

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIENCIAS EXATAS E NATURAIS DO PONTAL
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Rua vinte, 1600. Bairro Tupã. CEP 38304-402, Ituiutaba / MG

FELIPE SANTOS DA SILVA

Modificação de Eletrodos de Pasta de Carbono com Manganês
Porfirina e Nanopartículas de Prata

ITUIUTABA 2019

FELIPE SANTOS DA SILVA

**Modificação de Eletrodos de Pasta de Carbono com Manganês
Porfirina e Nanopartículas de Prata**

Monografia apresentada ao Curso de Química
do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do
Pontal da Universidade Federal de Uberlândia
como parte dos requisitos necessários para a
conclusão do curso de bacharelado em química.
Orientador: Prof. Dr. Luís Rogério Dinelli

ITUIUTABA 2019

FELIPE SANTOS DA SILVA

**Modificação de Eletrodos de Pasta de Carbono com Manganês
Porfirina e Nanopartículas de Prata**

Monografia apresentada ao Curso de Química do Instituto de Ciências Exatas e
Naturais do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos
requisitos necessários para a conclusão do curso de bacharelado em química.

Ituiutaba, 19 de dezembro de 2019

COMISSÃO AVALIADORA:

Prof. Dr. André Luiz Bogado

Prof. Dr. Gilberto Augusto de Oliveira Brito

Prof. Dr. Luís Rogério Dinelli (Orientador)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me dar a vida e saúde para ir em buscar dos meus sonhos.

Agradeço a minha mãe, Mariana, ao meu pai, Nilton, ao meu irmão, Mateus, a minha madrinha, Marilene, e aos meus primos queridos, Lucas e Pedro, por me proporcionarem tudo o que eu precisei para que eu possa estar concluindo o meu curso superior em Química. Muito obrigado!!! Amo muito todos vocês.

Agradeço ao meu padrinho Carlos, por quem eu tenho um carinho muito grande, por também fazer parte dessa minha caminhada nos últimos anos.

Agradeço a todos os meus amigos do curso de Química por participarem e contribuírem para a minha formação pessoal e profissional.

Agradeço especialmente aos meus amigos que estão ao meu lado desde o começo do curso: Allanna, Ana Clara, Ellen, Jonathan, Letícia, Naiara e Renan. Sem vocês juntos comigo não estaria terminando esta minha caminhada para concluir a minha faculdade e não seria quem sou hoje. Vocês são com certeza as minhas maiores influências positivas em Ituiutaba. Muito obrigado a vocês!!

Muito obrigado a todos os professores da Química da UFU em Ituiutaba por contribuírem grandemente para a minha formação e por compartilharem seus conhecimentos e experiências comigo, pois são a paciência e enorme conhecimento de vocês não conseguiria apresentar este Trabalho de Conclusão de Curso.

Agradeço ao meu orientador Professor Doutor Luís Rogério Dinelli por me auxiliar da melhor forma possível na realização deste trabalho, dos experimentos e discussão de resultados. Sou muito grato por ter a oportunidade de ter sido orientador por um profissional tão qualificado quanto você.

Agradeço aos meus amigos do grupo de pesquisa: Eduarda, Jordy, Jonathan (novamente haha), Leonardo e Rafael (Tanaka). Obrigado por me ajudarem quando eu precisei, espero que todos vocês tenham muito sucesso nas suas vidas acadêmicas.

Agradeço aos meus amigos (veteranos haha) da pós-graduação por compartilharem comigo os seus vastos conhecimentos de química e me auxiliarem na produção deste trabalho: Allyson, Diele, Lauro e Marcos.

Muito obrigado aos membros da banca (Professor Doutor André Luiz Bogado e Professor Doutor Gilberto Augusto de Oliveira Brito) por aceitarem ler o meu trabalho e por contribuírem grandemente com ele por meio de seus comentários e discussões.

RESUMO

Foram preparados eletrodos de pasta de carbono e eletrodos de pasta de carbono modificados com nanopartículas de prata e acetato de manganês porfirina para determinação por voltametria cíclica de catecol. Com ambos os modificadores sintetizados, preparou-se pastas de carbono com 2, 3 e 5 % de acetato de manganês porfirina e uma com nanopartículas de prata. Todos os eletrodos apresentaram sensibilidade para o catecol superior ao eletrodo com pasta de carbono não modificado. E os eletrodos com nanopartículas de prata e o com 3 % de acetato de manganês porfirina apresentaram menor potencial de pico anódico para a oxidação do catecol. Em seguida, os eletrodos com 2, 3 e 5 % de acetato de manganês porfirina foram submetidos a agregação eletrostática de nanopartículas de prata na superfície e o eletrodo com nanopartículas de prata foi submetido a agregação eletrostática de acetato de manganês porfirina. E mais um eletrodo com 3 % de acetato de manganês porfirina e nanopartículas de prata na matriz foi preparado. O eletrodo com 3 % de acetato de manganês porfirina na matriz e nanopartículas de prata na superfície foi o que apresentou melhor sensibilidade e um dos menores potenciais de pico anódico. Realizou-se um estudo de pH para verificar em qual condição a determinação do catecol seria ótima. Soluções de acetato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ nos pHs 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0 e tampão acetato de sódio/ácido acético $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,7) foram utilizadas para verificar a condição onde o catecol apresentava a melhor resposta eletroquímica. A solução tampão foi o meio que o catecol apresentou o melhor corrente na determinação por voltametria cíclica.

Palavras-chave: Eletrodo modificado, pasta de carbono, nanopartículas de prata, manganês porfirina e catecol.

ABSTRACT

Carbon paste electrodes and modified carbon paste electrodes with silver nanoparticles and porphyrin manganese acetate were prepared for determination by cyclic catechol voltammetry. With both synthesized modifiers, carbon pastes with 2, 3 and 5 % porphyrin manganese acetate and one with silver nanoparticles were prepared. All electrodes showed higher catechol sensitivity than the unmodified carbon paste electrode. And the silver nanoparticle and 3 % porphyrin manganese acetate electrodes showed lower potential for anodic peak for catechol oxidation. Then, the electrodes with 2, 3 and 5 % porphyrin manganese acetate were electrostatic aggregation of silver nanoparticles on the surface and the electrode with silver nanoparticles electrostatic aggregation of porphyrin manganese acetate. And another electrode with 3 % porphyrin manganese acetate and silver nanoparticles in the matrix was prepared. The electrode with 3 % porphyrin manganese acetate in the matrix and silver nanoparticles on the surface presented the best sensitivity and one of the lowest anodic peak potentials. A pH study was performed to verify under which condition catechol determination would be optimal. 0,1 mol L⁻¹ sodium acetate solutions at pH 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 and 10,0 and 0,1 mol L⁻¹ sodium acetate/acetic acid buffer (pH 4.7) were used to verify the condition where the catechol had the best electrochemical response. The buffer solution was the medium that the catechol presented the best current in the cyclic voltammetry determination.

Keywords: Modified electrode, carbon paste, silver nanoparticles, porphyrin manganese and catechol.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
1.1 Porfirina	9
1.2 Nanopartículas de prata	11
1.3 Eletrodos de pasta de carbono modificados	12
1.4 Catecol	14
2 OBJETIVO	16
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	17
3.1 Reagentes	17
3.2 Solventes	17
3.3 Voltametria cíclica	17
3.4 Síntese do complexo [Mn-TPyP]Ac	17
3.5 Síntese das AgNPs	18
3.6 Preparação dos eletrodos	18
3.6.1 Eletrodo de pasta de carbono (PC)	18
3.6.2 Eletrodo de pasta de carbono modificado com AgNPs (PCAg)	19
3.6.3 Eletrodos de pasta de carbono modificados [Mn-TPyP]Ac (PCMn2, 3 e 5)	19
3.6.4 Eletrodos de pasta de carbono modificados com [Mn-TPyP]Ac e AgNPs (PCAgMn)	19
3.6.4.1 [Mn-TPyP]Ac e AgNPs contidos na matriz do eletrodo (PCAgMn-A)	19
3.6.4.2 AgNPs na matriz e [Mn-TPyP]Ac na superfície do eletrodo (PCAgMn-B)	20
3.6.4.3 [Mn-TPyP]Ac contido na matriz e AgNPs na superfície do eletrodo (PCAgMn-C2, 3 e 5)	20
3.7 Quantificação de catecol	20
3.8 Estudo de pHs	21
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	22
4.1 Eletrodo PC	22
4.2 Eletrodo PCAg	24
4.3 Eletrodos PCMn2, 3 e 5	26
4.4 Eletrodo PCAgMn-B	29
4.5 Eletrodo PCAgMn-A	31
4.6 Eletrodos PCAgMn-C2, 3 e 5	34
4.7 Estudo de pHs	42

5 CONCLUSÃO	46
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

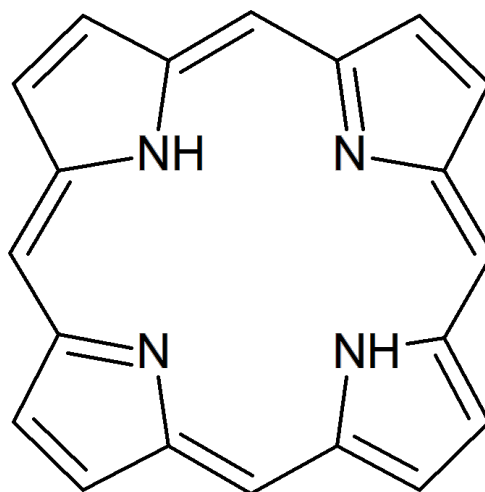
1 INTRODUÇÃO

1.1 Porfirina

As porfirina são uma grande classe de moléculas derivadas de uma anel básico formado por quatro anéis pirrólicos ligados por pontes metino^[1]. Biomoléculas tais como citocromos, clorofilas - responsáveis pela fotossíntese - grupo heme - centro ativo de hemoglobinas - etc., são análogos de porfirinas e são imprescindíveis para o funcionamento de vários sistemas biológicos^[2].

A estrutura da porfirina é altamente conjugada com os elétrons π (18 elétrons) deslocalizados no anel macrocíclico, assim, as porfirinas podem ser enquadradas no grupo dos compostos aromáticos^[3]. A estrutura de elétrons conjugados da porfirina pode ser observada na Figura 1.

Figura 1 – Porfirina.



Fonte: Autor.

Para a química de coordenação, a porfirina se mostrou muito versátil e quase todos os metais foram combinados com porfirinas. O núcleo da porfirina é um ligante tetradentado e os complexos de porfirina com íons de metais de transição são muito estáveis^[4].

É conhecido que a porfirina também é um reagente cromogênico de alta sensibilidade. As porfirinas e seus quelatos metálicos geralmente exibem bandas de absorção acentuadas e intensas características na região visível^[4]. A absorção de fótons pelos elétrons π do

macrociclo ocorre desde o ultravioleta até o infravermelho. Os valores das absorptividades molares da banda de Soret das porfirinas são em geral da ordem de 10^4 - 10^5 L mol⁻¹ cm⁻¹[3].

Os elétrons π da porfirina podem interagir com os elétrons do metal central e afetar as características espectroscópicas da porfirina. As alterações ocorridas são influenciadas pelo estado de spin e número de oxidação do metal, assim como da basicidade de ligantes na porfirina. Mudanças na simetria provocadas pela coordenação do metal também afetam essas propriedades^[3].

Devido às fortes propriedades complexantes e ao comportamento catalítico das metaloporfirinas, esses compostos têm encontrado inúmeras aplicações em análises químicas^[4].

Por exemplo, uma manganês porfirina ligada a quatro grupo β -ciclodextrina foi descrita por Breslow et al para a hidroxilação de substratos com tamanhos apropriados que continham grupos terc-butilfenil disponíveis para interagir hidrofobicamente com a ciclodextrina. Obtendo-se 650 turnovers catalíticos antes que o catalisador seja destruído por oxidação^[5].

Che e colaboradores demonstraram que, com (N-(p-toluenossulfonil)imino) feniliodinano como fonte de nitrogênio, o meso-tetraquis de manganês (pentafluorofenil) porfirinas catalisa ativamente a aminação benzílica de etilbenzeno, indano e 2-etilnaftaleno^[6].

Eletrodos revestidos com filmes de polímeros eletroativos, como filmes de porfirina eletropolimerizados, tem recebido atenção nos últimos anos. Vários autores mostraram o uso desses filmes como novos materiais de eletrodos para detecção de ânions e medições de pH^[4].

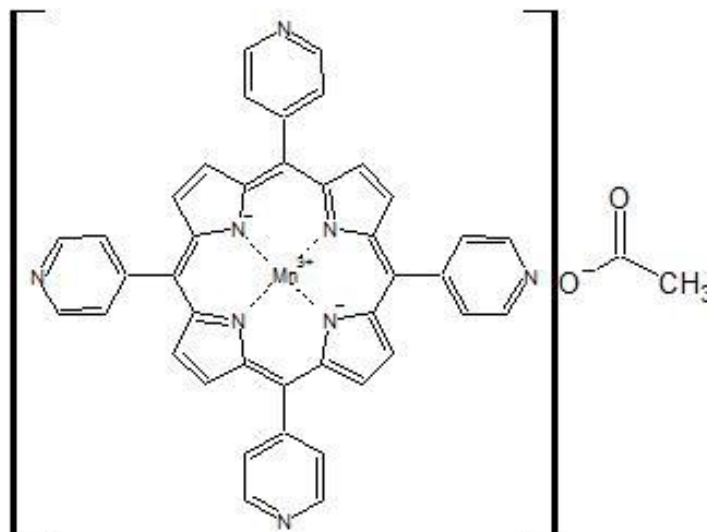
Dobson e Saini, utilizando um eletrodo de folha de grafite modificado com cobalto (II) tetrafenilporfina, realizaram a detecção de uma ampla gama de diferentes organo-haletos, como 1,2,3,4,5,6-hexaclorociclo-hexano (lindano) e tetracloreto de carbono, em solução aquosa^[7].

