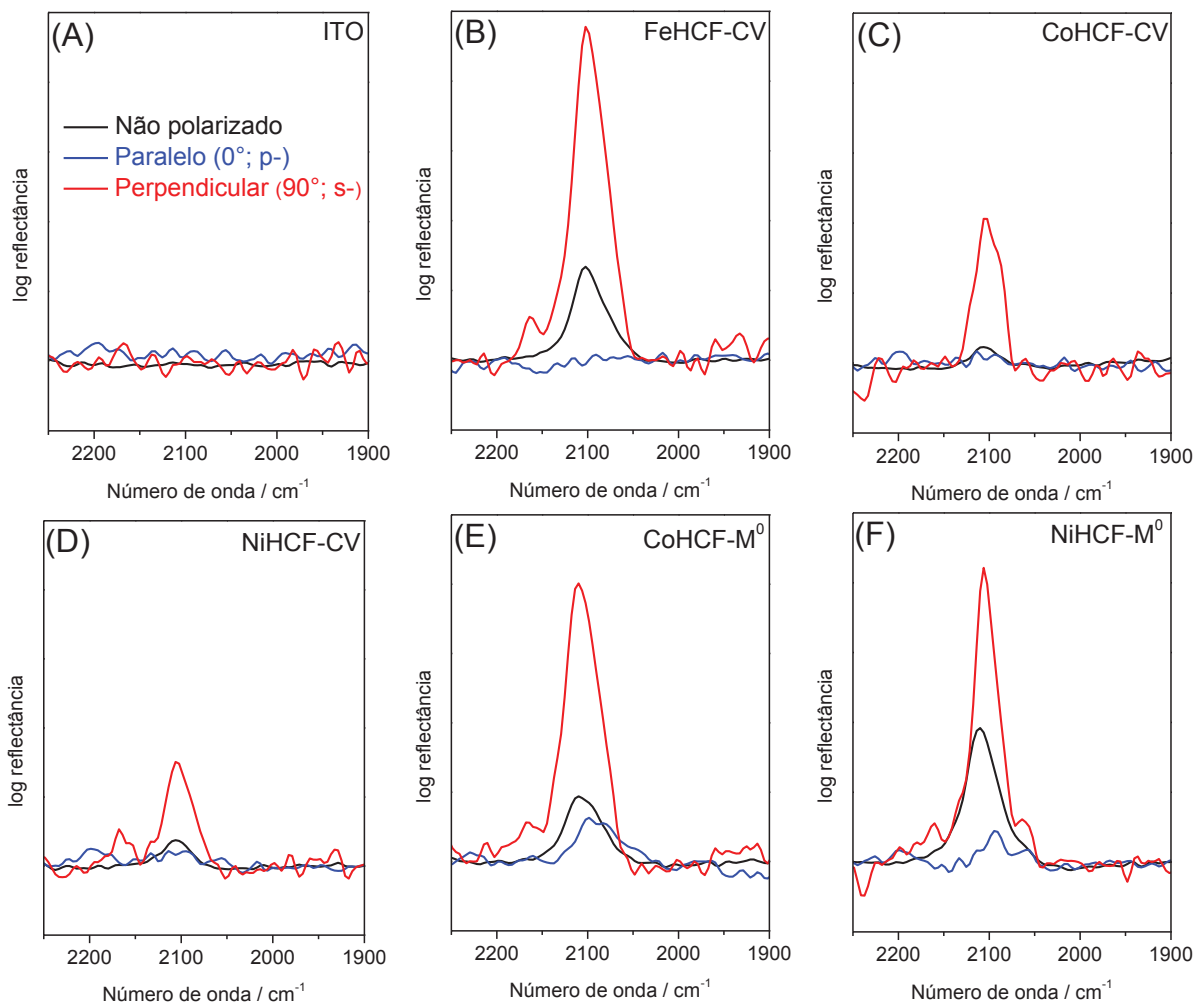


Figura 6. Espectros de FT-IRRAS não polarizado (preto) e com polarização paralela (azul) e perpendicular (vermelho) à normal do substrato. (A) ITO não modificado, (B) FeHCF-CV, (C) CoHCF-CV, (D) NiHCF-CV, (E) CoHCF-M⁰ e (F) NiHCF-M⁰.

Tratando-se da banda em cerca de 2100 cm^{-1} , que se refere ao estiramento νCN , significa que se o grupo CN estiver orientado paralelamente à radiação polarizada, espera-se um aumento da absorção. Já se estiver orientado de forma perpendicular à radiação polarizada, a absorção diminui, não sendo detectado sinal significativo no espectro.

A observação mais evidente para todas as amostras estudadas é que a componente perpendicular (em vermelho) apresenta maior intensidade, contribuindo majoritariamente para o espectro total, que seria aquele adquirido quando utilizada a radiação não polarizada. Isso significa que a maioria dos grupos CN das amostras está orientada perpendicularmente à normal do substrato, ou seja, paralela à superfície do substrato. Esse resultado faz sentido tratando-se de filmes finos, em que o material recobre a superfície do eletrodo, formando um filme de pequena espessura, portanto, comparativamente, não existem muitos grupos orientados na direção oposta. Isso pode ser melhor visualizado pelo esquema disposto na Figura 7.

Ao observarmos a componente paralela, é possível notar uma diferença entre os tipos de deposição estudados. Para as amostras sintetizadas via voltametria cíclica, a resposta detectada pode ser atribuída ao substrato ITO, não tendo sido detectado sinal algum dos materiais de estudo ao incidir a radiação polarizada. Por sua vez, os espectros das amostras preparadas via deposição metálica seguida de voltametria cíclica apresentaram banda, sugerindo que, para esses casos, o espectro total é formado tanto pela componente perpendicular, como pela componente paralela, mesmo essa última contribuindo de forma mais discreta. Esses resultados indicam que essas amostras podem apresentar maior espessura do filme formado sobre o substrato, estando em concordância com outros trabalhos de AP e análogos que mencionam que, com o aumento da espessura do filme, ocorre um aumento da intensidade da banda obtida utilizando luz polarizada paralela [107,128]. Dessa forma, a Figura 7 (A) representaria o filme de menor espessura formado por voltametria cíclica, enquanto a Figura 7 (B) representaria o filme de maior espessura formado pela rota de deposição metálica seguida de voltametria cíclica.

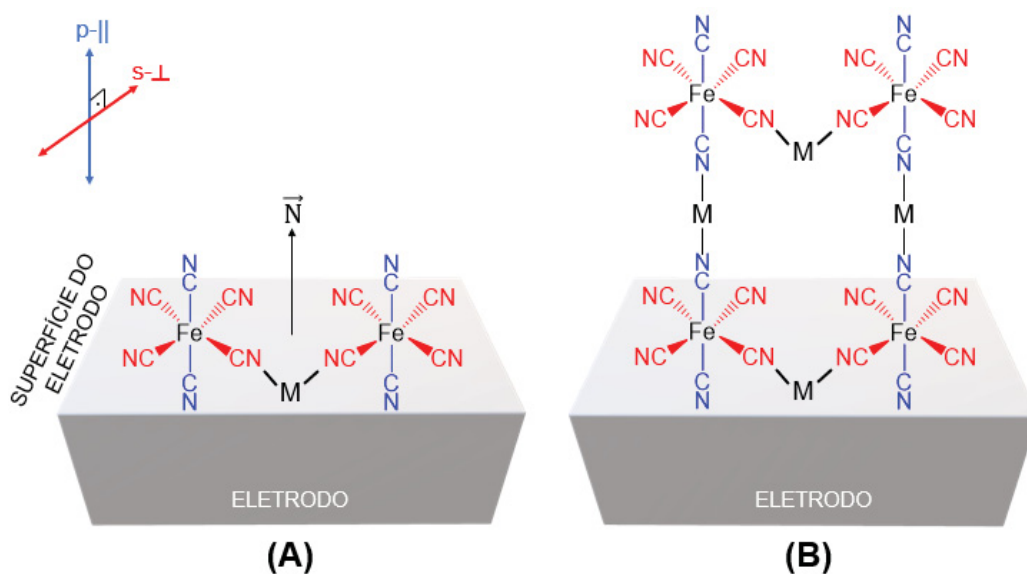


Figura 7. Esquemas sugeridos dos filmes formados por voltametria cíclica (A) e deposição metálica seguida de voltametria cíclica (B). Os grupos em vermelho e azul referem-se às componentes perpendicular e paralela à normal do substrato, respectivamente. Na representação, M = Fe, Co ou Ni.

Para ter uma melhor compreensão acerca da espessura dos filmes de hexacianoferratos preparados pelas diferentes rotas eletroquímicas, pode-se obter imagens pela técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM), que fornece informações nas três dimensões, sendo possível ter conhecimento mais aprofundado sobre a forma com que o material recobre o substrato. A discussão sobre esses resultados será realizada em tópico posterior desse documento.

4.2 SEM E EDS

Com a finalidade de investigar a morfologia dos filmes formados, foram obtidas imagens pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura, que constam na Figura 8. Foram adquiridas imagens após o crescimento do filme e após a caracterização eletroquímica (voltametria cíclica em solução aquosa de KCl acidificada) para verificar a possibilidade de alguma alteração morfológica nos filmes, porém como não foram constatadas mudanças significativas, esse comparativo não será mostrado nesse documento. Para que seja possível uma observação mais detalhada das morfologias que serão discutidas, imagens em maior magnificação de todas as amostras constam na Figura A2 do Apêndice III.

Na Figura 8 (A), é possível observar a morfologia característica de ITO não modificado que, se comparado com as demais imagens, mostra-se com rugosidade mínima. Dessa forma, em um primeiro momento, pode-se afirmar que foi possível imobilizar os hexacianoferratos de ferro, níquel e cobalto empregando as duas rotas propostas, uma vez que nota-se diferença significativa entre a morfologia de ITO não modificado (Figura 8 (A)) e a dos filmes crescidos em ITO (Figura 8 (B-F)). Esse resultado está em concordância com os espectros de FT-IRRAS, que também indicaram o sucesso da imobilização dos hexacianoferratos de estudo pela presença da banda em cerca de 2100 cm^{-1} .

Dentre os filmes formados, pode-se dizer que aqueles sintetizados por voltametria cíclica (Figura 8 (B-D)) são formados por estruturas de tamanho mais homogêneo. Os filmes de FeHCF e NiHCF mostraram-se muito parecidos em sua morfologia, com estruturas aproximadamente esféricas que recobrem toda a superfície analisada do substrato de forma uniforme. Já a imagem de CoHCF-CV mostra que existem diversas estruturas espalhadas na superfície do substrato, não recobrendo a totalidade da área analisada. Essas estruturas possuem tamanho de cerca de 100 nm, sendo maiores do que o observado para FeHCF e NiHCF, e formato aproximadamente cúbico. É possível observar ainda que essas estruturas estão presentes tanto em sua forma individual na superfície do substrato, como na forma de aglomerados. Por não recobrir a totalidade da superfície do substrato, não é possível afirmar que foi formado um filme fino nessa amostra, mas apenas que foi possível realizar a deposição e imobilização do sólido de interesse.

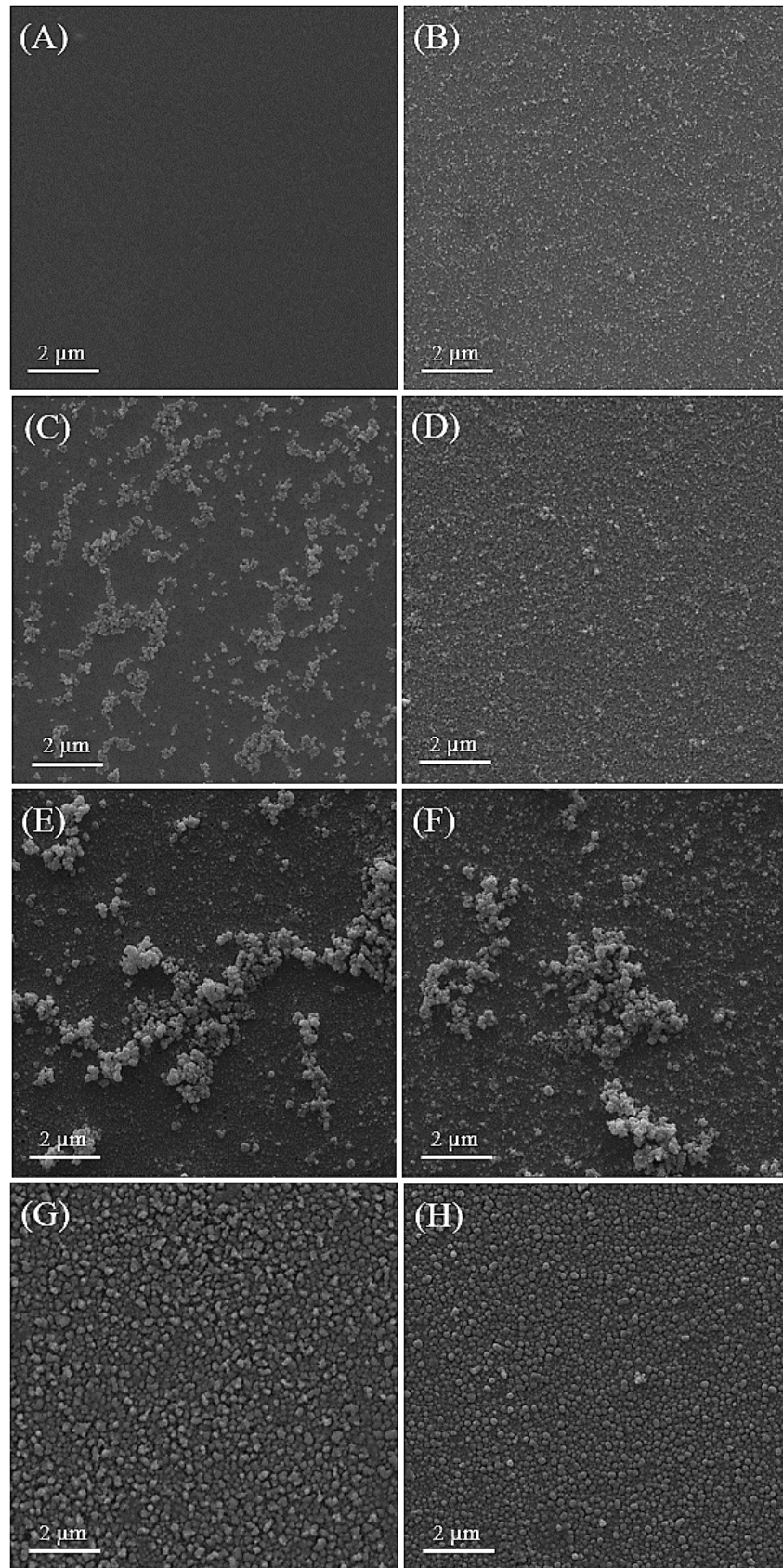


Figura 8. Imagens de SEM de (A) ITO não modificado, (B) FeHCF-CV, (C) CoHCF-CV, (D) NiHCF-CV, (E) CoHCF-M⁰, (F) NiHCF-M⁰, (G) Co⁰, (H) Ni⁰.

Analisando agora as amostras sintetizadas via deposição metálica seguida de voltametria cíclica (Figura 8 (E-F)), ambas apresentam um filme de estruturas menores que se estende por toda a superfície analisada de forma homogênea. Existem ainda alguns aglomerados, formando estruturas maiores, que se encontram em locais pontuais do filme. Com a finalidade de observar as possíveis mudanças morfológicas após a formação do complexo, foram feitas também imagens apenas de cobalto metálico e níquel metálico depositado no eletrodo (Figura 8 (G) e Figura 8 (H), respectivamente). Para ambas as amostras em questão, nota-se que as partículas metálicas, de formato aproximadamente esférico, distribuem-se homogeneamente na superfície do eletrodo. Após a etapa de voltametria cíclica em solução contendo o íon reagente ferrocianeto, não são observadas essas mesmas estruturas. Por mais que haja um filme de estruturas menores, as partículas metálicas possuem tamanho maior do que as observadas na amostra que possui o complexo formado. Portanto, é possível afirmar que houve alteração significativa na morfologia após a etapa de voltametria cíclica, sendo essa etapa fundamental para a formação do material de interesse.

Além das imagens, análises de espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS) pontuais foram realizadas com a finalidade de obter informações sobre a composição das amostras. Para cada uma, foram obtidos três espectros, sendo apresentado o mais representativo na Figura 9. Analisando-os, nota-se que a composição das amostras está de acordo com o esperado e com o reportado em literatura [128]. Todas apresentam os elementos carbono, nitrogênio e ferro, estando em concordância com o fato de serem complexos hexacianoferratos. As amostras de NiHCF possuem ainda o elemento níquel, e as amostras de CoHCF possuem o elemento cobalto.

A análise de EDS fornece informações qualitativas, não sendo confiável para obtenção de dados quantitativos em relação à composição da amostra, em termos de porcentagem composicional. Ainda assim, considerando os sinais referentes a cada elemento, pode-se realizar um comparativo geral entre as amostras estudadas. Entre elas, pode-se dizer que a de FeHCF (Figura 9 (A)) é a que possui maior quantidade de ferro, o que faz sentido, uma vez que possui tanto o ferro do íon complexo (Fe^{II}) como o ferro proveniente do sal de ferro (Fe^{III}), enquanto as demais apenas possuem apenas o ferro do íon complexo (Fe^{II}). Para CoHCF e NiHCF, comparando os métodos de síntese, nota-se que a voltametria cíclica forma um filme com uma maior proporção Metal:Fe (Metal = Co ou Ni) em comparação com a deposição metálica seguida de voltametria cíclica, indicando, portanto, que as diferentes rotas de síntese podem vir a formar os materiais de interesse em diferentes estequiometrias.

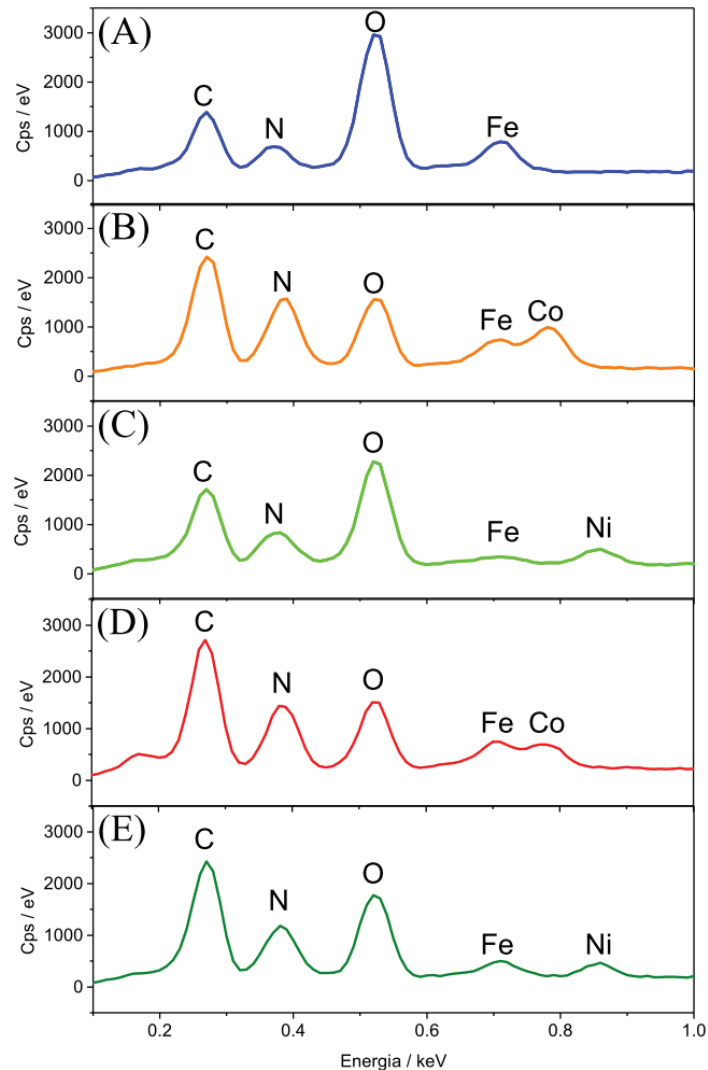


Figura 9. Espectros de EDS pontuais de (A) FeHCF-CV, (B) CoHCF-CV, (C) NiHCF-CV, (D) CoHCF-M⁰, (E) NiHCF-M⁰. Todas possuem oxigênio devido à composição do substrato (óxido de índio dopado com estanho). A aquisição dos espectros foi realizada até 5 keV, porém está sendo mostrada apenas a parcela de interesse, uma vez que de 1 keV até 5 keV são observados apenas sinais devido à composição do substrato.

4.3 AFM

A técnica de AFM foi utilizada com a finalidade de uma análise mais completa em relação à morfologia, rugosidade e espessura das amostras. Na Figura 10 constam imagens 2D e 3D de todas as amostras estudadas, assim como uma análise de rugosidade linear. Os resultados obtidos para ITO não modificado também são mostrados. Todas as imagens estão na mesma escala para uma comparação mais direta, mas, uma vez que isso pode dificultar a visualização de algumas topografias, imagens de AFM de ITO não modificado e das amostras preparadas por CV em escala mais adequada para visualização constam na Figura A3 do Apêndice III.

