



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Dissertação de Mestrado

**Eletrodos de pasta de carbono modificados
com Mn-porfirina ou Mn-porfirina
imobilizada em argilominerais:
Caracterização eletroquímica e eletrocatalise
de redução do peróxido de hidrogênio**

Caio Vinícius de Lima

João Pessoa – PB - Brasil

Julho/2017



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Dissertação de Mestrado

Eletrodos de pasta de carbono modificados com Mn-porfirina ou Mn-porfirina imobilizada em argilominerais: Caracterização eletroquímica e eletrocatalise de redução do peróxido de hidrogênio

Caio Vinícius de Lima

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração em Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Julio Santos Rebouças

2º-orientador: Prof. Dr. Sherlan Guimarães Lemos

Co-orientador: Prof Dra. Maria Gardênnia da Fonseca

***Bolsista Capes**

João Pessoa – PB - Brasil

Julho/2017

L732e Lima, Caio Vinícius de.

Eletrodos de pasta de carbono modificados com Mn-porfirina ou Mn-porfirina imobilizada em argilominerais: caracterização eletroquímica e eletrocatalise de redução do peróxido de hidrogênio / Caio Vinícius de Lima. - João Pessoa, 2017.

91 f. : il. -

Orientadores: Julio Santos Rebouças, Sherlan Guimarães Lemos.

Coorientador: Maria Gardênnia da Fonseca.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN

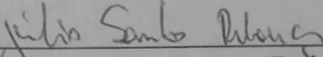
1. Química Inorgânica. 2. Mn porfirinas catiônicas. I. Título.

UFPB/BC

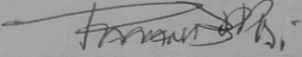
CDU: 546(043)

Eletrodos de pasta de carbono modificados com Mn-porfirina ou Mn-porfirina imobilizada em argilominerais: caracterização eletroquímica e eletrocatalise de redução do peróxido de hidrogênio.

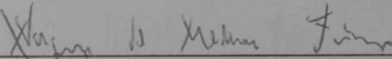
Dissertação de Mestrado apresentada pelo aluno Caio Vinicius de Lima e aprovada pela banca examinadora em 27 de julho de 2017.



Prof. Dr. Júlio Santos Rebouças
Orientador/Presidente



Prof^a Dr^a Rafaela Bernardo Provazi Pesci
Examinadora



Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino
Examinador

**Aos meus pais Edvaldo e Lindaura
Aos meus irmãos Elaine, Fagner e Pedro
À minha eterna companheira Carol
Aos meus amigos**

Com carinho, amor e satisfação

Dedico

Agradecimentos

Primeiramente agradeço aos meus pais, Edvaldo e Lindaura, que, apesar das dificuldades e contratempos, foram peças fundamentais na minha formação como ser humano, me amparando, guiando e dando forças para manter um sorriso no rosto, mesmo nos piores momentos.

À minha companheira Ana Carolina, que, mesmo sendo palmeirense, aceitou o desafio de construir uma vida ao meu lado, dividir os momentos de dor e alegria, aguentar minhas bobagens e, o mais importante, me dar muito amor e ser compreensiva, tornando-se assim um dos principais pilares da minha vida.

Aos meus irmãos Elaine, Fagner e Pedro por fazerem parte da minha vida e torná-la mais alegre.

Ao meu padrasto Toninho, pela atenção e pelo jeito diferente de se importar comigo.

Ao meu orientador Julio Santos Rebouças, que aceitou me guiar nesta árdua jornada e por ser um exemplo de dedicação a ser seguido.

Ao meu segundo orientador Sherlan Guimarães Lemos, por não medir esforços para me ajudar durante todo o trabalho.

A minha co-orientadora Maria Gardênnia da Fonseca, por ser sempre gentil, atenciosa e prestativa.

Em especial a doutoranda Nathalia Kellyne Silva Marinho Falcão e ao pós-doutorando Vitor Hugo e Araujo Pinto, que foram peças fundamentais para o progresso deste trabalho de mestrado.

Aos professores Ary Maia e Wagner Faustino pela disponibilidade e contribuições na avaliação da banca de pré-defesa deste trabalho.

Ao professor Wallace Fragoso e sua esposa Mary, pela amizade e momentos bons de jogatina e prosa.

A família DQ/UFPB: Amaurí, André, Anne, Bárbara, Clarissa, Cristiano, Dariston, Dayvison, Denise, Elaine, Ferreira, Flaviana, Graycyelle, Geórgia, Gilvan, Handerson, Heberton, Hundenberg, Iran, Israel, Jandeilson, Jacqueline, Josiely, Karla, Katharinne, Lais, Leandro, Macgyver, Marília, Paulo, Poliane, Rafael, Rômulo, Stephanie, Thaís, Thyago, Wanderson, Yolanda pelas conversas na cozinha, os conselhos e os momentos de descontração compartilhados.

À família da minha companheira, agora minha também, especialmente aos meus sogros Ednilza e Tiago, e a minha cunhada chata Giovanna.

Aos meus irmãos de criação Andrews, Alan, Allan e Rafael, que fizeram e ainda fazem parte de momentos especiais da minha vida, vocês são foda, Nurff forever.

Aos amigos mais próximos Netto, Livia, Semirames, Marcão, Jacque e Anderson, amigos que me guiaram em muitos momentos desde quando cheguei em João Pessoa.

À Rede de Cooperação Acadêmica em Porfirinas Aplicadas a Problemas Químicos, Biológicos, Medicinais e Ambientais (REPORFIRINA).

À PPGQ-UFPB, PRPG-UFPB, ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro concedido.

À CAPES pela bolsa concedida

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a concretização deste trabalho.

Epígrafe

“Mantenha -se sempre curioso”
Autor Desconhecido

A. Sumário

1. Introdução.....	1
1.1. Eletrodos quimicamente modificados	3
1.2. Técnicas Voltamétricas.....	4
1.2.1. Voltametria cíclica.....	4
1.2.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	6
1.3. Eletrodos de pasta de carbono	10
1.4. Eletrodos modificados com materiais argilosos	11
1.5. Eletrodos modificados com porfirinas	14
1.6. Detecção e quantificação do H₂O₂	16
2. Objetivos	19
3. Metodologia experimental	20
3.1. Reagentes e solventes	20
3.2. Equipamentos e medidas	21
3.2.1. Cromatografia de camada delgada	21
3.2.2. Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV/vis.....	21
3.2.3. Espectroscopia eletrônica na região do UV/vis por reflectância difusa ...	21
3.2.4. Difratometria de raios-X de pó.....	21
3.2.5. Medidas eletroquímicas	22
3.3. Obtenção da paligorsquita monoiónica de sódio	22
3.4. Imobilização dos isômeros MnTM-X-PyPCl₅ (X = 2, 3 e 4) em Paligo para a obtenção dos materiais Paligo/MnTM-X-PyPCl₅ (X = 2, 3 e 4).....	25
3.5. Eletrodos de pasta de carbono e eletrodos de pasta de carbono modificados	27
3.5.1. Confeção do EPC e dos EPCs modificados.....	27
3.5.2. Caracterização eletroquímica dos EPCs modificados	31

3.5.3.	Eletrocatalise do H_2O_2	32
4.	Resultados e Discussão.....	33
4.1.	Obtenção da paligorsquita monoiónica de sódio	33
4.2.	Imobilização das MnTM-X-PyPCl ₅ (X = 2, 3 e 4) em Paligo	34
4.3.	Confeção dos eletrodos de pasta de carbono modificados.....	38
4.4.	Caracterização eletroquímica dos eletrodos de pasta de carbono modificados.....	38
4.4.1.	Comportamento eletroquímico do eletrodo de pasta de carbono modificado com MnTM-4-PyPCl ₅	39
4.4.2.	Comportamento eletroquímico do eletrodo de pasta de carbono modificado com Paligo (EPC+Paligo)	44
4.4.3.	Comportamento eletroquímico do eletrodo de pasta de carbono modificado com MnTM-4-PyPCl ₅ imobilizada em Paligo (EPC+Paligo/MnTM-4-PyPCl ₅)....	48
4.4.4.	Comportamento eletroquímico do eletrodo de pasta de carbono modificado com MnTM-4-PyPCl ₅ imobilizada em Verm (EPC+Verm/MnTM-4-PyPCl ₅)	50
4.4.5.	Caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica	50
4.5.	Determinação de H_2O_2 em meio aquoso com EPC+MnTM-4-PyPCl ₅ como sensor eletroquímico	56
4.5.1.	Eletrocatalise do H_2O_2	56
4.5.2.	Otimização dos parâmetros eletroquímicos para a determinação amperométrica de H_2O_2	58
5.	Conclusão	60
6.	Perspectivas futuras	61
7.	Referência	62

B. Resumo

Neste trabalho foram preparados materiais híbridos de Mn-porfirinas catiônicas (MnP) imobilizadas no argilomineral paligorsquita e confeccionados eletrodos de pasta de carbono (EPC) modificados com Mn-porfirina ou sistemas híbridos à base de vermiculita (Verm/MnP) ou paligorsquita (Paligo/MnP). Além da caracterização dos materiais híbridos e dos eletrodos modificados, um dos eletrodos confeccionados foi empregado na eletrocatalise de redução do H_2O_2 em meio aquoso. A imobilização dos três isômeros das *N*-metilpiridilporfirinas de Mn(III), Mn(III)TM-X-PyPCl₅ (X = 2, 3 e 4) em paligorsquita mono-iônica de sódio seguiu um protocolo previamente estabelecido para sistemas análogos à base de vermiculita (Verm/MnP) e foi essencialmente quantitativa, resultando nos materiais paligo/Mn(III)TM-X-PyPCl₅ (X = 2, 3 e 4). A incorporação de MnP na paligorsquita foi caracterizada por espectroscopia de reflectância difusa. Análises por difração de raios-X indicaram que a imobilização das MnP não levou a modificação estrutural significativa da paligorsquita. Os estudos eletroquímicos seguintes concentraram-se apenas no isômero mais comumente empregado, Mn(III)TM-4-PyPCl₅, sendo confeccionados os seguintes eletrodos modificados: EPC+Mn(III)TM-4-PyPCl₅, EPC+Paligo, EPC+Verm, EPC+Paligo/Mn(III)TM-4-PyPCl₅ e EPC+Verm/Mn(III)TM-4-PyPCl₅. Todos os EPC modificados foram eletroquimicamente caracterizados pelas técnicas de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os EPC confeccionados mostraram atividade eletroquímica e estabilidade mecânica, com exceção do EPC+Verm, que se desfez ao entrar em contato com a solução eletrolítica. Todas as modificações no EPC aumentaram a condutividade da matriz da pasta de carbono, além de tornarem o processo de oxidação/redução do sistema $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ mais reversível e facilitarem a transferência de elétron na superfície do eletrodo. Por fim, foi avaliada a capacidade eletrocatalítica do EPC modificado com Mn(III)TM-4-PyPCl₅ frente à eletrocatalise de redução do H_2O_2 , em meio aquoso. Mesmo com o EPC+Mn(III)TM-4-PyPCl₅ possuindo um teor de Mn-porfirina na pasta de carbono de 0,012% (m/m), o eletrodo mostrou ser um bom sensor eletroquímico amperométrico, sendo apto para a detecção do H_2O_2 . A curva analítica obtida apresentou dois intervalos lineares: i) de $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ a $120 \mu\text{mol L}^{-1}$, e ii) $0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ a $2,10 \text{ mmol L}^{-1}$, onde no intervalo de maior concentração os limites de detecção e quantificação são de $5,8 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $19,2 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente, além da sensibilidade ser relativamente alta ($6,9 \mu\text{A L mmol}^{-1}$).

Palavras chave: Mn porfirinas catiônicas, paligorsquita, vermiculita, eletroquímica, eletrodo modificado, sensor amperométrico, peróxido de hidrogênio.

C. Abstract

In this work, hybrid materials were prepared by immobilizing cationic Mn-porphyrins (MnP) on palygorskite clay mineral and carbon paste electrodes (CPE) were modified with Mn-porphyrin or palygorskite-based (Palygo/MnP) or vermiculite-based (Verm/MnP) hybrid materials. In addition to the characterization of the hybrid materials and modified electrodes, one of the modified electrodes was studied for H₂O₂ electroreduction in aqueous milieu. The immobilization of the three isomers of Mn(III) *N*-methylpyridylporphyrin, Mn(III)TM-*X*-PyPCl₅ (*X* = 2, 3 and 4), on sodium palygorskite followed a protocol previously established for the vermiculite-based (Verm/MnP) counterparts, yielding Palygo/Mn(III)TM-*X*-PyPCl₅ (*X* = 2, 3 and 4) materials in quantitative yields. MnP incorporation on palygorskite was characterized by diffuse reflectance spectroscopy. X-ray diffractometry analyses showed that MnP immobilization did not affect significantly the palygorskite structure. The electrochemical studies were carried out with the most common MnP isomer, Mn(III)TM-4-PyPCl₅, and included the construction of the following modified electrodes: CPE+Mn(III)TM-4-PyPCl₅, CPE+Palygo, CPE+Verm, CPE+Palygo/Mn(III)TM-4-PyPCl₅ and CPE+Verm/Mn(III)TM-4-PyPCl₅. All the modified CPE were characterized by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy techniques. Whereas CPE+Verm disintegrated upon contact with the electrolytic solution, all other modified CPE showed both electrochemical activity and mechanical stability. All CPE modifications increased the carbon-paste matrix conductivity, led to more reversible [Fe(CN)₆]³⁻/[Fe(CN)₆]⁴⁻ oxidation/reduction processes, and facilitated electron transfer on the electrode surface. Finally, the electrocatalytic behavior of EPC+Mn(III)TM-4-PyPCl₅ was evaluated against the electrocatalytic reduction of H₂O₂ in aqueous milieu. Despite the low percentage of MnP incorporated onto CPE+Mn(III)TM-4-PyPCl₅ (0.012% w/w), the MnP-modified electrode behaved as a good amperometric sensor for H₂O₂ detection and quantification. The analytical curve showed two linear regions: i) from 20 μmol L⁻¹ to 120 μmol L⁻¹, and ii) from 0.20 mmol L⁻¹ to 2.10 mmol L⁻¹. For the higher concentration region, the limits of detection and quantification were 5.8 μmol L⁻¹ and 19.2 μmol L⁻¹, respectively, with relatively high sensibility of 6.9 μA L mmol⁻¹.

Keywords: Cationic Mn porphyrins, palygorskite, vermiculite, electrochemistry, modified electrode, amperometric sensor, hydrogen peroxide.

D. Lista de abreviaturas e siglas

Ag/AgCl	Eletrodo de referência prata/cloreto de prata
CoTM-4-PyPCl₅	Cloreto de Co(III) <i>meso</i> -tetraquis(<i>N</i> -metilpiridínio-4-il)porfirina
E_a	Potencial de pico anódico
E_c	Potencial de pico catódico
EPC	Eletrodo de pasta de carbono
EPC+Paligo	EPC modificado com Paligo
EPC+Verm	EPC modificado com Verm
EPC+Paligo/MnTM-4-PyPCl₅	EPC modificado com Paligo/MnTM-4-PyPCl ₅
EPC+Verm/MnTM-4-PyPCl₅	EPC modificado com Verm/MnTM-4-PyPCl ₅
EQM	Eletrodos quimicamente modificados
EtOH	Etanol
H₂T-2-PyP	<i>meso</i> -tetraquis(2- <i>N</i> -piridil)porfirina
H₂T-3-PyP	<i>meso</i> -tetraquis(3- <i>N</i> -piridil)porfirina
H₂T-4-PyP	<i>meso</i> -tetraquis(4- <i>N</i> -piridil)porfirina
H₂T-X-PyP	<i>meso</i> -tetraquis(<i>N</i> -piridil)porfirina (qualquer isômero)
H₂O₂	Peroxido de hidrogênio
JCPDS - ICDD	Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Centre for Diffraction Data
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MeOH	Metanol
MnT-2-PyP	Cloreto de <i>meso</i> -tetraquis(2- <i>N</i> -piridil)porfirinatomanganês(III)
MnT-3-PyP	Cloreto de <i>meso</i> -tetraquis(3- <i>N</i> -piridil)porfirinatomanganês(III)
MnT-4-PyP	Cloreto de <i>meso</i> -tetraquis(4- <i>N</i> -piridil)porfirinatomanganês(III)
MnT-X-PyP	Cloreto de <i>meso</i> -tetraquis(<i>N</i> -piridil)porfirinatomanganês(III) (qualquer isômero)
MnTM-2-PyPCl₅	Cloreto de <i>meso</i> -tetraquis(<i>N</i> -metilpiridínio-2-il)porfirinatomanganês(III)
MnTM-3-PyPCl₅	Cloreto de <i>meso</i> -tetraquis(<i>N</i> -metilpiridínio-3-il)porfirinatomanganês(III)

MnTM-4-PyPCl₅	Cloreto de <i>meso</i> -tetraquis(<i>N</i> -metilpiridínio-4-il)porfirinatomangânês(III)
MnTM-X-PyPCl₅	Cloreto de <i>meso</i> -tetraquis(<i>N</i> -metilpiridínio)porfirinatomangânês(III) (qualquer isômero)
NHE	Eletrodo natural de hidrogênio
Paligo	Paligorsquita monoiónica de sódio
Paligo/MnTM-2-PyPCl₅	MnTM-2-PyPCl ₅ imobilizada em Paligo
Paligo/MnTM-3-PyPCl₅	MnTM-3-PyPCl ₅ imobilizada em Paligo
Paligo/MnTM-4-PyPCl₅	MnTM-4-PyPCl ₅ imobilizada em Paligo
Paligo/MnTM-X-PyPCl₅	MnTM-X-PyPCl ₅ (qualquer isômero) imobilizada em Paligo
R_{et}	Resistencia de transferência de elétron
SOD	Superóxido dismutase
UV/visível	Ultravioleta visível
Verm	Vermiculita monoiónica de sódio
Verm /MnTM-4-PyPCl₅	MnTM-4-PyPCl ₅ imobilizada em Verm
ΔE_p	Variação do potencial de pico

E. Lista de Figuras

- Figura 1.1** Representação dos complexos de Mn(III) derivados das N-piridilporfirinas. 2
- Figura 1.2** Variação do potencial aplicado durante uma varredura de voltametria cíclica, em que E_i é o potencial inicial, E_f é o potencial final e E_λ é o potencial mais positivo. 5
- Figura 1.3** Voltamograma representativo de processos de oxidação/redução que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, iniciando terminando em 0 V. 6
- Figura 1.4** Representação da variação do potencial aplicado numa medida de impedância eletroquímica em função do tempo. 7
- Figura 1.5** Representação da defasagem entre o potencial aplicado (linha azul) e a corrente resultante (linha vermelha), dando origem a fase do sistema. 7
- Figura 1.6** Espectro de impedância eletroquímica do tipo Nyquist. Inset: circuito comumente atribuído a estes circuitos, onde R_s representa a resistência da solução, R_p representa a resistência de transferência de elétron, CPE é o elemento de fase constante que representa a dupla camada elétrica formada na superfície do eletrodo e W é o elemento de Warburg, que representa a difusão linear semi-infinita do eletrólito do seio da solução até a superfície do eletrodo. 9
- Figura 1.7** Representação da estrutura de um filossilicato a) 1:1 e b) 2:1, com folhas tetraédricas e octaédricas e os respectivos átomos que aparecem em sua estrutura. 11
- Figura 1.8** Representação das estruturas de argilominerais (a) lamelares e (b) fibrosos. 12
- Figura 1.9** Representação dos tipos de imobilização das metaloporfirinas (M-Porf.) em eletrodos: a) Covalentemente e b) dispersas em matriz de pasta de carbono. 15
- Figura 3.1** Sistema de refluxo empregado para a imobilização dos isômeros da MnTM-X-PyPCL₅ (X = 2, 3 e 4) em Paligo. 26
- Figura 3.2** EPC confeccionados durante este trabalho, da esquerda para a direita: EPC, EPC+MnTM-4-PyPCL₅, EPC+Paligo, EPC+Verm, EPC+Paligo/MnTM-4-PyPCL₅ e EPC+Verm/MnTM-4-PyPCL₅, respectivamente. 30

Figura 3.3 Folha de papel empregada para limpar/renovar a superfície dos eletrodos de pasta de carbono por abrasão.	31
Figura 4.1 Difratoograma de raios-X das amostras de paligorsquita natural (a) e monoîônica de sódio (b), onde verifica-se a presença da paligorsquita (P) e de seus contaminantes: caulinita (C) e quartzo (Q). Os picos indexados da paligorsquita são apresentados, distâncias interlamelares e planos cristalográficos.	33
Figura 4.2 Espectros de UV/vis (normalizados) de reflectância difusa das amostras Paligo/MnTM-2-PyPCl ₅ (linha vermelha), Paligo/MnTM-3-PyPCl ₅ (linha azul) e Paligo/MnTM-4-PyPCl ₅ (linha verde oliva).	36
Figura 4.3 Difratoogramas em região de 2 Θ entre 3 a 40 graus, das amostras Paligo/MnTM-2-PyPCl ₅ (linha vermelha), Paligo/MnTM-3-PyPCl ₅ (linha azul) e Paligo/MnTM-4-PyPCl ₅ (linha verde oliva).	36
Figura 4.4 Voltamograma cíclico obtido para o sistema EPC+MnTM-4-PyPCl ₅ em solução NaCl a 0,5 mol L ⁻¹ em um intervalo de potencial de -1,2 a 0,0 V vs. ECS, com velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹ , com purga de N ₂ por 5 minutos.	40
Figura 4.5 Voltamogramas cíclicos obtidos para o EPC+MnTM-4-PyPCl ₅ com concentrações de NaCl entre 0,1 a 0,5 mol L ⁻¹ em intervalo de potencial de -1,2 a 0,0 V vs. ECS, com velocidade de varredura 100 mV s ⁻¹ , iniciando em 0 V e com purga de N ₂ por 5 minutos.	41
Figura 4.6 Voltamogramas cíclicos obtidos para o EPC+MnTM-4-PyPCl ₅ em solução de NaCl a 0,5 mol L ⁻¹ em intervalo de potencial de -1,2 a 0,0 V vs. ECS, com velocidades de varredura variando de 40 a 300 mV s ⁻¹ , iniciando em potencial de 0 V e com purga de N ₂ por 5 minutos.	42
Figura 4.7 Dependência das correntes de pico anódica (I _{pa}) e catódica (I _{pc}) com a raiz quadrada da velocidade de varredura.	42
Figura 4.8 Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema PC+Paligo em solução de NaCl a 0,5 mol L ⁻¹ em intervalo de potencial que varia (a) de -1,4 a 1,5 V, (b) -0,5 a 1,5 V, (c) -0,7 a 1,5 V e (d) -0,7 a 1,2 V vs. Ag/AgCl, com velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹ , iniciando em 0 V e com purga de N ₂ por 5 minutos.	45

Figura 4.9 Voltamogramas cíclicos (1° ciclo) obtidos para o EPC+Paligo em solução de NaCl a 0,5 mol L ⁻¹ em um intervalo de potencial de -0,7 a 1,2 V vs. Ag/AgCl, iniciando em (a) -0,7 V, (b) 0,7 V e indo para potenciais mais positivos ou iniciando em (c) 0,7 V e indo para potenciais mais negativos, com velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹ , com purga de N ₂ por 5 minutos.	46
Figura 4.10 Voltamograma cíclico obtido para o EPC+Paligo em NaCl 0,5 mol L ⁻¹ em um intervalo de potencial de -0,7 a 0,8 V vs. Ag/AgCl, com velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹ e com purga de N ₂ por 5 minutos.....	47
Figura 4.11 Voltamogramas cíclicos obtidos para o EPC+Paligo/MnTM-4-PyPCl ₅ em solução de NaCl a 0,5 mol L ⁻¹ em um intervalo de potencial de (a) -1,4 a 1,4 V, potencial fixo em -0,8 V e variando de (b) 1,0 a 1,5V e (c) 0,4 a 1,0 V vs. Ag/AgCl, com velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹ e com purga de N ₂ por 5 minutos.	49
Figura 4.12 Voltamograma cíclico obtido para EPC+Verm/MnTM-4-PyPCl ₅ em solução de NaCl a 0,5 mol L ⁻¹ em um intervalo de potencial de -1,0 a 1,0 V vs. Ag/AgCl, com velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹ e com purga de N ₂ por 5 minutos.....	50
Figura 4.13 a) Representação de um comportamento ideal da corrente frente a perturbação, com a variação do potencial e b) voltamograma cíclico indicando a região de incremento de corrente linear (amarelo), tanto da oxidação quanto da redução.	51
Figura 4.14 Voltamogramas cíclicos comparativos entre a EPC e (a) EPC+MnTM-4-PyPCl ₅ , (b) EPC+Paligo/ MnTM-4-PyPCl ₅ , (c) EPC+Paligo/ MnTM-4-PyPCl ₅ e (d) PC+Verm/ MnTM-4-PyPCl ₅ , em solução aquosa contendo K ₄ [Fe(CN) ₆]/K ₃ [Fe(CN) ₆] (1:1) 5 mmol L ⁻¹ e NaCl 0,1 mol L ⁻¹ , em um intervalo de potencial de -0,5 a 0,9 V vs. Ag/AgCl, com velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹ e com purga de N ₂ por 5 minutos.....	52
Figura 4.15 Comparativo dos espectros eletroquímicos de impedância entre o eletrodo não modificado EPC (0,45 V) e (a) EPC+MnTM-4-PyPCl ₅ (0,22 V), (b) EPC+Paligo (0,26 V), (c) EPC+Paligo/MnTM-4-PyPCl ₅ (0,21 V) e (d) EPC+Verm/MnTM-4-PyPCl ₅ (0,24 V) em solução de K ₄ [Fe(CN) ₆]/K ₃ [Fe(CN) ₆] (1:1) (5 mmol L ⁻¹) e NaCl) 0,1 mol L ⁻¹).	54

Figura 4.16 Ajustes para os sistemas (a) EPC e (b) EPC+MnTM-4-PyPCl ₅ , o traço é o teórico e o pontilhado é experimental. Boas relações foram alcançadas com os sistemas sugeridos para ambos os sistemas.....	55
Figura 4.17 Voltamograma cíclico com o EPC em solução de H ₂ O ₂ 10 mmol L ⁻¹ , em solução NaCl 0,5 mol L ⁻¹ , com velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹ , com purga de N ₂ por 5 minutos.	57
Figura 4.18 Voltamograma cíclico com eletrodo de EPC+MnTM-4-PyPCl ₅ em solução de H ₂ O ₂ a 10 mmol L ⁻¹ , em solução NaCl 0,5 mol L ⁻¹ , com velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹ , com purga de N ₂ por 5 minutos.....	57
Figura 4.19 (a) Cronoamperograma das curvas de adição de padrão e (b) respectivas curvas de I vs [H ₂ O ₂], nos potenciais -1,25 V, -1,20 V, -1,15 V e -1,10 V, com consecutivas adições de 10 µL de solução de H ₂ O ₂ a 10 ⁻¹ mol L ⁻¹	58
Figura 4.20 Cronoamperograma da curva analíticas do EPC+MnTM-4-PyPCl ₅ em 7 mL de solução de NaCl 0,5 mol L ⁻¹ , sob agitação e sucessivas adições de soluções padrão de H ₂ O ₂ , resultando em concentrações de 10 ⁻⁴ a 10 ⁻¹ mol L ⁻¹	59

F. Lista de Fluxogramas

Fluxograma 3.1 Etapas de purificação da paligorsquita natural: remoção de contaminantes cristalinos.....	23
Fluxograma 3.2 Etapas de purificação da paligorsquita natural: remoção de matéria orgânica residual.	24
Fluxograma 3.3 Etapas de homogeneização dos cátions interlamelares da paligorsquita purificada.....	25
Fluxograma 3.4 Etapas de imobilização dos isômeros da MnTM-X-PyPCl ₅ na paligorsquita monoiónica de sódio.....	27
Fluxograma 3.5 Etapas para a confecção do EPC e EPC+MnTM-4-PyPCl ₅	28
Fluxograma 3.6 Etapas para a confecção dos EPC modificados com sistemas argilosos (Paligo, Paligo/MnTM-4-PyPCl ₅ , Verm e Verm/MnTM-4-PyPCl ₅).....	29

G. Lista de tabelas

Tabela 4.1 Dependência dos picos observados no EPC+Paligo.....	47
Tabela 4.2 Diferença entre os potenciais de oxidação e redução para cada sistema frente ao processo redox do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$	53
Tabela 4.3 Potencial aplicado para as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica para cada eletrodo.....	53
Tabela 4.4 Resistência de transferência de elétron para cada eletrodo.....	55
Tabela 4.5 Circuitos propostos para EPC e EPC+MnTM-4-PyPCl ₅	56

1. Introdução

As porfirinas compreendem uma classe de compostos macrocíclicos tetrapirrólicos, que possuem um sistema π extensivamente conjugado. Esses compostos, sejam os de origem natural ou sintética, têm sido amplamente estudados devido à versatilidade de síntese e derivatização, capacidade de formação de complexos estáveis, características espectroscópicas bem definidas e uma química biomimética rica. Estes sistemas π altamente deslocalizados influenciam diretamente os processos redox de metais coordenados ao centro porfirínico em metaloporfirinas, o que resulta em uma plataforma eficiente para estudo de reações de transferência de elétrons, em analogia aos sistemas naturais à base de Fe-porfirinas presentes em grupos heme de citocromos a, b e c (FUKUZUMI e IMAHORI 2001).