Eletrodo de pasta de carbono modificado com cobre porfirina ocluída na cavidade de zeólita foi desenvolvido por Guerra et al para detecção de hidrazina em um sistema de fluxo. Nas condições otimizadas, o eletrodo fornece sensibilidade, seletividade e estabilidade. E o intervalo operacional do sistema vai de 5 a 60 μ mol L⁻¹^[8].

Um filme obtido por eletropolimerização a partir do monômero níquel (II) tetraquis(3-metoxi-4-hidroxifenil)porfirina foi descrito na literatura para a determinação de NO por cronoamperometria^[9], amperometria^[10] e pulso diferencial^[11].

A porfirina metalada que será empregada na modificação do eletrodo de pasta de carbono será a manganês 5,10,15,20-tetraquispiridil-porfirina. A sua estrutura está ilustrada na Figura 2.

Figura 2 – Estrutura da acetato de manganês 5,10,15,20-tetraquispiridil-porfirina ([Mn-TPyP]Ac).



Fonte: Autor.

1.2 Nanopartículas de prata

A nanotecnologia lida com processos que ocorrem na escala nanométrica, ou seja, de aproximadamente 1 a 100 nm. As propriedades das nanopartículas metálicas são diferentes daquelas dos materiais em macroescala feitos dos mesmos átomos^[12]. As propriedades intrínsecas de uma nanopartícula de metal são determinadas principalmente por seu tamanho, forma, composição, cristalinidade e estrutura^[13].

As nanopartículas de metais possuem funções importantes em diferentes áreas. São utilizados em fotografia, catálise, rotulagem biológica, fotônica, optoeletrônica, armazenamento de informações, espalhamento Raman com melhoria de superfície (SERS) e formulação de ferrofluidos magnéticos^[13].

Como agentes antibacterianos, as AgNPs foram utilizadas em uma ampla gama de aplicações, desde a desinfecção de dispositivos médicos e eletrodomésticos até o tratamento de água^[14]. Yeo et al mostrou que tecidos celulósicos e sintéticos contendo nanopartículas de prata apresentavam propriedades antibacterianas^[15].

Koëler et al. mostraram que o branqueamento dos corantes orgânicos por aplicação de peroxodissulfato de potássio em solução aquosa à temperatura ambiente é intensificado fortemente pela aplicação de nanopartículas de prata^[14].

AgNPs foram utilizadas como catalizador na quimioluminescência da reação entre o luminol e o peróxido de hidrogênio. A atividade catalítica das AgNPs mostrou-se superior quando comparando-se com as nanopartículas de ouro e platina. Os autores do trabalho argumentam que as AgNPs catalisaram a decomposição do peróxido de hidrogênio para produzir espécies reativas, como o hidroxil e ânion superóxido^[16].

Além disso, as propriedades eletroquímicas das AgNPs as incorporaram em sensores em nanoescala que podem oferecer tempos de resposta mais rápidos e limites de detecção mais baixos^[14]. AgNPs com tamanho inferior a 10 nm foram eletrodepositadas em substratos adequados com eletrodos interdigitais de ouro proporcionando sensores amperométricos de alta sensibilidade ao peróxido de hidrogênio^[17].

Para a determinação de colesterol em soro bovino, um eletrodo de carbono vítreo modificado por nanopartículas de prata foi fabricado pela técnica de deposição eletroquímica e utilizado como eletrodo de trabalho. Os desempenhos eletroquímicos foram investigados por voltametria cíclica e cronoamperometria. No intervalo de concentrações de 3,9 mg/dL a 773,4 mg/dL verificou-se uma relação linear entre a concentração de colesterol e corrente elétrica, sob as condições otimizadas^[18].

Um compósito de AgNPs ancorada em óxido de grafeno reduzido foi utilizado para modificar eletrodo de carbono vítreo e aplicado na determinação simultânea de ácido ascórbico, dopamina, ácido úrico e triptofano. Os estudos eletroquímicos foram realizados usando voltametria cíclica, voltametria de varredura linear e cronoamperometria. O eletrodo modificado exibiu excelente atividade eletrocatalítica, estabilidade, sensibilidade e seletividade com picos de oxidação bem separados^[19].

Um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono e AgNPs, descrito por Goulart et al, foi utilizado para a determinação simultânea de hidroquinona, catecol, bisfenol A e fenol por meio de voltametria de onda quadrada. Comparando-se com o eletrodo não modificado, observou-se um sinal maior quando utilizou-se o eletrodo modificado devido a sua menor resistência a transferência de carga, segundo Goulart et al^[20].

1.3 Eletrodos de pasta de carbono modificados

O eletrodo de pasta de carbono consiste em uma mistura de pó de carbono (grafite) e um aglutinante (líquido de colagem). Este material tornou-se um dos mais utilizados, desde a sua descoberta por Adams em 1958^[21], em laboratórios para a preparação de diversos eletrodos,

sensores e detectores. Isto se deve ao conjunto de propriedades físico-químicas e eletroquímicas deste substrato semelhante ao carbono^[22].

O diâmetro médio da partícula do pó de grafite é de 0,01 a 0,02 mm. O sólido consiste, geralmente, em um pó multicristalino. Para uma melhor resposta eletroquímica é preferível que o pó esteja seco para uma melhor transferência de elétrons, aproximando da transferência de elétrons observada na platina^[23].

Para se diminuir a inconveniência de manusear um eletrodo que consiste em um pó, a alta corrente residual requer a mistura de um líquido de colagem. Este deve ser pouco volátil e insolúvel na solução a ser analisada. Deve-se evitar que impurezas eletroativas estejam presentes para não influenciar as medidas voltamétricas. Os líquidos de colagem comuns são óleo de parafina, óleo de silicone, nujol, ceresina, bromofórmio ou bromonaftaleno^[23].

Uma das aplicações pioneiras dos eletrodos de pasta de carbono foi na determinação simultânea de ouro e prata por Jacobs em 1963^[24]. Este método de quantificação proporcionou um desempenho eletroanalítico atraente, por exemplo, os limites de detecção ficaram a baixo de nanomolar^[22].

A modificação dos eletrodos da pasta de carbono começou em 1964 com os estudos fundamentais de Kuwana e colaboradores^[25], que dissolveram compostos orgânicos eletroativos como ferroceno, antraquinona ou 5-aminobenzofenona no componente líquido da pasta^[22].

Ravichandran e Baldwin adicionaram o modificador diretamente no pó de grafite com a ideia de misturar um modificador insolúvel, continuando com o líquido de colagem sendo um óleo parafínico. Esse método de modificação química do eletrodo gerou um grande número de publicações^[26].

Eletrodo de pasta de carbono modificado com sílica gel contendo aminopropil utilizado na determinação de cobre (II) pela técnica de voltametria de onda quadrada de decaagem anódica apresentou resultados reprodutíveis. Em condições otimizadas o sinal mostrou-se linear com a variação da concentração num intervalo de 5×10^{-8} a 2×10^{-7} mol L⁻¹ e com um limite de detecção de 3×10^{-9} mol L⁻¹^[27].

Complexos de ftalocianina, porfirina e fenantrolina são muitas vezes utilizados como modificadores em eletrodos de pasta de carbono. As propriedades eletrocatalíticas do cobalto (II) ftalocianina foram descritas por Jasinski em 1964^[28]. A partir deste trabalho diversos eletrodos sólidos modificados com Cu, Zn, Fe e cobre (II) ftalocianina foram desenvolvidos e exercem efeitos catalíticos com substratos como oxigênio, hidrazina e dióxido de carbono^[22].

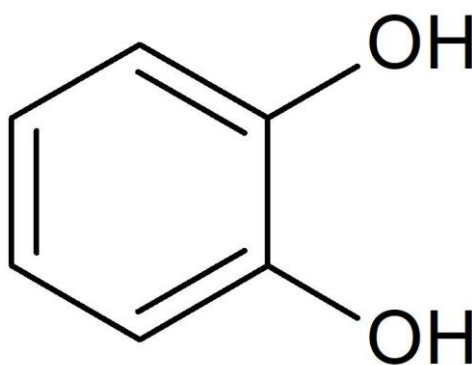
A cobalto (II) 5,10,15,20-tetraquis(1-metil-4-piridil)-21H,23H-porfirina imobilizada em $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ /fosfato foi utilizado como modificador no eletrodo de pasta de carbono e utilizado para estudar a oxidação eletrocatalítica de íons nitrito por meio de voltametria cíclica, cronoamperometria e voltametria de eletrodo de disco de anel rotativo. O eletrodo apresentou-se estável e a oxidação eletrocatalítica dos íons nitrito ocorreu em 0,72 V vs. SCE por um mecanismo de dois elétrons produzindo íons nitrato a pH 5,4^[29].

Complexos de manganês (III) com as porfirinas: 5,10,15,20-tetratolil-21H, 23H-porfirina, 5,10,15,20-tetrafenil-21H, 23H-porfirina e 5,10,15,20-tetraquis(3,4-dimetoxifenil)-21H, 23H-porfirina, foram utilizadas na preparação de microelétrodos à base de pasta de carbono e pasta de diamante. Estes foram empregados na determinação de dopamina em amostras farmacêuticas e biológicas. Sendo a técnica utilizada a voltametria de pulso diferencial. Os limites de detecção situam-se entre $1,6 \times 10^{-13}$ e $2,0 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} , enquanto as sensibilidades estavam entre 230 pA mol L^{-1} e 3,24 A mol L^{-1} ^[30].

1.4 Catecol

O pirocatecol, conhecido como catecol ou benzeno-1,2-diol, é um benzenodiol, possui a fórmula $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. A sua estrutura esta ilustrada na Figura 3. Foi preparado pela primeira vez em 1839 por H. Reinsch por destilação de catequina^[31]. O catecol é usado em uma variedade de aplicações, por exemplo, usado como reagente para fotografia, tingimento de peles, borracha e produção de plástico e na indústria farmacêutica. Além disso, os derivados de catecol possuem um importante papel no metabolismo^[32].

Figura 3 – Estrutura do catecol.



Fonte: Autor.

As catecolaminas, dopamina e noradrenalina, são participantes essenciais do processo de neurotransmissão. E são frequentemente implicados em doenças neurológicas do cérebro. Os avanços no tratamento dessas doenças resultaram do estudo dessas aminas e de seus metabólitos no sistema nervoso central^[33].

A taxa de desenvolvimento nesta área é limitada pelas técnicas experimentais disponíveis para a análise e caracterização de catecolaminas endógenas. Apesar do rápido progresso em áreas como cromatografia^[34], análise radioquímica^[35] e histoquímica de fluorescência^[36], faz-se, ainda, necessário intensas pesquisas para o desenvolvimento de novos métodos eficientes e seletivos de determinação para estas espécies.

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi preparar um eletrodo de pasta de carbono modificado por diferentes modos com [Mn-TPyP]Ac e AgNPs para determinação de catecol e realizar um estudo de pH para otimização. Os objetivos específicos foram:

- Sintetizar as AgNPs;
- Sintetizar o complexo de acetato de manganês 5,10,15,20-tetraquispiridil-porfirina ([Mn-TPyP]Ac);
- Preparar eletrodos de pasta de carbono e pasta de carbono modificados;
- Determinar qual eletrodo de pasta de carbono proporciona a melhor resposta eletroquímica para a análise voltamétrica do catecol;
- Realizar um estudo de pH para a determinação do catecol por voltametria cíclica.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

Os reagentes utilizados para a realização deste trabalho foram: acetato de sódio hidratado (Isofar), acetato de manganês (Aldrich), 5,10,15,20-tetra(4-piridil)porfirina (TPyP) (Toyko Chemical Industry) e catecol (Vetec).

3.2 Solventes

Utilizaram-se os seguintes solventes: diclorometano (Vetec), dimetilformamida (DMF) (Vetec) e ácido acético (HAc) (Isofar). As soluções aquosas foram preparadas com água ultrapura (resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) utilizando um sistema de ultrapurificação Quimis[®].

3.3 Voltametria cíclica

Obteve-se os voltamogramas por meio de um potenciostato/galvanostato Autolab, modelo μ Autolab tipo III interfaceado a um microcomputador e gerenciado pelo software NOVA versão 2.1.4. Realizaram-se as medidas voltamétricas utilizando-se uma célula eletroquímica constituída por 3 eletrodos: o eletrodo de referencia de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) em solução saturada de KCl, o contra-eletrodo de platina e o eletrodo de pasta de carbono. A célula eletroquímica era de 30 mL.