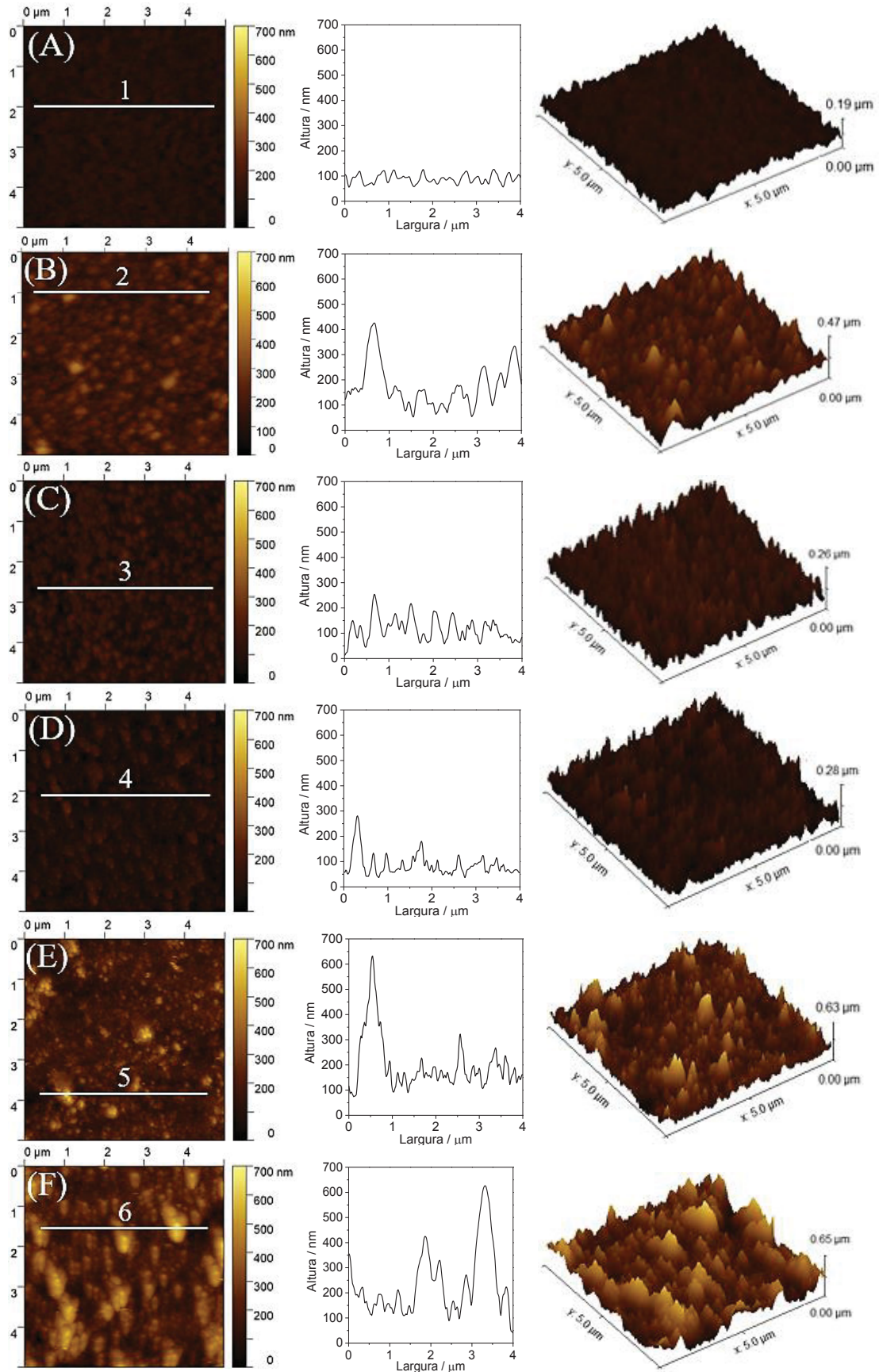


Figura 10. Imagens de AFM 2D, 3D e análise de rugosidade linear sobre as linhas demarcadas de (A) ITO; (B) FeHCF-CV; (C) CoHCF-CV; (D) NiHCF-CV; (E) CoHCF-M⁰; (F) NiHCF-M⁰.

Assim como observado nas imagens de SEM, as imagens de AFM indicam o sucesso da imobilização dos HCF pelas duas rotas de síntese devido às alterações de morfologia e topografia observadas entre as amostras (Figura 10 (B-F)) e o ITO não modificado (Figura 10 (A)).

O substrato ITO apresenta superfície homogênea e rugosa, o que pode ser melhor visualizado na análise de rugosidade linear sobre a linha 1 da Figura 10 (A), que apresenta máximos de altura de cerca de 100 nm em z. As amostras preparadas via CV indicam um recobrimento uniforme da superfície do substrato, mas é possível notar diferenças entre FeHCF e os análogos. As imagens 3D mostram a formação de um filme menos espesso para os análogos, indicado pela coloração mais escura. A análise de rugosidade linear da linha 2, referente ao FeHCF, mostra um relevo com estruturas mais alargadas e com máximos de altura maior do que os análogos, cujas linhas (3 e 4) confirmam a existência de um relevo com estruturas mais estreitas e de menor altura. E, apesar de as amostras de CoHCF e NiHCF-CV possuírem menor espessura, ainda é possível perceber as significativas diferenças de topografia entre ITO não modificado e esses filmes. Ainda, por mais que os resultados de SEM e AFM da maioria dos materiais seja complementar, nota-se uma diferença para a amostra de CoHCF-CV. Enquanto nas imagens de SEM são observadas estruturas cúbicas que não recobrem totalmente a superfície do substrato, as imagens de AFM mostram um recobrimento mais homogêneo, resultando em um filme do complexo, cuja forma das estruturas não fica tão evidente.

Analisando as amostras preparadas via deposição metálica, percebe-se claramente a alteração da topografia obtida pela escala de cor-altura, apresentando um relevo mais heterogêneo do que aquelas preparadas via CV. As amostras preparadas por M^0 apresentam diversas estruturas maiores, tanto em largura quanto em máximo de altura. As análises de rugosidade linear sobre as linhas 5 e 6 (Figura 10 (E) e (F)) evidenciam picos largos e mais altos do que o geral da amostra, podendo-se correlacioná-los aos aglomerados observados nas imagens de SEM. Entre essas amostras, nota-se que o filme de CoHCF- M^0 apresenta menor quantidade de aglomerados do que o de NiHCF- M^0 .

Comparando as rotas de síntese de análogos de AP, pode-se inferir que a síntese via CV produz filmes mais homogêneos, com máximos de altura de cerca de 200 nm. Por sua vez, a síntese via deposição metálica produz filmes heterogêneos, com aglomerados. A análise de rugosidade linear dessas amostras indica máximos de altura de cerca de 200 nm, além de estruturas pontuais de aglomerados de espessura maior, atingindo máximos de altura de cerca de 600 nm. Essas informações complementam as já obtidas via imagens de SEM, além de confirmar a existência de um filme de estruturas mais homogêneas acima da qual formam-se

os aglomerados mencionados, como foi sugerido anteriormente. Os resultados obtidos por AFM comprovam a formação de filmes finos em todas as amostras estudadas, uma vez que a espessura determinada se encontra dentro da faixa desta classificação, de até cerca de 10 μm [19].

Além disso, as distintas espessuras observadas entre as rotas de síntese avaliadas estão de acordo com os resultados de FT-IRRAS com luz polarizada, que indicaram uma maior quantidade de grupos CN ativos no infravermelho paralelos à normal do substrato para os filmes preparados via deposição metálica, o que foi relacionado a uma possível maior espessura desses filmes e que, com os resultados de AFM, foi comprovado.

Até o momento, foram discutidas as caracterizações espectroscópicas, morfológicas e topográficas. Visando uma apresentação mais coerente e fluída dos resultados, a discussão acerca da eletrossíntese dos filmes será realizada a seguir, na mesma seção das caracterizações eletroquímicas.

4.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

A síntese dos filmes em questão foi realizada via eletroquímica, empregando duas rotas distintas. Por voltametria cíclica (CV) é feita a síntese potenciodinâmica em uma determinada faixa de potencial, estando ambos os reagentes na célula eletroquímica. O crescimento do filme ocorre durante a varredura catódica, em que ocorre a redução do íon ferricianeto a ferrocianeto, sendo que esse último reage com o íon do metal de transição em solução, formando o hexacianoferrato de interesse [129–131], como representado pela Equação 10 e Equação 11, reescritas a seguir. Por sua vez, empregando a deposição metálica seguida de voltametria cíclica (M^0), a síntese ocorre em duas etapas, sendo a primeira a redução do íon metálico de forma potencioestática (aplicando um determinado potencial fixo), promovendo a eletrodeposição do metal na superfície do eletrodo, e a segunda etapa é potenciodinâmica, estando o reagente ferrocianeto em solução. Como a varredura é feita em uma faixa de potencial suficiente para formar novamente o íon metálico, esse pode reagir com o íon livre em solução, formando o hexacianoferrato de interesse, como descrito pela Equação 12 e Equação 11, respectivamente.



Os perfis voltamétricos obtidos durante a formação e caracterização eletroquímica dos filmes constam na Figura 11 e Figura 12, respectivamente. Cada amostra foi feita em triplicata, sendo apresentado o resultado mais representativo neste documento. Analisando inicialmente os gráficos da Figura 11, nota-se que os filmes eletrossintetizados pelos diferentes métodos apresentam distintos comportamentos durante a formação do material. A cada ciclo, os MHCF preparados via CV evidenciam um aumento da intensidade de corrente em todos os sinais evidenciados, enquanto aqueles formados por M^0 apresentam um decréscimo da corrente de determinados processos, como no par redox em 0,49/0,33 V de CoHCF- M^0 e nos evidenciados entre 0,4 e 0,6 V de NiHCF- M^0 . O aumento de corrente durante a eletrossíntese por CV pode ser um indicativo de que, a cada ciclo, uma maior quantidade de material está sendo imobilizada na superfície do eletrodo, podendo ser considerada, portanto, uma etapa de crescimento do filme. Por sua vez, o comportamento menos gradual registrado durante a eletrossíntese por M^0 pode sugerir um processo de formação menos homogêneo por essa rota. Além disso, em relação à amostra de CoHCF- M^0 (Figura 11 (D)), é perceptível que o sinal de corrente da varredura anódica do primeiro ciclo é expressivamente maior do que os demais. A reversibilidade eletroquímica está relacionada com a separação dos picos catódico e anódico, mas a voltametria cíclica também fornece informações sobre a reversibilidade química com base nas intensidades dos sinais de corrente dos picos catódico e anódico. Dessa forma, pode-se afirmar que essa amostra apresenta um comportamento mais irreversível, uma vez que, no primeiro ciclo, uma determinada quantidade é oxidada e uma quantidade significativamente menor volta a ser reduzida durante a varredura inversa. Por fim, a significativa diferença de intensidade de corrente dos análogos preparados pelas distintas rotas indica que o método por deposição metálica sintetiza filmes com maior quantidade de material do que o método por voltametria cíclica. A atribuição dos processos evidenciados será discutida posteriormente.

Observando agora os voltamogramas dispostos na Figura 12, nota-se que todas as amostras apresentam uma redução da intensidade de corrente a cada ciclo durante a caracterização, exceto a de CoHCF- M^0 , que mostrou-se bastante estável, sendo registrada diminuição da intensidade de corrente apenas em valores de potencial mais elevados da varredura anódica dentro do intervalo estudado. Esse comportamento pode ocorrer por diferentes motivos, como a perda da eletroatividade do material devido à dificuldade de balanço de cargas ao longo dos ciclos sucessivos ou sua lixiviação da superfície do eletrodo. Nota-se que a intensidade de corrente obtida na caracterização é sempre menor do que aquela registrada na etapa de formação, uma vez que a caracterização é realizada sob menor velocidade de varredura (20 mV s^{-1}) do que a formação (50 mV s^{-1}).

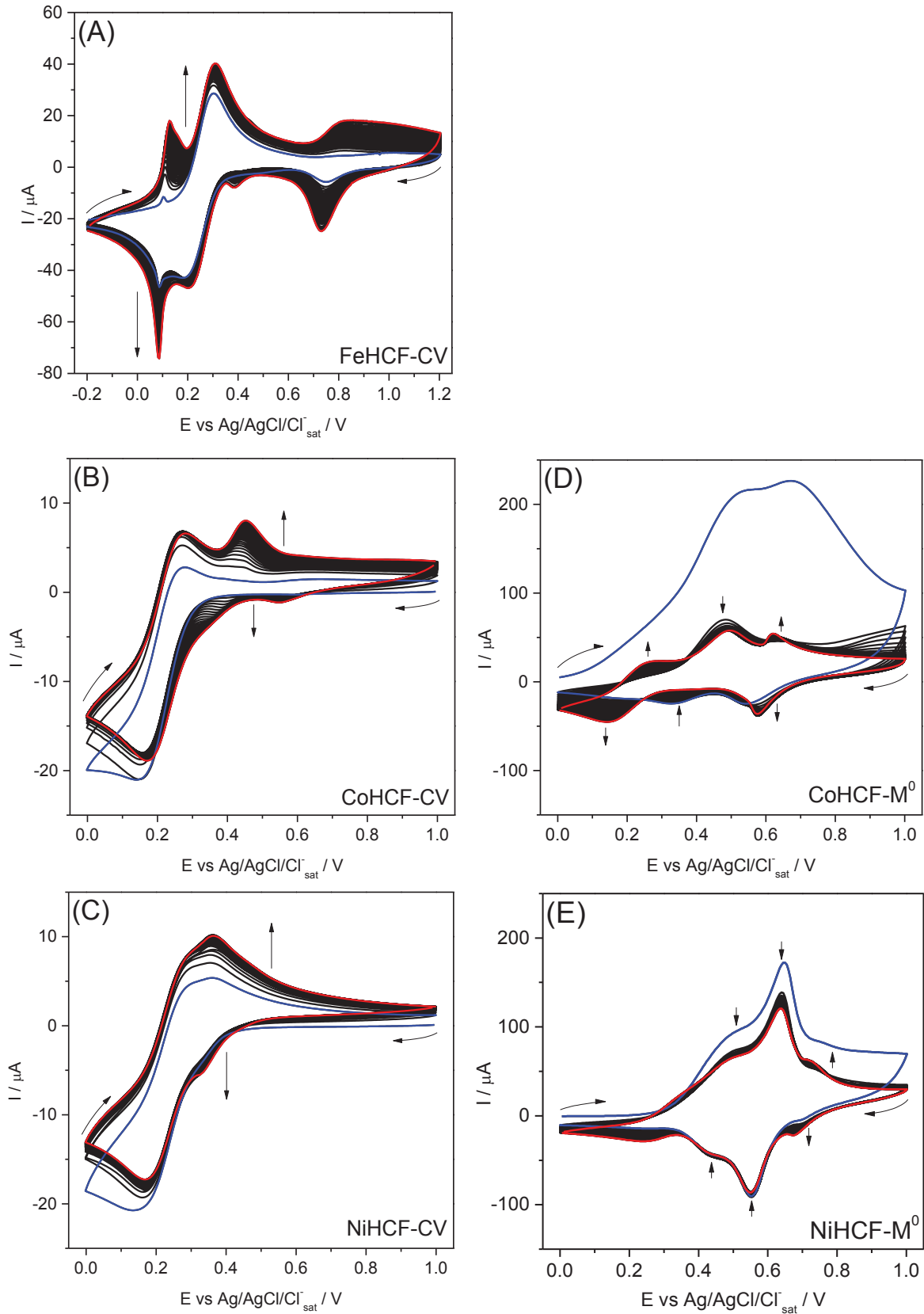


Figura 11. Perfil de formação dos filmes de (A) FeHCF-CV; (B) CoHCF-CV; (C) NiHCF-CV; (D) CoHCF-M⁰; (E) NiHCF-M⁰. Em todos os gráficos, o perfil em azul corresponde ao primeiro ciclo, e o em vermelho corresponde ao último ciclo. 30 ciclos em solução aquosa de KCl 10 mmol L⁻¹ + HCl 5 mmol L⁻¹, a 50 mV s⁻¹, de -0,2 a 1,2 V (FeHCF) e de 0,0 a 1,0 V (análogos). Gráficos em diferentes escalas de corrente para facilitar a visualização do perfil registrado.

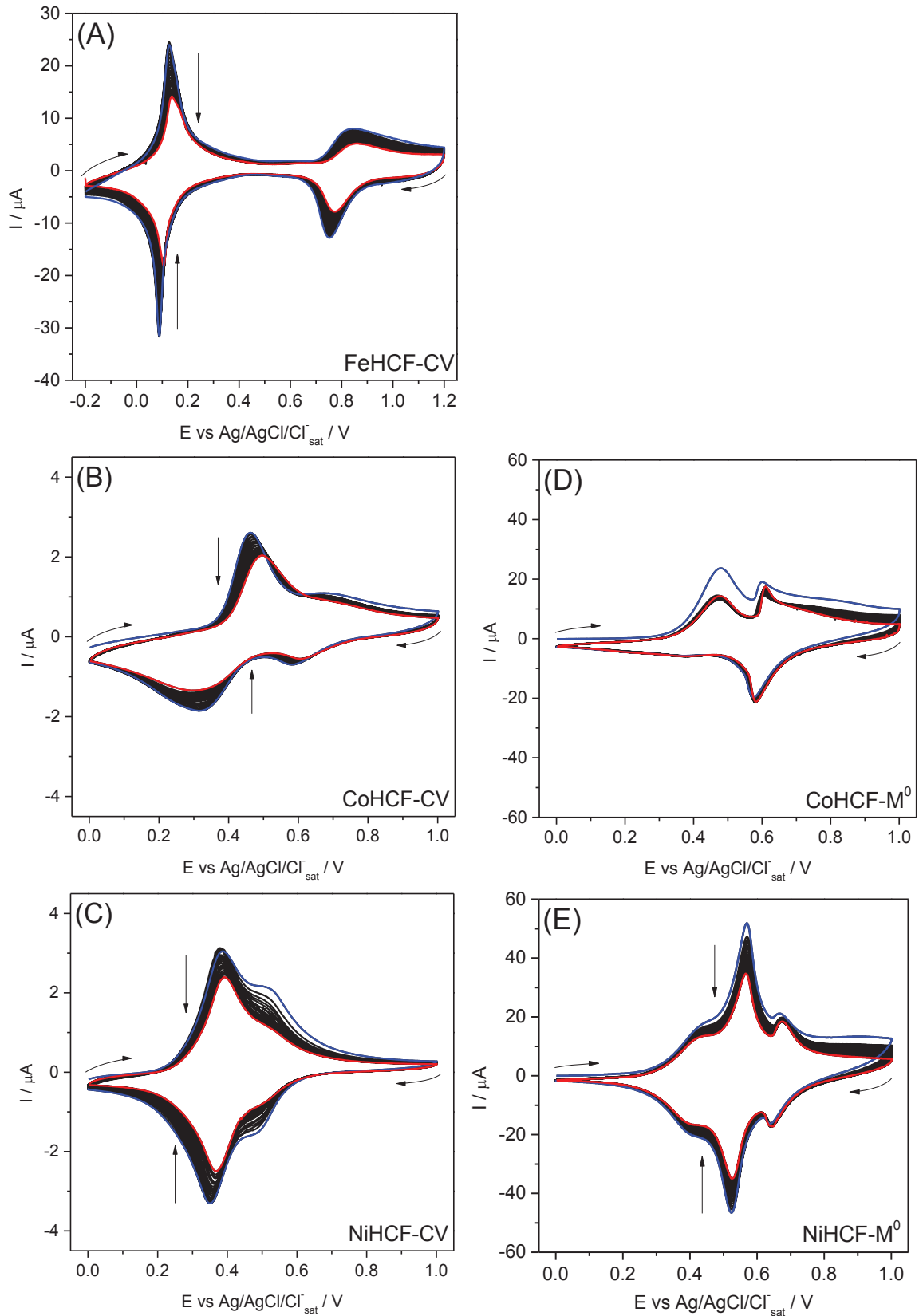


Figura 12. Perfil de caracterização dos filmes de (A) FeHCF-CV; (B) CoHCF-CV; (C) NiHCF-CV; (D) CoHCF-M⁰; (E) NiHCF-M⁰. Em todos os gráficos, o perfil em azul corresponde ao primeiro ciclo, e o em vermelho corresponde ao último ciclo. 30 ciclos em solução aquosa de KCl 10 mmol L⁻¹ + HCl 5 mmol L⁻¹, a 20 mV s⁻¹, de -0,2 a 1,2 V (FeHCF) e de 0,0 a 1,0 V (análogos). Gráficos em diferentes escalas de corrente para facilitar a visualização do perfil registrado.

Outra diferença entre a formação e a caracterização se dá na presença de um processo a mais durante a formação (centrado próximo de 0,2 V) que, em alguns casos, sobrepõe outros processos, até mesmo mascarando o perfil que é observado na caracterização. Uma vez que esse processo não é evidenciado na caracterização do material, pode-se inferir que está relacionado a alguma espécie que não foi imobilizada na superfície do eletrodo e que está presente na célula eletroquímica apenas da etapa de formação. Comparando a composição do eletrólito utilizado nas duas etapas para os dois métodos de síntese, temos: (i) por CV: a diferença se dá na presença dos íons do metal de transição (Fe^{3+} , Co^{2+} ou Ni^{2+} , dependendo da amostra) e dos íons ferricianeto durante o crescimento; (ii) por M^0 : a diferença se dá na presença dos íons ferrocianeto durante a formação. Considerando ainda que é evidenciado o mesmo processo em todas as amostras, pode-se descartar sua relação com qualquer um dos íons metálicos mencionados. Dessa forma, é possível correlacionar o processo em questão com a oxidação/redução dos íons ferrocianeto/ferricianeto livres em solução, como representado na Equação 10, e, com isso, pode-se inferir que não é a totalidade desses íons complexos na superfície do eletrodo que reagem com os íons metálicos em solução ou com os átomos metálicos previamente imobilizados no eletrodo. Uma vez que essas espécies não são imobilizadas na superfície do eletrodo, ao realizar a caracterização em KCl acidificado, sem a presença desses íons, esse processo deixa de ser evidenciado.

A caracterização eletroquímica permite acesso a informações sobre processos de transferência de carga e transporte de massa dos materiais estudados, sendo muito importante para um melhor entendimento de cada material de estudo. Dessa forma, uma vez discutidas, de uma forma geral, as diferenças entre os perfis obtidos durante a formação e a caracterização eletroquímica, podemos seguir para a atribuição dos processos evidenciados nos voltamogramas de cada amostra. Para isso, o último ciclo da caracterização de cada filme consta na Figura 13, juntamente com os diagramas de Nyquist adquiridos durante as medidas de EIS em potencial de circuito aberto, assim como os circuitos equivalentes utilizados para ajustar os dados de cada amostra. Comparando os métodos de síntese de maneira geral, os filmes preparados por CV apresentam dois processos redox, enquanto os preparados por M^0 evidenciam três. Além disso, os dados impedimétricos mostram que as amostras sintetizadas por M^0 são representadas por um circuito equivalente diferente dos sintetizados por CV, que são representados por diferentes circuitos equivalentes entre si. Para entender melhor esse comportamento, cada MHCF será discutido separadamente. Mas, de uma forma geral, são encontrados vários circuitos equivalentes que representam filmes de Azul da Prússia e análogos na literatura [85,86,109,132] e todos os circuitos utilizados nesse trabalho são similares a eles.

