



USP

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Instituto de Química de São Carlos

Grupo de Pesquisa em Eletroanalítica e Sensores



**Construção e otimização de uma plataforma sensorial
eletroquímica a base de nano-metalopolímero poli[Ni(*Salpn*)]**

DIEGO NOÉ DAVID-PARRA

São Carlos-SP

2017

Universidade de São Paulo

DIEGO NOÉ DAVID-PARRA

**Construção e otimização de uma plataforma sensorial
eletroquímica a base de nano-metalopolímero poli[Ni(*Salpn*)]**

Tese apresenta ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de doutor em Química.

Área de concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Marcos Fernando de Souza
Teixeira

São Carlos-SP

2017

Universidade de São Paulo

Dedicatória

Antes de tudo, dedico este trabalho a Deus, pela vida e por nunca deixar de guiar meus passos sempre no caminho correto.

Aos pilares de minha vida, meu pai, Delmilso e minha mãe, Aparecida, por todo amor, carinho e por não medirem esforços para que minha trajetória até aqui fosse possível.

Aos meus pais de coração, Luis Vanderlei (in memorian) e Maria Auxiliadora (Kita), não somente pelo acolhimento, mas sim por me mostrar sempre que bondade é sinônimo de felicidade.

Aos meus irmãos José Roberto e Lucas, pela força e companheirismo, me fortalecendo quando tudo parecia perdido.

Aos meus irmãos Leonardo, Vitor e Maria Luisa. Podemos não ter o mesmo sangue, mas com certeza terão sempre um pedaço do meu coração.

Ao meu presente divino, minha fonte de força e alegria de viver, meu sobrinho Felipe.

E a minha "Paxão", Camila Fernanda, muito mais que uma namorada, uma companheira de luta, me apoiando e incentivando sempre com muita força, coragem, carinho e acima de tudo amor.

AGREDECIMENTOS

Ao amigo e **Prof. Dr. Marcos Fernando de Souza Teixeira**, não somente pelo imensurável aprendizado como orientador, mas também pela amizade durante 11 anos de companheirismo e muitas lutas lado a lado.

Ao **Prof. Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro**, por propiciar a realização deste trabalho neste instituto e também pela preocupação e carinho para comigo.

Ao meu ídolo, **Prof. Dr. Homero Marques Gomes**, por todo aprendizado acadêmico e moral, mostrando que para ser feliz não é necessário ser o melhor, mas sim, fazer o seu melhor sempre.

Ao **Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF/CEPID/FAPESP)**, em especial ao **Laboratório interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC)**, através do Técnico **Rorivaldo Camargo** pela realização das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e através do **Prof. Dr. Marcelo O. Orlandi** e a técnica **Sônia M. Zanetti**, pela realização das análises de Microscopia de Força Atômica.

Ao **Laboratório de Filmes Nanoestruturados e Espectroscopia (NOIX)** em especial ao **Prof. Dr. Carlos José L. Constantino** e **Ms. Rafael Gonçalves** pela realização das análises de Espectroscopia Raman.

Aos **Professores e Funcionários do Departamento de Química e Bioquímica, Ana Flora, Ana Pires, Beatriz, Eduardo, Fernanda, Gabriel, Gustavo, Juvanir, Margarida, Maria de Lourdes, Murillo, Rosane, Sérgio, Sidney, Sylvania e Valdemiro**, por acreditar em meu trabalho e sempre auxiliarem tanto na construção desta tese como no meu crescimento profissional junto à vocês.

Aos **Professores e Funcionários do Departamento de Física**, em especial aos professores, **Agda, Celso e Silvio** pelo apoio e ensinamentos.

Aos **Professores do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo**, pelos ensinamentos e colaborações.

Aos amigos **André Olean, Bruno Rocha e Claudinha, Diego Golineli, Fernando (Codorna) e Gabi, Paulo Valdir, Tone e Yuri** pelo apoio no decorrer deste trabalho e em especial pelos anos de amizade sincera e leal.

Aos amigos **Amanda Rocha, Deuber, Jéssyka e Patrícia Seraphim**, aos amigos e companheiros da **Rep do Silvião, Cadu, Rayza, Daniel (Cabron), Wagner e Oyan**, aos “pernas de pau” do **Fute de 1ª na 2ª**, aos companheiros do **Grupo Milar** e aos **Amigos do Truco**, por proporcionarem momentos felizes em meio todo o estresse da vida de pós-graduação.

Aos amigos e companheiros dos grupos **Trupe Quimiatividade** e **Grupo de Pesquisa em Eletroanalítica e Sensores (GPES)**, **Amanda, Danielle, Denilson, Fernanda, Jessica, Kaio, Lais, Natiza, Nayara e Natália** e todos que passaram pelo grupo durante este tempo, pela amizade e bons momentos vividos e em especial pela discussão científica e possibilidade de co-orientação, propiciando o crescimento de todos nós.

Aos companheiros do **AV On Line** pelos longos anos de diversão e amizade, em especial para **Alan, Alex Lavratti, Alex Sandro, Daryelton, Luã, Lucas, Lyvia, Márcio, Matheus, Rodrigo, Thiago e Yuri**.

À **Família Cabrera** de Álvares Machado, pelo acolhimento como um filho nestes 12 anos com carinho e amor, em especial a matriarca, **Aparecida Cabrera (Vó Cida)**, um exemplo de mulher digna, guerreira e batalhadora.

À **Família David Parra**, meu porto seguro, onde sempre encontrarei forças para superar qualquer obstáculo. Em especial aos meus avós maternos, **José David (“Seu Juca”)**, minha fonte de inspiração e **Dolores (“Dona Lola”)**, exemplo de garra, justiça e amor. E meus avós paternos, **João (in memoriam)** e **Encarnação (in memoriam)**, que para sempre morarão em meu coração.

Às minhas cunhadas, **Ana Carolina, Ariane, Izabela e Tânia** e ao meu querido sobrinho de coração, **Pedro**, pela agradável companhia e apoio.

À **Família Caravina Freitas e Família Pereira**, pela calorosa acolhida como membro e pelos bons momentos vividos com estas admiráveis famílias.

Muito obrigado a todos!

“Sei o que devo ser e ainda não sou, mas rendo graças a Deus por estar trabalhando, embora lentamente, por dentro de mim próprio, para chegar um dia, a ser o que devo ser.” (Chico Xavier)

Resumo

Metalopolímeros são considerados excelentes materiais para a construção de eletrodos modificados quimicamente, devido ao fato de apresentar propriedades essenciais, como por exemplo, uma alta atividade eletrocatalítica, eletroluminescência, aplicações na área da eletroquímica e eletroanalítica em atividades de eletrocatalise, quimioresistores, fotoeletrocatalise e desenvolvimento de sensores, respectivamente. Alguns complexos de metais de transição contendo Bases de *Schiff* como ligantes exibem propriedades eletrônicas não convencionais, que têm sido extensivamente estudadas para a aplicação no desenvolvimento de modelos sintéticos aos compostos biológicos como as metaloproteínas e metaloenzimas. O intuito principal desta tese foi o estudo da síntese, otimização e aplicação do nano-metalopolímero à base de poli[Ni(*Salpn*)] como plataforma sensorial eletroquímica, visando a obtenção de melhoras significativas em determinadas propriedades estruturais, catalíticas, dentre outras. Essas propriedades dependem, não somente do comportamento molecular, mas também, dos efeitos dos possíveis arranjos estruturais devido às interações intermoleculares. Desta forma, foi construído e estudado o desempenho eletroquímico de uma plataforma sensorial à base de eletrodos constituídos com filmes poliméricos, sendo possível a avaliação de suas aplicações na determinação de substâncias com importância analítica nas áreas clínica, farmacêutica e ambiental. No âmbito que tange a síntese e caracterização do complexo Ni(*Salpn*), foi possível confirmar por meio de técnicas de caracterização de materiais a eficiência dos métodos utilizados. Analogamente, a eletropolimerização foi realizada com sucesso, obtendo nano-filmes com espessura aproximada 110 nm com ótima atividade eletroquímica. A avaliação na aplicação do nano-metalopolímero poli[Ni(*Salpn*)] apresentou uma excelente resposta frente ao H₂O₂, possuindo uma rápida resposta, um intervalo linear de 4,99 a 244 μmol L⁻¹, com limite de detecção de 0,768 μmol L⁻¹ e sensibilidade de 19,48 μA mmol⁻¹, viabilizando assim a construção de uma plataforma sensorial viável, rápida, precisa e exata, com a finalidade de resolução de problemas analíticos.

Palavras Chave: Base de Schiff, Eletropolimerização, Eletroanalítica, Eletrocatalise.

Abstract

Metallopolymers are considered excellent materials for the construction of electrodes chemically modified, due to the fact to present essential properties due this particulars of the metallopolymers, there is a wide possibility of electrocatalytic activity, electroluminescence, applications at the area of electrochemistry and electroanalytical in electrocatalysis chemoresistors activities, photoelectrocatalysis and sensor development, respectively. Some transition metal complexes containing *Schiff Bases* as binders exhibit unconventional electronic properties which have been extensively studied for application in the development of synthetic models for biological compounds such as metalloproteins and metalloenzymes. The most aim of this thesis was to study the synthesis, optimization and application of nano-metallopolymer based on poly [Ni(*Salpn*)] as an electrochemical sensorial platform, aiming at obtaining significant improvements in certain structural, catalytic properties, among others. These properties depend not only on molecular behavior but also on the effects of possible structural rearrangements due to intermolecular interactions. In this way, the electrochemical performance of a sensorial platform based on electrodes made with polymer films was constructed and studied, being possible the evaluation of its applications in the determination of substances with analytical importance in the clinical, pharmaceutical and environmental areas. In terms of the synthesis and characterization of the Ni(*Salpn*) complex, it was possible to confirm by means of techniques of material characterization the efficiency of the methods used. Analogously, the electropolymerization was performed successfully, obtaining nano-films with a thickness of approximately 110 nm with excellent electrochemical activity. The evaluation in the application of the poly[Ni(*Salpn*)] nano-metallopolymer showed an excellent response against H₂O₂, having a fast response, a linear range of 4.99×10^{-5} to 2.44×10^{-3} mol L⁻¹, with detection limit of 7.68×10^{-6} mol L⁻¹ and sensitivity of 19.48 μmol mmol⁻¹, thus making possible the construction of a viable, fast, precise and accurate sensorial platform for the purpose of resolution of analytical problems.

Keywords: *Schiff Base*, Electropolymerization, Electroanalytical, Electrocatalysis.

