

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS – MG

REGIANE MICAELA MARTINS NASCIMENTO

**IMOBILIZAÇÃO DE METALOF TALOCIANINAS EM
POLI(DIMETILSILOXANO): PREPARAÇÃO,
CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES
ELETROQUÍMICAS**

ALFENAS/MG

2019

REGIANE MICAELA MARTINS NASCIMENTO

**IMOBILIZAÇÃO DE METALOFTALOCIANINAS EM POLI
(DIMETILSILOXANO): PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES
ELETROQUÍMICAS**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal de Alfenas.

Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Luiz Pissetti.

Coorientadora: Profa. Dra. Márcia Regina Cordeiro

ALFENAS/MG

2019

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas

N244i Nascimento, Regiane Micaela Martins.
Imobilização de metaloftalocianinas em poli(dimetilsiloxano):
preparação, caracterização e propriedades eletroquímicas. / Regiane Micaela
Martins Nascimento – Alfenas/MG, 2019.
72 f.: il. –

Orientador: Fábio Luiz Pissetti.
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas,
2019.
Bibliografia.

1. Dimetilpolisiloxanos. 2. Ácido Ascórbico. 3. Ácido Úrico. 4.
Dopamina. 5. Grafite. I. Pissetti, Fábio Luiz. II. Título.

CDD-546

Regiane Micaela Martins Nascimento

“Imobilização de metaloftalocianinas em poli(dimetilsiloxano): preparação, caracterização e propriedades eletroquímicas”

A Banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Química Inorgânica.

Aprovado em: 29/04/2019

Prof. Dr. Fábio Luiz Pissetti

Instituição: Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG

Assinatura: _____



Prof. Dr. Eduardo Tonon de Almeida

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG

Assinatura: _____



Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira –

Instituição: Universidade Federal Fluminense - UFF

Assinatura: _____



AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus por estar viva e com saúde, e me dar a oportunidade de realizar mais um sonho. Deus não me desamparou em nenhum momento, sempre esteve ao meu lado, e com a interseção de Nossa Senhora Aparecida ao qual sou tão devota, termino mais uma etapa tão sonhada. Obrigada meu Deus!

Ao meu esposo Thalisson pela oportunidade de estar morando na cidade de Alfenas e viver a Universidade, aprender, buscar e sonhar com seus incentivos e apoio constantes.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Fábio Luiz Pissetti e Prof^a. Dr^a. Márcia Regina Cordeiro, pela orientação, dedicação, amizade e sobretudo um amor a profissão que me ensinaram, sempre com muita paciência, mesmo diante das minhas dificuldades nunca se cansaram e sempre me ensinaram, cada um à sua maneira, mas de forma que, se hoje me torno Mestre é graças à vocês!

À Prof^a. Dr^a. Alzira Maria Serpa Lucho e a Pós-Doutoranda Ana Cristina Honorato de Castro pela grandiosa colaboração no estudo das propriedades eletroquímicas dos materiais.

À minha família, que sempre esteve ao meu lado incentivando e me ensinando a correr atrás dos meus sonhos, em especial: minha mãe Maria Aparecida, meu pai José Marcos e minha irmã Simone.

Aos colegas do Labiq e funcionários da Universidade Federal de Alfenas, em especial: Suení, Luana, Mariane, Luiz Felipe, Professor Tonon, Natália, Lia e Júlia vocês contribuíram muito para a realização desse trabalho.

À Prof^a. Dr^a. Dalva Lúcia Araújo Faria do Instituto de Química da Universidade Federal de São Paulo (USP), por ter autorizado sua aluna Pós-Doutoranda Isabela Sodré, ao qual também agradeço imensamente pela colaboração ao realizar as análises de UV/visível por refletância difusa.

À Universidade Federal de Alfenas pelos recursos oferecidos e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível (CAPES) pelo financiamento.

*“Nunca deixe que lhe digam que não vale a pena
Acreditar no sonho que se tem
Ou que seus planos nunca vão dar certo
Ou que você nunca vai ser alguém”*

Renato Russo

RESUMO

O ácido ascórbico, também denominado como Vitamina C, está presente em vários alimentos, especialmente em frutas e vegetais, e participa na prevenção de várias doenças infecciosas, também está presente nas indústrias farmacêuticas e alimentícias, por ser um antioxidante, ajuda a combater mudanças e alterações indesejáveis no aroma, sabor e cor; prolongando assim o tempo de estocagem desses produtos. Atualmente, são empregadas diferentes técnicas para a determinação dessa substância, dentre elas as eletroanalíticas. Pesquisas nessa área procuram obter eletrodos que possuam características de alta sensibilidade e seletividade, buscando uma determinação mais eficiente. Este trabalho teve como objetivo sintetizar Metalofalocianinas (MPc) de Níquel, Zinco e Cobalto. Através de Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR), Espectroscopia na região do UV/visível, e Análise Termogravimétrica (TG), foi evidenciado a formação das MPcs. Estas posteriormente, foram utilizadas nas sínteses das redes poliméricas de PDMS e ATPMS (3-aminopropiltriétoxisilano). Essa rede polimérica serviu como suporte para as MPcs, sendo possível obter um material que foi utilizado como um eletrodo quimicamente modificado com pasta de grafite. Essas redes poliméricas contendo as MPcs foram também caracterizadas por Espectroscopia vibracional na região do infravermelho, UV/visível e por Análise Termogravimétrica (TG). Dentre essas técnicas somente UV/visível mostrou que a ftalocianina de Cobalto e Níquel podem estar ocluídas na rede, já a ftalocianina de Zinco pode apresentar alguma interação, porém somente com essa técnica não foi possível estabelecer que tipo ocorre. Foram feitas medidas para caracterizar o comportamento eletroquímico dos materiais através da Voltametria cíclica, utilizando o material com pasta de grafite. Os resultados evidenciaram que quanto mais metalofalocininas na rede, ocorre o favorecendo o processo de transferência de elétron da molécula sonda utilizada, $K_3[Fe(CN)_6]$. A partir disso foi utilizado os materiais com maior porcentagem de metalofalocianina na determinação de ácido ascórbico (AA) por Voltametria de Onda Quadrada, evidenciando que esses materiais podem ser utilizados na determinação dessa substância como sensores eletroquímicos.

Palavras chaves: Dimetilpolixiloxanos. Ácido Ascórbico. Ácido Úrico. Dopamina. Grafite.

ABSTRACT

Ascorbic acid, also denominated as Vitamin C, is present in several foods, especially in fruits, vegetables and participates in the prevention of various infectious diseases. Present too in the pharmaceutical and food industries, because it is an antioxidant, helps to avoid undesirable changes in aroma, taste and color; thus prolonging the storage time of these products. Nowadays, different techniques are employed to determine this substance, among them the electroanalytical techniques. Researches in this area aim to obtain electrodes that present characteristics of high sensitivity and selectivity, looking for to improve these techniques. This work aimed to synthesize Nickel, Zinc and Cobalt Metallophthalocyanines (MPC). By the techniques of Infrared spectroscopy in the infrared region (FT-IR), Spectroscopy in the UV / visible region and Thermogravimetric Analysis (TG) evidenced the formation of a polymeric network, which was used in the syntheses of polymer networks of PDMS and ATPMS (3-aminopropyltriethoxysilane). This material served as a support for the MPCs and it was possible to obtain a material that was used as a chemically modified electrode with graphite paste. These polymer networks containing the MPCs were also characterized by infrared, UV / visible spectroscopy and by thermogravimetric analysis. Among these techniques only UV / visible showed that Cobalt and Nickel phthalocyanine should be occluded in the network, since Zinc phthalocyanine may have had some interaction with the network, but only with this technique could not be established as this occurs. Electrochemical measurements were made to study the behavior of the materials using the cyclic voltammetry technique, using the carbon paste material, without and with the presence of a probe molecule, $K_3[Fe(CN)_6]$. The results showed that a higher content of metallophthalocyanines in the network results in favoring the electron transfer process of the redox reaction of the probe molecule. The materials prepared with the highest percentage of metallophthalocyanine were applied in the determination of ascorbic acid (AA) by Square Wave Voltammetry, evidencing that these can be used in the determination of this analyte as an electrochemical sensor.

Keywords: Dimethylpolysiloxanes. Ascorbic acid. Uric acid. Dopamine. Graphite

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

AA –	Ácido Ascórbico
DO –	Dopamina
EQM –	Eletrodos Quimicamente Modificados
EPC –	Eletrodo de Pasta de Carbono
PDMS –	Poli(dimetilsiloxano)
CoPc –	Cobalto Ftalocianina
MPc –	Metaloftalocianina
M –	Metal
Pcs –	Ftalocianinas
FePc –	Ferro Ftalocianina
APTMS –	3-aminopropiltriétoxisilano
NiPc –	Níquel Ftalocianina
ZnPc –	Zinco Ftalocianina
AU –	Ácido Úrico
PA –	Rede polimérica de PDMS funcionalizado com ATPMS
PACoPc5% -	PA com 5% de Cobalto ftalocianina
PACoPc10% -	PA com 10% de Cobalto ftalocianina
PACoPc15% -	PA com 15% de Cobalto ftalocianina
PANiPc5% -	PA com 5% de Níquel ftalocianina
PANiPc10% -	PA com 10% de Níquel ftalocianina
PANiPc15% -	PA com 15% de Níquel ftalocianina
PAZnPc5% -	PA com 5% de Zinco ftalocianina.
PAZnPc10% -	PA com 10% de Zinco ftalocianina.
PAZnPc15% -	PA com 15% de Zinco ftalocianina.
PAMPcs -	PA com Metaloftalocianinas
TG –	Termogravimetria
UV –	Ultravioleta
DMSO –	Dimetilsulfóxido
ATR –	Espectroscopia de Reflectância Atenuada
H ₂ Pc –	Ftalocianina

DTG -	Primeira Derivada da Curva Termogravimétria
E _{pc} -	Potencial de Pico Catódico
E _{pa} -	Potencial de Pico Anódico
Ag/AgCl -	Eletrodo de referência de prata, cloreto de prata
KCl -	Cloreto de potássio
ECS -	Eletrodo de Calomelano saturado
ΔE _p -	Varição de pico anódico e catódico
LD -	Limite de detecção
r -	coeficiente de correlação linear

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular do Ácido Ascórbico.....	17
Figura 2 - Esquema do eletrodo quimicamente modificado.....	18
Figura 3 - Estrutura idealizada do Poli(dimetilsiloxano)	21
Figura 4 - Reação de condensação do PDMS.....	22
Figura 5 - Estrutura da ftalocianina	23
Figura 6 - Estrutura Metaloftalocianina.....	23
Figura 7 - Estrutura do 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS).....	24
Figura 8 - Espectro vibracional na região do infravermelho das MPcs.....	32
Figura 9 - Espectros eletrônicos das MPcs em DMSO sem concentrações definida	35
Figura 10 - Espectros eletrônicos das MPcs em BaSO ₄	36
Figura 11 - Curvas TG e DTG para as MPcs no intervalo de 20 a 1100°C em atmosfera de O ₂	37
Figura 12 - Curvas TG e DTG para as MPcs no intervalo de 20 a 1100°C em atmosfera de N ₂	39
Figura 13 - Representação da reação de condensação entre PDMS e APTMS.....	41
Figura 14 - Representação idealizada dos materiais contendo MPcs.....	41
Figura 15- Espectros de FTIR-ATR dos materiais obtidos comparados com precursor.....	42
Figura 16 - Espectros eletrônicos das dos materiais obtidos	44
Figura 17 - Curvas TG e DTG para os matérias PAMPcs, no intervalo de 20 a 1100°C em atmosfera de N ₂	46
0,1 mol L ⁻¹ , v = 50 mVs ⁻¹	49
Figura 19 - Voltamogramas cíclicos para os eletrodos na presença da molécula sonda [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} 0,2 mmolL ⁻¹	50
Figura 20 - (A) Voltamogramas cíclicos para os eletrodos em solução de KCl 0,1 mol.L ⁻¹ , v= 20 mVs ⁻¹ , na presença de [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} , em concentrações diferentes de 33,3 μmolL ⁻¹ a 260 μmolL ⁻¹ . (B) Curva de calibração com n=3, para os respectivos eletrodos.....	53
Figura 21 - (A) Voltamogramas cíclicos para os eletrodos em solução de KCl 0,1 mol.L ⁻¹ , na presença de 260 μmolL de [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} , em diferentes velocidades de varredura de potencial, de 5 à 300 mVs ⁻¹ . B) Gráfico da ipa e ipc versus velocidade de varredura de potencial.....	54

- Figura 22 - (A) Voltametria de onda quadrada para o eletrodo PAAc15%/grafite em tampão fosfato 0,1 molL⁻¹, pH=2,0, $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$, variando a concentração dos três dos analitos. (B) Curva de calibração obtida avaliando a oxidação do ácido ascórbico, variando a concentração de 23,8 μmolL^{-1} a 218 μmolL^{-1} . (C) Curva de calibração obtida avaliando a oxidação da dopamina, variando a concentração de 16,4 μmolL^{-1} a 124 μmolL^{-1} . (D) Curva de calibração obtida avaliando a oxidação do ácido úrico, variando a concentração de 16,4 μmolL^{-1} a 124 μmolL^{-1} 57
- Figura 23 - (A) Voltametria de onda quadrada para o eletrodo PANiPcPc15%/grafite em tampão fosfato 0,1 molL⁻¹, pH=2,0, $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$, variando a concentração dos três dos analitos, (B) Curva de calibração obtida avaliando a oxidação do ácido ascórbico, variando a concentração de 23,8 μmolL^{-1} a 218 μmolL^{-1} . (C) Curva de calibração obtida avaliando a oxidação da dopamina, variando a concentração de 16,4 μmolL^{-1} a 124 μmolL^{-1} . (D) Curva de calibração obtida avaliando a oxidação do ácido úrico, variando a concentração de 16,4 μmolL^{-1} a 124 μmolL^{-1} 58
- Figura 24 - (A) Voltametria de onda quadrada para o eletrodo PAZnPc15%/grafite em tampão fosfato 0,1 molL⁻¹, pH=2,0, $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$. Variando a concentração dos três dos analitos, (B) Curva de calibração obtida avaliando a oxidação do ácido ascórbico, variando a concentração de 23,8 μmolL^{-1} a 218 μmolL^{-1} . (C) Curva de calibração obtida avaliando a oxidação da dopamina, variando a concentração de 16,4 μmolL^{-1} a 124 μmolL^{-1} . (D) Curva de calibração obtida avaliando a oxidação do ácido úrico, variando a concentração de 16,4 μmolL^{-1} a 124 μmolL^{-1} 59
- Figura 25 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de carbono, em tampão fosfato 0,1 molL⁻¹, pH=2,0, $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$. Na ausência e na presença de AA (200 μmolL^{-1}), DA (200 μmolL^{-1}) e AU (100 μmolL^{-1}) considerando a primeira e a segunda varredura.60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Primeiros estudos do desenvolvimento dos EQM's.....	19
Tabela 2 - Reagentes e solventes utilizados	27
Tabela 3 - Massas de ftalonitrila e dos sais metálicos utilizadas nas sínteses das MPcs.	28
Tabela 4 - Rendimento das MPcs.	28
Tabela 5 - Reagentes e solventes utilizados nas sínteses das redes.....	29
Tabela 6 - Nome dos materiais	29
Tabela 7 - Atribuições das bandas observadas no espectro vibracional das MPcs	33
Tabela 8 - Posição das bandas de absorção dos espectros eletrônicos das MPcs.....	35
Tabela 9 - Perda de massa observada nas curvas TG das MPcs, em atmosfera de O ₂	38
Tabela 10 - Perda de massa observada nas curvas TG das MPcs, em atmosfera de N ₂	42
Tabela 11 - Atribuições de para os espectros de FTIR relacionadas a cadeia de PDMS para os materiais obtidos mostrados acima.....	43
Tabela 12 - Valores das bandas de absorção dos espectros eletrônicos das redes poliméricas com as MPcs	45
Tabela 13 - Comparação da ΔE_p e da razão I_{pa}/I_{pc} , entre os eletrodos preparados.....	52
Tabela 14 - Equações de regressão linear para os eletrodos.....	55
Tabela 15 - Parâmetros analíticos para determinação simultânea de AA, DA e AU em vários eletrodos modificados.	61

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1	Ácido Ascórbico (Vitamina C)	17
2.2	Eletrodos Quimicamente Modificados (EQM)	18
2.3	Poli(dimetilsiloxano) (PDMS)	20
2.4	Desenvolvimento de sensores a base de Metalofalocianinas (MPcs)	22
3	OBJETIVOS	26
3.1	Objetivos Gerais	26
3.2	Objetivos Específicos	26
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	27
4.1	REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS	27
4.2	SÍNTESES	27
4.2.1	Sínteses das Metalofalocianinas (MPcs)	27
4.2.2	Preparação das redes poliméricas	28
4.2.3	Preparação do eletrodo de trabalho	30
4.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	30
4.3.1	Termogravimetria (TG)	30
4.3.2	Análise de Espectroscopia UV/visível	30
4.3.3	Análise de espectroscopia vibracional da região do infravermelho (FTIR-ATR)	30
4.3.4	Estudos eletroquímicos	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MPcs (M=Fe, Zn, Ni, Co)	32
5.1.2	Espectroscopia de absorção vibracional da região do infravermelho (FTIR-ATR)	32
5.1.3	Espectroscopia de absorção na região UV/visível	34
5.1.4	Termogravimetria (TG) das MPcs	37
5.2	PREPARAÇÃO DAS REDES POLIMÉRICAS COM AS MPcs	40
5.2.1	Síntese do material	40
5.2.2	Espectroscopia de absorção vibracional da região do infravermelho (FTIR-ATR)	42
5.2.3	Espectroscopia de absorção na região UV/visível	44
5.2.4	Termogravimetria dos materiais	46
5.3	Estudo eletroquímico dos materiais	48
6	CONCLUSÃO	62
	REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

Com o passar dos anos, a busca pela saúde e a atenção com o bom funcionamento do organismo tem ganhado destaque na sociedade. Uma alimentação balanceada, rica em vitaminas, fibras e minerais faz parte desse contexto e com isso estudos nesta área são necessários. Frutas e verduras levam a uma menor existência de doenças crônicas e degenerativas, pois o efeito protetor desses alimentos se deve, em parte à substâncias antioxidantes como β -caroteno, a vitamina C, vitamina E (SILVA et al., 1995), entre outros.

Antioxidantes são substâncias responsáveis pela inibição e redução de lesões causadas por espécies reativas de oxigênio (ARAÚJO, 2017), que por sua vez, são definidos como radicais de oxigênio quimicamente reativos (ROS). A variedade da reatividade que cada espécie reativa de oxigênio exibe é crucial para seu impacto no nível molecular. Sua importância no desenvolvimento de muitas doenças cardiovasculares é bem conhecida, mas elas também têm papéis benéficos nas células. Desenvolver um equilíbrio entre a superprodução de ROS e sua utilização, é importante para manter processos redox saudáveis dentro das células (PATEL, 2018).

Compostos antioxidantes, podem ser encontrados não somente em frutas e verduras, mas também em medicamentos, eles são utilizados como forma de defesa desses radicais livres, e por isso são empregados nas indústrias alimentícias, de cosméticos, bebidas e farmacêuticas (DOROSHOW, 1983).

Muitas vitaminas como Vitamina E, A e C também conhecidas por Alfatocoferol, Retinol e Ácido Ascórbico, respectivamente, possuem antioxidantes. Eles são compostos orgânicos considerados absolutamente necessários na dieta humana (CATANIA et al., 2010). Dentre essas vitaminas destaca-se a Vitamina C.

Esta vitamina é um antioxidante muito eficiente e naturalmente encontrado em vários alimentos, especialmente em frutas e vegetais, e participa na prevenção de doenças infecciosas, por ser um agente redutor efetivo. Geralmente são usados como antioxidantes em preparações farmacêuticas, alimentos e bebidas, prevenindo mudanças e alterações indesejáveis no aroma, sabor e cor; prolongando assim o tempo de estocagem desses produtos (TIAN et al., 2006).

O estudo da capacidade antioxidante e a determinação destes ativos são úteis para avaliação da eficácia e controle de qualidade destes compostos ou produtos, sendo propostos diferentes métodos analíticos, tais como: colorimétricos, biológicos, eletroquímicos, entre outros métodos instrumentais. Dentre essas técnicas as eletroquímicas possuem grande potencialidade para detecção e/ou determinação desses antioxidantes, pois fornecem

parâmetros físico-químicos capazes de mostrar não apenas o potencial redox, mas também o número de elétrons envolvidos na etapa de transferência de carga, mecanismos de transferência de carga e influência de prótons, constante de reação, etc. (REIS et al, 2009).

Trabalhos na área de desenvolvimento de novos eletrodos quimicamente modificados, que possuam a capacidade de realizar testes simples e rápidos para determinação dessas substâncias tem sido alvo desses estudos. Diferentes materiais, como polímeros, óxidos, zeólitas, filmes inorgânicos ou orgânicos, têm sido utilizados para imobilizar diferentes espécies eletroativas em superfícies dos eletrodos usados como sensores eletroquímicos (OLIVEIRA et al, 2009).