O manganês é um metal de transição que possui uma eletroquímica rica, apresentando como estados de oxidação mais comuns o Mn^{II}/Mn^{III} ($E_{1/2} = 1,51$ V vs. NHE) e é de grande importância em meio biológico, pois está associado a algumas enzimas que desempenham funções vitais nos organismos vivos, como as Mn-catalase e as Mn-peroxidase (LEE 1999, MACHINI 2015). Devido a estas propriedades o manganês é amplamente aplicado em estudos eletroquímicos, catalíticos e biomiméticos, principalmente quando coordenados a ligantes como salens, aminas policíclicas e porfirinas (BATINIC-HABERLE 2002, 2016).

As Mn(III)-porfirinas mais frequentemente exploradas em estudos biomiméticos são as $MnTE-2-PyP^{5+}$, $MnTnOct-2-PyP^{5+}$, $MnTnHex-2-PyP^{5+}$, $MnTnButOEt-2-PyP^{5+}$, $MnTE-3-PyP^{5+}$, e $MnTBAP^{3-}$, com potenciais de meia onda ($E_{1/2}$) do metal centrado no anel porfirínico ($Mn^{II}P/Mn^{III}P$) variando de $-0,194$ a $+0,340$ V vs. NHE (TOVMASYAN 2014). Esta variação nos $E_{1/2}$ de cada complexo vem do efeito retirador/doador de elétrons dos substituintes no anel porfirínico (BATINIC-HABERLE 2016).

As propriedades redox e catalíticas de Mn(III)-porfirinas vem sendo amplamente exploradas como modelos biomiméticos de hemeoproteínas e enzimas oxirredutases, como citocromos P450 e catalase. Mais recentemente, modelos das enzimas superóxido dismutases (SOD) à base de Mn-porfirinas catiônicas hidrossolúveis derivadas das *N*-piridilporfirinas, tal como a Mn(III) *meso*-tetraquis(*N*-metilpiridínio-2-il)porfirina ($MnTM-2-PyP^{5+}$, Figura 1.1), têm se destacado como moduladores redox potentes de estresse oxidativo. Os isômeros *orto* dessa classe de Mn-porfirinas pentacatiônicas têm se destacado, particularmente, no desenvolvimento de terapêuticos experimentais redox-ativos em testes clínicos em humanos

(fases I e I/II) nos EUA e Canadá (BATINIC-HABERLE 2016). Estes compostos têm como característica marcante potenciais de redução Mn(III)/Mn(II) próximos àquele das enzimas SOD ($E_{1/2} = \sim 300$ mV vs. NHE).

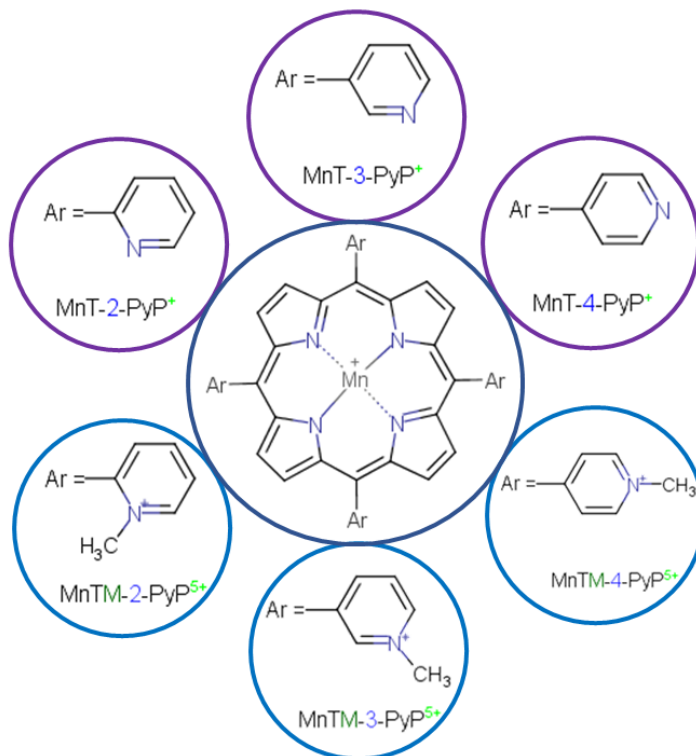


Figura 1.1 Representação dos complexos de Mn(III) derivados das *N*-piridilporfirinas.

A grande maioria dos estudos de catálise biomimética e desenvolvimento de fármacos experimentais à base de complexos de Mn(III) derivados das *N*-piridilporfirinas explora consideravelmente as propriedades redox desses sistemas em meio homogêneo (REBOUÇAS 2008b, SPASOJEVIC 2006). Por serem catiônicas, estas Mn-porfirinas podem também ser imobilizadas eletrostaticamente em suportes inorgânicos com cargas superficiais negativas, tais como argilominerais ou sílica (MACHADO 2002; PINTO 2013; FALCÃO 2016). Apesar do interesse nesses materiais híbridos para catálise heterogênea biomimética ter se intensificado recentemente, o número de estudos investigando as propriedades eletroquímicas de MnTM-X-PyP⁵⁺ heterogeneizadas em suportes inertes ou na superfície de eletrodos são, comparativamente, ainda mais raros.

Este presente trabalho de mestrado propõe-se, de modo amplo a inaugurar no Programa de Pós-Graduação em Química da UFPB uma linha de investigação associando as expertises dos grupos de pesquisa em catálise biomimética, eletroquímica e argilominerais. Especificamente, busca-se contribuir para o entendimento da modulação das propriedades redox de Mn-porfirinas pela imobilização em superfícies, bem como explorar o potencial electrocatalítico de eletrodos quimicamente modificados com Mn-porfirinas e Mn-porfirinas imobilizadas em argilominerais.

1.1. Eletrodos quimicamente modificados

Murray e colaboradores (MURRAY 1975) intitularam eletrodos quimicamente modificados (EQM) aqueles com espécies quimicamente ativas imobilizadas na superfície desses dispositivos, tendo como objetivo alterar e modificar a reatividade e a seletividade do eletrodo base. Posteriormente, a divisão de Química Analítica da IUPAC (*Internation Union of Pure and Applied Chemistry*) definiu como EQM aqueles feitos de material condutor ou semicondutor que são recobertos com um filme mono ou polimolecular, iônico ou polimérico e que, por meio de reações faradaicas, apresentam propriedades químicas, eletroquímicas e/ou óticas referentes às espécies químicas incorporadas (INCZÉDY 1998).

Um dos aspectos mais importantes para a modificação de um eletrodo é a escolha do material do qual ele é feito, onde não apenas o comportamento eletroquímico é levado em consideração, mas também a praticidade e viabilidade para se executar a modificação. Os materiais mais explorados como eletrodos são o ouro, platina, filme de mercúrio, fibras de carbono, carbono vítreo e pasta de carbono. (PEREIRA 2002). Eletrodos comumente empregados na confecção de EQM são os eletrodos à base de carbono (pasta de carbono, carbono vítreo e nanotubos de carbono), onde a imobilização pode ser realizada por adsorção, ligação covalente, formação de filme polimérico e oclusão.

Dada a sua simplicidade, a técnica de adsorção é bastante explorada, pois envolve apenas as interações físicas (por exemplo, eletrostáticas) entre o modificador e a superfície do eletrodo. Todavia, este tipo de modificação pode às vezes comprometer tanto a estabilidade quanto a reprodutibilidade do EQM a depender de situações como, por exemplo, a formação de uma única monocamada e a possível lixiviação do modificador para o seio da solução durante a análise, o que geralmente compromete a resposta linear do eletrodo (PEREIRA 2002).

A modificação por ligação covalente, como o nome sugere, consiste na interação química (formação de uma ligação covalente) entre o agente modificador e sítios específicos na superfície do eletrodo. Apesar de proporcionar alta estabilidade em relação aos demais métodos, a modificação por ligação covalente limita a apenas uma única monocamada imobilizada e é de difícil execução, sendo mais utilizada na imobilização de enzimas e microrganismos, formando os biossensores. (YOETZ-KOPELMAN 2016)

Há uma grande diversidade de modificadores de eletrodos, incluindo materiais orgânicos e inorgânicos como enzimas, partículas metálicas ou complexos metálicos (MA 2013; SHEEN 2016; XIAO 2015).

1.2. Técnicas Voltamétricas

1.2.1. Voltametria cíclica

A caracterização eletroquímica dos EQM é comumente feita por técnicas voltamétricas, que permitem, entre outros, estudar os mecanismos de transferência de elétrons em superfícies de eletrodos (SKOOG 2005). A voltametria cíclica é a técnica voltamétrica mais empregada para adquirir informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos, devido à sua relativa simplicidade de aplicação e interpretação, e ao mesmo tempo velocidade de obtenção de informações sobre a termodinâmica de processos redox, da cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre reações químicas acopladas a processos adsorptivos (WANG 2006). Assim, velocidade de varredura e os potenciais iniciais e finais são utilizados para identificar processos de oxidação, redução, e de adsorção/dessorção, e ainda determinar se esses processos ocorrem de forma reversível ou irreversível (Ticianelli e Gonzalez, 2013).

Em processos reversíveis, a reação de transferência de carga é tão rápida que o eletrodo se encontra sempre em equilíbrio eletroquímico, sendo assim, o transporte de massa conhecido como difusão é, geralmente, a etapa determinante da cinética do processo global. Por outro lado, quando o processo é irreversível uma ou mais reações de transferência de carga determinam a velocidade do processo. Ainda existem os processos quase reversíveis, em que o transporte de massa e a reação de transferência de carga apresentam velocidades comparáveis (Gonzalez e Stradiotto, 1982).

A voltametria cíclica consiste na varredura linear de potencial de um eletrodo de trabalho estacionário, utilizando uma variação de potencial de forma triangular (Figura 1.2), de maneira que a varredura se inicia em um valor de potencial no qual nenhuma reação ocorre, seguindo até o potencial de inversão e retomando, geralmente ao potencial inicial (WANG 2006). O voltamograma gerado é característico do tipo de mecanismo redox que ocorre na interface eletrodo/eletrólito (Figura 1.3), o que faz da voltametria cíclica uma ferramenta muito importante para estudos mecanísticos (PACHECO 2013).

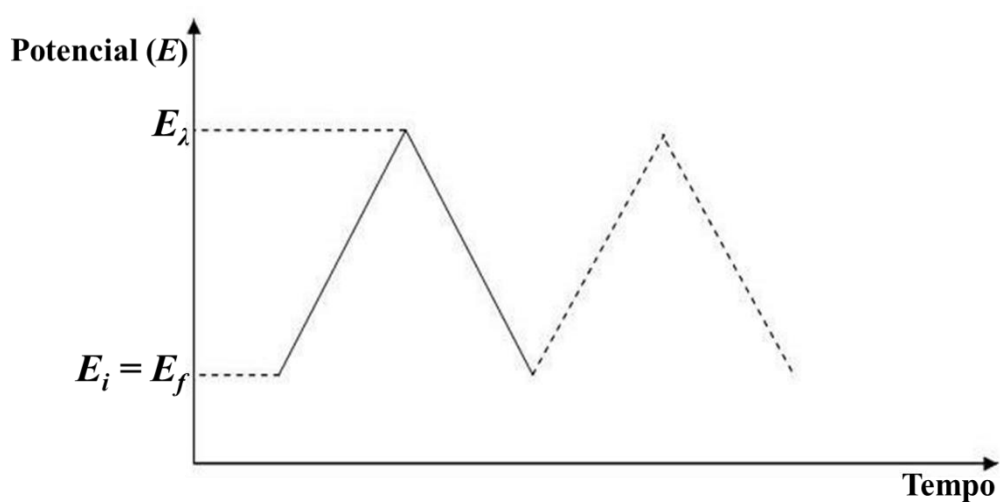


Figura 1.2 Variação do potencial aplicado durante uma varredura de voltametria cíclica, em que E_i é o potencial inicial, E_f é o potencial final e E_λ é o potencial mais positivo.

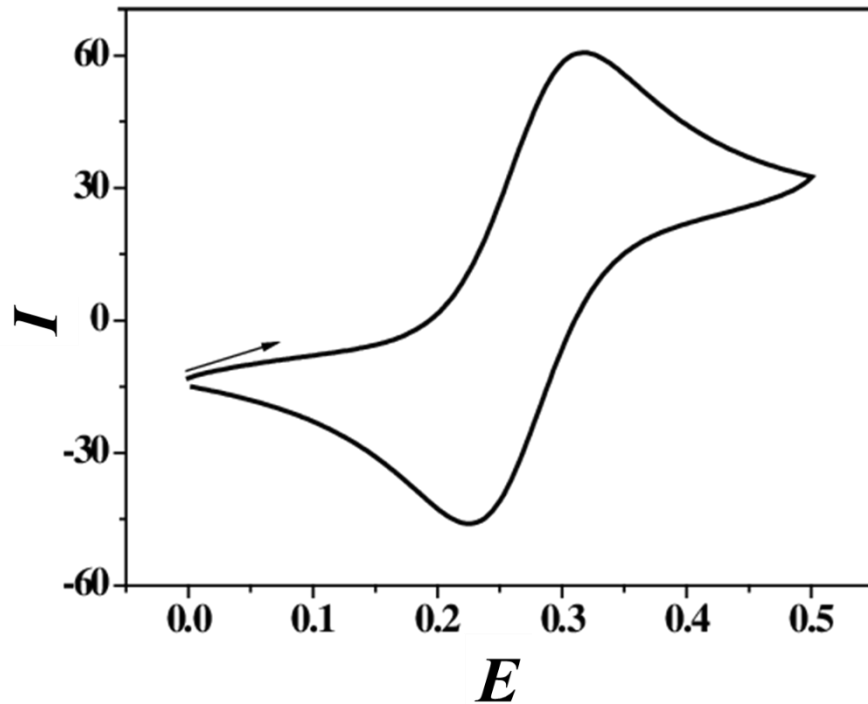


Figura 1.3 Voltamograma representativo de processos de oxidação/redução que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, iniciando terminando em 0 V.

1.2.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Outra técnica empregada para estudos de processos de ocorrência na interface eletrodo/eletrólito é a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). A impedância, Z , é estimada através da relação entre o potencial e a corrente, de maneira análoga a lei de Ohm, porém, adaptada para expressões referentes a um circuito de corrente alternada (1).

$$Z = \frac{E_0 \text{sen}(\omega t)}{i_0 \text{sen}(\omega t + \varphi)} \quad (1)$$

Onde E_0 é a amplitude do potencial aplicado, ω é a frequência angular, que depende da frequência imposta ao sistema (Figura 1.4), e φ é o ângulo de fase, que é a defasagem de tempo entre a aplicação do sinal de tensão alternado e a corrente de resposta (i_0) (Figura 1.5).

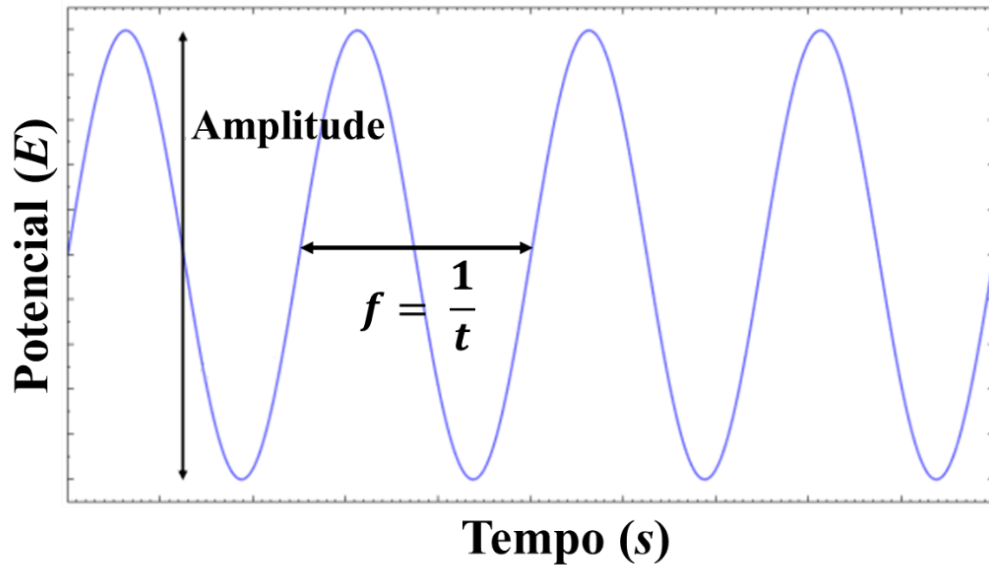


Figura 1.4 Representação da variação do potencial aplicado numa medida de impedância eletroquímica em função do tempo.

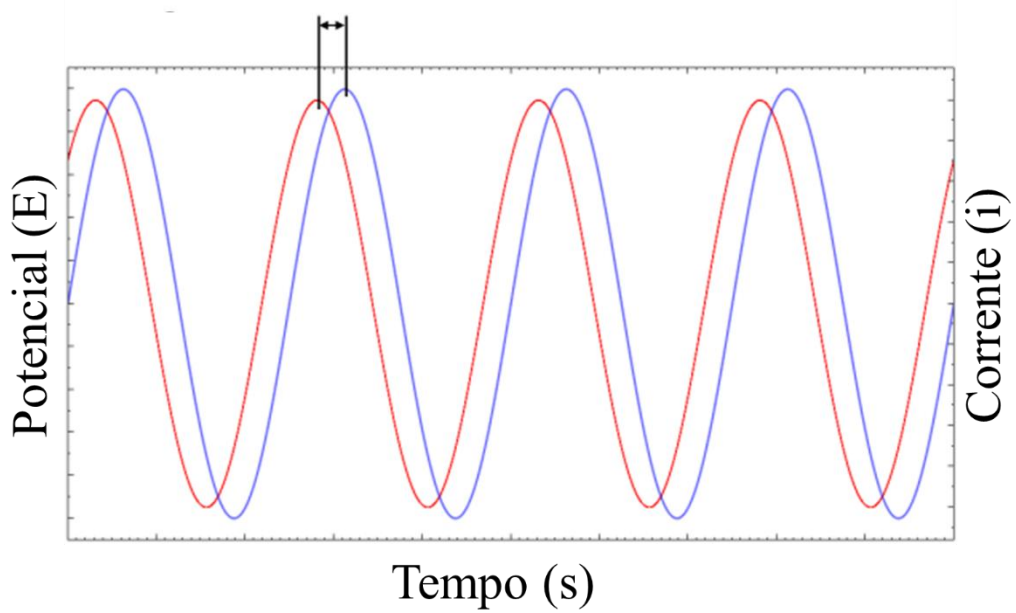


Figura 1.5 Representação da defasagem entre o potencial aplicado (linha azul) e a corrente resultante (linha vermelha), dando origem a fase do sistema

Na EIE, trabalha-se com três componentes de impedância: $|Z|$, Z' e Z'' , que representam, respectivamente, o módulo da impedância, a parte real da impedância (que corresponde as contribuições resistivas) e a parte imaginária da impedância (que corresponde as contribuições capacitivas e indutivas) e relacionam-se de acordo com a Equação (2) (WOLYNEC 2003).

$$Z = Z' + jZ'' \quad (2)$$

Onde j é o número complexo $\sqrt{-1}$, está convenção veio por que nestes sistemas o i , que normalmente representa o $\sqrt{-1}$, pode ser confundido com a corrente resultante.

Estas contribuições real e imaginária vêm da relação fundamental entre funções trigonométricas e a função exponencial complexa x (3), desenvolvida por Euler:

$$e^{ix} = \cos x + j \sin x \quad (3)$$

Onde e é a base logaritmo natural e i é $\sqrt{-1}$. Em sistemas de corrente alternado, potencial ($E_0 \sin(\omega t)$) e corrente ($i_0 \sin(\omega t + \varphi)$) são funções trigonométricas, logo é possível expressar a impedância na expressão de Euler:

$$Z_0 e^{j\varphi(\omega)} = Z_0 [\cos(\varphi) + j \sin(\varphi)] \quad (4)$$

A Equação $Z_0 e^{j\varphi(\omega)} = Z_0 [\cos(\varphi) + j \sin(\varphi)]$ (4) é simplificada pela Equação $Z = Z' + jZ''$ (2) e o módulo da impedância é igual a:

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (5)$$

A EIE é frequentemente utilizada para caracterizar eletrodos modificados, pois possibilita distinguir os diferentes processos de condutividade que ocorrem no material. As medidas de

EIE originam diversos resultados numéricos, e as combinações gráficas de alguns destes componentes possibilitam identificar os circuitos equivalentes e seus respectivos elementos, podendo assim, ser utilizados para diferenciar e calcular parâmetros como a resistência do eletrólito, condutividade iônica, capacitância da dupla camada elétrica e resistência de transferência eletrônica (LASIA 1999 e 2014; RIBEIRO 2015) (Figura 1.6).

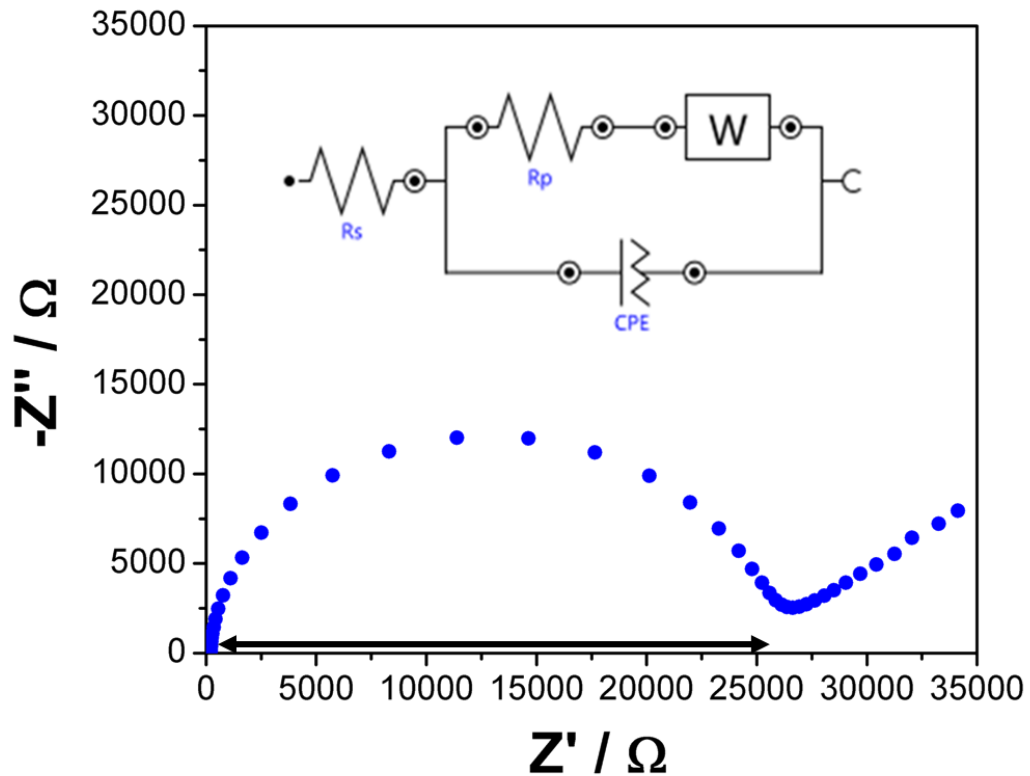


Figura 1.6 Espectro de impedância eletroquímica do tipo Nyquist. Inset: circuito comumente atribuído a estes circuitos, onde R_s representa a resistência da solução, R_p representa a resistência de transferência de elétron, CPE é o elemento de fase constante que representa a dupla camada elétrica formada na superfície do eletrodo e W é o elemento de Warburg, que representa a difusão linear semi-infinita do eletrólito do seio da solução até a superfície do eletrodo.

A Figura 1.6 mostra um diagrama de Nyquist, em que $-Z''$ vs Z' são plotados, já que a parte imaginária da impedância em sistemas eletroquímicos é negativa. No inserte, o circuito

equivalente ao processo que está evidenciado no gráfico, seus elementos representam fenômenos físicos que ocorrem na superfície do eletrodo.

Os procedimentos empregados para o ajuste dos resultados experimentais com circuitos equivalentes incluem as seguintes etapas: diagnósticos do diagrama de Nysquist, propor um circuito equivalente que descreva a interface eletroquímica mais adequadamente, ajustar os dados da EIE com um *software* apropriado, avaliar o ajuste e repetir o procedimento até que o mesmo seja satisfatório (MENNUCCI 2006; LASIA 2014).

1.3. Eletrodos de pasta de carbono

O primeiro eletrodo de pasta de carbono (EPC) foi reportado por ADAMS (1958), com a finalidade de tentar substituir o eletrodo gotejante de mercúrio e alcançar potenciais mais positivos que aqueles acessíveis pelo eletrodo de mercúrio. Posteriormente, Adams publicou alguns trabalhos caracterizando o EPC, fazendo uso de técnicas eletroquímicas básicas, como voltametria cíclica (OLSON e ADAMS 1960). Os eletrodos à base de pasta de carbono oferecem versatilidade, baixa corrente de fundo, baixo ruído, baixo custo, facilidade tanto de modificação quanto de renovação da superfície. Tais propriedades garantem aos EPC um extensivo uso em eletroanálise (SVANCARA 1990).

A pasta de carbono é basicamente uma mistura de grafite em pó, de um ou mais modificadores e de um material aglutinante à base de um líquido imiscível em soluções aquosas, como parafina ou óleo mineral (SHAIDAROVA 2004). Sua superfície é complexa e com muitas possibilidades de interações. O material aglutinante serve para manter a pasta de carbono no eletrodo, preencher as cavidades entre as partículas do grafite e evitar o contato entre a solução aquosa e o grafite. Uma das vantagens de se trabalhar com EPC está na possibilidade de se modificar não apenas sua superfície, como corre em eletrodos sólidos convencionais, mas também a matriz da pasta de carbono que constitui o eletrodo, o que implica na possibilidade de co-imobilização de enzimas, cofatores, mediadores e estabilizadores.