Lista de ilustrações

Figura 1- Representação da composição de um eletrodo modificado com poli[Ni(Salpn)].....	16
Figura 2- Representação gráfica da polimerização por técnica eletroquímica do nano-metalopolímero à base de Ni(<i>Salpn</i>)	18
Figura 3- Reação representativa de formação de uma imina.....	19
Figura 4– Representação estrutural da base de <i>Schiff</i> tipo <i>Salen</i>	20
Figura 5– Representação estrutural da base de <i>Schiff</i> tipo <i>Salpn</i>	20
Figura 6 – Representação do modelo de eletropolimerização do tipo “ligante-centralizado” via ligação radical-radical, complexo M(<i>Salpn</i>)	21
Figura 7 – Representação do modelo de eletropolimerização do tipo “metal-centralizado” pela interação do cátion metálico e o sistema π -conjugado.	22
Figura 8- Esquematização da inserção dos ânions do eletrólito de suporte nas colunas moleculares.....	22
Figura 9– A) Potenciostato/galvanostato μ -Autolab type III e B) Ilustração de uma célula eletroquímica convencional contendo três eletrodos: ER (Eletrodo de Referência), ET (Eletrodo de Trabalho) e EA (Eletrodo Auxiliar).	31
Figura 10 – Representação estrutural do complexo Ni(<i>Salpn</i>)	33
Figura 11- Perfil voltamétrico referente ao eletrodo de platina limpo em H ₂ SO ₄ 0,1M, em uma janela de potencial entre -0,5 a 1,5 V vs ECS com velocidade de varredura de 25 mV s ⁻¹	36
Figura 12- Substrato de vidro contendo óxido de estanho dopado com flúor previamente cortado para a clivagem e análise transversal por MEV.....	40
Figura 13 – Mecanismo de reação de adição nucleofílica entre 1,3-diaminopropano e 2-hidroxibenzaldeído (2:1) para formação do ligante N,N'-bis(salicilideno)-1,3-diaminopropano (<i>Salpn</i>).	45
Figura 14 – Representação espacial do ligante <i>Salpn</i> , onde: C= ciano, H=branco, O=vermelho e N=azul.	45
Figura 15- Reação de obtenção do complexo Ni(<i>Salpn</i>) a partir da complexação do níquel com o ligante <i>Salpn</i>	46

Figura 16 – A) Representação espacial do complexo Ni(<i>Salen</i>) e B) Representação espacial do complexo Ni(<i>Salpn</i>), onde: C= ciano, H=branco, O=vermelho, N=azul, Ni=Cinza.....	47
Figura 17 – Espectro de absorção no UV-Vis para o monômero <i>Salpn</i> e o complexo Ni(<i>Salpn</i>)	48
Figura 18 – Espectro de absorção no IR com transformada de Fourier para o monômero <i>Salpn</i> e o complexo Ni(<i>Salpn</i>).....	50
Figura 19- Espectros vibracionais de absorção na região do IV referente: A) Região ampliada da ligação C=N e B) Região ampliada da ligação O-H _{fenólico}	51
Figura 20- Voltamograma cíclico de eletropolimerização do complexo Ni(<i>Salpn</i>) em diclorometano contendo 0,1 mol L ⁻¹ de PTBA em uma velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹ em 5 ciclos.	52
Figura 21 – Voltamogramas cíclicos de eletropolimerização do complexo Ni(<i>Salpn</i>), em DCM contendo PTBA 0,1 mol L ⁻¹ e 3 mmol L ⁻¹ do monômero em diferentes substratos, sendo: a) CV, b) ITO, c) FTO e d) Pt.	55
Figura 22 – Voltamogramas cíclicos para a eletropolimerização de 3,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ de <i>Salpn</i> com eletrodo de platina em 0,1 mol L ⁻¹ de PTBA e uma velocidade de varredura de potenciais de 100 mV s ⁻¹ . A) CF, em B) DCM, em C) ACN e em D) THF.	58
Figura 23 – Voltamogramas cíclicos para a eletropolimerização de 3,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ de <i>Salpn</i> com eletrodo de platina em diclorometano e uma velocidade de varredura de potenciais de 100 mV s ⁻¹ contendo: A) PTBA, B) TFBTBA, C) HFPTBA a 0,1 mol L ⁻¹	60
Figura 24- Correlação entre raio iônico do ânion do eletrólito de suporte e a corrente de pico anódica na etapa de eletropolimerização.	61
Figura 25 – Voltamograma cíclico do comportamento eletroquímico em solução aquosa de KCl 0,5 mol L ⁻¹ (v=25 mV s ⁻¹) do eletrodo modificado com poli[Ni(<i>Salpn</i>)], eletropolimerizado em DCM e PTBA 0,1 mol L ⁻¹	62
Figura 26 – Voltamograma cíclico para eletropolimerização do complexo Ni(<i>Salpn</i>) em DCM, PTBA 0,1 mol L ⁻¹ e diferentes janelas de potenciais, sendo: A) 0,0 a 1,4 V, B) 0,0 a 1,5 V e C) 0,0 a 1,6 V vs. ECS.	64

Figura 27 – Voltamograma cíclico para cada filme polimérico formado em diferentes janelas de potenciais, em KCl 0,5 mol L ⁻¹ a uma velocidade de 25 mV s ⁻¹ . Insert: Voltamograma de 0,0 a 1,4 V vs ECS.....	65
Figura 28 – Eletropolimerização do monômero Ni(<i>Salpn</i>) em Diclorometano, contendo 0,1 mol L ⁻¹ de PTBA em uma intervalo de potencial de 0,0 a 1,4 V vs. ECS em diferentes velocidades de varreduras, sendo: A) 25 mV s ⁻¹ , B) 50 mV s ⁻¹ , C) 100 mV s ⁻¹ , D) 200 mV s ⁻¹ e E) 300 mV s ⁻¹	67
Figura 29– Voltamogramas cíclicos do estudo aquoso para os filmes poliméricos formados com diferentes velocidades de varredura em DCM, PTBA 0,1 mol L ⁻¹ e janela de potencial de 0,0 a 1,4 V vs. ECS.	68
Figura 30 – Voltamogramas cíclicos de eletropolimerização do complexo de Ni(<i>Salpn</i>) em DCM, PTBA 0,1 mol L ⁻¹ e janela de potencial de 0,0 a 1,4 V vs. ECS em uma velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹ , para diferentes concentrações do monômero, sendo: A) 2 mmol L ⁻¹ , B) 3 mmol L ⁻¹ , C) 4 mmol L ⁻¹ e D) 5 mmol L ⁻¹	70
Figura 31 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo de platina modificado com o metalopolímero poli[Ni(<i>Salpn</i>)], referente ao desempenho eletroquímico em solução aquosa KCl 0,5 mol L ⁻¹ (v=25 mV s ⁻¹) em diferentes concentrações do monômero..	71
Figura 32 – Voltamogramas cíclicos de eletropolimerização do eletrodo de platina em diferentes números de ciclos, sendo: A) 3 ciclos, B) 5 ciclos, C) 10 ciclos, D) 15 ciclos e E) 20 ciclos.....	73
Figura 33 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo de platina, referente ao desempenho eletroquímico em solução aquosa KCl 0,5 mol L ⁻¹ (v=25 mV s ⁻¹) em diferentes números de ciclos.....	74
Figura 34– Voltamogramas cíclicos do eletrodo de platina, referente ao desempenho eletroquímico em solução aquosa KCl 0,5 mol L ⁻¹ (v=25 mV s ⁻¹).....	76
Figura 35- Correlação linear entre correstes de pico anódico e catódico com a velocidade de varredura sobre eletrodo modificado com poli[Ni(<i>Salpn</i>)] em solução aquosa KCl 0,5 mol L ⁻¹	77
Figura 36- Diagrama de Nyquist (Z'' vs. Z') em solução de KCl 0,1 mol L ⁻¹ contendo K ₃ [Fe(CN)] ₆ /K ₄ [Fe(CN)] ₆ 0,1 mol L ⁻¹ dos metalopolímeros formados com 3, 5, 10, 15 e 20 ciclos de potenciais no processo de eletropolimerização.	78
Figura 37- Representação esquemática do circuito de Randles.	79

Figura 38- Representação esquemática do circuito referentes ao filmes poliméricos com maiores valores de ciclos de potenciais de eletropolimerização	80
Figura 39- Imagens de MEV referentes aos metalopolímeros de poli[Ni(<i>Salpn</i>)] em diferentes ampliações, sendo: A) 150x, B) 100 000x e C) 60 000x na transversal. ..	82
Figura 40- Imagens topográficas do nano-metalopolímero de poli[Ni(<i>Salpn</i>)], sendo: A) bidimensional e B) tridimensional.	83
Figura 41- Imagem tridimensional obtida pelo software 3D Builder à partir das imagens de MFA (Figura 40B) para: A) poli[Ni(<i>Salpn</i>) e b) FTO limpo.]	84
Figura 42- Rugosidade Linear referente ao metalopolímero poli[Ni(<i>Salpn</i>)] e FTO limpo.....	84
Figura 43- Espectros de espalhamento Raman obtidos utilizando laser com comprimento de onda de 514 nm para: A) <i>Salpn</i> , B) Ni(<i>Salpn</i>) e C) poli[Ni(<i>Salpn</i>)].	85
Figura 44- Voltamograma linear obtido para o filme polimérico de poli[Ni(<i>Salpn</i>)] na presença e na ausência do analito.	88
Figura 45 – Resposta voltamétrica do sensor na solução tampão fosfato, pH 7,0 e KCl 0,1 mol L ⁻¹ para diferentes concentrações de H ₂ O ₂ através da adição de padrão (4,99 ×10 ⁻⁵ a 2,44 ×10 ⁻³ mol L ⁻¹).....	89
Figura 46- Curva analítica do sensor voltamétrico de poli[Ni(<i>Salpn</i>)] em solução tampão fosfato, pH 7,0 e KCl 0,1 mol L ⁻¹ para diferentes concentrações de H ₂ O ₂ através da adição de padrão (4,99 ×10 ⁻⁵ a 2,44 ×10 ⁻³ mol L ⁻¹).....	90
Figura 47 – Voltamograma cíclico obtido para (linha azul) eletrodo de platina não modificado e (linha preta) eletrodo modificado com poli[Ni(<i>Salpn</i>)] na presença de 9,2 mg L ⁻¹ de oxigênio dissolvido em solução de KCl 0,5 mol L ⁻¹ (v = 25 mV s ⁻¹).	91
Figura 48 – Resposta voltamétrica do sensor na solução de KCl para diferentes concentrações de O ₂ dissolvidos (4,92 a 9,2 mg L ⁻¹)(v = 25 mV s ⁻¹).....	92
Figura 49- Resposta voltamétrica do sensor na solução de KCl para diferentes concentrações de O ₂ dissolvidos (4,92 a 9,2 mg L ⁻¹)(v = 25 mV s ⁻¹).....	92