Materiais porosos, como alguns polímeros, apresentam áreas superficiais elevadas e possibilitam aumento na superfície ativa, e conseqüentemente, na sensibilidade e velocidade das reações eletroquímicas. Porém estes, em geral não apresentam alta condutividade para utilização em processos eletroquímicos (SILVA, 2016). Mas isso pode ser contornado quando são incorporadas substâncias mediadoras de transferência de elétron, além da modificação de superfícies desses eletrodos a base de polímero.

A aplicação de camadas de agentes que possuam a capacidade de modificar a superfície do eletrodo por meio de métodos de adsorção física irreversível, materiais compósitos, imobilização por oclusão, materiais inorgânicos, ligação covalente a sítios específicos e o recobrimento com filmes poliméricos, são alternativas como técnicas para modificação desses eletrodos (ARAÚJO, 2017).

Muitas espécies químicas de interesse podem ser utilizadas como agentes modificadores de superfícies eletródicas, como metaloporfirinas, hexacianoferratos, quinonas, nanopartículas de ouro e metaloftalocianinas. Elas são empregadas com a finalidade de melhorar a transferência de elétrons entre o analito e o eletrodo, diminuir o potencial de oxidação ou redução e melhorar a reprodutibilidade (TELES, 2011).

As metaloftalocianinas tem tido considerável interesse por possuírem propriedades únicas, como alta estabilidade térmica e eficiência em processos catalíticos, sendo utilizadas em eletroanálise e eletrocatalise (LOPES, 2006).

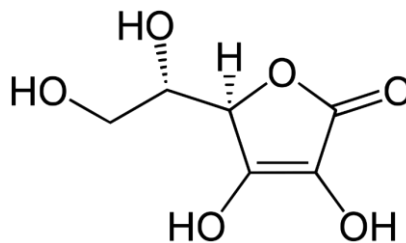
Diante disso, esse trabalho tem como objetivo preparar um material que possa ser utilizado como eletrodo na determinação da concentração de ácido ascórbico, utilizando as vantagens das redes poliméricas de Poli(dimetilsiloxano) e as propriedades eletroanalíticas das metaloftalocianinas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Ácido Ascórbico (Vitamina C)

O ácido ascórbico (2-oxi-L-treohexônio-1,4-lactona-2,3-enediol), mais conhecido como Vitamina C, é uma substância vital na dieta humana, sendo por isso consumida em larga escala (abreviação AA). Está presente no cérebro juntamente com vários aminos neurotransmissores incluindo a dopamina (DO) (FREIRE et al., 2008). Figura 1 representa a estrutura molecular do Ácido ascórbico.

Figura 1- Estrutura molecular do Ácido ascórbico.



Fonte: Do autor.

Segundo a Farmacopeia Brasileira (2010) o ácido ascórbico é descrito como um pó fino, cristalino branco, ou levemente amarelado. Quando sólido, é estável ao ar, porém quando em solução, oxida-se rapidamente. É solúvel em água, pouco solúvel em etanol e acetona, insolúvel em éter etílico, clorofórmio, éter de petróleo e benzeno. Sua conservação deve ser feita em recipientes bem fechados, não metálicos. Ácido ascórbico em comprimidos contém, no mínimo, 90,0% e, no máximo, 100,0% da quantidade declarada de $C_6H_8O_6$ (BRASIL, 2019).

Para a saúde humana essa vitamina se faz muito importante, a doença mais conhecida que essa vitamina pode combater é o escorbuto, mas também tem sido utilizado no tratamento e prevenção de resfriados comuns, doenças mentais, infertilidade e proteção contra agentes cancerígenos, além da sua atividade altamente antioxidante que diminui o estresse oxidativo (LI et al., 2006).

A vitamina C por ser essencial na dieta humana, tem recomendação para uma ingestão diária de 70 mg, porém muitas pessoas tomam dosagens acima do recomendado. A ingestão em altas concentrações pode causar problemas como diarreia, irritação gástrica e doenças renais. Por esse motivo é importante a determinação do ácido ascórbico em fluidos biológicos como a

urina, por exemplo, com objetivo de monitorar os níveis de vitamina C no organismo (REIS et al, 2008).

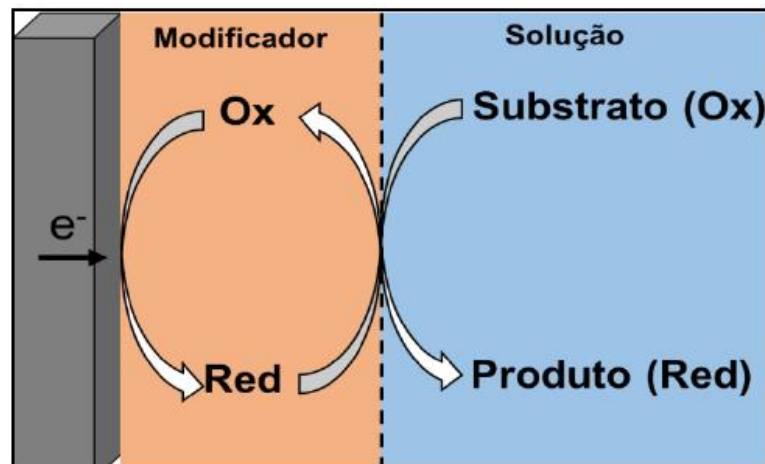
Sendo assim, procedimentos analíticos que detectem a presença e concentração do ácido ascórbico são necessários. Os mais utilizados são métodos cromatográficos, espectrofotométricos, quimiluminescentes, fluorométricos e eletroquímicos. Desses podemos destacar os métodos eletroquímicos que apresentam melhores vantagens por sua simplicidade, alta sensibilidade, baixo custo e rapidez na análise (REIS, et al., 2008).

2.2 Eletrodos Quimicamente Modificados (EQM)

O termo eletrodos quimicamente modificados (EQM) foi proposto por Murray e colaboradores na década de 70, para definir eletrodos com espécies quimicamente ativas devidamente imobilizadas na superfície desses dispositivos. A principal finalidade é a modificação da superfície, pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução. Sendo isso uma forma para alterar a reatividade e seletividade do sensor base, favorecendo assim, o desenvolvimento de eletrodos para vários fins e aplicações, desde a catálise de reações orgânicas e inorgânicas até a transferência de elétrons em moléculas de interesse (PEREIRA et al., 2002)

Ao modificar um eletrodo, normalmente se altera as características físico-químicas (reatividade, seletividade, etc.) do modificador, proporcionando o desenvolvimento de recursos com resposta adequada para vários propósitos e aplicações (SOUZA, 1997). A Figura 2 mostra o esquema de um eletrodo quimicamente modificado.

Figura 2- Esquema do eletrodo quimicamente modificado



Fonte: Silva, 2016.

Um EQM constitui-se de um eletrodo base (substrato) e uma camada do modificador químico. O substrato deve apresentar propriedades que dependem do tipo do modificador, que é o mediador redox, e também do método de imobilização selecionado (DAMOS et al, 2003). A maneira de preparar um EQM pode ser determinada pelas propriedades analíticas desejadas para o eletrodo. Desta maneira, estudos realizados com estes dispositivos, buscam otimizar seu desempenho, levando à uma grande evolução deste tipo de eletrodo. Alguns dos primeiros estudos do desenvolvimento dos EQM's, são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1- Primeiros estudos do desenvolvimento dos EQM's.

Metas	Ação
Imobilização de grupos funcionais. Cheek e Nelson, em 1964.	Melhora da seletividade e sensibilidade.
Incorporação de catalisadores inorgânicos. Jasinski, em 1965.	Maior sensibilidade.
Incorporação de catalisadores biológicos (imobilização de glicose oxidase) (biossensores). Updike e Hicks, em 1967.	Melhora da seletividade.
Utilização de filmes poliméricos (polipirrol). Diaz, em 1970.	Estabilidade, seletividade.
Aparecimento da denominação (Eletrodo quimicamente modificado, EQM). Murray e colaboradores, 1975.	Definição da terminologia.
Microeletrodos modificados. Fleischmann anos 80.	Aplicações in vivo.
Matrizes Inorgânicas (Eletrodos de sílica modificada). Miller, anos 80.	Maior estabilidade.
Uso de membranas biológicas (membranas de fosfolipídeos). Miller e Milazzo, em 1981.	Melhora da estabilidade, tempo de vida.

Fonte: Pereira et al., 2002.

A escolha do material para o eletrodo base a partir do qual a superfície será modificada, é um fato de suma importância na preparação de EQM. Dentre os materiais mais comuns, encontram-se: platina, ouro, carbono vítreo, mercúrio na forma de filme, fibras de carbono, grafite pirolítico e pasta de carbono. Os substratos menos utilizados são: carbono vítreo

reticulado, material plástico condutor e vidros condutores (PEREIRA et al., 2002). Dentre estes materiais, podemos destacar os Eletrodos de Pasta de Carbono (EPC).

Os EPC são compostos por uma mistura entre pó de carbono (fase condutora) e um líquido orgânico imiscível em água, chamado de aglutinante, que tem como função de juntar as partículas de carbono dando ao eletrodo uma textura pastosa. Sua construção pode ser realizada de forma simples e rápida, pois a pasta obtida pela mistura carbono e aglutinante é colocada no interior de um suporte inerte, contendo em seu interior um material metálico para contato elétrico (ŠVANCARA et al, 2009).

O agente aglutinante inicialmente utilizado para a construção destes eletrodos eram derivados halogenados, entretanto, devido à alta toxicidade, eles foram substituídos por óleos minerais como Nujol® ou parafina líquida. Atualmente, diversos tipos de aglutinantes alternativos são utilizados no preparo dos EPC. Porém, é importante destacar que o excesso desse óleo pode favorecer o aumento da resistividade do eletrodo, tornando-se uma dificuldade na preparação de eletrodos de pasta de carbono (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

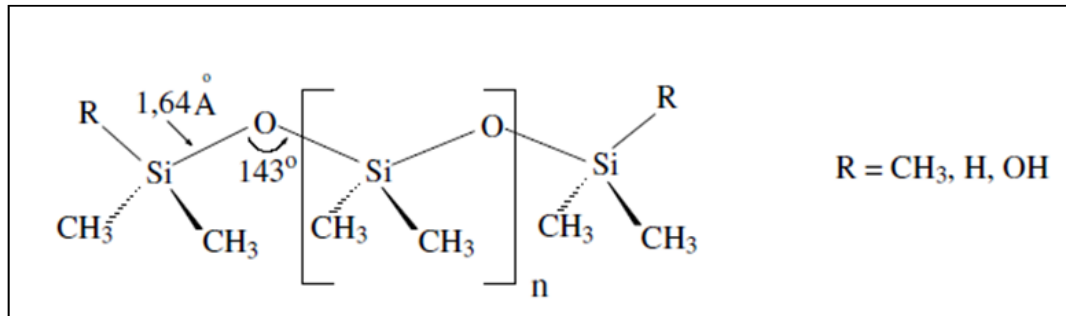
Materiais poliméricos têm sido utilizados no preparo de EQM tendo como base pasta de carbono, como poliéster (DOMÉNECH-CARBÓ et al., 2002), poliepóxido (MORENO-BARON et al., 2003) e polipirrol (Park, 2002). As principais vantagens de se usar esses materiais são a resistência mecânica e o aumento das possibilidades de uso em meio não aquoso (CALIXTO et al., 2007).

No presente trabalho, o material utilizado para o eletrodo base, pode ser caracterizado como pasta de carbono porém sem o agente aglutinante, pois um dos precursores utilizados na síntese da rede polimérica, o Poli(dimetilsiloxano), gera uma pasta compacta e consistente para ser fixada ao eletrodo.

2.3 Poli(dimetilsiloxano) (PDMS)

O Poli(dimetilsiloxano) (PDMS) (figura 3), tem sido utilizado em diversas áreas, por possuir propriedades elastoméricas, estabilidade térmica e oxidativa, inércia química e biológica, baixa energia de superfície e alta permeabilidade a gases (MARK, 2004). É um polímero sintético que possui silício em sua cadeia principal e contém grupos $[\text{SiRR}'\text{O}]$ como unidade de repetição, sendo R/R' grupos orgânicos, tais como metila, fenila, dentre outros, ligados ao Si-O-Si (PISSETTI et al., 2008; PISSETTI et al., 2015; SILVA; et al., 2014).

Figura 3 – Estrutura idealizada do Poli(dimetilsiloxano)

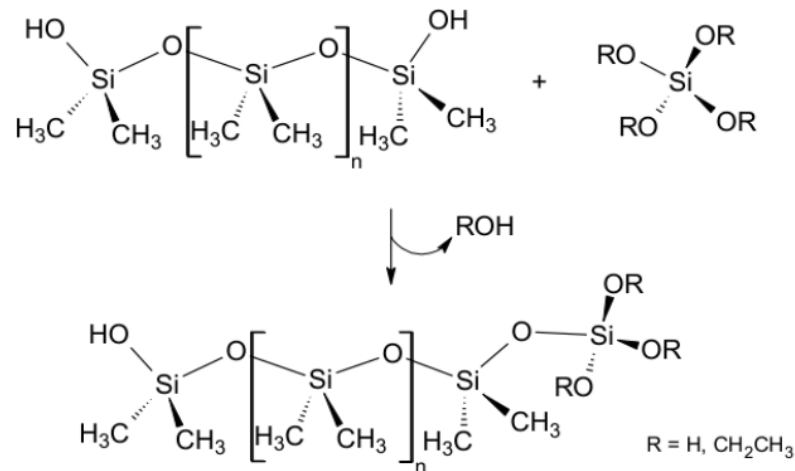


Fonte: SILVA, 2016.

Em geral, as siliconas, como também são conhecidos, se apresentam como um fluído de viscosidade variada, essa característica se dá pela pequena interação molecular causada pelos grupos metilas na cadeia principal desse polímero. Com isso, para se obter uma rede polimérica a base de PDMS é necessário a reticulação das cadeias do polímero, e assim alcançar características de borracha (SILVA, 2016).

A realização das sínteses das redes poliméricas a partir de poli(dimetilsiloxano), é baseado na reação de condensação dos grupos silanóis terminais da cadeia de PDMS com agentes reticulantes contendo, funções alcóxido ou silanol, liberando ROH ou H₂O, respectivamente. Esses agentes reticulantes podem ser moléculas trifuncionais, como MeSi(OR)₃ ou tetrafuncionais, como Si(OR)₄, que com presença de umidade do ar ou água sofrem uma reação de hidrólise, gerando grupos silanóis (PISSETTI et al., 2007). A Figura 4, mostra um esquema simplificado, da reação de condensação onde o PDMS com uma molécula funcionalizada com função alcóxido liberando ROH como subproduto:

Figura 4- Reação de condensação do PDMS



Fonte: SILVA, 2016.

O PDMS é muito utilizado em razão das suas diversas aplicações, tais como: fabricação de um eletrodo (SILVA, 2016) e superfícies transparentes e hidrofóbicas (DAVAASUREN et al., 2014), substrato para eletrodos utilizados em mãos protéticas (JUNG et al., 2014), carregador de oxigênio para culturas de bactérias (CESARO et al., 2014), eletrodos compósitos (Oliveira et al., 2008), além de apresentar baixo custo (LIN et al., 2014).

No trabalho de Sameenoi e colaboradores utiliza-se PDMS moldado contendo canais de eletrodos preenchidos com pasta de carbono, onde os canais fornecem eletrodos bem definidos para integração em sistemas microfluídicos. O desempenho dos eletrodos foram investigados por voltametria cíclica em soluções estáticas e amperometria com análise por injeção em fluxo. Os EPCs feitos usando esse método foram facilmente modificados com ftalocianina de cobalto (CoPc) e nanotubos de carbono de parede múltipla para a detecção de tióis e catecolaminas, respectivamente (SAMEENOI et al., 2011).

Na literatura, são poucos os trabalhos que relatam o PDMS como modificador de pasta de carbono, o que se encontra é a utilização desse polímero como suporte inorgânico para reações de catálise heterogênea

2.4 Desenvolvimento de sensores a base de Metaloftalocianinas (MPcs)

Ftalocianinas são substâncias de intensa pigmentação, formada por moléculas planares e altamente estáveis, cuja estrutura possui quatro unidades isoindol ligadas por átomos de nitrogênio na posição aza (figura 5). O anel ftalocianina apresenta grande versatilidade por formar complexos com a maioria dos metais, e quando coordenada a uma espécie metálica na

região central da molécula, ela passa a ser denominada metaloftalocianina (MPc) (figura 6) (MARCONDES, 2015).

Figura 5- Estrutura da ftalocianina

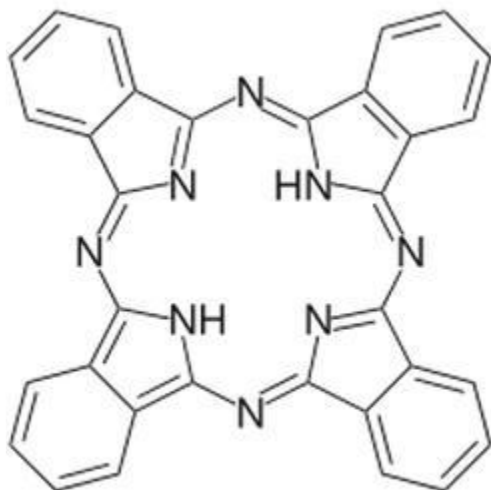
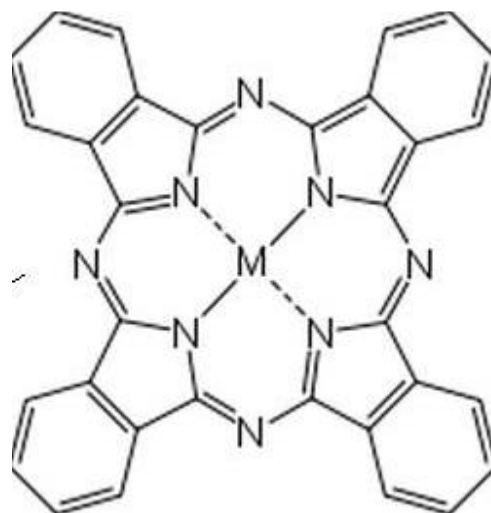


Figura 6 – Estrutura Metaloftalocianina



Fonte: Do autor.

Apesar de apresentarem composição química levemente diferente das ftalocianinas, as metaloftalocianinas mantêm muitas características do composto original. São moléculas que podem ser cristalizadas e sublimadas com facilidade; no estágio de síntese atingem extrema pureza; podem suportar contato com ácidos e bases fortes, e somente agentes oxidantes muito poderosos como dicromato e sais céricos, podem promover uma reação química, e convertê-las em ftalimida e/ou ácido ftálico (LEVER, 1999).

Os primeiros métodos para sínteses de metaloftalocianinas envolviam reações lentas que requeriam altas temperaturas. Em alguns casos, estas condições ocasionavam rendimentos baixos, pois os reagentes eram submetidos a degradação e subprodutos surgiam no meio da reação. Mas esses métodos têm sido melhorados procurando aumentar o rendimento e fazer uma síntese de metaloftalocianina mais seletiva. Um exemplo é a imobilização desse complexo em matrizes inorgânicas, que proporciona melhoras em suas propriedades químicas (SILVA et al., 2016).

Diversas são as propriedades das MPcs, conduzindo a várias aplicações nas áreas de dispositivos fotovoltaicos, agentes na terapia fotodinâmica do câncer, entre outros. Porém as duas principais aplicações são como catalisadores e como sensores diversos. As MPcs são conhecidas por formar catalisadores homogêneos e heterogêneos para uma grande variedade de reações químicas (VINCZE et al., 2007).

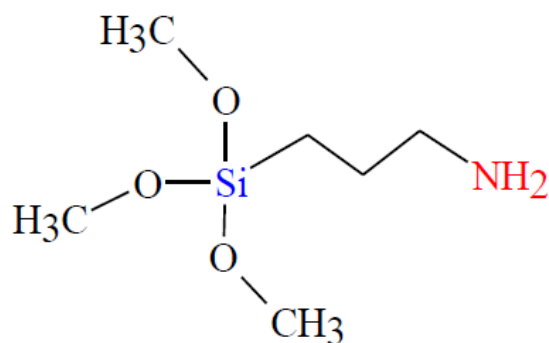
O trabalho de Amini e colaboradores apresenta o estudo de um eletrodo a base de pasta de carbono e ftalocianina de Ferro (FePc). Nele, o eletrodo de pasta de carbono modificada com FePc foi aplicado com sucesso como um sensor sensível para a determinação rápida e precisa de ácido ascórbico em alguns produtos vitamínicos comerciais (AMINI et al, 2001).

Em outro estudo foi relatado, um eletrodo de carbono vítreo modificado na superfície com nanotubos de carbono de paredes múltiplas e ftalocianina de cobalto, empregado para a determinação oxidativa direta de carbaryl, um inseticida, em amostras de água pura e natural usando voltametria de onda quadrada (MORAES et al, 2009).

Nesse contexto, a utilização destas moléculas no desenvolvimento de sensores apresenta-se como um grande campo de pesquisa a ser explorado. Com isso, o presente trabalho utilizou PDMS como precursor para a obtenção de uma rede polimérica funcionalizada com o reagente 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS), que pode ser utilizado como fonte de grupos amino, $-NH_2$, por possuir a capacidade de coordenar-se com os metais pesados e, em com isso podendo ocorrer ligação com as MPcs de cobalto, zinco e níquel.

A estrutura do ATPMS contém um átomo de silício ligada uma cadeia de propil com o grupo a ser incorporado, o amino, e três grupos metoxi (DEMIREL, et al., 2007), conforme a Figura 7.