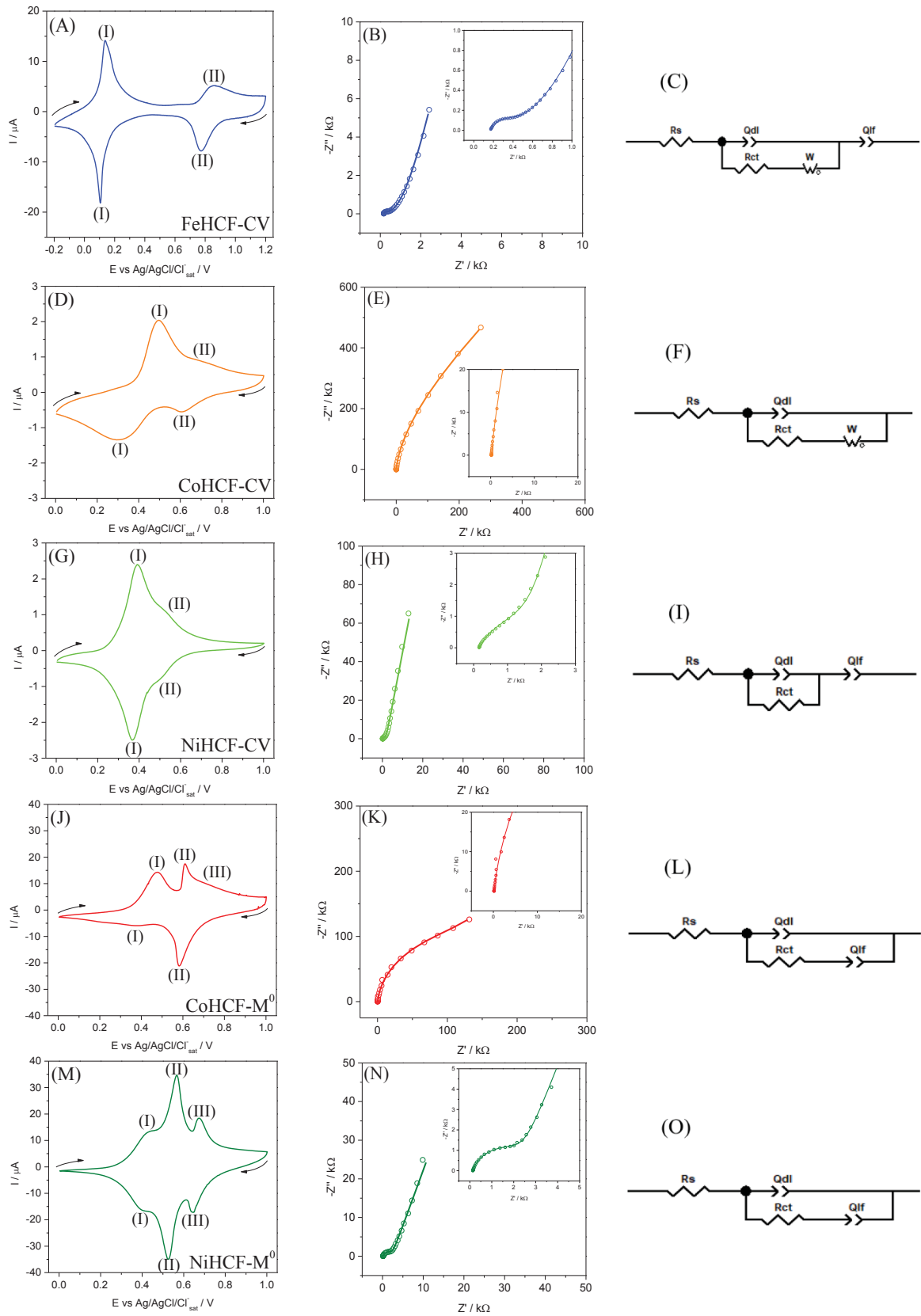
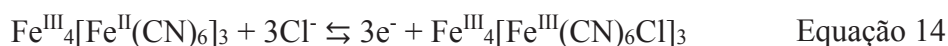


Figura 13. Perfil voltamétrico do 20º ciclo de caracterização em solução aquosa de KCl 10 mmol L⁻¹ + HCl 5 mmol L⁻¹, a 20 mV s⁻¹, diagramas de Nyquist (○) e ajuste (linha sólida) das medidas de EIS adquiridas em OCP e o circuito equivalente de (A,B,C) FeHCF-CV, (D,E,F) CoHCF-CV, (G,H,I) NiHCF-CV, (J,K,L) CoHCF-M⁰, (M,N,O) NiHCF-M⁰.

- FeHCF

O voltamograma de FeHCF-CV (Figura 13 (A)) possui dois processos, estando em bastante concordância com o comportamento eletroquímico de FeHCF reportado na literatura [41,61,133,134]. O par redox (I), em 0,137/0,105 V, refere-se à conversão $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Fe}^{\text{III/II}}$, de AP a Branco da Prússia, representado pela Equação 13. Já o par redox (II), em 0,857/0,774 V, refere-se à conversão $\text{Fe}^{\text{III/II}}\text{-CN-Fe}^{\text{III}}$, de AP a Verde de Berlim, representado pela Equação 14. Essas equações consideram a fórmula do AP insolúvel descrita por Keggin e Miles [68]. A nítida presença dos processos mencionados comprova o sucesso da eletrossíntese e imobilização do material no substrato utilizado.



Comparando a reversibilidade eletroquímica dos processos evidenciados, pode-se dizer que o processo (II) (Equação 14) é menos reversível, apresentando separação entre os picos de oxidação e redução de 83 mV, enquanto a separação entre picos do processo (I) (Equação 13) é de apenas 32 mV. Isso indica que o processo de transferência de carga em (II) é mais dificultado, além de precisar de maior energia para ocorrer, uma vez que é evidenciado em valor de potencial significativamente mais elevado. Em relação a isso, nota-se que a oxidação do centro de ferro ligado ao átomo de carbono sobre um deslocamento considerável para potenciais mais positivos após a formação do AP, se comparado ao potencial em que essa conversão ocorre no íon livre (centrado em cerca de 0,2 V, como visto na Figura 11).

De acordo com a teoria do campo ligante, ligantes CN atuam como doadores σ e receptores π , uma vez que possuem orbitais antiligantes de simetria π vazios ao longo do eixo metal-ligante [135]. Dessa forma, no íon complexo livre, ocorre a distribuição dos elétrons t_{2g} (de simetria π) sobre o ligante, diminuindo a repulsão intereletrônica no íon metálico, estabilizando-o. Por sua vez, no AP, a coordenação do centro de ferro spin alto estende a ligação π de um ferro ao outro através do ligante CN, redistribuindo a carga num orbital estendido π e, conseqüentemente, fornecendo estabilização adicional ao centro de ferro spin baixo, deslocando seu potencial de oxidação para valores mais positivos se comparado ao íon livre. Em outras palavras, o centro de Fe ligado ao átomo de N retira densidade eletrônica do ligante ciano, deixando-o mais receptivo para aceitar densidade eletrônica do centro de Fe ligado ao C, o que estabiliza o Fe(II). Ou seja, a coordenação dos centros de ferro spin alto dificulta a oxidação dos centros de ferro spin baixo devido à retroligação, deslocando seus processos redox

para potenciais mais positivos. Por outro lado, o processo referente ao centro de Fe ligado ao N é evidenciado em menores potenciais [136], uma vez que esse centro metálico possui também moléculas de água coordenadas, o que o deixa em configuração spin alto e permite sua oxidação em potenciais menos positivos.

A atribuição dos processos evidenciados nos voltamogramas de CoHCF e NiHCF será discutida nos subtópicos subsequentes, mas vale fazer uma discussão geral sobre a separação dos processos nesse momento. De FeHCF para os análogos, o que é alterado é o centro metálico que se coordena ao átomo de nitrogênio. Dessa forma, se antes os átomos de Fe spin alto retiravam densidade eletrônica do ligante ciano, ao mudar o centro metálico, serão os átomos de Co ou de Ni que retirarão a densidade eletrônica do CN. Considerando ainda que, na sequência Fe–Co–Ni, estão sendo adicionados elétrons na configuração eletrônica, e, portanto, que o centro metálico é menos capaz de retirar a densidade eletrônica do ligante, pode-se sugerir uma tendência de diminuição da separação entre os processos (I) e (II) evidenciados nos voltamogramas, como é observado na Figura 13.

O diagramas de Nyquist obtido pelas medidas de EIS para FeHCF-CV foram adequadamente ajustados usando o circuito equivalente mostrado na Figura 13 (C), composto por uma resistência em série (R_s), atribuída à somatória das resistências da solução, das conexões elétricas e da resistência intrínseca do material eletroativo, um elemento de fase constante relacionado à capacitância da dupla camada elétrica (Q_{dl}), uma resistência de transferência de carga (R_{ct}), referente à resistência do processo faradaico na interface eletrodo/eletrólito, um elemento de Warburg (W), que representa a difusão iônica no filme fino e um elemento de fase constante relacionado à capacitância de baixa frequência (Q_{lf}), referente à intercalação de carga no material.

- CoHCF

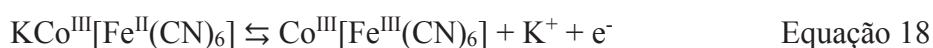
O voltamograma de CoHCF-CV (Figura 13 (D)) também apresentam dois processos no intervalo de potencial estudado, apresentando perfil semelhante ao reportado na literatura quando utilizado o mesmo eletrólito [74,83,137,138]. Seguindo a mesma lógica dos processos discutidos na amostra anterior, é bastante intuitivo imaginar que um par de picos redox está relacionado à oxidação/redução de cobalto, enquanto o outro estaria relacionado à oxidação/redução do ferro. Porém, na realidade, a atribuição dos processos redox para o CoHCF é bastante complexa, uma vez que a estrutura do CoHCF é fortemente dependente das condições de síntese, como pH do meio, contraíons presentes, concentração e proporção dos reagentes, por exemplo [139–142]. Com isso, a coordenação dos centros metálicos é afetada, promovendo

deficiência de ligantes, coordenação de água ou outros defeitos [139,143], alterando também o perfil voltamétrico resultante. Conseqüentemente, a atribuição dos processos redox do CoHCF é imprecisa na literatura.

Alguns pesquisadores [70,144–146] defendem que ambos os processos observados se referem à conversão $\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}$ e que essa conversão ocorre em dois diferentes potenciais devido à formação de CoHCF de diferentes estequiometrias no mesmo filme. Lembrando que o crescimento do filme é realizado utilizando KCl como eletrólito suporte e ainda que o fluxo de cátions para dentro e para fora da estrutura do CoHCF é de suma importância para manter a eletroneutralidade do sistema [75], é bastante coerente a hipótese de que pode não ser formado o complexo $\text{Co}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$, e sim alguma forma contendo os íons potássio estruturais. Dessa forma, os dois processos redox evidenciados no voltamograma estariam relacionados com duas formas estáveis de CoHCF que se formaram ao longo do processo de crescimento. Dentre as inúmeras possibilidades de estequiometrias, há relatos na literatura [70,145] de que as predominantemente formadas são as seguintes: $\text{K}_2\text{Co}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ e $\text{KCo}^{\text{II}}_{1,5}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Considerando-as, os processos evidenciados estariam atrelados às reações redox descritas pela Equação 15 e Equação 16. É possível, ainda, relacionar cada estequiometria com um dos processos de forma mais específica considerando a proporção de íons potássio estruturais. A forma $\text{K}_2\text{Co}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ possui uma maior proporção de K^+ estruturais, indicando uma maior interação do complexo com esse íon. Dessa forma, por ser a estrutura mais rica em potássio, a intercalação de cátions nessa estequiometria seria mais dificultada, sendo necessário potencial maior para promover a oxidação/redução e, portanto, a Equação 15 descreveria os picos redox em maior potencial, enquanto a Equação 16 descreveria aqueles em menor potencial [70].



Outros pesquisadores [147,148], defendem ainda que o processo em menores potenciais está relacionado à conversão $\text{Co}^{\text{II/III}}$, enquanto o processo em potenciais mais positivos está relacionado à conversão $\text{Fe}^{\text{II/III}}$, como representado pela Equação 17 e Equação 18 [148], respectivamente. Há ainda quem atribua de forma inversa: conversão $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ em menores potenciais e $\text{Co}^{\text{II/III}}$ em maiores potenciais [149–151].



Além das estequiometrias citadas até o momento, a $K_{1,4}Co_{1,3}[Fe(CN)_6]$ também é mencionada [121,151,152], a partir da qual pode-se ocorrer a oxidação/redução de ferro ou de cobalto, representado de forma genérica pela Equação 19. Essa estequiometria foi atribuída a um filme espesso de CoHCF, e o processo redox envolvido ocorreria em menor potencial se comparado à forma $K_2Co[Fe(CN)_6]$.



Há relatos de que a conversão $Fe^{III/II}$ -CN- Co^{III} ocorre acima de 0,8 V [121,151,152], mas, uma vez que as características dos pares redox variam com a concentração do eletrólito, a velocidade de varredura, o eletrólito e o substrato [153] e ainda que a estrutura de CoHCF varia com as condições de síntese [139], isso não torna-se conclusivo o suficiente para ser possível afirmar que os processos evidenciados estão relacionados apenas à oxidação/redução de centros de ferro. Considerando ainda que esse análogo possui duas espécies metálicas que podem assumir dois diferentes estados de oxidação (Fe^{II}/Fe^{III} e Co^{II}/Co^{III}) no intervalo de potencial estudado, há a possibilidade de oxidação simultânea das espécies $[Fe(CN)_6]^{4-}$ e Co^{II} ao longo da varredura anódica, alterando as razões $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}/[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$ e Co^{II}/Co^{III} [121,136,142].

Dessa forma, considerando o exposto acima, não é possível atribuir adequadamente os processos redox observados no voltamograma a específicas conversões do CoHCF, embora haja mais evidências da oxidação/redução de ambos os centros metálicos [137]. Acerca da reversibilidade eletroquímica dos processos, pode-se dizer que aquele evidenciado em maior valor de potencial possui caráter mais reversivo, apresentando separação entre os picos anódico e catódico de 99 mV, enquanto o processo redox centrado em menor potencial possui separação de 201 mV.

O circuito equivalente usado para ajustar os dados de EIS dessa amostra (Figura 13 (F)) é muito semelhante ao usado para o FeHCF-CV, com uma resistência em série (R_s), um elemento de fase constante relacionado à capacitância de camada dupla elétrica (Q_{dl}), uma resistência de transferência de carga (R_{ct}), e um elemento de Warburg (W). A diferença neste caso é a ausência de um elemento de fase constante relacionado à capacitância de baixa frequência (Q_{lf}), o que indica que o fluxo de corrente não possui a intercalação de carga no filme de CoHCF como um processo limitante.

Observando agora o voltamograma de CoHCF- M^0 (Figura 13 (J)), são evidenciados três picos anódicos e somente dois catódicos, sendo bastante provável que um deles seja a sobreposição de dois picos catódicos, uma vez que os dois processos oxidativos que ocorrem

em maior potencial são bastante próximos. Considerando a discussão acima, o aparecimento de outro pico redox pode ser um indicativo da formação de distintas estequiometrias devido à oxidação simultânea de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e Co^{II} durante a varredura anódica, promovendo a alteração das proporções $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ e $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ de uma forma distinta daquela observada para o filme de CoHCF-CV. O comportamento eletroquímico registrado para essa amostra pode ser considerado inédito, uma vez que não são encontrados perfis voltamétricos similares para MHCF na literatura. Demais trabalhos que reportam um perfil voltamétrico com três processos redox são de HCF mistos, como CoMnHCF [154] e FeCoHCF [155], de misturas de diferentes HCF, como FeHCF e NiHCF [156], de filmes híbridos, como CoCoHCF [157], ou de análogos com ambos os íons de ferro substituídos, como $\text{Co}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ [158]. Ainda assim, o perfil voltamétrico nesses casos também é distinto do obtido nesse trabalho. Quanto à reversibilidade eletroquímica dos processos, é observado comportamento similar ao obtido para esse análogo por CV, ou seja, o processo evidenciado em maiores potenciais se mostrou mais reversivo, com separação entre os picos anódico e catódico de 28 mV, enquanto o processo redox centrado em menor potencial possui separação de 102 mV.

O circuito equivalente usado para ajustar os dados de EIS de CoHCF- M^0 (Figura 13 (L)) é distinto daquele utilizado para CoHCF-CV. Ao invés da ausência do Q_{lf} , esse circuito não possui um elemento de Warburg, indicando que a difusão iônica no filme não é um processo limitante ao fluxo de corrente. Todos os demais elementos constam: resistência em série (R_s), elemento de fase constante relacionado à capacitância de camada dupla elétrica (Q_{dl}), resistência de transferência de carga (R_{ct}) e o elemento de fase constante relacionado à capacitância de baixa frequência (Q_{lf}).

- NiHCF

Assim como as outras amostras preparadas via voltametria cíclica, o voltamograma de NiHCF-CV (Figura 13 (G)) evidencia dois processos redox, apresentando perfil semelhante ao reportado na literatura quando utilizado o mesmo eletrólito [74,130,134,137]. Sobre as diferenças observadas entre o perfil voltamétrico obtido e o reportado na literatura, pode-se citar que nesse trabalho o processo em menor potencial apresenta maior intensidade de corrente, sendo o oposto ao comumente observado. Além disso, ambos os processos se encontram em potencial um pouco menor do que o relatado. De forma geral, os processos são centrados em 0,4 V e 0,6 V [74,131], enquanto nesse trabalho são centrados em aproximadamente em 0,38 V e 0,50 V. Vale lembrar que as características dos pares redox variam com a concentração do eletrólito, a velocidade de varredura, o eletrólito e o substrato [153].

Com relação à atribuição dos processos, diferentemente do CoHCF, que possui uma atribuição imprecisa na literatura devido à possibilidade de oxidação/redução simultânea dos dois centros metálicos, a literatura vem atribuindo ambos os processos de NiHCF à oxidação/redução do ferro, com a argumentação de que os centros de Ni não são sítios eletroativos na faixa de potencial estudada [129,137,159]. A conversão $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^0$ necessita de potencial significativamente mais negativo (cerca de -1,0 V) para ocorrer [129], não sendo possível no intervalo de potencial estudado. Por sua vez, não foi encontrada discussão sobre a conversão $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ em NiHCF, mas é conhecido que centros de Ni^{II} são oxidados a Ni^{III} em potencial de cerca de 0,5 V em outros materiais, como $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [160] durante a voltametria cíclica em meio básico, conforme a reação descrita pela Equação 20 [161]. Wang e colaboradores [159] reportaram a conversão eletroquímica de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a NiHCF pela ciclagem do material em solução aquosa de KCl e ferricianeto, mostrando também que $\text{Ni}(\text{OH})_2$ não mostrava resposta eletroquímica em solução de KCl. Isso faz sentido, pois, de acordo com a Equação 20, deve-se ter OH^- no meio para que o par redox $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2/\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$ seja evidenciado. Vale fazer a indagação da possibilidade da conversão $\text{Ni}^{\text{II}}\text{HCF}/\text{Ni}^{\text{III}}\text{HCF}$ na faixa de potencial estudada, uma vez que o balanceamento de cargas se dá pela inserção/ejeção de íons K^+ no caso de HCF [162], sendo esses íons presentes no eletrólito utilizado (KCl).



Por mais que sejam encontrados trabalhos que defendam a atividade eletroquímica dos dois centros metálicos de MHCF, como CuHCF [111] e CoHCF [137], para o hexacianoferrato de níquel, a literatura defende que ambos os processos observados se referem à conversão $\text{Fe}^{\text{III/II}}\text{-CN-Ni}^{\text{II}}$, sendo observados dois potenciais em que essa transferência de carga pode ocorrer devido à formação de NiHCF em diferentes estequiometrias no mesmo filme. As estequiometrias predominantemente formadas, segundo a literatura [129,163], seriam as seguintes: $\text{K}_2\text{Ni}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ e $\text{KNi}^{\text{II}}_{1,5}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, sendo que as reações redox envolvendo essas espécies são descritas pela Equação 21 e Equação 22, de forma análoga às formas de CoHCF mencionadas. Assim como discutido anteriormente, a forma $\text{K}_2\text{Ni}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$, por ser a estrutura mais rica em potássio, teria intercalação de cátions mais dificultada, sendo necessário potencial maior para promover a oxidação/redução e, portando, a Equação 21 descreveria os picos redox em maior potencial, enquanto a Equação 22 descreveria os picos redox em menor potencial [23,164].



Nesse trabalho, não foram elucidadas as estequiometrias de NiHCF formadas. Ainda assim, considerando o perfil voltamétrico obtido e o que é defendido na literatura, é possível dizer que são formadas duas formas estáveis de NiHCF por essa rota de síntese, sendo que cada par de picos redox é um sinal de cada espécie, uma vez que a conversão $\text{Fe}^{\text{III/II}}\text{-CN-Ni}^{\text{II}}$ ocorre em diferentes potenciais para cada uma delas. Considerando ainda que os processos possuem diferentes intensidades de corrente e que o sinal de corrente está diretamente relacionado à quantidade de material no eletrodo, pode-se dizer que as formas de NiHCF presentes não foram formadas em igual proporção, e que a estequiometria relacionada ao processo em menores potenciais é majoritária. Acerca da reversibilidade eletroquímica dos processos evidenciados, pode-se dizer que ambos são reversíveis, com pequena separação entre os picos de oxidação e redução. O primeiro processo possui separação de apenas 25 mV, enquanto o segundo possui separação de 11 mV.

Assim como CoHCF-CV, o circuito equivalente usado para ajustar os dados de EIS desta amostra (Figura 13 (I)) é muito semelhante ao usado para FeHCF-CV, novamente com a ausência de um elemento. Mas agora, ao invés do Q_{if} , o que não está presente no circuito equivalente é o elemento de Warburg (W), sugerindo que o fluxo de corrente não possui a difusão iônica no material como um processo limitante.