A utilização de EPC como sensores amperométricos tem crescido consideravelmente nos últimos anos, devido à sua aplicabilidade nos mais diversos meios e versatilidade de confecção. As modificações realizadas nos EPC podem ser feitas pela inserção de algum modificador seletivo (enzimas ou catalisadores redox) à pasta de carbono, ou até sistemas mais elaborados

que usam polímeros molecularmente impressos ou nanotubos de carbono (SANTOS 2007. ZHENG 2008).

1.4. Eletrodos modificados com materiais argilosos

Os argilominerais podem ser empregados como agente modificadores de eletrodos, sendo a classe dos filossilicatos a mais empregada para este fim. A estrutura dos filossilicatos pode ser fibrosa ou lamelar, sendo constituída, principalmente, por tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e octaedros de $[\text{AlO}_6]^{9-}$, que se condensam em folhas através do compartilhamento de oxigênios. O arranjo das folhas tetraédricas:octaédricas pode ser de 1:1 ou 2:1 (Figura 1.7) e possuem espaços interlamelares com diferentes dimensões e formas (The ClayMinerals Society, 1994). Substituições isomórficas dos átomos centrais de Si^{4+} e Al^{3+} , tanto nas folhas tetraédricas quanto nas octaédricas, por outros átomos com valência e tamanho diferentes ocorrem normalmente nas lamelas e isso acarreta em regiões com excesso de carga negativa, que são compensados por cátions hidratados trocáveis (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}), localizados na região interlamelar da argila. A distância interlamelar, também chamada de distância basal, é uma característica importante no estudo de argilominerais e sua dimensão depende do número de moléculas de água e de cátions trocáveis que ocupam o espaço interlamelar. Outras propriedades importantes quanto à estrutura dos argilominerais são sua grande área superficial, capacidade de troca catiônica e de adsorção compostos orgânicos (PAN 2017; WANG 2016).

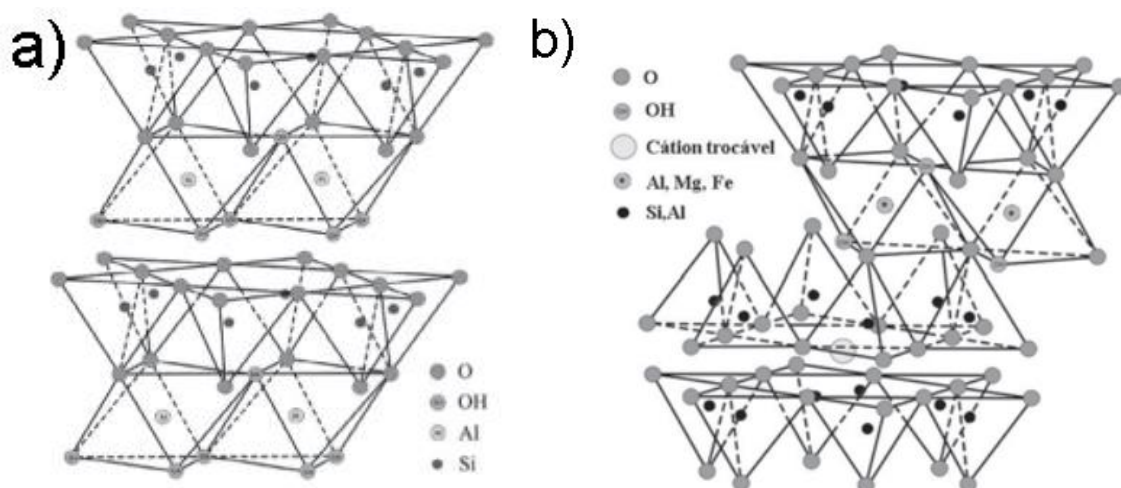


Figura 1.7 Representação da estrutura de um filossilicato a) 1:1 e b) 2:1, com folhas tetraédricas e octaédricas e os respectivos átomos que aparecem em sua estrutura.

A paligorsquita é um argilomineral com estrutura 2:1, com cristais fibrosos (Figura 1.8 a) que formam canais alongados e pouco flexíveis quando comparados com outras argilas fibrosas como, por exemplo, a sepiolita. Industrialmente suas aplicações se concentram na capacidade absorviva de óleos, para limpeza de assoalhos industriais, suporte primário para agentes neutralizantes de bactérias e fungos (biocidas) e como absorvente de óleos e gorduras para rações animais (COELHO 2007). No meio acadêmico, a paligorsquita é amplamente explorada na: remoção de compostos metálicos, fármacos e pesticidas presentes em meio aquoso, podendo ser aplicada também na catálise e modificação de eletrodos para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos (CHENG 2015, GUO 2015, LI 2017, ZHANG 2014).

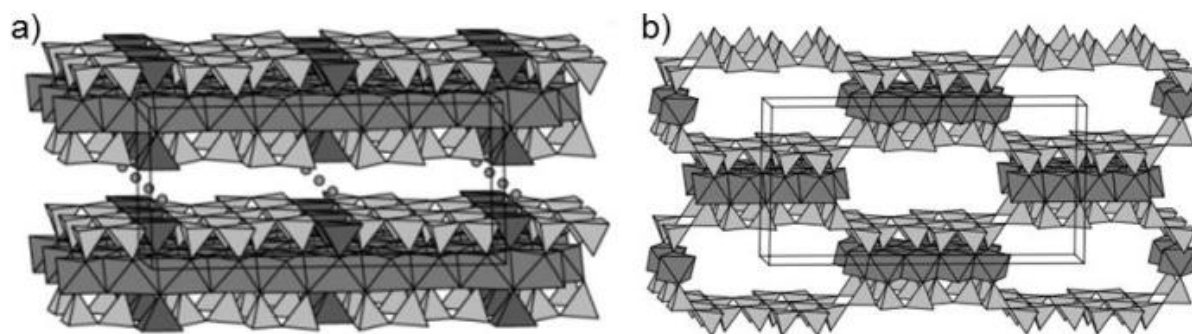


Figura 1.8 Representação das estruturas de argilominerais (a) lamelares e (b) fibrosos.

A vermiculita também é um argilomineral com estrutura 2:1, de arranjo lamelar (Figura 1.8 b). A carga negativa na superfície das lamelas é devida à substituição dos Al^{3+} por Si^{4+} nos sítios tetraédricos. Seus cristais são grandes o suficiente para que estudos estruturais detalhados possam ser feitos com facilidade (BRIGATTI 2006). As principais aplicações da vermiculita na indústria são como isolante térmico e anticorrosivo, como material para confecção de embalagens à prova de choque e fogo e na construção civil, onde pode ser aplicada como isolante térmico de argamassas para coberturas e paredes etc. Devido à sua capacidade de troca catiônica, a vermiculita é amplamente estudada como agente adsorvente/desorvente de cátions metálicos, mas também é muito explorada na absorção de compostos orgânicos. Estas características também têm permitido que as vermiculitas sejam exploradas na detecção eletroquímica de metais (ABATE 2002, DZENE 2015, MA 2017, SVEGL 1998).

GOSH E BARD (1983) desenvolveram, em 1983, o primeiro eletrodo modificado com filme de argila à base de montmorilonita sódica, depositado em um eletrodo de vidro com óxido de estanho, a fim de estudar o comportamento eletroquímico de algumas substâncias incorporadas ao filme. A partir de então, estudos quanto ao comportamento eletroquímico de pares redox fazendo uso de eletrodos modificados com argila se expandiram. Em 1987, HERNÁNDEZ *et al.* (1987, 1988 e 1989) iniciaram estudos exploratórios de eletrodos de pasta de carbono modificados com zeólita natural, seguido de estudos com o argilomineral sepiolita como modificador.

Como suporte para membranas à base de argila, são geralmente empregados materiais condutores como Pt, Au, SnO₂, carbono vítreo e grafite pirolítico, sendo incomum o uso de pasta de carbono, à exceção dos EPC, a modificação destes eletrodos se dá apenas na superfície (SEO 2012; ZUNIC 2014). A imobilização das argilas na superfície dos eletrodos é usualmente feita por intermédio de polímeros orgânicos. De maneira geral, estas membranas se formam pelo gotejamento, seguido de secagem, de uma suspensão coloidal contendo a argila de interesse e o reagente que dará origem ao polímero fixador. O tipo de argila, tamanho de partícula e secagem do solvente são fatores cruciais na obtenção de filmes à base de argila, influenciando diretamente na estabilidade, uniformidade e espessura do filme (NACRÁTILOVÁ 2003).

Os eletrodos modificados com argilominerais são eletroativos frente a diversos analitos, mas principalmente àqueles dotados de carga como cátions (GOSH E BARD, 1983; FITCH, 1990) e ânions (MACHA 1998). Frente a analitos neutros, as argilas organo-funcionalizadas apresentam-se mais eficiente, devido à afinidade e capacidade adsortiva que estas possuem.

Os EPC modificados com argilominerais têm sido explorados na literatura, devido à sua fácil confecção. A matriz da pasta de carbono dos eletrodos modificados com argilominerais é um sistema heterogêneo complexo, formado pelas partículas de carbono sólido, o agente aglutinante orgânico, as partículas de argila e a fase aquosa que está inclusa na estrutura das argilas. Por exemplo, OGEREVC *et al.* (1995) modificaram EPC com vermiculita, que foi aplicado para detecção de elemento traço (Cu²⁺). Neste estudo os eletrodos apresentaram limite de detecção de 5 10⁻⁹ mol L⁻¹ para o Cu²⁺, sendo empregada a técnica de pré-concentração *in situ*, pela aplicação do potencial de redução do Cu²⁺, por um intervalo de tempo, antes da análise, melhorando assim o desempenho dos eletrodos desenvolvidos. Esta estratégia

funcionou excepcionalmente bem devido à capacidade de troca catiônica que a vermiculita possui, facilitando o processo de pré-concentração.

1.5. Eletrodos modificados com porfirinas

As porfirinas, imobilizadas ou não em suportes, são grandemente exploradas como modificadores de eletrodos, principalmente para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos. O uso de sistemas porfirínicos como mediadores redox na modificação de eletrodos começou em 1977 com o trabalho pioneiro de MURRAY e LENNOX (1977). Neste trabalho um eletrodo de carbono vítreo foi modificado com os isômeros *para* ou *meta* da *meso*-tetra(aminofenil)porfirinas através da funcionalização da superfície do eletrodo e imobilização covalente das porfirinas. Desde então diversos trabalhos vêm sendo publicados com sistemas próximos a este, com mudanças que vão desde o tipo de eletrodo onde a porfirina está imobilizada (DU 2014) a diferentes tipos de porfirinas empregadas nos mais diversos tipos de reação. (ANSON 1982; REZZANO 2003; DU 2014)

A maioria dos trabalhos que trata da imobilização de porfirinas em eletrodos usa a estratégia de imobilização via formação de ligação covalente da porfirina à superfície de eletrodos por intermédio de filmes ou da funcionalização direta da superfície do eletrodo (FAN 2016) (Figura 1.9 a). Alternativamente, um número menor de trabalhos reporta o emprego de eletrodos de pasta de carbono com sistemas porfirínicos dispersos em suas matrizes (Figura 1.9 b), estando, neste caso, as porfirinas imobilizadas em algum suporte inorgânico, tal como sílica, argilas e materiais cerâmicos (KEMMEGNE-MBOUGUEN 2015).

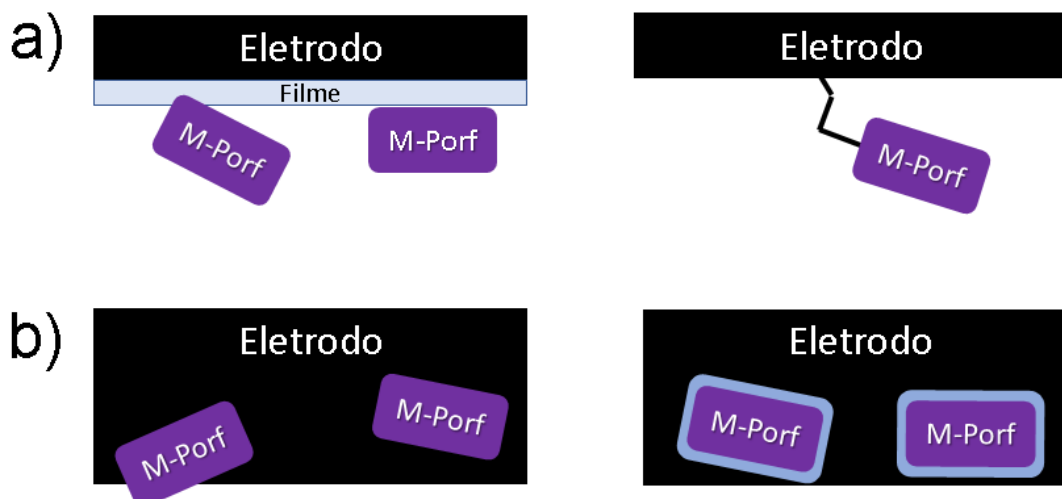


Figura 1.9 Representação dos tipos de imobilização das metaloporfirinas (M-Porf.) em eletrodos: a) Covalentemente e b) dispersas em matriz de pasta de carbono.

O escopo dos trabalhos envolvendo eletrodos modificados com sistemas porfirínicos, aplicados a sensores eletroquímicos, são o de Dobson e Saini (1997), Dong e Kuwana (1991), Azevedo *et al.* (1998) e Gailon *et al.* (1991).

Dobson e Saini (1997) modificaram um eletrodo de carbono vítreo com *meso*-tetrafenilporfirina de cobalto(II) e o aplicou na detecção de poluentes à base de haletos orgânicos em meio aquoso, com limites de detecção de 0,5 a 30 $\mu\text{mol L}^{-1}$ sem necessidade de desoxigenação do sistema. Mesmo na presença de muitas espécies eletroativas, incluindo oxigênio, o sensor eletroquímico à base de porfirina foi sensível aos analitos de interesse permitindo sua quantificação apropriada.

Dong e Kuwana (1991) imobilizaram simultaneamente, com auxílio de um filme de Nafion, a Co-porfirina catiônica (CoTM-4-PyPCI₅) e a enzima glucose oxidase em um microeletrodo de carbono. Este eletrodo foi empregado na detecção e quantificação da glucose, de maneira indireta, através do consumo do O₂ dissolvido na solução devido à reação enzimática da glucose oxidase. O limite de detecção deste sistema foi de 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$, mesmo na presença de interferentes como ascorbato ou outros açúcares.

Já Azevedo *et al.* (1998) fizeram a modificação de um eletrodo de carbono vítreo com a deposição de filmes de duas metaloporfirinas distintas, uma Co(III) *N*-piridilporfirina contendo

clusters de rutênio nos grupos piridilas e uma Zn(II)-porfirina aniônica derivada da *meso*-tetrafenilporfirina sulfonada. O sistema foi empregado na quantificação de nitrito e sulfito, sob injeção de fluxo. Este sistema, mesmo complexo, apresentou excelente desempenho nestas condições, com limites de detecção, para nitrito e sulfito, de 10^{-6} e 10^{-7} mol L⁻¹, respectivamente.

Em 1991, Gaillon *et al.* (1991) realizaram estudos de caracterização eletroquímica da MnTM-4-PyPCl₅ imobilizada em montmorilonita. Através da modificação de um eletrodo de pasta de carbono (sem a adição do agente aglutinante) foram realizados ensaios de voltametria cíclica, utilizando diferentes solventes e eletrólitos suporte.

Apesar da modificação de eletrodos com porfirinas ter amplo apelo na literatura, ainda é muito limitada a exploração de Mn-porfirinas e, em particular, dos derivados das *N*-piridilporfirinas para confecção de eletrodos, sendo mais comum o emprego de Co(II)- e Zn(II)-porfirinas derivadas da *meso*-tetrafenilporfirina. Este cenário se repete quando se amplia o objeto de estudo para incluir porfirinas imobilizadas em argilas como modificadores de eletrodos.

1.6. Detecção e quantificação do H₂O₂

A determinação rápida e fácil de H₂O₂ é alvo de bastante atenção em química analítica devido ao importante papel do H₂O₂ na indústria alimentícia, têxtil, farmacêutica e de cosméticos (BENVIDI 2017), e em sistemas biológicos, atuando como oxidante e molécula de sinalização em vários processos (ZHANG 2016). Nos últimos anos, muitas pesquisas foram realizadas visando o desenvolvimento de métodos para determinação de H₂O₂ em diferentes tipos de amostras. Técnicas como titulometria (HURDIS e ROMEYN, Jr. 1954), espectrofotometria (CHAI 2004), fluorimetria (TANG 2006), quimioluminescência (TAHIROVIC 2007), cromatografia (STEINBERG 2013) e eletroanálise (POURBEYRAM 2014) são empregadas para a determinação de H₂O₂.

Entre as técnicas mencionadas, a detecção eletroquímica de H₂O₂ possui algumas vantagens, como alta sensibilidade, simplicidade, seletividade, custo relativamente baixo e resposta rápida (XING 2015). Eletrodos modificados têm sido amplamente utilizados para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos de H₂O₂. A redução ou oxidação direta do H₂O₂

no eletrodo não-modificado mostra-se inadequada para aplicação analítica, devido à cinética lenta do eletrodo e dos potenciais muito positivos ou muito negativos necessários para que a reação redox aconteça (SALIMI 2007). Para melhorar o desempenho analítico dos sensores de H_2O_2 , são utilizados mediadores redox, como complexos metálicos (ZUNIGA 2016; GHASEMI 2017), pigmentos (QIU 2017), materiais cerâmicos (DOMENÉCH 2002) e nanopartículas (RAOOF 2012), entre outros.

Uma importante classe de sensores eletroquímicos modificados são os biossensores, que se baseiam na modificação de eletrodos com enzimas. Como o H_2O_2 é produto de algumas reações enzimáticas, biossensores sensíveis ao H_2O_2 são desenvolvidos como medida indireta para determinar outros substratos. Este é o caso de biossensores para glicose, onde sensores amperométricos são utilizados para determinar o H_2O_2 formado como coproduto da oxidação da glicose catalisada pela enzima glucose oxidase, sendo a concentração de H_2O_2 proporcional à concentração de glicose (WANG 2008). No entanto, a maioria dos sensores eletroquímicos baseados em enzimas ou proteínas possuem limitações, como vida útil curta, baixa estabilidade e procedimentos complexos no processo de fabricação. Portanto, o desenvolvimento de sensores não enzimáticos vem ganhando espaço nos estudos sobre sensores eletroquímicos de H_2O_2 (WU 2014).

Visando à construção de sensores não enzimáticos de H_2O_2 , moléculas macrocíclicas como as porfirinas e seus derivados são empregados na modificação de eletrodos. Wu *et al.*, modificaram o eletrodo de carbono vítreo com um sistema relativamente complexo à base de filme de brometo de tetra-n-octilamônio e Zn-porfirina-fulereno para construção de um sensor não-enzimático de H_2O_2 , obtendo limite de detecção de $0,81 \mu\text{mol L}^{-1}$, além de boa sensibilidade, reprodutibilidade e boas recuperações para análise de águas (WU 2014). Falkowski e colaboradores (2017), desenvolveram um sensor para H_2O_2 baseado na modificação do eletrodo de carbono vítreo com óxido de grafeno reduzido e uma porfirazina, obtendo limites de detecção de $40 \mu\text{mol L}^{-1}$ (FALKOWSKI 2017).

Outro sistema empregado para modificação de eletrodos no desenvolvimento de sensores eletroquímicos para H_2O_2 faz uso da imobilização de argilas na superfície de eletrodos. Charradi e colaboradores (2009) empregaram argilas naturais e sintéticas, nontronita, montmorilonita e saponita, para modificar o eletrodo de carbono vítreo e conseguiram determinar H_2O_2 com

limites de detecção de $109 \mu\text{mol L}^{-1}$ para o eletrodo modificado com nontrolita e $246 \mu\text{mol L}^{-1}$ para o eletrodo modificado com a montimorilonita (CHARRADI 2009).

Até onde é do nosso conhecimento, não há estudos relatando a utilização de sistemas de EPC modificado com Mn-porfirinas catiônicas ou com Mn-porfirinas imobilizadas em argilas para a detecção e quantificação eletrocatalítica de H_2O_2 .

2. Objetivos

Os principais objetivos deste trabalho de mestrado foram:

- Imobilizar os três isômeros das Mn(III) *N*-metilpiridinioporfirinas, MnTM-X-PyPCl₅ (X= 2, 3 e 4) em paligorsquita monoîônica de sódio (Paligo) para originar os materiais Paligo/MnTM-X-PyPCl₅ (X= 2, 3 e 4), ampliando o escopo da metodologia desenvolvida pelo Grupo para os sistemas correlatos em vermiculita monoîônica de sódio (Verm), Verm/MnTM-X-PyPCl₅ (X= 2, 3 e 4).
- Confeccionar e verificar a estabilidade mecânica de eletrodos de pasta de carbono modificados com Paligo/MnTM-4-PyPCl₅, Verm/MnTM-4-PyPCl₅, além dos eletrodos controle contendo apenas MnTM-4-PyPCl₅ ou os argilominerais Paligo e Verm sem Mn-porfirina;
- Caracterizar os eletrodos confeccionados por técnicas eletroquímicas como voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica;
- Estudar o desempenho do eletrodo modificado com MnTM-4-PyPCl₅ frente à eletrocatalise do H₂O₂ e suas capacidades como sensor eletroquímico para H₂O₂ em meio aquoso;

3. Metodologia experimental

3.1. Reagentes e solventes

Todos os reagentes químicos e solventes utilizados, neste trabalho foram adquiridos da Alfa Aesar (2-piridinacarboxialdeído, 3-piridinacarboxialdeído, 4-piridinacarboxialdeído), Sigma-Aldrich (sílica-gel (60 Å, 70-230 *mesh*), pirrol, cloreto de tosilato, acetato de manganês (II) tetraidratado, Aliquat[®] (cloreto de *N*-trioctilmetilamônio), hexafluorofosfato de amônio), Tedia (clorofórmio, acetonitrila, acetona, *N*-*N*-dimetilformamida, éter etílico, metanol), Merck (alumina neutra para cromatografia,), Vetec (cloreto de sódio, hidróxido de sódio), Nuclear (bicarbonato de sódio) ou Química moderna (acetona, clorofórmio, metanol, éter etílico, ácido acético, diclorometano, acetona) e usados sem purificação prévia. A paligorsquita natural empregada nos estudos foi proveniente de uma mina de extração em Coimbra, no Piauí. A concentração da solução de peróxido de hidrogênio (Química Moderna) 30% v/v foi determinada periodicamente por método espectrofotométrico (ALLEN 1952). Para a confecção dos eletrodos de pasta de carbono, foram empregados pó de grafite (Sigma-Aldrich) e óleo mineral (Johnson & Johnson).

A vermiculita monoiônica de sódio (Verm) e a MnTM-4-PyPCL₅ imobilizada em vermiculita monoiônica de sódio (Verm/MnTM-4-PyPCL₅, 10,6 µmol/g) foram originários do trabalho de doutoramento de Victor H. A. Pinto junto ao PPGQ/UFPB (PINTO 2013). Os sólidos foram macerados e passados em peneira granulométrica de 200 *mesh*.

Os isômeros MnTM-X-PyPCL₅ (X = 2, 3 e 4) foram obtidos e caracterizados conforme descrito na literatura. Brevemente, a síntese das bases livres H₂T-X-PyP (X = 2, 3 e 4) foi efetuada através da condensação do pirrol com o respectivo aldeído em ácido acético (ADLER *et al.*, 1964; HAMBRIGHT *et al.*, 1985; MAIA, 2015). A seguir, procedeu-se à metalação das bases livres com acetato de Mn(II) em meio aeróbico (WIJESEKERA e DOLPHIN 1994; PINTO 2013), sendo os complexos de Mn(III) resultantes, MnT-X-PyPCL (X = 2, 3, ou 4), sujeitos à metilação com tosilato de metila e posterior isolamento dos complexos catiônicos correspondentes MnTM-X-PyPCL₅ (X = 2, 3 ou 4) (PINTO 2013). Todas as porfirinas e Mn-porfirinas preparadas apresentaram características cromatográficas e espectroscópicas semelhantes àquelas descritas na literatura (REBOUÇAS *et al.* 2002; BATINIC-HABERLE *et al.* 2002; REBOUÇAS *et al.* 2008b; PINTO 2013).

A água utilizada neste trabalho foi destilada e deionizada.

3.2. Equipamentos e medidas

3.2.1. Cromatografia de camada delgada

As análises por CCD foram realizadas em lâminas de microscópio recobertas com sílica gel 60 (Merck, sem indicador de fluorescência) (GORDON E FORD 1973). Para eluição das *N*-piridilporfirinas e respectivos complexos de Mn(III) utilizou-se como eluente a mistura de solventes clorofórmio/metanol (9:1, v:v), para as *N*-metilpiridinioporfirinas de Mn(III) usou-se uma mistura de KNO₃(aq,sat.):H₂O:MeCN (1:1:8, v/v/v).

3.2.2. Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV/vis

Os espectros eletrônicos de absorção na região do UV/visível foram registrados no LCCQS-CCEN/UFPB, em um espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-1800. O intervalo espectral foi de 200 a 800 nm, com resolução de 1 nm, utilizando cubetas de quartzo, vidro ou plástico com 10 mm de caminho ótico.

3.2.3. Espectroscopia eletrônica na região do UV/vis por reflectância difusa

Os espectros de reflectância difusa foram registrados no LCCQS-CCEN/UFPB em um espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-3600, equipado com acessório para aquisição de reflectância difusa. O intervalo espectral foi de 200 a 800 nm, com resolução de 1 nm.

As medidas foram realizadas usando sulfato de bário como branco e como agente dispersante. Assim, cada amostra foi previamente pesada (~ 1 mg) e macerada com 10 mg de sulfato de bário. Os espectros de reflectância difusa foram registrados e, então, convertidos para absorbância para melhor comparação com os espectros obtidos para as Mn-porfirinas em solução.

3.2.4. Difractometria de raios-X de pó

As análises por difração de raios-X foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM)-CCEN/UFPB, em um difratômetro de pó Shimadzu, modelo XRD-6000,

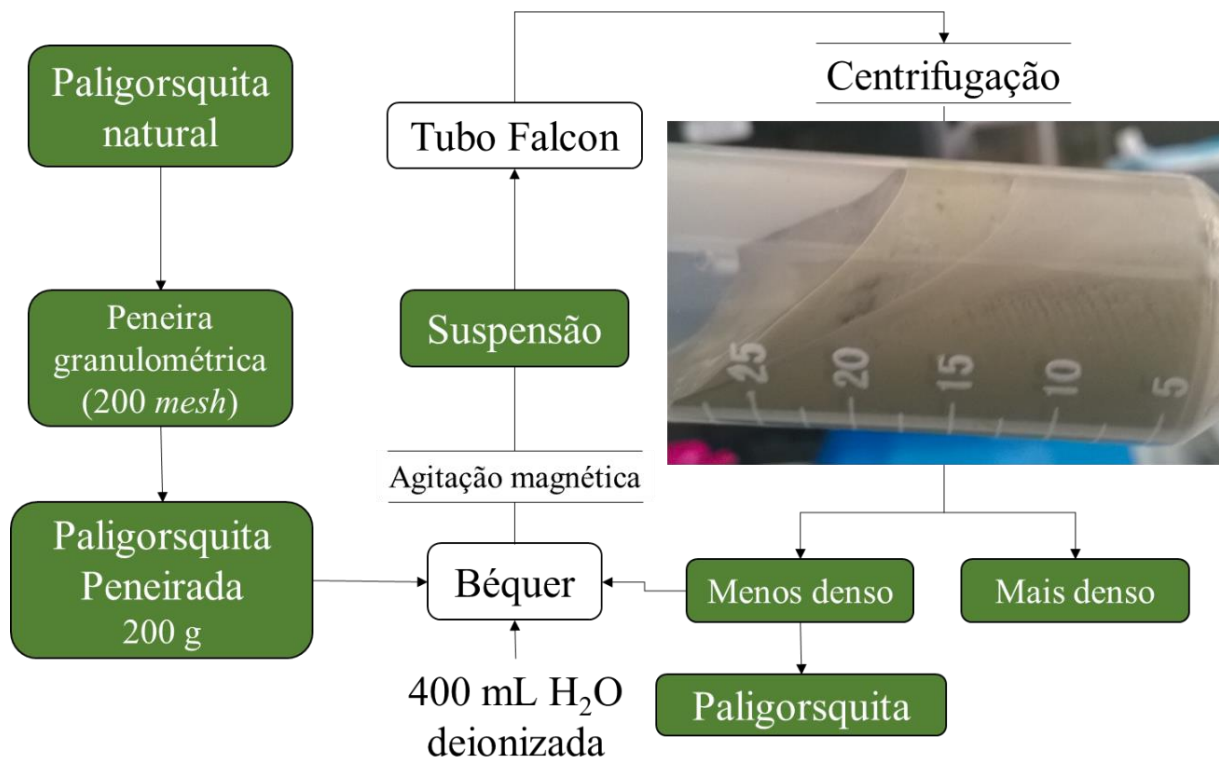
com fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$). As amostras foram previamente peneiradas a 200 mesh e, em seguida, compactadas em porta amostra de pó. Para aquisição dos difratogramas, potência de 2kVa, voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA foram utilizadas, com varredura no intervalo de 2Θ entre 2 e 80° , passo de $0,02^\circ$ e velocidade de 2° min^{-1} .