Utilizou-se um intervalo de varredura de $-0,4$ a $1,0 \text{ V}$, com uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} para as análises. Realizou-se as estabilizações dos eletrodos por meio da aplicação de 5 ciclos voltamétricos em um sistema de 3 eletrodos no intervalo de potencial de $-0,4$ a $1,0 \text{ V}$, com uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} , em uma solução tampão aquosa de acetato de sódio/ácido acético (NaAc/HAc) a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

3.4 Síntese do complexo [Mn-TPyP]Ac

Pesou-se $2,41 \times 10^{-4} \text{ mol}$ de 5,10,15,20-tetra(4-piridil)porfirina (TPyP) e transferiu-se para um balão de fundo redondo. Dissolveu-se o sólido em 15 mL de DMF e adicionou-se mais 10 mL de ácido acético glacial. Em seguida, adicionou-se lentamente $6,77 \times 10^{-4} \text{ mol}$ de acetato de manganês. Deixou-se a solução sob refluxo por 6 horas. Acompanhou-se a reação

pela varredura espectrofotométrica de alíquotas da solução em refluxo com auxílio do espectrofotômetro UV/vis. Reduziu-se o volume da solução por aquecimento na chapa de aquecimento e adicionou-se uma solução de acetato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para promover a precipitação do produto obtido. Por fim rotoevaporou-se o solvente e lavou-se o sólido obtido com água destilada gelada. Obteve-se $2,20 \times 10^{-4} \text{ mol}$ e, portanto, o rendimento foi de 91,5 %.

3.5 Síntese das AgNPs

Pesou-se $1,51 \times 10^{-3} \text{ mol}$, com auxílio de uma balança analítica, de borohidreto de sódio (Na BH_4) em um béquer de 100 mL e dissolveu-se o sólido em 75 mL de água destilada. Transferiu-se a solução para um balão de fundo redondo de 250 mL e colocou-se o mesmo em banho de gelo. Em seguida, pesou-se $2,53 \times 10^{-5} \text{ mol}$ de nitrato de prata (AgNO_3), com auxílio da balança analítica, e dissolveu-se em 25 mL de água destilada. Após, adicionou-se, gota a gota, a solução de nitrato de prata na solução de borohidreto de sódio, sob agitação constante com um agitador magnético. Ao final da reação a solução de borohidreto de sódio que inicialmente era incolor tornou-se amarelada translúcida. Indicando a presença das AgNPs aniônica.

3.6 Preparação dos eletrodos

3.6.1 Eletrodo de pasta de carbono (PC)

Pesou-se em um béquer de 50 mL 121,0 mg de pó de grafite e adicionou-se 30,2 mg de parafina. Colocou-se o béquer contendo a mistura sólida em um banho termostático a 80°C e homogeneizou-se a mistura por 5 minutos. Retirou-se o êmbolo de uma seringa de 1 mL sem a agulha e transferiu-se rapidamente a mistura sólida obtida (pasta de carbono) para o compartimento da seringa. Colocou-se uma haste de cobre com a superfície lixada no lugar do êmbolo. Comprimiu-se a pasta de carbono na ponta da seringa com auxílio da haste de cobre e utilizou-se parafilme para imobilizar a haste de cobre dentro do compartimento da seringa. Por fim, realizou-se o polimento da superfície do eletrodo de PC sobre uma folha de papel.

3.6.2 Eletrodo de pasta de carbono modificado com AgNPs (PCAg)

Pesou-se em um béquer de 50 mL 120,0 mg de pó de grafite e adicionou-se 5 mL de uma solução aquosa de AgNPs aniônicas com auxílio de uma pipeta graduada de 5 mL. Homogeneizou-se a mistura e deixou-se a mesma em uma estufa a 100 °C durante 12 horas. Em seguida, adicionou-se 30,9 mg de parafina ao béquer de 50 mL contendo a mistura sólida. Com o pó de grafite modificado com AgNPs e a parafina realizou-se o mesmo procedimento para o preparo do eletrodo descrito para o eletrodo de PC.

3.6.3 Eletrodos de pasta de carbono modificados [Mn-TPyP]Ac (PCMn2, 3 e 5)

Pesou-se em um béquer de 50 mL 120,6 mg de pó de grafite e em um béquer de 5 mL pesou-se $6,16 \times 10^{-6}$ mol de [Mn-TPyP]Ac. Solubilizou-se a [Mn-TPyP]Ac contida no béquer de 5 mL com o menor volume de diclorometano e transferiu-se a solução para o béquer de 50 mL contendo grafite previamente pesado. Homogeneizou-se a mistura e deixou-se a mesma em uma capela com sistema de exaustão durante 6 horas. Em seguida, adicionou-se 30,0 mg de parafina ao béquer de 50 mL contendo a mistura sólida. Com o pó de grafite modificado com [Mn-TPyP]Ac e a parafina realizou-se o mesmo procedimento para o preparo do eletrodo descrito para o eletrodo de PC. Este eletrodo é constituído de 19,3 % (m/m) de parafina, 77,8 % (m/m) de pó de grafite e 2,9 % (m/m) de [Mn-TPyP]Ac (PCMn2).

Realizou-se o mesmo procedimento para a construção de mais eletrodos de pasta de carbono modificados com [Mn-TPyP]Ac, mas em proporções diferentes. O segundo eletrodo continha 30,3 mg (20,1 %) de parafina, 112,6 mg (74,8 %) de pó de grafite e 7,6 mg (5,1 %) de [Mn-TPyP]Ac (PCMn3). O terceiro eletrodo continha 40,1 mg (20,0 %) de parafina, 156,6 mg (78,1 %) de pó de grafite e 3,9 mg (1,9 %) de [Mn-TPyP]Ac (PCMn5).

3.6.4 Eletrodos de pasta de carbono modificados com [Mn-TPyP]Ac e AgNPs (PCAgMn)

3.6.4.1 [Mn-TPyP]Ac e AgNPs contidos na matriz do eletrodo (PCAgMn-A)

Pesou-se em um béquer de 50 mL 115,6 mg de pó de grafite e em um béquer de 5 mL pesou-se $6,16 \times 10^{-6}$ mol de [Mn-TPyP]Ac. Solubilizou-se a [Mn-TPyP]Ac contida no béquer de 5 mL com o menor volume de diclorometano e transferiu-se a solução para o béquer de

50 mL contendo gráfito previamente pesado. Homogeneizou-se a mistura e deixou-se a mesma em uma capela com sistema de exaustão durante 6 horas. Após, adicionou-se 5 mL de uma solução aquosa de AgNPs com auxílio de uma pipeta graduada de 5 mL. Homogeneizou-se a mistura e deixou-se a mesma em uma estufa a 100 °C durante 12 horas. Em seguida, adicionou-se 30,9 mg de parafina ao béquer de 50 mL contendo a mistura sólida. Com o pó de grafite modificado com [Mn-TPyP]Ac e AgNPs e a parafina realizou-se o mesmo procedimento para o preparo do eletrodo descrito para o eletrodo de PC. Por fim, estabilizou-se o eletrodo e realizou-se as análises eletroquímicas com o eletrodo de PCAgMn-A.

3.6.4.2 AgNPs na matriz e [Mn-TPyP]Ac na superfície do eletrodo (PCAgMn-B)

Deixou-se o eletrodo de pasta de carbono modificado com AgNPs com a superfície de contato submersa em solução de [Mn-TPyP]Ac em acetona durante 5 minutos. Retirou-se o eletrodo da solução de [Mn-TPyP]Ac, enxagou-se o mesmo com acetona, estabilizou-se os eletrodos e realizou-se as análises eletroquímicas com o eletrodo de PCAgMn-B.

3.6.4.3 [Mn-TPyP]Ac contido na matriz e AgNPs na superfície do eletrodo (PCAgMn-C2, 3 e 5)

Deixou-se os eletrodos de pasta de carbono modificados com [Mn-TPyP]Ac em proporções diferentes com a superfície de contato submersa em solução de AgNPs durante 5 minutos. Retirou-se o eletrodo da solução de AgNPs, enxagou-se o mesmo com água destilada, estabilizou-se os eletrodos e realizou-se as análises eletroquímicas com os eletrodos de PCAgMn-C2, 3 e 5.

3.7 Quantificação de catecol

Utilizou-se da técnica de voltametria cíclica para a quantificação do catecol, usando-se uma célula eletroquímica constituída de 3 eletrodos e um béquer de 30 mL.

Adicionou-se 20 mL, com auxílio de uma proveta de 25 mL, de uma solução tampão aquosa de NaAc/HAc a 0,1 mol L⁻¹ no béquer para as análises de voltametria cíclica e estabilizou-se os eletrodos. Realizaram-se a análise voltamétrica do branco e de adições de 100 µL, com auxílio de uma (5 adições de 100 µL) atingindo um total de 1000 µL da solução de catecol na célula eletroquímica para a construção da curva analítica e para verificar a

eficácia dos eletrodos de pasta de carbono modificados de quantificar o catecol em comparação ao eletrodo de pasta de carbono não modificado. A partir dos dados obtidos nas análises voltamétricas realizadas, construiu-se os voltamogramas e a curva analítica.

3.8 Estudo de pHs

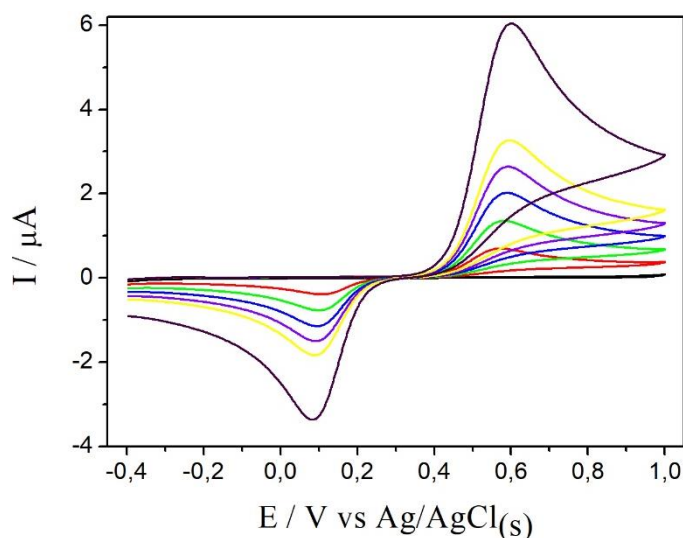
Preparou-se 5 soluções de 25 mL em balões volumétricos de 25 mL de acetato de sódio (NaAc) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pHs diferentes (pH 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0) com auxílio de um pHmetro e uma solução tampão aquosa de NaAc/HAc a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,7). Usou-se soluções de HCl e NaOH para atingir os pHs desejados a partir da solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de acetato de sódio. Em seguida, com o eletrodo que apresentou a melhor resposta eletroquímica para a determinação de catecol, realizou-se a voltametria cíclica das soluções em diferentes pHs e com o tampão NaAc/HAc na célula eletroquímica após a adição de $1000 \mu\text{L}$ da solução de catecol. Os resultados foram comparados para determinar a condição de pH ótima para a análise do catecol.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Eletrodo PC

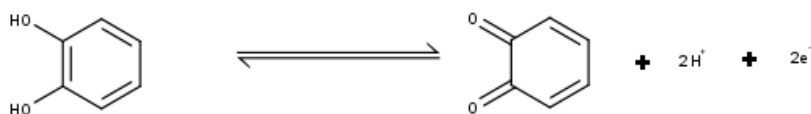
Para a determinação do catecol por voltametria cíclica utilizando o sistema com o eletrodo PC, realizou-se primeiramente a estabilização por meio do método descrito anteriormente e, em seguida, adicionou-se a solução estoque de catecol na célula eletroquímica, nos volumes já descritos, para a construção da curva analítica no intervalo de concentração de 49,8 a 476 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Os voltamogramas referentes ao branco e as adições da solução de catecol realizadas, para construção da curva analítica, com o eletrodo PC estão representados na Figura 4.

Figura 4 – Voltamogramas referentes ao branco e as adições da solução de catecol realizadas do eletrodo PC. (■) Branco, (■) 100 μL , (■) 200 μL , (■) 300 μL , (■) 400 μL , (■) 500 μL e (■) 1000 μL .



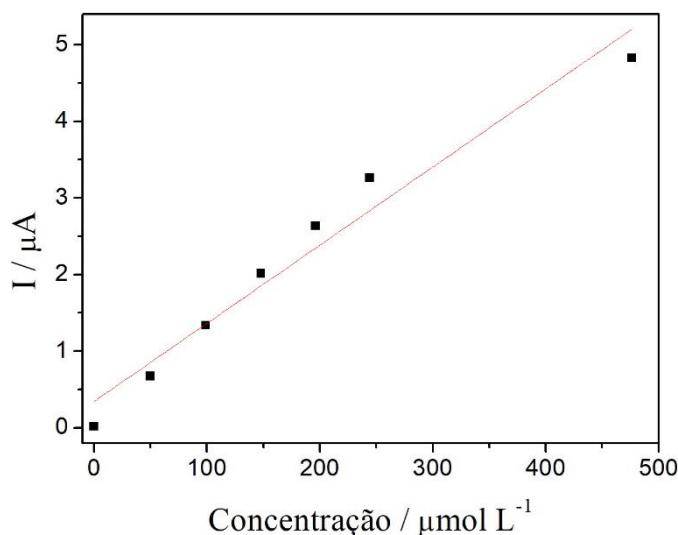
Fonte: Autor.