Observando agora o voltamograma de NiHCF- M^0 (Figura 13 (M)), são evidenciados três pares redox. Considerando o que foi discutido acima acerca da elucidação dos processos redox para NiHCF, pode-se dizer que essa rota de síntese promove a formação de um filme com três diferentes estequiometrias e que cada processo redox se refere à conversão $\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{-CN-Ni}^{\text{II}}$ de cada uma dessas estequiometrias do complexo. Assim como para o análogo de cobalto sintetizado por deposição metálica, o comportamento eletroquímico registrado para NiHCF- M^0 pode ser considerado inédito, uma vez que não são encontrados perfis voltamétricos similares para MHCF na literatura. Quanto à reversibilidade eletroquímica dos processos, nota-se que, assim como para o filme desse análogo sintetizado via CV, todos são reversíveis, com pequena separação entre os picos de oxidação e redução. Os primeiro, segundo e terceiro processos possuem separação de 32 mV, 39 mV e 30 mV, respectivamente.

O circuito equivalente usado para ajustar os dados de EIS de NiHCF- M^0 (Figura 13 (O)) é igual ao utilizado para o filme de CoHCF sintetizado pela mesma rota e apresenta os mesmos

elementos do que o utilizado para o filme de NiHCF-CV, sendo composto por uma resistência em série (R_s), um elemento de fase constante relacionado à capacitância de camada dupla elétrica (Q_{dl}), uma resistência de transferência de carga (R_{ct}) e o elemento de fase constante relacionado à capacitância de baixa frequência (Q_{lf}). Novamente o elemento de Warburg (W) está ausente, indicando que a difusão iônica no filme não é um processo limitante.

Para ser possível uma comparação mais direta entre os processos redox de cada amostra, na Tabela 2 estão expostos os potenciais dos picos anódicos e catódicos evidenciados em cada HCF e na Figura 14 estão sendo mostrados os comparativos dos perfis voltamétricos dos últimos ciclos de caracterização das amostras preparadas pelas duas rotas de síntese.

Tabela 2. Potenciais de pico dos processos evidenciados nas voltametrias cíclicas de caracterização das amostras estudadas.

Amostra	E_a (I) / V	E_c (I) / V	E_a (II) / V	E_c (II) / V	E_a (III) / V	E_c (III) / V
FeHCF-CV	0,137	0,105	0,857	0,774	-	-
CoHCF-CV	0,498	0,297	0,704	0,605	-	-
NiHCF-CV	0,391	0,366	0,520	0,509	-	-
CoHCF-M ⁰	0,478	0,376	0,610	0,582	0,750	-
NiHCF-M ⁰	0,432	0,400	0,565	0,526	0,674	0,644

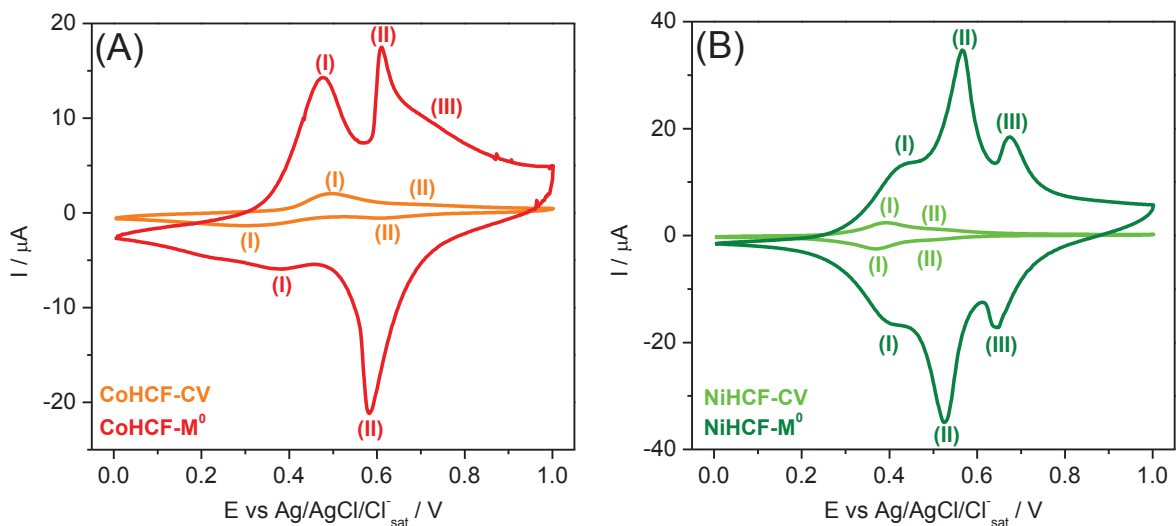


Figura 14. Comparativo dos perfis voltamétricos das amostras de (A) CoHCF e (B) NiHCF sintetizadas pelas duas rotas eletroquímicas em solução aquosa de KCl 10 mmol L⁻¹ + HCl 5 mmol L⁻¹, a 20 mV s⁻¹, de 0,0 a 1,0 V.

Observando os voltamogramas da Figura 14 e os valores da Tabela 2, pode-se dizer que os processos das amostras do hexacianoferrato do mesmo metal não são evidenciados nos mesmos potenciais para as diferentes rotas de síntese. Isso pode indicar a formação de distintas estequiometrias a partir de cada uma das eletrossínteses, o que estaria de acordo com o resultado

obtido nos espectros de EDS, ou então que os mesmos processos podem estar ocorrendo em potenciais levemente diferentes devido à maneira com que ocorre a formação do MHCF de interesse. Considerando os hexacianoferratos de cobalto, o pico anódico (I) do CoHCF-CV encontra-se em potencial maior do que o pico anódico (I) de CoHCF-M⁰, enquanto o pico catódico localiza-se em potencial menor, o que indica que o processo (I) da amostra sintetizada por CV possui menor reversibilidade eletroquímica do que o processo (I) da amostra sintetizada por M⁰, uma vez que a separação dos picos redox é relativamente maior. Por sua vez, o processo (II) de CoHCF-CV encontra-se em potencial mais positivo do que o processo (II) de CoHCF-M⁰ e menos positivo do que o processo (III).

Para o caso dos hexacianoferratos de níquel, os picos redox (I) do NiHCF-CV encontram-se em potencial menos positivo, de cerca de 0,04 V, se comparado aos picos redox (I) do NiHCF-M⁰. O mesmo comportamento é apresentado pelos picos redox (II). A amostra preparada via M⁰ apresenta ainda um processo em maiores potenciais, centrado em aproximadamente 0,66 V, inexistente na amostra preparada via CV. Todos os processos podem ser considerados eletroquimicamente reversíveis, com pequena diferença de potencial entre os picos de oxidação e redução.

Além dos processos evidenciados, pode-se comparar ainda o sinal de corrente obtido em cada caso. Claramente as amostras preparadas via M⁰ apresentam sinal de corrente significativamente maior do que as preparadas via CV. Para o NiHCF-CV, a corrente registrada não atinge 3 μA , enquanto o NiHCF-M⁰ chega a mais de 30 μA , ou seja, o sinal de corrente obtido é de cerca de 10 vezes maior. Para CoHCF, é observado comportamento semelhante: a amostra sintetizada por CV apresenta intensidade de corrente de 2 μA , enquanto a sintetizada via M⁰ atinge cerca de 20 μA . Esse maior sinal de corrente pode estar diretamente relacionado com a quantidade de material, concordando ainda com os resultados de AFM, que indicam uma maior espessura dos filmes preparados via M⁰, ou seja, uma maior quantidade de material imobilizada na superfície do eletrodo.

De forma a complementar a comparação entre as amostras, a seguir serão comparados os valores dos parâmetros obtidos nos ajustes dos dados de EIS, que constam na Tabela 3. As diferenças nos valores de R_s podem ser atribuídas à resistência intrínseca de cada material, uma vez que o eletrólito, as conexões elétricas e as distâncias entre os eletrodos na cela eletroquímica permaneceram iguais durante as medidas. Nota-se que todos os análogos, independente da rota de síntese, possuem valor de R_s menor do que o FeHCF, indicando que os análogos possuem um transporte eletrônico mais favorecido se comparado ao filme de Azul da Prússia sintetizado nesse trabalho. Os maiores valores de Q_{dl} dos filmes de NiHCF indicam que esses são os que

apresentam maior quantidade de carga armazenada na dupla camada elétrica. Os valores de R_{ct} seguem a ordem: $R_{ct}(\text{FeHCF}) < R_{ct}(\text{NiHCF}) < R_{ct}(\text{CoHCF})$, indicando que o filme de Azul da Prússia apresenta maior facilidade para os processos de transferência de carga na interface com a solução. O elemento de fase Q_{lf} segue a ordem inversa: $Q_{lf}(\text{CoHCF}) < Q_{lf}(\text{NiHCF}) < Q_{lf}(\text{FeHCF})$, sugerindo um aumento no processo de intercalação de carga em baixas frequências no filme de Azul da Prússia se comparado aos análogos. Os valores de n_{dl} e n_{lf} podem variar entre 0 e 1, sendo que a unidade representa um eletrodo ideal, perfeitamente plano. A partir dos valores de n_{dl} , nota-se que os filmes de CoHCF aproximam-se mais da idealidade, enquanto NiHCF-CV é o que apresenta menor valor, indicando um acúmulo de carga menos homogêneo na dupla camada elétrica. Por sua vez, os valores de n_{lf} indicam que os filmes preparados por deposição metálica apresentam um processo de intercalação de carga menos homogêneo do que aqueles sintetizados por voltametria cíclica. O elemento de fase constante CPE3 apresentou n_{CPE3} com valor 0,5 ou inferior, indicando ser um elemento Warburg. Considerando os filmes que apresentaram esse elemento no circuito equivalente, o CoHCF-CV pode ser considerado um Warburg ideal ($n_{CPE3} = 0,500$), enquanto o FeHCF-CV apresenta desvio de Warburg ($n_{CPE3} = 0,333$).

Tabela 3. Parâmetros obtidos a partir dos ajustes dos dados de EIS utilizando o software ZView para todos os eletrodos modificados.

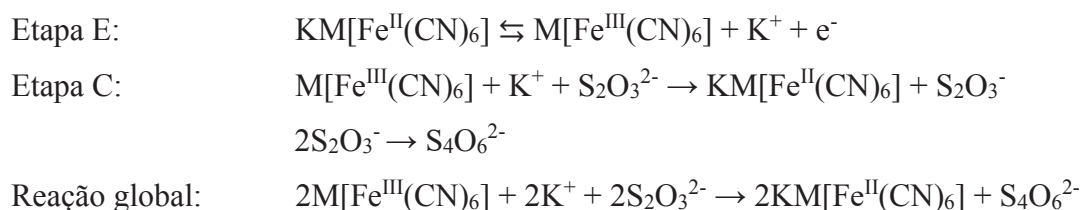
	CV			M ⁰	
	FeHCF	CoHCF	NiHCF	CoHCF	NiHCF
R_s / Ω	171,7	145,0	153,1	148,3	139,3
$Q_{dl} / F s^{n-1}$	$9,67 \times 10^{-6}$	$6,39 \times 10^{-6}$	$3,98 \times 10^{-5}$	$1,28 \times 10^{-5}$	$1,56 \times 10^{-5}$
n_{dl}	0,868	0,941	0,714	0,940	0,840
R_{ct} / Ω	165,8	438850	1639	179770	2659
$Q_{lf} / F s^{n-1}$	$1,16 \times 10^{-3}$	-	$7,63 \times 10^{-5}$	$3,21 \times 10^{-5}$	$1,44 \times 10^{-4}$
n_{lf}	0,915	-	0,884	0,679	0,783
CPE3 (W) / F sⁿ⁻¹	$1,08 \times 10^{-3}$	$3,41 \times 10^{-6}$	-	-	-
n_{CPE3}	0,333	0,500	-	-	-
OCP / V	0,0946	0,3774	0,2916	0,1540	0,3470

4.5 ENSAIOS ELETROCATALÍTICOS

Os filmes de hexacianoferratos metálicos sintetizados foram submetidos a testes de eletrocatalise, utilizando o ânion tiosulfato como sonda eletroquímica. Para isso, foi estudada a resposta voltamétrica frente à oxidação do ânion tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$). Alíquotas de 50 μL de solução aquosa de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,25 mol L^{-1} foram adicionadas à célula eletroquímica, sendo adquirido um novo ciclo após cada uma das sete adições. Na Figura 15, estão sendo mostrados os perfis do eletrodo modificado na ausência (preto) e na presença de diferentes concentrações do analito (colorido), assim como a resposta de ITO não modificado na presença da maior concentração de tiosulfato (cinza). Em todos os testes, a velocidade de varredura empregada foi de 20 mV s^{-1} . As amostras de CoHCF-CV e NiHCF-CV estão dispostas em diferente escala de corrente em comparação com as demais para que seja possível uma melhor observação do perfil obtido. Os diagramas de Nyquist de cada material adquiridos durante as medidas de EIS em cinco das concentrações estudadas de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ durante os testes voltamétricos também constam na Figura 15. A escala de cada diagrama de Nyquist foi escolhida para melhor visualização do perfil registrado. Em ambas as técnicas, cada amostra foi feita em triplicata, sendo apresentado o resultado mais representativo neste documento.

Observando os resultados, inicialmente pode-se citar que a presença de qualquer hexacianoferrato na superfície do eletrodo se faz muito importante para ser possível a oxidação eletrocatalítica de $S_2O_3^{2-}$ a $S_4O_6^{2-}$, em concordância com a literatura [41]. Considerando os ciclos voltamétricos em cinza, percebe-se que a resposta de ITO não modificado na presença da maior concentração do ânion tiosulfato é mínima na janela de potencial avaliada, sendo observado o começo de aumento de corrente na varredura anódica apenas próximo de 0,9 V.

A oxidação eletrocatalítica do $S_2O_3^{2-}$ tem um mecanismo EC' (eletroquímico-catalítico), ocorrendo uma reação eletroquímica seguida de uma reação química catalisada [40,41,74,140,165,166], como demonstrado a seguir para um hexacianoferrato metálico genérico.



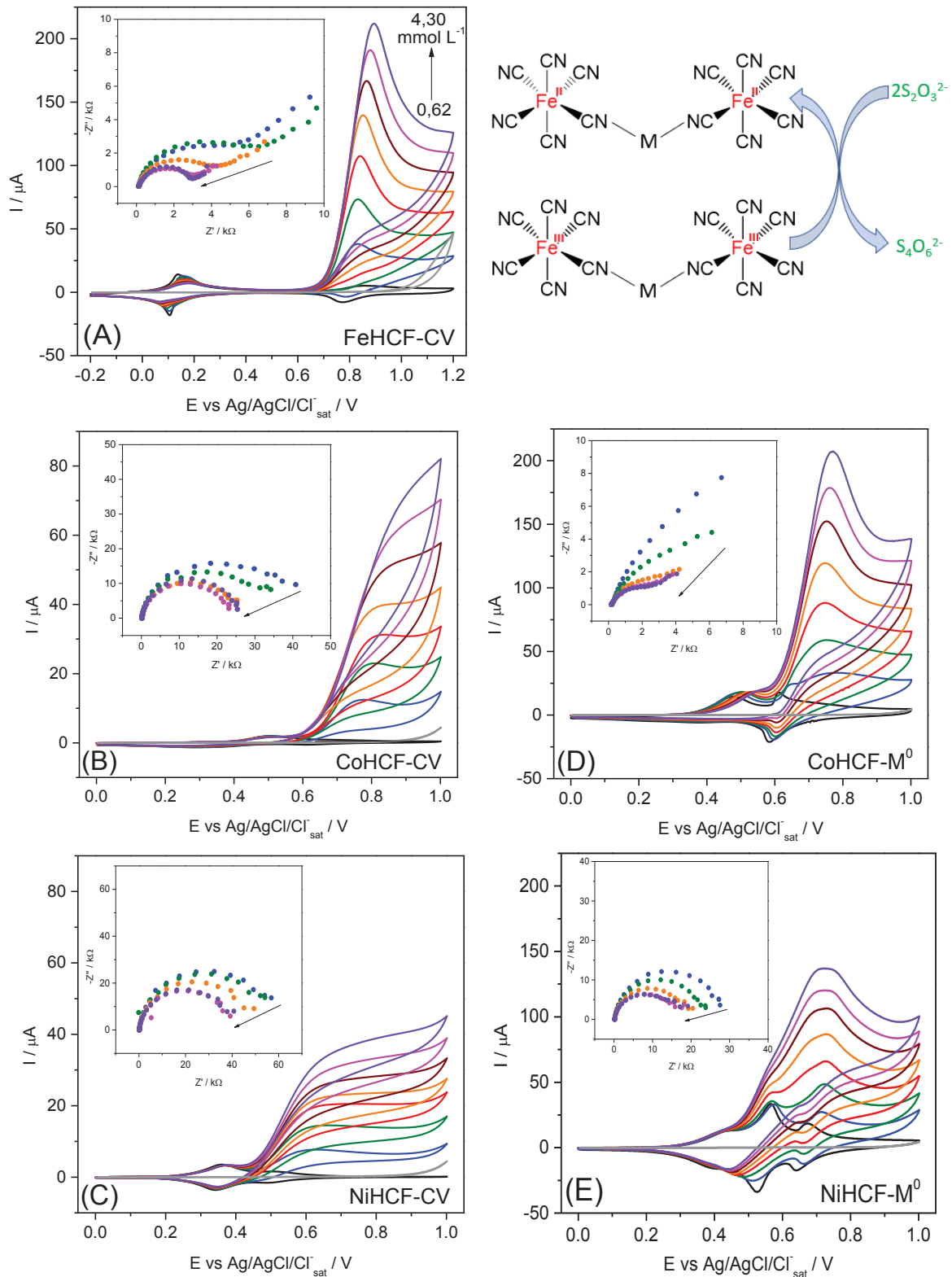


Figura 15. Perfil voltamétrico e impedimétrico obtido durante a eletrocatalise de $S_2O_3^{2-}$ para (A) FeHCF-CV, (B) CoHCF-CV, (C) NiHCF-CV, (D) CoHCF- M^0 , (E) NiHCF- M^0 . Detalhe: Esquema do sítio eletrocatalítico dos MHCF. CV realizada em $KCl 10 \text{ mmol L}^{-1} + HCl 5 \text{ mmol L}^{-1}$, a 20 mV s^{-1} , de $-0,2$ a $1,2$ V (FeHCF) ou de $0,0$ a $1,0$ V (análogos). Dados de EIS adquiridos no mesmo eletrólito, em $E = 1,1$ V (FeHCF) ou $0,9$ V (análogos), faixa de frequência dos diagramas mostrados: de 10 kHz a $0,1390 \text{ Hz}$.

Ao longo das adições do analito, foi observado um aumento da corrente anódica do pico evidenciado em maior potencial do FeHCF. Para as amostras dos análogos, nota-se que o potencial em que é evidenciada a oxidação do tiosulfato é mais positivo do que o processo anódico do material eletrocatalítico, estando de acordo com o comportamento já reportado na literatura [41]. Como já discutido, o comportamento eletroquímico de FeHCF é o mais elucidado dentre todas as amostras. Na eletrocatalise, nota-se o aumento da corrente do pico relacionado à conversão $\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{-CN-Fe}^{\text{III}}$, portanto, é possível afirmar que a espécie eletrocatalítica é o $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$. Uma vez que o aumento de corrente é observado em potencial suficiente para que o material esteja oxidado em todas as amostras, podemos estender essa afirmação para a forma mais genérica $\text{M}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$, concordando com o mecanismo mencionado anteriormente. Para melhor visualização, um esquema do sítio eletrocatalítico dos MHCF consta como detalhe na Figura 15.

Para todas as amostras, o pico em menor valor de potencial não é ativo frente à oxidação eletrocatalítica de tiosulfato, mantendo-se constante para as amostras de NiHCF e apresentando diminuição de corrente para as amostras de FeHCF e CoHCF. Para melhor visualização, ampliações de cada um dos voltamogramas constam na Figura A4 do Apêndice III. Considerando as possibilidades de atribuição de processos discutida anteriormente para NiHCF, nota-se que os resultados desse trabalho não estão em plena concordância com o que é majoritariamente defendido na literatura, uma vez que, se todos os processos evidenciados são referentes à conversão $\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{-CN-Ni}^{\text{II}}$ em distintas estequiometrias, não são todas as estequiometrias que apresentam resposta eletrocatalítica.

Ainda analisando o perfil voltamétrico eletrocatalítico das amostras, pode-se citar que o analito começa a ser oxidado em diferentes potenciais. As amostras de NiHCF-CV e $-\text{M}^0$ são as que apresentam início da oxidação em menores valores de potencial, sendo cerca de 0,47 e 0,55 V, respectivamente. Na sequência, os filmes de CoHCF-CV e $-\text{M}^0$ apresentam início da oxidação em potencial de aproximadamente 0,60 V para ambas as amostras. Por fim, em potencial mais elevado, FeHCF-CV apresenta início da oxidação do analito em cerca de 0,68 V. O comportamento eletroquímico obtido sugere ainda que a eletrocatalise pelos materiais NiHCF-CV e CoHCF-CV, nas maiores concentrações, é menos limitada por difusão do que das demais amostras, visto que não ocorre a formação de um pico bem definido.

Assim como os resultados voltamétricos, os diagramas de Nyquist obtidos durante as medidas de EIS também apresentam um perfil típico de eletrocatalise, mostrando uma tendência de diminuição do diâmetro do semicírculo ao longo das adições do analito, confirmando a capacidade eletrocatalítica dos MHCF para oxidação de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Esse comportamento também

está de acordo com outros trabalhos que já relataram dados de EIS para eletrocatalise de outras espécies por diferentes materiais [51,52].