Lista de tabelas

Tabela 1- Relação de eletrodos modificados quimicamente para detecção de H ₂ O ₂ e suas respectivas características analíticas.....	25
Tabela 2– Lista de equipamentos utilizados.	32
Tabela 3- Bandas de absorção, atribuições das transições e ligações.	49
Tabela 4- Valores de numero de onda e suas respectivas atribuições observadas nos espectros vibracionais.	51
Tabela 5- Parâmetros comparativos da eficiência dos substratos condutores na eletropolimerização do poli[Ni(<i>Salpn</i>)].....	56
Tabela 6- Propriedades físicas e químicas dos solventes de eletropolimerização	57
Tabela 7- Eletrólitos de suportes, ânions e seus respectivos raios iônicos comparados com as informações obtidas no presente estudo.....	63
Tabela 8- Informações do estudo da concentração de monômero na etapa de eletropolimerização.	72
Tabela 9 – Parâmetros otimizados para eletropolimerização.....	75
Tabela 10- Parâmetros impedimétricos para os filmes de poli[Ni(<i>Salpn</i>)] formados em diferentes ciclos de potenciais de varredura.	80
Tabela 11- Atribuição de bandas vibracionais dos espectros de Raman dos compostos, <i>Salpn</i> , Ni(<i>Salpn</i>) e Poli[Ni(<i>Salpn</i>)] em um laser de 514nm.....	87

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. REFERÊNCIA BIBLIGRÁFICA.....	15
2.1. Eletrodos Modificados Quimicamente	15
2.1.1. Modificação por Técnica Eletroquímica	17
2.2. Compostos do tipo Base de Schiff	18
2.3. Eletropolimerização de compostos do tipo Base de Schiff.....	21
2.4. Peróxido de Hidrogênio.	23
2.4.1. Histórico e aplicações do composto	23
2.4.2 Determinação do peróxido de hidrogênio.....	24
3. OBJETIVOS.....	27
3.1. Objetivos Específicos.....	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1. Reagentes	29
4.1.1. Reagentes utilizados nas sínteses.....	29
4.1.2. Reagentes utilizados na eletropolimerização e estudo aquoso.	29
4.1.3. Reagentes utilizados na aplicação do sensor.....	30
4.2. Instrumentação.....	31
4.3. Procedimentos Experimentais.....	32
4.3.1. Síntese dos materiais	32
4.3.1.1 Síntese do ligante <i>Salpn</i>	32
4.3.1.2. Síntese do complexo Ni(<i>Salpn</i>)	33
4.3.2. Caracterização dos materiais.....	34
4.3.2.1. Espectroscopia de ultravioleta na região do visível (UV-Vis).....	34
4.3.2.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	34
4.3.3. Limpeza dos eletrodos de disco de platina.....	35
4.3.4. Modificação do eletrodo por eletropolimerização.....	36

4.3.4.1. Estudos dos parâmetros de eletropolimerização	37
4.3.5. Caracterização eletroquímica dos nano-metalopolímeros de poli[Ni(<i>Salpn</i>)].....	38
4.3.5.1. Caracterização e comportamento eletroquímico por voltametria cíclica em solução aquosa.....	38
4.3.5.2. Caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	39
4.3.6. Caracterização morfológica dos eletrodos modificados com nano-metalopolímeros derivado dos complexos do tipo Ni(<i>Salpn</i>).....	39
4.3.6.1. Caracterização morfológica via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	39
4.3.6.2. Caracterização morfológica via Microscopia de Força Atômica (MFA)	40
4.3.6.3. Caracterização via Espectroscopia de Espalhamento Raman	41
4.3.7. Avaliação da aplicação do nano-metalopolímero como plataforma sensorial para peróxido de hidrogênio.....	41
4.3.7.1. Comportamento eletroquímico do poli[Ni(<i>Salpn</i>)] na ausência e presença de H ₂ O ₂	41
4.3.7.2. Determinação de Peróxido de hidrogênio via voltametria de pulso diferencial.	42
4.3.8. Avaliação eletroquímica dos eletrodos modificados em relação à resposta para oxigênio dissolvido ..	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
5.1. Sínteses e Caracterizações dos materiais	44
5.1.1. Síntese do monômero <i>Salpn</i>	44
5.1.2. Síntese do complexo Ni(<i>Salpn</i>)	46
5.1.3. Caracterização do ligante <i>Salpn</i> e do complexo Ni(<i>Salpn</i>).....	47
5.1.3.1. Caracterização dos materiais por espectroscopia UV-Vis.....	47
5.1.3.2. Caracterização dos materiais por espectroscopia FTIR.....	49
5.2. Modificação do eletrodo por eletropolimerização	52
5.2.1 Estudo do substrato condutor	53
5.2.2. Estudo do solvente na eletropolimerização	56
5.2.3. Estudo do eletrólito de suporte na etapa de eletropolimerização	59
5.2.4. Influência do intervalo de potenciais na eletropolimerização	63
5.2.5. Estudo da velocidade de varredura na eletropolimerização	66
5.2.6. Influência da concentração do monômero Ni(<i>Salpn</i>)	69
5.2.7. Estudo do número de ciclos na etapa de eletropolimerização	72
5.3. Caracterização eletroquímica dos nano-metalopolímeros de poli[Ni(<i>Salpn</i>)]	75
5.3.1 Caracterização e comportamento eletroquímico por voltametria cíclica em solução aquosa	75
5.3.2 Caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	77

5.4. Caracterização morfológica dos eletrodos modificados com nano-metalopolímeros derivado dos complexos do tipo Ni(<i>Salpn</i>)	80
5.4.1. Caracterização morfológica via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	80
5.4.2. Caracterização morfológica via Microscopia de Força Atômica (MFA)	82
5.4.3. Caracterização via Espectroscopia Espalhamento Raman	85
5.5. Avaliação da aplicação do nano-metalopolímero como plataforma sensorial para peróxido de hidrogênio	87
5.5.1. Comportamento eletroquímico do poli[Ni(<i>Salpn</i>)] na ausência e presença de H ₂ O ₂	87
5.5.2. Determinação de Peróxido de hidrogênio via voltametria de pulso diferencial.	89
5.6. Avaliação eletroquímica dos eletrodos modificados em relação à resposta para oxigênio dissolvido	90
 6 TRABALHOS FUTUROS	 93
 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 94

Lista de Abreviações

ΔE_p - Variação do potencial de pico

ACN- Acetonitrila

CDM/CEPID/FAPESP-

CF- Clorofórmio

CV- carbono vítreo

DCM- Diclorometano

DMA- Dimetilacetamida

DMF- Dimetilformamida

DMSO- Dimetilsulfóxido

E- Potencial

$E_{1/2}$ - Potencial de meia onda

EA- Eletrodo Auxiliar

ECS- Eletrodo de calomelano saturado

EIE- espectroscopia de impedância eletroquímica

EMQ- Eletrodo Modificado Quimicamente

E_p - Potencial de Pico

$E_{p/2}$ - Potencial de meia

E_{pa} - Potencial de pico anódico

E_{pc} - Potencial de pico catódico

ER- Eletrodo de Referência

ET- Eletrodo de Trabalho

FCT- Faculdade de Ciências e Tecnologia

FEG- filamento de emissão por campo

FTIR- Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

FTO- óxido de estanho dopado com flúor

HFPTBA- Hexafluorofosfato de Tetrabutiamônio

I.L- Intervalo Linear

ITO- óxido de estanho dopado com índio

IUPAC- International Union of Pure and Applied Chemistry

L.D- Limite de Detecção

LIEC- Laboratório interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura
MFA- Microscopia de Força Atômica
M-L- Metal ligante
m-Ramam-
n- Número de elétrons envolvidos na reação
NOIX- Laboratório de Filmes Nanoestruturados e Espectroscopia
Pt- Platina
PTBA- Perclorato de tetrabutílamônio
Q1- elemento de fase constante
R₁- resistência da solução eletrolítica
R₂- resistência da transferência de carga na interface
R_{tc}- resistência de transferência de carga
Salpn- N,N'-bis(salicilideno)-1,3-diaminopropano
Sens. – Sensibilidade
TFBTBA- Tetrafluoroborato de Tetrabutílamônio
THF- Tetrahidrofurano
UV-Vis- Espectroscopia na região do Ultravioleta Visível
v- velocidade
vs- versus
W- elemento de Warburg
Γ- Concentração de espécie eletroativa
η- Sobrepotencial

CAPÍTULO 01 – INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Polímeros contendo metais de transição estão sendo cada vez mais utilizados como modificadores de eletrodos [1, 2] devido à suas propriedades magnéticas [3], eletroluminescentes [4], transporte de oxigênio [5] e reações catalíticas [6], proporcionando numerosas aplicações no campo da eletrocatalise [7-10] e no desenvolvimento de sensores [11, 12].

Alguns complexos de metais de transição contendo bases de *Schiff* como ligantes exibem propriedades eletrônicas não convencionais, que podem ser aplicadas em diferentes áreas. Esses complexos são de fáceis sínteses, altas estabilidades e grande poder quelante. Propriedades estas dependentes não somente do comportamento molecular, mas também, dos efeitos dos possíveis rearranjos estruturais devido às interações intra-moleculares, podendo ser caracterizadas por técnicas eletroquímicas [13, 14].

Nesta tese foram observadas que pequenas alterações na estrutura dos ligantes podem ocasionar melhoras significativas ou inibir certas propriedades catalíticas [15].

Dentre diferentes compostos de *Schiff*, alguns destes já foram amplamente estudados pelo Grupo de Pesquisa em Eletroanalítica e Sensores da Universidade Estadual Paulista, no desenvolvimento de eletrodos modificados quimicamente com os ligantes deste tipo. Dentre os materiais já estudados estão o ligante N,N'-Bis(salicilideno)etilenodiamina (*Salen*) e o ligante N,N'-(bis(salicilideno)fenilenodiamina (*Salophen*), na preparação de metalopolímero em substrato condutor de platina.

Utilizados para a síntese dos complexos Metal(*Schiff*). Posteriormente utilizado como monômero para realização da polimerização por técnica eletroquímica, construindo assim metalopolímeros, como por exemplo, os filmes poliméricos poly[Ni(*Salen*)] [16, 17], poly[Ni(*Salophen*)] [18].