Figura 7: Estrutura do 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS)



Fonte: BONESIO, 2016

A incorporação do grupo amino em um polímero como o PDMS pode ser feita por reação de policondensação, na qual um alcoxisilano funcionalizado reage com os grupos OH terminais do PDMS (SANTOS, et al., 2012).

No presente trabalho, foi utilizado o PDMS como precursor para a obtenção de uma rede polimérica funcionalizada, no qual foi incorporado as MPcs de cobalto, zinco e níquel. Esta rede funcionalizada com as Mpcs, pode ser considerada o modificador do eletrodo, e além disso

o PDMS, pode auxiliar na montagem do eletrodo, substituindo o uso de qualquer agente aglutinante, o eletrodo preparado foi aplicado como sensor eletroquímico para determinação de Ácido Ascórbico.

3 OBJETIVOS

Os Objetivos do trabalho foram divididos em: objetivo geral e objetivos específicos

3.1 Objetivo geral

Preparar redes poliméricas, a partir do poli(dimetilsiloxano) (PDMS) funcionalizado com 3-aminopropiltriétoxisilano (ATPMS) contendo MPcs de cobalto, zinco e níquel, com objetivo de obter um eletrodo de pasta de carbono para utilização na detecção ácido ascórbico.

3.2 Os objetivos específicos

- 1) Síntese das MPcs (M = Co, Ni e Zn);
- 2) Preparação das redes poliméricas de Poli(dimetilsiloxano) (PDMS) funcionalizado com 3-aminopropiltriétoxisilano (ATPMS) contendo as MPcs;
- 3) Caracterizar o material obtido contendo as MPcs;
- 4) Estudar as propriedades eletroquímicas do material;
- 5) Aplicar como sensor eletroquímico, para determinação de AA em presença de interferentes como a dopamina (DA) e o ácido úrico (AU) por Voltametria de Onda Quadrada.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Esta seção apresenta os reagentes e solventes utilizados nas sínteses, a metodologia empregada na obtenção das metalofalocianinas, das redes poliméricas, assim como as técnicas de caracterização utilizadas:

4.1 REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS

Todos os reagentes e solventes foram utilizados sem prévia purificação. A Tabela 2 apresenta a fórmula química e a procedência dos reagentes e solventes utilizados na elaboração deste trabalho.

Tabela 2 – Reagentes e solventes utilizados

Reagentes e solventes	Procedência
1,2- dicianobenzeno (ftalonitrila)	Aldrich
Cloreto de cobalto (II) hexahidratado	Aldrich
Acetato de níquel (II) tetra hidratado	Aldrich
Acetato de zinco (II) di hidratado	Aldrich
Aminopropiltrimetoxisilano (APTMS)	Sigma-Aldrich
Poli(dimetilsiloxano) (PDMS)	Sigma-Aldrich
Tetra hidrofurano (THF)	Sigma-Aldrich
Etanol	Synth
Metanol	Vetec
Dibutildiacetato de estanho	Sigma-Aldrich
Tolueno	Sigma-Aldrich
Dimetilsulfóxido	Synth
Grafite	Sigma-Aldrich
Fosfato de sódio monobásico anidro	Neon
Fosfato de sódio dibásico anidro	Neon
Ácido as Ascórbico	Isofar
Ácido Úrico	Sigma-Aldrich
Dopamina	Fluka

Fonte: Do Autor.

4.2 SÍNTESES

4.2.1 Síntese das Metalofalocianinas (MPcs)

As MPcs foram sintetizadas pela reação direta de ftalonitrila com um sal metálico em uma proporção de 4:1 (4 mol de ftalonitrila e 1 mol de precursor metálico), segundo adaptação do método descrito por Kirin (KIRIN et al, 1967). A mistura dos reagentes foi feita por

maceração, colocada em balão de fundo redondo, com capacidade de 100 mL e aquecido em banho de areia por 3 horas, à 280 °C. Os sais metálicos utilizados na síntese para cada uma das MPcs foram: cloreto de cobalto (II) hexahidratado, acetato de níquel (II) tetra hidratado, e acetato de zinco (II) dihidratado. A massa dos precursores utilizadas para a síntese de cada MPc é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 - Massas de ftalonitrila e dos sais metálicos utilizadas nas sínteses das MPcs.

MPcs	Ftalonitrila (g)	Sal metálico (g)
CoPc	2,1591	1,0105
ZnPc	2,3280	1,0108
NiPc	2,7355	1,2907

Fonte: Do autor

Após a etapa de arrefecimento, iniciou-se a purificação. O produto foi lavado com 200,0 mL de água, seguido por 200,0 mL de etanol e por fim, 200,0 mL metanol em funil de placa sinterizada sob vácuo. Em seguida, foi feita a extração em Soxhlet, usando 30,0 mL de acetona, por 24 horas. O rendimento obtido para cada MPc encontra-se na Tabela 4.

Tabela 4 – Rendimento das MPcs.

Amostra	CoPc	ZnPc	NiPc
Rendimento	45%	51%	55%

Fonte: Do autor.

4.2.2 Preparação das redes poliméricas

Primeiramente foi realizado a síntese das redes poliméricas de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) funcionalizado com 3-aminopropiltriétoxissilano (ATPMS), em uma proporção de 2:0,5 m/m de PDMS:ATPMS. O etanol foi utilizado para proporcionar um meio adequado para a reação, pois solubilizou os reagentes. O catalisador dibutildiacetato de estanho foi utilizado na proporção de 1% em relação à massa de PDMS. Todos os reagentes foram colocados em béquer de teflon, sob constante agitação, por 30 minutos.

Já as redes poliméricas com as MPcs foram preparadas da mesma forma que as descritas acima, porém, com a inserção das MPcs (solubilizadas em 1 mL de etanol) na reação da seguinte forma:

Adicionou-se as MPcs no início da preparação da rede, em uma proporção de 5%, 10% e 15% em relação ao PDMS e iniciou-se a contagem do tempo de 30 minutos.

A quantidade de reagentes e solventes utilizados nas sínteses das redes estão na tabela 5:

Tabela 5: Reagentes e solventes utilizados nas sínteses das redes

	PDMS(g)	APTMS(g)	Etanol(mL)	Dibutildiacetato(mL)	MPc(g)
PA	2,2153	0,4525	2,0	0,1	-
PACoPc5%	2,0155	0,5370	2,0	0,1	0,1060
PACoPc10%	2,0355	0,5064	2,0	0,1	0,2073
PACoPc15%	2,0631	0,5170	2,0	0,1	0,5037
PAZnPc5%	2,0454	0,5480	2,0	0,1	0,1038
PAZnPc10%	2,0245	0,5068	2,0	0,1	0,2017
PAZnPc15%	2,0210	0,5152	2,0	0,1	0,5184
PANiPc5%	2,0181	0,5141	2,0	0,1	0,1109
PANiPc10%	2,0485	0,5153	2,0	0,1	0,2068
PANiPc15%	2,0226	0,6242	2,0	0,1	0,5015

Fonte: Do autor

Os materiais foram acondicionados em placas de Teflon™ por 24 h até completa reticulação. E foram denominados conforme a tabela 6:

Tabela 6: Nome dos materiais

PA	Rede polimérica de PDMS funcionalizado com ATPMS
PACoPc5%	PA com 5% de Cobalto ftalocianina.
PACoPc10%	PA com 10% de Cobalto ftalocianina.
PACoPc15%	PA com 15% de Cobalto ftalocianina.
PAZnPc5%	PA com 5% de Zinco ftalocianina.
PAZnPc10%	PA com 10% de Zinco ftalocianina.
PAZnPc15%	PA com 15% de Zinco ftalocianina.
PANiPc5%	PA com 5% de Níquel ftalocianina.
PANiPc10%	PA com 10% de Níquel ftalocianina.
PANiPc15%	PA com 15% de Níquel ftalocianina.

Fonte: Do Autor

Visualmente, os materiais obtidos apresentavam aspecto borrachoso e de cor branca para PA, verde escuro para PAZnPc5%, PAZnPc10% e PAZnPc15% e azul escuro para o restante. Em seguida esses materiais foram imersos por duas horas em tolueno, duas horas em etanol, e por 24 horas em água destilada para a completa remoção de impurezas. Após a lavagem os materiais foram secos em estufa por 12 horas.

4.2.3 Preparação do eletrodo de trabalho

O eletrodo de trabalho foi preparado com uma mistura do material (PAMpcs) e grafite em pó, na proporção em massa de 1:3 m/m, respectivamente, que em seguida foi triturado. Uma quantidade de 30 mg da mistura foi inserida numa cavidade de Teflon™, com profundidade de 1,0 mm, que possui internamente um disco de platina com 5,0 mm de diâmetro em contato elétrico com um fio de cobre.

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A caracterização envolveu tanto os compostos precursores que são as metalofalocianinas, quanto o material final obtido. Desta forma as técnicas utilizadas foram:

4.3.1 Análise Termogravimétrica (TG)

As análises de TGA foram obtidas utilizando uma termobalança – T.A. Instruments - SDTQ600 e o equipamento EXSTAR SII **TG/DTA 7300**. As medidas foram obtidas utilizando cadinho de alumina, sob fluxo contínuo de 100 mL min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio e também em ar sintético, com razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹ na faixa de temperatura de 20 a 1100 °C.

4.3.2 Espectroscopia UV/visível

Os espectros eletrônicos das MPcs foram obtidos utilizando o espectrofotômetro Thermo Scientific™ Evolution 60S UV-Visible spectrophotometer, na região de 300 a 900 nm e cubeta de quartzo, utilizando solvente dimetilsulfóxido (DMSO).

Já os espectros eletrônicos dos materiais, foram obtidos utilizando o equipamento Shimadzu UV-3101PC, com acessório de reflectância difusa Shimadzu ISR-3100, empregando BaSO₄ diluente sólido para as análises.

4.3.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR-ATR)

Os espectros vibracionais foram obtidos utilizando o espectrofotômetro Thermo Scientific IS50 FT-IR, com contato direto da amostra sob o feixe de infravermelho

(Espectroscopia de Refletância Atenuada - ATR). Os espectros foram registrados no modo de reflectância, na região entre 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 128 scans.

4.3.3 Estudos eletroquímicos

O material obtido foi caracterizado eletroquimicamente utilizando-se um equipamento potenciostato /galvanostato Autolab® PGSTAT 302N (Eco chemie). A célula eletroquímica foi composta de três eletrodos: o eletrodo de trabalho contendo Material sintetizado/Grafite, o eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl (3M)) como eletrodo de referência e o eletrodo de platina como contra eletrodo.

O eletrodo preparado teve o seu comportamento eletroquímico avaliado pela voltametria cíclica e o estudo da aplicabilidade dos eletrodos na determinação de AA na presença de DO e AU foi realizado pela voltametria de onda quadrada. Como eletrólito suporte foram utilizados KCl 0,1 mol L^{-1} e tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} . O tampão fosfato foi preparado de fosfato de sódio monobásico anidro e fosfato de sódio dibásico anidro, com a adição de gotas de ácido fosfórico para acidificar o tampão no momento da análise em $\text{pH} = 2,0$ medido com fita de papel de tornassol. Foram preparadas soluções de Ácido as Ascórbico (200 μmolL^{-1}), Ácido Úrico (100 μmolL^{-1}) e Dopamina (200 μmolL^{-1}), utilizando como solvente a solução tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} ($\text{pH}=2,0$).

A solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ / $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (5,00 mmol.L^{-1}) em KCl (0,10 mol.L^{-1}) foi preparada a partir de 0,1646g de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, 0,2112 g de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e 0,7484 g de KCl. Os reagentes foram transferidos para um balão volumétrico de 100,0 mL e foi completado o volume.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este trabalho foi organizado em três partes, sendo que a primeira relata a síntese e caracterização das MPcs e a segunda a preparação das redes elastoméricas de PDMS contendo as MPcs e a terceira o estudo eletroquímico dos materiais.

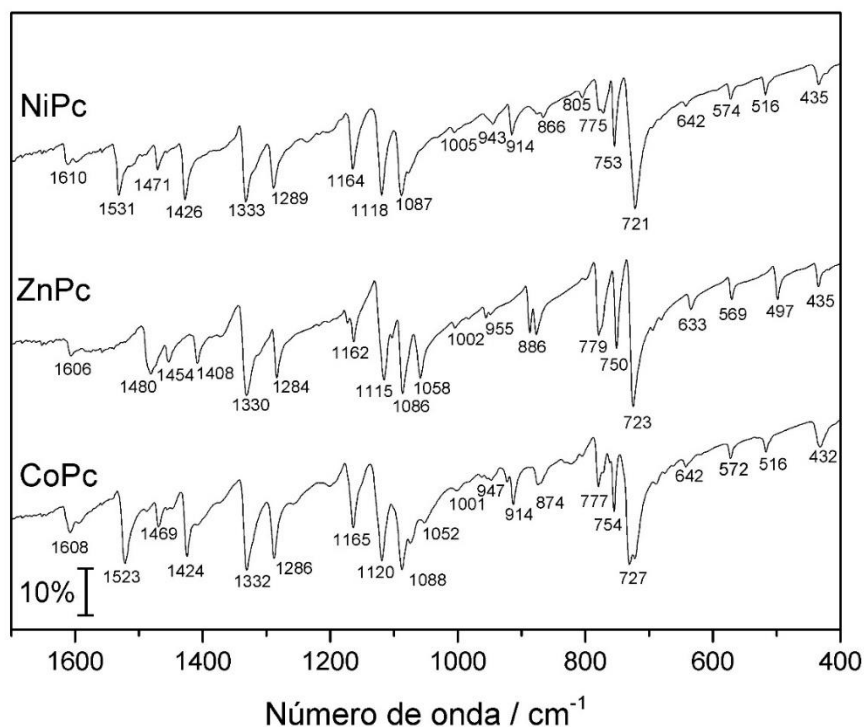
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MPcs (M= Zn, Co e Ni)

Nessa sessão, serão apresentados os dados referentes a caracterização das MPcs.

5.1.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR-ATR)

Foi obtido o espectro na região do infravermelho das MPcs afim de caracterizar o produto obtido, para posteriormente inseri-las na rede polimérica de PDMS. Estes complexos possuem espectros vibracionais característicos com as principais bandas na região de 400 a 1700 cm^{-1} . A Tabela 7 apresenta as atribuições para as bandas (LIU, et al., 2007); (ZIMINOV et al., 2006) observadas nos espectros vibracionais das MPcs, apresentados na figura 8:

Figura 8 - Espectro vibracional na região do infravermelho das MPcs.



Fonte: Do autor

Tabela 7 – Atribuições das bandas observadas no espectro vibracional das MPcs

Número de onda/cm ⁻¹			
NiPc	ZnPc	CoPc	Atribuições (KOBAYASHI, et al., 1970; (ZIMINOV et al., 2006).
435 vw	435 vw	432 vw	δ C-C-C
516 w	497 w	516 w	δ isoindol
574 w	569 w	572 w	δ isoindol
642 w	633 w	642 w	δ isoindol
721 vs	723 vs	727 vs	δ C-H fora do plano / δ pirrol
753 w	750 m	754 w	δ isoindol
775 w	779 m	777 w	δ C-H fora do plano
805 w		874 w	Respiração do isoindol
866 w			δ C-H fora do plano
914 w	886 m	914 m	δ M-Pc
943 w	955 w	947 w	δ C-H fora do plano
1005 s	1002 s	1001 s	δ C-H no plano
	1058 s	1052 s	δ C-H no plano
1087 s	1086 s	1088 s	δ C-H no plano
1118 m	1115 w	1120 m	δ C-H no plano
1164 m	1162 m	1165 m	(C=N)/ δ isoindol
1289 m	1284 m	1286 m	ν (C=N)
1333 w	1330 w	1332 w	ν isoindol
1426 w	1408 w	1424 w	ν isoindol
1471 w	1454 m	1469 w	ν isoindol
	1480 m		ν isoindol
1531 m		1523 m	Expansão do pirrol
1610 w	1606 w	1608 w	ν benzeno

Fonte: Do Autor.

Legenda: Intensidade: vs, very strong (muito forte); s, strong (forte); m, medium (médio); w, weak (fraco); vw, very weak (muito fraco).

A indicação de metalção do macrociclo é a ausência das duas bandas de absorção presentes no espectro da H₂Pc (Ftalocianina) em 716 e 999 cm⁻¹, atribuídas à deformação da ligação N-H fora do plano e no plano, respectivamente. Também sugere a formação do

complexo a presença de uma banda na região de 880-950 cm^{-1} atribuída à deformação do grupo isoindol, devido à ligação do metal com o anel ftalocianina (δ M-Pc) (ZIMINOV et al., 2006). Os valores observados para estas bandas foram 914, 914 e 886 cm^{-1} para NiPc, CoPc e ZnPc, respectivamente. Essa variação entre os valores ocorre pois a vibração da ligação M-Pc é fortemente dependente da espécie do íon metálico central e, portanto, da força de interação entre o íon metálico e os nitrogênios do anel (KOBAYASHI, et al., 1970).

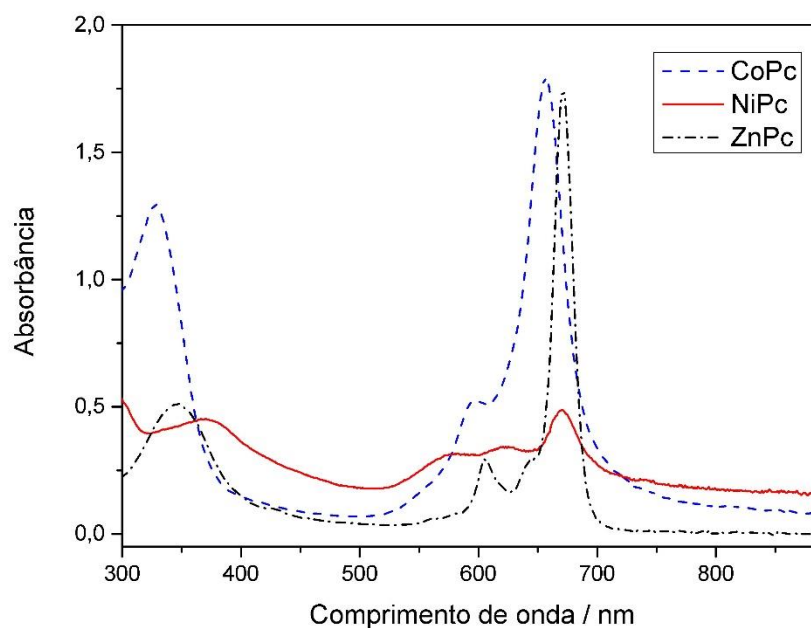
Também podem ser observados nos espectros vibracionais bandas em torno de 721, 775, 866 e 943 cm^{-1} que são atribuídas à deformação fora do plano da ligação C-H, e em torno de 1001 a 1120 cm^{-1} atribuídas à deformação no plano da ligação C-H. Outras bandas são observadas nas regiões do espectro tais como: entre 1284 e 1332 cm^{-1} , referentes aos modos vibracionais das ligações C=C e C=N ao estiramento da ligação C=N; enquanto as bandas em torno de 1408 a 1512 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento do grupo isoindol. As bandas em 1603 a 1610 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento do grupo benzeno. E por fim, em torno de 497 a 642 cm^{-1} , observou-se bandas atribuídas à deformação do grupo isoindol e em torno de 805 e 1523 cm^{-1} , respiração do grupo isoindol e expansão do grupo pirrol, respectivamente (ZIMINOV et al., 2006).

5.1.3 Espectroscopia de Absorção na região do UV-Visível

As Metalotalocianinas possuem elétrons π deslocalizados ao longo de um arranjo alternado de átomos de carbono e nitrogênio formando um macrociclo, e a complexação do íon metálico à cavidade do anel ftalocianina pode ser acompanhada via espectroscopia eletrônica. Pois no espectro do ligante ftalocianina (H_2Pc), observa-se a presença de duas bandas na região de 600 a 700 nm, enquanto que nas MPcs aparece uma banda nesta região, o que ocorre é à mudança de simetria de D_{2h} para D_{4h} , após a inserção do metal (RIO et al, 2008).

Com isso a análise por UV-visível das mesmas foi realizada com objetivo de verificar a sua formação. Os espectros eletrônicos registrados em DMSO na região de 300 a 900 nm para os complexos sintetizados são apresentados na Figura 9.

Figura 9 - Espectros eletrônicos das MPcs em DMSO sem concentrações definida



Fonte: Do autor.

O espectro das metalofalocianinas é caracterizado pela presença de fortes absorções referentes a transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. A banda Q, que é a mais intensa aparece na região de 600 a 700 nm, e se refere à transição $a_{1u} \rightarrow e_{g^*}$, originada a partir da transição entre o estado fundamental $^1A_{1g}$ e o primeiro estado excitado 1E_u . Já a banda B aparece na região de 350 nm, sendo referente às transições $a_{2u} \rightarrow e_{g^*}$ e $b_{1u} \rightarrow e_{g^*}$ (sobrepostas) (MARCONDES, 2015). Os máximos de absorção para as bandas estão detalhadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Posição das bandas de absorção dos espectros eletrônicos das MPcs.