Para uma avaliação mais completa acerca das propriedades eletrocatalíticas dos distintos hexacianoferratos sintetizados, ensaios cronoamperométricos foram realizados em triplicata, a partir dos quais foi possível a construção de uma curva analítica para cada amostra, utilizando a corrente registrada aos 25 segundos das cronoamperometrias, como pode-se observar na Figura 16. A partir delas, foram obtidos os valores de sensibilidade de cada amostra de acordo com o coeficiente angular da reta (*slope* ou inclinação da reta). Os valores de limite de detecção e limite de quantificação foram calculados empregando a Equação 23 e Equação 24, respectivamente, sendo s_b o desvio padrão do branco. Os parâmetros analíticos obtidos constam na Tabela 4.

$$LOD = \frac{3s_b}{slope} \quad \text{Equação 23}$$

$$LOQ = \frac{10s_b}{slope} \quad \text{Equação 24}$$

Analisando os resultados, pode-se dizer que os análogos sintetizados por CV são as menos sensíveis frente à oxidação de $S_2O_3^{2-}$, apresentando valores de sensibilidade de 1 ou 2 ordens de grandeza menores do que as demais amostras, o que é evidenciado pelas inclinações de reta significativamente menores nas curvas analíticas. Nota-se que a amostra de FeHCF é a mais sensível e que as amostras preparadas via M^0 possuem sensibilidade na mesma ordem de grandeza. Dentre elas, é possível destacar a de CoHCF- M^0 , que se mostrou com a sensibilidade mais próxima do FeHCF e com a melhor reprodutibilidade das medidas, evidenciado pelas pequenas barras de erro em cada ponto. Nota-se ainda que, dentre essas amostras, a de FeHCF-CV é a que possui maior limite de detecção e quantificação, o que é resultante da menor reprodutibilidade do branco dessa amostra.

É válido ressaltar que uma comparação mais direta acerca do desempenho dos hexacianoferratos estudados poderia ser realizada se as correntes obtidas fossem normalizadas pela quantidade de material obtida pela integração do pico referente à espécie eletrocatalítica. Isso não foi realizado nesse trabalho devido à dificuldade de deconvolução dos picos, uma vez que, em alguns testes, observa-se apenas um pico alargado devido à sobreposição de sinais.

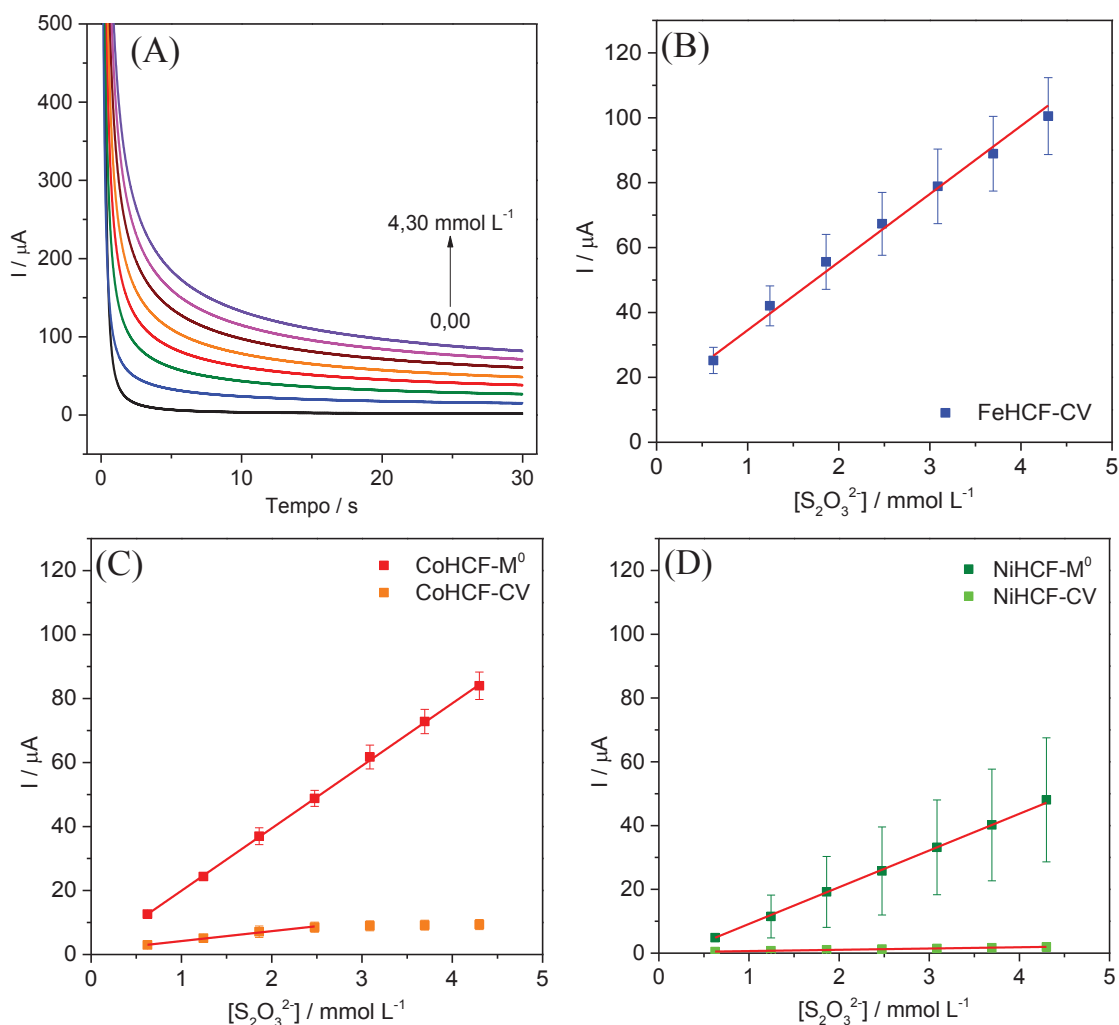


Figura 16. (A) Exemplo de cronoamperometrias realizadas durante a eletrocatalise. Curvas analíticas construídas a partir das correntes registradas aos 25 segundos das cronoamperometrias para as amostras de (B) FeHCF-CV, (C) CoHCF-CV e CoHCF-M⁰ e (D) NiHCF-CV e NiHCF-M⁰.

Tabela 4. Valores de potencial de início da oxidação do analito, faixa linear, sensibilidade e limites de detecção e quantificação obtidos para as amostras estudadas durante a eletrocatalise de $S_2O_3^{2-}$.

Amostra	E início da oxidação / V	Faixa linear / mmol L ⁻¹	Sensibilidade / A L mol ⁻¹	LOD / mol L ⁻¹	LOQ / mol L ⁻¹
FeHCF-CV	0,68	0,623 – 4,300	$2,10 \times 10^{-2}$	$2,58 \times 10^{-4}$	$8,62 \times 10^{-4}$
CoHCF-CV	0,61	0,623 – 2,475	$3,10 \times 10^{-3}$	$1,58 \times 10^{-4}$	$5,26 \times 10^{-4}$
NiHCF-CV	0,47	0,623 – 4,300	$3,98 \times 10^{-4}$	$3,18 \times 10^{-4}$	$1,06 \times 10^{-3}$
CoHCF-M ⁰	0,60	0,623 – 4,300	$1,95 \times 10^{-2}$	$1,37 \times 10^{-4}$	$4,58 \times 10^{-4}$
NiHCF-M ⁰	0,55	0,623 – 4,300	$1,15 \times 10^{-2}$	$1,10 \times 10^{-4}$	$3,66 \times 10^{-4}$

Para dizer qual material pode vir a ser o mais adequado nesta aplicação, deve-se considerar tanto os parâmetros analíticos como o potencial em que se dá o início da oxidação, uma vez que a eletrocatalise refere-se à diminuição de energia (potencial) para que determinada

reação ocorra. Com os resultados discutidos até o momento, pode-se destacar os filmes formados por deposição metálica, que apresentam sensibilidade na mesma ordem de grandeza e potencial de início de oxidação menor que o FeHCF, além de os menores LOD e LOQ entre todas as amostras. Esses resultados demonstram sua potencial capacidade eletrocatalítica, sendo um indicativo de interessantes alternativas para a eletrocatalise do analito estudado.

Comparando as rotas de síntese dos filmes, os preparados por M^0 apresentaram desempenho significativamente melhor e essa diferença pode ser observada principalmente para o CoHCF: enquanto CoHCF- M^0 possui boa reprodutibilidade e a sensibilidade mais próxima à apresentada pelo FeHCF, a amostra de CoHCF-CV apresenta menores sensibilidade e faixa linear, indicando saturação dos sítios eletrocatalíticos desse material em maiores concentrações do analito. Nota-se que o LOD de todas as amostras possui valor menor do que a primeira concentração de $S_2O_3^{2-}$ analisada, o mesmo é observado para o LOQ das amostras de CoHCF e para NiHCF- M^0 . Além disso, todas as amostras possuem faixa dinâmica linear, sensibilidade e limite de detecção com valores próximos aos encontrados na literatura para hexacianoferratos (Tabela 5), sendo a sensibilidade até maior em alguns casos.

Tabela 5. Valores reportados em literatura de faixa linear, sensibilidade e limite de detecção de $S_2O_3^{2-}$ por hexacianoferratos. Espaços com asteriscos referem-se a valores não relatados.

Material	Faixa linear / mmol L^{-1}	Sensibilidade / A L mol^{-1}	LOD / mol L^{-1}	Ref.
NiHCF	0,002 – 20	$1,33 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-6}$	[167]
CoHCF	0,1 – 5,0	$1,82 \times 10^{-5}$	$5,0 \times 10^{-5}$	[168]
CoHCF/NTC	0,005 – 6,5	$4,53 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-5}$	
CoHCF modificado com Ru	0,4 – 3,0	$3,6 \times 10^{-3}$	*	[169]
CoHCF	0,04 – 0,48	*	$1,8 \times 10^{-5}$	[38]
NiHCF	0,7 – 5,6	*	$8,2 \times 10^{-5}$	[170]
ZnHCF	*	$8,41 \times 10^{-3}$	*	[171]
NiHCF	0,5 – 1,5	*	*	[74]
InHCF	0,5 – 2,0			
FeHCF	4 – 44	*	*	[41]
InHCF	10 – 40			
NiHCF	4 – 12			
CoHCF	2 – 8			
CuHCF	0 – 1,5	*	*	[97]

4.5.1 Determinação da constante cinética

Além da construção da curva analítica, os ensaios cronoamperométricos também foram utilizados para a obtenção da constante catalítica da reação de oxidação do $S_2O_3^{2-}$ para cada amostra de estudo (etapa C do mecanismo de oxidação eletrocatalítica descrito anteriormente). Para a obtenção de parâmetros cinéticos por cronoamperometria, é importante que essa seja realizada em potencial anódico o suficiente para que a taxa de oxidação seja controlada por difusão [172]. Dessa forma, foi aplicado um potencial de 1,1 V para o FeHCF e de 0,9 V para os análogos, como mencionado na seção de materiais e métodos.

A constante catalítica, ou seja, a constante de velocidade da reação entre o analito e o catalisador (nesse trabalho, os diferentes hexacianoferratos), pode ser determinada a partir de cronoamperometrias de acordo com o método de Galus [42], que deduziu a Equação 25. Esse método já foi utilizado para o estudo de diferentes reações [51,52,173,174] e até mesmo da reação de oxidação do $S_2O_3^{2-}$ por outros catalisadores [37,40,175], mas ainda não foram encontrados estudos envolvendo hexacianoferratos de ferro, cobalto ou níquel.

$$\frac{I_{cat}}{I_L} = \pi^{\frac{1}{2}}(kC_0t)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 25}$$

Sendo:

I_{cat} = corrente na presença do analito;

I_L = corrente na ausência do analito;

k = constante catalítica;

C_0 = concentração do analito no *bulk* da solução;

t = tempo.

Dessa maneira, a constante catalítica pode ser obtida a partir da inclinação da reta do gráfico $I_{cat}/I_L \times t^{1/2}$. Portanto, foram construídos os gráficos necessários para cada amostra a fim de determinar a constante catalítica, um exemplo pode ser observado na Figura 17. Para cada amostra, foram avaliadas as sete concentrações do analito estudadas anteriormente, em triplicata, sendo obtido um valor de k para cada concentração. O valor do k indicado na Tabela 6 (A) é, portanto, uma média das constantes obtidas nas distintas concentrações.

Antes de iniciar a discussão das constantes cinéticas, cabe mencionar a diferença observada nas cronoamperometrias da Figura 17 (A). Enquanto as medidas na presença de $S_2O_3^{2-}$ (em colorido) apresentam um perfil semelhante entre si, a cronoamperometria registrada na ausência do analito (em preto) apresenta uma diminuição de corrente mais significativa. Isso

ocorre porque, na ausência do analito, apenas o filme de MHCF sofre oxidação no potencial aplicado, enquanto na presença do analito o processo é mais “turbulento”, uma vez que ocorre a oxidação do MHCF, possibilitando a oxidação do analito, que acontece concomitantemente à redução do MHCF, deixando o mesmo sítio que já havia sido oxidado passível de sofrer oxidação novamente. Uma vez esclarecida essa questão, é possível continuar a discussão acerca do parâmetro cinético determinado.

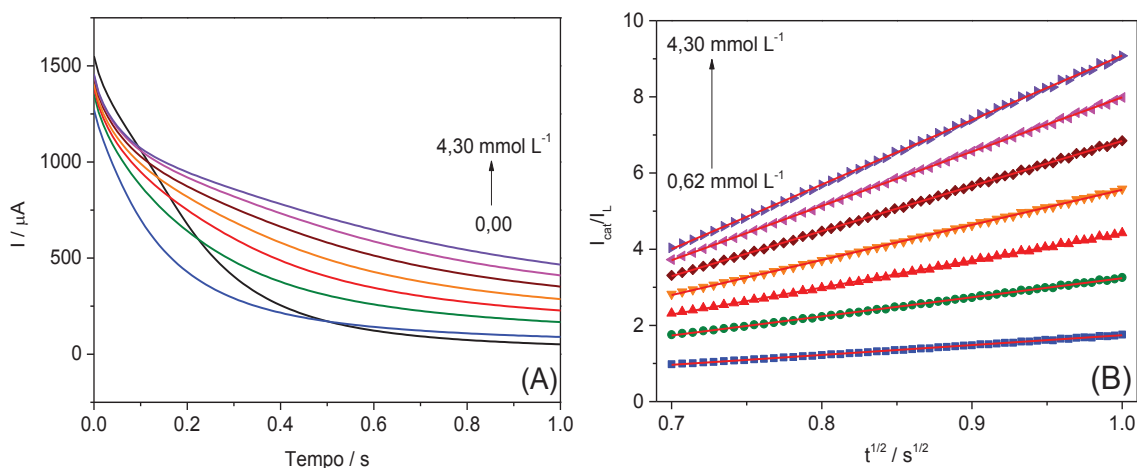


Figura 17. (A) Exemplo de cronoamperometrias realizadas na ausência e na presença de diferentes concentrações de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. (B) Exemplo de gráfico $I_{\text{cat}}/I_L \times t^{1/2}$ construído a partir das cronoamperometrias.

Analisando os valores obtidos de constante catalítica na Tabela 6 (A), pode-se notar uma expressiva diferença entre os métodos de síntese que estão sendo estudados nesse trabalho, sendo que ambos os filmes preparados via M^0 apresentam constante catalítica uma (para NiHCF) ou duas (para CoHCF) ordens de grandeza maior do que os respectivos filmes preparados via VC. Isso indica uma velocidade de reação entre o analito e o material de estudo significativamente maior para as amostras preparadas via M^0 . É perceptível ainda que, entre as amostras preparadas via CV, a de FeHCF apresenta uma velocidade de reação muito maior, de quase $9000 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, valor cerca de 100 vezes maior do que para NiHCF, por exemplo. É bastante interessante o fato de que o simples método de síntese faz com que a constante catalítica seja tão alterada, principalmente considerando que a amostra de CoHCF- M^0 apresenta um valor de constante tão elevada que chega a ultrapassar o valor do FeHCF sintetizado pela rota mais comumente utilizada, mostrando-se uma alternativa eficaz como material electrocatalítico, considerando também os resultados apresentados na curva analítica.

Até o momento, não foram encontrados estudos sobre a determinação cronoamperométrica da constante catalítica da reação de oxidação do tiosulfato por (apenas) hexacianoferratos. Na Tabela 6 (A), constam também alguns valores de constantes catalíticas

determinadas por cronoamperometria para a oxidação eletrocatalítica de $S_2O_3^{2-}$ para diferentes tipos de materiais encontrados em literatura. Em termos de composição, talvez os materiais que mais se aproximam dos MHCF estudados nesse trabalho seriam o composto CuHCF-grafeno [176] e os pentacianonitrosilferratos de cobalto (CoPCNF) [40] e níquel (NiPCNF) [165]. A partir da Tabela 6 (A), pode-se dizer que os valores obtidos para os hexacianoferratos deste trabalho estão relativamente próximos ou mais elevados do que os relatados na literatura.

Tabela 6. (A) Valores de constante catalítica média obtidos por cronoamperometria da reação de oxidação de $S_2O_3^{2-}$ com cada amostra deste trabalho e com outros materiais. (B) Valores de R_{ct} e k_{app} determinados a partir de medidas de EIS para a maior concentração de $S_2O_3^{2-}$ estudada.

Material	(A)		(B)	
	$k / L mol^{-1} s^{-1}$	Referência	R_{ct} / Ω	$k_{app} / cm s^{-1}$
FeHCF-CV	$8,92 \times 10^3$	Este trabalho	$2,49 \times 10^3$	$4,98 \times 10^{-5}$
CoHCF-CV	$1,78 \times 10^2$	Este trabalho	$2,55 \times 10^4$	$4,85 \times 10^{-6}$
NiHCF-CV	$9,92 \times 10^1$	Este trabalho	$3,93 \times 10^4$	$3,15 \times 10^{-6}$
CoHCF-M ⁰	$1,08 \times 10^4$	Este trabalho	$2,30 \times 10^3$	$5,38 \times 10^{-5}$
NiHCF-M ⁰	$9,69 \times 10^2$	Este trabalho	$1,13 \times 10^4$	$1,09 \times 10^{-5}$
2,7-BFEFMCPE	$2,2 \times 10^{-1}$	[37]		
CuHCF-grafeno	$5,02 \times 10^{-1}$	[176]		
NiPCNF	$1,8 \times 10^2$	[165]		
CoPCNF	$5,6 \times 10^2$	[40]		
Ru(bpy) ₃ ²⁺	$2,73 \times 10^3$	[39]		

A fim de avaliar a cinética da reação entre $S_2O_3^{2-}$ e os MHCF por uma técnica adicional, foram realizadas medidas de EIS para determinar a constante de transferência de carga aparente (k_{app}), que está relacionada às propriedades eletrocatalíticas de cada hexacianoferrato. A partir dos diagramas de Nyquist adquiridos durante as medidas de EIS na presença do analito, um circuito equivalente representando o sistema de estudo é construído para ajustar os dados experimentais. A partir dele, é obtido o valor da resistência à transferência de carga (R_{ct}), que é usado para calcular o k_{app} , usando a Equação 26. Esse método já foi usado para estudar diferentes cinéticas de reação [52–54], mas nenhum estudo envolvendo MHCF ou $S_2O_3^{2-}$ foi encontrado.

$$k_{app} = \frac{RT}{n^2 F^2 A R_{ct} C} \quad \text{Equação 26}$$

Sendo:

R ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) = constante dos gases ideais;

T (K) = temperatura;

n = número de elétrons transferidos (1);

F (C mol^{-1}) = constante de Faraday;

A (cm^2) = área geométrica da superfície do eletrodo;

C (mol cm^{-3}) = concentração da sonda eletroquímica.

A Figura 18 mostra um comparativo de gráficos de Nyquist adquiridos na concentração mais alta de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ($4,30 \text{ mmol L}^{-1}$) para cada material. Os valores de R_{ct} e k_{app} obtidos a partir desses dados são apresentados na Tabela 6 (B). Os circuitos equivalentes utilizados para ajustar cada amostra, assim como os demais parâmetros obtidos constam na Figura A5 e Tabela A1 do Apêndice III.

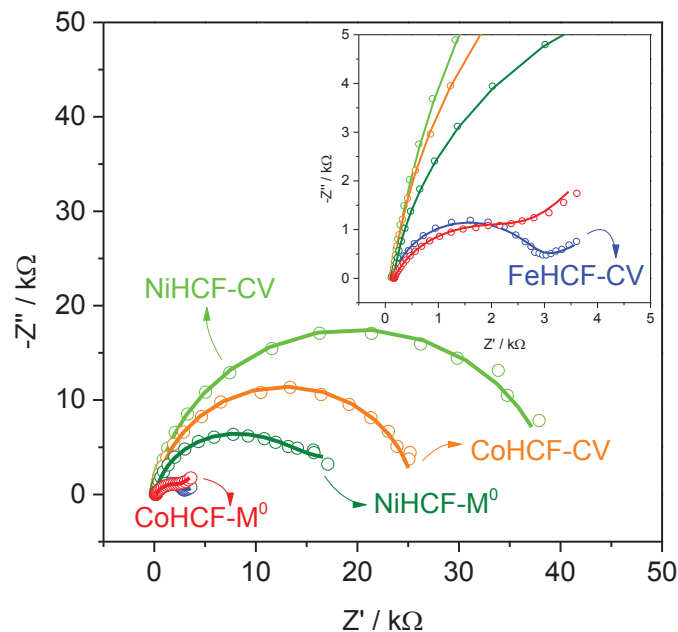


Figura 18. Diagramas de Nyquist para os filmes finos de MHCF adquiridos em potencial suficientemente anódico (1,1 V para FeHCF e 0,9 V para os análogos) na presença da maior concentração de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ($4,30 \text{ mmol L}^{-1}$).

Analisando os diagramas dispostos na Figura 18, nota-se que o filme de CoHCF-M^0 apresenta o perfil impedimétrico mais semelhante ao FeHCF, com um diâmetro menor do semicírculo, isto é, uma menor resistência à transferência de carga (R_{ct}) na interface eletrodo/eletrólito, se comparado aos demais análogos. Esse comportamento claramente observado é confirmado pelos valores de R_{ct} dispostos na Tabela 6 (B). De acordo com a

Equação 26, o k_{app} é inversamente proporcional ao R_{ct} , pois quanto menor a resistência à transferência de carga entre o filme fino e o analito, maior será a velocidade da reação de oxidação de $S_2O_3^{2-}$, ou seja, maior o k_{app} . E, sendo R_{ct} a única variável da equação, a relação entre R_{ct} e k_{app} fica ainda mais direta.

Analisando os valores obtidos de k_{app} , nota-se uma diferença significativa entre os métodos de síntese. Os análogos preparados via M^0 apresentam k_{app} uma ordem de grandeza maior que os sintetizados via CV, sugerindo uma velocidade de reação consideravelmente maior entre $S_2O_3^{2-}$ e MHCF preparados via M^0 , o que está em concordância com os resultados cinéticos obtidos por cronoamperometria. Assim como antes, comparando as amostras preparadas por CV, o FeHCF apresenta k_{app} muito maior que os análogos (neste caso, na mesma ordem de magnitude do MHCF- M^0). E, da mesma maneira como visto por cronoamperometria, CoHCF- M^0 é a amostra que apresenta a maior velocidade de reação com o analito em questão, com k_{app} maior que o filme de Azul da Prússia sintetizado nesse trabalho.