Dentro desta classe de materiais o foco deste trabalho é a formação de um nanometalopolímero do complexo N,N'-bis(salicilideno)-1,3-propanodiamina de níquel (II), por eletropolimerização.

Este complexo tem sido pouco explorado na formação de filmes poliméricos para modificação de eletrodos, sendo promissor na formação de filmes ultrafinos e na

construção de plataforma sensorial para aplicação eletroquímica na determinação de amostras de interesse comercial, farmacêuticas e/ou clínicas.

Devido ao amplo estudo destes compostos como um promissor agente modificador, foram desenvolvidas diferentes técnicas para a formação de filmes poliméricos que possibilitam a construção e aprimoramento de novos sensores eletroquímicos com propriedades intrínsecas para cada filme formado. Dentre as técnicas mais utilizadas estão: *spin-coating* [19, 20], *Langmuir-Blodgett* [21, 22], *Layer-by-Layer* [23, 24] e a técnica utilizada neste trabalho, a eletropolimerização [25, 26].

O intuito da aplicação da técnica de eletropolimerização foi o aumento da sensibilidade e seletividade frente aos outros métodos supracitados, aliados à obtenção de filmes ultrafinos, devido ao alto controle da quantidade de filme polimérico formado na superfície do substrato modificado.

A utilização de sensores eletroquímicos para a determinação de concentração de espécies tem sido amplamente estudada, devido principalmente à facilidade e agilidade na obtenção destas informações. A miniaturização destes dispositivos é uma grande vantagem para estes sensores, sem interferência substancial nos parâmetros analíticos, como por exemplo, o limite de detecção, sensibilidade e seletividade nas determinações analíticas.

O mecanismo de interação do nano-metalopolímero formado é dado através de duas reações de óxido-redução, sendo primeiramente a reação química entre o analito e o centro metálico e posteriormente o metal é oxidado ou reduzido, eletroquimicamente.

O enfoque analítico deste trabalho visou a utilização do dispositivo construído na detecção e quantificação não enzimática de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) por técnica eletroquímica.

O peróxido de hidrogênio é considerado um dos compostos mais importantes do mundo, sendo comumente encontrado em vários produtos comerciais e processos industriais, como por exemplo, creme dental [27], no processo do branqueamento do papel [28], fios e tecidos [29], na mineração e muito empregado na indústria alimentícia. [30] e farmacêutica [31] como agente bactericida.

Atualmente as determinações de H_2O_2 em alimentos e bebidas industrializadas são realizadas por espectroscopia e fluorescência. Recentemente muitos estudos relatam a aplicação de proteínas Heme funcionais na construção de eletrodos para determinação de H_2O_2 [32, 33], apresentando alta seletividade.

Entretanto, o uso de enzimas, requer cuidados especiais no âmbito que tange alguns dos principais limitadores da estabilidade enzimática, como por exemplo, a estocagem, necessidade de pré-tratamento e complexos procedimentos experimentais, além de um custo elevado quando comparado aos eletrodos que não envolvem tais processos.

Desta forma, sensores eletroquímicos baseados em processos não enzimáticos são atrativos na detecção e quantificação do H_2O_2 devido ao fato de ser um procedimento de baixo custo, rápido, simples, seletivo, sensível e possibilitar a análise direta sem a necessidade de um pre-tratamento das amostras.

A aplicação dos eletrodos modificados quimicamente com o η -metalopolímero poly[Ni(Salpn)] para a determinação de H_2O_2 foi avaliado para o desenvolvimento de uma plataforma sensorial viável, rápida, precisa e exata, com a finalidade de resolução de problemas analíticos.

CAPÍTULO 02 – REFERÊNCIA BIBLIOGRAFICA

2. REFERÊNCIA BIBLIGRÁFICA

2.1. Eletrodos Modificados Quimicamente

O termo eletrodo modificado quimicamente (EMQ), é atualmente definido pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) como qualquer eletrodo confeccionado a partir de materiais condutores ou semicondutores modificados quimicamente com espécies ativas que forneçam por meio de reações a possibilidade de manter uma boa estabilidade da natureza físico/química, propiciando o controle vários aspectos cruciais para o bom funcionamento do eletrodo como, por exemplo, seletividade, robustez, repetitividade e seletividade.

Um dos trabalhos pioneiros neste campo foi realizado em 1975 por Murray *et al.* [34], onde modificou-se a superfície de um eletrodo de SnO₂ via organosilanos, promovendo uma ligação covalente à superfície do óxido de diversos compostos, como por exemplo, amina, piridina e etileno diamina, este feito causou grande impacto científico no uso dos materiais “inertes”, como por exemplo, platina, ouro, mercúrio e carbono.

Entretanto, antes deste clássico trabalho, durante a década de 70 vários pesquisadores já exploravam esta área até então desconhecida. No ano de 1973 a primeira aplicação analítica, através de uma modificação realizada com olefinas por Lane e Hubbard [35, 36], demonstrou que um grupo imobilizado proporciona a complexação de um íon metálico, sendo possível também direcionar tal coordenação com a modificação do potencial aplicado no experimento.

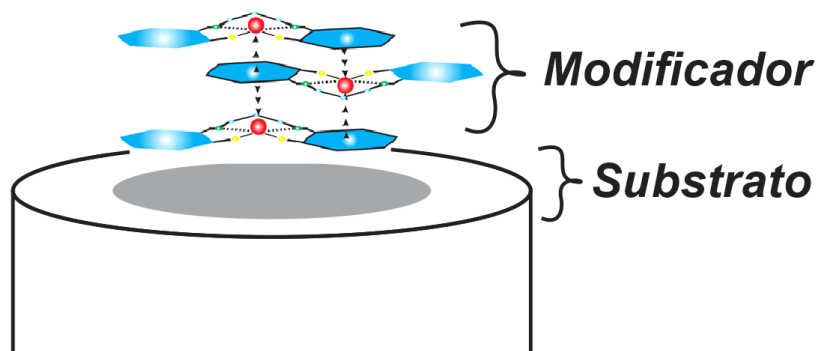
Após divulgação do êxito na utilização de substância quimicamente ativas para modificação de eletrodos, o número de trabalhos começou a crescer expressivamente, sendo aplicados os EMQ em diversas áreas [37-42] e nem sempre com finalidade analítica.

Atualmente, devido suas inúmeras vantagens, como, a versatilidade de suas aplicações, uma gama de possíveis modificações, alta estabilidade química, reprodutibilidade, baixas correntes residuais, aplicável a meios orgânicos e aquosos, fácil preparo, dentre outros, os eletrodos modificados quimicamente vêm sendo estudados durante as últimas décadas [43-45].

Um EMQ pode ser subdivido em duas partes principais, conforme ilustrado na figura 1, sendo, a primeira o eletrodo base, também conhecido como substrato e

a segunda parte a camada do modificador, o qual oferecerá as características analíticas esperadas pela modificação.

Figura 1- Representação da composição de um eletrodo modificado com poli[Ni(Salpn)].



Fonte: O próprio autor.

A qualidade e eficiência na construção do EMQ tange intimamente a escolha do substrato modificado, a modificação realizada deve ser pertinente as características do material base, dentre os materiais usualmente utilizados estão, platina [46], pasta de carbono [47], níquel [48], ouro [49] e o eletrodo de carbono vítreo [50].

Analogamente ao substrato, a escolha do material modificador é crucial no êxito do trabalho, pois possibilita a obtenção de determinadas características do sensor com o intuito de suprir as necessidades da problemática analítica, como por exemplo, melhora da sensibilidade, seletividade, estabilidade, tempo de vida útil, etc...

As aplicações destes eletrodos estão majoritariamente em vertentes analíticas, utilizando técnicas como voltametria, amperometria ou potenciometria, sempre visando alcançar uma melhora nas características supracitadas, para a determinação de analitos em diversas áreas de interesse, clínico [51, 52] e industrial [53].

A construção de novos eletrodos modificados quimicamente é um desafio constante para pesquisadores desta área, deste modo, inovações científicas são constantemente criadas e/ou adaptadas para o preparo destes dispositivos, tendo como interesse principal os mais variados métodos utilizados para a modificação, vislumbrando novas propriedades ou aplicações.

Dentre os diversos métodos de modificação comumente utilizados podemos citar alguns deles, como por exemplo:

- Adsorção: método no qual visa a incorporação fácil e rápida de vários compostos em inúmeros substratos condutores [54];
- Ligação covalente: incorporação estável por meio da reatividade dos grupos funcionais existentes no substrato [55];
- Materiais compósitos: como maior exemplo tem-se a pasta de carbono e possibilita a modificação interna do material [47, 56].
- Filmes poliméricos: aplica-se o recobrimento do substrato com filmes poliméricos condutores e/ou permeáveis ao eletrólito de suporte e ao analito e interesse [57]

Paralelamente ao crescimento do interesse no desenvolvimento de novos métodos para construção de EMQ surgem os estudos de diversas técnicas, como por exemplo: *spin-coating* [19, 20], *Langmuir-Blodgett* [21, 22], *Layer-by-Layer* [23, 24] e por técnica eletroquímica, ou seja, eletropolimerização [25, 26], sendo esta última muito difundida e apresentando considerável evolução na síntese de metalopolímeros.

2.1.1. Modificação por Técnica Eletroquímica

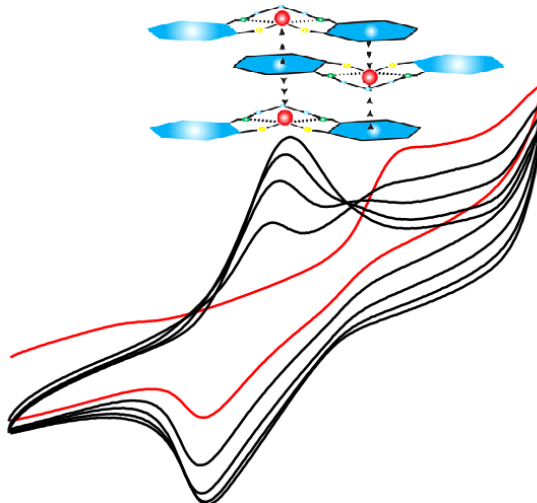
Recentemente, é crescente o número de estudos relacionados com técnicas eletroquímicas para a formação de polímeros com base em composto orgânica e inorgânicos [58-60].