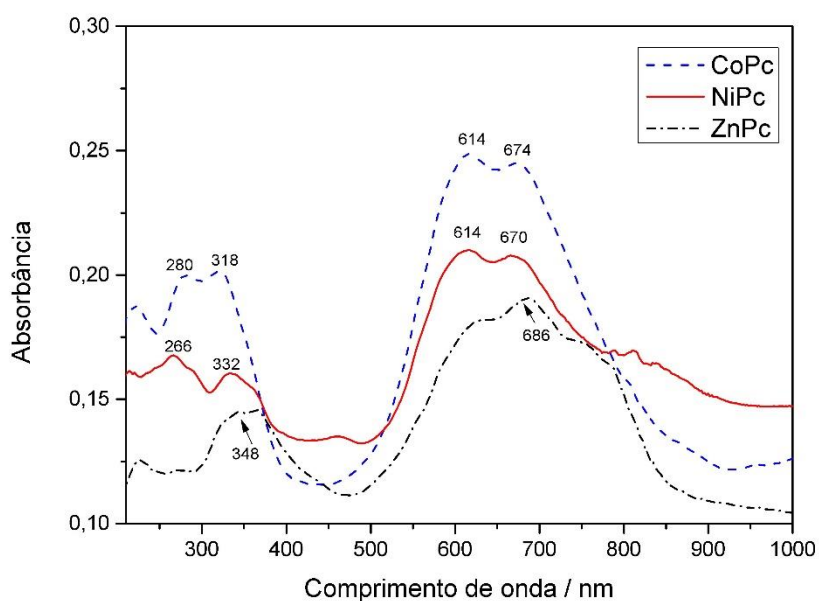
	Bandas/ nm		
	B	Q1	Q
NiPc	370		671
ZnPc	344	606	672
CoPc	327	594	657

Fonte: Do autor

Nos espectros eletrônicos das MPcs a banda Q aparece entre 657 a 672 nm, e esta diferença entre os máximos de absorção pode ser atribuída à mudança do centro metálico que modifica os níveis eletrônicos do complexo. Também são observadas, nos espectros, a banda B entre 327 a 370 nm e banda Q1 em 594 e 606 nm para CoPc e ZnPc. Já na NiPc não é observado a banda Q1. Isto pode ser atribuído a um acoplamento vibrônico da transição associada à banda Q (KADISH et al, 2003).

Para comparar o comportamento eletrônico das metalofalocianinas em solução e posteriormente imobilizadas nas redes poliméricas, registrou-se também, para as MPcs, os espectros de absorção na região do UV-Visível em estado sólido, tendo como diluente sulfato de bário (Figura 10).

Figura 10 – Espectros eletrônicos das MPcs em BaSO₄



Fonte: Do Autor.

Nos espectros eletrônicos das MPcs em estado sólido, as bandas de absorção são observadas na mesma região do UV-visível que dos espectros em solução, porém com perfis espectrais diferentes. O que se observa principalmente é um desdobramento e alargamento das bandas Q e B, e isso se deve a ampla interação entre os anéis conjugados das moléculas de Mpcs no estado sólido. A teoria de interação entre as ftalocianinas baseia-se no acoplamento excitônico $\pi - \pi$ dos anéis macrocíclicos. Segundo o modelo do éxciton molecular, em sistemas agregados a interação entre momentos de dipolo do estado excitado das espécies provoca um desdobramento dos níveis de energia destes estados, e com isso o grau de desdobramento e o número de bandas observadas dependem do grau de interação entre espécies no sólido o que conseqüentemente depende do arranjo molecular (BARBOSA, 2004).

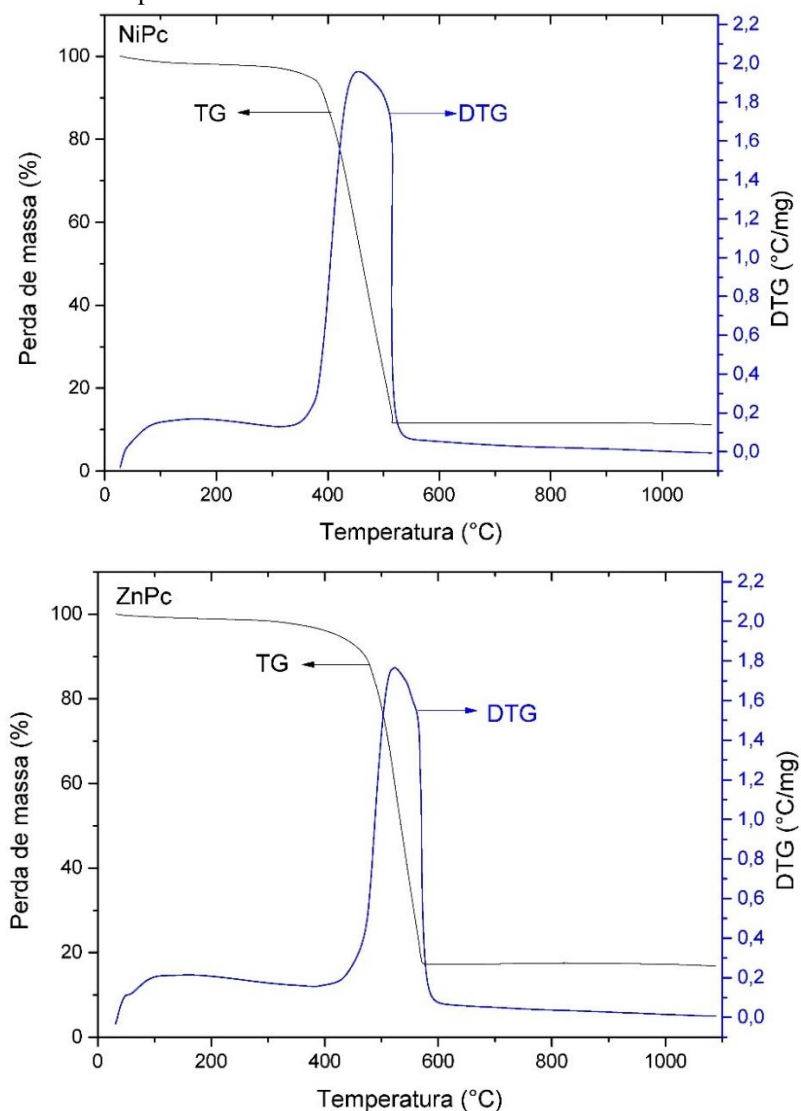
Nos espectros eletrônicos das MPcs em estado sólido, a banda Q aparece em 614 e 674 nm para CoPc, 614 e 670 nm para NiPc e 686 nm para ZnPc. A banda B aparece em regiões de 280 e 318 nm para CoPc, 266 e 322 nm para NiPc e 348 nm para ZnPc.

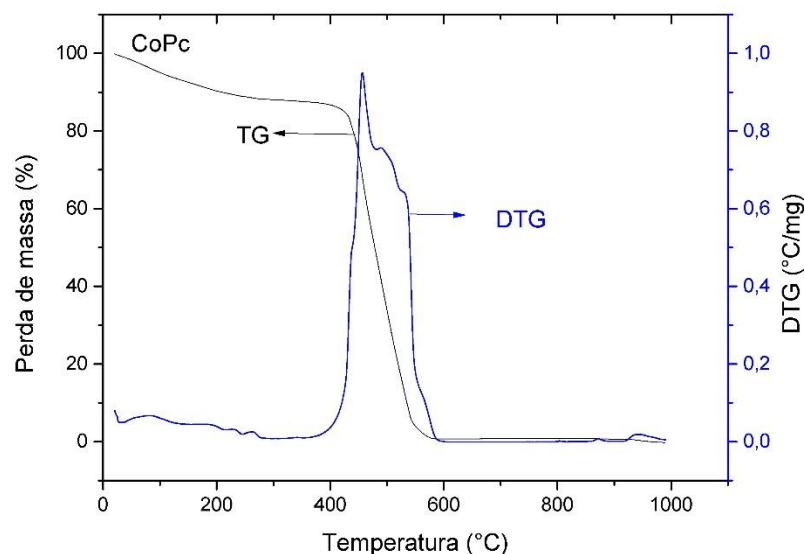
5.1.4 Análise termogravimétrica (TG) das MPcs

As metalofalocianinas exibem alta estabilidade térmica, com isso, muitas de suas aplicações estão relacionadas a esta característica específica (LEBEDEVA, 2007). Dessa forma, a investigação de suas propriedades é um aspecto importante de ser estudado, uma vez que permite aplicações destes materiais a altas temperaturas.

Na literatura, as curvas TG das MPcs apresentam geralmente dois eventos, sendo o primeiro na faixa de 400°C a 600°C, referente à decomposição do material orgânico do macrociclo e depois em torno de 700°C com a formação do resíduo. Os valores das perdas de massa da TG, com as respectivas atribuições são mostrados na Tabela 9, enquanto a Figura 11 mostra as curvas TG e DTG para as MPcs.

Figura 11- Curvas TG e DTG para as MPcs no intervalo de 20 a 1100°C em atmosfera de ar sintético.





Fonte: Do autor

Tabela 9 - Perda de massa observada nas curvas TG das MPcs, em atmosfera de O₂.

	Faixa de Temperatura/ °C	Perda observada/ %	Atribuições
NiPc	370 – 518	89	Perda do Material Orgânico C ₃₂ H ₁₆ N ₈ Resíduo NiO
	518	11	
ZnPc	430 – 667	54	Perda do Material Orgânico C ₃₂ H ₁₆ N ₈ Resíduo ZnO
	667	46	
CoPc	20 - 411	15	Solvente
	411 – 566	82	Perda do Material Orgânico C ₃₂ H ₁₆ N ₈ Resíduo CoO
	566	3	

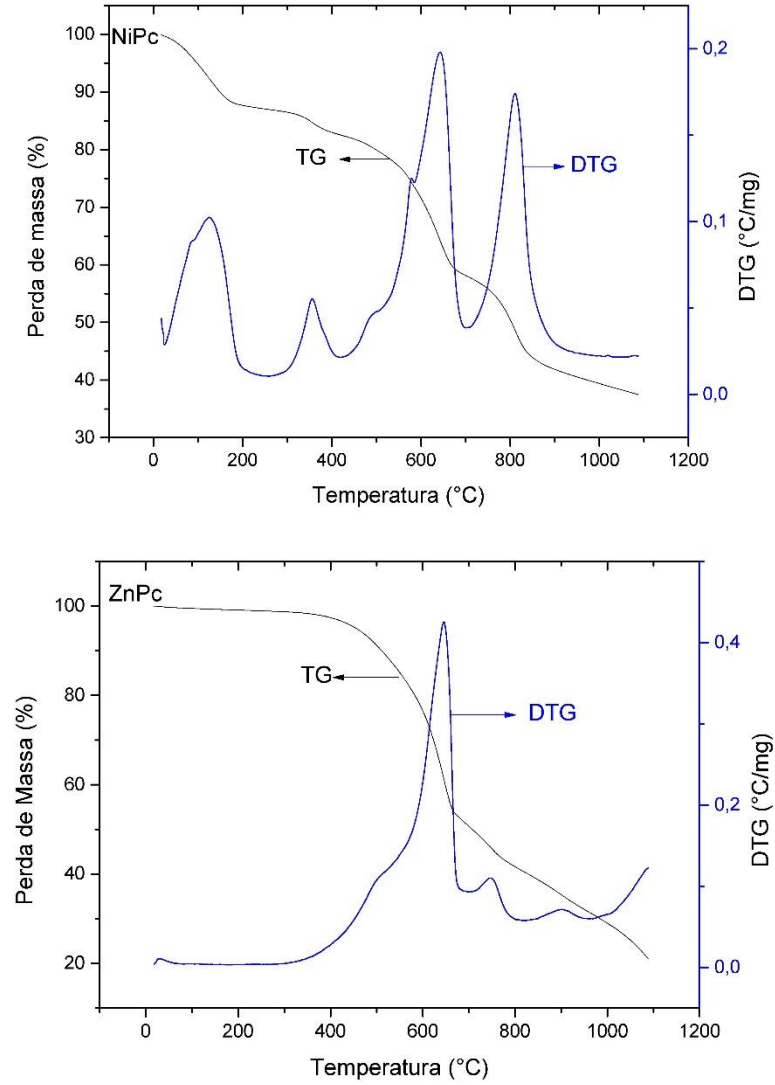
Fonte: Do Autor

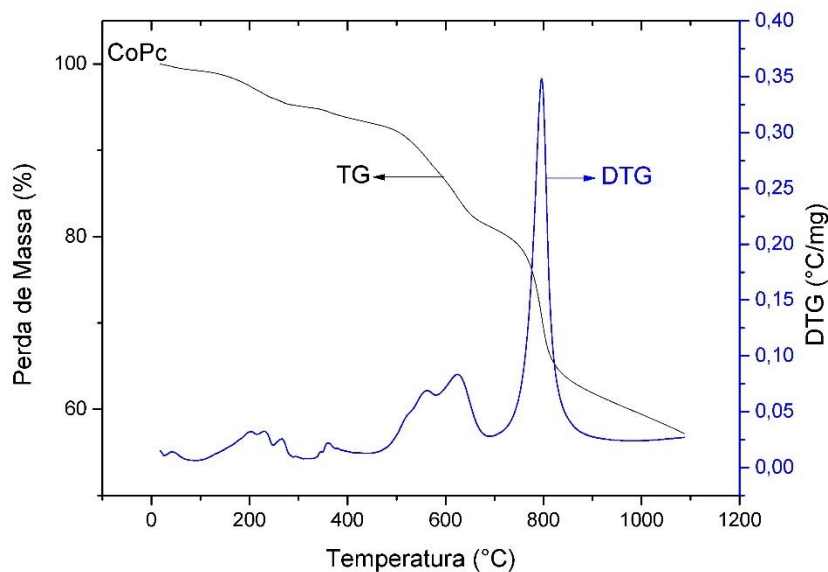
De acordo com os dados pode-se evidenciar a alta estabilidade térmica das MPcs, já que as amostras apresentam perdas significativas de massa a temperaturas acima de 370 °C. A decomposição térmica do material orgânico do macrociclo (C₃₂H₁₆N₈), leva à aproximadamente 80% de perda de massa. Os resíduos, que são cerca de 20%, indicam a formação de óxidos metálicos do complexo original. Esse resultado sugere uma alta estabilidade do material orgânico do complexo, que pode estar sendo estabilizado pelas ligações coordenadas com o centro metálico.

Também foi realizado a termogravimetria das Mpcs em atmosfera de nitrogênio, para fins de comparação com a termogravimetria dos materiais sintetizados. Os valores das perdas

de massa da TG, com as respectivas atribuições são mostrados na Tabela 10, enquanto a Figura 12 mostra as curvas TG e DTG para as MPcs.

Figura 12 - Curvas TG e DTG para as MPcs no intervalo de 20 a 1100°C em atmosfera de N₂.





Fonte: Do autor

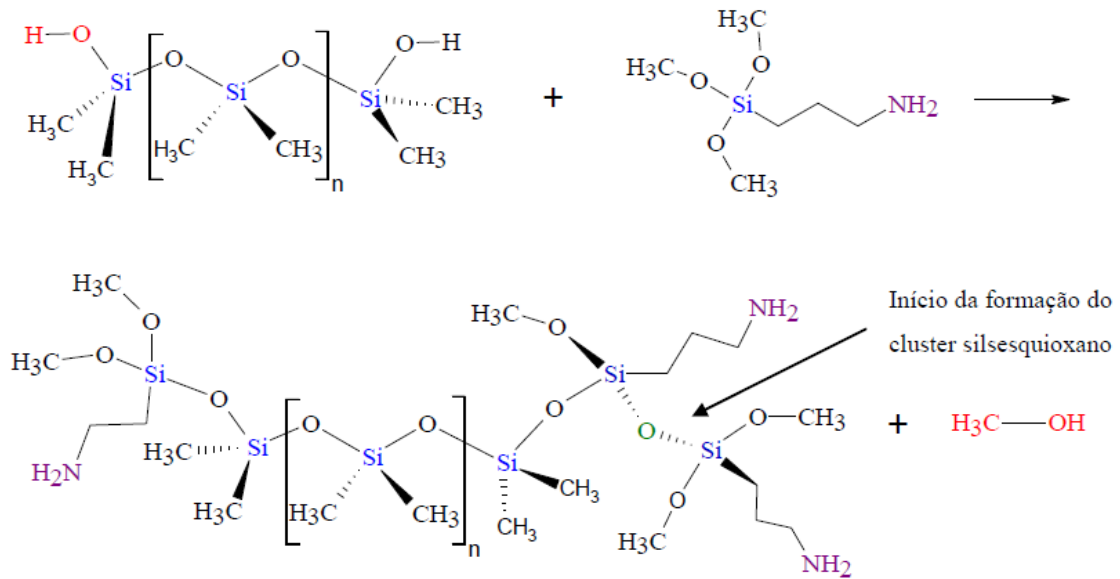
A perda de massa abaixo de 350°C, com valor em torno de 4 a 7 %, corresponde a resíduo de solvente no interior da amostra, que ficou retido mesmo após a secagem. A decomposição térmica do material orgânico do macrociclo ($C_{32}H_{16}N_8$), leva à aproximadamente 30% da perda. Essa massa é muito baixa e indicativa de que a decomposição está ocorrendo em etapas e de forma incompleta. Isso é corroborado pelo valor médio da massa dos resíduos (67,57%) que indica a formação de nitretos metálicos e/ou material orgânico proveniente do complexo original.

5.2 PREPARAÇÃO DAS REDES POLIMÉRICAS COM AS MPcs

5.2.1 Síntese material

A rede polimérica foi obtida pela reação entre o PDMS e o APTMS. O PDMS tem grupos silanóis Si-OH terminais disponíveis para reações de policondensação com o alcóxissilano, como mostrado na Figura 13.

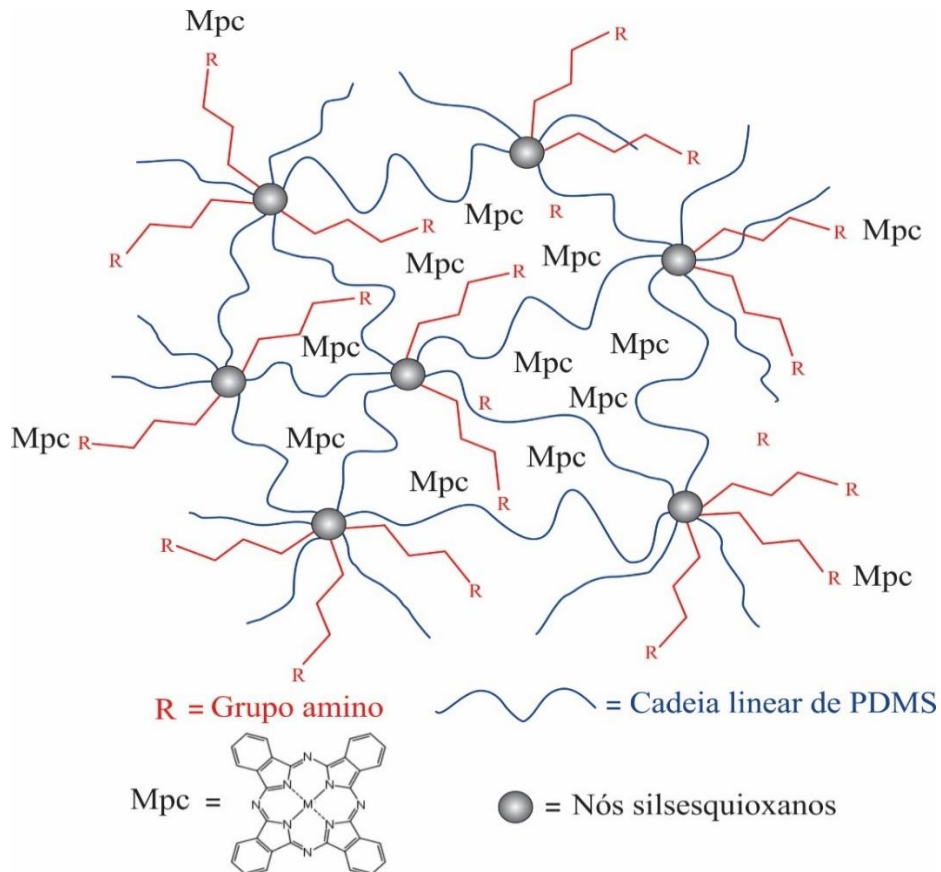
Figura 13 - Representação da reação de condensação entre PDMS e APTMS.



Fonte: BONÉSIO, 2016.

A hipótese para a obtenção dos materiais, é que a rede seja formada e as MPcs estejam ocluídas em seu meio, como representado na figura 13.

Figura 14 – Representação idealizada dos materiais contendo MPcs.