Nota-se nos voltamogramas contidos na Figura 4 que o catecol apresenta 2 processos eletroquímicos. Um processo é oxidativo e o potencial de pico de oxidação (anódico) (E_{PA}) ocorre em 0,596 V. Já o outro é redutivo e o potencial de pico de redução (catódico) (E_{PC}) ocorre em 0,086 V. A diferença de potencial (ΔE_P) é, portanto, 0,510 V. Verifica-se, a partir do valor de ΔE_P , que o comportamento eletroquímico do catecol no eletrodo de PC é irreversível. Os processos de oxidação e redução observados nos voltamogramas estão representados na Figura 5.

Figura 5 – Processos de oxidação e redução observados.

Fonte: UNNIKRISHNNAN et al., 2012.

A partir dos valores de corrente (I_p), construiu-se a curva analítica para o catecol. O gráfico da curva analítica para o catecol no sistema com o eletrodo PC está representado na Figura 6.

Figura 6 – Curva analítica para o catecol no sistema com o eletrodo PC.

Fonte: Autor.

Obteve-se a equação da reta para o gráfico de I_p por concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$) contido na Figura 6. A equação da reta está representada na Equação 1.

$$\text{Corrente } (\mu\text{A}) = 0,3432 + 0,0102 \text{ Concentração } (\mu\text{mol L}^{-1}) \quad (1)$$

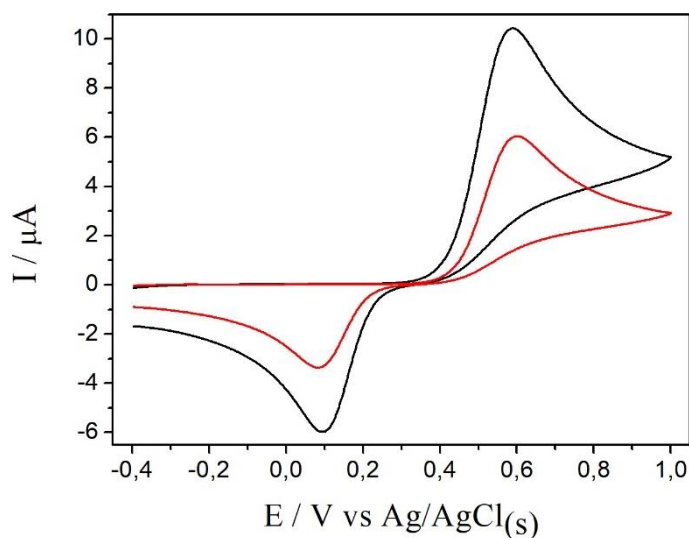
O coeficiente de determinação (R^2) obtido para esta equação é de 0,9572. Este valor de coeficiente de determinação será utilizado como valor de referência (parâmetro) com relação aos outros eletrodos modificados. O coeficiente de determinação mede a fração da variação observada da I_p que é explicada pela relação linear.

O coeficiente angular da equação da reta da curva analítica representa a taxa de variação da I_p pela variação da concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$), ou seja, a sensibilidade da técnica de detectar a mudança de I_p com a mudança de concentração do catecol. Portanto, este valor torna-se um valioso parâmetro de comparação para verificar a eficiência entre eletrodos. Tendo em vista que quanto mais sensível melhor é a técnica.

4.2 Eletrodo PCAg

Para a determinação do catecol utilizando o sistema com o eletrodo PCAg, realizou-se, inicialmente, o mesmo procedimento descrito para o eletrodo PC. Os voltamogramas referentes as adições de 1000 μL da solução de catecol realizadas com os eletrodos PCAg e o eletrodo PC estão representados na Figura 7.

Figura 7 – Voltamogramas referentes as adições de 1000 μL da solução de catecol realizadas com os eletrodos PCAg (■) e o PC (■).



Fonte: Autor.

Nota-se nos voltamogramas contidos na Figura 7 que o catecol apresentou os mesmos processos eletroquímicos ocorridos no eletrodo PC. Os E_{PA} , os E_{PC} e os ΔE_p dos eletrodos PCAg e o PC estão na Tabela 1.

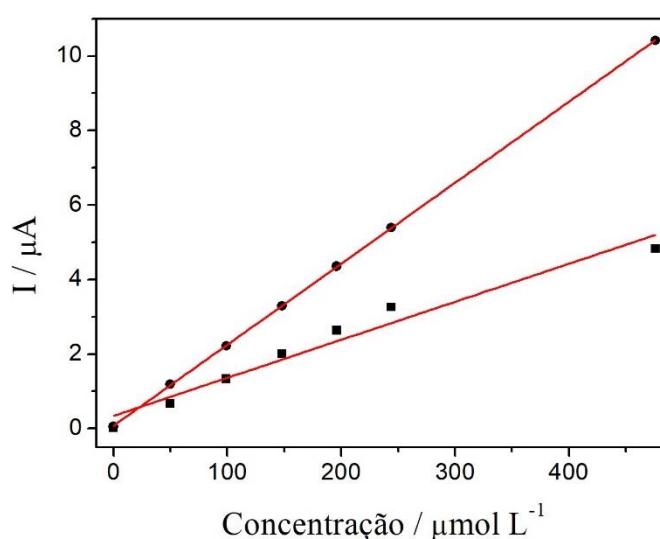
Tabela 1 – Valores de E_{PA} , de E_{PC} e de ΔE_P dos eletrodos PCAg e o PC.

Eletrodo	E_{PA} (V)	E_{PC} (V)	ΔE_P (V)
PCAg	0,584	0,098	0,486
PC	0,596	0,086	0,510

Verifica-se que o eletrodo PCAg possui um E_{PA} menor que o observado no eletrodo PC, portanto, o eletrodo PCAg possui uma atividade catalítica melhor do que o eletrodo PC. O E_{PA} indica que o processo de oxidação necessita de uma menor energia para ocorrer. Pode-se concluir que a superfície do eletrodo PCAg proporciona um mecanismo de oxidação com uma menor energia de ativação (E_A) do que o eletrodo PC.

Este eletrodo apresentou, também, um menor ΔE_P , indicando que os processos apresentados pelo catecol nos voltamogramas possui um caráter mais reversível do que o eletrodo PC, pois, como ΔE_P é menor neste eletrodo, a E_A dos processos eletroquímicos são mais próximas.

A partir dos valores de I_P , construiu-se gráfico para a curva de calibração dos sistemas com os eletrodos PCAg e o PC. As curvas estão representadas na Figura 8.

Figura 8 – Curvas analíticas para o catecol nos sistemas com os eletrodos PCAg (●) e o PC (■).

Fonte: Autor.

Obteve-se a equação da reta para o gráfico de I_P por concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$) contido na Figura 8. A equação da reta está representada na Equação 2.

$$\text{Corrente } (\mu\text{A}) = 0,0778 + 0,0218 \text{ Concentração } (\mu\text{mol L}^{-1}) \quad (2)$$

Os valores de R^2 e coeficiente angular obtido para as equações de reta dos eletrodos PCAg e o PC estão na Tabela 2.

Tabela 2 – Valores de R^2 e coeficiente angular obtido para as equações de reta dos eletrodos PCAg e o PC.

Eletrodo	R^2	Coeficiente angular ($\text{L } \mu\text{mol}^{-1}$)
PCAg	0,9999	0,0218
PC	0,9572	0,0102

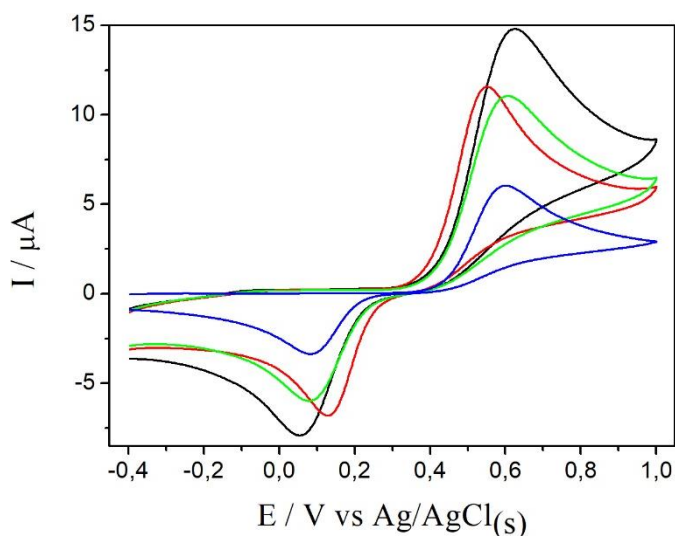
Comparando-se este valor do R^2 com o valor obtido a partir da Equação 1, pode-se concluir que a técnica utilizando o eletrodo PCAg proporciona uma melhor linearidade da I_p com a variação da concentração do catecol.

O coeficiente angular da Equação 2 é maior do que o coeficiente angular da Equação 1. O que indica que o eletrodo PCAg é mais sensível para detectar a mudança de I_p com a mudança de concentração do catecol do que o eletrodo PC. As AgNPs na matriz podem ter proporcionado uma maior área eletroativa e/ou maior condutividade da pasta de carbono, comparando-se com o eletrodo não modificado, para produzir a maior sensibilidade deste eletrodo ao catecol.

4.3 Eletrodos PCMn2, 3 e 5

Para a determinação do catecol utilizando o sistema com os eletrodos PCMn2, 3 e 5, realizou-se, inicialmente, o mesmo procedimento descrito para o eletrodo PC. Os voltamogramas referentes as adições de 1000 μL da solução de catecol realizadas com os eletrodos PCMn2, 3 e 5 e o PC estão representados na Figura 9.

Figura 9 – Voltamogramas referentes as adições de 1000 μL da solução de catecol realizadas com os eletrodos PCMn2 (■), 3 (■) e 5 (■) e o PC (■).



Fonte: Autor.

Nota-se nos voltamogramas contidos na Figura 9 que o catecol apresentou os mesmos processos eletroquímicos ocorridos no eletrodo PC. Os E_{PA} , os E_{PC} e os ΔE_P dos eletrodos PCMn2, 3 e 5 e o PC estão na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores de E_{PA} , de E_{PC} e de ΔE_P dos eletrodos PCMn2, 3 e 5 e o PC.

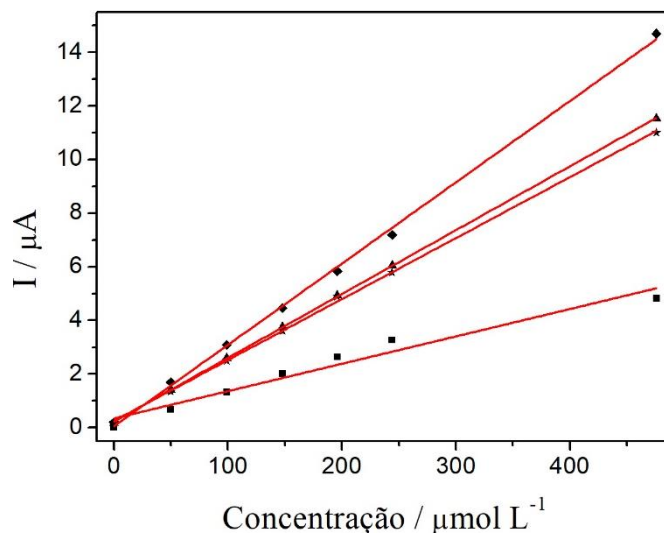
Eletrodo	E_{PA} (V)	E_{PC} (V)	ΔE_P (V)
PCMn2	0,611	0,063	0,486
PCMn3	0,545	0,135	0,410
PCMn5	0,596	0,086	0,510
PC	0,596	0,086	0,510

Verifica-se que o eletrodo PCMn3 possui um E_{PA} menor que o observado nos eletrodos PCMn2 e 5 e do PC, portanto, o eletrodo PCMn3 possui uma atividade catalítica melhor do que os eletrodos descritos. Pode-se concluir que a superfície do eletrodo PCMn3 proporciona um mecanismo de oxidação com uma menor E_A do que os eletrodos PCMn2 e 5 e o PC.

O eletrodo PCMn3 apresentou, também, o menor ΔE_P , indicando que os processos apresentados pelo catecol nos voltamogramas possui um caráter mais reversível do que nos eletrodos PCMn2 e 5 e o PC.

A partir dos valores de I_P , construiu-se o gráfico para as curvas de calibração dos sistemas com os eletrodos PCMn2, 3 e 5 e o PC. As curvas estão representadas na Figura 10.

Figura 10 – Curvas analíticas para o catecol nos sistemas com os eletrodos PCMn2 (♦), 3 (▲) e 5 (✱) e o PC (■).



Fonte: Autor.

Obteve-se as equações das retas para o gráfico de I_p por concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$) contido na Figura 10. As equações das retas, para as curvas analíticas dos eletrodos PCMn2, 3 e 5 estão, respectivamente, representadas nas Equações 3, 4 e 5.

$$\text{Corrente } (\mu\text{A}) = 0,0581 + 0,0303 \text{ Concentração } (\mu\text{mol L}^{-1}) \quad (3)$$

$$\text{Corrente } (\mu\text{A}) = 0,2283 + 0,0238 \text{ Concentração } (\mu\text{mol L}^{-1}) \quad (4)$$

$$\text{Corrente } (\mu\text{A}) = 0,2507 + 0,0227 \text{ Concentração } (\mu\text{mol L}^{-1}) \quad (5)$$

Os valores de R^2 e coeficiente angular obtido para as equações de reta dos eletrodos PCMn2, 3 e 5 e o PC estão na Tabela 4.