Por fim, embora não seja adequado comparar os valores intrínsecos das constantes cinéticas obtidos por diferentes abordagens (cronoamperometria e EIS), ambas as técnicas mostram a seguinte tendência:

$$k(\text{CoHCF-}M^0) > k(\text{FeHCF-CV}) > k(\text{NiHCF-}M^0) > k(\text{CoHCF-CV}) > k(\text{NiHCF-CV})$$

Portanto, ambas as metodologias de determinação da constante cinética estão em concordância e as propriedades eletrocatalíticas do CoHCF- M^0 podem ser destacadas devido à cinética de transferência eletrônica mais rápida.

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos nesse trabalho, pode-se concluir que foi possível sintetizar eletroquimicamente os hexacianoferratos metálicos empregando duas rotas de síntese, assim como imobilizá-los no substrato utilizado, como evidenciado pela presença da banda do estiramento ν_{CN} em cerca de 2100 cm^{-1} nos espectros de FT-IRRAS e pelas imagens de SEM e AFM. A análise composicional por EDS indicou a presença dos elementos necessários para a formação dos materiais de interesse.

Os espectros de FT-IRRAS com luz polarizada sugerem que as amostras preparadas pelas diferentes rotas de síntese apresentam distintos arranjos estruturais no substrato, sendo que as sintetizadas via CV possuem quase que a totalidade dos grupos CN orientados perpendicularmente à normal do substrato, enquanto as sintetizadas via M^0 apresentam sinais significativos em ambas as polarizações estudadas. Isso pode ser relacionado com a maior espessura dos filmes sintetizados pela rota de deposição metálica, que foi comprovada pelos resultados de AFM. Imagens de SEM e AFM permitiram a observação de aglomerados para essas amostras, formando grandes estruturas (com máximo de altura de cerca de 600 nm) sobre um filme formado por estruturas menores (cuja espessura apresenta máximo de altura de 200 nm). A maior espessura dos filmes sintetizados via M^0 também está de acordo com o indicativo de maior quantidade de material nessas amostras pela maior intensidade de corrente na caracterização voltamétrica. As imagens obtidas ainda permitem a conclusão de que as diferentes rotas de síntese acarretam diferentes morfologias e topografias, visto que as amostras formadas por CV apresentam estruturas de tamanho similar, recobrando de maneira mais uniforme a superfície do substrato, formando um filme com espessura mais homogênea.

As respostas eletroquímicas das amostras preparadas pelas diferentes rotas sintéticas mostraram-se distintas. O perfil voltamétrico daquelas preparadas por CV apresentaram comportamento bastante parecido com o já reportado na literatura para o mesmo eletrólito, com dois processos redox evidenciados para cada amostra. Por sua vez, as preparadas via M^0 apresentaram um perfil inédito, com mais picos redox e em diferentes potenciais daqueles registrados para as amostras já mencionadas. O comportamento voltamétrico de FeHCF encontra-se muito bem elucidado na literatura, sendo bastante claro que a oxidação de cada centro de Fe ocorre em um determinado potencial. Quanto aos análogos, os distintos processos evidenciados nos voltamogramas de NiHCF vêm sendo atribuídos à conversão $\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{-CN-Ni}^{\text{II}}$ de diferentes estequiometrias formadas, enquanto para CoHCF ocorre a oxidação simultânea dos centros de Fe e Co, variando as razões $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ e $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ durante a

voltametria, não sendo adequado atribuir individualmente os processos redox evidenciados. Medidas de EIS também foram realizadas para caracterizar os materiais, e os resultados indicam que os filmes possuem distintos circuitos equivalentes, sugerindo que o fluxo de corrente é limitado por diferentes elementos.

Os ensaios eletrocatalíticos, tanto voltamétricos como impedimétricos e cronoamperométricos, registraram comportamento eletrocatalítico típico para todos os MHCF. Esses testes também mostraram que os análogos preparados pelas distintas rotas eletroquímicas possuem perfis diferenciados. Em relação à curva analítica, a principal diferença é evidenciada nos valores de sensibilidade, em que as amostras preparadas via M^0 apresentam sensibilidade significativamente maior do que as preparadas via CV. Mesmo apresentando menor sensibilidade do que a de FeHCF-CV, pode-se destacá-las por promover o início da oxidação do $S_2O_3^{2-}$ em potencial menos positivo do que o FeHCF, apresentando os menores LOD e LOQ dentre todas as amostras. Foi possível determinar valores de constante cinética por cronoamperometria e EIS, sendo que ambas as abordagens indicam que as amostras preparadas por M^0 têm uma velocidade de reação mais rápida com o analito se comparadas às sintetizadas por CV.

Dentre os análogos estudados, CoHCF- M^0 chama a atenção por sua maior reprodutibilidade, sensibilidade mais próxima do FeHCF e comportamento estável durante a caracterização, diferente do observado para os demais filmes, com decréscimo de corrente a cada ciclo. Além disso, os valores de constante cinética calculados também destacam essa amostra, que apresentou cinética de reação mais rápida com o tiosulfato do que o próprio FeHCF, demonstrando sua potencial capacidade eletrocatalítica.

REFERÊNCIAS

- [1] MÜLLER, A.; SACHSE, S.; et al. Comparison of H₂O₂ screen-printed sensors with different Prussian blue nanoparticles as electrode materials. **Journal of Electrochemical Science and Engineering**, v. 10, n. 2, p. 199–207, 2020.
- [2] WANG, X.; TAN, W.; et al. Facile electrosynthesis of nickel hexacyanoferrate/poly(2,6-diaminopyridine) hybrids as highly sensitive nitrite sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 264, p. 240–248, 2018.
- [3] LIAO, H.-Y.; LIAO, T.-C.; et al. Molybdate hexacyanoferrate (MoOHCF) thin film: A brownish red Prussian blue analog for electrochromic window application. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 145, p. 8–15, 2015.
- [4] PAOLELLA, A.; FAURE, C.; et al. A review on hexacyanoferrate-based materials for energy storage and smart windows: challenges and perspectives. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, p. 18919–18932, 2017.
- [5] PASTA, M.; WANG, R.Y.; et al. Manganese-cobalt hexacyanoferrate cathodes for sodium-ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, p. 4211–4223, 2016.
- [6] BIE, X.; KUBOTA, K.; et al. A novel K-ion battery: hexacyanoferrate(II)/graphite cell. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, p. 4325–4330, 2017.
- [7] PIRES, B.P.; SANTOS, P.L. DOS; et al. Electrochemical water oxidation by cobalt-Prussian blue coordination polymer and theoretical studies of the electronic structure of the active species. **Dalton Transactions**, v. 48, p. 4811–4822, 2019.
- [8] KARPOVA, E. V.; KARYAKINA, E.E.; et al. Iron-nickel hexacyanoferrate bilayer as advanced electrocatalyst for H₂O₂ reduction. **RSC Advances**, v. 6, n. 105, p. 103328–103331, 2016.
- [9] ZHANG, X.; YU, B.; et al. Self-assembled globular clusters-like cobalt hexacyanoferrate/carbon nanotubes hybrid as efficient nonprecious electrocatalyst for oxygen evolution reaction. **Journal of Power Sources**, v. 434, p. 126670, 2019.
- [10] BUSER, H.J.; SCHWARZENBACH, D.; et al. The Crystal Structure of Prussian Blue:

$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. **Inorganic Chemistry**, v. 16, n. 11, p. 2704–2710, 1977.

[11] NEFF, V.D. Electrochemical Oxidation and Reduction of Thin Films of Prussian Blue. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 125, n. 6, p. 886, 1978.

[12] ESCOBAR-TERAN, F.; PERROT, H.; et al. Charge Storage Properties of Single Wall Carbon Nanotubes/Prussian Blue Nanocube Composites Studied by Multi-scale Coupled Electrogravimetric Methods. **Electrochimica Acta**, v. 271, p. 297–304, 2018.

[13] WANG, Z.; YANG, H.; et al. Stability improvement of Prussian blue in nonacidic solutions via an electrochemical post-treatment method and the shape evolution of Prussian blue from nanospheres to nanocubes. **Analyst**, v. 139, p. 1127–1133, 2014.

[14] HOSTERT, L.; ALVARENGA, G. DE; et al. One-Pot sonoelectrodeposition of poly(pyrrole)/Prussian blue nanocomposites: Effects of the ultrasound amplitude in the electrode interface and electrocatalytical properties. **Electrochimica Acta**, v. 213, p. 822–830, 2016.

[15] HUSMANN, S.; ZARBIN, A.J.G. Cation effect on the structure and properties of hexacyanometallates-based nanocomposites: Improving cathode performance in aqueous metal-ions batteries. **Electrochimica Acta**, v. 283, p. 1339–1350, 2018.

[16] LI, W.J.; HAN, C.; et al. Chemical Properties, Structural Properties, and Energy Storage Applications of Prussian Blue Analogues. **Small**, v. 1900470, p. 1–21, 2019.

[17] WANG, B.; HAN, Y.; et al. Prussian blue analogs for rechargeable batteries. **iScience**, v. 3, p. 110–133, 2018.

[18] VENABLES, J.A. **Introduction to Surface and Thin Film Processes**. Cambridge University Press, 2000.

[19] SESHAN, K. **Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques**. William Andrew, 2002.

[20] YOSHIDA, T.; ZHANG, J.; et al. Electrodeposition of inorganic/organic hybrid thin films. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 1, p. 17–43, 2009.

[21] ROSS, C.A. Electrodeposited Multilayer Thin Films. **Annual Review of Materials**

Science, v. 24, n. 1, p. 159–188, 1994.

[22] NAKAYAMA, M.; TANAKA, A.; et al. Electrodeposition of Manganese and Molybdenum Mixed Oxide Thin Films and Their Charge Storage Properties. **Langmuir**, v. 21, n. 13, p. 5907–5913, 2005.

[23] HAO, X.; YAN, T.; et al. Unipolar pulse electrodeposition of nickel hexacyanoferrate thin films with controllable structure on platinum substrates. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 7, p. 2438–2448, 2012.

[24] MURRAY, R.W.; EWING, A.G.; et al. Chemically Modified Electrodes Molecular Design for Electroanalysis. **Analytical Chemistry**, v. 59, n. 5, p. 379A-390A, 1987.

[25] BARD, A.J.; FAULKNER, L.R.; et al. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. John Wiley & Sons, 2001.

[26] SAVEANT, J.M.; SU, K.B. Homogeneous redox catalysis of electrochemical. Part VI. Zone diagram representation of the kinetic regimes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 171, p. 341–349, 1984.

[27] KOPER, M.T.M. Structure sensitivity and nanoscale effects in electrocatalysis. **Nanoscale**, v. 3, n. 5, p. 2054–2073, 2011.

[28] TARASEVICH, M.R.; KORCHAGIN, O. V. Electrocatalysis and pH (a Review). **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 49, n. 7, p. 600–618, 2013.

[29] BĂNICĂ, F.G.; Ion, A. Electrocatalysis-Based Kinetics Determinations. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**, n. 1, p. 1–29, 2006.

[30] BENSON, E.E.; KUBIAK, C.P.; et al. Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO₂ to liquid fuels. **Chemical Society Reviews**, v. 38, p. 89–99, 2009.

[31] GONZALEZ, E.R. Eletrocatalise e poluição ambiental. **Quimica Nova**, v. 23, n. 2, p. 262–266, 2000.

[32] CHEN, W.; CAI, S.; et al. Recent advances in electrochemical sensing for hydrogen peroxide: a review. **Analyst**, v. 137, n. 1, p. 49–58, 2012.

[33] MATTOS, I.L. DE; SHIRAISHI, K.A.; et al. Peróxido de hidrogênio: importância e

determinação. **Química Nova**, v. 26, n. 3, p. 373–380, 2003.

[34] DHAWALE, S.W. Thiosulfate: An Interesting Sulfur Oxoanion That Is Useful in Both Medicine and Industry - But Is Implicated in Corrosion. **Journal of Chemical Education**, v. 70, n. 1, p. 12–14, 1993.

[35] BASKIN, S.I.; HOROWITZ, A.M.; et al. The Antidotal Action of Sodium Nitrite and Sodium Thiosulfate Against Cyanide Poisoning. **The Journal of Clinical Pharmacology**, v. 32, p. 368–375, 1992.

[36] CICONE, J.S.; PETRONIS, J.B.; et al. Successful treatment of calciphylaxis with intravenous sodium thiosulfate. **American Journal of Kidney Diseases**, v. 43, n. 6, p. 1104–1108, 2004.

[37] RAOOF, J.B.; OJANI, R.; et al. Electrocatalytic oxidation of thiosulfate at carbon paste electrode (2,7-BFEFMCPE): Application to the catalytic determination of thiosulfate in real sample. **Chinese Chemical Letters**, v. 21, p. 1462–1466, 2010.

[38] SHANKARAN, D.R.; NARAYANAN, S.S. Amperometric sensor for thiosulphate based on cobalt hexacyanoferrate modified electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 86, p. 180–184, 2002.

[39] ENSAFI, A.A.; SOLEYMANI, H.A.; et al. Determination of sulfur contents of SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ and S^{2-} based on the electrocatalytic interaction with homogeneous mediator tris(2,2'-bipyridyl)Ru(II). **Microchemical Journal**, v. 89, p. 108–115, 2008.

[40] SABZI, R.E. Electrocatalytic Oxidation of Thiosulfate at Glassy Carbon Electrode Chemically Modified with Cobalt Pentacyanonitrosylferrate. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 6A, p. 1262–1268, 2005.

[41] CHEN, S.M. Electrocatalytic oxidation of thiosulfate by metal hexacyanoferrate film modified electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 417, n. 1–2, p. 145–153, 1996.

[42] GALUS, Z. **Fundamentals of Electrochemical Analysis**. Halsted Press, 1976.

[43] ORTIZ, M.E.; NÚÑEZ-VERGARA, L.J.; et al. Voltammetric determination of the heterogeneous charge transfer rate constant for superoxide formation at a glassy carbon

electrode in aprotic medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 549, n. SUPPL., p. 157–160, 2003.

[44] NICHOLSON, R.S. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics. **Analytical Chemistry**, v. 37, n. 11, p. 1351–1355, 1965.

[45] FRANCESCHINI, E.A.; LACCONI, G.I.; et al. Kinetics of the hydrogen evolution on nickel in alkaline solution: New insight from rotating disk electrode and impedance spectroscopy analysis. **Electrochimica Acta**, v. 159, p. 210–218, 2015.

[46] SAWANGPHRUK, M.; SANGUANSAK, Y.; et al. Silver nanodendrite modified graphene rotating disk electrode for nonenzymatic hydrogen peroxide detection. **Carbon**, v. 70, n. 0, p. 287–294, 2014.

[47] OYAMA, N.; ANSON, F.C. Catalysis of Electrode Processes by Multiply-Charged Metal Complexes Electrostatically Bound to Polyelectrolyte Coatings on Graphite Electrodes, and the Use of Polymer-Coated Rotating Disk Electrodes in Diagnosing Kinetic and Conduction Mechanisms. **Analytical Chemistry**, v. 52, n. 8, p. 1192–1198, 1980.

[48] ZOSKI, C.G. **Handbook of Electrochemistry**. Elsevier, 2007.

[49] TREIMER, S.; TANG, A.; et al. A consideration of the Application of Koutecký-Levich Plots in the Diagnoses of Charge-Transfer Mechanisms at Rotated Disk Electrodes. **Electroanalysis**, v. 14, n. 3, p. 165–171, 2002.

[50] GUO, F.; YE, K.; et al. Electrochemical impedance analysis of urea electro-oxidation mechanism on nickel catalyst in alkaline medium. **Electrochimica Acta**, v. 210, p. 474–482, 2016.

[51] RASTOGI, P.K.; GANESAN, V.; et al. Palladium nanoparticles decorated gaur gum based hybrid material for electrocatalytic hydrazine determination. **Electrochimica Acta**, v. 125, p. 593–600, 2014.

[52] ENSAFI, A.A.; KARIMI-MALEH, H. Modified multiwall carbon nanotubes paste electrode as a sensor for simultaneous determination of 6-thioguanine and folic acid using ferrocenedicarboxylic acid as a mediator. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 640, n. 1–2, p. 75–83, 2010.

- [53] NKOSI, D.; PILLAY, J.; et al. Heterogeneous electron transfer kinetics and electrocatalytic behaviour of mixed self-assembled ferrocenes and SWCNT layers. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 3, p. 604–613, 2010.
- [54] REZAEI, B.; DAMIRI, S. Electrodeposited silver nanodendrites electrode with strongly enhanced electrocatalytic activity. **Talanta**, v. 83, n. 1, p. 197–204, 2010.
- [55] BROWN, J. Observations and Experiments upon the Foregoing Preparation. **J. Philos. Trans.**, v. 33, p. 17–24, 1724.
- [56] HOLTZMAN, H. Alkali Resistance of the Iron Blues. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 37, n. 9, p. 855–861, 1945.
- [57] DUNBAR, K.R.; HEINTZ, R.A. Chemistry of Transition Metal Cyanide Compounds: Modern Perspectives. **Progress in Inorganic Chemistry**, v. 45, p. 283–392, 1997.
- [58] THOMPSON, D.F.; CHURCH, C.O. Prussian Blue for Treatment of Radiocesium Poisoning. **Pharmacotherapy**, v. 21, n. 11, p. 1364–1367, 2001.
- [59] YAMASHITA, A.; SASAKI, T.; et al. Electrochemical synthesis and immobilization of a beadwork-like Prussian Blue on carbon fiber and the removal of cesium. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 3, p. 2912–2920, 2017.
- [60] THAMMAWONG, C.; OPAPRAKASIT, P.; et al. Prussian blue-coated magnetic nanoparticles for removal of cesium from contaminated environment. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, n. 6, p. 1689, 2013.
- [61] KARYAKIN, A.A. Prussian Blue and Its Analogues: Electrochemistry and Analytical Applications. **Electroanalysis**, v. 13, n. 10, p. 813–819, 2001.
- [62] MOKRUSHINA, A. V; HEIM, M.; et al. Enhanced hydrogen peroxide sensing based on Prussian Blue modified macroporous microelectrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 29, p. 78–80, 2013.
- [63] VIDAL, J.C.; ESPUELAS, J.; et al. Amperometric cholesterol biosensors based on the electropolymerization of pyrrole and the electrocatalytic effect of Prussian-Blue layers helped with self-assembled monolayers. **Talanta**, v. 64, n. 3, p. 655–664, 2004.

- [64] NOSSOL, E.; ZARBIN, A.J.G. Electrochromic properties of carbon nanotubes/Prussian blue nanocomposite films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 109, p. 40–46, 2013.
- [65] JIN, E.; LU, X.; et al. Fabrication of graphene/prussian blue composite nanosheets and their electrocatalytic reduction of H₂O₂. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 24, p. 7230–7234, 2010.
- [66] RUBIN, H.-D.; HUMPHREY, B.D.; et al. Role of surface reactions in the stabilization of n-CdS-based photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 308, p. 339–341, 1984.
- [67] QIAN, J.; WU, C.; et al. Prussian Blue Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries and Other Ion Batteries. **Advanced Energy Materials**, v. 8, p. 1702619, 2018.
- [68] KEGGIN, J.F.; MILES, F.D. Structures and formulae of the Prussian blues and related compounds. **Nature**, v. 137, p. 577–578, 1936.
- [69] HERREN, F.; LUDI, A.; et al. Neutron Diffraction Study of Prussian Blue, Fe₄[Fe(CN)₆]₃.xH₂O. Location of Water Molecules and Long-Range Magnetic Order. **Inorganic Chemistry**, v. 19, n. 4, p. 956–959, 1980.
- [70] CUI, X.; HONG, L.; et al. Electrochemical preparation, characterization and application of electrodes modified with hybrid hexacyanoferrates of copper and cobalt. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 526, p. 115–124, 2002.
- [71] CATALA, L.; MALLAH, T. Nanoparticles of Prussian blue analogs and related coordination polymers: From information storage to biomedical applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 346, p. 32–61, 2017.
- [72] ZAKARIA, M.B.; CHIKYOW, T. Recent advances in Prussian blue and Prussian blue analogues: synthesis and thermal treatments. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 352, p. 328–345, 2017.
- [73] ITAYA, K.; SHOJI, N.; et al. Catalysis of the Reduction of Molecular Oxygen to Water at Prussian Blue Modified Electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 106, n. 12, p. 3423–3429, 1984.
- [74] CHEN, S.-M. Preparation, characterization, and electrocatalytic oxidation properties of iron, cobalt, nickel, and indium hexacyanoferrate. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 521, n. 1–2, p. 29–52, 2002.

- [75] TACCONI, N.R. DE; RAJESHWAR, K.; et al. Metal hexacyanoferrates: Electrosynthesis, in situ characterization, and applications. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 16, p. 3046–3062, 2003.
- [76] FENGA, P.G.; STRADIOTTO, N.R. Study of zinc hexacyanoferrate-modified platinum electrodes using electrochemical quartz crystal microbalance. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 15, n. 6, p. 1279–1286, 2011.
- [77] RICCI, F.; PALLESCHI, G. Sensor and biosensor preparation, optimisation and applications of Prussian Blue modified electrodes. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 21, p. 389–407, 2005.
- [78] ITAYA, K.; ATAKA, T.; et al. Spectroelectrochemistry and Electrochemical Preparation Method of Prussian Blue Modified Electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 104, n. 18, p. 4767–4772, 1982.
- [79] ITAYA, K.; UCHIDA, I.; et al. Electrochemistry of Polynuclear Transition Metal Cyanides: Prussian Blue and Its Analogues. **Accounts of Chemical Research**, v. 19, n. 6, p. 162–168, 1986.
- [80] RUDAN-TASIČ, D.; KLOFUTAR, C.; et al. The Electric Conductivities of Aqueous Solutions of Rubidium and Cesium Cyclohexylsulfamates, Potassium Acesulfame and Sodium Saccharin. **Acta Chimica Slovenica**, v. 53, p. 324–330, 2006.
- [81] FELDMAN, B.J.; MURRAY, R.W. Electron Diffusion in Wet and Dry Prussian Blue Films on Interdigitated Array Electrodes. **Inorganic Chemistry**, v. 26, n. 11, p. 1702–1708, 1987.
- [82] MALINAUSKAS, A.; ARAMINAITE, R.; et al. Evaluation of operational stability of Prussian blue- and cobalt hexacyanoferrate-based amperometric hydrogen peroxide sensors for biosensing application. **Materials Science and Engineering C**, v. 24, n. 4, p. 513–519, 2004.
- [83] DENG, K.; LI, C.; et al. Electrochemical preparation, characterization and application of electrodes modified with nickel-cobalt hexacyanoferrate/graphene oxide-carbon nanotubes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 755, p. 197–202, 2015.
- [84] TSAI, T.H.; CHEN, T.W.; et al. Copper nanoparticles with copper hexacyanoferrate and

poly(3,4-ethylenedioxythiophene) hybrid film modified electrode for hydrogen peroxide detection. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 6, n. 10, p. 4628–4637, 2011.