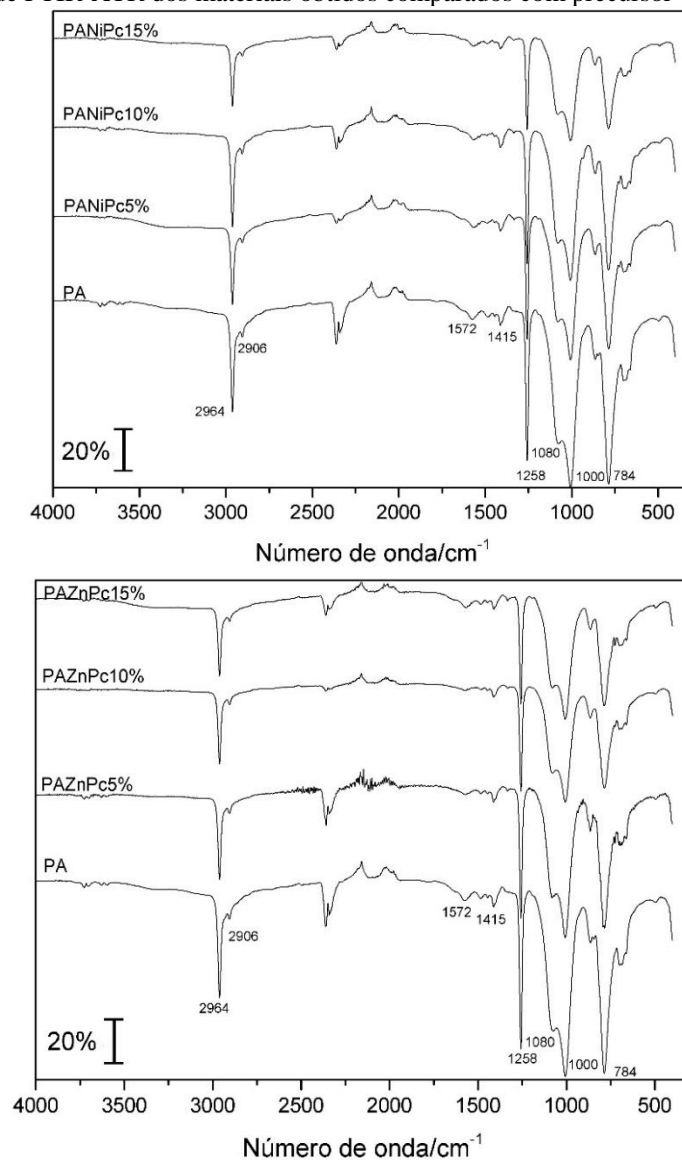
Fonte: Do autor.

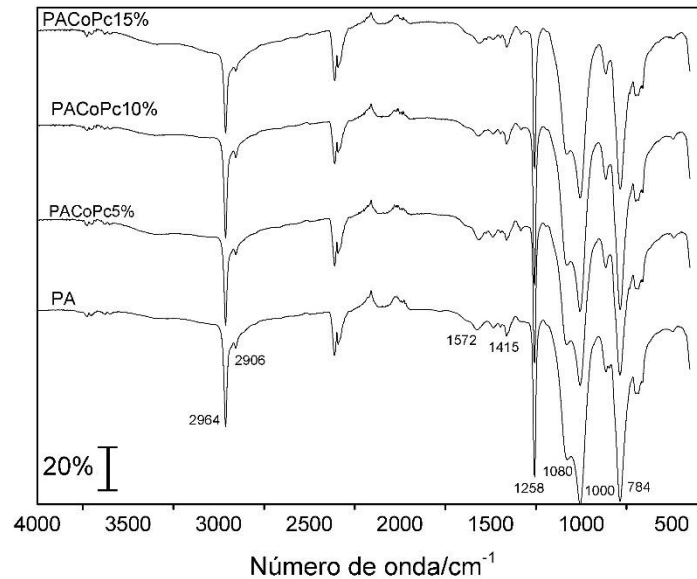
Existe ainda a possibilidade de ocorrer a fixação das MPcs a grupos funcionais na superfície do material (RMPc), ou seja do grupo amino (NH_2) estar diretamente ligado ao centro metálico das MPcs, representada na Figura 14. Em seguida são discutidos os dados de caracterização das redes poliméricas obtidas.

5.2.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR-ATR)

Foram obtidos espectros da rede de PDMS funcionalizada com APTMS, e sem as MPcs. Estes dados são apresentados na Figura 15, e as atribuições na tabela 11:

Figura 15- Espectros de FTIR-ATR dos materiais obtidos comparados com precursor





Fonte: Do autor.

Tabela 11- Atribuições de para os espectros de FTIR relacionadas a cadeia de PDMS para os materiais obtidos mostrados acima.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
2964	ν_a ligação C-H
2906	ν_s ligação C-H
1415	δ_s da ligação C-H
1080-1000	ν_a ligação Si-O-Si
1258 e 784	δ_s dos grupos Si(CH ₃) ₂
1572	δ_s do grupo NH ₂

Fonte: Do autor.

Legenda

ν = estiramento vibracional, podendo ser assimétrica (ν_a) ou simétrica (ν_s).

δ = deformação angular, podendo ser anti - simétrica (δ_s) ou simétrica (δ_a).

É possível observar nos espectros da rede polimérica (PA), e dos materiais resultados similares, tendo em vista que não foi observado bandas características das MPcs. Esse resultado está relacionado com a quantidade das MPcs em relação à rede 5%, 10% e 15% da massa da Mpc em relação a massa de PDMS. Por ter mais quantidade de rede, no espectro foi possível observar apenas bandas relacionadas a PA. Diante disso as atribuições são as mesmas para todos os materiais preparados.

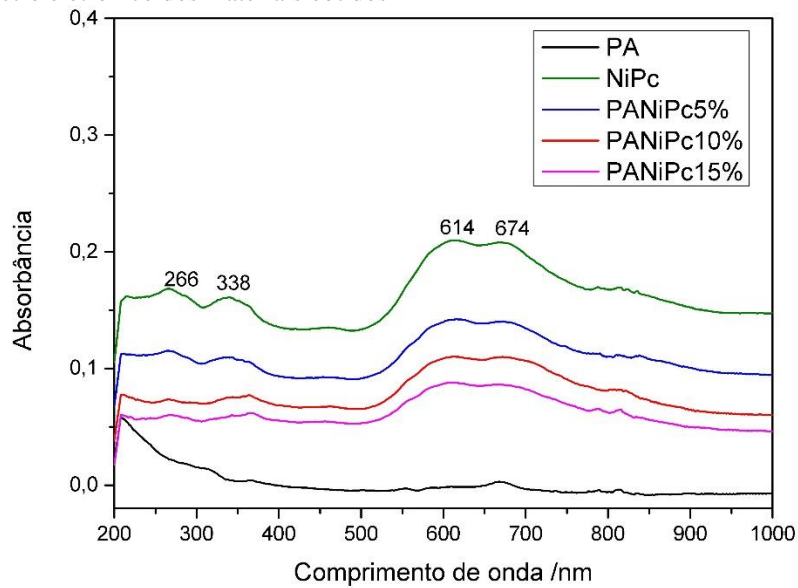
As bandas relativas ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação C-H são observadas em 2964 cm⁻¹ e 2906 cm⁻¹. Em 1572 cm⁻¹ refere-se a banda de deformação angular de N-H no grupo amino (Fu et al., 2016). Já em 1415 cm⁻¹ tem-se as bandas de deformação angular dos grupos -CH₂ provenientes do alcóxissilano estão presentes. A banda típica do PDMS aparece em 1000 cm⁻¹ relativa ao estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si e as bandas por

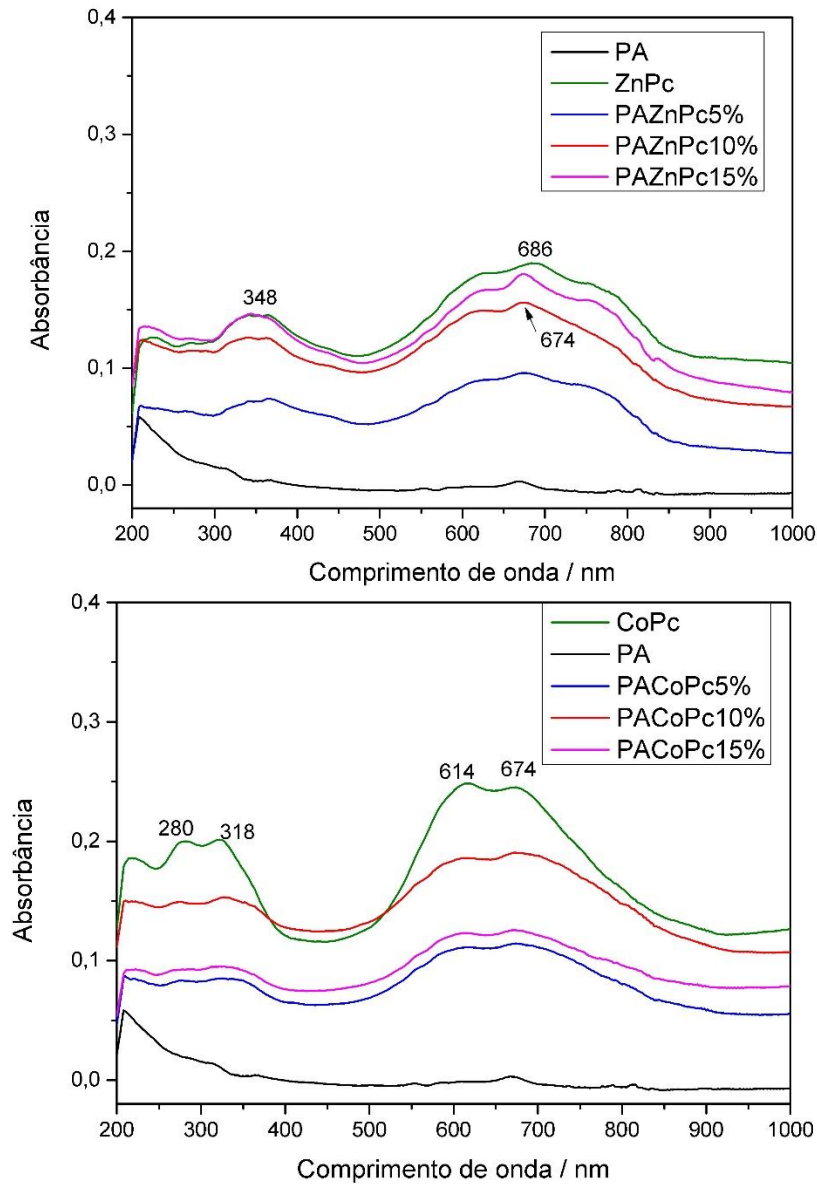
volta de 1258 e 784 cm^{-1} correspondentes ao estiramento das ligações Si-C do grupo $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ (BARCZAK et al., 2014),(KIM, et al., 2015). O aparecimento destas bandas confirma a obtenção da rede funcionalizada, porém, não são evidenciadas mudanças no espectro da rede contendo as MPcs, sugerindo que não ocorre ligação entre as MPcs e as redes funcionalizadas.

5.2.3 Espectroscopia de Absorção na região do UV-Visível

Visto que na análise por infravermelho não foi possível evidenciar a ligação das MPcs nas redes, foram obtidos os dados de espectroscopia de absorção na região do UV-Visível por Reflectância difusa, utilizando BaSO_4 como diluente sólido. O objetivo foi analisar o espectro eletrônico buscando evidências das bandas características das MPcs. O espectro eletrônico para cada material sintetizado é apresentados na Figura 16, e os máximos de absorção para as bandas estão detalhadas na Tabela 12.

Figura 16 - Espectro eletrônico dos materiais obtidos





Fonte: Do autor

Tabela 12 -Valores das bandas de absorção dos espectros eletrônicos das redes poliméricas com as MPcs.

	Bandas/nm	
	B	Q
PA		
PANiPc5%, 10% e 15%	266/338	614/672
PAZnPc5%,10% e 15%	348	674
PACoPc5%, 10% e 15%	280/318	614/674

Fonte: Do Autor

Nos espectros apresentados foi possível observar que há um alargamento e desdobramento nos espectros eletrônicos tanto para as MPcs, quanto para a rede contendo as MPcs. A banda Q para PANiPc5%, 10% e 15% aparece em 614 e 672 nm, PACoPc5%, 10% e 15% aparece em 614 e 674 nm, não há diferença no comprimento de onda do material e das

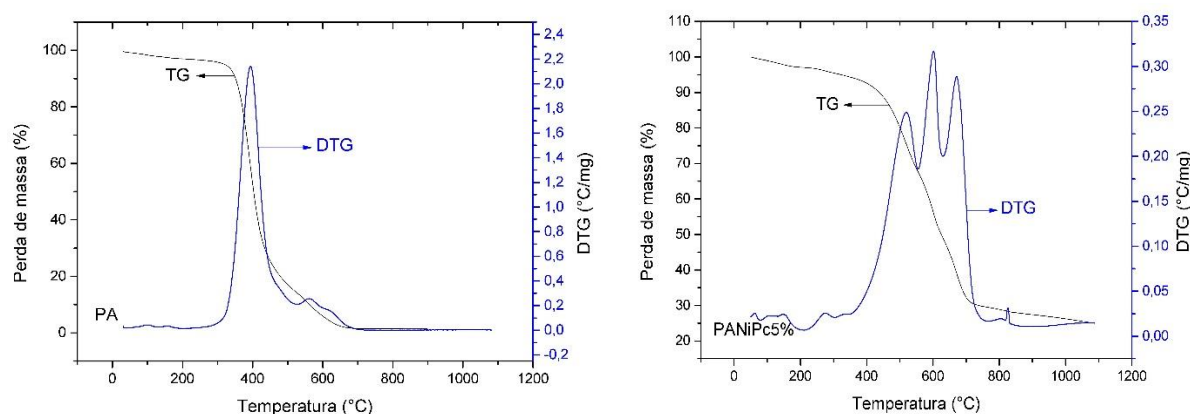
MPcs isoladas. No Trabalho de Guedes e colaboradores foi utilizado a rede polimérica de PDMS para encapsular o composto de coordenação cloreto de *N, N'*-bis (3,5-di-*tert*-butilsalicilideno) -1,2-ciclo-hexanodiaminomanganês (III). Segundo o autor, uma vez que os perfis espectrais do complexo isolado, quanto imobilizado sobre a rede polimérica, têm perfis semelhantes, deve ter ocorrido o encapsulamento do complexo na rede polimérica, o que não conduz a qualquer alteração estrutural, ou seja, o complexo não deve sofrer qualquer interação eletrônica entre o íon metálico central com o grupo funcional (GUEDES et al., 2005).

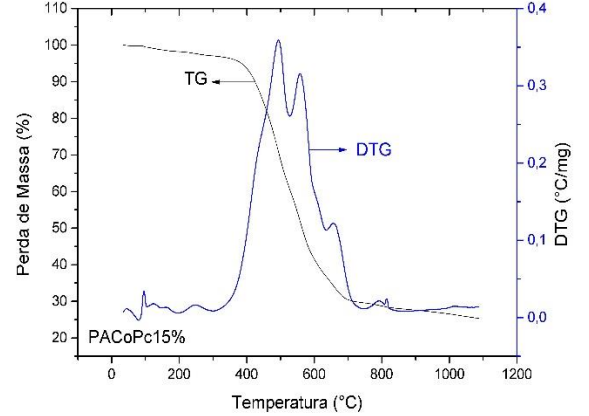
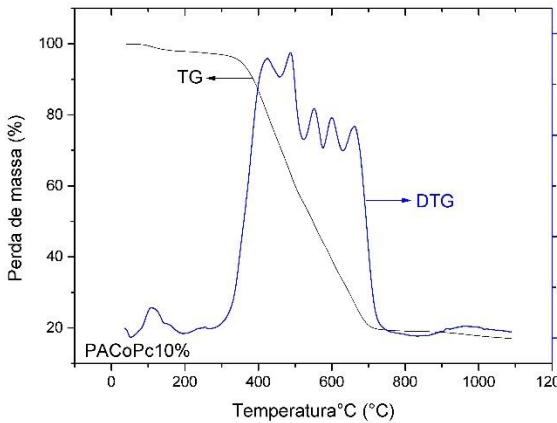
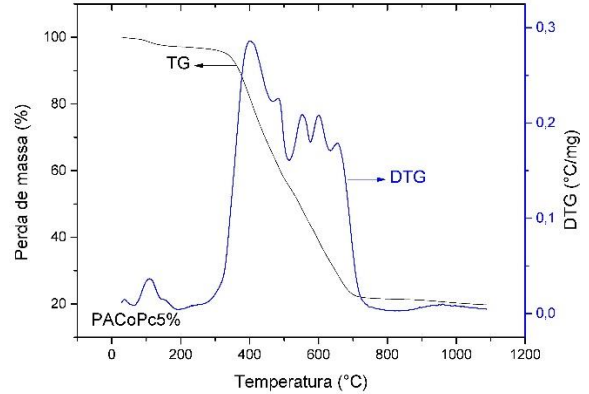
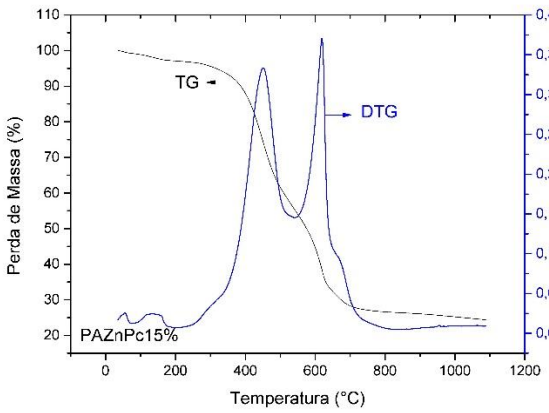
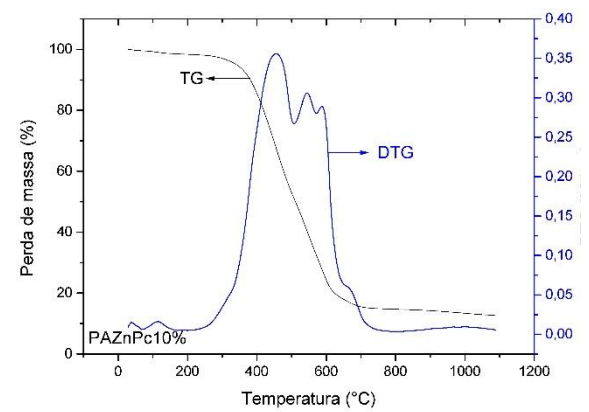
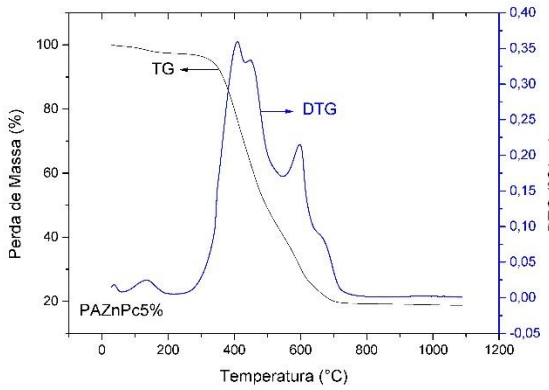
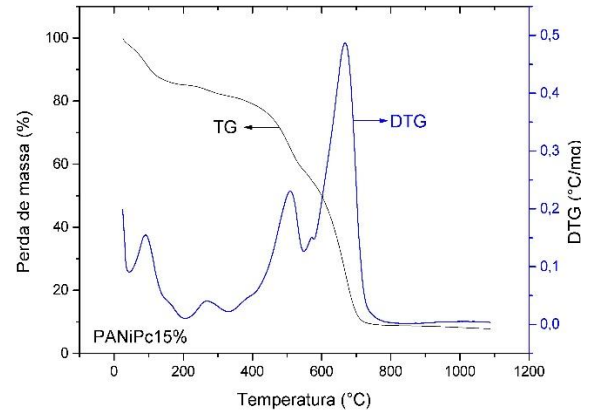
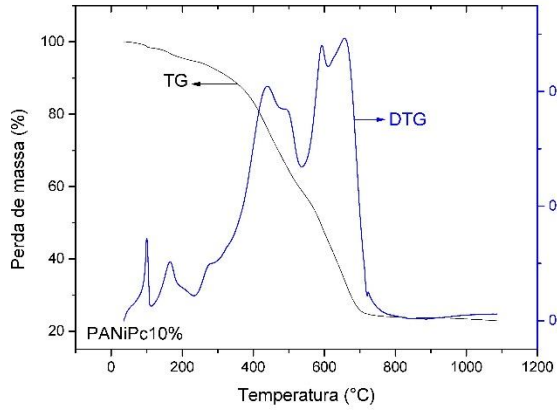
Já para PAZnPc5%, 10% e 15%, se observa um deslocamento de banda em relação ao espectro do complexo ZnPc: a banda Q no complexo, é observada a 686 enquanto no material em 674 nm. Este deslocamento de 12 nm para a região de mais baixa energia, pode indicar uma interação da ZnPc com a rede que provoca um aumento na quantidade de energia necessária para promover a transição eletrônica. Contudo, seriam necessário outras análises para identificar como esta interação pode estar afetando as propriedades eletrônicas do composto.

5.2.4. Análise Termogravimétrica dos materiais

Foram realizadas análises Termogravimétricas dos materiais com obtidos, e estas curvas são representadas na figura 17.

Figura 17 - Curvas TG e DTG para os matérias PAMPcs, no intervalo de 20 a 1100°C em atmosfera de N₂.





Fonte: Do autor.

De acordo com os dados dos gráficos, observa-se que nas curvas de TG e DTG ocorre a primeira perda (em média) em 355°C atribuída à eliminação dos grupos amino presentes (HERNÁNDEZ-MORALES et al., 2012), seguida da despolimerização das cadeias poliméricas, e também a parte orgânica das MPcs ($C_{32}H_{16}N_8$). Nesta parte pode-se observar uma diferença nas porcentagens de perda para PA 92%, em relação a PANiPc5%, 10% e 15%, que foi em média 63%, para PAZnPc5%, 10% e 15% foi em média 72%, e para PACoPc5%, 10% e 15% em média 72% também.