Tabela 4 – Valores de R^2 e coeficiente angular obtido para a equação de reta dos eletrodos PCMn2, 3 e 5 e o PC.

Eletrodo	R^2	Coeficiente angular ($\text{L } \mu\text{mol}^{-1}$)
PCMn2	0,9984	0,0303
PCMn3	0,9999	0,0238
PCMn5	0,9993	0,0227
PC	0,9572	0,0102

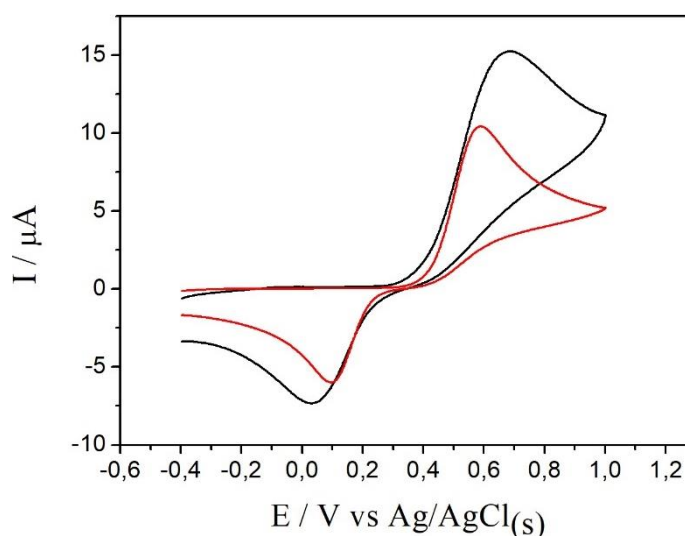
Comparando-se estes valores dos R^2 com o valor obtido a partir da Equação 1, observa-se que os R^2 nestes eletrodos são maiores. As implicações desta constatação são as mesmas descritas para o eletrodo com AgNPs.

Os coeficientes angulares das Equações 3, 4 e 5 são maiores do que o coeficiente angular da Equação 1. O [Mn-TPyP]Ac na matriz podem ter proporcionado uma maior área eletroativa e/ou maior condutividade da pasta de carbono, comparando-se com o eletrodo PC, para produzir a maior sensibilidade deste eletrodo ao catecol.

4.4 Eletrodo PCAgMn-B

Para a determinação do catecol utilizando o sistema com o eletrodo PCAgMn-B, realizou-se, inicialmente, o mesmo procedimento descrito para o eletrodo PC. Comparou-se os voltamogramas obtidos com os eletrodos PCAg e o PCAgMn-B para verificar se existe efeito sinérgico entre o [Mn-TPyP]Ac na superfície com as AgNPs na pasta do eletrodo. Os voltamogramas referentes as adições de 1000 μL da solução de catecol realizadas com os eletrodos PCAg e o PCAgMn-B estão representados na Figura 11.

Figura 11 – Voltamogramas referentes as adições de 1000 μL da solução de catecol realizadas com os eletrodos PCAg (■) e o PCAgMn-B (■).



Fonte: Autor.

Nota-se nos voltamogramas contidos na Figura 11 que o catecol passou pelos mesmos processos eletroquímicos ocorridos no eletrodo PC. Os E_{PA} , os E_{PC} e os ΔE_P dos eletrodos PCAg e o PCAgMn-B estão na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores de E_{PA} , de E_{PC} e de ΔE_P dos eletrodos PCAg e o PCAgMn-B.

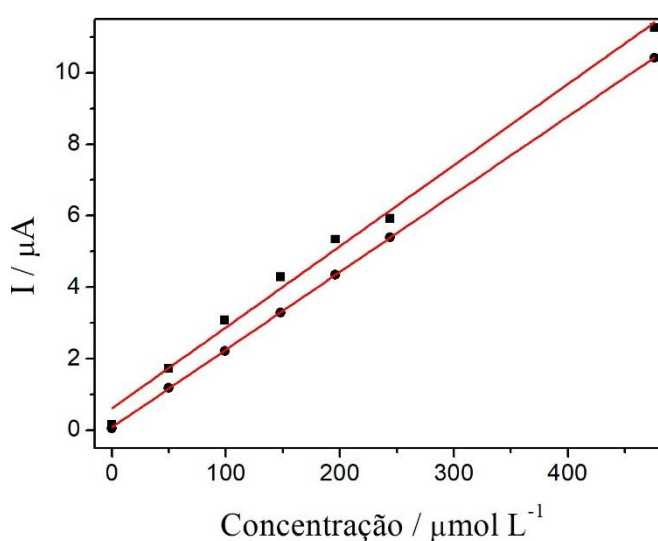
Eletrodo	E_{PA} (V)	E_{PC} (V)	ΔE_P (V)
PCAgMn-B	0,650	0,040	0,610
PCAg	0,584	0,098	0,486

Verifica-se que o eletrodo PCAgMn-B possui um E_{PA} maior que o observado no eletrodo PCAg, portanto, o eletrodo PCAgMn-B possui uma atividade catalítica pior do que o eletrodo PCAg. O E_{PA} indica que o processo de oxidação necessita de uma maior energia para ocorrer, então, pode-se concluir que a superfície do eletrodo quando o [Mn-TPyP]Ac se agrega na superfície o mecanismo de oxidação possui uma maior E_A do que o eletrodo PCAg.

Este eletrodo apresentou um maior ΔE_P , indicando que os processos apresentados pelo catecol nos voltamogramas possuem um menor caráter reversível do que o eletrodo PCAg.

A partir dos valores de I_p , construiu-se o gráfico para a curva de calibração dos sistemas com o eletrodo PCAg e o PCAgMn-B. As curvas estão representadas na Figura 12.

Figura 12 – Curvas analíticas para o catecol nos sistemas com os PCAg (■) e o PCAgMn-B (●).



Fonte: Autor.

Obteve-se a equação da reta para o gráfico de I_p por concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$) contido na Figura 12. A equação da reta está representada na Equação 6.

$$\text{Corrente } (\mu\text{A}) = 0,6084 + 0,0227 \text{ Concentração } (\mu\text{mol L}^{-1}) \quad (6)$$

Os valores de R^2 e coeficiente angular obtido para as equações de reta dos eletrodos PCAg e o PCAgMn-B estão na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores de R^2 e coeficiente angular obtido para a equação de reta dos eletrodos PCAg e o PCAgMn-B.

Eletrodo	R^2	Coeficiente angular ($\text{L } \mu\text{mol}^{-1}$)
PCAgMn-B	0,9920	0,0227
PCAg	0,9999	0,0218

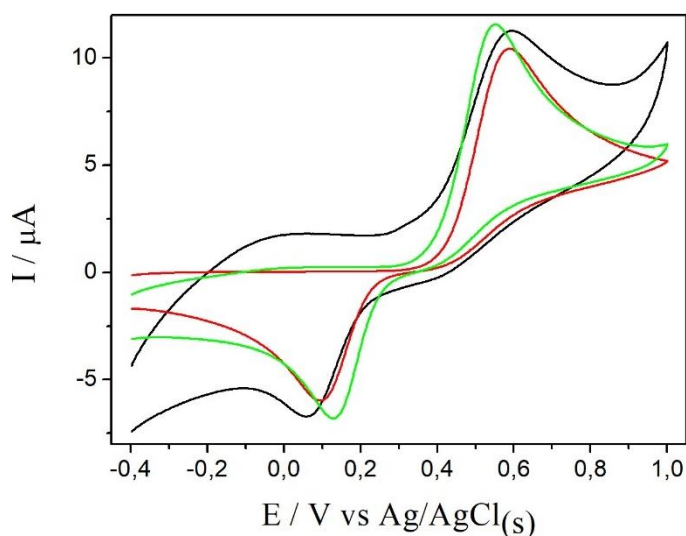
Comparando-se este valor do R^2 com o valor obtido a partir da Equação 2, observa-se que o valor de R^2 do eletrodo PCAgMn-B é menor. Ou seja, quando o $[\text{Mn-TPyP}]\text{Ac}$ se agrega na superfície não proporciona uma melhor linearidade do sinal observado com a variação da concentração do catecol em relação ao eletrodo PCAg.

O coeficiente angular da Equação 6 não é significativamente maior do que o coeficiente angular da Equação 2, indicando que o $[\text{Mn-TPyP}]\text{Ac}$ agregado na superfície do eletrodo não proporcionou uma significativa melhora nas análises voltamétricas do catecol. Portanto, a agregação eletrostática do $[\text{Mn-TPyP}]\text{Ac}$ na superfície do eletrodo não alterou significativamente a área eletroativa e/ou catalisou a transferência de elétrons no processo de oxidação do catecol.

4.5 Eletrodo PCAgMn-A

Para a determinação do catecol utilizando o sistema com o eletrodo PCAgMn-A, realizou-se, inicialmente, o mesmo procedimento descrito para o eletrodo PC. Comparou-se os voltamogramas obtidos com os eletrodos PCAg, o PCMn3 e o com PCAgMn-A para verificar se existe efeito sinérgico entre o $[\text{Mn-TPyP}]\text{Ac}$ e as AgNPs ambos na pasta do eletrodo. Os voltamogramas referentes as adições de 1000 μL da solução de catecol realizadas com os eletrodos PCAg, o PCMn3 e o com PCAgMn-A estão representados na Figura 13.

Figura 13 – Voltamogramas referentes as adições de 1000 μL da solução de catecol realizadas com os eletrodos PCAg (■), o PCMn3 (■) e o PCAgMn-A (■).



Fonte: Autor.

Nota-se nos voltamogramas contidos na Figura 13 que o catecol passou pelos mesmos processos eletroquímicos ocorridos no eletrodo PC. Os E_{PA} , os E_{PC} e os ΔE_P dos eletrodos PCAg, o PCMn3 e o com PCAgMn-A estão na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores de E_{PA} , de E_{PC} e de ΔE_P dos eletrodos PCAg, o PCMn3 e o PCAgMn-A.

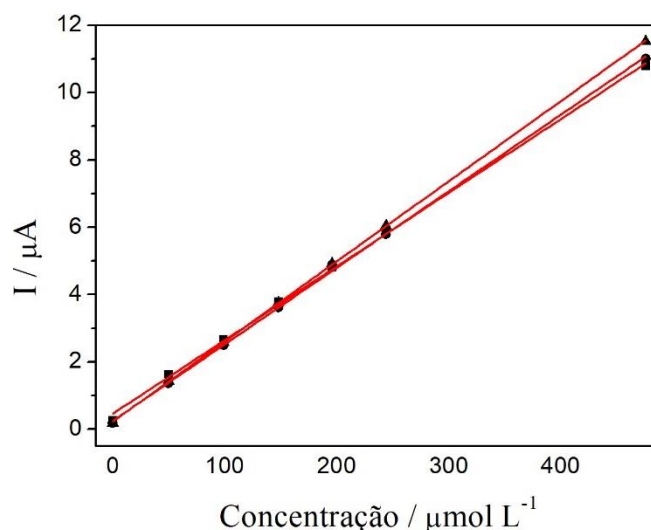
Eletrodo	E_{PA} (V)	E_{PC} (V)	ΔE_P (V)
PCAgMn-A	0,579	0,071	0,508
PCAg	0,584	0,098	0,486
PCMn3	0,545	0,135	0,410

Verifica-se que o eletrodo PCAgMn-A possui um E_{PA} maior que o observado no eletrodo PCMn3 e praticamente igual ao eletrodo modificado PCAg, portanto, o eletrodo PCAgMn-A possui uma atividade catalítica pior do que o eletrodo PCMn3 e praticamente igual ao eletrodo PCAg. O E_{PA} indica que o processo de oxidação necessita de uma maior energia para ocorrer, então, pode-se concluir que a superfície do eletrodo PCAgMn-A proporciona um mecanismo de oxidação com uma maior E_A do que o eletrodo PCMn3 e praticamente igual ao eletrodo PCAg.

Este eletrodo apresentou um maior ΔE_P do que o eletrodo PCMn3 e do PCAg. As implicações destas constatações são as mesmas descritas para o eletrodo PCAgMn-A.

A partir dos valores de I_p , construiu-se o gráfico para a curva de calibração dos sistemas com os eletrodos PCAg, o PCMn3 e o com PCAgMn-A. As curvas estão representadas na Figura 14.

Figura 14 – Curvas analíticas para o catecol nos sistemas com os eletrodos PCAg (●), o PCMn3 (▲) e o PCAgMn-A (■).



Fonte: Autor.

Obteve-se a equação da reta para o gráfico de I_p por concentração ($\mu mol L^{-1}$) contido na Figura 14. A equação da reta esta representada na Equação 7.

$$\text{Corrente } (\mu A) = 0,4599 + 0,0219 \text{ Concentração } (\mu mol L^{-1}) \quad (7)$$

Os valores de R^2 e coeficiente angular obtido para as equações de reta dos eletrodos PCAg, o PCMn3 e o com PCAgMn-A estão na Tabela 8.

Tabela 8 – Valores de R^2 e coeficiente angular obtido para a equação de reta dos eletrodos PCAg, o PCMn3 e o PCAgMn-A.