3.2.5. Medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas no LEQA (Anexo)-CCEN/UFPB em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 101, conectado a um microcomputador, gerenciado pelo software NOVA 1.10.5, em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, sendo um eletrodo de referência (Ag/AgCl ou calomelano saturado), um eletrodo auxiliar (platina) e como eletrodo de trabalho foram empregados eletrodo de pasta de carbono (EPC) ou EPCs modificados neste trabalho. Como eletrólito suporte foi empregado o NaCl com concentrações entre 0,1 e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, tipicamente $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Quando necessário utilizou-se purga com N_2 gasoso por 5 minutos, sendo este, o menor tempo de purga onde já é possível se observar um comportamento eletroquímico sem interferência.

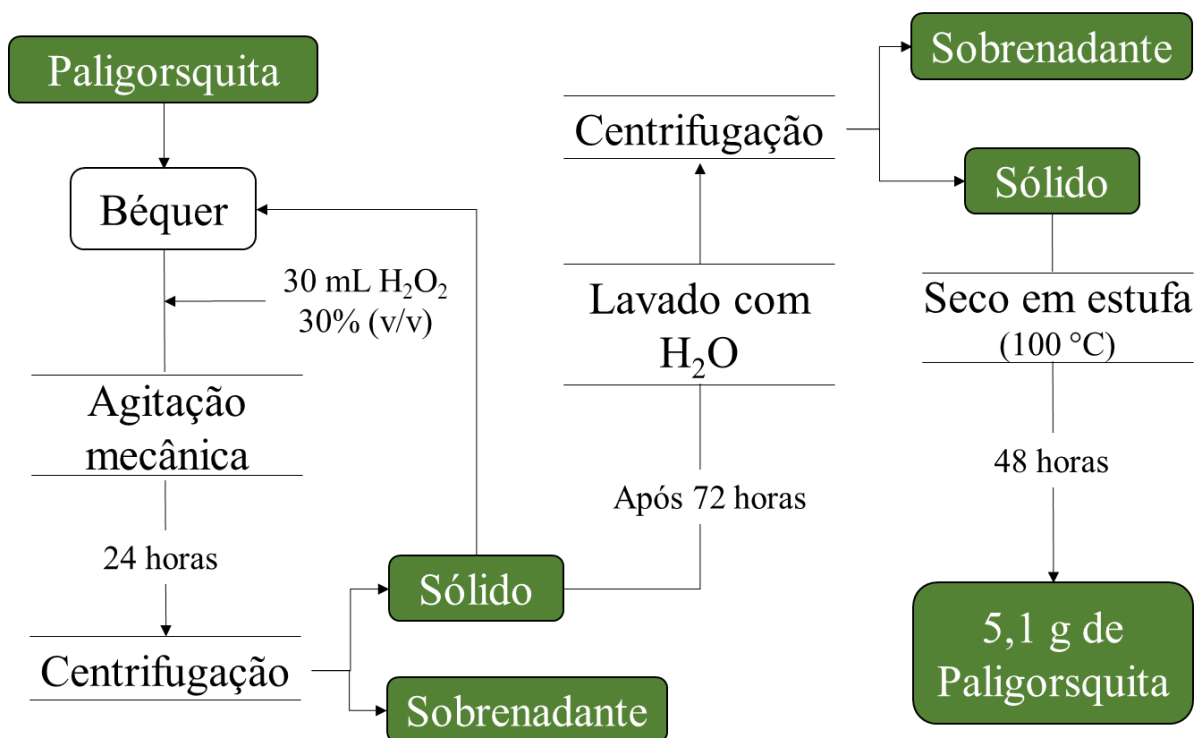
3.3. Obtenção da paligorsquita monoînica de sódio

As amostras de paligorsquita bruta de origem natural foram peneiradas em peneira de 200 mesh para a remoção de material particulado grande. Posteriormente, $\sim 200 \text{ g}$ da paligorsquita peneirada foi suspensa em água deionizada até a concentração de $\sim 0,5 \text{ g mL}^{-1}$, sob agitação magnética, para posterior centrifugação a 4000 rpm por 30 minutos, sendo a fração sólida menos densa coletada manualmente e analisada por DRX. As etapas de ressuspensão, centrifugação, separação tiveram de ser repetidas cinco vezes, até que os difratogramas do material coletado permanecessem essencialmente inalterados (Fluxograma 3.1).



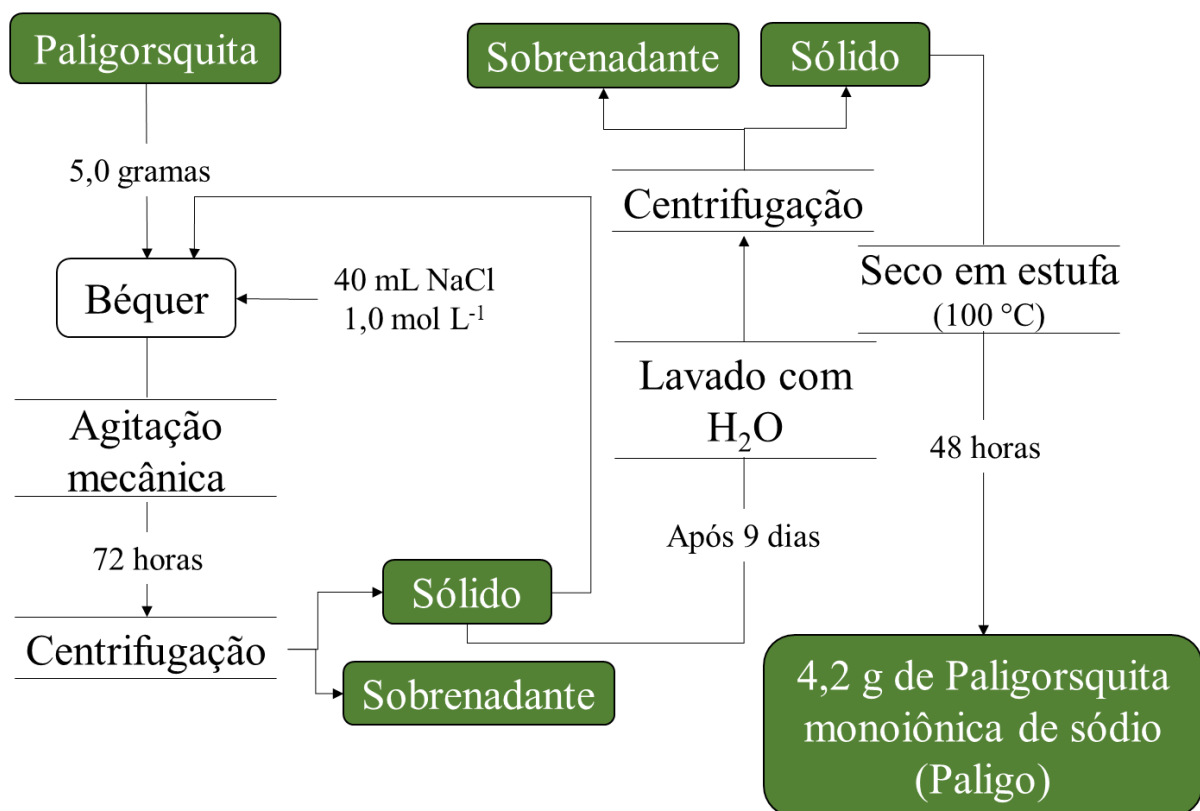
Fluxograma 3.1 Etapas de purificação da paligorsquita natural: remoção de contaminantes cristalinos.

A remoção da matéria orgânica residual foi efetuada por tratamento com H_2O_2 sob agitação mecânica (MIKUTTA 2005). Assim, ao sólido coletado foram adicionados 30 mL de H_2O_2 (30 %, v/v). A cada 24 horas, a solução de H_2O_2 foi trocada, através da centrifugação da suspensão, e, ao término de 72 horas, o processo foi cessado, a suspensão centrifugada e o sólido lavado exaustivamente com água deionizada. O sólido resultante foi seco em estufa por 48 horas a 100 °C, resultando em 5,1 g de paligorsquita (Fluxograma 3.2).



Fluxograma 3.2 Etapas de purificação da paligorsquita natural: remoção de matéria orgânica residual.

Para obtenção da paligorsquita monoionica de sódio (Paligo), procedeu-se à troca catiônica com $\text{NaCl}_{(aq)}$. Assim, 4,2 g de paligorsquita foram tratados com 40 mL de solução de NaCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em um béquer de 100 mL, sendo a suspensão resultante agitada mecanicamente por um período de 9 dias. Durante este período, a solução de NaCl foi trocada a cada 72 horas. O sólido resultante foi lavado exaustivamente com água deionizada até que o teste do sobrenadante para cloreto com solução de AgNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) acusasse negativo. O sólido foi então filtrado e seco em estufa por 48 horas a 100 °C , macerado e passado em peneira de 200 *mesh*, resultando em 4,2 g de paligorsquita monoionica de sódio (Paligo), o que corresponde a 2,1 % da massa do sólido bruto inicial (Fluxograma 3.3).



Fluxograma 3.3 Etapas de homogeneização dos cátions interlamelares da paligorsquita purificada.

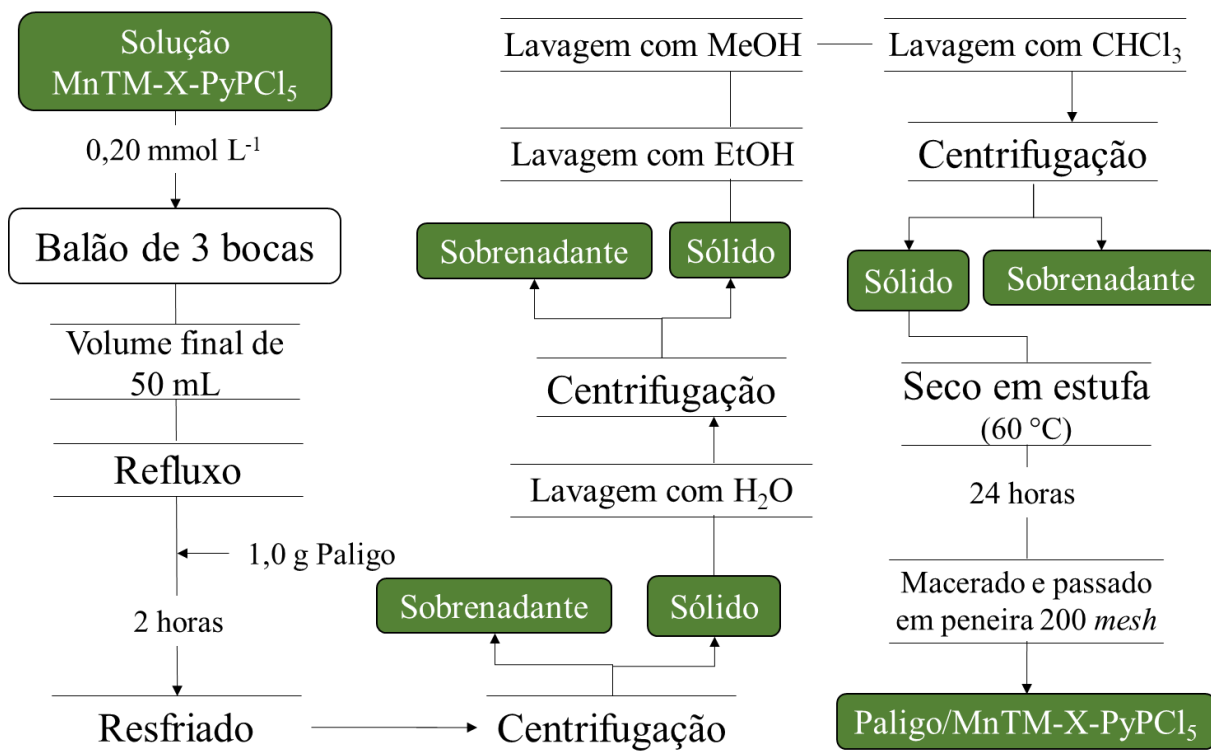
3.4. Imobilização dos isômeros MnTM-X-PyPCl₅ (X = 2, 3 e 4) em Paligo para a obtenção dos materiais Paligo/MnTM-X-PyPCl₅ (X = 2, 3 e 4)

Para imobilização das Mn-porfirinas catiônicas MnTM-X-PyPCl₅ (X= 2, 3 e 4) na paligorsquita monoiônica de sódio, foi utilizada uma metodologia adaptada dos sistemas correspondentes com vermiculita (PINTO 2013). Tipicamente, em um balão de três bocas acoplado a um condensador e um agitador mecânico, contendo 50 mL de uma solução aquosa escura de MnTM-X-PyPCl₅ (X= 2, 3 e 4) a 0,20 mmol L⁻¹, sob refluxo, adicionou-se 1,0 g de Paligo (Figura 3.1). Após 2h de refluxo, deixou-se o sistema atingir a temperatura ambiente para ser então centrifugado a 4000 rpm por 1 h, resultando em um sólido amarronzado escuro e um sobrenadante claro, consistente com uma imobilização aproximadamente quantitativa.



Figura 3.1 Sistema de refluxo empregado para a imobilização dos isômeros da MnTM-X-PyPCl₅ (X = 2, 3 e 4) em Paligo.

O sólido coletado foi lavado exaustivamente com H₂O, EtOH, MeOH e CHCl₃, nesta ordem. As análises espectroscópicas dos sobrenadantes coletados nas lavagens com H₂O, foram prejudicadas por material particulado ainda suspenso, mesmo após 1 h de centrifugação a 4000 rpm. Não se verificou perda de material nos sobrenadantes das lavagens com solventes orgânicos. Após lavagem com CHCl₃, o sólido centrifugado foi coletado e, então, seco em estufa a 60 °C por 24 horas, macerado e passado em peneira de 200 de *mesh* (Fluxograma 3.4).



Fluxograma 3.4 Etapas de imobilização dos isômeros da MnTM-X-PyPCl₅ na paligorsquita monoiônica de sódio.

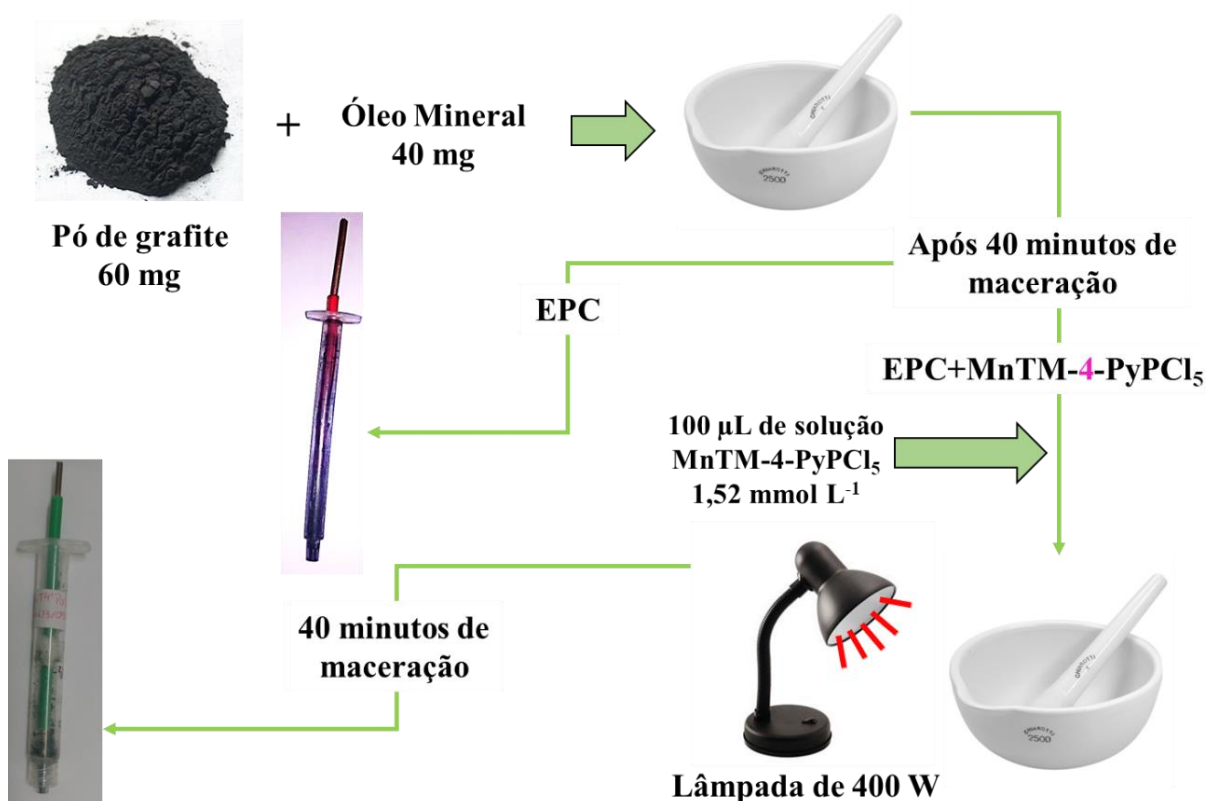
O procedimento permitiu a obtenção de 0,90 g de Paligo/MnTM-4-PyPCl₅, 0,88 g de Paligo/MnTM-3-PyPCl₅ e 0,89 g de Paligo/MnTM-2-PyPCl₅, com rendimentos de 90 %, 88 % e 89 %, respectivamente. As perdas dos materiais suspensos nos sobrenadantes da imobilização e lavagens está associado ao isolamento não quantitativo dos sólidos.

3.5. Eletrodos de pasta de carbono e eletrodos de pasta de carbono modificados

3.5.1. Confeção do EPC e dos EPCs modificados

Para a confecção do eletrodo de pasta de carbono, uma mistura de 60 mg de pó de grafite e 40 mg de óleo mineral (60:40, m/m) foi macerada manualmente por 40 min usando almofariz e pistilo de porcelana. A mistura resultante foi então compactada na ponta de uma seringa de plástico de 5 mL e, como contato elétrico e êmbolo, empregou-se um filamento de cobre de 3 mm como contato elétrico (CARDOSO 2005) (Fluxograma 3.5).

Para a confecção do eletrodo de pasta de carbono modificado com MnTM-4-PyPCl₅, utilizou-se um procedimento semelhante àquele descrito para o EPC não modificado acima, exceto que à mistura macerada de 60 mg de pó de grafite e 40 mg de óleo mineral (60:40, m/m) foram adicionados 100 µL de uma solução aquosa de MnTM-4-PyPCl₅ (1,52 mmol L⁻¹). Após evaporação do solvente com auxílio de uma lâmpada de 400 watts a pasta resultante foi macerada manualmente por mais 40 minutos. A mistura foi então compactada na ponta de uma seringa de plástico de 5 mL e, como contato elétrico e êmbolo, empregou-se um filamento de cobre de 3 mm (Fluxograma 3.5).



Fluxograma 3.5 Etapas para a confecção do EPC e EPC+MnTM-4-PyPCl₅.

Para a confecção dos eletrodos de pasta de carbono modificado com Paligo, Verm, Paligo/MnTM-4-PyPCl₅ ou Verm/MnTM-4-PyPCl₅, foi macerada manualmente por 40 min uma mistura de 30 mg de pó de grafite, 30 mg do argilomineral de interesse (com ou sem MnP) e 40 mg de óleo mineral (30:30:40, m/m). A mistura resultante foi então compactada na ponta

de uma seringa de plástico de 5 mL e, como contato elétrico e êmbolo, empregou-se um filamento de cobre de 3 mm como contato elétrico (Fluxograma 3.6).



Fluxograma 3.6 Etapas para a confecção dos EPC modificados com sistemas argilosos (Paligo, Paligo/MnTM-4-PyPCl₅, Verm e Verm/MnTM-4-PyPCl₅).

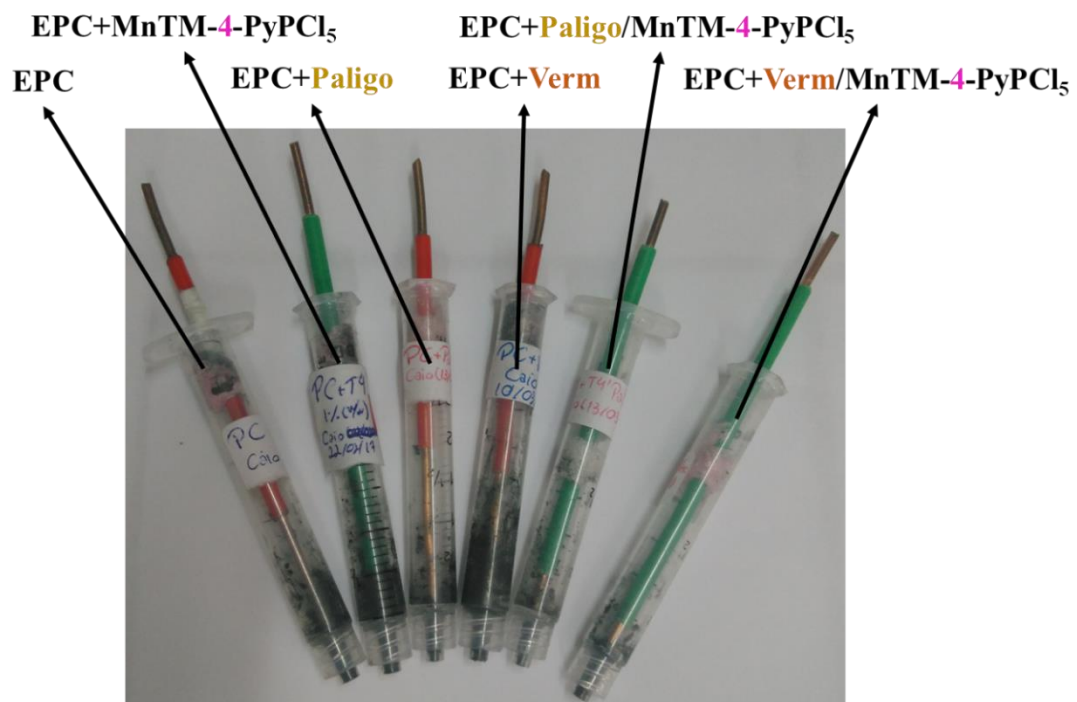


Figura 3.2 EPC confeccionados durante este trabalho, da esquerda para a direita: EPC, EPC+MnTM-4-PyPCl₅, EPC+Paligo, EPC+Verm, EPC+Paligo/MnTM-4-PyPCl₅ e EPC+Verm/MnTM-4-PyPCl₅, respectivamente.

Quando necessário, a superfície do EPC e dos EPCs modificados é limpa/renovada através do polimento em folha de papel ofício limpa (Figura 3.3).

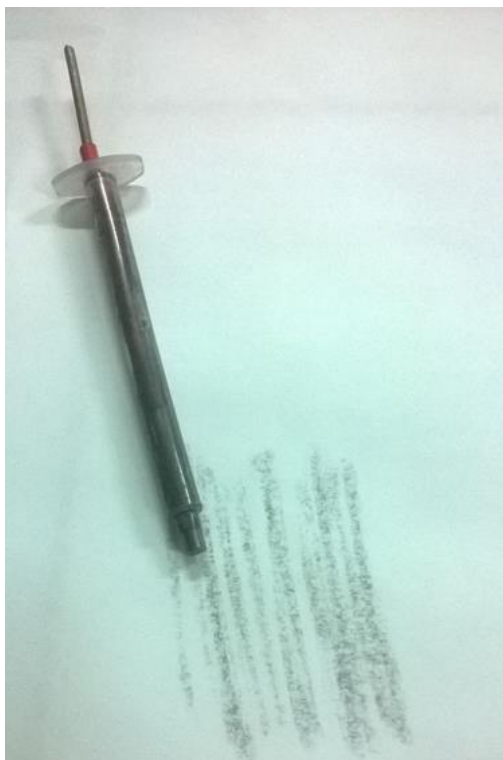


Figura 3.3 Folha de papel empregada para limpar/renovar a superfície dos eletrodos de pasta de carbono por abrasão.

3.5.2. Caracterização eletroquímica dos EPCs modificados

Os voltamogramas cíclicos dos EPCs foram obtidos utilizando os vários EPCs como eletrodos de trabalho e soluções de NaCl ($0,1$ a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito de suporte. Inicialmente, foram empregadas janelas amplas de potencial, tais como $-1,0$ a $1,0 \text{ V}$, e, posteriormente, janelas de potencial menores para evidenciar melhor os processos eletroquímicos particulares de cada sistema. A influência da velocidade de varredura no processo redox Mn(III)/Mn(II) característico da MnP foi estudada através do registro de voltamogramas cíclicos com velocidades de varredura entre 40 e 300 mV s^{-1} .

Os fenômenos que ocorrem na superfície dos EPCs foram investigados por espectroscopia de impedância eletroquímica. As medidas foram realizadas em solução de NaCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito de suporte, contendo, como *probe* para a transferência de carga, o sistema $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (mistura equimolar de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ambos a 5 mmol L^{-1}). O sistema dispensou desoxigenação do meio, pois não se observou diferença nos espectros com

ou sem purga. Enquanto o intervalo de varredura foi de 100 KHz a 100 mHz e amplitude de 10 mV, o potencial aplicado variou em função do EPC analisado (ZHANG 2014, ZHENG 2013).

3.5.3. Eletrocatalise do H₂O₂

A eletrocatalise do H₂O₂ foi estudada através das técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria. A cronoamperometria consiste no acompanhamento da corrente gerada a partir de um potencial fixo, este potencial coincide com a oxidação ou redução de um analito, permitindo assim correlacionar a corrente com a concentração deste analito (SKOOG 2005).

As medidas amperométricas foram realizadas em solução de NaCl (0,5 mol L⁻¹), em volume de 5 mL, com aplicação de potenciais fixos entre -1,15 e -1,25 V, com desoxigenação da solução. Para a construção das curvas analíticas com H₂O₂, o tempo de estabilização foi de aproximadamente 900 s, o intervalo entre as adições de solução padrão de H₂O₂ foi de 120 s, e o sistema foi mantido sobre agitação constante. A concentração de H₂O₂ no sistema variou de 10⁻⁶ a 10⁻² mol L⁻¹.