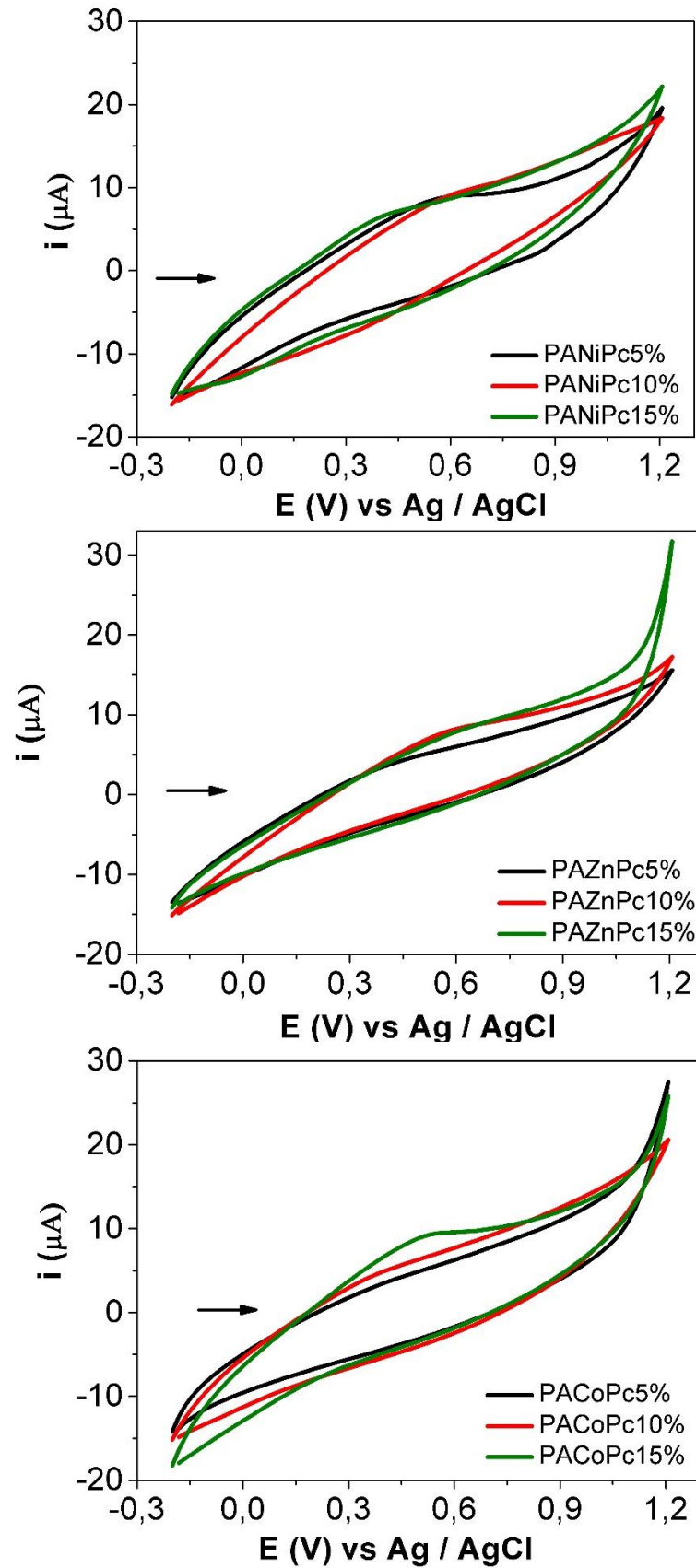
Após isso, ocorre a etapa de mineralização que gera o possível resíduo oxicarbeto de silício (SiC_xO_y) (SHEN, et al., 2011)(REDONDO, et al., 2001), e resíduo contendo MPc, que também teve diferenças em relação ao material sem as MPcs, o resíduo de PA foi 2%, de PANiPc5% foi 31%, PANiPc10% foi 25%, PANiPc15% foi 10%, PAZnPc5% foi 22%, PAZnPc10% foi 17%, PAZnPc15% foi 29%, PACoPc5% foi 10%, PaCoPc10% foi 20% e por fim PACoPc15% foi 30%.

Esses resultados indicam que as MPcs estão dispersas na rede polimérica, tendo em vista que ocorreram mudanças nas temperaturas de decomposição para todas as amostras, além de diferença no resíduo gerado por cada material. Estes resultados indicam que as MPcs podem estar apenas ocluídas na rede polimérica.

5.3 Estudo eletroquímico dos materiais

A Voltametria Cíclica é uma técnica eletroquímica que consiste na aplicação de uma variação de potencial ao eletrodo de trabalho em função do tempo, no qual a perturbação do sistema conduz a ocorrência de reações de oxidação ou de redução de espécies eletroativas na solução e possivelmente, à adsorção de espécies dependendo do material aplicado. Nesta técnica, em primeiro lugar a varredura de potencial é feita em uma direção e, em seguida, na outra, enquanto a corrente é medida. Os parâmetros importantes em um voltamograma cíclico são o potencial de pico catódico, E_{pc} , (referente ao processo de redução), o potencial de pico anódico, E_{pa} , (referente ao processo de oxidação) a corrente de pico catódica, I_{pc} , é a corrente de pico anódica, I_{pa} (Pacheco et al, 2014).

Os estudos voltamétricos tem por objetivo caracterizar o comportamento eletroquímico dos materiais sintetizados, e verificar o efeito da presença das MPcs. Primeiramente foi realizado o estudo eletroquímico dos eletrodos feitos com o material sintetizado mais o grafite, utilizando a técnica eletroquímica de Voltametria Cíclica. A Figura 18 mostra as respostas dos voltamogramas cíclicos referentes aos eletrodos preparados.

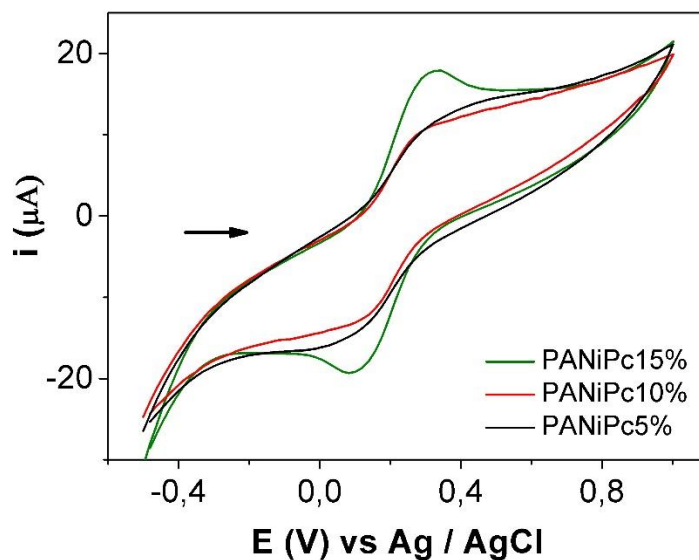
Figura 18 - Voltamogramas cíclicos para os eletrodos em solução aquosa de KCl 0,1 mol L⁻¹, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

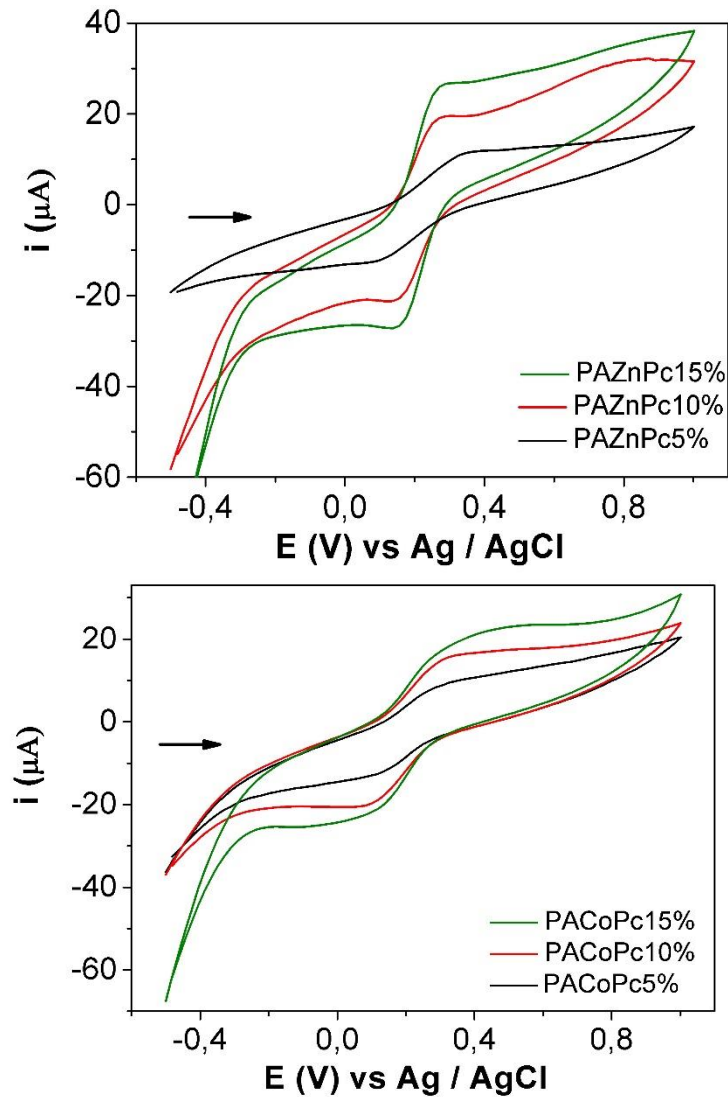
Durante a varredura de potencial dos eletrodos, verificou-se que os mesmos são estáveis dentro do intervalo de potencial aplicado, apresentando um perfil voltamétrico resistivo, em função as características do PDMS. Durante a varredura anódica aparece um pico de corrente não muito definido em torno de 0,45V para todos os casos, assim esse processo pode ser atribuído à algum processo relacionado às MPcs, visto que o pico aumenta para os materiais com maiores quantidades de MPcs (PAMPc10% e 15%).

A Voltametria Cíclica também pode ser utilizada para obter informações sobre o comportamento eletroquímico das espécies eletroativas de interesse (MÓDOLO et al, 2013). Para o estudo inicial dos processos foi utilizado o $K_3Fe(CN)_6$ como molécula sonda. Essa molécula é utilizada pois o seu processo de oxido-redução é bem definido. Estudos utilizando espécie eletroativa $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ permitem avaliar o processo de transferência de elétron que ocorre na interface eletrodo/solução e obter características eletroquímicas do eletrodo (MORAIS et al., 2012).

A Figura 19 compara as respostas dos voltamogramas cíclicos referentes aos eletrodos em presença $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$.

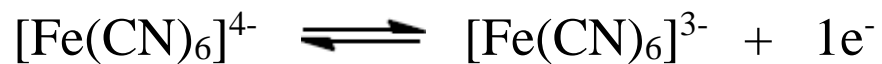
Figura 19 - Voltamogramas cíclicos para os eletrodos na presença da molécula sonda $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ $0,2 \text{ mmolL}^{-1}$.





Fonte: Do Autor.

A reação redox envolvida no sistema pode ser representada da seguinte forma:



Observa-se que para todas as MPcs aparece os picos de correntes atribuídos ao processo de oxido-redução do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/6-}$, mas com diferentes intensidades de correntes e potenciais de pico. Dos voltamogramas cíclicos obtidos foram tabelados os valores da variação do potencial de pico anódico e catódico ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) e da relação I_{pa}/I_{pc} . Estes dados foram apresentados na Tabela 13.

Tabela 13- Comparação da ΔE_p e da razão I_{pa}/I_{pc} , entre os eletrodos preparados.

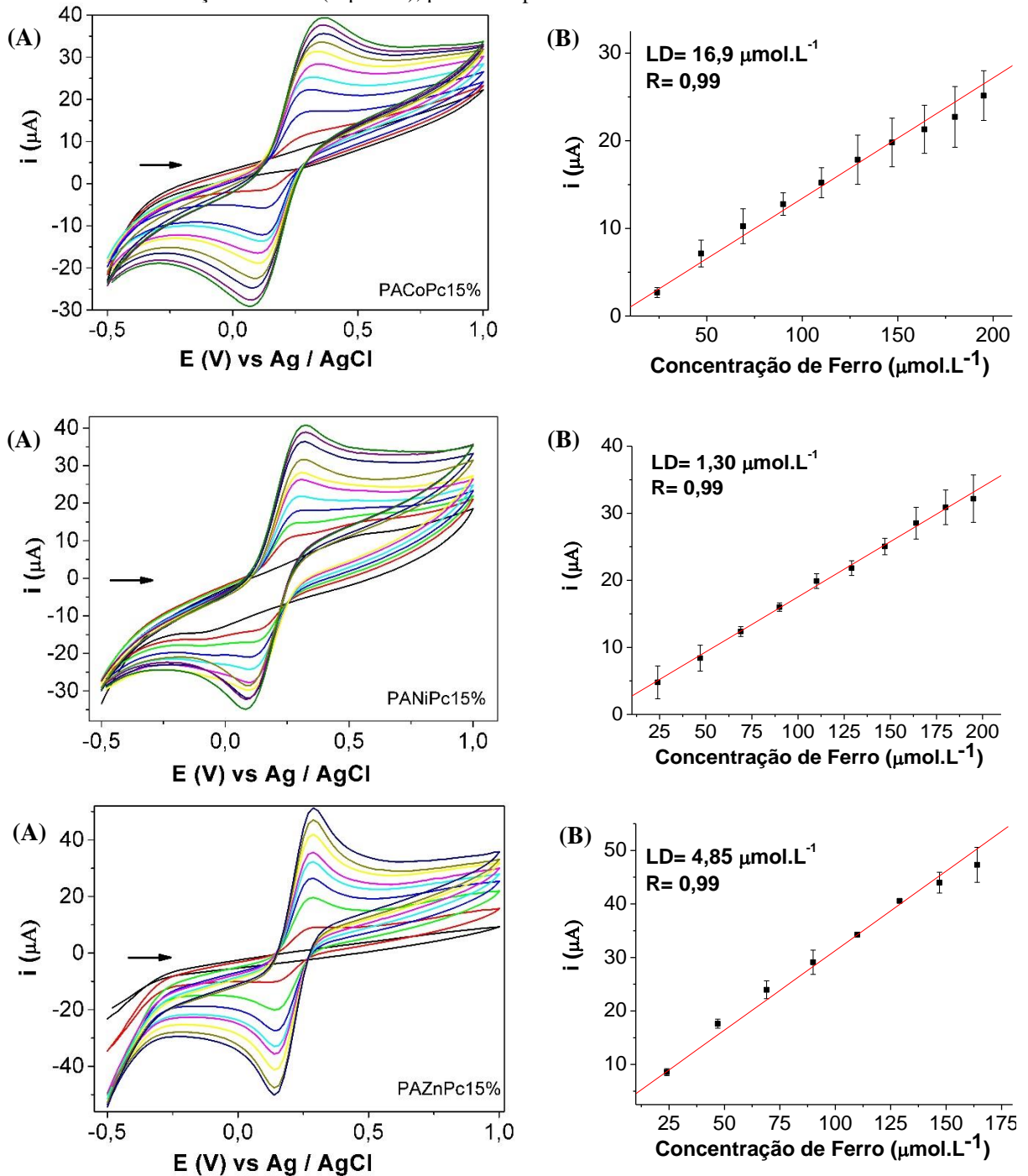
Eletrodo	$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ (V)	I_{pa}/I_{pc}
PACoPc5%	0,312-0,128 = 0,184	19,56/24,28 = 0,805
PACoPc10%	0,312-0,128 = 0,184	18,58/21,46 = 0,865
PACoPc15%	0,261-0,134 = 0,127	9,78/11,24 = 0,870
PANiPc5%	0,289-0,068 = 0,221	11,58/13,61 = 0,850
PANiPc10%	0,289-0,068 = 0,221	11,58/15,26 = 0,758
PANiPc15%	0,315-0,095 = 0,220	19,17/20,12 = 0,952
PAZnPc5%	0,346 – 0,178 = 0,168	10,13/12,33 = 0,821
PAZnPc10%	0,298 – 0,158 = 0,140	28,67/28,23 = 1,015
PAZnPc15%	0,298 – 0,158 = 0,140	22,18/21,34 = 1,039

Fonte: Do Autor.

Os voltamogramas cíclicos obtidos podem ser classificados com comportamento quase - reversível devido o valor alto de ΔE_p . De acordo com os dados da tabela, os eletrodos com as redes contendo PACoPc15%, PAZnPc10% e PAZnPc15%, exibiram uma resposta voltamétrica com separação de pico de 0,127, 0,140 V (ECS) respectivamente, e razão de corrente (I_{pa}/I_{pc}) de 0,870, 1,015 e 1,039. Estes resultados mostram que o PAZnPc 15% possui maior reversibilidade quando comparado aos outros eletrodos preparados. Isto mostra que quanto mais ftalocianina, tanto de zinco quanto de cobalto, dispersas no material utilizado para eletrodo, favorecem a reversibilidade do sistema eletroquímico em estudo. Porém isso não é observado no material contendo NiPc.

Com isso, a superfície do eletrodo com maiores quantidades de Mpc (PANiPc15%, PAZnPc15% e PACoPc15%), apresentam condições favoráveis para a interação da molécula sonda e a transferência de carga na interface eletrodo/solução. Na figura 20, mostram os testes com diferentes concentrações de $[Fe(CN)_6]^{-3/4}$ para verificar a linearidade da corrente de pico com a concentração da espécie eletroativa em solução.

Figura 20 - (A) Voltamogramas cíclicos para os eletrodos em solução de KCl 0,1 mol.L⁻¹, v= 20 mVs⁻¹, na presença de [Fe(CN)₆]^{3-/4-}, em concentrações diferentes de 33,3 μmol.L⁻¹ a 260 μmol.L⁻¹. (B) Curva de calibração com n=3 (triplicata), para os respectivos eletrodos.



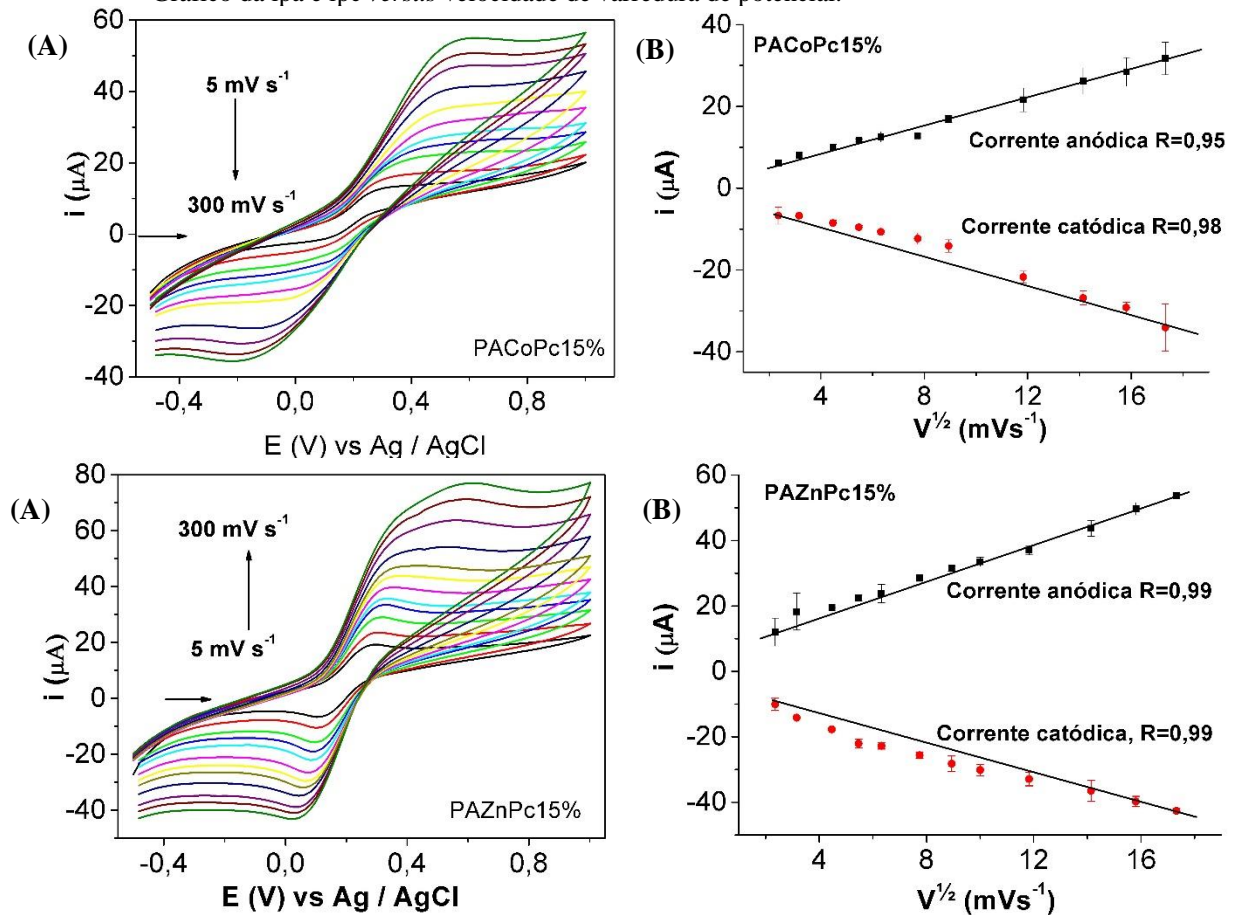
Fonte: Do Autor.