Eletrodo	R^2	Coeficiente angular ($L \mu mol^{-1}$)
PCAgMn-A	0,9989	0,0219
PCAg	0,9999	0,0218
PCMn3	0,9999	0,0238

Comparando-se este valor do R^2 com o valor obtido a partir das Equações 2 e 4,

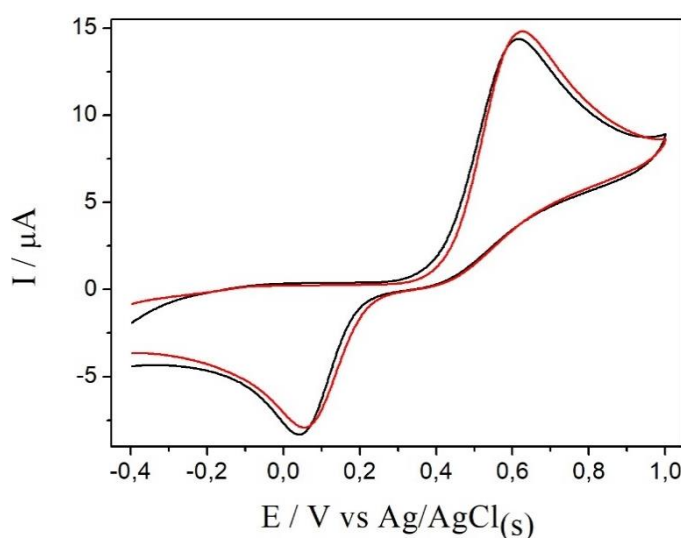
observa-se que o valor de R^2 do eletrodo PCAgMn-A é menor do que os valores para os eletrodos PCAg e o PCMn3. Ou seja, não foi possível observar efeito sinérgico entre as AgNPs e o [Mn-TPyP]Ac na matriz do eletrodo.

O coeficiente angular da Equação 6 é menor do que o coeficiente angular da Equação 4 e não é significativamente maior do que o coeficiente angular da Equação 2, indicando que o eletrodo PCAgMn-A não proporcionou uma significativa melhora nas análises voltamétricas do catecol.

4.6 Eletrodos PCAgMn-C2, 3 e 5

Para a determinação do catecol utilizando o sistema com o eletrodo PCAgMn-C2, realizou-se, inicialmente, o mesmo procedimento descrito para o eletrodo PC. Comparou-se os voltamogramas obtidos com os eletrodos PCAgMn-C2 e o PCMn2 para verificar se existe efeito sinérgico entre o [Mn-TPyP]Ac na matriz e as AgNPs na superfície. Os voltamogramas referentes as adições de 1000 μL da solução de catecol realizadas com os eletrodos PCAgMn-C2 e o PCMn2 estão representados na Figura 15.

Figura 15 – Voltamogramas referentes as adições de 1000 μL da solução de catecol realizadas com os eletrodos PCAgMn-C2 (■) e o PCMn2 (■).



Fonte: Autor.

Nota-se nos voltamogramas contidos na Figura 15 que o catecol passou pelos mesmos processos eletroquímicos ocorridos no eletrodo PC. Os E_{PA} , os E_{PC} e os ΔE_P dos eletrodos PCAgMn-C2 e o PCMn2 estão na Tabela 9.

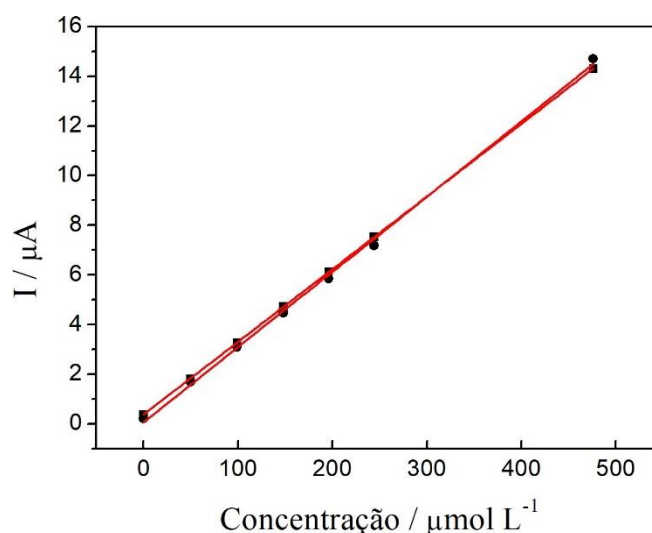
Tabela 9 – Valores de E_{PA} , de E_{PC} e de ΔE_P dos eletrodos PCAgMn-C2 e o PCMn2.

Eletrodo	E_{PA} (V)	E_{PC} (V)	ΔE_P (V)
PCAgMn-C2	0,603	0,064	0,539
PCMn2	0,611	0,063	0,548

Verifica-se que o eletrodo PCAgMn-C2 possui um E_{PA} próximo ao observado no eletrodo PCMn2, portanto, o eletrodo PCAgMn-C2 possui uma atividade catalítica semelhante ao eletrodo PCMn2. Isso indica que o mecanismo de oxidação de proporcionado por ambos eletrodos são semelhantes e necessitam de E_A com valores próximos.

Este eletrodo apresentou um ΔE_P próximo ao eletrodo c PCMn2, indicando que os processos apresentados pelo catecol nos voltamogramas possuem um caráter de reversibilidade semelhante.

A partir dos valores de I_P , construiu-se o gráfico para a curva de calibração dos sistemas com os eletrodos PCAgMn-C2 e o PCMn2. As curvas estão representadas na Figura 16.

Figura 16 – Curvas analíticas para o catecol nos sistemas com os eletrodos PCAgMn-C2 (■) e o PCMn2 (●).

Fonte: Autor.

Obteve-se a equação da reta para o gráfico de I_P por concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$) contido na Figura 16. A equação da reta esta representada na Equação 8.

$$\text{Corrente } (\mu A) = 0,3761 + 0,0293 \text{ Concentração } (\mu mol L^{-1}) \quad (8)$$

Os valores de R^2 e coeficiente angular obtido para as equações de reta dos eletrodos PCAgMn-C2 e o PCMn2 estão na Tabela 10.

Tabela 10 – Valores de R^2 e coeficiente angular obtido para a equação de reta dos eletrodos PCAgMn-C2 e o PCMn2.

Eletrodo	R^2	Coeficiente angular ($L \mu mol^{-1}$)
PCAgMn-C2	0,9999	0,0293
PCMn2	0,9984	0,0303

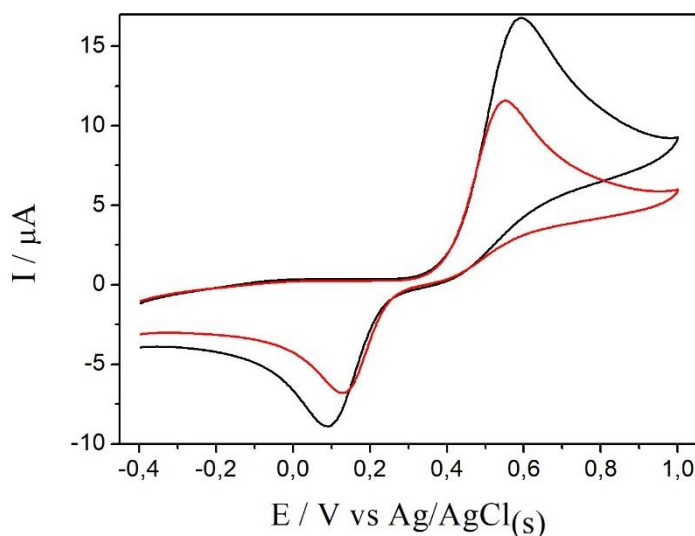
Comparando-se este valor do R^2 com o valor obtido a partir da Equação 3, pode-se concluir que a técnica utilizando o eletrodo PCAgMn-C2 proporciona uma melhor linearidade do sinal observado com a variação da concentração do catecol.

O coeficiente angular da Equação 8 é próximo do coeficiente angular da Equação 3. Portanto, neste eletrodo não foi possível observar interações sinérgicas entre o [Mn-TPyP]Ac na matriz e as AgNPs na superfície do eletrodo.

Um motivo para que o eletrodo PCAgMn-C2 e o PCMn2 que possuem valores muito próximos de E_{PA} , ΔE_P e coeficiente angular seria de que as AgNPs não foram eficientemente agregadas na superfície do eletrodo pela técnica de modificação utilizada.

Para a determinação do catecol utilizando o sistema com o eletrodo PCAgMn-C3, realizou-se, inicialmente, o mesmo procedimento descrito para o eletrodo PC. Comparou-se os voltamogramas obtidos com os eletrodos PCAgMn-C3 e o PCMn3 para verificar se existe efeito sinérgico entre o [Mn-TPyP]Ac na matriz e as AgNPs na superfície. Os voltamogramas referentes as adições de 1000 μL da solução de catecol realizadas com os eletrodos PCAgMn-C3 e o PCMn3 estão representados na Figura 17.

Figura 17 – Voltamogramas referentes as adições de 1000 μL da solução de catecol realizadas com os eletrodos PCAgMn-C3 (■) e o PCMn3 (■).



Fonte: Autor.

Nota-se nos voltamogramas contidos na Figura 17 que o catecol passou pelos mesmos processos eletroquímicos ocorridos no eletrodo PC. Os E_{PA} , os E_{PC} e os ΔE_P dos eletrodos PCAgMn-C3 e o PCMn3 estão na Tabela 11.

Tabela 11 – Valores de E_{PA} , de E_{PC} e de ΔE_P dos eletrodos PCAgMn-C3 e o PCMn3.

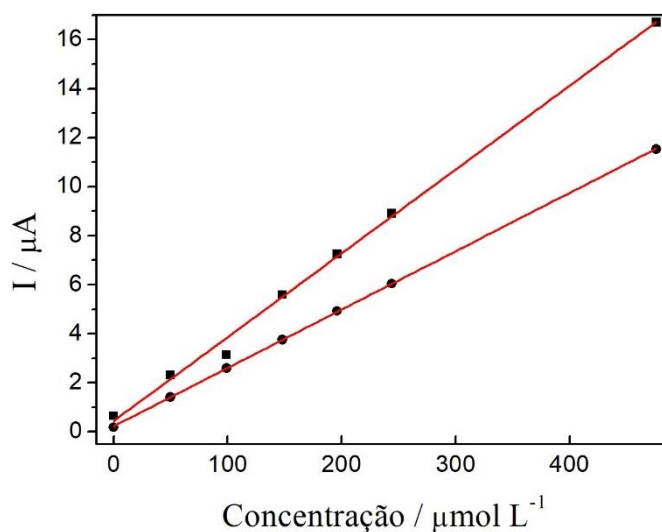
Eletrodo	E_{PA} (V)	E_{PC} (V)	ΔE_P (V)
PCAgMn-C3	0,584	0,093	0,491
PCMn3	0,545	0,135	0,410

Verifica-se, então, que o eletrodo PCAgMn-C3 possui um E_{PA} maior que o observado no eletrodo PCMn3, portanto, o eletrodo com AgNPs possui uma atividade catalítica melhor do que o eletrodo PCMn3. O E_{PA} indica que o processo de oxidação necessita de uma maior energia para ocorrer, então, pode-se concluir que a superfície do eletrodo quando as AgNPs se agregam o mecanismo de oxidação possui uma maior E_A do que o eletrodo com apenas 3 % [Mn-TPyP]Ac na matriz.

Este eletrodo apresentou um maior ΔE_P , indicando que os processos apresentados pelo catecol nos voltamogramas possui um caráter menos reversível do que o eletrodo PCMn3.

A partir dos valores de I_p , construiu-se o gráfico para a curva de calibração dos sistemas com os eletrodos PCAgMn-C3 e o PCMn3. As curvas estão representadas na Figura 18.

Figura 18 – Curvas analíticas para o catecol nos sistemas com os eletrodos PCAgMn-C3 (■) e o PCMn3 (●).



Fonte: Autor.

Obteve-se a equação da reta para o gráfico de I_p por concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$) contido na Figura 18. A equação da reta esta representada na Equação 9.

$$\text{Corrente } (\mu A) = 0,4452 + 0,0342 \text{ Concentração } (\mu\text{mol L}^{-1}) \quad (9)$$

Os valores de R^2 e coeficiente angular obtido para as equações de reta dos eletrodos PCAgMn-C3 e o PCMn3 estão na Tabela 12.

Tabela 12 – Valores de R^2 e coeficiente angular obtido para a equação de reta dos eletrodos PCAgMn-C3 e o PCMn3.

Eletrodo	R^2	Coeficiente angular ($\text{L } \mu\text{mol}^{-1}$)
PCAgMn-C3	0,9960	0,0342
PCMn3	0,9999	0,0238

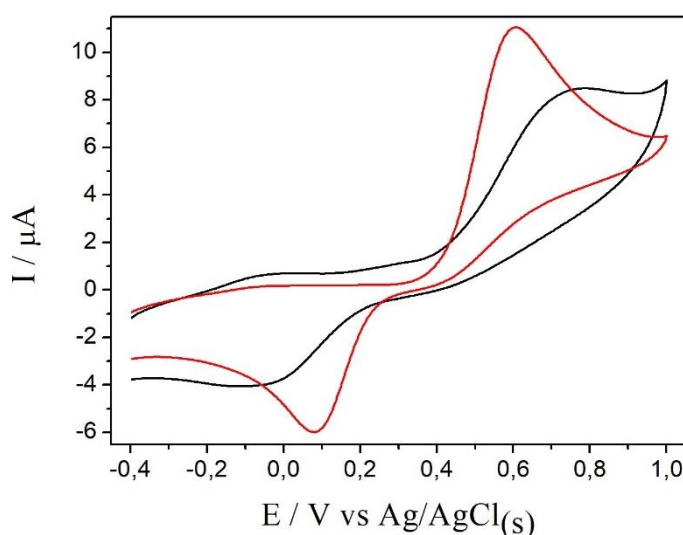
Comparando-se este valor do R^2 com o valor obtido a partir da Equação 4, observa-se que a técnica utilizando o eletrodo PCAgMn-C3 não proporciona uma melhor linearidade do sinal observado com a variação da concentração do catecol em relação ao eletrodo PCMn3.