A eletropolimerização oferece diversas vantagens frente às técnicas químicas de modificação de eletrodo, dentre as quais a formação de filmes ultrafinos se destaca, sendo possível o controle da quantidade de filme polimérico formado, baixa demanda de monômero, uso de baixa concentração de monômero, incremento de sensibilidade e alta seletividade [61-63].

A polimerização por técnica eletroquímica pode ser realizada por meio de varreduras de potenciais suficientemente positivos para promover a

oxidação/redução do grupo funcional presente [64, 65], possibilitando assim o crescimento do filme polimérico, conforme figura 2.

Figura 2- Representação gráfica da polimerização por técnica eletroquímica do nano-metalopolímero à base de Ni(*Salpn*)



Fonte: O próprio autor.

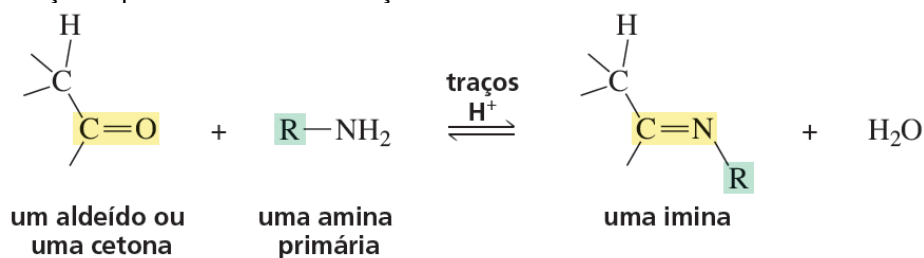
A técnica de modificação via eletroquímica tem sido utilizado no preparo de filmes finos através de reação redox de moléculas orgânicas contendo diferentes grupos substituintes.

Dentre as moléculas estudadas, os polímeros contendo complexos de metais de transição ou ligados a um polímero π -conjugado, os quais podem ser classificados como metalopolímeros [66, 67] são compostos de grande interesse e uma resposta promissora devida suas propriedades eletrônicas [68], eletrocatalíticas [69] e ópticas [70].

2.2. Compostos do tipo Base de Schiff

Os compostos denominados Base de *Schiff*, caracterizam-se como grupo funcional contendo uma dupla ligação entre carbono-nitrogênio, sendo este átomo de nitrogênio ligado a um grupo arila ou alquila, que são provindos de uma reação orgânica de uma substância carbonilada (aldeído ou cetona) previamente ativada, reagindo com uma amina por meio de uma adição nucleofílica, onde o produto formado (carbinolamina) sofre uma posterior desidratação dando origem à imina estável (Figura 3).

Figura 3- Reação representativa de formação de uma imina.



Fonte: Bruice, P. Y. Química orgânica, 4ª edição, vol. 1 - São Paulo : Pearson Prentice Hall, 2006.

Em 1864, o pesquisador Hugo *Schiff* descreveu a condensação indicada na Figura 3, que origina uma base de *Schiff* [71]. Quando estes compostos são constituídos por substituintes arila, tornam-se mais estáveis e portanto mais facilmente sintetizado.

A reação entre uma amina e um aldeído tem uma maior velocidade pelo fato de produzirem produtos com menos impedimento estérico, além do que o carbono sobressalente do grupo cetona tem um efeito doador, tornando o carbono menos eletrofílico em relação ao aldeído [72, 73].

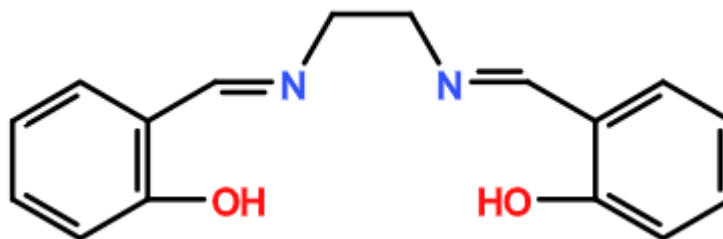
A grande eficiência destes compostos como ligantes é notável e amplamente utilizada para diversas finalidades, como catalisadores [74-76], mediadores redox [77, 78] e em eletrocatalise [79, 80].

Devido à sua capacidade de formar diferentes complexos estáveis com diversos íons metálicos de transição, estes compostos fazem parte de uma classe nobre de ligantes, os chamados ligantes polidentados, que possuem a capacidade de coordenar mais de um metal [2-4], havendo ainda a possibilidade de um segundo grupo funcional, propiciando a formação de quelatos.

O *Salen* é o ligante do tipo base de *Schiff* mais difundida e estudada, suas propriedades, tais como o poder quelante, estão diretamente relacionadas aos grupos substituintes ligados.

Conforme Figura 4, o *Salen* é um composto simétrico, proveniente de uma reação de fácil execução e baixo custo utilizando etilenodiamina, ocasionando a formação de uma “ponte” com dois átomos de carbono unindo os átomos de nitrogênio.

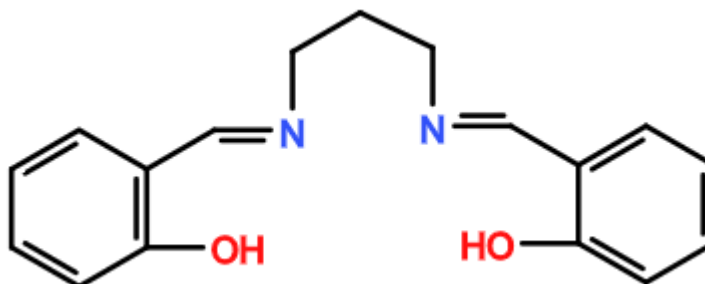
Figura 4– Representação estrutural da base de Schiff tipo Salen.



Fonte: O próprio autor.

O *N,N'*-bis(salicilideno)-1,3-diaminopropano, conhecido como *Salpn*, é um outro tipo de base de Schiff, que possui estrutura simétrica, porém, proveniente da 1,3-propanodiamina, possuindo três átomos de carbono ligando os átomos de nitrogênio (Figura 5), fazendo com que algumas propriedades sejam alteradas.

Figura 5– Representação estrutural da base de Schiff tipo Salpn.



Fonte: O próprio autor.

O *Salpn* têm sido estudado em algumas áreas [81, 82], possuindo aplicação como agente antimicrobial segundo Kurtaran *et al* [83], além de atuar como agente complexante em titulações potenciométricas de complexação [84]. Porém, a aplicação do ligante *Salpn*, como modificador em substratos condutores para aplicação como eletrodo ainda é desconhecida.

Assim, os metalopolímeros formados a partir do monômero Ni(*Salpn*) têm grande potencial de inovação e promissoras aplicações como sensor eletroquímico de amostras das mais diversas áreas, como: ambiental, clínica, farmacêuticas, dentre outras.

2.3. Eletropolimerização de compostos do tipo Base de Schiff

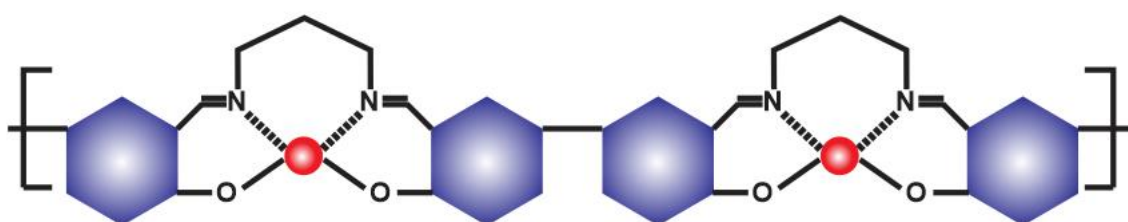
A eletropolimerização anódica de polímeros condutores baseados em compostos do tipo Base de Schiff N_2O_2 tem um caráter semicondutor devido à presença dos centros metálicos, que atuam como sítios doadores e possuem um longo sistema π conjugado.

Sua polimerização tem sido discutida durante décadas, em diferentes tipos de substratos condutores [16, 17, 85-87], propiciando uma boa condutividade redox e eletrônica, que oferece propriedades de grande valia no âmbito que tange o sensoriamento químico [88, 89], devido à transferência eletrônica do centro metálico com a cadeia polimérica.

Goldsby e colaboradores foram os pioneiros na obtenção de polímeros condutores a partir de composto de Base de Schiff, proporcionando ampla discussão quanto ao mecanismo de eletropolimerização.

Atualmente, são propostos dois mecanismos, o primeiro por Goldsby e Audebert *et al.* [90-94], denominado “ligante-centralizado”, no qual o filme polimérico é formado devido a um acoplamento radical-radical, conforme Figura 6, onde é possível observar a formação da ligação C-C entre as unidades fenólicas do monômero, não havendo a participação do metal no processo de transferência de cargas [95].

Figura 6 – Representação do modelo de eletropolimerização do tipo “ligante-centralizado” via ligação radical-radical, complexo $M(\text{Salpn})$

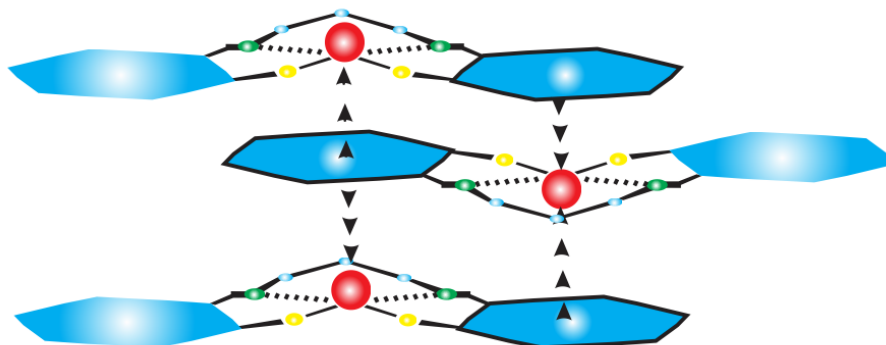


Fonte: O próprio autor.

Entretanto, Vilas-Boas [96] afirmou que a eletropolimerização acontece entre a interação do centro metálico com os anéis fenólicos do ligante, este por sua vez interage com o metal do monômero adjacente, conforme representação do modelo apresentada na figura 7.

No modelo de eletropolimerização do tipo metal centralizado a transferência de elétrons do centro metálico para o sistema π conjugado tem um efeito direto na condutividade dos metalopolímeros formado [17].

Figura 7 – Representação do modelo de eletropolimerização do tipo “metal-centralizado” pela interação do cátion metálico e o sistema π -conjugado.