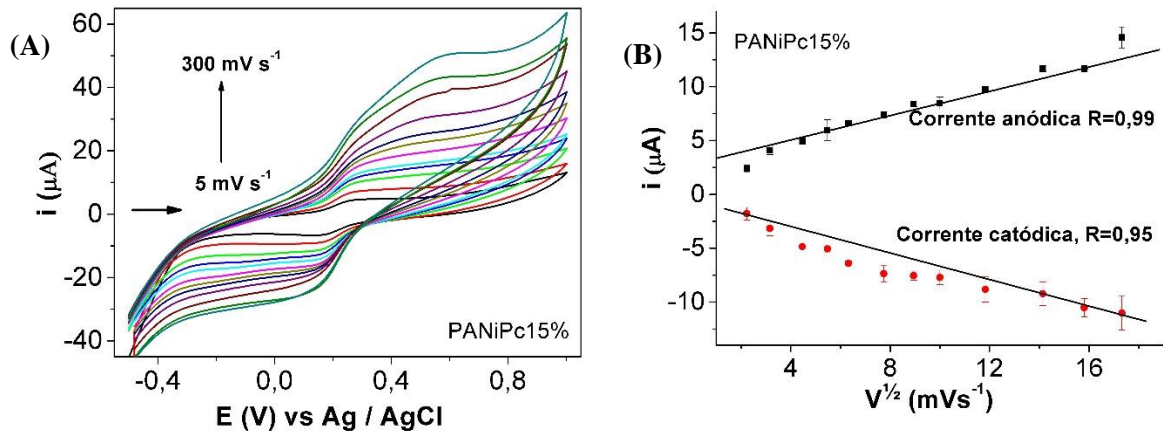
De acordo com os dados obtidos, com o aumento da concentração de [Fe(CN)₆]^{3-/4-} na célula eletrolítica ocorre um aumento linear das I_{pa} e I_{pc} . Isso mostra que o processo de interação da molécula sonda com a superfície do eletrodo é um processo que depende da adsorção e dessorção da espécie eletroativa (PACHECO et al., 2014). Esta situação mostra que não ocorre bloqueio dos sítios ativos e que o eletrodo preparado apresenta características

condutoras adequados para um processo de transferência eletrônica, podendo ser utilizado como material base para o desenvolvimento de um sensor eletroquímico.

Para melhor caracterizar o comportamento eletroquímico dos eletrodos foi realizado um estudo da velocidade de varredura de potencial. A Figura 20 mostra as respostas dos voltamogramas cíclicos referentes aos eletrodos contendo os materiais com grafite, em solução de 0,10 mol L⁻¹ de KCl e 260 μmolL de [Fe(CN)₆]^{3-/4-}, variando a velocidade de varredura de potencial de 5 a 300 mV s⁻¹.

Figura 21 – (A) Voltamogramas cíclicos para os eletrodos em solução de KCl 0,1 mol.L⁻¹, na presença de 260 μmolL de [Fe(CN)₆]^{3-/4-}, em diferentes velocidades de varredura de potencial, de 5 à 300 mVs⁻¹. B) Gráfico da ipa e ipc versus velocidade de varredura de potencial.





Fonte: Do Autor

Observa-se que com o aumento de velocidade de varredura de potencial ocorre um aumento nas correntes faradaicas e que o gráfico de I_{pa} e I_{pc} versus a raiz quadrada de velocidade de varredura de potencial apresentam uma relação linear. As equações de regressão linear apresentados na tabela 14:

Tabela 14 - Equações de regressão linear para os eletrodos

Eletrodos	Equações de regressão linear	r
PACoPc15%	$y_{ipa} = 3,5632 \text{ E}^{-6} + 1,38451 \text{ E}^{-6}$	0,95
	$y_{ipc} = -0,482506 \text{ E}^{-6} - 1,73294 \text{ E}^{-6}$	0,98
PAZnPc15%	$y_{ipa} = 7,61789 \text{ E}^{-6} + 2,64219 \text{ E}^{-6}$	0,99
	$y_{ipc} = -7,54844\text{E}^{-6} - 2,08217 \text{ E}^{-6}$	0,99
PANiPc15%	$y_{ipa} = 2,79294\text{E}^{-6} + 2,64219 \text{ E}^{-6}$	0,99
	$y_{ipc} = -2,22803\text{E}^{-6} - 5,81475\text{E}^{-7}$	0,95

Fonte: Do Autor

Esses resultados seguem a equação de Randles-Sevcik (BARD; FAULKNER, 2002), que a 25°C é:

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A C_0 D^{1/2} v^{1/2}$$

Onde n é o número de elétrons envolvido na semi-reação, I_p é a corrente de pico, A corresponde à área do eletrodo em cm^2 , D refere-se ao coeficiente de difusão em cm^2/s , C_0 equivale à concentração em mol/cm^3 e v é a velocidade de varredura de potencial em V/s .

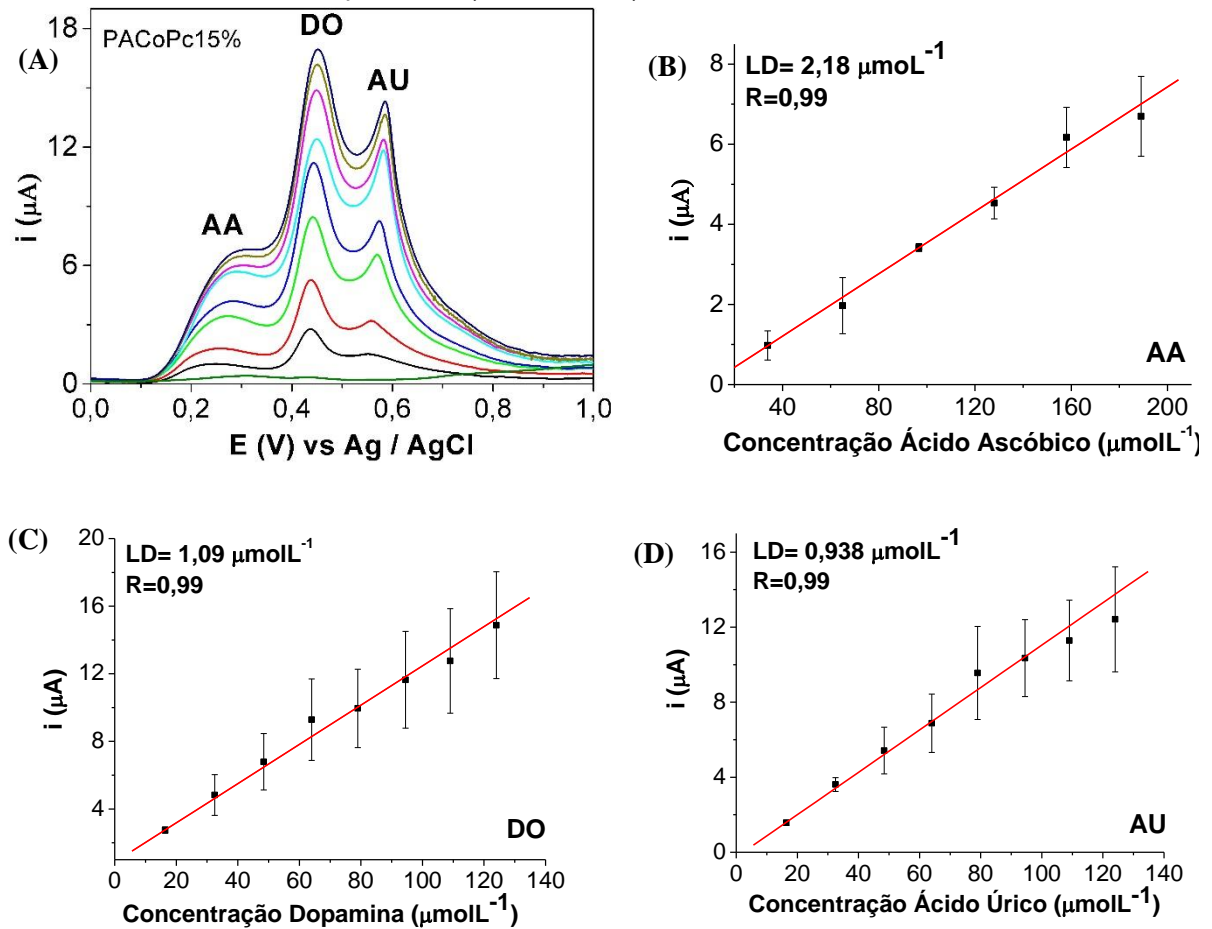
O fato do sistema seguir a equação de Randles – Sevcik significa que o processo é limitado pela difusão da molécula sonda e não pela cinética (BARD; FAULKNER, 2002), indicando assim que o eletrodo apresenta condições favoráveis a transferência eletrônica.

A partir das análises de voltametria cíclica, foi observado que os materiais com maior porcentagem de metaloftalocianina apresentam boa condutibilidade, sendo assim possível aplicá-los como eletrodos na determinação de Ácido ascórbico na presença de interferentes a dopamina (DA) e ácido úrico (AU).

Este estudo foi feito por Voltametria de Onda Quadrada, que é uma técnica eletroquímica conhecida como voltamétrica de pulso, onde a forma do pico de corrente resultante é proveniente da sobreposição de pulsos de potencial de altura a (amplitude de pulsos), a uma escada de potenciais de largura DEs (incremento de varredura de potenciais) e duração $2t$ (período). As medidas de corrente são feitas no final dos pulsos diretos e reversos e o sinal obtido, após derivação, é dado como uma intensidade da corrente resultante (SOUZA et al., 2004).

As medidas de Voltametria de Onda Quadrada foram realizadas em triplicata e para a obtenção da curva analítica foi utilizado o valor médio de corrente de pico anódico para cada nível de concentração. A determinação dessas substâncias em mistura homogênea foi realizada variando a concentração dos três analitos. A figura 22 mostra os voltamogramas de onda quadrada do eletrodo PAA/Pc15%/grafite em tampão fosfato $0,1 \text{ molL}^{-1}$, $\text{pH}=2,0$, $v=20 \text{ mVs}^{-1}$, na presença do AA como analito e os possíveis interferentes a DO e o AU

Figura 22 - (A) Voltametria de onda quadrada para o eletrodo PACoPc15%/grafite, em tampão fosfato 0,1 molL⁻¹, pH=2,0, $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$, variando a concentração dos três dos analitos. (B) Curva de calibração obtida avaliando a oxidação do ácido ascórbico, variando a concentração de 23,8 μmolL^{-1} a 218 μmolL^{-1} . (C) Curva de calibração obtida avaliando a oxidação da dopamina, variando a concentração de 16,4 μmolL^{-1} a 124 μmolL^{-1} . (D) Curva de calibração obtida avaliando a oxidação do ácido úrico, variando a concentração de 16,4 μmolL^{-1} a 124 μmolL^{-1} .

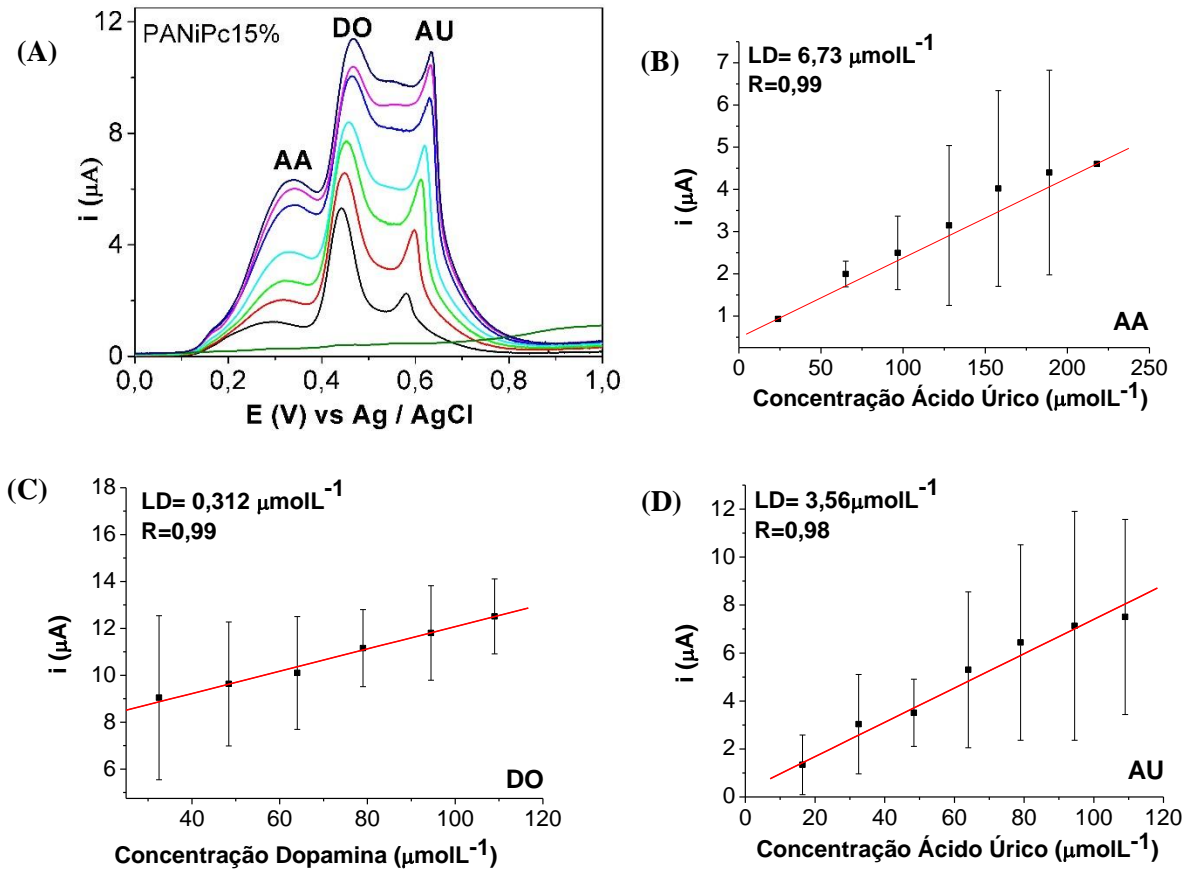


Fonte: Do Autor

A partir da Figura 22, pode-se observar que a presença de três picos de oxidação bem definidos que são atribuídos às espécies AA, DO e AU respectivamente, pois os mesmos aumentam a adição de alíquotas sucessivas. As curvas analíticas evidenciam que as correntes de pico de oxidação são proporcionais às concentrações das espécies eletroativas, AA, DO e AU. Os limites de detecção (LD) e quantificação, determinados de acordo com as recomendações da IUPAC (COMMITTEE, 1987), foram 2,18 μmolL^{-1} para AA, para DO 1,09 μmolL^{-1} e 0,938 μmolL^{-1} para AU.

A figura 23 mostra os voltamogramas de onda quadrada do eletrodo PANiPcPc15%/grafite em tampão fosfato 0,1 molL⁻¹, pH=2,0, $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ na presença do AA como analito e os possíveis interferentes a DO e o AU.

Figura 23 - (A) Voltametria de onda quadrada para o eletrodo PANiPcPc15%/grafite, em tampão fosfato 0,1 molL⁻¹, pH=2,0, $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$, variando a concentração dos três dos analitos, (B) Curva de calibração obtida avaliando a oxidação do ácido ascórbico, variando a concentração de 23,8 μmolL^{-1} a 218 μmolL^{-1} . (C) Curva de calibração obtida avaliando a oxidação da dopamina, variando a concentração de 16,4 μmolL^{-1} a 124 μmolL^{-1} . (D) Curva de calibração obtida avaliando a oxidação do ácido úrico, variando a concentração de 16,4 μmolL^{-1} a 124 μmolL^{-1} .

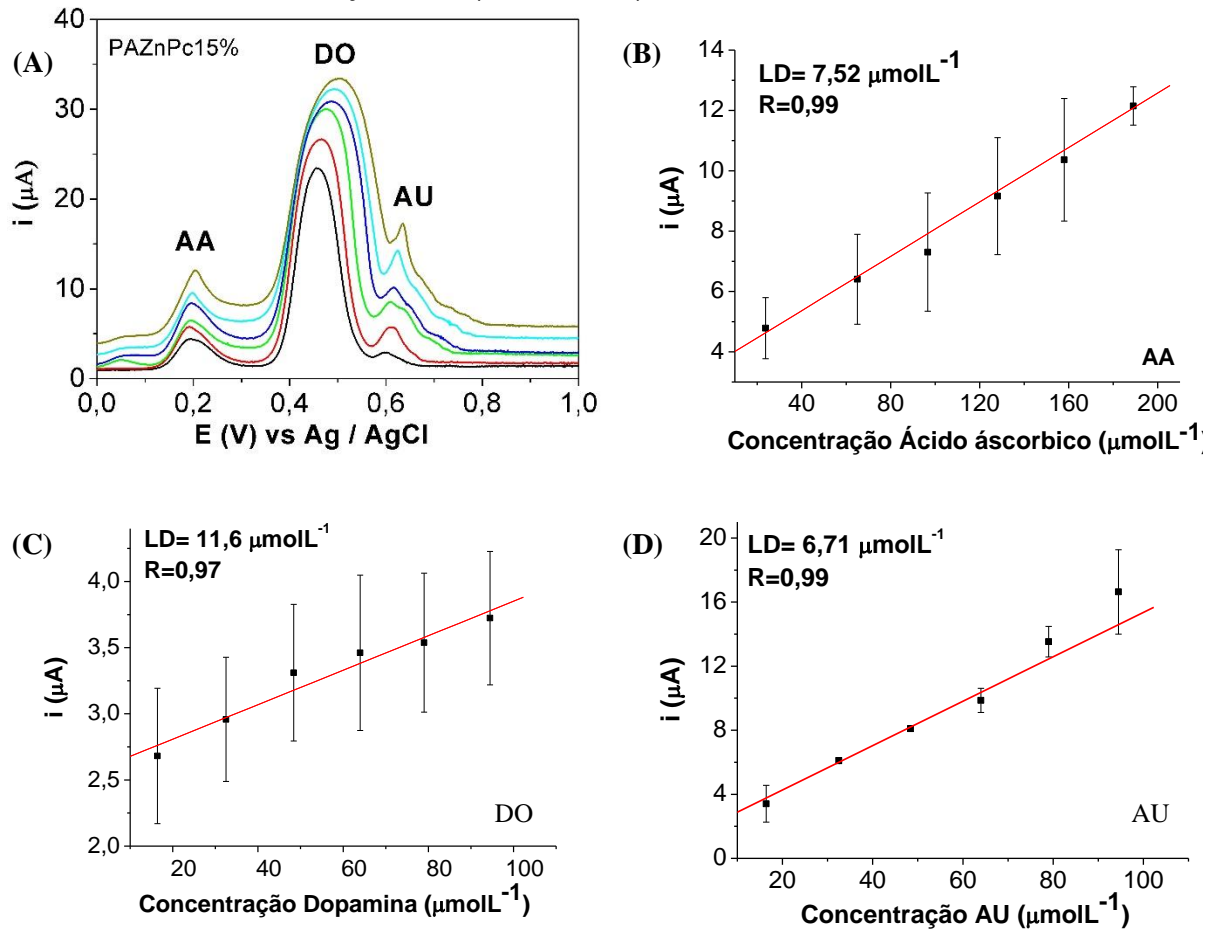


Fonte: Do Autor

Na Figura 23, pode-se observar que o eletrodo PANiPcPc15%/grafite apresenta o mesmo comportamento do eletrodo PACoPc15%/grafite, ou seja apresenta os três picos de correntes bem definidos e a corrente de oxidação é proporcional à crescente concentração de AA, DO e AU. Os limites de detecção (LD) e quantificação, determinados de acordo com as recomendações da IUPAC (Committee, 1987), foram $6,73 \mu\text{molL}^{-1}$ para AA, para DO $0,312 \mu\text{molL}^{-1}$ e $3,56 \mu\text{molL}^{-1}$ para AU.

A figura 24 mostra os voltamogramas de onda quadrada do eletrodo PAZnPcPc15%/grafite em tampão fosfato $0,1 \text{ molL}^{-1}$, pH=2,0, $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ na presença do AA como analito e os possíveis interferentes a DO e o AU.

Figura 24 - (A) Voltametria de onda quadrada para o eletrodo PAZnPcPc15%/grafite, em tampão fosfato 0,1 molL⁻¹, pH=2,0, v = 20 mVs⁻¹. Variando a concentração dos três dos analitos, (B) Curva de calibração obtida avaliando a oxidação do ácido ascórbico, variando a concentração de 23,8 µmolL⁻¹ a 218 µmolL⁻¹. (C) Curva de calibração obtida avaliando a oxidação da dopamina, variando a concentração de 16,4 µmolL⁻¹ a 124 µmolL⁻¹. (D) Curva de calibração obtida avaliando a oxidação do ácido úrico, variando a concentração de 16,4 µmolL⁻¹ a 124 µmolL⁻¹.