Para cálculo dos limites de detecção e de quantificação, foram utilizados os valores de corrente média durante o intervalo de medida, visto que, devido à agitação magnética necessária para homogeneizar o meio, o valor de corrente oscila. Os valores de corrente em função da concentração do analito foram plotados em um gráfico, a partir do qual a curva analíticas foi obtida em um intervalo linear do gráfico.

As equações (1) e (2) foram empregadas no cálculo dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), respectivamente:

$$LD = \frac{3s}{b} \quad (1)$$

$$LQ = \frac{10s}{b} \quad (2)$$

Onde s é o desvio padrão das correntes obtidas no branco, durante o intervalo de tempo que antecede a primeira adição de solução padrão de H₂O₂, e b é o coeficiente angular da curva analíticas (WU 2014).

4. Resultados e Discussão

4.1. Obtenção da paligorsquita monoîônica de sódio

A paligorsquita bruta, de origem natural, pode conter diversos contaminantes como material orgânico e compostos inorgânicos, onde os de maior ocorrência são o quartzo e a caulinita. A rota clássica de purificação da paligorsquita bruta é dividida em duas etapas, a primeira consiste de uma série de centrifugações da amostra suspensa em água, seguido da coleta da fração de menor densidade (paligorsquita), onde a fração mais densa corresponde aos contaminantes (SANTOS 2013).

A segunda etapa de purificação é por lavagem do sólido com solução de H_2O_2 30% (v/v), sob agitação constante, para a remoção da matéria orgânica. Esta rota é menos agressiva para a argila que a mais comumente utilizada, que empregam soluções ácidas, como ácido nítrico ou sulfúrico, para a remoção da matéria orgânica, podendo destruir algumas das lamelas que compõem a estrutura cristalina da argila (MELO 2010).

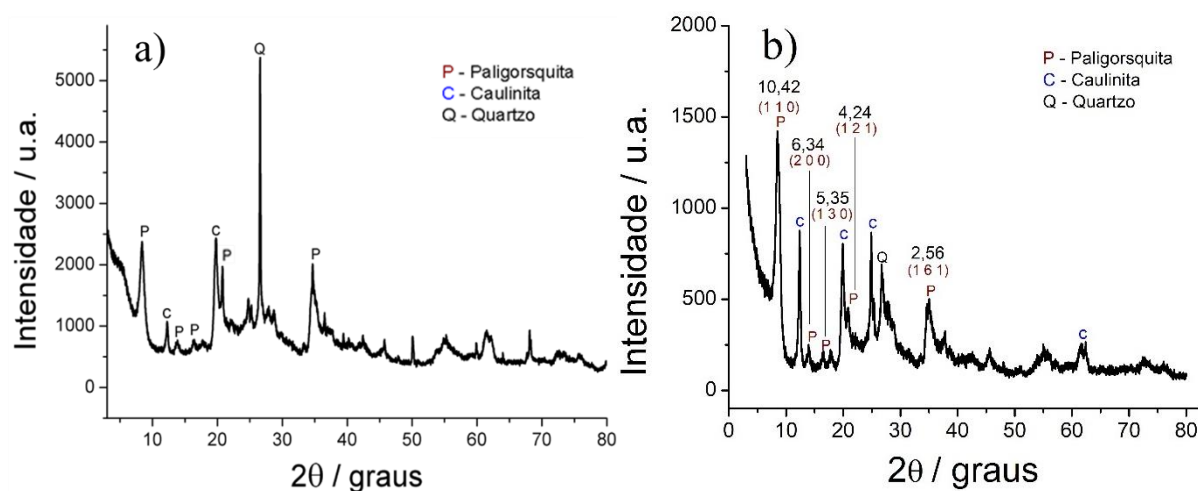


Figura 4.1 Difratoograma de raios-X das amostras de paligorsquita natural (a) e monoîônica de sódio (b), onde verifica-se a presença da paligorsquita (P) e de seus contaminantes: caulinita (C) e quartzo (Q). Os picos indexados da paligorsquita são apresentados, distâncias interlamelares e planos cristalográficos.

A caracterização das fases cristalinas da paligorsquita, e seus respectivos contaminantes cristalinos, foi realizada pela técnica de difratometria de raios-X (Figura 4.1). Durante as etapas

de purificação da amostra, houve a permanência de contaminações que não foram eliminadas. As fases cristalinas dos contaminantes foram identificados como sendo caulinita e quartzo, de acordo com as respectivas fichas JCPDS – ICDD: 29-1488 (caulinita) e 85-794 (quartzo). A indexação dos picos da paligorsquita foi feita com auxílio da ficha JCPDS – ICDD 31-783.

A evolução da purificação da amostra de paligorsquita através de sucessivos ciclos de suspensão em água e centrifugação foi monitorada por DRX, onde foi verificado que os picos referentes à paligorsquita foram se sobressaindo à medida que estas etapas de purificação foram sendo efetuadas. Porém, a partir da quarta repetição não se observou decréscimo nos picos relativos aos contaminantes cristalinos. E na quinta repetição, visivelmente, a mostra não apresentava separação de fases, o que dificulta ainda mais a coleta da fase correspondente a paligorsquita. Cessou-se, então, o processo de purificação na quinta repetição.

Na lavagem com H_2O_2 para a eliminação da matéria orgânica, o sólido coletado ao término das 72 horas possuía coloração mais clara que o material inicial, além de se suspender com maior facilidade no meio, dificultando a decantação quantitativa do material por centrifugação.

A homogeneização dos cátions da paligorsquita por cátion sódio não gerou alterações significativas no perfil do difratograma da amostra quando comparado ao sólido precursor, indicando que as distâncias interlamelares (10,4 Å, calculado a partir do plano cristalográfico (1 1 0), pela Lei de Bragg) permaneceram inalterados e consistentes com as distâncias observadas na literatura (WANG *et al.* 2014). A partir daqui a paligorsquita monoiônica de sódio será denominada “Paligo”.

4.2. Imobilização das MnTM-X-PyPCl₅ (X = 2, 3 e 4) em Paligo

A imobilização das MnTM-X-PyPCl₅ em argilominerais, especialmente em filossilicatos, pode ocorrer por simples troca catiônica, visto que esta classe de porfirina apresenta cargas

positivas permanentes sobre os nitrogênios dos grupos piridínio, enquanto que a superfície dos filossilicatos é carregada negativamente. Assim, a forte interação entre as porfirinas catiônicas e a superfície é essencialmente eletrostática (TAKAGI 2011).

A metodologia mais empregada para imobilização por troca-iônica consiste na suspensão do argilomineral em uma solução aquosa da MnTM-X-PyPCl₅, sob agitação constante, e em alguns casos sob refluxo (PINTO 2013). Durante o processo, é possível acompanhar a diminuição da concentração da MnTM-X-PyPCl₅ em solução espectrofotometricamente, indicando que as Mn-porfirinas estão migrando do meio aquoso para a superfície, ou espaço interlamelar, do argilomineral.

Este acompanhamento da imobilização das MnTM-X-PyPCl₅ na Paligo é feito pela coleta de alíquotas do sobrenadante, que é diluído em uma cubeta e tem o espectro de UV/vis registrado, desta maneira é possível acompanhar o decréscimo das bandas características das MnTM-X-PyPCl₅ em solução.

Embora as imobilizações das MnPs na Paligo tenham sido essencialmente qualitativo por inspeção visual, o acompanhamento quantitativo do progresso da imobilização por espectroscopia de UV/vis foi prejudicado, devido à presença e permanência de material particulado suspenso no sobrenadante sob análise, mesmo após centrifugação a 4000 rpm por mais de 10 minutos, o que alterava significativamente a linha de base dos espectros. Devido à parte do material ficar consistentemente em suspensão durante a imobilização e lavagens do material resultante, o sólido inicial não foi recuperado quantitativamente, tendo-se perdido cerca de 10 % durante a purificação. Este comportamento dos materiais Paligo/MnTM-X-PyPCl₅ (X = 2, 3 e 4) contrasta diretamente com aquele dos sistemas análogos em vermiculita, Verm/MnTM-X-PyPCl₅ (X = 2, 3 e 4), que eram recuperados quantitativamente (PINTO 2013).

As concentrações de cada isômero da MnTM-X-PyPCl₅ (X = 2, 3 e 4) na Paligo, ~9,9 $\mu\text{mol g}^{-1}$, foram estimados considerando que a imobilização foi quantitativa. Destaca-se que o sólido coletado ao término da reação apresentava coloração amarronzado escuro, enquanto o sobrenadante, coloração clara, quase translúcida.

Os materiais foram caracterizados por espectroscopia de UV/vis (Figura 4.2) e difração de raios-X de reflectância difusa (Figura 4.3).

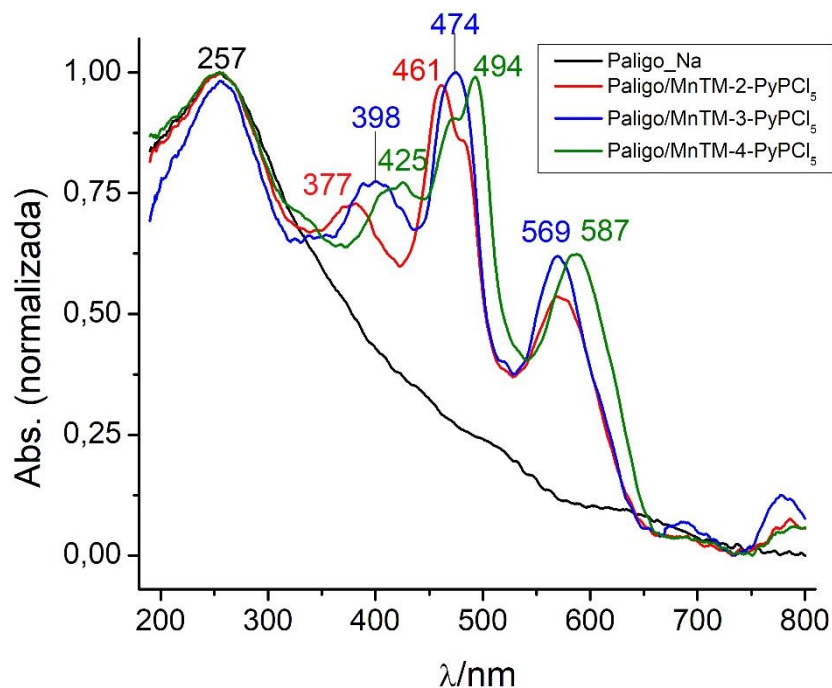


Figura 4.2 Espectros de UV/vis (normalizados) de reflectância difusa das amostras Paligo/MnTM-2-PyPCl₅ (linha vermelha), Paligo/MnTM-3-PyPCl₅ (linha azul) e Paligo/MnTM-4-PyPCl₅ (linha verde oliva).

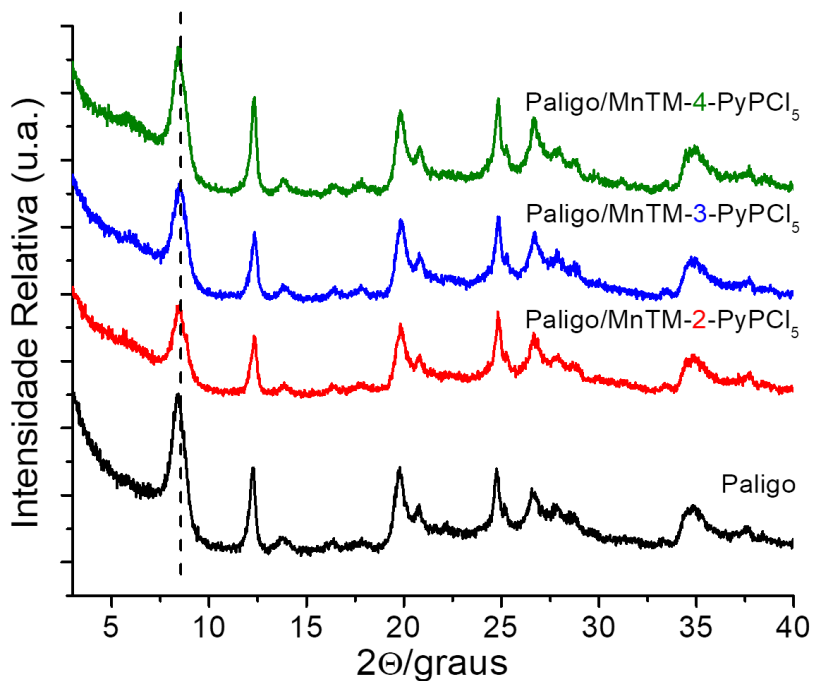


Figura 4.3 Difratogramas em região de 2θ entre 3 a 40 graus, das amostras Paligo/MnTM-2-PyPCl₅ (linha vermelha), Paligo/MnTM-3-PyPCl₅ (linha azul) e Paligo/MnTM-4-PyPCl₅ (linha verde oliva).

Foi observado nos espectros de reflectância difusa de todas as amostras uma banda em 257 nm característica da própria Paligo. Também é possível identificar as bandas Soret e as bandas do visível, provenientes das MnTM-X-PyPCL₅, nos espectros das amostras de Paligo/MnTM-X-PyPCL₅, indicando que modificações estruturais significativas não ocorreram nos complexos durante a imobilização.

Verifica-se que houve um deslocamento batocrômico das bandas Soret no espectros dos materiais Paligo/MnTM-X-PyPCL₅ (X = 2, 3 e 4) quando comparados aos espectros das MnTM-X-PyPCL₅ correspondentes dispersas em BaSO₄. Esta observações são semelhantes àquelas descritas por PINTO (2013) para os sistemas em vermiculita, Verm/MnTM-X-PyPCL₅ (X = 2, 3 e 4). Devido às interações entre as MnTM-X-PyPCL₅ e a Paligo serem de natureza eletrostática, pode-se presumir que estes deslocamentos sejam consequência da perturbação que o suporte exerce sobre os elétrons π do macrociclo porfirínico (VAN DAMME et al. 1978; BEDIOUI 1995).

No espectro de UV-vis do sistema Paligo/MnTM-4-PyPCL₅ observam-se dois picos na região característica da banda Soret, em comprimentos de onda de 474 e 494 nm, indicando dois possíveis fenômenos: 1) A Mn-porfirina está distorcida na superfície da Paligo ou 2) alguns dos grupos piridínio podem estar assumindo uma configuração coplanar com o anel porfirínico, impedindo a livre rotação, o que aumentaria a deslocalização dos elétrons π da Mn-porfirina. Estes fenômenos poderiam ocorrer na superfície ou nos espaços interlamelares da Paligo. Comportamento semelhante já foi observado com a MnTM-4-PyPCL₅ imobilizada em montmorillonita (BEDIOUI 1995).

Uma evidência que enfraquece a possibilidade de que as Mn-porfirinas estejam nos espaços interlamelares da argila é o fato de que, nos difratogramas de raios-X dos sólidos Paligo/MnTM-X-PyPCL₅ (X = 2, 3 e 4), não houve deslocamento basal da Paligo em nenhum dos materiais. Se as porfirinas estivessem ocupando o espaço interlamelar da Paligo seria esperado ocorrer algum deslocamento basal, devido ao volume e o número de moléculas de H₂O de hidratação das Mn-porfirina serem maiores que do Na⁺. Isto sugere que as Mn-porfirinas nos sólidos Paligo/MnTM-X-PyPCL₅ (X = 2, 3 e 4) devam estar imobilizadas na superfície da argila.

Os estudos eletroquímicos subsequentes foram feitos apenas com o isômero *para*, por limitações temporais e por ser o isômero mais estudado entre os três para estes sistemas (ISHIHARA 2014).

4.3. Confeção dos eletrodos de pasta de carbono modificados

A confeção dos eletrodos de pasta de carbono (EPC) e EPC modificados, são feitos de maneira semelhante àqueles da literatura (CARDOSO 2005). Todos os eletrodos mantiveram uma proporção de 60 mg de material sólido (pó de grafite ou mistura de pó de grafite e argilomineral) e 40 mg de óleo mineral. No caso dos sistemas modificados com argilominerais (Verm, Paligo, Verm/MnTM-4-PyPCl₅ e Paligo/MnTM-4-PyPCl₅), o material sólido foi uma mistura de 30 mg de pó de grafite e 30 mg do respectivo argilomineral, resultando em uma proporção de grafite:argila:óleo mineral de 30:30:40 (m/m). Já para o EPC modificado com MnTM-4-PyPCl₅, utilizou-se a proporção de pó de grafite e óleo mineral típica (60:40, m/m), sendo a MnP adicionada ao sistema na forma de solução aquosa, a qual foi evaporada com auxílio de uma lâmpada de 400 W acompanhada de posterior homogeneização por maceração.

Com exceção do eletrodo de pasta de carbono modificado com Vermiculita mono-iônica de sódio (EPC+Verm), os demais eletrodos confeccionados apresentaram estabilidade mecânica compatível com a realização de caracterização eletroquímica. No eletrodo EPC+Verm, a pasta resultante da mistura fragmentava-se assim que o eletrodo era introduzido na solução eletrolítica. É importante destacar que este comportamento não foi observado no eletrodo à base de vermiculita contendo MnTM-4-PyPCl₅ imobilizada (EPC+Paligo/MnTM-4-PyPCl₅). Na literatura encontra-se EPC modificado com Verm, como por exemplo o trabalho de OGOREVC (1995), porém, para que a estabilidade mecânica fosse atingida neste trabalho substituiu-se o óleo mineral por parafina, que, apesar de deixar o eletrodo com uma corrente de fundo maior (quando o voltamograma apresenta valores de corrente elevado, mesmo não ocorrendo nenhum processo redox (SKOOG 2005)), o eletrodo não se desfez ao entrar em contato com a solução eletrolítica.

4.4. Caracterização eletroquímica dos eletrodos de pasta de carbono modificados

A voltametria cíclica é uma excelente técnica para realizar estudos mecanísticos, portanto foi a técnica empregada para avaliar o comportamento eletroquímico dos eletrodos

modificados. Os voltamogramas cíclicos com os diferentes eletrodos de trabalho foram obtidos em solução aquosa de NaCl 0,5 mol L⁻¹ na ausência de oxigênio no meio. Este estudo inicial foi realizado a fim de obter informações sobre os processos redox que ocorrem na superfície do eletrodo, bem como a janela de potencial de trabalho. A voltametria cíclica também foi utilizada para o estudo do mecanismo de transferência de massa do eletrodo de pasta de carbono modificado com MnTM-4-PyPCl₅ (EPC+MnTM-4-PyPCl₅) através da avaliação da influência da velocidade de varredura.

4.4.1. Comportamento eletroquímico do eletrodo de pasta de carbono modificado com MnTM-4-PyPCl₅

O EPC+MnTM-4-PyPCl₅ foi estudado, primeiramente, em uma janela de potencial ampla de -1,2 a 0,0 V *vs.* Ag/AgCl (Figura 4.4). No voltamograma obtido com o EPC+MnTM-4-PyPCl₅ observa-se um par redox que é atribuído a Mn(II)/Mn(III), sendo o pico anódico (E_{pa}) em -0,483 V *vs.* ECS (Eletrodo de calomelano saturado) e o pico catódico (E_{pc}) em -0,795 V *vs.* ECS. A variação de potencial de pico ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) equivalente a 0,312 V, indicando um processo eletroquímico *quasi-reversível* para o par redox, e um potencial de meia onda, $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$, de -0,639 V *vs.* ECS. Este potencial de meia onda é 410 mV menor que o da MnTM-4-PyP⁵⁺ em solução aquosa (BATINIC-HABERLE et al. 2010), evidenciando que a imobilização da MnP no eletrodo teve um impacto significativo no comportamento eletroquímico da MnP.

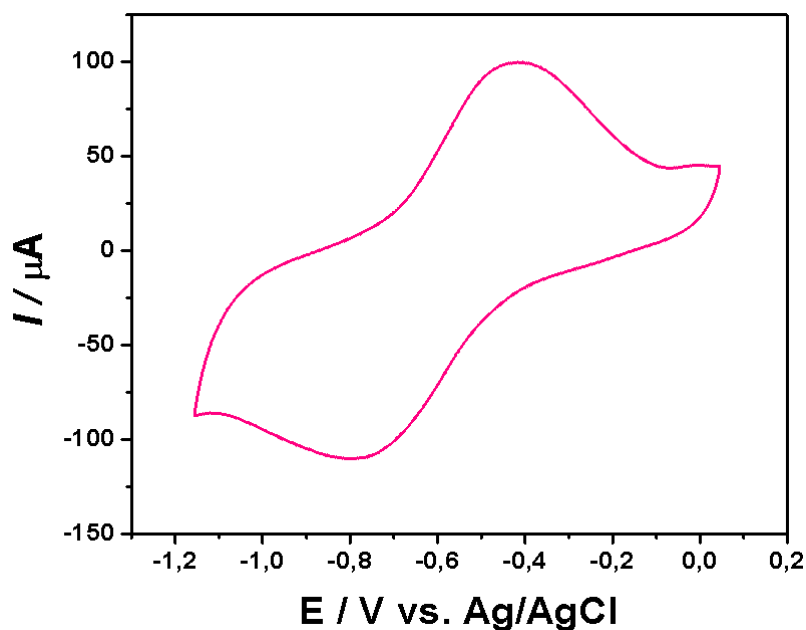


Figura 4.4 Voltamograma cíclico obtido para o sistema EPC+MnTM-4-PyPCl₅ em solução NaCl a 0,5 mol L⁻¹ em um intervalo de potencial de -1,2 a 0,0 V vs. ECS, com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹, com purga de N₂ por 5 minutos.

O estudo quanto à dependência da concentração do eletrólito de suporte no comportamento eletroquímico do EPC+MnTM-4-PyPCl₅ foi realizado em concentrações que variaram de 0,1 a 0,5 mol L⁻¹ de NaCl (Figura 4.5). Observou-se que com o aumento da concentração do eletrólito de suporte, os picos de oxidação/redução ficam maiores e com menos largos, além da corrente de pico também aumentar. Com isso, foi escolhida a concentração de 0,5 mol L⁻¹ para realizar os estudos subsequentes deste trabalho.

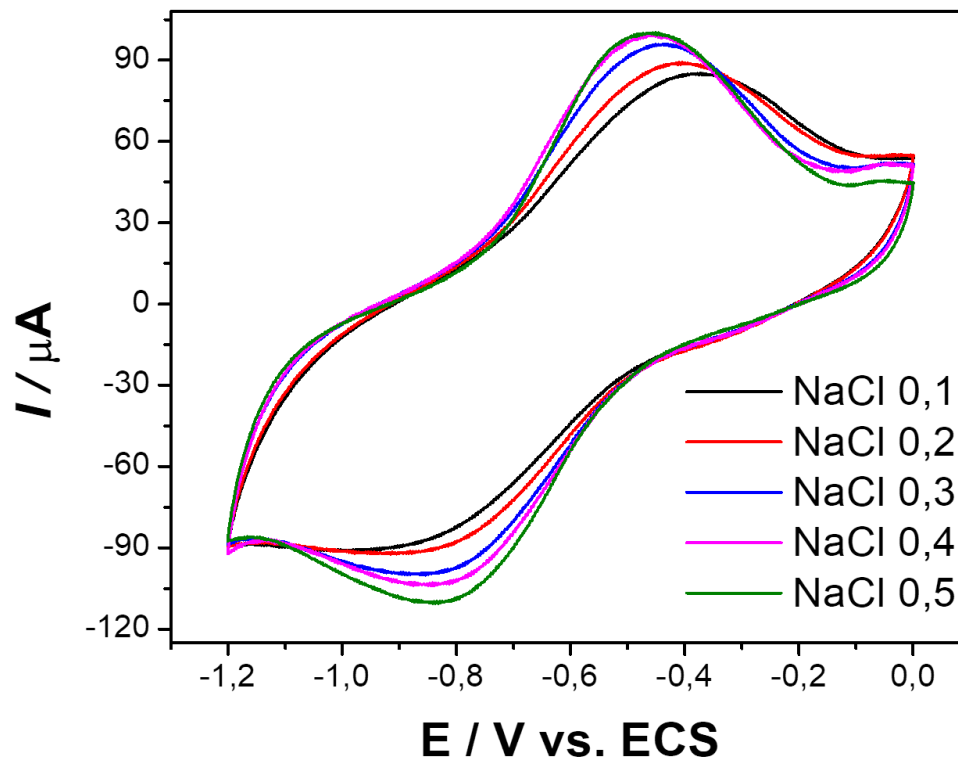


Figura 4.5 Voltamogramas cíclicos obtidos para o EPC+MnTM-4-PyPCl₅ com concentrações de NaCl entre 0,1 a 0,5 mol L⁻¹ em intervalo de potencial de -1,2 a 0,0 V vs. ECS, com velocidade de varredura 100 mV s⁻¹, iniciando em 0 V e com purga de N₂ por 5 minutos.

O efeito da velocidade de varredura sobre o comportamento eletroquímico do EPC+MnTM-4-PyPCl₅ foi estudado, registrando-se voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura, de 40 a 300 mV s⁻¹ (Figura 4.6). Posteriormente estes dados foram explorados através de gráficos de corrente de pico vs. $v^{1/2}$ (Figura 4.7), onde é possível confirmar a dependência do transporte de massa, dos processos redox, por difusão ou absorção.

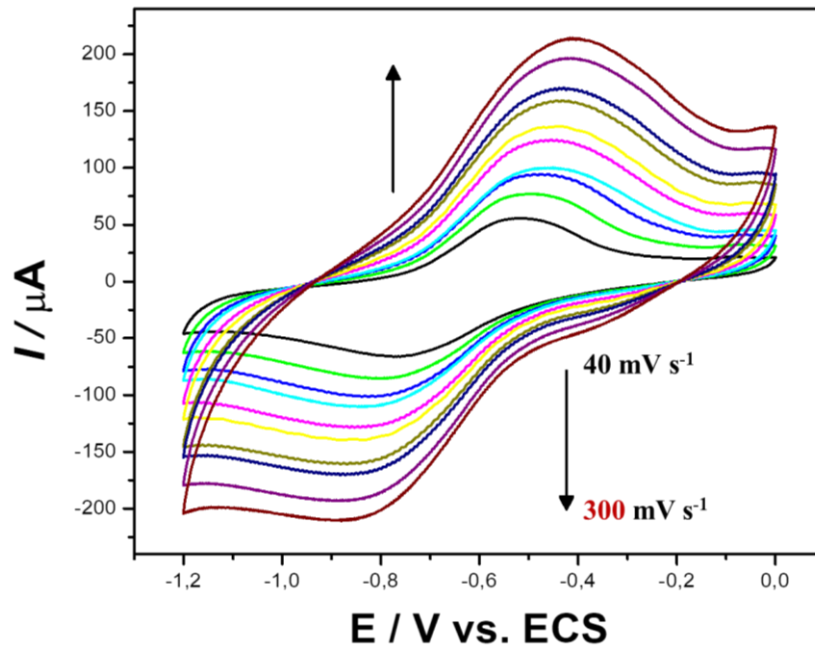


Figura 4.6 Voltamogramas cíclicos obtidos para o EPC+MnTM-4-PyPCl₅ em solução de NaCl a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em intervalo de potencial de -1,2 a 0,0 V vs. ECS, com velocidades de varredura variando de 40 a 300 mV s^{-1} , iniciando em potencial de 0 V e com purga de N₂ por 5 minutos.