O coeficiente angular da Equação 9 é maior do que o coeficiente angular da Equação 4, indicando que a modificação do eletrodo PCAgMn-C3 proporcionou uma significativa melhora nas análises voltamétricas do catecol. Portanto, a agregação eletrostática das AgNPs

na superfície do eletrodo PCMn3 aumentou a área eletroativa e/ou catalisou a transferência de elétrons no processo de oxidação do catecol.

Para a determinação do catecol utilizando o sistema com o eletrodo PCAgMn-C5, realizou-se, inicialmente, o mesmo procedimento descrito para o eletrodo PC. Comparou-se os voltamogramas obtidos com os eletrodos PCAgMn-C5 e o PCMn5 para verificar se existe efeito sinérgico entre o [Mn-TPyP]Ac e as AgNPs na superfície. Os voltamogramas referentes as adições de 1000 μ L da solução de catecol realizadas com os eletrodos PCAgMn-C5 e o PCMn5 estão representados na Figura 19.

Figura 19 – Voltamogramas referentes as adições de 1000 μ L da solução de catecol realizadas com os eletrodos PCAgMn-C5 (■) e o PCMn5 (■).



Fonte: Autor.

Nota-se nos voltamogramas contidos na Figura 19 que o catecol passou pelos mesmos processos eletroquímicos ocorridos no eletrodo PC. Os E_{PA} , os E_{PC} e os ΔE_P dos eletrodos PCAgMn-C5 e o PCMn5 estão na Tabela 13.

Tabela 13 – Valores de E_{PA} , de E_{PC} e de ΔE_P dos eletrodos PCAgMn-C5 e o PCMn5.

Eletrodo	E_{PA} (V)	E_{PC} (V)	ΔE_P (V)
PCAgMn-C5	0,699	- 0,022	0,721
PCMn5	0,596	0,086	0,510

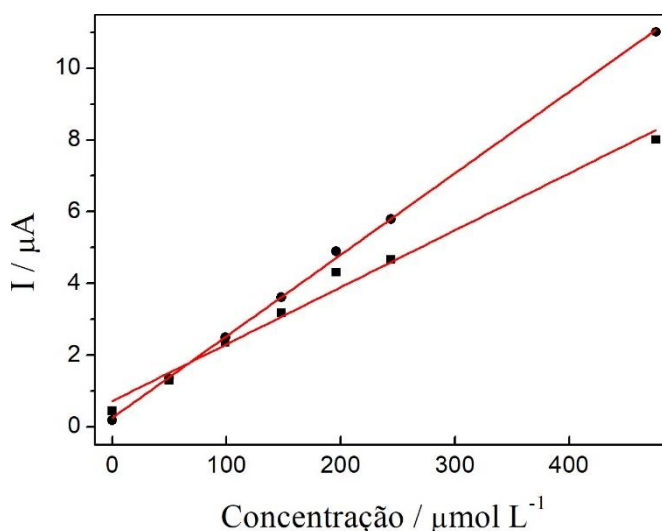
Verifica-se que o eletrodo PCAgMn-C5 possui um E_{PA} maior que o observado no eletrodo PCMn5, portanto, o eletrodo PCMn5 possui uma atividade catalítica melhor do que o

eletrodo PCAgMn-C5. O E_{PA} indica que o processo de oxidação necessita de uma maior energia para ocorrer, então, pode-se concluir que a superfície do eletrodo quando as AgNPs se agregam o mecanismo de oxidação possui uma maior E_A do que o eletrodo PCMn5.

Este eletrodo apresentou um maior ΔE_p , indicando que os processos apresentados pelo catecol nos voltamogramas possui um caráter menos reversível do que o eletrodo PCMn5.

A partir dos valores de I_p , construiu-se o gráfico para a curva de calibração dos sistemas com os eletrodos PCAgMn-C5 e o PCMn5. As curvas estão representadas na Figura 20.

Figura 20 – Curvas analíticas para o catecol nos sistemas com os eletrodos PCAgMn-C5 (■) e o PCMn5 (●).



Fonte: Autor.

Obteve-se a equação da reta para o gráfico de I_p por concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$) contido na Figura 20. A equação da reta esta representada na Equação 10.

$$\text{Corrente } (\mu A) = 0,7161 + 0,0159 \text{ Concentração } (\mu\text{mol L}^{-1}) \quad (10)$$

Os valores de R^2 e coeficiente angular obtido para as equações de reta d os eletrodos PCAgMn-C5 e o PCMn5 estão na Tabela 14.

Tabela 14 – Valores de R^2 e coeficiente angular obtido para a equação de reta dos eletrodos PCAgMn-C5 e o PCMn5.

Eletrodo	R^2	Coeficiente angular ($L \mu\text{mol}^{-1}$)
PCAgMn-C5	0,9859	0,0159
PCMn5	0,9993	0,0227

Comparando-se este valor do R^2 com o valor obtido a partir da Equação 5, observa-se que a técnica utilizando o eletrodo PCAgMn-C5 não proporciona uma melhor linearidade do sinal observado com a variação da concentração do catecol em relação ao eletrodo PCMn5.

O coeficiente angular da Equação 10 foi de 0,0159, este valor é próximo do coeficiente angular da Equação 5. Portanto, neste eletrodo não foi possível observar interações sinérgicas entre o [Mn-TPyP]Ac na matriz e as AgNPs na superfície do eletrodo. Para este eletrodo observou-se o efeito contrário ao esperado, pois além de a modificação com AgNPs na superfície não melhorar a determinação do catecol a sensibilidade do eletrodo diminuiu. Um motivo para que o eletrodo PCAgMn-C5 apresentar uma sensibilidade menor do que o eletrodo PCMn5 seria que as AgNPs na superfície diminuíram a área eletroativa e/ou dificulta transferência de elétrons no processo de oxidação do catecol.

Observou-se que alguns eletrodos com ambos os modificadores apresentaram uma melhora na sua resposta eletroquímica, no entanto, outros tiveram uma piora. Os valores dos coeficientes angulares, dos ΔE_A e dos E_{PA} obtidas para todos os eletrodos estão contidos na Tabela 15.

Tabela 15 – Valores dos coeficientes angulares, dos ΔE_A e dos E_{PA} obtidas para todos os eletrodos.

Eletrodo	Coeficiente angular	ΔE_p (V)	E_{PA} (V)
PC	0,0102	0,510	0,596
PCAg	0,0218	0,486	0,584
PCMn2	0,0303	0,548	0,611
PCMn3	0,0238	0,410	0,545
PCMn5	0,0227	0,510	0,596
PCAgMn-A	0,0219	0,508	0,579
PCAgMn-B	0,0227	0,610	0,650
PCAgMn-C2	0,0293	0,539	0,603
PCAgMn-C3	0,0342	0,491	0,584
PCAgMn-C5	0,0159	0,721	0,699

Observa-se que dentre os eletrodos com AgNPs na matriz o que apresentou a maior sensibilidade para catecol foi o eletrodo PCAgMn-B. No entanto, os valores de coeficiente angular obtidos nas equações de reta dos eletrodos com AgNPs matriz não estão entre os maiores dentre os eletrodos preparados.

Nota-se que os eletrodos que apresentaram os maiores valores de coeficiente angular são os eletrodos modificados com [Mn-TPyP]Ac na matriz (PCAgMn-C3 0,0342; PCMn2 0,0303; e PCAgMn-C2 0,0293 possuem os maiores coeficientes angulares). Demonstrando que, dentre os dados obtidos até este momento, o [Mn-TPyP]Ac apresenta-se como um melhor modificador quando contido na matriz do eletrodo.

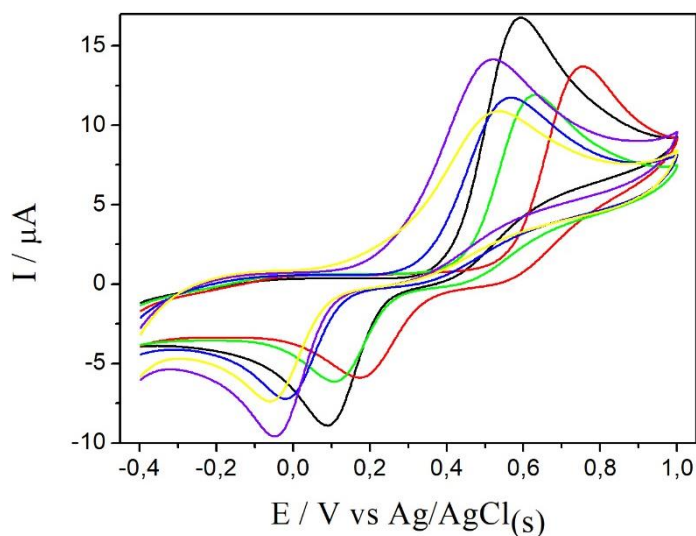
Após determinar qual o eletrodo que apresentou a maior sensibilidade para catecol, o eletrodo PCAgMn-C3, realizou-se estudos em diferentes pHs para otimizar as condições experimentais da determinação do catecol.

4.7 Estudo de pHs

Realizaram-se as análises de voltametria cíclica em diferentes pHs. O eletrodo PCAgMn-C3 foi escolhido para esse estudo devido aos motivos apresentados anteriormente. As soluções utilizadas nas análises de voltametria cíclica foram de NaAc 0,1 mol L⁻¹ nos pHs 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0 e tampão NaAc/HAc 0,1 mol L⁻¹ (pH 4,7). Os voltamogramas

referentes as análises de catecol em solução de NaAc 0,1 mol L⁻¹ nos pHs 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0 e na solução tampão de NaAc/HAc 0,1 mol L⁻¹ com o eletrodo PCAgMn-C3 estão representados na Figura 21.

Figura 21 – Voltamogramas referentes as análises de catecol em solução de NaAc 0,1 mol L⁻¹ nos pHs 2,0 (■), 4,0 (■), 6,0 (■), 8,0 (■) e 10,0 (■) e na solução tampão de NaAc/HAc 0,1 mol L⁻¹ (■) com o eletrodo PCAgMn-C3.



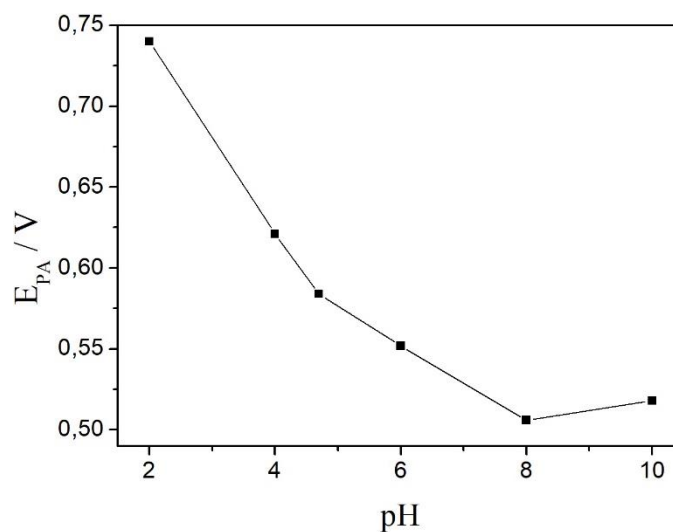
Fonte: Autor.

Partindo-se dos voltamogramas contidos na Figura 21, determinou-se os valores de E_{PA} e de I_P obtidos em cada solução. Os valores de ΔE_A , de E_{PA} e de I_P estão contidos na Tabela 16.

Tabela 16 – Valores de ΔE_A , de E_{PA} e de I_P obtidos em cada solução.

pH	ΔE_A (V)	I_P (μA)	E_{PA} (V)
2,0	0,559	13,583	0,740
4,0	0,508	11,865	0,621
Tampão	0,491	16,710	0,584
6,0	0,564	11,664	0,552
8,0	0,545	14,063	0,506
10,0	0,569	10,806	0,518

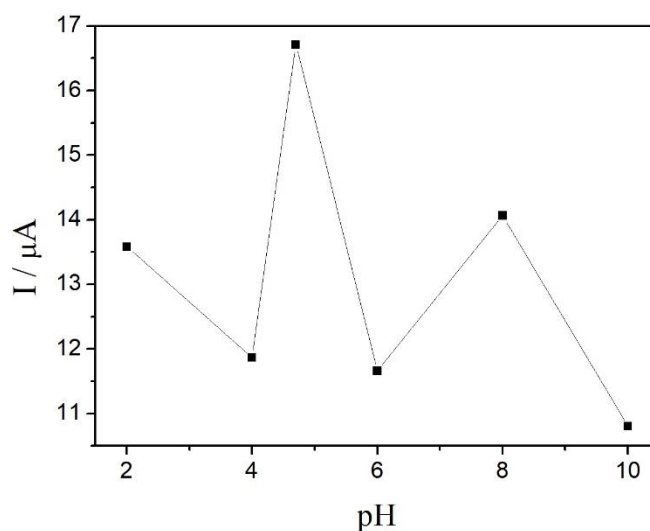
A partir dos dados contidos na Tabela 16, construiu-se um gráfico do pH da solução pelo E_{PA} . O gráfico dos pHs das soluções pelos valores de E_{PA} está representado na Figura 22.