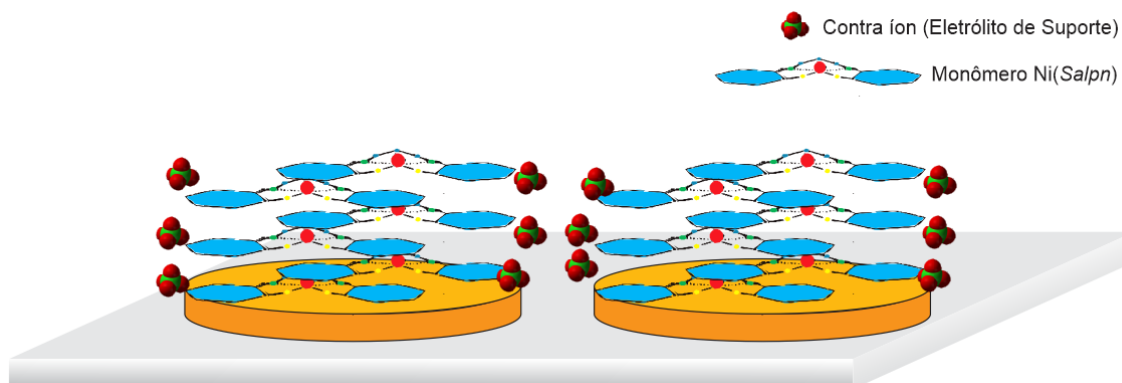


Fonte: O próprio autor.

A partir deste mecanismo de eletropolimerização, as estruturas com cargas positivas dão origem as cadeias poliméricas em forma colunas moleculares, sendo estabilizadas pela inserção dos ânions provenientes do eletrólito de suporte nas lacunas formadas entre as colunas, conforme ilustrado na figura 8.

Os contra íons têm a função de ordenar e regular a estrutura do polímero, tanto no estado oxidado como reduzido [97].

Figura 8- Esquematização da inserção dos ânions do eletrólito de suporte nas colunas moleculares.



Ambas as interações, o centro metálico com o sistema π -conjugado e a interação entre as colunas e o contra íon, são cruciais para manter as propriedades, eletroquímicas, catalíticas e espectroscópicas do filme polimérico formado [85].

2.4. Peróxido de Hidrogênio.

2.4.1. Histórico e aplicações do composto

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é considerado uma das substâncias com maior relevância mundial, devido ao fato de estar presente em diversas reações químicas e bioquímicas.

Em 1818, o primeiro relato de síntese deste composto foi publicada por Thénard *et al.* Já em 1885 iniciava-se a produção por meio da reação entre o óxido de bário e um ácido, como por exemplo, o ácido sulfúrico conforme apresentado na equação 1:



A partir de 1910, após o início da produção em larga escala, o H_2O_2 tornou-se um composto comercialmente promissor devido suas propriedades efetivas em diversas áreas, assim como, clareamento dentário, antisséptico, na indústria de celulose como branqueador de papel, fios e tecidos.

Na mineração o H_2O_2 é utilizado para a extração e purificação de metais como o urânio, ouro, cobre, cromo, dentre outros. Constantemente o H_2O_2 é empregado como reagente de partida em várias rotas sintéticas, orgânicas e inorgânicas, para a obtenção de produtos de alta pureza, como por exemplo, o sulfato férrico (equação 2), hidrazina, ácido iódico, entre outros [98, 99].



Atualmente o interesse comercial a cerca da molécula de H_2O_2 é direcionada na utilização desta como agente bactericida, empregado principalmente na indústria de alimentos [100, 101] e fármacos [102, 103].

A utilização do peróxido de hidrogênio como conservante adicionado ao leite fresco é amplamente utilizada com a finalidade de evitar a proliferação de bactérias, porém com o aumento da facilidade de acesso a equipamentos de refrigeração, alguns países consideram proibida a adulteração do leite com o H_2O_2 .

2.4.2 Determinação do peróxido de hidrogênio

A necessidade da detecção e quantificação do peróxido de hidrogênio vem crescendo exponencialmente nos últimos anos devido à ampla aplicação deste composto em diversas áreas, conforme citado acima. Desta forma, pesquisas científicas visam à criação de equipamentos, acessórios e/ou métodos que forneçam uma resposta rápida, de baixo custo, eficiente e confiável.

O H_2O_2 pode ser determinado por colorimetria [104], espectroscopia [105], quimiluminescência [106] e cromatografia [107], apresentando uma alta sensibilidade e baixo limite de detecção. Entretanto, estas técnicas possuem algumas desvantagens que dificultam sua aplicação, como uma grande influência de interferentes e a necessidade de pré-tratamento das amostras, elevando assim o custo operacional consideravelmente.

Devido estas desvantagens, os métodos eletroquímicos são constantemente estudados por serem métodos vantajosos, por serem aplicados normalmente em solução coloridas, oferecer rápidas respostas, baixos limites de detecção além de baixa influência de interferentes [108].

A constante busca na otimização de sensor eletroquímico tange intimamente o desenvolvimento de dispositivos que reduza o valor de sobrepotencial redox da reação, visando à busca de um eletrodo com alta atividade eletrocatalítica.

Com esse intuito o agente modificador (poli[Ni(*Salpn*)]) age como um mediador de elétrons, entre o substrato e o analito (H_2O_2), possibilitando a eletrocatalise do processo de oxidação do H_2O_2 .

De acordo com as propriedades citadas acima, o nano-metalopolimero apresenta uma interessante resposta para a construção de uma plataforma sensorial para a determinação do peróxido de hidrogênio. Na tabela 1 podemos observar alguns exemplos de dispositivos construídos para quantificação de H_2O_2 , sendo possível a comparação.

Tabela 1- Relação de eletrodos modificados quimicamente para detecção de H₂O₂ e suas respectivas características analíticas.

Eletrodo	Modificador	I.L. ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	L.D. ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Sens. ($\mu\text{A}/\mu\text{M}$)	Ref.
Carbono Vítreo	Óxido de rutênio de hexacianoferrato/NCPM	100 a 10000	4,7	1280×10^{-3}	[109]
Carbono Vítreo	Poli-azul de metileno/NCPM	100 a 300	21,7	108×10^{-3}	[110]
Carbono Vítreo	Nanopartículas de ouro	20 a 2500	9,7	2×10^{-2}	[111]
Carbono Vítreo	Ácido poliamídico	5 a 500	34	$9,0 \times 10^{-3}$	[112]
Platina	Nanofios de prata	0,5 a 30000	0,2	$7,9 \times 10^{-3}$	[113]
Platina	Nanofios de prata	6 a 10000	2	$9,5 \times 10^{-3}$	[113]
Platina	Poli[Ni(<i>Salpn</i>)]	49 a 1480	7,68	$24,50 \times 10^{-3}$	Este Trabalho

I.L. = Intervalo Linear, L.D. = Limite de Detecção e Sens. = Sensibilidade

CAPÍTULO 03 – OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver desde a síntese a avaliação do desempenho eletroquímico de uma plataforma sensorial a base de um eletrodo modificado quimicamente por eletropolimerização do nano-metalopolímero poli[Ni(*Salpn*)], avaliando suas propriedades eletrocatalíticas.

3.1. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- ✓ Síntese do ligante *Salpn*;
- ✓ Síntese do complexo Ni(*Salpn*);
- ✓ Caracterização do ligante e do monômero por FTIR e UV-Vis;
- ✓ Eletropolimerização do poli[Ni(*Salpn*)];
- ✓ Caracterização do filme de nano-metalopolímero poli[Ni(*Salpn*)];
- ✓ Caracterização eletroquímica dos EMQ;
- ✓ Aplicação para determinação de Peróxido de Hidrogênio;
- ✓ Avaliação da aplicabilidade do sensor para oxigênio dissolvido.

CAPÍTULO 04 – MATERIAIS E MÉTODOS

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho foram de pureza analítica, Na Tabela 1 encontram-se listados os reagentes utilizados em seus respectivos procedimentos e a sua procedência.

4.1.1. Reagentes utilizados nas sínteses.

Para a síntese do ligante *Salpn* foram utilizados 2-hidroxi-benzaldeído, 1,3-propanodiamina, etanol e metanol. A síntese do complexo Ni(*Salpn*) foi realizada utilizando acetato de níquel (II) e o *Salpn* previamente sintetizado.

Reagente	Procedência
1,3-propanodiamina	Sigma-Aldrich
2-hidroxi-benzaldeído	Sigma-Aldrich
Acetato de Níquel (II)	Sigma-Aldrich
Álcool Etílico	Merck
Álcool metílico	Sigma-Aldrich

4.1.2. Reagentes utilizados na eletropolimerização e estudo aquoso.

Na etapa de eletropolimerização foram utilizados, como solvente, Acetonitrila (ACN), Clorofórmio (CF), Diclorometano (DCM), Dimetilacetamida (DMA), Dimetilsulfóxido (DMSO), Dimetilformamida (DMF) e Tetrahidrofurano (THF), como eletrólito de suporte, Perclorato de Tetrabutílamônio (PTBA), Tetrafluoroborato de Tetrabutílamônio (TFBTBA) e Hexafluorofosfato de Tetrabutílamônio (HFPTBA), e como eletrólito de suporte em solução aquosa foi utilizado o Cloreto de Potássio (KCl).

Reagentes	Procedência
Acetonitrila	Sigma-Aldrich
Cloreto de Potássio	Merck
Clorofórmio	Sigma-Aldrich
Diclorometano	Sigma-Aldrich
Dimetilacetamida	Sigma-Aldrich
Dimetilformamida	Sigma-Aldrich
Dimetilsulfóxido	Sigma-Aldrich
Hexafluorofosfato de Tetrabutiamônio	Sigma-Aldrich
Perclorato de Tetrabutlamônio	Sigma-Aldrich
Tetrafluorborato de Tetrabutlamônio	Sigma-Aldrich
Tetrahidrofurano	Sigma-Aldrich

4.1.3. Reagentes utilizados na aplicação do sensor.

Para avaliação da aplicabilidade dos eletrodos construídos foram utilizados diferentes analitos de interesse clínico e ambiental, tais como: gás oxigênio (O_2), peróxido de hidrogênio 30% (H_2O_2) e sulfito de sódio (Na_2SO_3).

As soluções estoque foram preparadas contendo KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte.

Para a análise dos interferentes frente a resposta eletroquímica do sensor foram utilizados, ácido úrico, ácido ascórbico e glicose.