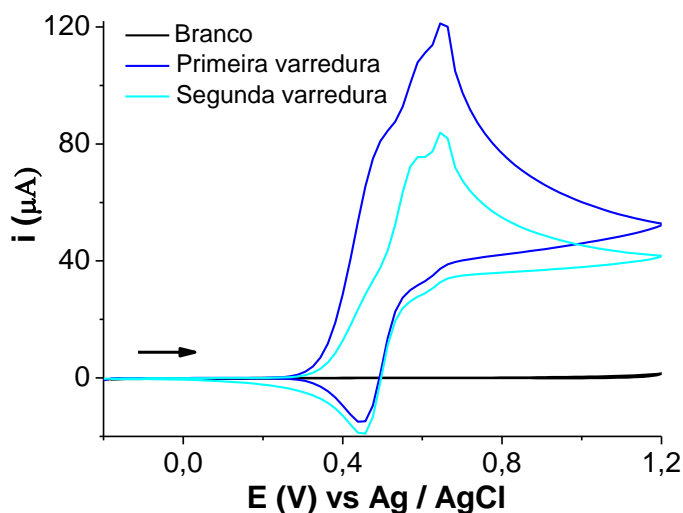
Fonte: Do Autor

No caso do eletrodo PAZnPcPc15%/grafite, também foi o mesmo comportamento, onde aparecem os picos de cada espécie eletroativas, sendo que a corrente é linear a concentração. Os limites de detecção (LD) e quantificação, determinados de acordo com as recomendações da IUPAC (Committee, 1987), foram 7,52 µmolL⁻¹ para AA, para DO 11,6 µmolL⁻¹ e 6,51 µmolL⁻¹ para AU.

Com os resultados apresentados nas figuras 22, 23 e 24 pode se verificar que os eletrodos PACoPc15%/grafite, PANiPcPc15%/grafite e PAZnPcPc15%/grafite apresentaram resultados de I_p vs [analitos] lineares para as três espécies, assim os mesmos podem ser aplicados para a determinação de ácido ascórbico na presença de DO e AU como interferentes e também na determinação simultânea das três espécies.

A figura 25 mostra o comportamento do eletrodo contendo apenas grafite na presença das três espécies eletroativas, AA, DO e AU.

Figura 25- Voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de carbono, em tampão fosfato $0,1 \text{ molL}^{-1}$, $\text{pH}=2,0$, $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$. Na ausência e na presença de AA ($200 \text{ } \mu\text{molL}^{-1}$), DA ($200 \text{ } \mu\text{molL}^{-1}$) e AU ($100 \text{ } \mu\text{molL}^{-1}$) considerando a primeira e a segunda varredura.



Fonte: Do Autor.

Quando comparamos o resultado obtido com o eletrodo contendo apenas grafite com os comportamentos dos eletrodos P_{ACoPc}15%/grafite, P_{ANiPcPc}15%/grafite e P_{AZnPcPc}15%/grafite, fica evidente a diferença dos resultados. No caso do eletrodo de pasta de grafite os picos não ficam bem definidos e as correntes diminuem significativamente no segundo ciclo de potencial. Esta diminuição pode ser atribuída ao fato das moléculas ficarem adsorvidas após ao processo de oxidação, bloqueando os sítios ativos do grafite.

A Tabela 15 apresenta outros trabalhos, já descritos na literatura, nos quais foram realizadas determinações simultâneas de AA, DA e AU em mistura homogênea.

Tabela 15- Parâmetros analíticos para determinação simultânea de AA, DA e AU em vários eletrodos modificados.

Eletrodo	Faixa Linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)			LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)			Referências
	AA	DO	AU	AA	DO	AU	
Pyrolytic grafite electrode modified into dopamine solution	25,0 – 500,0	1,0 – 20,0	2,5 – 30,0	13,0	0,11	1,4	SILVA, et al., 2008
GCE/Poly-ACBK	50,0 – 1000,0	1,0 – 200,0 0,10 – 20,0	1,0 – 120,0	10,0	0,50	0,50	ZANG, et al., 2009
GCE/filme de Poly(EBT)	150,0 – 1000,0	20,0 – 200,0	10,0 – 130,0	10,0	0,020	1,0	YAO, et al., 2007
Carbon ionic liquid electrode	50,0 – 7400,0	2,0 – 1500,0	2,0 – 220,0	20,0	1,0	1,0	SAFAVI, et al., 2006
Eletrodo PACoPc15%	23,8 – 218,0	16,4 – 124,0	16,4 – 124,0	2,18	1,09	0,938	Este trabalho
Eletrodo PAZnPc15%	23,8 – 218,0	16,4 – 124,0	16,4 – 124,0	7,52	11,6	6,71	
Eletrodo PANiPc15%	23,8 – 218,0	16,4 – 124,0	16,4 – 124,0	6,73	0,312	3,56	

Fonte: Do autor.

Na comparação com os resultados dos trabalhos da literatura, Tabela 15, mostra que os eletrodos PACoPc15%/grafite, PANiPc15%/grafite e PAZnPc15%/grafite apresentam bons resultados com relação aos limites de detecção dos analitos, na faixa de concentração avaliada.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram sintetizadas Ftalocianinas de Zinco, Níquel e Cobalto. Os dados obtidos por Espectroscopia de absorção vibracional do Infravermelho e Espectroscopia de absorção na região do UV/Visível indicaram a formação das mesmas, corroborando os estudos térmicos envolvendo Análise Termogravimétrica, que além disso, evidenciaram sua alta estabilidade térmica. Estas foram utilizadas para gerar redes poliméricas de PDMS contendo MPcs ocluídas, o que foi inferido de acordo com os dados das técnicas Espectroscopia de absorção vibracional do Infravermelho e Espectroscopia de absorção na região do UV/Visível.

O comportamento eletroquímico dos materiais foram estudados e evidenciaram que com o aumento da quantidade de MPcs na rede, ocorre o favorecimento do processo de transferência de elétrons da reação redox de espécies eletroativas de interesse. Estas características mostram que os materiais preparados podem ser utilizados em estudos eletrocatalíticos e eletroanalíticos.

Os materiais com maior porcentagem de MPcs apresentaram uma resposta eletroquímica frente ao processo de oxidação do AA em presença de DA e AU, com separação dos picos anódicos e com limites de detecção compatíveis com materiais similares descritos na literatura, mostrando que este tem potencial para serem utilizados como sensor eletroquímico para este analito.

REFERÊNCIAS

AMINI, M. K., et al. Iron(II) phthalocyanine-modified carbon-paste electrode for potentiometric detection of ascorbic acid. **Analytical Biochemistry**, v. 290, n. 2, p. 277–282, 2001.

ARAÚJO, K. O. **Estudo da determinação de ácido ascórbico em solução utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com Nafion®** Estudo da determinação de ácido ascórbico em solução utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com Nafion®. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2017.

BARBOSA, C. A. S. **Imobilização de ftalocianinas metaladas em hidróxidos duplos lamelares : preparação , caracterização e atividade catalítica**. Tese de Doutorado - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

BARCZAK, M., et al. Functionalized SBA-15 organosilicas as sorbents of mercury(II), cadmium(II) and copper(II). **Glass Physics and Chemistry**, v. 40, n. 1, p. 41–48, 2014.

BARD, A.; FAULKNER, L. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**, **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 38, n. 12, p. 1505–1506, 2002.

BRASIL. Agência nacional de vigilância sanitária. **Farmacopéia brasileira**. 5º.ed. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/hotsite/cd_farmacopeia/index.htm. Acesso em 23 de jan 2019.

CATANIA, A. S.; BARROS, C. R., FERREIRA, S. R. G. Vitaminas e minerais com propriedades antioxidantes e risco cardiometabólico: controvérsias e perspectivas. **Arquivos Brasileiros de Endocrinologia & Metabologia**, v. 53, n. 5, p. 550–559, 2010.

CALIXTO, C. M. F. et al. Graphite-Polymer Composites as Electrode Materials. **Materials Research**, v. 10, n. 2, p.109-114, 2007.

CESARO, A.; DA SILVA, S. B.; AYUB, M. A. Z. Effects of metabolic pathway precursors and polydimethylsiloxane (PDMS) on poly-(gamma)-glutamic acid production by [*i*]Bacillus subtilis[/*i*] BL53. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v. 41, n. 9, 2014.

CÉSPEDES, F.; MARTÍNEZ-FÀBREGAS, E.; ALEGRET, S. New materials for electrochemical sensing I. Rigid conducting composites. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 15, n. 7, p. 296–304, 1996.

COMMITTEE, A. M. Recommendations for the definition, estimation and use of the detection limit. **The Analyst**, v. 112, n. 2, p. 199, 2004.

CRESPILHO, F. N.; REZENDE, M. O. O. Eletrodos de pasta de carbono modificados com ácidos húmicos: estudo e determinação de metais em meio aquoso. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 964–969, 2004.

DAMOS, F. S., et al. Iron(III) tetra-(N-methyl-4-pyridyl)-porphyrin as a biomimetic catalyst of horseradish peroxidase on the electrode surface: An amperometric sensor for phenolic compound determinations. **Analyst**, v. 128, n. 3, p. 255–259, 2003.

DAVAASUREN, G., et al. Geometric study of transparent superhydrophobic surfaces of molded and grid patterned polydimethylsiloxane (PDMS). **Applied Surface Science**, v. 314, p. 530–536, 2014.

OLIVEIRA, A. C., SANTOS, S. X.;CAVALHEIRO, É. T. G. Graphite-silicone rubber composite electrode: Preparation and possibilities of analytical application. **Talanta**, v. 74, n. 4, p. 1043–1049, 2008.

DEMIREL, G., et al. An ab initio study of 3-aminopropyltrimethoxysilane molecule on Si(1 1 1)-(sqrt(3) × sqrt(3)) surface. **Surface Science**, v. 601, n. 18, p. 3740–3744, 2007.

DOMÉNECH-CARBÓ A, et al. Electrochemical identification of metal ions in archaeological ceramic glazes by stripping voltammetry at graphite/polyester composite electrodes. **Talanta**, v. 56, n. 1, p.161-174, 2002.

DOROSHOW, H. Effect of Anthracycline Antibiotics on Oxygen Radical Formation in Rat Heart. **Cancer Research**, v. 43, p. 460–472, 1983.

FREIRE, C. A., et al. Desenvolvimento de um método de análise de vitamina C em alimentos por cromatografia líquida de alta eficiência e exclusão iônica. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 4, p. 837–846, 2008.

FU, R., et al. Adsorptive removal of Pb(II) by magnetic activated carbon incorporated with amino groups from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 62, p. 247–258, 2016.

GIL, E. D. S., et al. Métodos eletroquímicos usados para avaliação da atividade antioxidante de produtos naturais. **Latin American Journal of Pharmacy**, v. 28, n. 6, p. 949–953, 2009.

GUEDES, D. F. C; et al. Investigation of a new oxidative catalytic system involving Jacobsen's catalyst in the absence of organic solvents. **Applied Catalysis A: General**, v. 296, n. 1, p. 120–127, 2005.

HERNÁNDEZ-MORALES, V., et al. Adsorption of lead (II) on SBA-15 mesoporous molecular sieve functionalized with -NH₂ groups. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 160, p. 133–142, 2012.

JUNG, J. M., et al. Development of PDMS-based flexible dry type SEMG electrodes by micromachining technologies. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 116, n. 3, p. 1395–1401, 2014.

KADISH, K. M.; SMITH, K. M.; GUILARD, R. **The porphyrin handbook: phthalocyanines: spectroscopic and electrochemical characterization**. Academic Press: San Diego, v. 16, p. 43, 2003.

KIM, J. M., WOLF, F., BAIER, S. K. Effect of varying mixing ratio of PDMS on the consistency of the soft-contact Stribeck curve for glycerol solutions. **Tribology International**, v. 89, p. 46–53, 2015.

KIRIN, I. S.; MOSKALEV, P. N.; MASKASHEV, Y. A. New complexes of phthalocyanine with rare-earth elements. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 12, p. 369, 1967.

KOBAYASRI, T. S.; KUROKAWA, F.. The metal-ligand vibrations in the infrared spectra of various metal phthalocyanines, **Spectrochimica Acta**, v. 26, p. 1305–1311, 1970.

LEBEDEVA, N. S., PAVLYCHEVA, N. A.; V'YUGIN, A. I. Kinetics of thermal oxidative decomposition of zinc porphyrin and phthalocyanine complexes. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 77, n. 4, 629–640, 2007.

LEVER, A. B. P. The Phthalocyanines - Molecules of Enduring Value; a Two-dimensional Analysis of Redox Potentials. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 3(6–7), p. 488–499, 1999.

LI, Y.; LIN, X. Simultaneous electroanalysis of dopamine, ascorbic acid and uric acid by poly(vinyl alcohol) covalently modified glassy carbon electrode. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 115, n. 1, p. 134–139, 2006.

LIN, B. S., et al. A PDMS-based cylindrical hybrid lens for enhanced fluorescence detection in microfluidic systems. **Sensors Switzerland**, v. 14, n. 2, p. 2967–2980, 2014.

LIU, Z., ZHANG, X., ZHANG, Y., JIANG, J. Theoretical investigation of the molecular , electronic structures and vibrational spectra of a series of first transition metal phthalocyanines, *Spectrochimica Acta Part A*, v. 67, p.1232–1246, 2007.

LOPES, I. C. **Determinação do herbicida paraquat sobre eletrodos de grafite pirolítico modificados com ftalocianina de cobalto utilizando voltametria de onda quadrada.** Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Maranhão, Maranhão, 2006.

MARCONDES, L. M. S. **Síntese e caracterização de uma cobaltoftalocianina disubstituída pelo ligante 1,3-bis(4-piridil)propano.** Dissertação de Mestrado - Instituto de Química, Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2015.

MARK, J. E. Some interesting things about polysiloxanes. *Accounts of Chemical Research*, v. 37, n. 12, p. 946–953, 2004.

MÓDOLO, M. L., VALANDRO, S. R., PESSOA, C. A., & FUJIWARA, S. T. Carbon ceramic electrodes obtained by basic catalysis of sol-gel process. *Electrochimica Acta*, v.112, p. 783–790, 2013

MORAES, F. C., MASCARO, L. H., MACHADO, S. A. S., & BRETT, C. M. A. Direct electrochemical determination of carbaryl using a multi-walled carbon nanotube/cobalt phthalocyanine modified electrode. *Talanta*, v. 79, n. 5, p. 1406–1411, 2009.

MORAIS, A., et al. Gold nanoparticles on a thiol-functionalized silica network for ascorbic acid electrochemical detection in presence of dopamine and uric acid. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 16, n. 9, p. 2957–2966, 2012.

MORENO-BARON L, MERKOÇI A, ALEGRET S. Graphite-epoxy composite as an alternative material to design mercury free working electrodes for stripping voltammetry. *Electrochimica Acta*; v. 48, n. 18, p. 2599-2605, 2003.

OLIVEIRA, A. C. et al. Fontes vegetais natuaris de antioxidantes. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 689–702, 2009.

PACHECO, W. F., et al. Voltammetry: A Brief Review About Concepts. *Revista Virtual de Química*, v. 5, n. 4, p. 516–537, 2014.

PATEL, R. et. al, Reactive Oxygen Species: The Good and the Bad, 2018. Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/reactive-oxygen-species-ros-in-living-cells/reactive-oxygen-species-the-good-and-the-bad>. Acesso em 25 de maio de 2019.

PARK J.H., KO J.M., PARK O. O., KIM D.W.; Capacitance properties of graphite/polypyrrole composite electrode prepared by chemical polymerization of pyrrole on graphite fiber. **Journal Power Sources**; v. 105, n. 1, p. 20-25, 2002.

PEREIRA, A. C., SANTANA, A. TATSUO, L.; Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p.1012–1021, 2002.

PISSETTI, F. L., DE ARAÚJO, P. L., SILVA, F. A. B., POIRIER, G. Y. Synthesis of poly(dimethylsiloxane) networks functionalized with imidazole or benzimidazole for copper(II) removal from water. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 2, p. 266–272, 2015.

PISSETTI, F. L., et al. N-Propylpyridinium chloride-modified poly(dimethylsiloxane) elastomeric networks: Preparation, characterization, and study of metal chloride adsorption from ethanol solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 314, n. 1, p. 38–45, 2007.

PISSETTI, F. L., YOSHIDA, I. V. P., GUSHIKEM, Y.; KHOLIN, Y. V. Metal ions adsorption from ethanol solutions on ethylenediamine-modified poly(dimethylsiloxane) elastomeric network. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 328, n. (1–3), p. 21–27, 2008.

REDONDO, S. U. A., RADOVANOVIC, E., TORRIANI, I. L., YOSHIDA, I. V. P. Polycyclic silicone membranes. Synthesis, characterization and permeability evaluation. **Polymer**, v. 42, n. 4, p.1319–1327, 2001.

REIS, A. P. dos, TARLEY, C. R. T., MELLO, L. D., & KUBOTA, L. T. Simple and Sensitive Electroanalytical Method for the Determination of Ascorbic Acid in Urine Samples Using Measurements in an Aqueous Cationic Micellar Medium. **Analytical Sciences**, v. 24, n. 12, p. 1569–1574, 2008.

RIO, Y., RODRÍGUEZ-MORGADE, M. S., TORRES, T. Modulating the electronic properties of porphyrinoids: A voyage from the violet to the infrared regions of the electromagnetic spectrum. **Organic and Biomolecular Chemistry**, v.6, n. 11, p.1877–1894, 2008.

SAFAVI, A. et al. Simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid, and uric acid using carbon ionic liquid electrode. **Analytical Biochemistry**, v. 359, n. 2, p. 224-229, 2006.

SANTOS, M. P., MAGOSSO, H. A., YOSHIDA, I. V. P., GUSHIKEM, Y. Poly(dimethylsiloxane) (PDMS)-Schiff base, a new polymeric network and its adsorbent capability for copper ions from ethanol. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 398, p. 1–8, 2012.

SAMEENOI, Y., et al. Poly(dimethylsiloxane) cross-linked carbon paste electrodes for microfluidic electrochemical sensing. *Analyst*, v. 136, n. 15, p.3177–3184, 2011.

SHEN, S. C.; et al. Sonochemical synthesis of (3-aminopropyl)triethoxysilane-modified monodispersed silica nanoparticles for protein immobilization. *Materials Research Bulletin*, v. 46, n. 10, p. 1665–1669, 2011.

SILVA, T. H., et al. New strategies for synthesis and immobilization of methalophthalocyanines onto kaolinite: Preparation, characterization and chemical stability evaluation. *Dyes and Pigments*, v. 134, p. 41–50, 2016.

SILVA P. R. **Preparação de eletrodo contendo poli(dimetilsiloxano) funcionalizado com grupo amino para determinação de cobre.** Dissertação de Mestrado - Instituto de Química, Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2016.

SILVA, S. L. A. DA, FERREIRA, G. A. L., & SILVA, R. R. À Procura da Vitamina C. *Química Nova na Escola*, v. 2, p. 31–32, 1995.

SILVA, R. P.; LIMA, A. W. O.; SERRANO, S. H. P. Simultaneous voltammetric detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid using a pyrolytic graphite electrode modified into dopamine solution. *Analytica Chimica Acta*, v. 612, n. 1, p. 89-98, 2008.

SILVA, F. A. B., PISSETTI, F. L. Adsorption of cadmium ions on thiol or sulfonic-functionalized poly(dimethylsiloxane) networks. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 416, p. 95–100, 2014.

SILVA P. R. **Preparação de eletrodo contendo poli(dimetilsiloxano) funcionalizado com grupo amino para determinação de cobre.** Dissertação de Mestrado - Instituto de Química, Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2016.

SOUZA, D. DE, CODOGNOTO, L., MALAGUTTI, A. R., TOLEDO, R. A., PEDROSA, V. A., OLIVEIRA, R. T. S. Voltametria de onda quadrada. segunda parte: aplicações. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p.790–797, 2004.

SOUZA, M. DE F. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma

breve abordagem. **Química Nova**, v. 20, n. 2, p. 191–195, 1997.

ŠVANCARA, I., WALCARIUS, A., KALCHER, K., VYTRÁS, K. Carbon paste electrodes in the new millennium. **Central European Journal of Chemistry**, v. 7, n. 4, p. 598–656, 2009.

TELES, J. J. S. **Nanotubos de carbono modificados com ftalocianina de cobalto (Copc): estudo das propriedades eletrocatalíticas e aplicação como sensor para hidrazina**, Dissertação de Mestrado – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, 2011.

TIAN, L., CHEN, L., LIU, L., LU, N., SONG, W., XU, H. Electrochemical determination of ascorbic acid in fruits on a vanadium oxide polypropylene carbonate modified electrode. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 113, n. 1, p. 150–155, 2006.

VINCZE, L., et al. Electrochemical and spectroscopic characterization of a gold electrode modified with 3,4',4'',4''' copper(II) tetrasulphonated phthalocyanine. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 603, n. 2, p. 212–218, 2007.

YAO, H. et al. Electrochemical characterization of poly(eriochrome black T) modified glassy carbon electrode and its application to simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 20, p. 6165-6171, 2007.

ZHANG, R. et al. Simultaneous electrochemical determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid using poly(acid chrome blue K) modified glassy carbon electrode. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 138, n. 1, p. 174-181, 2009.

ZIMINOV, A. V, RAMSH, S. M., TERUKOV, E. I., TRAPEZNIKOVA, I. N., SHAMANIN, V. V; YURRE, T. A. **Correlation Dependences in Infrared Spectra of Metal Phthalocyanines**, v. 40, n. 10, p.1161–1166, 2006.