Figura 22 – Grafico do pH da solução pelo valor de E_{PA} .

Fonte: Autor.

Observa-se na Figura 22 que, com o aumento do pH da solução, para a mesma concentração de catecol diminui o E_{PA} (exceto no pH 10 que é um pouco maior do que no pH 8,0). Portanto, a solução de NaAc $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 8,0 foi a condição que apresentou o menor E_{PA} e, conseqüentemente, o meio que cataliza melhor a reação de oxidação apresentada pelo catecol.

A partir dos dados contidos na Tabela 2, construiu-se um gráfico do pH da solução pela I_p . O gráfico dos pHs das soluções pelos valores de I_p está representado na Figura 23.

Figura 23 – Gráfico dos pHs das soluções pelos valores de I_p .

Fonte: Autor.

Não observa-se nenhuma tendência dos valores de I_p na determinação de catecol com relação aos pHs estudados, mas pode-se verificar que a condição onde a I_p é maior é no pH 4,7. Este teste foi realizado na solução tampão NaAc/HAc 0,1 mol L⁻¹.

A partir dos dados da Tabela 16 e dos voltamogramas das Figuras 22 e 23, nota-se a condição no qual há maior sensibilidade do eletrodo PCAgMn-C3 é quando utiliza-se a solução tampão de NaAc/HAc 0,1 mol L⁻¹. O motivo que pode causar esses resultados para a determinação do catecol é que a solução tampão de NaAc/HAc 0,1 mol L⁻¹, que possui pH 4,7, por estabilizar melhor o pH da solução na célula eletroquímica do que as outras soluções, pode proporcionar uma maior constância na quantidade de íons H₃O⁺ no meio, que influencia nas reações de oxidação e redução do catecol, proporciona uma melhor resposta eletroquímica.

5 CONCLUSÃO

Considerando os resultados obtidos para a síntese das AgNPs, do complexo [Mn-TPyP]Ac, a preparação e modificação dos eletrodos de pasta de carbono e estudo de pH para a determinação do catecol por voltametria cíclica, pode-se concluir que foi possível atingir os objetivos deste trabalho.

O eletrodo PC mostrou-se inferior na sua resposta eletroquímica ao catecol em relação a todos os eletrodos modificados, demonstrando que as AgNPs e a [Mn-TPyP]Ac são modificadores eficientes para eletrodos de pasta de carbono em análises de voltametria cíclica. O eletrodo de pasta de carbono modificado que apresentou a maior sensibilidade para detectar a mudança de corrente com a mudança de concentração de catecol foi o modificado PCAgMn-C3. O R^2 obtido para este eletrodo não foi o maior dentre os preparados neste trabalho (0,9960), no entanto, o valor está significativamente próximo de, o que está adequado para análises realizadas na faixa de concentrações utilizadas na curva de calibração.

No estudo de pH, a solução que apresentou a maior I_p para a mesma concentração de catecol foi a do tampão NaAc/HAc 0,1 mol L⁻¹. O motivo que pode causar esse resultado para a determinação do catecol é que a solução tampão de NaAc/HAc 0,1 mol L⁻¹ por estabilizar melhor o pH da solução na célula eletroquímica do que as outras soluções, o tampão proporciona uma maior constância na quantidade de íons H₃O⁺, proporciona uma melhor resposta eletroquímica.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ALBUQUERQUE, J., E. **Estudo por espectroscopia fotoacústica de processos fotoquímicos em uma matriz polimérica.** Tese de doutorado, Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade Estadual de São Paulo, 1992.
- [2] AGGARWAL, L., P., F. **Interações das porfirinas aquo-solúveis TPPS4 e TMPyP com sistemas biológicos e modelos.** Tese de doutorado, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade Estadual de São Paulo, 2005.
- [3] NETO, D., S. **Interação da porfirina catiônica meso-tetrakis (4-N-metilpiridil) com vesículas de fosfolípido nos estados gel e líquido cristalino.** Tese de doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de São Paulo, 2014.
- [4] BIESAGA, M.; PYRZYŃSKA, K.; TROJANOWICZ, M. Porphyrins in analytical chemistry. A review. **Talanta**, vol 51, pages 209-224, 2000.
- [5] BRESLOW, R.; HUANG, Y.; ZHANG, X.; YANG, J. An artificial cytochrome P450 that hydroxylates unactivated carbons with regio- and stereoselectivity and useful catalytic turnovers. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, vol. 94, pages 11156-11158, 1997.
- [6] YU, X., O.; HUANG, J., S.; ZHOU, X., G.; CHE, C., M. Amidation of Saturated C–H Bonds Catalyzed by Electron-Deficient Ruthenium and Manganese Porphyrins. A Highly Catalytic Nitrogen Atom Transfer Process. **Organic Letters**, vol 2, pages 2233-2236, 2000.
- [7] DOBSON, D., J.; SAINI, S. Porphyrin-Modified Electrodes as Biomimetic Sensors for the Determination of Organohalide Pollutants in Aqueous Samples. **Analytical Chemistry**, vol 69, pages 3532-3538, 1997.
- [8] GUERRA, S., V.; KUBOTA, L., T.; XAVIER, C., R.; NAKAGAKI, S. Experimental Optimization of Selective Hydrazine Detection in Flow Injection Analysis Using a Carbon Paste Electrode Modified with Copper Porphyrin Occluded into Zeolite Cavity. **Analytical Sciences**, vol 15, pages 1231-1234, 1999.
- [9] MESÁROŠ, Š.; GRUNFELD, S.; MESÁROŠOVÁ, A.; BUSTIN, D.; MALINSKI, T. Determination of Nitric Oxide Saturated (Stock) Solution by Chronoamperometry on a Porphyrine Microelectrode. **Analytica Chimica Acta**, vol 339, pages 265-270, 1997.
- [10] MALINSKI, T.; TAHA, Z.; GRUNFELD, S. Diffusion of Nitric Oxide in the Aorta Wall Monitored in Situ by Porphyrinic Microsensor. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, vol 193, pages 1076-1082, 1993.
- [11] MALINSKI, T.; TAHA, Z. Nitric Oxide Release from a Single Cell Measured in Situ by a Porphyrinic-Based Microsensor. **Nature**, vol 358, pages 676-677, 1992.
- [12] SOLOMON, S., D.; BAHADORY, M.; JEYARAJASINGAM, A., V.; RUTKOWSKY, S., A.; BORITZ, C. Synthesis and Study of Silver Nanoparticles. **Journal of Chemical Education**, vol 84, pages 322-325, 2007.

- [13] SUN, Y.; XIA, Y. Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. **Science**, vol 298, pags 2176-2179, 2002.
- [14] EL-NOUR, K., M., M., A.; EFTAIHA, A.; AL-WARTHAN, A.; AMMAR, R., A., A. Synthesis and applications of silver nanoparticles. **Arabian Journal of Chemistry**, vol 3, pags 135-140, 2010.
- [15] H. J. LEE, S. Y. YEO, S. H. JEONG. Antibacterial Effect of Nanosized Silver Colloidal Solution on Textile Fabrics. **Journal of Materials Science**, vol 38, pags 2199-2204, 2003.
- [16] GUO, J., Z.; CUI, H.; ZHOU, W.; WANG, W. Ag Nanoparticle-Catalyzed Chemiluminescent Reaction Between Luminol and Hydrogen Peroxide. **Journal of Photochemistry and Phobiology A: Chemistry**, vol 193, pags 89-96, 2008.
- [17] MANNO, D.; FILIPPO, E.; DI GIULIO, M.; SERRA, A. Synthesis and Characterization of Starch-Stabilized Ag Nanostructures for Sensors Applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol 354, pags 5515-5520, 2008.
- [18] NANTAPHOLA, S.; CHAILAPAKULA, O.; SIANGPROHC, W. Sensitive and Selective Electrochemical Sensor Using Silver Nanoparticles Modified Glassy Carbon Electrode for Determination of Cholesterol in Bovine Sérum. **Sensors and Actuators B: Chemical**, vol 207, pags 193-198, 2015.
- [19] KAURA, B.; PANDIYANB, T.; SATPATIC, B.; SRIVASTAVA, R. Simultaneous and Sensitive Determination of Ascorbic Acid, Dopamine, Uric Acid, and Tryptophan with Silver Nanoparticles-Decorated Reduced Graphene Oxide Modified Electrode. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, vol 111, pags 97-106, 2013.
- [20] GOULART, L., A.; GONÇALVES, R.; CORREA, A., A.; PEREIRA, E., C.; MASCARO, L., H. Synergic Effect of Silver Nanoparticles and Carbon Nanotubes on the Simultaneous Voltammetric Determination of Hydroquinone, Catechol, Bisphenol A and Phenol. **Microchemical Acta**, vol 186, nº 12, 2018.
- [21] ADAMS, R., N. Carbon Paste Electrodo. **Analytical Chemistry**, vol 30, pag 1576, 1958.
- [22] ŠVANCARA, I.; VYTRÁS, K.; KALCHER, K.; WALCARIUS, A.; WANGD, J. Carbon Paste Electrodes in Facts, Numbers, and Notes: A Review on the Occasion of the 50-Years Jubilee of Carbon Paste in Electrochemistry and Electroanalysis. **Electroanalysis**, vol 21, pags 7-28, 2009.
- [23] KALCHER, K. Chemically Modified Carbon Paste Electrodes in Voltammetric Analysis. **Electroanalysis**, vol 2, pags 419-433, 1989.
- [24] JACOBS, E., S. Anodic Stripping Voltammetry of Gold and Silver with Carbon Paste Electrodes. **Analytical Chemistry**, vol 35, pags 2112-2115, 1963.
- [25] KUWANA, T.; FRENCH, W., G. Electrooxidation or Reduction of Organic Compounds into Aqueous Solutions Using Carbon Paste Electrode. **Analytical Chemistry**, vol 36, pags 241-242, 1963.

- [26] GENO, P., W.; RAVICHANDRAN, K.; BALDWIN, R., P. Chemically Modified Carbon Paste Electrodes: part IV. Electrostatic Binding and Electrocatalysis at Poly(4-Vinylpyridine)-Containing Electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, vol 183, pages 155-166, 1985.
- [27] ETIENNE, M.; BESSIERE, J.; WALCARIUS, A. Voltammetric Detection of Copper II at a Carbon Paste Electrode Containing Na Organically Modified Sílica. **Sensors and Actuators B: Chemical**, vol 76, pages 531-538, 2001.
- [28] JASINSKI, R. A new fuel cell cathode catalyst. **Nature**, vol 201, pages 1221-1213, 1964.
- [29] CARDOSO, W., S.; GUSHIKEM, Y. Electrocatalytic Oxidation of Nitrite on a Carbon Paste Electrode Modified with Co(II) Porphyrin Adsorbed on SiO₂/SnO₂/Phosphate Prepared by the Sol–Gel Method. **Journal of Analytical Chemistry**, vol 583, pages 300-306, 2005.
- [30] BALASOIUA, S., C.; STADENA, R., I., S., V.; STADENA, J., S., V.; PRUNEANUB, S.; RADUC, G., L. Carbon and diamond paste microelectrodes based on Mn(III) porphyrins for the determination of dopamine. **Analytica Chimica Acta**, vol 668, pages 201-207, 2010.
- [31] Catechol. <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Catechol>>. Acessado em: dia 20 de novembro de 2019.
- [32] ARAÚJO, A., S. **Síntese e caracterização de complexos de rutênio com ligantes fenólicos**. Dissertação de mestrado, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade Estadual de São Paulo, 2008.
- [33] LANE, R., F.; HUBBARD, A., T. Differential Double Pulse Voltammetry at Chemically Modified Platinum Electrodes for in Vivo Determination of Catecholamines. **Analytical Chemistry**, vol 48, pages 1287-1293, 1976.
- [34] KAWAI, S.; NAGATSU, T.; IMANARI, T.; TAMURA, Z. Gas chromatography of catecholamines and related compounds. **Chemical and Pharmaceutical Bulletin**, vol 14, pages 618-621, 1965.
- [35] ENGELMAN, K.; PORTNOY, B.; LOVENBERG, W. A sensitive and specific double-isotope derivative method for the determination of catecholamines in biological specimens. **The American Journal of the Medical Sciences**, vol 255, pages 259-268, 1968.
- [36] FUXE, K.; JONSSON, G. The histochemical fluorescence method for the demonstration of catecholamines: theory, practice and application. **The Journal of Histochemistry and Cytochemistry**, vol 21, pages 293-311, 1973.
- [37] UNNIKRISSHNNAN, B.; RU, P. L.; CHEN, S. M. Electrochemically synthesized Pt–MnO₂ composite particles for simultaneous determination of catechol and hydroquinone. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 169, p. 235 - 242, 2012.