Reagente	Procedência
Ácido Ascórbico	Vetec
Ácido Úrico	Sigma-Aldrich
Cloreto de Potássio	Merck
Gás Oxigênio	White Martins
Glicose	Merck
Peróxido de Hidrogênio 30%	Merck
Sulfito de Sódio	Merck

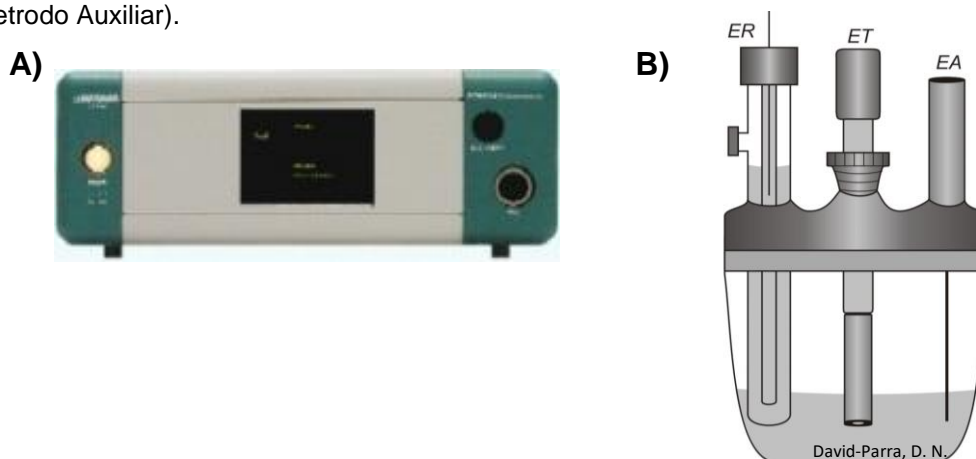
Todas as soluções foram preparadas com água deionizada em um sistema de purificador de água GEHAKA (resistividade $\geq 6 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$)

4.2. Instrumentação

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando uma cela eletroquímica termostaticada, contendo três eletrodos: eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência, eletrodos de fio de platina, como eletrodo auxiliar e um eletrodo de trabalho (Figura 9B), conectados a um potenciostato/galvanostato μ -Autolab type III (Eco Chimie)(Figura 9A) controlado por um microcomputador, gerenciado pelo software NOVA.

Como eletrodos de trabalhos foram utilizados diferentes substratos: Platina, Carbono Vítreo, FTO e ITO.

Figura 9– A) Potenciostato/galvanostato μ -Autolab type III e B) Ilustração de uma célula eletroquímica convencional contendo três eletrodos: ER (Eletrodo de Referência), ET (Eletrodo de Trabalho) e EA (Eletrodo Auxiliar).



Os instrumentos utilizados nos experimentos, assim como fabricante e modelo encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2– Lista de equipamentos utilizados.

Equipamento	Fabricante/Modelo
Agitador magnético com controle digital de rotação	Corning/PC-410D
Placa de aquecimento e agitação	Quimis/Q261A21
Banho ultrassom	Unique/UltraCleaner 700
Estufa	FANEM/311 CG
Balança analítica de alta precisão	Toledo/ Adventurer™ AR2140
Desionizador de água	Gehaka/DG2000
Micro-pipetadores	Digipet
pH-metro	Metrohm/781 pH/ion meter
Potenciostato/galvanostato	Metrohm / μ AUTOLAB type III (Eco-Chimie)
Potenciostato portátil	PalmSens 3
Espectrofotômetro (UV-Vis)	Shimadzu/UV-1650PC
Espectrofotômetro (FTIR)	Shimadzu/IRAffinity-1
Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	Zeiss/Supra 35
Microscópio de Força Atômica (MFA)	Nanoscope/IIIa1
Espectroscopia Raman	Renishaw/in-Via

4.3. Procedimentos Experimentais

4.3.1. Síntese dos materiais

4.3.1.1 Síntese do ligante *Salpn*

A síntese do ligante N,N'-bis(salicilideno)-1,3-propanodiamina (*Salpn*) foi realizada de acordo com os procedimentos descritos na literatura [114, 115].

Os precursores utilizados foram obtidos comercialmente. Realizou-se a síntese do monômero *Salpn*, inicialmente com a preparação de soluções de 10,0 mmol de 2-hidroxibenzaldeído em 100 mL de metanol e 5,0 mmol de 1,3-propanodiamina em 50 mL de metanol.

A solução de 1,3-propanodiamina foi adicionada lentamente (gota a gota) à solução de 2-hidroxi-benzaldeído sobre agitação constante e atmosfera de gás nitrogênio (N₂). Após total mistura das soluções, o sistema foi mantido em refluxo com aquecimento (40° C) por 3 horas.

Decorrido este tempo, a mistura reacional contendo o sólido amarelo foi resfriada, filtrada e lavada com metanol e por fim recristalizado em metanol com finalidade de obter um maior grau de pureza.

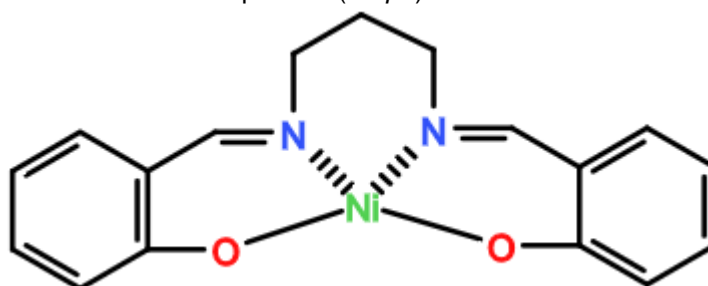
O sólido obtido foi armazenado em recipiente hermeticamente fechado à temperatura ambiente.

4.3.1.2. Síntese do complexo Ni(*Salpn*)

A incorporação do cátion metálico (Ni(II)) na matriz polimérica foi realizada em mistura reacional de metanol com o monômero, na proporção equivalente aos sítios de inserção presente no monômero sintetizado, de acordo com a literatura [116, 117].

A síntese do complexo Ni(*Salpn*) (figura 10) foi realizada a partir de 7,0 mmol do ligante em 50 mL de etanol e 7,0 mmol de acetato de níquel (II) em 50 mL de etanol, foram misturadas as soluções gotejando-se o ligante sobre o sal do respectivo metal [93]. A mistura reacional foi mantida em refluxo por 2 horas a 40°C e agitação magnética constante.

Figura 10 – Representação estrutural do complexo Ni(*Salpn*)



Fonte: O próprio autor

Após o tempo de reação, pode-se observar por inspeção visual um composto de coloração esverdeada, o complexo formado foi filtrado e lavado com etanol, após secagem em temperatura ambiente o mesmo foi recristalizado em metanol.

4.3.2. Caracterização dos materiais

4.3.2.1. Espectroscopia de ultravioleta na região do visível (UV-Vis)

A espectroscopia de ultravioleta na região do visível (UV-Vis) é amplamente utilizada para caracterização de materiais contendo sistemas conjugados.

Neste trabalho as medidas de UV-Vis foram realizadas para caracterização do ligante e seu complexo metálico em um espectrofotômetro PerkinElmer, modelo Lambda 25, feixe duplo, no Laboratório Didático do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências e Tecnologia, FCT/UNESP, campus de Presidente Prudente.

Para a obtenção dos espectros foram as amostras dos materiais foram dissolvidas em uma concentração de $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, em diclorometano, devido sua alta solubilidade e obtenção de melhor definição de bandas.

O experimento foi realizado com o auxílio de cubetas de quartzo com caminho óptico de 1cm, sendo considerado como referência o solvente na ausência do material. Foi utilizado um intervalo espectral de 200nm a 900 nm.

4.3.2.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é baseada na frequência das vibrações das ligações químicas dos compostos submetidos à radiação eletromagnética.

O FTIR possibilita a obtenção de dados com a finalidade de caracterizar a presença de grupamentos químicos presentes na estrutura das amostras. A comparação dos espectros permite evidenciar modificações estruturais de acordo com os perfis dos modos vibracionais, relacionando com a quebra e/ou formação de ligações.

O espectro dos materiais foram obtidos a partir da diluição das amostras em pastilha de KBr, previamente seco em estufa. As medidas de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier foram realizadas com auxílio de um espectroscópio da marca Shimadzu modelo IRAffinity-1, num intervalo espectral de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e

100 scans, no Laboratório Didático do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências e Tecnologia, FCT/UNESP, campus de Presidente Prudente.

4.3.3. Limpeza dos eletrodos de disco de platina

Após diversos estudos realizados pelo Grupo de Pesquisa em Eletroanalítica e Sensores, foi definido como procedimento de limpeza padrão para um eletrodo de disco de platina o procedimento abaixo descrito:

O eletrodo de trabalho de disco de platina foi previamente polido seguindo as seguintes etapas:

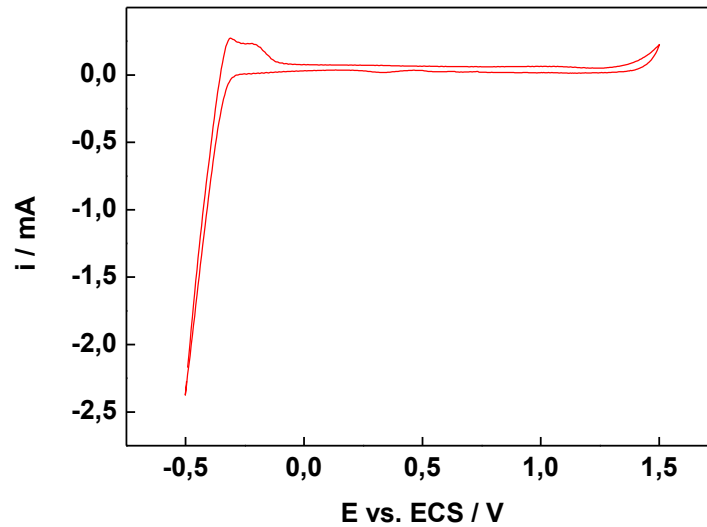
1) O eletrodo foi imerso em solução de detergente Micro-90® (por 30 minutos, para remoção de materiais contaminante, em seguida lavado com água deionizada em abundância;

2) A superfície do eletrodo foi cuidadosamente colocada em solução “piranha” (H_2SO_4 , H_2O_2 - 1:3) por alguns segundos (~3 segundos), enxaguando rapidamente com água deionizada em abundância. Processo realizado repetidas vezes;

3) Em seguida o eletrodo foi polido com auxílio de solução de alumina $0,05 \mu\text{m}$ e lavado com água deionizada em abundância;

4) A limpeza final foi realizada por voltametria cíclica aplicando 50 ciclos de potenciais a 25 mV s^{-1} utilizando solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com intervalo de potencial de $-0,5 \text{ V}$ a $1,5 \text{ V}$ vs. ECS

Figura 11- Perfil voltamétrico referente ao eletrodo de platina limpo em H_2SO_4 0,1M, em uma janela de potencial entre -0,5 a 1,5 V vs ECS com velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} .