[85] CALAÇA, G.N.; ERDMANN, C.A.; et al. Layer-by-Layer AuNPs-SiPy+/Prussian blue nanoparticles modified electrodes: characterization and electrocatalytic effects. **Electrochimica Acta**, v. 249, p. 104–112, 2017.

[86] YANG, S.; LI, G.; et al. A novel nonenzymatic H₂O₂ sensor based on cobalt hexacyanoferrate nanoparticles and graphene composite modified electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 208, p. 593–599, 2015.

[87] NOSSOL, E.; ZARBIN, A.J.G. Transparent films from carbon nanotubes/Prussian blue nanocomposites: Preparation, characterization, and application as electrochemical sensors. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 5, p. 1824–1833, 2012.

[88] KULESZA, P.J.; GALUS, Z. Polynuclear transition metal hexacyanoferrate films. In-situ electrochemical determination of their composition. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 267, n. 1–2, p. 117–127, 1989.

[89] HUMPHREY, B.D.; SINHA, S.; et al. Mechanisms of charge transfer at the chemically derivatized interface: The Ni/[Ni^{II}(CN)Fe^{II/III}(CN)₅]^{2-/1-} system as an electrocatalyst. **Journal of Physical Chemistry**, v. 91, n. 3, p. 586–593, 1987.

[90] ZHOU, D.-M.; JU, H.-X.; et al. Catalytic oxidation of dopamine at a microdisk platinum electrode modified by electrodeposition of nickel hexacyanoferrate and Nafion[®]. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 408, n. 1–2, p. 219–223, 1996.

[91] LIN, C.; BOCARSLY, A.B. Catalytic electrooxidation of hydrazine at the nickel ferricyanide modified electrode: can an array of surface bound one-electron redox centers act in concert? **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 300, n. 1–2, p. 325–345, 1991.

[92] CAI, C.-X.; XUE, K.H.; et al. Electrocatalytic activity of a cobalt hexacyanoferrate modified glassy carbon electrode toward ascorbic acid oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 486, n. 2, p. 111–118, 2000.

[93] CHEN, S.M.; PENG, K.T. The electrochemical properties of dopamine, epinephrine, norepinephrine, and their electrocatalytic reactions on cobalt(II) hexacyanoferrate films.

Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 547, n. 2, p. 179–189, 2003.

[94] CAI, C.-X.; JU, H.-X.; et al. Cobalt hexacyanoferrate modified microband gold electrode and its electrocatalytic activity for oxidation of NADH. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 397, p. 185–190, 1995.

[95] ABBASPOUR, A.; MEHRGARDI, M.A. Electrocatalytic oxidation of guanine and DNA on a carbon paste electrode modified by cobalt hexacyanoferrate films. **Analytical Chemistry**, v. 76, n. 19, p. 5690–5696, 2004.

[96] SHANKARAN, D.R.; NARAYANAN, S.S. Characterization and application of an electrode modified by mechanically immobilized copper hexacyanoferrate. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 364, n. 8, p. 686–689, 1999.

[97] CHEN, S.M.; CHAN, C.M. Preparation, characterization, and electrocatalytic properties of copper hexacyanoferrate film and bilayer film modified electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 543, n. 2, p. 161–173, 2003.

[98] MING, H.; TORAD, N.L.K.; et al. Size- and shape-controlled synthesis of Prussian Blue nanoparticles by a polyvinylpyrrolidone-assisted crystallization process. **CrystEngComm**, v. 14, n. 10, p. 3387–3396, 2012.

[99] ZHANG, Q.; ZHANG, L.; et al. Fabrication and electrochemical study of monodisperse and size controlled Prussian blue nanoparticles protected by biocompatible polymer. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 7, p. 3050–3055, 2008.

[100] ZAKARIA, M.B.; HU, M.; et al. Controlled crystallization of cyano-bridged Cu-Pt coordination polymers with two-dimensional morphology. **Chemistry - An Asian Journal**, v. 9, n. 6, p. 1511–1514, 2014.

[101] CAO, M.; WU, X.; et al. Shape-controlled synthesis of Prussian blue analogue $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ nanocrystals. **Chemical Communications**, v. 2, n. 17, p. 2241–2243, 2005.

[102] VAUCHER, S.; LI, M.; et al. Synthesis of Prussian blue nanoparticles and nanocrystal superlattices in reverse microemulsions. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 39, n. 10, p. 1793–1796, 2000.

[103] WU, X.; CAO, M.; et al. Sonochemical synthesis of Prussian blue nanocubes from a

single-source precursor. **Crystal Growth and Design**, v. 6, n. 1, p. 26–28, 2006.

[104] CORNI, I.; RYAN, M.P.; et al. Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 7, p. 1353–1367, 2008.

[105] WANG, Y.; ANGELATOS, A.S.; et al. Template Synthesis of Nanostructured Materials via Layer-by-Layer Assembly. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 3, p. 848–858, 2008.

[106] MERCHAN, M.; SEDLARIKOVA, J.; et al. Antimicrobial silver nitrate-doped polyvinyl chloride cast films: Influence of solvent on morphology and mechanical properties. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, v. 62, n. 2, p. 101–108, 2013.

[107] NAIDEK, K.P.; VICHESSI, R.; et al. Polarized vibrational spectra of Prussian Blue films: Spectroscopic evidence of columnar growth. **Vibrational Spectroscopy**, v. 64, p. 58–61, 2013.

[108] SHAOJUN, D.; FENGBIN, L. Researches on Chemically Modified Electrodes. Part XV. Preparation and Electrochromism of the Vanadium Hexacyanoferrate Film Modified Electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 210, p. 31–44, 1986.

[109] DEVADAS, B.; CHEN, S.M. Controlled electrochemical synthesis of yttrium (III) hexacyanoferrate micro flowers and their composite with multiwalled carbon nanotubes, and its application for sensing catechin in tea samples. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 19, n. 4, p. 1103–1112, 2015.

[110] POURNAGHI-AZAR, M.H.; RAZMI-NERBIN, H. Voltammetric behaviour and electrocatalytic activity of the aluminum electrode modified with nickel and nickel hexacyanoferrate films, prepared by electroless deposition. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 456, n. 1–2, p. 83–90, 1998.

[111] MAKOWSKI, O.; STROKA, J.; et al. Electrochemical identity of copper hexacyanoferrate in the solid-state: Evidence for the presence and redox activity of both iron and copper ionic sites. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 532, n. 1–2, p. 157–164, 2002.

- [112] POURNAGHI-AZAR, M.H.; RAZMI-NERBIN, H.; et al. Amperometric determination of ascorbic acid in real samples using an aluminum electrode, modified with nickel hexacyanoferrate films by simple electroless dipping method. **Electroanalysis**, v. 14, n. 3, p. 206–212, 2002.
- [113] POURNAGHI-AZAR, M.H.; NAHALPARVARI, H. Electroless preparation and electrochemical behavior of a platinum-doped nickel hexacyanoferrate film-zinc modified electrode: Catalytic ability of the electrode for electrooxidation of methanol. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 8, n. 8, p. 550–557, 2004.
- [114] POURNAGHI-AZAR, M.H.; HABIBI, B. Nickel hexacyanoferrate film immobilized on the aluminum electrode as an inorganic matrix for dispersion of platinum and some platinum alloys particles for electrocatalytic oxidation of methanol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 605, n. 2, p. 136–144, 2007.
- [115] RAZMI, H.; AZADBAKHT, A.; et al. Application of a Palladium Hexacyanoferrate Film-Modified Aluminum Electrode to Electrocatalytic Oxidation of Hydrazine. **Analytical Sciences**, v. 21, n. 11, p. 1317–1323, 2005.
- [116] RAZMI, H.; HEIDARI, K. Electroless immobilization and electrochemical characteristics of nickel hexacyanoruthenate film at an aluminum substrate. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 7, p. 1293–1303, 2006.
- [117] TACCONI, N.R. DE; RAJESHWAR, K.; et al. Preparation, photoelectrochemical characterization, and photoelectrochromic behavior of metal hexacyanoferrate-titanium dioxide composite films. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 20, p. 3403–3411, 2000.
- [118] SIPERKO, L.M.; KUWANA, T. Electrochemical and Spectroscopic Studies of Metal Hexacyanometalate Films. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 130, n. 2, p. 396–402, 1983.
- [119] PRABAKAR, S.J.R.; NARAYANAN, S.S. Flow injection analysis of BHA by NiHCF modified electrode. **Food Chemistry**, v. 118, n. 2, p. 449–455, 2010.
- [120] TACCONI, N.R. DE; RAJESHWAR, K.; et al. Photoelectrochemistry of indium hexacyanoferrate – titania composite films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 500, p. 270–278, 2001.

- [121] LEZNA, R.O.; ROMAGNOLI, R.; et al. Cobalt hexacyanoferrate: Compound stoichiometry, infrared spectroelectrochemistry, and photoinduced electron transfer. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 14, p. 3612–3621, 2002.
- [122] SABZI, R.E.; KANT, K.; et al. Electrochemical synthesis of nickel hexacyanoferrate nanoarrays with dots, rods and nanotubes morphology using a porous alumina template. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 5, p. 1829–1835, 2010.
- [123] ATKINS, P.; PAULA, J. DE. **Physical Chemistry**. Oxford University Press, 2006.
- [124] TOLSTOY, V.P.; CHERNYSHOVA, I. V; et al. **Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films**. 2003.
- [125] GRIFFITH, W.P.; TURNER, G.T. Raman Spectra and Vibrational Assignments of Hexacyano-complexes. **Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical**, n. 6, p. 858–862, 1970.
- [126] KETTLE, S.F.A.; DIANA, E.; et al. The vibrational spectra of the cyanide ligand revisited: The $\nu(\text{CN})$ infrared and Raman spectroscopy of Prussian blue and its analogues. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 42, n. 11, p. 2006–2014, 2011.
- [127] JONES, L.H. Nature of Bonding in Metal Cyanide Complexes as Related to Intensity and Frequency of Infrared Absorption Spectra. **Inorganic Chemistry**, v. 2, n. 4, p. 777–780, 1963.
- [128] SOEK, R.N. **Construção e caracterização de eletrodos modificados por nanopartículas de hexacianoferrato de cobre**. 97 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.
- [129] BÁCSKAI, J.; MARTINUSZ, K.; et al. Polynuclear nickel hexacyanoferrates: monitoring of film growth and hydrated counter-cation flux/storage during redox reactions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 385, p. 241–248, 1995.
- [130] MALIK, M.A.; MIECZNIKOWSKI, K.; et al. Quartz crystal microbalance monitoring of mass transport during redox processes of cyanometallate modified electrodes: complex charge transport in nickel hexacyanoferrate films. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 3777–3784, 2000.

- [131] MATTOS, I.L.; GORTON, L. Filmes de metal-hexacianoferrato: uma ferramenta em química analítica. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 200–205, 2001.
- [132] MIZUNO, Y.; OKUBO, M.; et al. Suppressed Activation Energy for Interfacial Charge Transfer of a Prussian Blue Analog Thin Film Electrode with Hydrated Ions (Li^+ , Na^+ , and Mg^{2+}). **Journal of Physical Chemistry**, v. 117, p. 10877–10882, 2013.
- [133] NOSSOL, E.; ZARBIN, A.J.G. A simple and innovative route to prepare a novel carbon nanotube/prussian blue electrode and its utilization as a highly sensitive H_2O_2 amperometric sensor. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 24, p. 3980–3986, 2009.
- [134] KARYAKIN, A.A. Advances of Prussian blue and its analogues in (bio)sensors. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 5, n. 1, p. 92–98, 2017.
- [135] SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W.; et al. **Química Inorgânica**. McGraw-Hill, 2006.
- [136] HUSMANN, S. **Dispositivos de geração e armazenamento de energia baseados em nanocompósitos entre nanotubos de carbono e análogos do Azul da Prússia**. 178 f. Tese (Doutorado em Química) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.
- [137] HILLMAN, A.R.; SKOPEK, M.A.; et al. EXAFS structural studies of electrodeposited Co and Ni hexacyanoferrate films. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 14, n. 11, p. 1997–2010, 2010.
- [138] KULESZA, P.J.; MALIK, M.A.; et al. Hybrid Metal Cyanometallates Electrochemical Charging and Spectrochemical Identity of Heteronuclear Nickel/Cobalt Hexacyanoferrate. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 146, n. 10, p. 3757–3761, 1999.
- [139] HUSMANN, S.; ZARBIN, A.J.G. Design of a Prussian Blue Analogue/Carbon Nanotube Thin-Film Nanocomposite: Tailored Precursor Preparation, Synthesis, Characterization, and Application. **Chemistry European Journal**, v. 22, p. 6643–6653, 2016.
- [140] CHEN, S.M. Characterization and electrocatalytic properties of cobalt hexacyanoferrate films. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 21–22, p. 3359–3369, 1998.
- [141] KULESZA, P.J.; MALIK, M.A.; et al. Electrochemical Charging, Countercation Accommodation, and Spectrochemical Identity of Microcrystalline Solid Cobalt

Hexacyanoferrate. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 11, p. 1870–1876, 1998.

[142] BERRETTONI, M.; GIORGETTI, M.; et al. Synthesis and Characterization of Nanostructured Cobalt Hexacyanoferrate. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 14, p. 6401–6407, 2010.

[143] LUDI, A.; GÜDEL, H.U. Structural Chemistry of Polynuclear Transition Metal Cyanides. **Inorganic Chemistry**, v. 14, p. 1–21, 1973.

[144] KULESZA, P.J.; MALIK, M.A.; et al. Electrolyte-cation-dependent coloring, electrochromism and thermochromism of cobalt (II) hexacyanoferrate (III,II) films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 397, p. 287–292, 1995.

[145] KULESZA, P.J.; ZAMPONI, S.; et al. Spectroelectrochemical characterization of cobalt hexacyanoferrate films in potassium salt electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 8, p. 919–923, 1997.

[146] SHARMA, V.V.; GUADAGNINI, L.; et al. Electrocatalytic determination of thiols using hybrid copper cobalt hexacyanoferrate modified glassy carbon electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 228, p. 16–24, 2016.

[147] SHI, Y.; ZHOU, B.; et al. Templated fabrication, characterization and electrocatalysis of cobalt hexacyanoferrate nanotubes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 611, n. 1–2, p. 1–9, 2007.

[148] PAULIUKAITE, R.; FLORESCU, M.; et al. Characterization of cobalt- and copper hexacyanoferrate-modified carbon film electrodes for redox-mediated biosensors. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 9, n. 5, p. 354–362, 2005.

[149] KAPLUN, M.M.; SMIRNOV, Y.E.; et al. Structure of Cobalt Hexacyanoferrate Films Synthesized from a Complex Electrolyte. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 37, n. 9, p. 914–923, 2001.

[150] GAO, Z.; WANG, G.; et al. Electrochemical and spectroscopic studies of cobalt-hexacyanoferrate film modified electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 36, n. 1, p. 147–152, 1991.

[151] MAŽEIKIENE, R.; NIAURA, G.; et al. Electrochemical redox processes at cobalt hexacyanoferrate modified electrodes: An in situ Raman spectroelectrochemical study. **Journal**

of **Electroanalytical Chemistry**, v. 719, p. 60–71, 2014.

[152] TACCONI, N.R. DE; RAJESHWAR, K.; et al. Electrochemical impedance spectroscopy and UV-vis reflectance spectroelectrochemistry of cobalt hexacyanoferrate films.

Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 587, n. 1, p. 42–55, 2006.

[153] JOSEPH, J.; GOMATHI, H.; et al. Electrochemical characteristics of thin films of nickel hexacyanoferrate formed on carbon substrates. **Electrochimica Acta**, v. 36, n. 10, p. 1537–1541, 1991.

[154] VENUGOPAL, N.K.A.; JOSEPH, J. Electrochemically formed 3D hierarchical thin films of cobalt-manganese (Co-Mn) hexacyanoferrate hybrids for electrochemical applications.

Journal of Power Sources, v. 305, p. 249–258, 2016.

[155] TAO, W.; PAN, D.; et al. An amperometric hydrogen peroxide sensor based on immobilization of hemoglobin in poly(o-aminophenol) film at iron-cobalt hexacyanoferrate-modified gold electrode. **Analytical Biochemistry**, v. 338, n. 2, p. 332–340, 2005.

[156] YU, S.; LI, Y.; et al. A promising cathode material of sodium iron-nickel hexacyanoferrate for sodium ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 275, p. 45–49, 2015.

[157] CHEN, S.M.; WU, M.H.; et al. Preparation, characterization, and electrocatalytic properties of cobalt oxide and cobalt hexacyanoferrate hybrid films. **Electroanalysis**, v. 20, n. 2, p. 178–184, 2008.

[158] NIE, P.; SHEN, L.; et al. Prussian blue analogues: A new class of anode materials for lithium ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 16, p. 5852–5857, 2014.

[159] WANG, H.; ZHOU, S.; et al. Electrochemical conversion of Ni(OH)₂ nanoparticle film into nickel hexacyanoferrate through a simple strategy of potential cycling. **Electrochimica Acta**, v. 74, p. 201–206, 2012.

[160] HALL, D.S.; LOCKWOOD, D.J.; et al. Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties. **Proc. R. Soc. A**, v. 471, p. 20140792, 2015.

[161] HUANG, J.-J.; HWANG, W.-S.; et al. Transformation Characterization of Ni(OH)₂/NiOOH in Ni-Pt Films Using an Electrochemical Quartz Crystal Microbalance for Ethanol Sensors. **Materials Transactions**, v. 51, n. 12, p. 2294–2303, 2010.

- [162] FIORITO, P.A.; TORRESI, S.I.C. De Hybrid nickel hexacyanoferrate/polypyrrole composite as mediator for hydrogen peroxide detection and its application in oxidase-based biosensors. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 581, n. 1, p. 31–37, 2005.
- [163] ZAMPONI, S.; BERRETTONI, M.; et al. Influence of experimental conditions on electrochemical behavior of Prussian blue type nickel hexacyanoferrate film. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 28, p. 4261–4269, 2003.
- [164] BOOPATHI, S.; SUDHA, R.; et al. Residual metal impurity aids facile in situ electrochemical surface derivatization of single-walled carbon nanotubes. **Chemistry - An Asian Journal**, v. 9, n. 11, p. 3264–3268, 2014.
- [165] POURNAGHI-AZAR, M.H.; RAZMI-NERBIN, H. Electrocatalytic characteristics of thiosulfate oxidation at nickel plated aluminum electrode modified with nickel pentacyanonitrosylferrate films. **Electroanalysis**, v. 13, n. 6, p. 465–470, 2001.
- [166] GULABOSKI, R.; MIRCESKI, V. New aspects of the electrochemical-catalytic (EC') mechanism in square-wave voltammetry. **Electrochimica Acta**, v. 167, p. 219–225, 2015.
- [167] WANG, P.; YUAN, Y.; et al. Amperometric determination of thiosulfate at a surface-renewable nickel(II) hexacyanoferrate-modified carbon ceramic electrode. **Talanta**, v. 53, p. 863–869, 2001.
- [168] TANG, Q.; XIONG, W.; et al. Characterization and electrocatalytic property of cobalt hexacyanoferrate film on carbon nanotubes modified gold electrode. **Analytical Letters**, v. 40, n. 8, p. 1610–1621, 2007.
- [169] CATALDI, T.R.I.; BENEDETTO, G. DE; et al. Enhanced stability and electrocatalytic activity of a ruthenium-modified cobalt-hexacyanoferrate film electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 471, n. 1, p. 42–47, 1999.
- [170] SHANKARAN, D.R.; NARAYANAN, S.S. Evaluation of a mechanically immobilized nickel hexacyanoferrate electrode as an amperometric sensor for thiosulfate determination. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 365, p. 663–665, 1999.
- [171] EFTEKHARI, A. Electrochemical behavior and electrocatalytic activity of a zinc hexacyanoferrate film directly modified electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**,

v. 537, n. 1–2, p. 59–66, 2002.

[172] CASS, A.E.G.; DAVIS, G.; et al. The reaction of flavocytochrome b2 with cytochrome c and ferricinium carboxylate. Comparative kinetics by cyclic voltammetry and chronoamperometry. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 828, p. 51–57, 1985.

[173] WIERZBICKA, E.; SULKA, G.D. Fabrication of highly ordered nanoporous thin Au films and their application for electrochemical determination of epinephrine. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 222, p. 270–279, 2016.

[174] MAZLOUM-ARDAKANI, M.; GANJIPOUR, B.; et al. Simultaneous determination of levodopa, carbidopa and tryptophan using nanostructured electrochemical sensor based on novel hydroquinone and carbon nanotubes: Application to the analysis of some real samples. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 25, p. 9113–9120, 2011.

[175] AZADBAKHT, A.; ABBASI, A.R.; et al. Surface decoration of Au–Pt bimetallic inorganic–organic hybrid nanocomposite modified carbon ceramic electrode with vanadium N-salicylidene-L-histidine–al-MCM-41 for electrooxidation of thiosulphate. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 51, n. 9, p. 843–856, 2015.

[176] VAIS, R.D.; SATTARAHMADY, N.; et al. Copper hexacyanoferrate-graphene nanocomposite: synthesis, characterisation and application for the electrocatalytic oxidation and determination of thiosulfate. **International Journal of Nanoparticles**, v. 8, n. 2, p. 132–156, 2015.