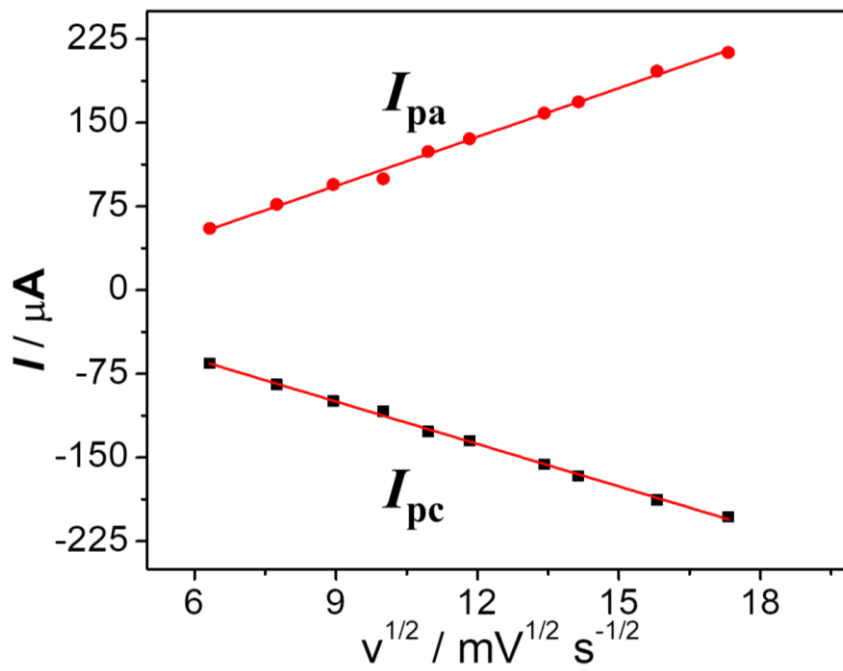


Figura 4.7 Dependência das correntes de pico anódica (I_{pa}) e catódica (I_{pc}) com a raiz quadrada da velocidade de varredura.

Os voltamogramas cíclicos mostraram um incremento de corrente de pico, anódico e catódico, durante todos os ensaios realizados, com um comportamento linear em todo o intervalo de velocidade de varredura estudado, mostrando que os processos de transferência de massa, que ocorrem na superfície do eletrodo, são controlados por difusão (BARD E FAULKNER 2001). Seguem as equações correspondentes ao comportamento linear do incremento de corrente anódico e catódico, em função da raiz quadrada da velocidade de varredura:

$$I_{pa} (\mu A) = -3,79 \times 10^{-5} + 1,46 \times 10^{-5} v^{1/2} (\text{mV}^{1/2} \text{ s}^{-1/2}) \quad (R^2 = 0,996) \quad (1)$$

$$I_{pc} (\mu A) = 1,43 \times 10^{-5} - 1,27 \times 10^{-5} v^{1/2} (\text{mV}^{1/2} \text{ s}^{-1/2}) \quad (R^2 = 0,998) \quad (2)$$

4.4.2. Comportamento eletroquímico do eletrodo de pasta de carbono modificado com Paligo (EPC+Paligo)

O EPC+Paligo foi estudado, primeiramente, em uma janela de potencial ampla de -1,4 a 1,5 V *vs.* Ag/AgCl (Figura 4.8 a). Observam-se, no intervalo de -1,4 a 1,5 V, três picos de oxidação e um de redução (picos I, II, III, e IV, respectivamente) (Figura 4.8 a). Ao se diminuir a janela de potencial, de -0,5 a 1,5 V *vs.* Ag/AgCl, observou-se que o pico I desapareceu (Figura 4.8 b), indicando que o mesmo aparenta ser dependente de algum fenômeno que ocorre em potenciais mais negativos. O mesmo torna a aparecer ao se expandir a janela de potencial de -0,7 a 1,5 V *vs.* Ag/AgCl (Figura 4.8 c). Por fim, com a janela fechada em potenciais de -0,7 a 1,2 V *vs.* Ag/AgCl todos os picos aparecem, sendo esta a janela mínima para que os quatro processos eletroquímicos ocorram (Figura 4.8 d). Neste intervalo de potencial foram feitos três estudos para avaliar a interdependência dos picos I, II, III e IV, sempre analisando o primeiro ciclo do voltamograma.

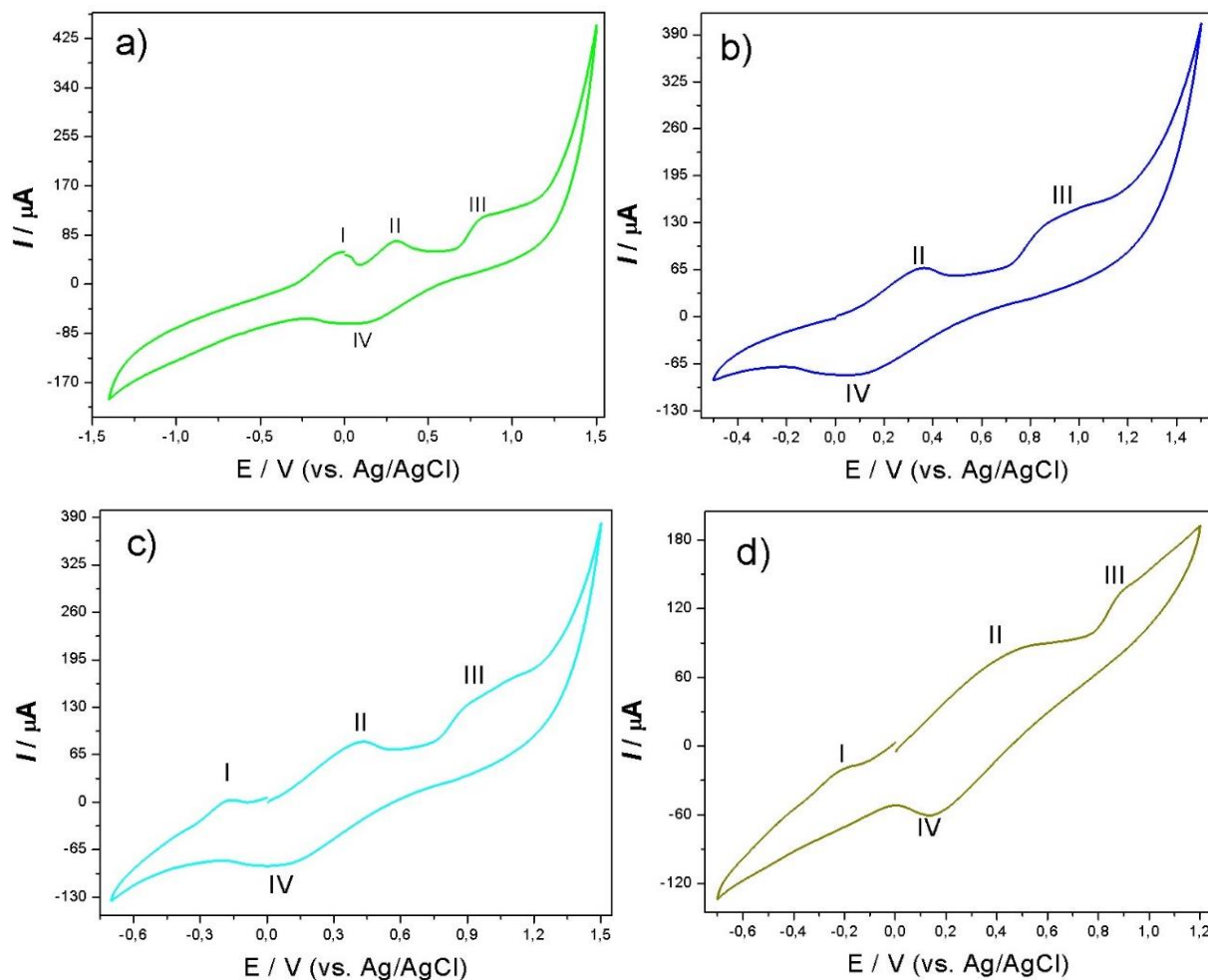


Figura 4.8 Voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema PC+Paligo em solução de NaCl a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em intervalo de potencial que varia (a) de $-1,4$ a $1,5 \text{ V}$, (b) $-0,5$ a $1,5 \text{ V}$, (c) $-0,7$ a $1,5 \text{ V}$ e (d) $-0,7$ a $1,2 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl, com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} , iniciando em 0 V e com purga de N_2 por 5 minutos.

No primeiro ensaio, em uma janela de potencial de $-0,7$ a $1,2 \text{ V}$, com a varredura iniciando em $-0,7 \text{ V}$, apenas o pico II foi observado (Figura 4.9 a), mas o mesmo se encontra alargado quando comparado com os ensaios anteriores (Figura 4.8). O segundo ensaio, iniciado no potencial de $0,7 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl e subindo para potenciais mais positivos, tem como intuito o estudo da dependência do pico III com o II (Figura 4.9 b). Observou-se a formação do pico III, seguido do pico IV e, por último o pico II. Este ensaio mostrou que o pico III não depende do pico II, porém o pico I não foi observado. O terceiro ensaio foi similar ao anterior, nesta mesma janela de potencial e iniciando em $0,7 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl, porém agora indo para potenciais

negativos (Figura 4.9 c). Observou-se a formação dos picos II e III, mostrando que o pico IV pode depender do pico III. No primeiro e terceiro ensaios, observou-se um pico próximo de onde o pico IV aparece, porém, devido a sua baixa intensidade e por estar deslocado em relação ao pico IV, descartou-se a possibilidade de que esse pico correspondesse ao pico IV.

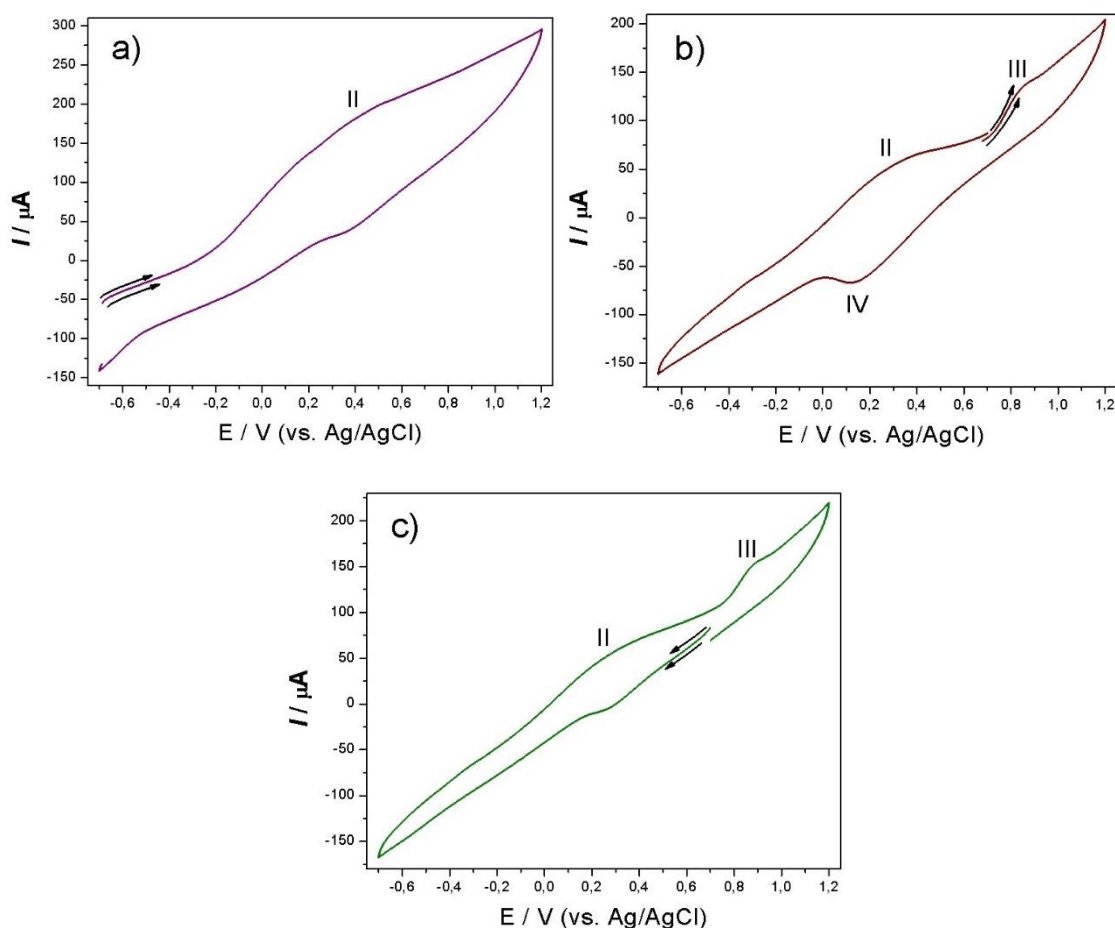


Figura 4.9 Voltamogramas cíclicos (1^o ciclo) obtidos para o EPC+Paligo em solução de NaCl a 0,5 mol L⁻¹ em um intervalo de potencial de -0,7 a 1,2 V vs. Ag/AgCl, iniciando em (a) -0,7 V, (b) 0,7 V e indo para potenciais mais positivos ou iniciando em (c) 0,7 V e indo para potenciais mais negativos, com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹, com purga de N₂ por 5 minutos.

A fim de avaliar a interdependência entre os picos III e IV fez-se uma varredura de -0,7 a 0,8 V vs. Ag/AgCl, limitando a varredura a potenciais que não incluem o pico III (Figura 4.10). Observando o voltamograma ficou explícita a interdependência entre os picos III e IV.

Indicando que, nesta amostra de Paligo pode haver algum metal de transição eletroativo (por exemplo: ferro). A Tabela 4.1 resume as conclusões destes ensaios, mas não conseguiu-se definir a quais processos de oxidação/redução estes picos estão relacionados.

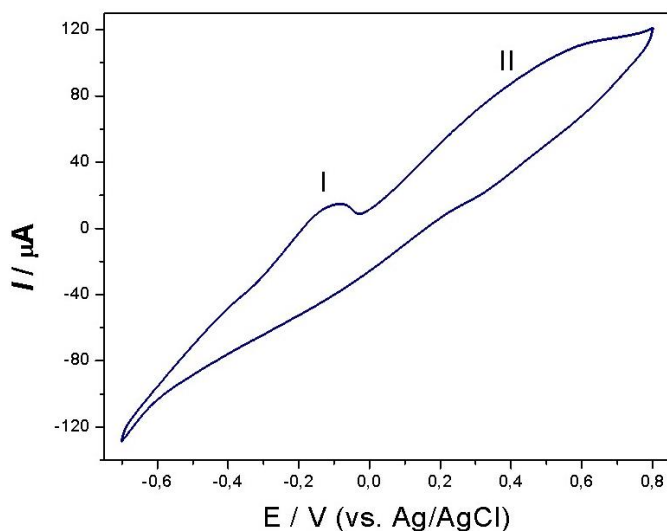


Figura 4.10 Voltamograma cíclico obtido para o EPC+Paligo em NaCl 0,5 mol L⁻¹ em um intervalo de potencial de -0,7 a 0,8 V vs. Ag/AgCl, com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ e com purga de N₂ por 5 minutos.

Tabela 4.1 Dependência dos picos observados no EPC+Paligo.

Pico	Dependência	Potencial (V)
I	Fenômeno(s) que ocorrem em potenciais mais negativos	-0,18
II	Nenhuma	0,36
III	Nenhuma	0,86
IV	Pico III	0,15

4.4.3. Comportamento eletroquímico do eletrodo de pasta de carbono modificado com MnTM-4-PyPCl₅ immobilizada em Paligo (EPC+Paligo/MnTM-4-PyPCl₅)

O EPC+Paligo/MnTM-4-PyPCl₅ foi estudado, primeiramente, em uma janela de potencial ampla de -1,4 a 1,4 V *vs.* Ag/AgCl (Figura 4.11 a). O voltamograma apresentou apenas um pico de redução, que ocorre na mesma região de potencial do pico IV do EPC+Paligo. Nesta janela de potencial não foi observado o processo redox da MnTM-4-PyPCl₅. Ao se variar a janela de potencial de varredura, o pico de redução desloca-se para potenciais mais negativos (Figura 4.11 b), exemplo: ao se fechar a janela de potencial de - 1,4 V a 1,4 V para - 0,8 V a 1,4 V, o pico de redução desloca-se de - 0,1 V para ~ - 0,4 V *vs.* Ag/AgCl. Se a janela de potencial for muito pequena o processo de redução não ocorre (Figura 4.11 c). Nesses ensaios foi possível constatar que a presença da MnTM-4-PyPCl₅ suprime os picos I, II e III da Paligo, visíveis nos ensaios anteriores.

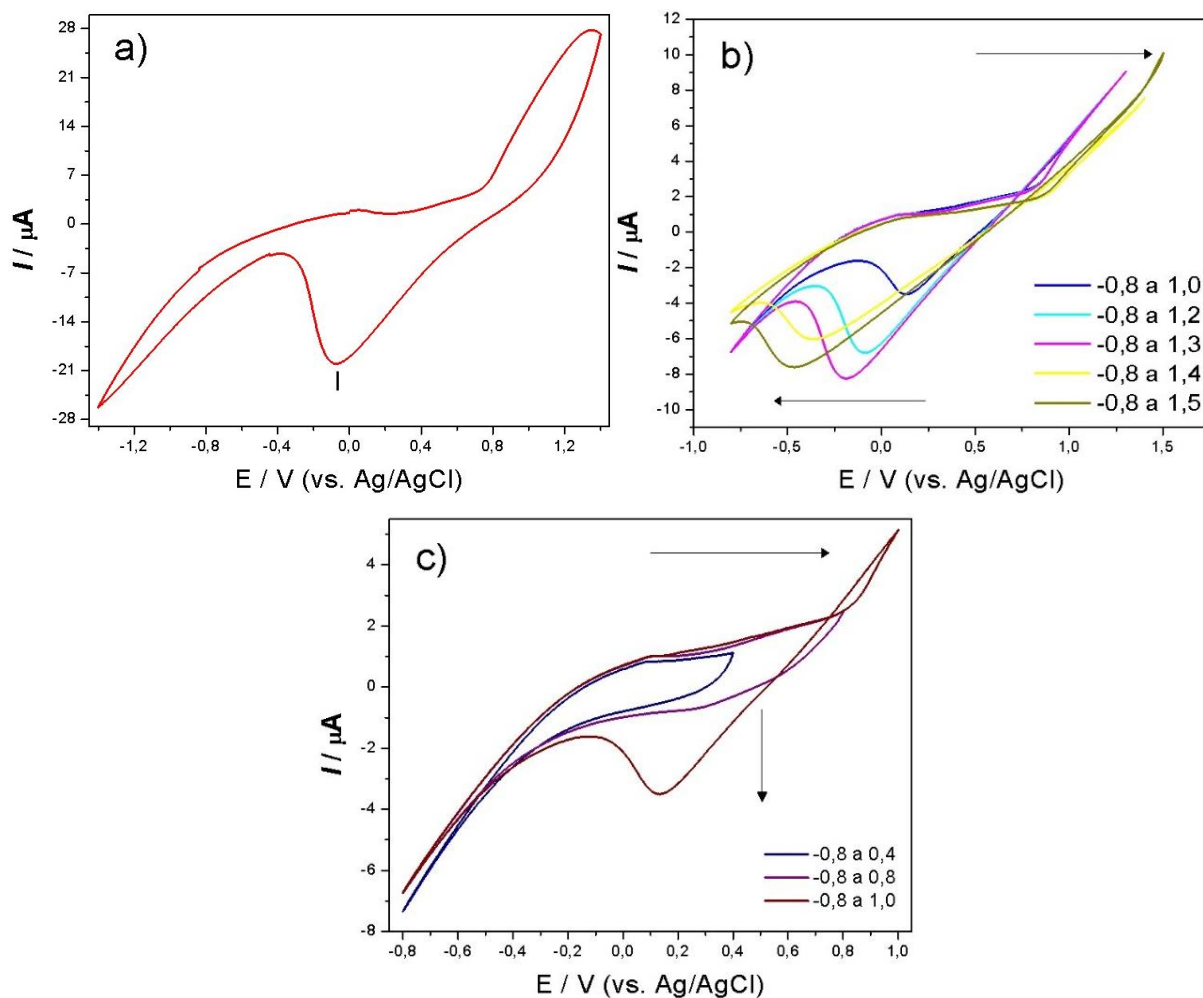


Figura 4.11 Voltamogramas cíclicos obtidos para o EPC+Paligo/MnTM-4-PyPCl₅ em solução de NaCl a 0,5 mol L⁻¹ em um intervalo de potencial de (a) -1,4 a 1,4 V, potencial fixo em -0,8 V e variando de (b) 1,0 a 1,5V e (c) 0,4 a 1,0 V vs. Ag/AgCl, com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ e com purga de N₂ por 5 minutos.

4.4.4. Comportamento eletroquímico do eletrodo de pasta de carbono modificado com MnTM-4-PyPCl₅ immobilizada em Verm (EPC+Verm/MnTM-4-PyPCl₅)

O EPC+Verm/MnTM-4-PyPCl₅ foi estudado, em uma janela de potencial de -1,0 a 1,0 V vs. Ag/AgCl (Figura 4.12). Durante todo o experimento não foi observado nenhum processo de oxidação/redução, o que mostra que, mesmo a porfirina sendo eletroativa, no sistema com a vermiculita ela não está disponível para reações de oxidação/redução, quando dispersa em matriz de pasta de carbono. Embora o nosso grupo de pesquisa tenha estudos mostrando que a Verm/MnTM-4-PyPCl₅ é um catalisador oxidativo.

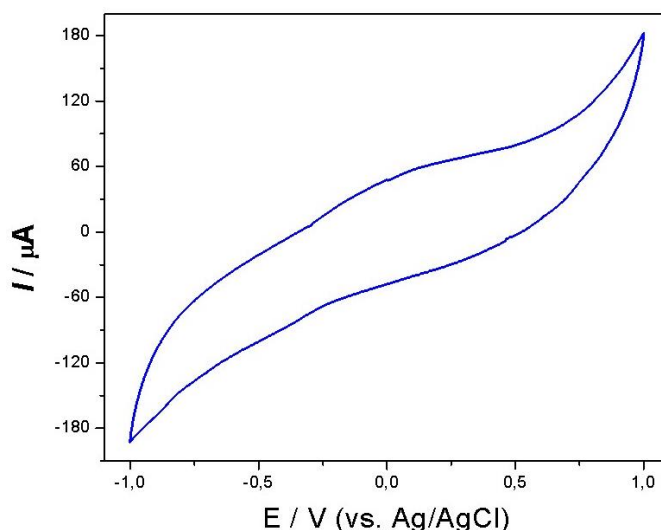


Figura 4.12 Voltamograma cíclico obtido para EPC+Verm/MnTM-4-PyPCl₅ em solução de NaCl a 0,5 mol L⁻¹ em um intervalo de potencial de -1,0 a 1,0 V vs. Ag/AgCl, com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ e com purga de N₂ por 5 minutos.

4.4.5. Caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica

Os estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) fornecem informações sobre as propriedades da interface solução/superfície do eletrodo. Um dos importantes dados que pode se obter através do espectro de impedância é a resistência de transferência eletrônica (R_{et}), além de fornecer informações quanto aos mecanismos que controlam a cinética de

transferência de elétron, provenientes dos processos redox da *probe*, que ocorrem na superfície do eletrodo (ZHENG 2013). O sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ foi utilizado como *probe* nos ensaios de EIE, por ter seus processos redox bem conhecidos na literatura.

Para se obter espectros de impedância com elevado grau de confiabilidade, é necessário que três condições fundamentais sejam respeitadas:

- Linearidade: Diz respeito a correlação linear entre o sinal de perturbação (Potencial) e o sinal de medida (**Figura 4.13 a e b**);

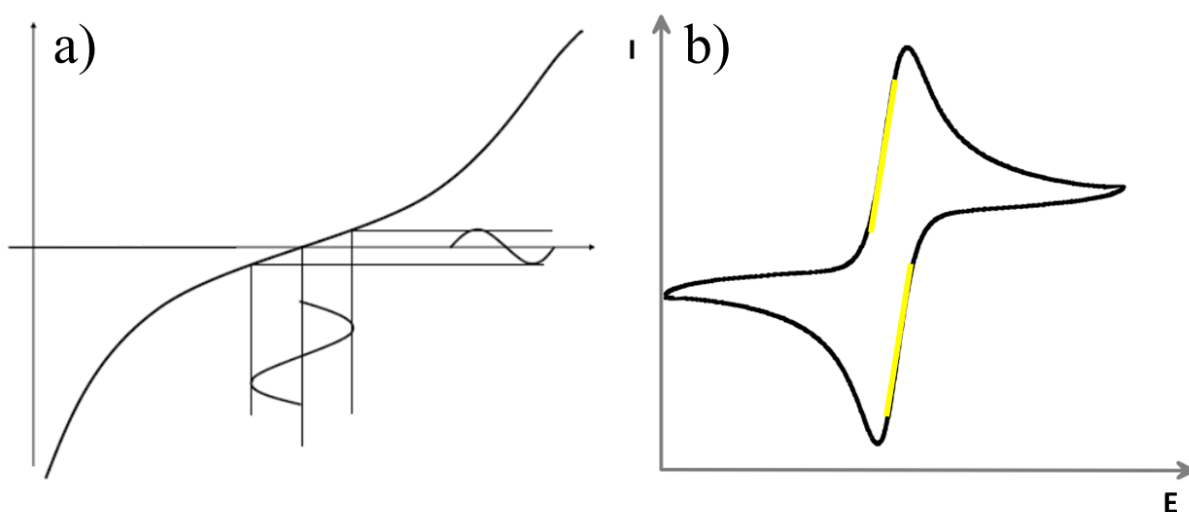


Figura 4.13 a) Representação de um comportamento ideal da corrente frente a perturbação, com a variação do potencial e b) voltamograma cíclico indicando a região de incremento de corrente linear (amarelo), tanto da oxidação quanto da redução.

- Estabilidade: A estabilidade do sistema durante o período de obtenção do espectro (estado estacionário), ou seja, mudanças pouco significativas do sistema frente a perturbação;
- Causalidade: A qualidade da corrente AC aplicada no sistema, procurando-se sempre proteger o sistema de interferências externas;

Para saber em quais potenciais registrar os espectros de impedância eletroquímica, foram realizados, inicialmente, voltamogramas cíclicos em uma solução de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (1:1) ($5,0 \text{ mmol L}^{-1}$) e NaCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) (Figura 4.14) com os eletrodos à base de carbono confeccionados.