APÊNDICE I – DESEMPENHO ACADÊMICO

DISCIPLINA	PERÍODO	CRÉDITOS	CONCEITO
Físico-Química Avançada	2018/1	4	A
Química Inorgânica Avançada	2018/1	4	A
Seminários M1	2018/1	1	A
Seminários M2	2018/2	1	A
Eletroquímica e Interfaces	2018/2	4	A
Nanoquímica e Nanomateriais	2018/2	4	A
Prática de Docência em Química	2019/1	1	A
Tópicos especiais em química IV – Electrochemistry: Fundamental and Applications	2019/2	1	A

APÊNDICE II – PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigos publicados:

- LORENZEN, A. L., ROSSI, T. S., RIEGEL-VIDOTTI, I. C., VIDOTTI, M. Influence of cationic and anionic micelles in the (sono)chemical synthesis of stable Ni(OH)₂ nanoparticles: “In situ” zeta-potential measurements and electrochemical properties. Applied Surface Science, vol. 455, p. 357–366, 2018. (Revista com fator de impacto 4,439 e Qualis Química A2).*

Participação em eventos:

- XVIII Brazil MRS Meeting (SBPMat). Balneário Camboriú/SC. 2019.
- I Simpósio Paranaense de Microscopia Eletrônica e Microanálise, promovido pelo Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná. Curitiba/PR. 2018.*

Apresentação de trabalho em eventos:

- ROSSI, T. S., TENÓRIO, L. N., WINNISCHOFER, H., VIDOTTI, M. Influence of the electrosynthesis method on the electrocatalytic properties of MHCF thin films. Apresentação na modalidade pôster no XVIII Brazil MRS Meeting (SBPMat). Balneário Camboriú/SC. 2019.
- TENÓRIO, L. N., ROSSI, T. S., WINNISCHOFER, H., VIDOTTI, M. Estudo das propriedades interfaciais de filmes finos de Azul da Prússia sintetizados eletroquimicamente. Apresentação nas modalidades oral e pôster no 26º Encontro de Química da Região Sul (SBQSul). Caxias do Sul/RS. 2019.
- ROSSI, T. S., LORENZEN, A. L., VIDOTTI, M. Desempenho dos materiais Ni(OH)₂, Ni(OH)₂ / CTA⁺ e Ni(OH)₂ / DBS⁻ para aplicação em supercapacitores. Apresentação na modalidade pôster no I Simpósio Paranaense de Microscopia Eletrônica e Microanálise. Curitiba/PR. 2018.*

*Atividades referentes ao trabalho desenvolvido durante o período de iniciação científica

APÊNDICE III – FIGURAS SUPLEMENTARES

Espectros de FT-IRRAS.

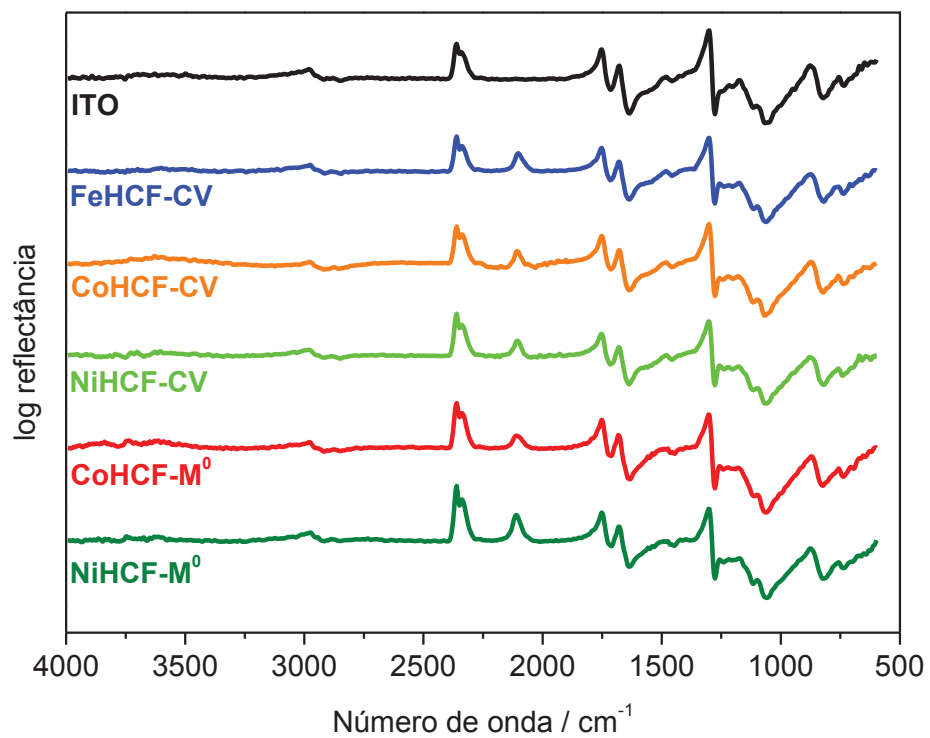
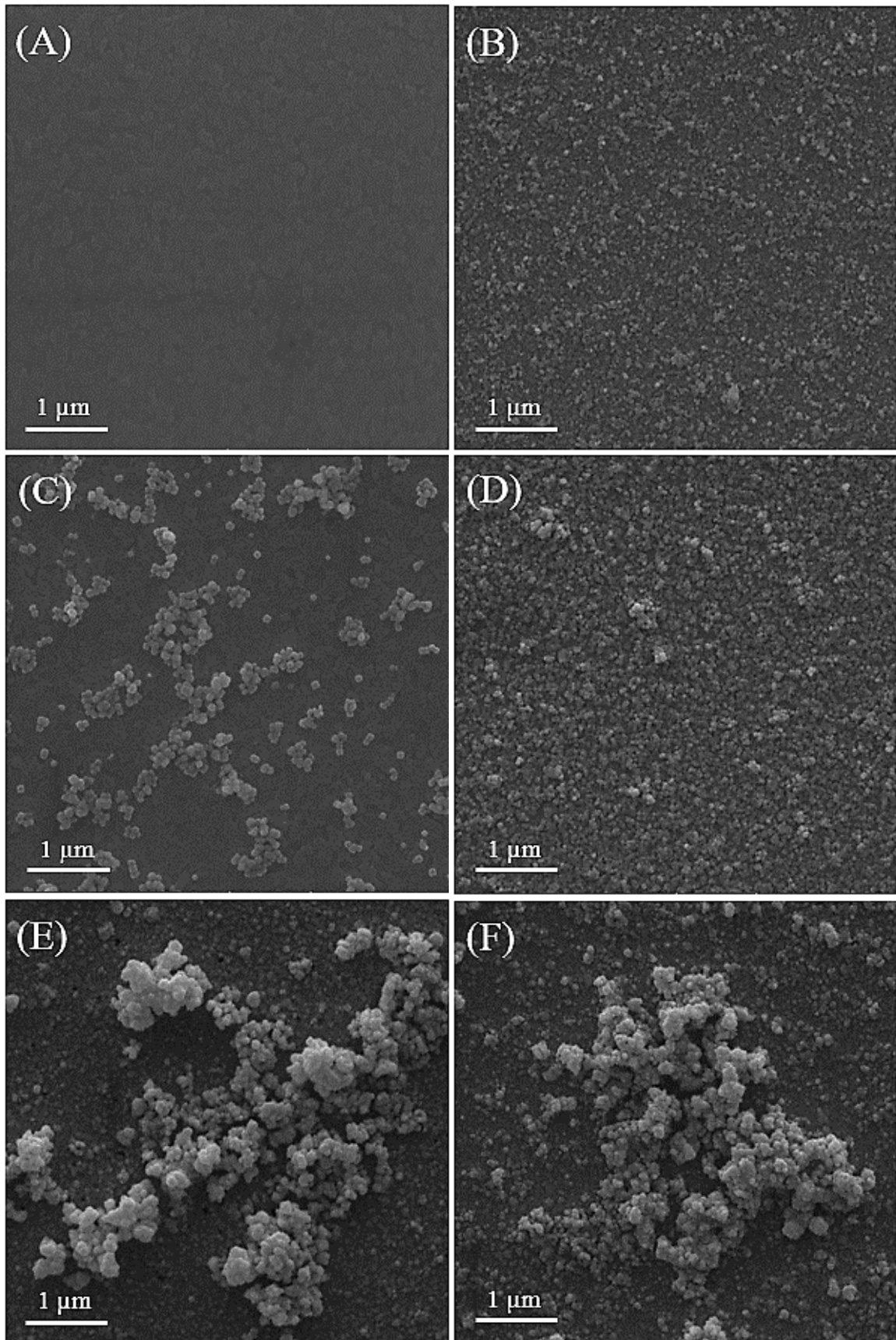


Figura A1. Espectros de FT-IRRAS de ITO não modificado (preto), FeHCF-CV (azul), CoHCF-CV (laranja), NiHCF-CV (verde claro), CoHCF- M^0 (vermelho) e NiHCF- M^0 (verde escuro).

Imagens de SEM em maior magnificação para melhor visualização.



Continuação da figura na próxima folha.

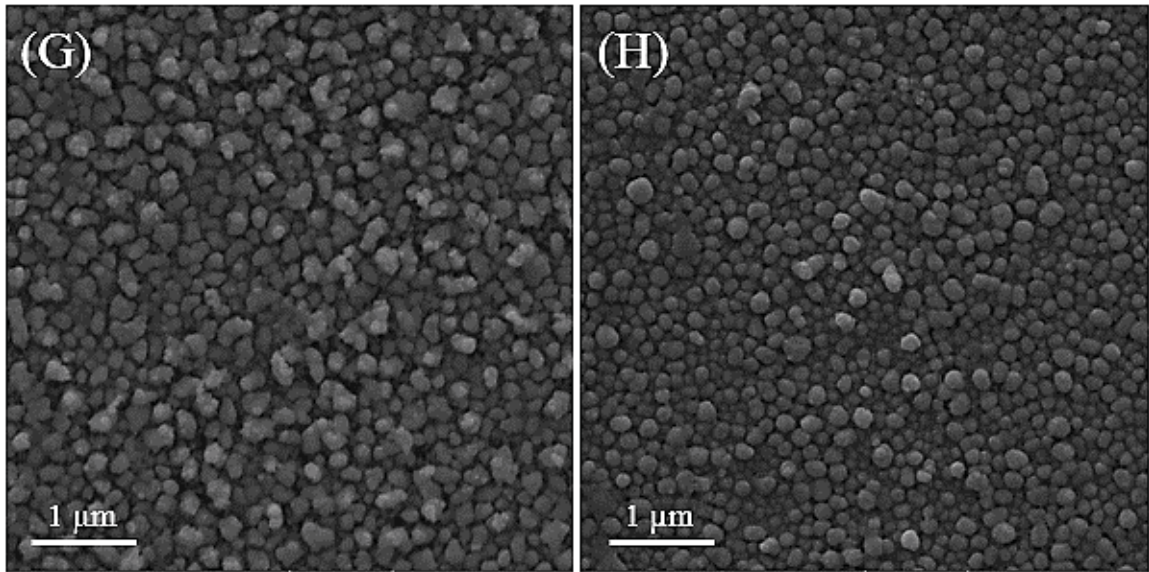


Figura A2. Imagens de SEM de (A) ITO não modificado, (B) FeHCF-CV, (C) CoHCF-CV, (D) NiHCF-CV, (E) CoHCF-M⁰, (F) NiHCF-M⁰, (G) Co⁰, (H) Ni⁰.

Imagens de AFM em escala mais adequada para visualização.

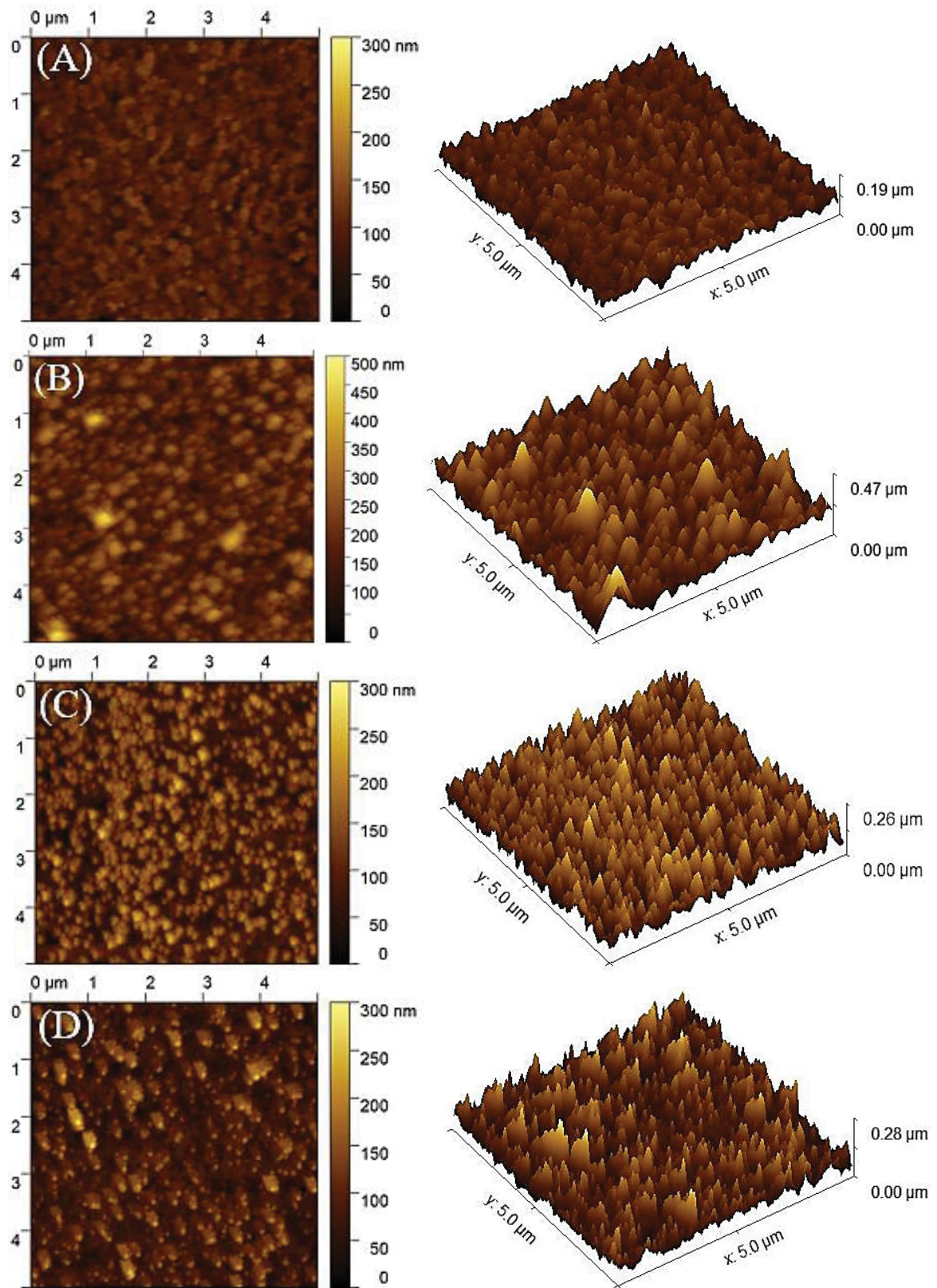


Figura A3. Imagens de AFM 2D e 3D de (A) ITO não modificado; (B) FeHCF-CV; (C) CoHCF-CV; (D) NiHCF-CV.

Ampliação dos voltamogramas adquiridos durante os ensaios eletrocatalíticos para melhor visualização da atividade do processo em menor potencial.

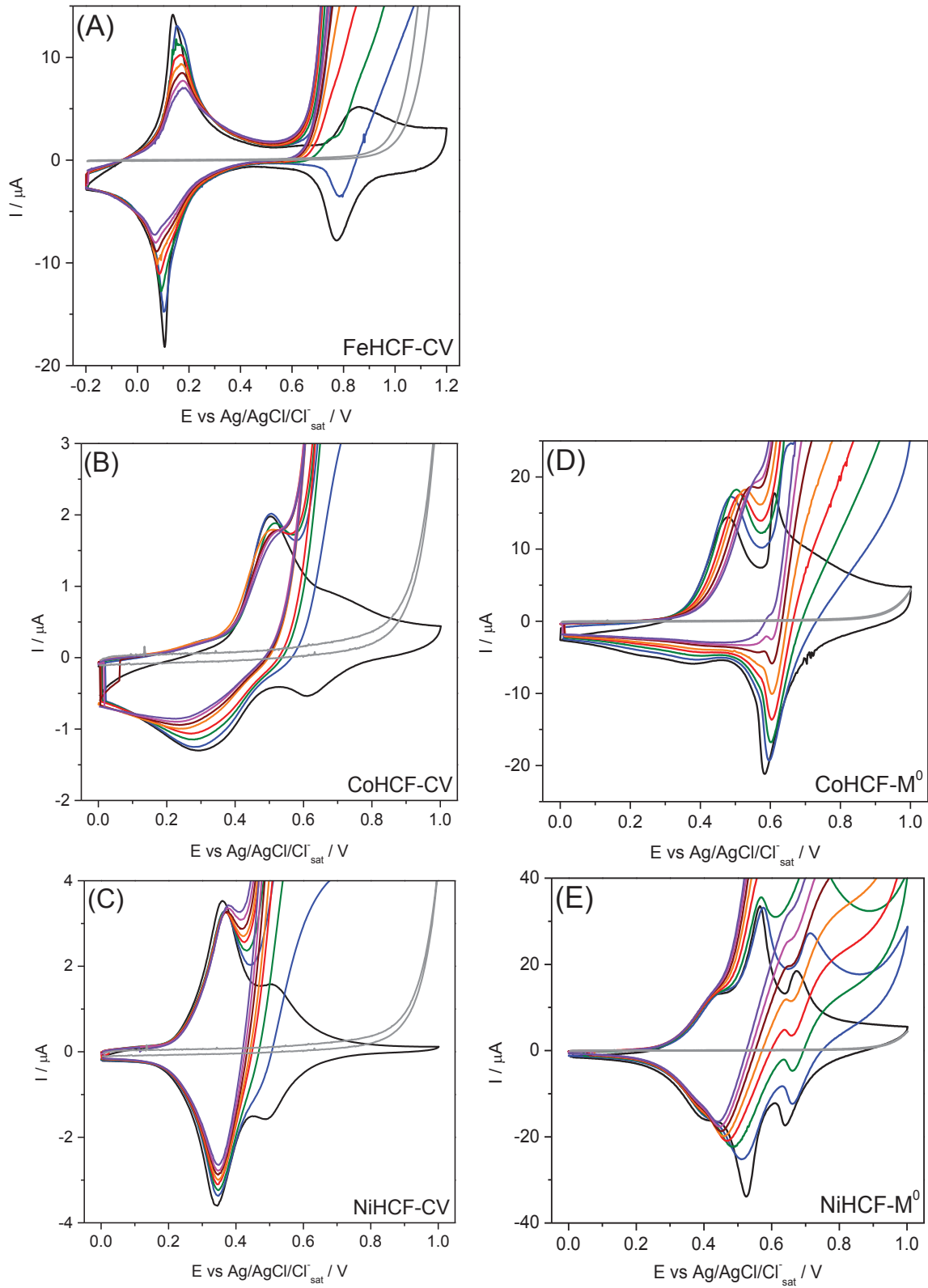


Figura A4. Ampliação dos voltamogramas adquiridos durante as adições de $S_2O_3^{2-}$ para (A) FeHCF-CV, (B) CoHCF-CV, (C) NiHCF-CV, (D) CoHCF- M^0 , (E) NiHCF- M^0 .

Circuitos equivalentes utilizados para o ajuste dos dados de EIS adquiridos na presença de 4,30 mmol L⁻¹ de S₂O₃²⁻ e parâmetros obtidos a partir do ajuste para todas as amostras.

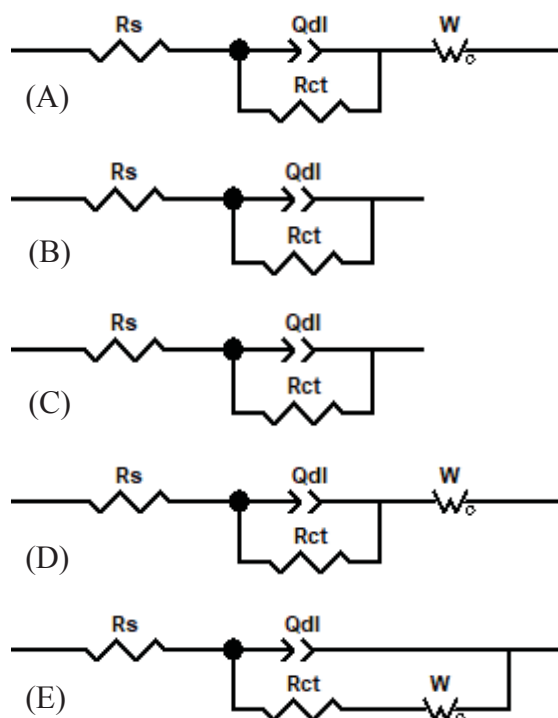


Figura A5. Circuitos equivalentes utilizados para ajustar os dados de EIS adquiridos na presença da maior concentração de S₂O₃²⁻ para A) FeHCF-CV, (B) CoHCF-CV, (C) NiHCF-CV, (D) CoHCF-M⁰, (E) NiHCF-M⁰.

Tabela A1. Parâmetros obtidos a partir do ajuste realizado dos dados de EIS na presença da maior concentração de S₂O₃²⁻ para todos os eletrodos modificados.

	CV			M ⁰	
	FeHCF	CoHCF	NiHCF	CoHCF	NiHCF
R_s / Ω	97,74	133,8	137,8	161,7	158,7
Q_{dl} / F sⁿ⁻¹	7,34x10 ⁻⁶	5,08x10 ⁻⁶	5,73x10 ⁻⁶	5,30x10 ⁻⁵	6,15x10 ⁻⁶
n_{dl}	0,882	0,929	0,926	0,754	0,920
R_{ct} / Ω	2486	25521	39286	2299	11313
CPE2 (W) / F sⁿ⁻¹	8,87x10 ⁻⁴	-	-	5,67x10 ⁻⁴	1,60x10 ⁻⁴
nCPE2	0,366	-	-	0,608	0,262