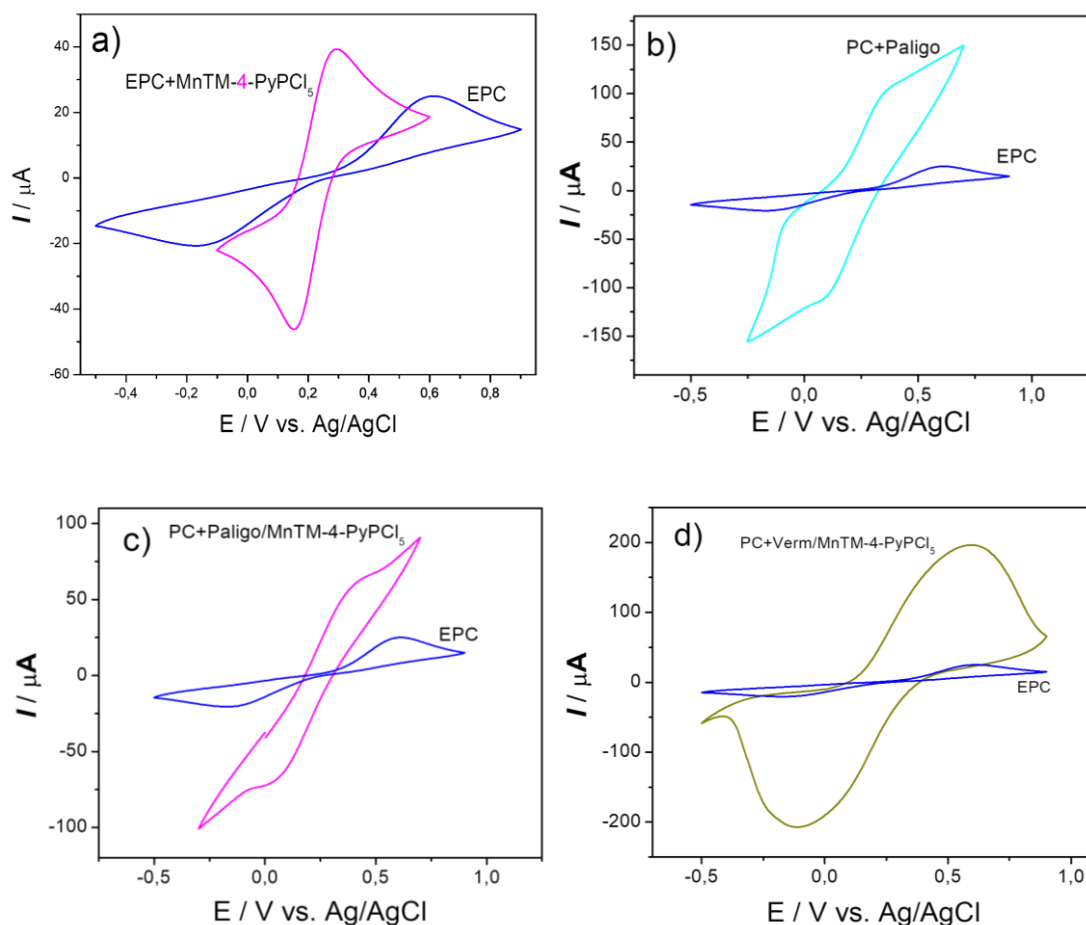


Figura 4.14 Voltamogramas cíclicos comparativos entre a EPC e (a) EPC+MnTM-4-PyPCl₅, (b) EPC+Paligo/ MnTM-4-PyPCl₅, (c) EPC+Paligo/ MnTM-4-PyPCl₅ e (d) PC+Verm/ MnTM-4-PyPCl₅, em solução aquosa contendo K₄[Fe(CN)₆]/K₃[Fe(CN)₆] (1:1) 5 mmol L⁻¹ e NaCl 0,1 mol L⁻¹, em um intervalo de potencial de -0,5 a 0,9 V vs. Ag/AgCl, com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ e com purga de N₂ por 5 minutos.

Foi observado que o EPC+MnTM-4-PyPCl₅ torna o processo redox do sistema [Fe(CN)₆]^{3-/4-} mais reversível, por diminuir o intervalo de potencial entre os processos de oxidação/redução, porém o potencial de meia-onda ($E_{1/2}$) permanece inalterado (0,223 V) (Figura 4.14 a). Os eletrodos EPC+Paligo/MnTM-4-PyPCl₅ e EPC+Paligo/MnTM-4-PyPCl₅ também tornaram o processo redox do [Fe(CN)₆]^{3-/4-} mais reversível, porém mostraram um perfil mais resistivo quando comparados com os demais (Figura 4.14 b e 4.11c). O eletrodo EPC+Verm/MnTM-4-PyPCl₅ não apresenta facilitação da reversibilidade do sistema [Fe(CN)₆]^{3-/4-} e apresenta picos de oxidação e redução mais largos e menos definidos (Figura 4.14 d).

Tabela 4.2 Diferença entre os potenciais de oxidação e redução para cada sistema frente ao processo redox do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$.

	EPC	EPC+MnTM- 4-PyPCl ₅	PC+Paligo	EPC+Paligo/MnTM- 4-PyPCl ₅	EPC+Verm/MnTM-4- PyPCl ₅
ΔE_p (V)	0,728	0,122	0,148	0,281	0,656

Para que os dados obtidos pela espectroscopia de impedância eletroquímica sejam de maior confiabilidade é preciso avaliar, nos voltamogramas cíclicos, onde há uma região linear de incremento de corrente. Assim as medidas de a espectroscopia de impedância eletroquímica para cada eletrodo foram realizadas nos potenciais listados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Potencial aplicado para as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica para cada eletrodo.

Eletrodos	Potencial / V vs. Ag/AgCl
EPC	0,45
EPC+MnTM-4-PyPCl ₅	0,22
EPC+Paligo	0,26
EPC+Paligo/MnTM-4-PyPCl ₅	0,21
EPC+Verm/MnTM-4-PyPCl ₅	0,24

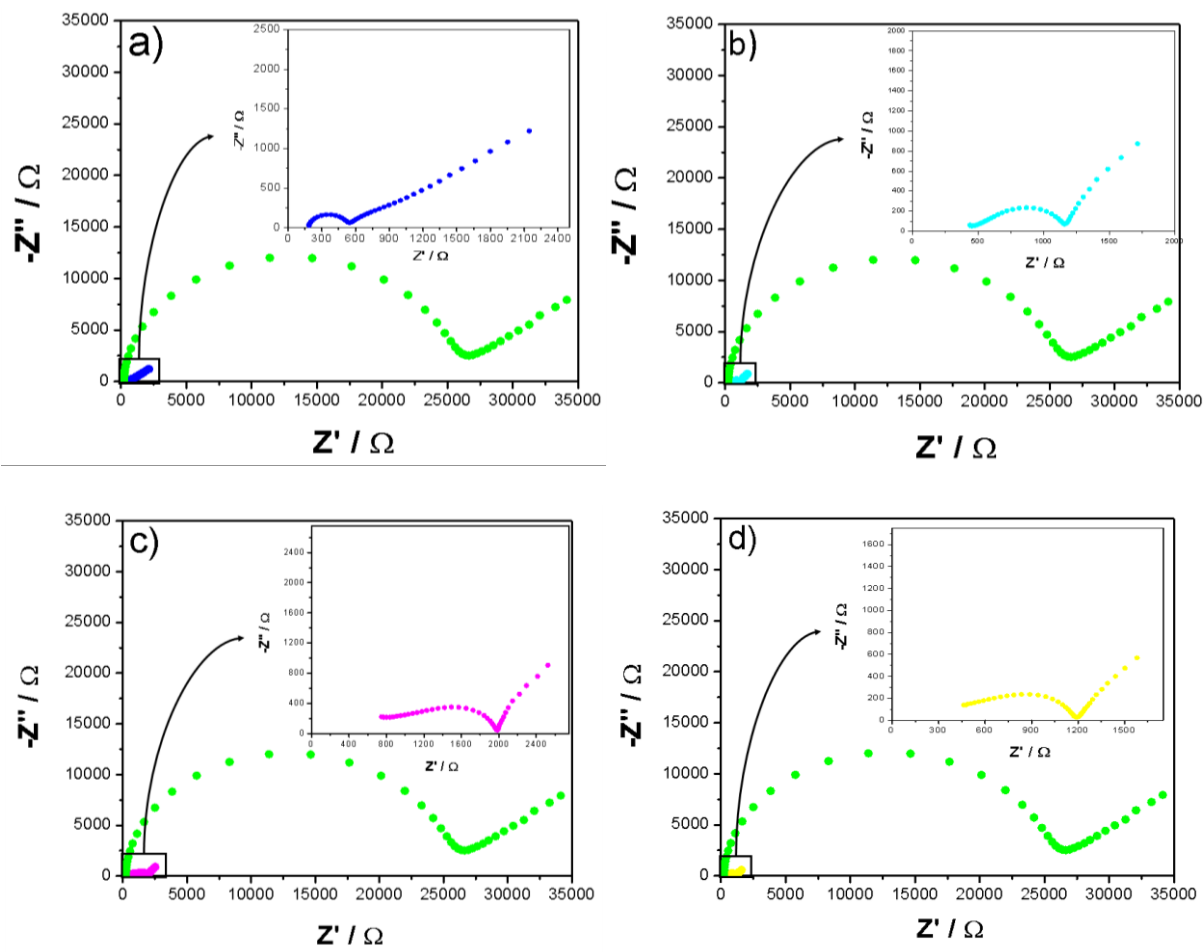


Figura 4.15 Comparativo dos espectros eletroquímicos de impedância entre o eletrodo não modificado EPC (0,45 V) e (a) EPC+MnTM-4-PyPCl₅ (0,22 V), (b) EPC+Paligo (0,26 V), (c) EPC+Paligo/MnTM-4-PyPCl₅ (0,21 V) e (d) EPC+Verm/MnTM-4-PyPCl₅ (0,24 V) em solução de K₄[Fe(CN)₆]/K₃[Fe(CN)₆] (1:1) (5 mmol L⁻¹) e NaCl (0,1 mol L⁻¹).

Todas as modificações feitas na pasta de carbono tornaram os sistemas mais condutores, esta observação é possível devido a diferença no tamanho dos espectros obtidos para os sistemas, onde, quanto maior for o semicírculo inscrito no espectro, maior será a resistência de transferência de elétron (LASIA 1999).

Para o cálculo dos valores de resistência de transferência de elétron (R_{et}), para cada eletrodo, fez-se o ajuste teórico com o auxílio do software Nova 1.10. Os eletrodos aos quais foi possível fazer o ajuste teórico foram o EPC e o EPC+MnTM-4-PyPCl₅.

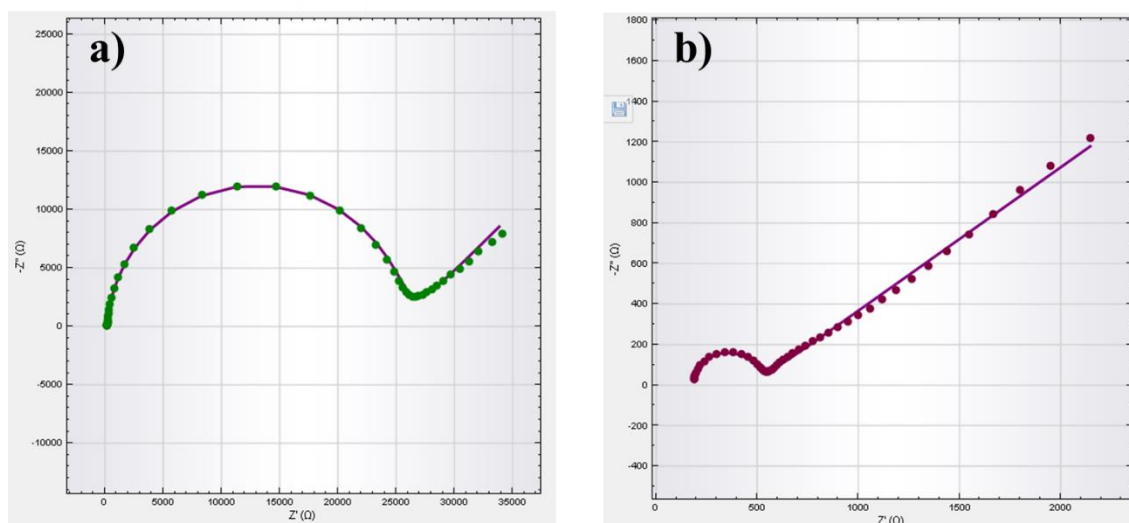


Figura 4.16 Ajustes para os sistemas (a) EPC e (b) EPC+MnTM-4-PyPCl₅, o traço é o teórico e o pontilhado é experimental. Boas relações foram alcançadas com os sistemas sugeridos para ambos os sistemas.

O EPC mostrou a maior R_{te} , enquanto o EPC+MnTM-4-PyPCl₅ apresentou a menor R_{te} . Como era de se esperar, os eletrodos modificados com sistemas argilosos mostram R_{et} maiores que o EPC/MnTM-4-PyPCl₅, estimado pelo perfil do espectro de impedância eletroquímica, visto que a modificação destes eletrodos consiste na introdução considerável de argilas, que são materiais de baixa condutividade elétrica. Os valores calculados de R_{et} estão apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 Resistência de transferência de elétron para cada eletrodo.

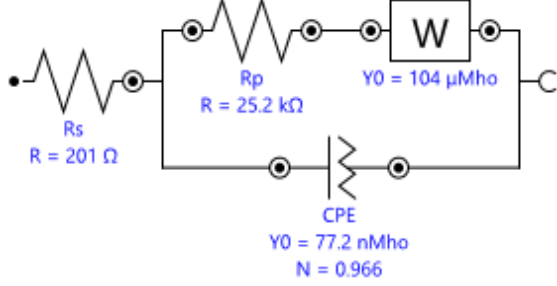
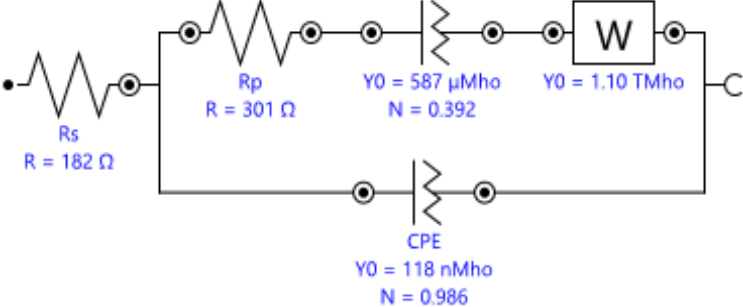
	EPC	EPC+/MnTM-4-PyPCl ₅
R_{te} (Ω)	25,2 k	301

O perfil dos espectros de impedância eletroquímica, dos sistemas argilosos, sugere que o “circuito” que rege a transferência eletrônica é deveras complexo, devido a não formação de um semicírculo em seu espectro. Por limitações de tempo, não foi possível determinar todos os circuitos. Propõe-se, no entanto, circuitos para EPC e EPC+MnTM-4-PyPCl₅ na Tabela 4.5.

O circuito sugerido para o EPC segue o modelo mais comum de circuito encontrado na literatura (SHAO 2011, ZHANG 2014, ZHENG 2013). Enquanto que o circuito sugerido para

o EPC+MnTM-4-PyPCl₅ apresenta um elemento de fase constante entre a R_{te} e o elemento de Warburg, porém, não se pode atribuir, com exatidão, a qual fenômeno ao certo este elemento estaria representando, sendo necessários mais testes e mais empenho no ajuste.

Tabela 4.5 Circuitos propostos para EPC e EPC+MnTM-4-PyPCl₅.

EPC modificado	Circuito propostos
EPC	
EPC+MnTM-4-PyPCl ₅	

4.5. Determinação de H₂O₂ em meio aquoso com EPC+MnTM-4-PyPCl₅ como sensor eletroquímico

O potencial electrocatalítico do EPC+MnTM-4-PyPCl₅ foi avaliado pelas técnicas de voltametria cíclica e amperometria, através da determinação de curvas analíticas com adições consecutivas de soluções padrão de H₂O₂ como analito.

4.5.1. Eletrocatalise do H₂O₂

A fim de comparar o comportamento electrocatalítico do EPC+MnTM-4-PyPCl₅, primeiramente testou-se o EPC, por voltametria cíclica, em uma solução de H₂O₂ a 10 mmol L⁻¹. Nestas condições, o EPC mostrou que o processo de redução do H₂O₂ na sua superfície ocorre em um potencial, aproximadamente, de -1,40 V (Figura 4.17). O mesmo procedimento foi realizado com o EPC+MnTM-4-PyPCl₅ (Figura 4.18), onde foram identificados dois picos

de redução, um próximo de -0,40 V e outro em -1,25 V. De acordo com a literatura (WU, 2014) o pico em -1,25 V é o que representa a redução eletrocatalítica do H_2O_2 .

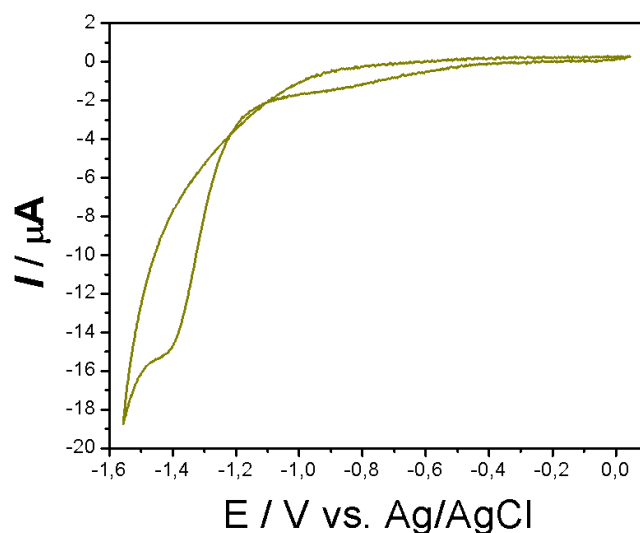


Figura 4.17 Voltamograma cíclico com o EPC em solução de H_2O_2 10 mmol L^{-1} , em solução NaCl 0,5 mol L^{-1} , com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} , com purga de N_2 por 5 minutos.

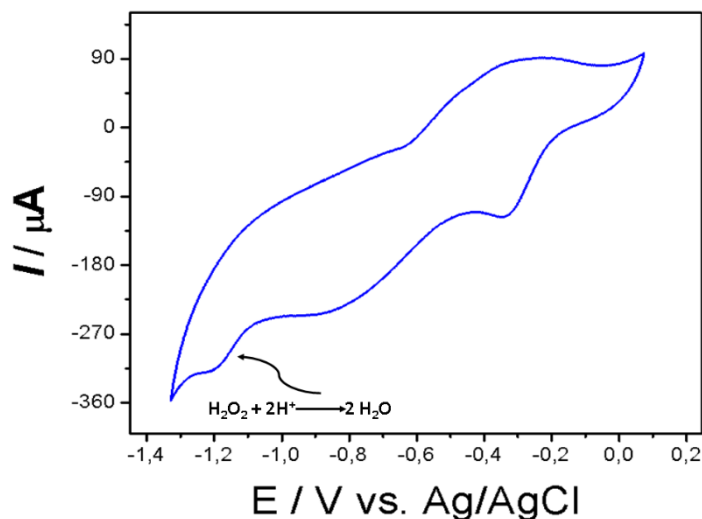


Figura 4.18 Voltamograma cíclico com eletrodo de EPC+MnTM-4-PyPCl₅ em solução de H_2O_2 a 10 mmol L^{-1} , em solução NaCl 0,5 mol L^{-1} , com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} , com purga de N_2 por 5 minutos.

Comparado ao sistema com o EPC, o EPC+MnTM-4-PyPCl₅ reduziu o H₂O₂ em potenciais mais positivos, demonstrando assim que ocorre o processo de eletrocatalise do analito na superfície do EPC+MnTM-4-PyPCl₅.

4.5.2. Otimização dos parâmetros eletroquímicos para a determinação amperométrica de H₂O₂

Com o intuito de avaliar qual o melhor potencial a ser aplicado durante as medidas cronoamperométricas, foram construídas curvas analíticas com o EPC+MnTM-4-PyPCl₅ nos potenciais -1,25 V, -1,20 V, -1,15 V e -1,10 V (Figura 4.19), com adições sucessivas de 10 μL de uma solução de H₂O₂ a 10⁻¹ mol L⁻¹. Antes de começar as adições, foram esperados 900 segundos para que a corrente do sistema se estabilize.

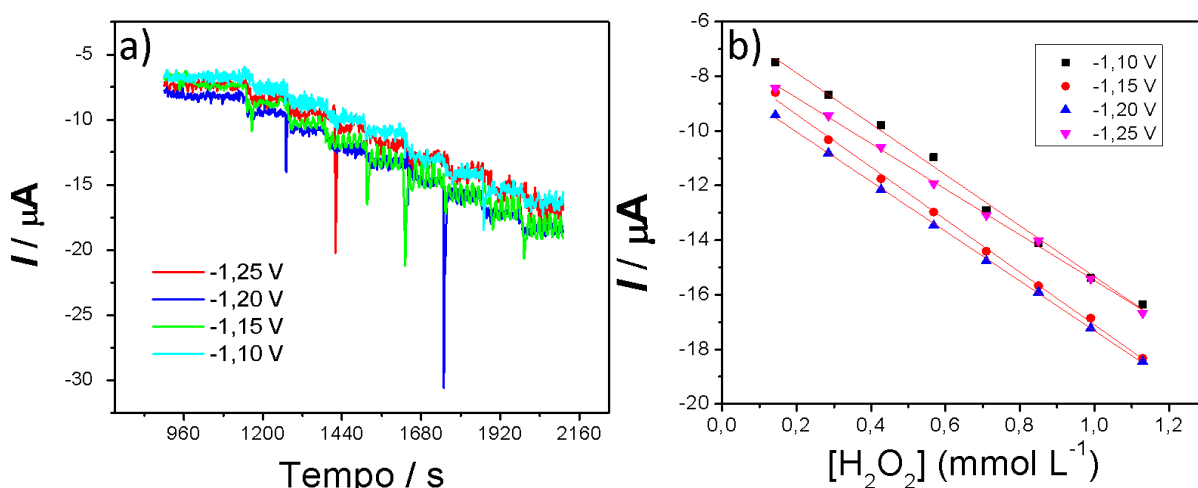


Figura 4.19 (a) Cronoamperograma das curvas de adição de padrão e (b) respectivas curvas de I vs $[\text{H}_2\text{O}_2]$, nos potenciais -1,25 V, -1,20 V, -1,15 V e -1,10 V, com consecutivas adições de 10 μL de solução de H_2O_2 a 10^{-1} mol L^{-1} .

Como mostra a Figura 4.19, a dependência entre corrente e concentração do analito é similar em todos os potenciais aplicados, com um valor de sensibilidade médio de $-9,0$ nA L mmol^{-1} , com exceção do potencial -1,25 V que apresentou sensibilidade de $-8,4$ nA L mmol^{-1} .

Após otimização das condições experimentais, o H₂O₂ foi detectado amperometricamente pelo EPC+MnTM-4-PyPCl₅, através de sucessivas adições de soluções padrão de H₂O₂ (Figura 4.20).

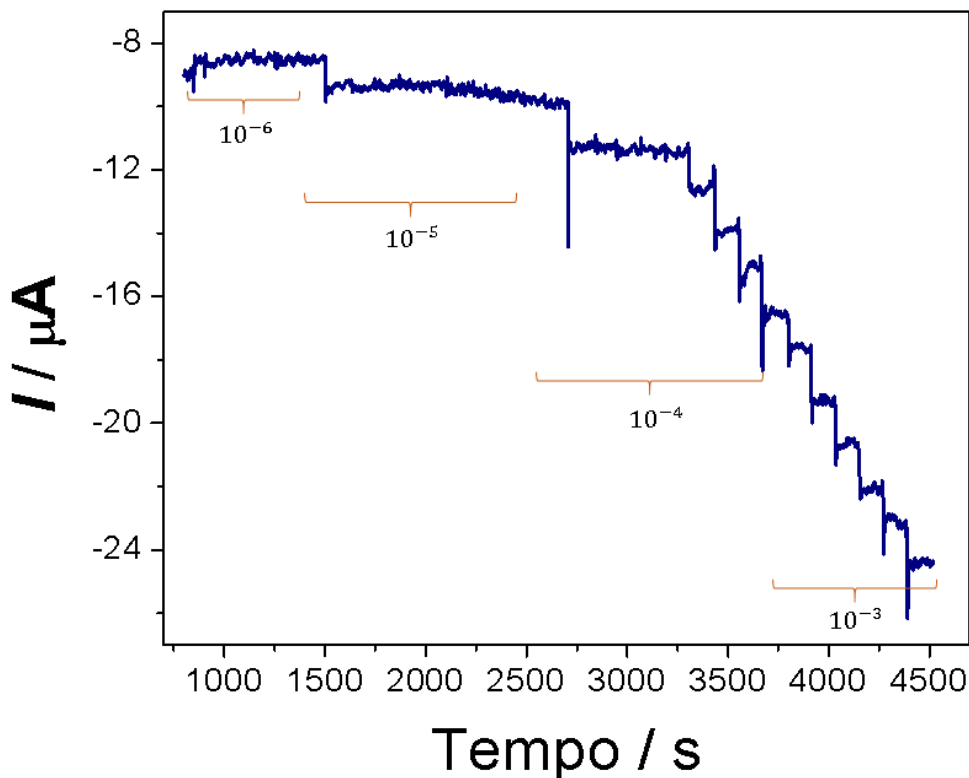


Figura 4.20 Cronoamperograma da curva analítica do EPC+MnTM-4-PyPCl₅ em 7 mL de solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹, sob agitação e sucessivas adições de soluções padrão de H₂O₂, resultando em concentrações de 10⁻⁴ a 10⁻¹ mol L⁻¹.

A resposta ao analito começou em concentrações de 10⁻⁵ mol L⁻¹. A curva analítica apresenta duas regiões lineares: 1) de 20 μmol L⁻¹ a 120 μmol L⁻¹; 2) de 0,20 mmol L⁻¹ a 2,10 mmol L⁻¹, para a região de mais alta concentração (equação 3) a sensibilidade é de 6,9 μA L mmol⁻¹. O limite de detecção e quantificação são de 5,8 μmol L⁻¹ (3(S/N)) e 19,2 μmol L⁻¹ (10(S/N)), respectivamente.

$$I(\mu\text{A}) = 9,83 (\mu\text{A}) + 6,98 (\mu\text{A L mmol}^{-1}) \quad R^2 = 0,999 \quad (3)$$

Por ser um sistema simples, de fácil confecção e aplicação, o EPC+MnTM-4-PyPCl₅ mostrou-se estável e uma alternativa como sensor para H₂O₂ em meio aquoso, dados a sua boa sensibilidade, LD e LQ.

5. Conclusão

Nesta dissertação foi iniciada uma nova linha de estudos no grupo, onde estudos exploratórios quanto ao comportamento espectroscópico e eletroquímico de Mn(III)-porfirinas, imobilizadas ou não em sistemas argiloso, foram realizados. Com posterior aplicação de um destes sistemas para a detecção do agente oxidante H₂O₂, em meio aquoso.

A paligorsquita natural, originária de Coimbra, no Piauí, mostrou-se de difícil purificação, exigindo muitas repetições das etapas de purificação, para que a amostra apresente baixo grau de contaminantes.

A paligorsquita monoiónica de sódio (Paligo) mostrou-se um suporte efetivo para a imobilização das Mn-porfirinas hidrossolúveis MnTM-X-PyPCl₅ (X = 2, 3 e 4) por troca catiônica. A imobilização foi estimada como sendo essencialmente quantitativa, mas recuperação do material Paligo/MnTM-X-PyPCl₅ (X = 2, 3 e 4) nas etapas de purificação foi de ~90%, devido à dificuldade de sedimentação de parte do material suspenso nos sobrenadantes aquosos de lavagem.

A rota escolhida para a confecção de EPC modificados mostrou-se efetiva para que a modificação com argilominerais, e seus derivados, fosse possível.

Com exceção do EPC modificado com Verm, todos os outros EPC modificados apresentaram estabilidade mecânica suficiente para serem caracterizados eletroquimicamente.

Empregando-se a técnica de voltametria cíclica, verificou-se que todos os modificadores alteraram o perfil voltamétrico da pasta de carbono.

O EPC+MnTM-4-PyPCl₅ tornou o processo redox do [Fe(CN)₆]^{3-/4-} mais reversível, enquanto que os EPC+Paligo e EPC+Paligo/MnTM-4-PyPCl₅ apresentaram voltamogramas de maior resistividade, enquanto que o EPC+Verm/MnTM-4-PyPCl₅ apresentou um voltamograma com picos de oxidação e redução largos e de alto intensidade.

A técnica de espectroscopia de impedância mostrou que todos os EPC modificados diminuíram a resistência de transferência de elétron do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Os EPC modificados com sistemas argilosos apresentaram maior resistência de transferência de elétron quando comparados com o EPC+MnTM-4-PyPCl₅, esta diferença é esperada visto que os agentes modificantes são, naturalmente, menos condutores.

Para o EPC+MnTM-4-PyPCl₅ o estudo da velocidade de varredura do EPC+MnTM-4-PyPCl₅, empregando voltametria cíclica, mostrou que o processo de transferência de massa na superfície do eletrodo é controlado por difusão.

O EPC+MnTM-4-PyPCl₅ mostrou boa sensibilidade para a determinação amperométrica do H₂O₂, em meio aquoso, apresentando limites de detecção e quantificação de 5,8 e 19,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente.

6. Perspectivas futuras

Como sugestões de trabalho futuros, incluem-se:

- Aplicar os eletrodos argiloso, confeccionados neste trabalho, em sistemas para a detecção amperométrica do H₂O₂ em meio aquoso.
- Investigar qual a melhor proporção de MnTM-4-PyPCl₅ que deve estar contida na pasta de carbono, a fim de otimizar o desempenho deste eletrodo frente a detecção e quantificação do H₂O₂. Além de buscar possíveis rotas alternativas para a confecção deste eletrodo, podendo assim melhorar sua reprodutibilidade e até facilitar sua confecção.
- Confeccionar, caracterizar e aplicar na detecção/quantificação do H₂O₂, eletrodos de pasta de carbono modificados com os isômeros MnTM-X-PyPCl₅ (X = 2 e 3), previamente ou não, imobilizados nos mesmos sistemas argilosos (vermiculita e paligorsquita) estudados neste trabalho.
- Realizar estudos quanto a seletividades destes sistemas frente a interferentes que podem estar presentes em sistemas biológicos ou de geração *in situ* de H₂O₂, como o ácido ascórbico.
- Ampliar a aplicação destes sistemas para o monitoramento do consumo/geração de H₂O₂ em ensaios de catálise biomimética, em meio aquoso, que são comumente realizados pelo grupo de pesquisa.

7. Referência

ABATE, G., LICHTIG, J., MASINI, J. C., **Construction and evaluation of a flow-through cell adapted to a commercial static Mercury drop electrode (SMDE) to study the asorption of Cd(II) and Pb(II) on vermiculite**, *Talanta*, 58 (2002) 433-443.

ADAMS, R. N., **Carbon paste electrodes**, *Analy. Chem.*, 30, n. 9, 1576, 1958.

ADLER, A. D., LONGO, F. R., SHERGALIS, W., **Mechanistic investigations of porphyrin syntheses, I. Preliminary Studies on ms-Tetraphenylporphin**, *J. Org. Chem.*, 32, 476, 1964.

ALLEN, A. O., HOCHANADEL, C. J., GHORMLEY, J. A., DAVIS, T. W., **Decomposition of water and aqueous solutions under mixed fast neutron and gamma radiation**, *J. Phys. Chem.*, 1952, 56 (5), 575–586.

ANSON, F. C., SHIGEHARA, K., **Electrocatalytic Activity of Three Iron Porphyrins in the Reductions of Dioxygen and Hydrogen Peroxide at Graphite Electrodes**, *J. Phys. Chem.*, 86, 1982, 2776-2783.

AZEVEDO, C. M. N., ARAKI, K., ANGNES, L., TOMA, H. E., **Electrostatically assembled filmes for improving the properties of tetra-ruthenated porphyrin modified electrodes**, *Electroanalysis*, 10 (1998), 467.

BARD, A. J., FAULKNER, L. R., **Electrochemical Methods: Fundamentals And Applications**, 2. New York: Wiley, 2001.

BATINIĆ-HABERLE, I., REBOUÇAS J. S., SPASOJEVIĆ, I., **Superoxide Dismutase Mimics: Chemistry, Pharmacology and Therapeutic Potential**. *Antioxid. Redox Signal.*, 13, 877-918, 2010.

BATINIC-HABERLE, I., SPASOJEVIC, I., STEVENS, R. D.; HAMBRIGHT, P., FRIDOVICH, I., **Manganese(III) meso-tetrakis(ortho-N-alkylpyridyl)porphyrins. Synthesis, characterization, and catalysis of O₂⁻ dismutation**, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2689–2696, 2002.

BATINIC-HABERLE, I.; TOVMASYAN, A., SPASOJEVIC, I., **Mn Porphyrin-Based Redox-Active Therapeutics**, *Redox Active Therapeutics*, Chapter 8, 165 – 212, Ed.: BATINIC-HABERLE, I., REBOUÇAS J. S., SPASOJEVIĆ, I., 2016.

BEDIOUI, F., **Zeolite-encapsulated and clay-intercalated metal porphyrin, phthalocyanine and Schiff-base complexes as models for biomimetic oxidation catalysts: an overview**, *Coord. Chem. Rev.*, 144, 39-68, 1995.

BENVIDI, A., NAFAR, M. T., JAHANBANI, S., TEZERJANI, M. D., REZAEINASAB, M., DALIRNASAB, S.; **Developing na electrochemical sensor based on a carbon paste electrode modified with nano-composite of reduce graphene oxide and CuFe₂O₄ nanoparticles for determination of hydrogen peroxide**; *Mater. Sci, Eng., C*, 75, 1435-1447, 2017.

BRIGATTI, M. F., GALAN, E., THENG, B. K. G., **Structure and mineralogy of clay minerals**, *Handbook of Clay Science*, Edited Bergaya, Vol 1, 2006;

CARDOSO, W. S., GUSHIKEN, Y., **Electrocatalytic oxidation of nitrite on a carbon paste electrode modified with Co(II) porphyrin adsorbed on SiO₂/SnO₂/Phosphate prepared by the sol-gel method**, *J. Electroanal. Chem.*, 583, 300-3006, 2005.

CHAI, X.-S, HOU, Q. X., ZHU, J. Y.; **Rapid determination of hydrogen peroxide in the wood pulp bleaching stream by a dual-wavelength spectroscopic method**; *Anal. Chem. Acta*, 507, 281-284, 2004.

CHARRADI, K., GONDRAN, C., AMARA, A. B. H., PRÉVOT, V., MOUSTY, C.; **H₂O₂ determination at iron-rich clay modified electrodes**; *Electrochim. Acta.*, 54, 4237-4244, 2009.

CHENG, T., LI, H., MA, Y., LIU, X., ZHANG, H., **Synthesis of boronic-acid-functionalized magnetic attapulgite for selective enrichment of nucleosides**, *Anal. Bioanal. Chem.*, (2015), 407, 3525-3529;

COELHO, A. C. V., SANTOS, P. S., SANTOS, H. S., **Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades**, *Química Nova*, 30, n° 1, 146-152, 2007.

DOBSON, D. J., SAINI, S., **Porphyrin-modified electrodes as biomimetic sensors for the determination of organohalide pollutants in aqueous samples**, *Anal. Chem.*, 1997, 69, 3532-3538.

DOMENÉCH, A., ALARCÓN, J., **Determination of hydroge peroxide using glassy carbono and grafite/polyester composite electrodes modified by vanadium-doped zircônias**; *Anal. Chim. Acta.*, 452, 11-22, 2002.

DONG, S., KUWANA, T., **Cobalt-porphyrin-Nafion filmo n carbono microarray electrode to monitor oxygen for enzyme analyses of glucose**, *Electroanalysis*, 3 (1991), 485-591.

DU, P., CAO, R., HAN, A., JIA, H., MA, H., YE, S., WU, H., LEI, H., HAN, Y., **Cobalt porphyrin electrode films for electrocatalytic water oxidation**, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 2014, 11209-11217.

DZENE, L., TERTRE, E., HUBERT, F., FERRAGE, R., **Nature of the sites involved in the process of cesium desorption from vermiculite**, *J. Colloid Interface Sci.*, 455 (2015), 254-260.

FALCÃO, N. K. S. M., **Catálise biomimética á base de Mn(III)-porfirinas: hidroxilação de alcano por sistemas suportados em sílica e estudos exploratórios da oxidação do contaminante emergente triclosan**, Dissertação de mestrado, Universidade Federa da Paraíba, 2016.

FALKOWSKI, M., REBIS, T., KRYJEWSKI, M., POPENDA, L., LIJEWSKI, S., JURGA, S., MIELCAREK, J., MILCZAREK, G., GOSLINSKI, T., **An enhanced electrochemical nanohybrid sensing platform consisting of reduced graphene oxide and sulfanyl metalloporphyrines for sensitive determination of hydrogen peroxide and L-cysteine**, *Dyes Pigm.*, 138 (2017), 190-203.

FAN, S., ZHU, Y., LIU, R., ZHANG, H., WANG, Z-S., WU, H., **A porphyrin derivative for fabrication of highly stable and sensitive electrochemical sensor and its analytical applications**, *Sens. Actuators, B*, 233, 206-213, 2016.

FITCH, A., **Clay-Modified Electrodes: A Review**, *Clays Clay Miner.*, 1990, 38, 391-400.

FUKUZUMI, S., IMAHORI, H.; **Biomimetic Eletron-transfer Chemistry of Porphyrins and Metalloporphyrins**, Wiley-VCH, 2001.

GAILLON, L., BEDIQUI, F., DEVYNCK, J., BATTIONI, P., BARLOY, L., MANSUY, D., **Electrochemistry of manganese porphyrin intercalated into montmorillonite**, *J. Electroanal. Chem.*, 303 (1991), 283-287.

GHASEMI, E., ALIMARDANI, E., SHAMS, E., KOOHMAREH, G. A., **Modification of glassy carbon electrode with iron-terpyridine complex and iron-terpyridine complex covalently bonded to ordered mesoporous carbon substrate: Preparation, electrochemistry and application to H₂O₂**, *J. Electroanal. Chem.*, 789, 92-99, 2017.

GHOSH, P. K., BARD, A. J., **Clay-modified electrode**, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 5691.

GORDON, A. J., FORD R. A., **The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References**, 1973.

GUO, H., ZHANG, H., PENG, F., YANG, H., ZHONG, L., WANG, C., HUANG, C., CHEN, X., MA, L., **Effects of Cu/Fe ratio on structure and performance of attapulgite supported CuFeCo-based catalyst for mixed alcohols synthesis from syngas**, *Appl. Catal., A*, 503 (2015), 51-61.

HAMBRIGHT, P., ADEYEMO, A., SHAMIN, A., LEMELLE, S., **[[4,4',4'',4''']-porphyrin-5,10,15,20-tetrayltetrakis(1-methylpyridiniumato)(2-)]-indium(III) pentachlorate**, *Inorg. Synth.*, 23, 1985, 55-59;

HERNÁNDEZ, P., ALDA, E., HERNÁNDEZ, L., **Differential of mercury(II) using a modified electrode with zeolite**, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, (1987), 327:676-678.

HERNÁNDEZ, L., HERNÁNDEZ, P., FERRERA, S. Z., **Differential pulse voltammetric determination of aniline with a carbon paste electrode modified by sepiolite**, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, (1988), 329:756-759.

HERNÁNDEZ, P., VICENTE, J., HERNÁNDEZ, **Determination of tetramethrin (neopynamin) by differential pulse voltammetry with a carbon paste electrode modified with sepiolite**, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, (1989), 334:550-553.

HURDIS, E. C., ROMEYN, Jr. H.; **Accuracy of determination of hydrogen peroxide by cerate oxidimetry**; *Anal. Chem.*, 26, 321-325, 1954.

INCZÉDY, J.; LENGYEL, T.; URE, A. M.; INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **Compendium of analytical nomenclature: definitive rules 1997**. 3rd. Osney Mead, Oxford; Malden, MA: Blackwell Science, 1998.

ISHIHARA, S., LABUTA, J., ROSSOM, W. V., ISHIKAWA, D., MINAMI, K., HILL, J. P., ARIGA, K., **Porphyrin-based sensor nanoarchitectonics in diverse physical detection modes**, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 9713.

KEMMEGNE-MBOUGUEN, J. C., ANGNES, L., **Simultaneous quantification of ascorbic acid, uric acid and nitrite using a clay/porphyrin electrode**, *Sens. Actuators, B*, 212, 464-471, 2015.

LASIA, A; **Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications**; *Modern Aspects of Electrochemistry*, 32, Kluwer Academic, New York, 1999.

LASIA, A; **Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications**; *Modern Aspects of Electrochemistry*, Springer, New York, 2014.

LEE, J. D., **Química Inorgânica não tão concisa**, Ed. Blucher, 1999.

LI, Y., WANG, Z., XIE, X., ZHU, J., LI, R., QIN, T., **Removal of Norflaxacin from aqueous solution by clay-biochar composite prepared from potato stem and natural attapulgite**, *Colloids Surf., A*, 514 (2017), 126-136.

BOYD, S. A., FARMER, W. J., JAYNES, W. F., LAGALY, G., LAIRD, D. A., MERMUT, A. R., **Layer Charge Characteristics of 2:1 Silicate Clay Minerals**, Ed: MERMUT, A. R., The Clay Minerals Society, Boulder, USA, 1994.

MA, G., SHEN, T., WANG, X., GUO, X., WU, Z., **Vermiculite/polyacrylamide copolymers microspheres for profile control in oilfields**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2017, 44918.

MA, H., WU, D., CUI, Z., LI, Y., ZHANG, DU, B., WEI, Q., **Graphene-based optical and electrochemical biosensors: A review**, *Anal. Lett.*, 46, 1-17, 2013.

MACHA, S. M., FITCH, A., **Clays as architectural units at modified-electrodes**, *Mikrochimica Acta*, 1998, 128, 1.

MACHADO, A. M.; WYPYCH, F.; DRECHSEL, S. M.; NAKAGAKI, S. **Study of the catalytic behavior of montmorillonite/iron(III) and Mn(III) cationic porphyrins**, *J. Colloid Interf. Sci.*, 254, 158–164, 2002.

MACHINI, W. B. N. **Aplicação eletroanalítica de complexos oxomanganês biomimetizadores de centros ativos enzimáticos na determinação de espécies de interesse analítico**, Dissertação de mestrado, Unesp, 2015.

MAIA, C. G. C., **Otimização da síntese da meso-tetraqui(2-piridil)porfirina e estudos de Mn e Fe-porfirinas como modelos biomiméticos de catalase**, Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Paraíba, 2015.

MIKUTTA, R.; KLEBER, M.; KAISER, K.; JANH, R. **Review: Organic matter removal from soils using hydrogen peroxide, sodium hypochlorite, and disodium peroxodisulfate**, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 69, 120–135, 2005

MELO, G. N., COSTA, T. C. C., PASKOCIMAS, C. A., **Caracterização e processo de purificação de argila montmorilonítica da cidade de Parelhas/RN**, 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, CBECiMat, 2010.

MENNUCCI, M. M., **Avaliação da potencialidade de aditivos como inibidores de corrosão de aço carbono CA-50 usado como armadura de estruturas de concreto**, Dissertação de mestrado, INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES – Autarquia à Universidade de São Paulo, 2006.

MURRAY, R. W., MOSES, P. R., **Chemically Modified Tin Oxide Electrode**, *Anal. Chem.*, 47, 1975, nº 12, 1882-1886.

MURRAY, R. W., LENNOX, J. C., **Binding and reversible electrochemistry of tetra-(aminophenyl)porphyrin on glassy carbon**, *J. Electroanal. Chem.*, 78, 1977, 395-401.

NAVRÁTILOVÁ, Z., KULA, P., **Clay modified electrodes: present applications and prospects**, *Electroanalysis*, 2003, 15, nº 10.

NUZZO, A.; PICCOLO, A. **Enhanced catechol oxidation by heterogeneous biomimetic catalysts immobilized on clay minerals**, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 371, 8-14, 2013.

OGOREVC, B., CAI, X., GRABEC, I., **Determination of traces of copper by anodic stripping voltammetry after preconcentration via Na ion-exchange route at carbon paste electrodes modified with vermiculite**, *Anal. Chimica Acta*, 305 (1995), 176-182.

OLSON, C., ADAMS R. N., **Carbon paste electrodes application to anodic voltammetry**, *Anal. Chem. Acta*, 22 (1960) 577-582.

ORDOOKHANIAN, J., **Sensitive and selective determination of riboflavin in food and pharmaceutical samples using manganese (III) tetraphenylporphyrin modified carbon paste electrode**, *Int. J. Food Prop.*, 1-28, 2016.

PACHECO, W. F., SEMAAN, F. S., ALMEIDA, V. G. K., RITTA, A. G. S. L., AUCÉLIO, R. Q., **Voltametrias: Uma Breve revisão Sobre os Conceitos**, *Rev. Virtual Quim.*, 5, 516-537, 2013.

PAN, D., FAN, Q., FAN, F., TANG, Y., ZHANG, Y., WU, W., **Removal of uranium contaminant from aqueous solution by Chitosan@Attapulgitite composite**, *Sep. Purif. Technol.*, 2017, 177, 86-93.

PEREIRA, A. C., SANTOS, A. S., KUBOTA, L. T., **Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas**, *Quím. Nova*, 25, 2002, 787-976.

PINTO, V. H. A.; **Mn(III)-porfirinas como catalisadores biomiméticos: Estabilidade térmica e imobilização em vermiculita e sílica gel funcionalizada para hidroxilação de alcanos**, Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba, 2013.

POURBEYRAM, S., **Electrocatalytic determination of H₂O₂ on the electrode modified by LBL assembly of polyoxometalates via zirconium ion glue**, *Sens. Actuators, B*, 192, 105-110, 2014.

QIU, W., ZHU, Q., GAO, F., HUANG, J., PAN, Y., WANG, Q.; **Grafene oxide directed in-situ synthesis of Prussian blue for non-enzymatic sensing of hydrogen peroxide released from macrophages**, *Mater. Sci. Eng., C*, 72, 692 -700, 2017.

RAOOF, J. B., OJANI, R., HASHEMINEJAD, E., RASHID-NADIMI, S., **Electrochemical synthesis of Ag nanoparticles supported on glassy carbon electrode by means of p-**

isopropyl calix[6]arene matrix and its application for electrocatalytic reduction of H₂O₂, *Appl. Surf. Sci.*, 258, 2788-2795, 2012.

REBOUÇAS, J. S.; CARVALHO, M. E. M. D.; IDEMORI, Y. M. Perhalogenated 2-pyridylporphyrin complexes: synthesis, self-coordinating aggregation properties, and catalytic studies, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 6, 50-57, 2002.

REBOUÇAS, J. S., SPASOJEVIC, I., BATINIC-HABERLE, I., Pure manganese(III) 5,10,15,20-tetrakis(4-benzoic acid)porphyrin (MnTBAP) is not a superoxide dismutase mimic in aqueous systems: a case of structure–activity relationship as a watchdog mechanism in experimental therapeutics and biology, *J. Inorg. Biochem.*, 13:289-302. 2008a.

REBOUÇAS, J. S., SPASOJEVIĆ, I., BATINIĆ-HARBELE, I., Quality of potent Mn porphyrinbased SOD mimics and peroxy nitrite scavengers for pre-clinical mechanistic/therapeutic purposes. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 48, 1046-1049, 2008b.

REZZANO, I. N., VAGO, J. M., DALL'ORTO, V. C., FORZANI, E., HURST, J., New bimetallic porphyrin film Na electrocatalytic transducer for hydrogen peroxide reduction, applicable to first-generation oxidase-based biosensors, *Sens. Actuators B*, 96, 2003, 407-412.

REZAEI, B., GHIACI, M., SEDAGHAT, M. E., A selective modified bentonite-porphyrin carbon paste electrode for determination of Mn(II) by using anodic stripping voltammetry, *Sens. Actuators, B*, 131 (2008) 439-447.

RIBEIRO, D V., SOUZA, C. A.C ., ABRANTES, J. C. C., Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) To Monitoring the Corrosion of Reinforced Concrete, *IBRACON structures and materials jornal*, 8, 529-546, 2015.

SANTOS, M. S. F., Análise da ação da paligorsquita no tratamento de efluentes contaminados por chumbo, Tese de doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, 2013.

SANTOS, W. J. R.; LIMA, P. R.; TARLEY, C. R.; KUBOTA, L. T. A catalytically active molecularly imprinted polymer that mimics peroxidase based on hemin: application to the determination of p-aminophenol, *Anal. Bioanal. Chem.*, 389, 1919-1929, 2007.

SEO, S. S., **Pt/laponite clay-modified gold electrode for direct methanol fuel cells**, *J. Appl. Electrochem.*, (2012), 42:539-544.

SH Aidarova, L. G.; ZIGANSHINA, S. A.; MEDYANTSEVA, E. P.; BUDNIKONV, G. K. **Amperometric cholinesterase biosensors with carbon paste electrodes modified with cobalt phthalocyanine**. *Rus. J. of App. Chem.*, 77, 2, 241-248, 2004.

SHAO, M., XU, X., HAN, J., ZHAO, J., SHI, W., KONG, X., WEI, M., EVANS, D. G., DUAN, X., **Magnetic-field-assisted assembly of layered double hydroxide/metal porphyrin ultrathin films and their application for glucose sensors**, *Langmuir*, 2011, 27, 8222-8290.

SHEEN, S., JOS, T., RAJITH, L., KUMAR, K. G., **Manganese porphyrin sensor for the determination of bromate**, *J. Food Sci. Technol.*, 53 (3), 1561-1566, 2016.

SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., **Fundamentos de química analítica**, Tradução 8° ed. Norte-Americana, Thomson Learning Ltda, 2005, 1124p.

SPASOJEVIC, I., COLVIN, O. M., WARSHANY, BATINIC-HEBERLE, I., **New approach to the activation of anti-cancer pro-drugs by metalloporphyrin-based cytochrome P450 mimics in all-aqueous biologically relevant system**, *J. Inorg. Biochem.*, 100 (2006) 1897-1902.

STEINBERG, S. M., **High-performance liquid chromatography method for determination of hydrogen peroxide in aqueous solution and application to simulated Martian soil and related materials**, *Environ. Monit. Assess.*, 185, 3749-3757, 2013.

SVANCARA, I., SCHANCHL, K., **Testing of unmodified carbon paste electrodes**, *Chem. Listy*, 93, 490-499, 1990.

SVEGL, I. G., KOLAR, M., OGOREVC, B., PIHLAR, B., **Vermiculite clay mineral as an effective carbon paste electrode modifier for the preconcentration and voltammetric determination of Hg(II) and Ag(I) ions**, *Fresenius J. Anal. Chem.*, (1998) 361:358-362.

TAHIROVIC, A., COPRA, A., OMANOVIC-MIKLICANIN, E., KALCHER, K., **A chemiluminescence sensor for the determination of hydrogen peroxide**, *Talanta*, 72, 1378-1385, 2007.

TAKAGI, S.; ARATAKE, Y.; KONNO, S.; MASUI, D.; SHIMADA, T.; TACHIBANA, H.; INOUE, H., **Effects of porphyrin structure on the complex formation behavior with clay**, *Microporous Mesoporous Mater.*, 141, 38–42, 2011.

TANG, B., ZHANG, L., XU, K.-H., **FIA-near-infrared spectrofluorimetric trace determination of hydrogen peroxide using tricarchlorobocyanine dye (Cy.7.Cl) and horseradish peroxidase (HRP)**, *Talanta*, 68, 876-882, 2006.

TICIANELLI, E. A., GONZALEZ, E. R., **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**, São Paulo, Edusp, 2013. 220.

VAN DAMME, H., CRESPIAN, M., ABRECHT, F., CRUZ, M. I., FRIPIAT, J. J., **Acid-Base and Complexation Behavior of Porphyrins on the Intracrystal Surface of Swelling Clays: Meso-Tetraphenylporphyrin and Meso-Tetra(4-pyridyl)porphyrin on Montmorillonites**, *J. Colloid Interface Sci.*, 66, 43-54, 1978.

WANG, J., **Analytical Electrochemistry**, Hoboken, New York: John Wiley, 2006. 250p.

WANG, J., **Electrochemical Glucose Biosensors**, *Chem. Rev.*, 108, 814-825, 2008.

WANG, T.; CHEN, Y.; MA, J.; QIAN, Q.; JIN, Z.; ZHANG, L.; ZHANG, Y., **Analytical chemistry, Attapulgit nanoparticles-modified monolithic column for hydrophilic in-tube solid-phase microextraction of cyromazine and melamine**, 2016, 88(3), 1535-1541.

WANG, W., GU, Z., GAO, X., JIANG, H., LIU, W., **From natural attapulgit to phosphor materials: Characterization, photoluminescence and structure**, *Mater. Res. Bull.*, 56 (2014), 8 – 11.

WIJESEKERA, T. P.; DOLPHIN, D., **Synthetic aspects of porphyrin and metalloporphyrin chemistry**, em: SHELDON, R. A. (Ed.), **Metalloporphyrin in catalytic oxidations**. New York: Marcel Dekker, 1994. Cap. 7, p. 193-239.

WOLYNEC, S., **Técnicas eletroquímicas em corrosão**, São Paulo: Ed. da universidade de São Paulo, 2003.

WU, H., FAN, S., JIN, X., ZHANG, H., CHEN, H., DAI, Z., ZOU, X., **Construction of a zinc porphyrin-fullerene-derivative based nonenzymatic electrochemical sensor for sensitive sensing of hydrogen peroxide**, *Anal. Chem.*, 86, 6285-6290, 2014.

XIAO, C., LIU, Y. L., XU, J. Q., LV, S. W., GUO, S., HUANG, W. H., **Real-time monitoring of H₂O₂ release from single cells using nanoporous gold microelectrodes decorated with platinum nanoparticles**, *Analyst*, 140, 3753, 2015.

XING, L., RONG, Q., MA, Z.; **Non-enzymatic electrochemical sensing of hydrogen peroxide based on polypyrrole/platinum nanocomposites**; *Sens. Actuators B*, 221, 242-247, 2015.

YOETZ-KOPELMAN, T., DROR, Y., SHACHAM-DIAMAND, Y., FREEMAN, A., **“Cells-on-Beads”**: A novel immobilization approach for the construction of whole-cell amperometric biosensors, *Sens. Actuators, B*, 232, 2016, 758-764.

ZHANG, D., OUYANG, X., LI, L., DAI, B., ZHANG, Y., **Real time amperometric monitoring of cellular hydrogen peroxide based on electrodeposited graphene oxide incorporation adsorption of electroactive methylene blue hybrid composites**, *J. Electroanal. Chem.*, 780, 60-67, 2016.

ZHANG, S., HE, P., LEI, W., ZHANG, G., **Novel attapulgite/polyaniline/phosphomolybdic acid-based modified electrode for the electrochemical determination of iodate**, *J. Electroanal. Chem.*, 724 (2014) 29-35.

ZHENG, L.; JUN-FENG, S. **Electrocatalytic oxidation of methanol and other short chain aliphatic alcohols at Ni(II)-quercetin complex modified multi-wall carbon nanotube paste electrode**, *J. Solid State. Electrochem.*, 14, 1, 43-50, 2008.

ZHENG, L., YE, D., XIONG, L., XU, J., TAO, K., ZOU, Z., HUANG, D., KANG, X., YANG, S., XIA, J., **Preparation of cobalt-tetraphenylporphyrin/reduced graphene oxide nanocomposite and its application on hydrogen peroxide biosensor**, *Anal. Chim. Acta*, 768, 69-75, 2013.

ZUNIC, M. J., MILUTINOVIC-NIKOLIC, A. D., STANKOVIC, D. M., MANOJLOVIC, D. D., JOVIC-JOVICIC, N. P., BANKOVIC, P. T., MOJOVIC, Z. D., JOVANOVIC, D. M., **Electrooxidation of *p*-nitrophenol using a composite organo-smectite clay glassy carbon electrode**, *Appl. Surf. Sci.*, 313 (2014), 440-448.

ZUNIGA, C., TASCA, F., CALDERON, S., FARIAS, D., RECIO, F. J., ZAGAL, J. H., **Reactivity for the electrocatalytic oxidation of hydrogen peroxide promoted by several**

ligant-substitued and unsuvstituted Co phthalocyanines adsorbed on graohite; j.
Electroanal. Chem., 765, 22-29, 2016.