- 5) Foi realizado um fino polimento em algodão umedecido em etanol.
- 6) Para finalizar o eletrodo foi lavado abundantemente com água destilada.

4.3.4. Modificação do eletrodo por eletropolimerização

A modificação eletroquímica do eletrodo foi realizada em uma célula eletroquímica convencional, com volume de trabalho de 20 mL. A eletropolimerização dos complexos $\text{Ni}(\text{Salpn})$ foi realizada pela técnica de varredura cíclica através da varreduras de potenciais em diversos substratos condutores.

A concentração do monômero $\text{Ni}(\text{Salpn})$ foi estudado para a obtenção de filmes mais finos e eficientes.

Soluções de perclorato de tetrabutilamônio (TBAP), tetrafluorborato de tetrabutilamônio (TBATFB) e hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAHFP) dissolvidos em diferentes solventes orgânicos foram estudadas como eletrólitos de suporte na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Os solventes estudados foram: acetona, acetonitrila (CH_3CN), clorofórmio, diclorometano (DCM), dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilacetamida (DMA) e tetrahidrofurano (THF).

Todas as soluções foram preparadas desaeradas com o borbulhamento de gás N₂ por cerca de 30 minutos imediatamente antes do processo de eletropolimerização.

4.3.4.1. Estudos dos parâmetros de eletropolimerização

Para obtenção de um melhor filme na superfície do eletrodo foram otimizados os seguintes parâmetros de eletropolimerização:

✓ **Estudo do efeito do intervalo de potencial:**

Com a finalidade de obter uma produção mais efetiva do filme polimérico foram estudados diferentes janelas de varreduras de potenciais de 0,0 a 1,4 de 0,0 a 1,5 e de 0,0 a 1,6 V vs ECS.

✓ **Influência da velocidade de varredura:**

O eletrodo foi modificado por voltametria cíclica sendo variada a velocidade de varredura de potenciais para cada modificação. Analisando a eficiência na organização do filme em cada velocidade, foram estudadas as seguintes velocidades de varredura de eletropolimerização, de 25 a 300 mV s⁻¹;

✓ **Concentração do monômero:**

Foram preparadas soluções com diferentes concentrações de Ni(Salpn), observando a influência na espessura e no coeficiente de espécie ativo do filme produzido de 1 a 5 mmol L⁻¹.

✓ **Número de ciclos de varredura:**

Foi realizado o estudo da influência do número de ciclos de varredura, com a finalidade de obter um filme polimérico ultra fino com alta eficiência eletroquímica e baixa resistividade. Para isso foram formados filmes poliméricos de 3 a 20 ciclos.

Em todas as eletropolimerizações a solução foi previamente desaerada via borbulhamento de gás nitrogênio durante 30 minutos para eliminação do oxigênio

eletroativo. Após a eletropolimerização foi lavado e caracterizados em solução aquosa de KCl 0,5 mol L⁻¹.

4.3.5. Caracterização eletroquímica dos nano-metalopolímeros de poli[Ni(Salpn)]

A caracterização eletroquímica dos nano-metalopolímeros formados por eletropolimerização foi realizada em uma célula eletroquímica convencional com três eletrodos, eletrodo de fio de platina como auxiliar de platina, eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e os eletrodos de trabalho com os respectivos filmes polimérico formado contendo um eletrólito de suporte em meio aquoso.

Para a caracterização eletroquímica foram utilizados um potenciostato μ -AUTOLAB, type III da marca Metrohm/Pensalab e um potenciostato portátil PalmSens 3 com módulo de espectroscopia de impedância eletroquímica.

4.3.5.1. Caracterização e comportamento eletroquímico por voltametria cíclica em solução aquosa

Os eletrodos modificados foram submetidos à varredura cíclica de potenciais utilizando um potenciostato/galvanostato em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos (eletrodo auxiliar de platina, eletrodo de referência e eletrodo de trabalho) contendo um eletrólito de suporte em meio aquoso. Foram definidos parâmetros eletroquímicos tais como potenciais de oxirredução e reversibilidade.

Após a eletropolimerização dos filmes finos, o comportamento dos eletrodos modificados foi avaliado eletroquimicamente em solução aquosa por voltametria cíclica, através de varreduras de potenciais em solução aquosa 0,5 mol L⁻¹ de KCl.

Através deste experimento foram obtidos perfis voltamétricos, os quais possibilitaram a obtenção de informações de parâmetros eletroquímicos, como por exemplo, potenciais de picos (E_p), diferença de potenciais de pico (ΔE_p), potencial de meia ($E_{p/2}$) e reversibilidade.

4.3.5.2. Caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Com o intuito de relacionar a resistividade do filme formado com o número de ciclos de eletropolimerização, os espectros de espectroscopia de impedância eletroquímica dos eletrodos modificados com poli[Ni(Salpn)] foram obtidos em solução aquosa de $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em um potenciostato portátil PalmSens 3.

As soluções foram desaeradas com gás N_2 por cerca de 30 minutos. O intervalo de frequência investigado foi de 5×10^3 a 5 Hz, com amplitude de excitação senoidal de 10 mV e potencial aplicado de 0,6 V.

4.3.6. Caracterização morfológica dos eletrodos modificados com nano-metalopolímeros derivado dos complexos do tipo Ni(Salpn)

4.3.6.1. Caracterização morfológica via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com a finalidade de obter informações a cerca das características morfológicas e dos nano-metalopolímeros, como por exemplo, tamanho, forma e características superficiais, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura em um equipamento da marca Zeiss modelo Supra 35 operando de 2 a 30 kV, equipado com filamento de emissão por campo (FEG).

Para o estudo por MEV, os filmes poliméricos foram eletropolimerizados em substratos condutores de vidro contendo óxido de estanho dopado com flúor (FTO). O substrato contendo as amostras foi fixado com tinta condutora de prata e inserido no microscópio.

O substrato foi clivado, com auxílio de um corte realizado previamente antes da eletropolimerização com o auxílio de um disco de diamante, conforme elucidado na figura 12, possibilitando a análise transversal do metalopolímero formado com uma clivagem após a realização da eletropolimerização.

Figura 12- Substrato de vidro contendo óxido de estanho dopado com flúor previamente cortado para a clivagem e análise transversal por MEV.



As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em colaboração com o Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF/CEPID/FAPESP), junto ao Laboratório interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), na Universidade Federal de São Carlos, na cidade de São Carlos.

4.3.6.2. Caracterização morfológica via Microscopia de Força Atômica (MFA)

A técnica de microscopia de força atômica (MFA) possibilita a identificação de propriedades superficiais com alta resolução, sendo essencial no estudo da topografia do nano-metalopolímero, baseando-se na interação entre os átomos do composto analisado e uma ponta de prova do instrumento.

As análises topográficas dos filmes formando foram realizadas por um microscópio de força atômica da marca Nanoscope modelo IIIa1, operando no modo contato intermitente (*tapping*).

As amostras para esta análise foram eletropolimerizadas em substratos condutores de vidro contendo óxido de estanho dopado com flúor (FTO). O substrato contendo as amostras foi cortado em aproximadamente 10mm x 10mm, fixado com tinta condutora de prata no porta-amostra do equipamento.

Para melhor apresentação das análises realizadas, as imagens de microscopia de força atômica foram tratadas em um software (3D Builder), com a finalidade de reproduzir fielmente a topografia informada por MFA.

4.3.6.3. Caracterização via Espectroscopia de Espalhamento Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica fotônica de alta resolução, consiste no espalhamento inelástico de luz pela matéria quando irradiada por luz monocromática, possibilitando a aquisição de informações químicas e estruturais dos compostos analisados, permitindo sua caracterização.

Foram realizadas análises de Espectroscopia Raman para os sólidos do ligante *Salpn* e do complexo metálicos $Ni(Salpn)$ e também para os respectivos filmes finos formado na superfície do eletrodo de FTO.

As análises foram realizadas em um espectroscópio m-Raman da marca Renishaw modelo in-Via acoplado a um microscópio óptico Leica com lente objetiva de 50x, foram utilizados lasers com comprimento de onda de 514,5 nm.

As análises de Raman foram realizadas em colaboração com o Laboratório de Filmes Nanoestruturados e Espectroscopia (NOIX), da Faculdade de Ciências e Tecnologia, FCT/UNESP, campus de Presidente Prudente.

4.3.7. Avaliação da aplicação do nano-metalopolimero como plataforma sensorial para peróxido de hidrogênio

A avaliação da aplicação do nano-metalopolimero a base de poli[$Ni(Salpn)$], como plataforma sensorial para a determinação de peróxido de hidrogênio foi realizada através de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial.

4.3.7.1. Comportamento eletroquímico do poli[$Ni(Salpn)$] na ausência e presença de H_2O_2 .

O estudo na diferença do comportamento eletroquímico do eletrodo modificado quimicamente com o nano-metalopolimero frente ao eletrodo de platina limpo foram realizadas por voltamétrica cíclica contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl na

ausência e na presença de H_2O_2 . Tendo como finalidade demonstrar a alta eficiência eletrocatalítica causada pela modificação do substrato.

As análises foram realizadas em soluções desaeradas com gás N_2 e mantidas sob fluxo contínuo de gás durante o percorrer das análises. Foram utilizadas soluções de peróxido de hidrogênio recém preparadas para realização de duas adições para visualização da resposta do sensor frente ao incremento da concentração do analito.

4.3.7.2. Determinação de Peróxido de hidrogênio via voltametria de pulso diferencial.

A avaliação analítica do filme polimérico formado foi realizada através de voltmetria de pulso diferencial em uma célula eletroquímica convencional, contendo volume inicial de 20 mL de solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 7,0, totalmente desaerada com gás N_2 antes de cada varredura e sob atmosfera do gás durante o processo.

Como eletrodo de referência foi utilizado um eletrodo de calomelano saturado, como eletrodo auxiliar um eletrodo de fio de platina e como eletrodo de trabalho um eletrodo de disco de platina modificado com o nano-metalopolimero.

Foram realizadas sucessivas adições de padrão de solução de H_2O_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, recém-preparada em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sendo possível a construção da curva analítica e obtenção das informações analíticas, como por exemplo, faixa linear de resposta, limite de detecção e sensibilidade.

4.3.8. Avaliação eletroquímica dos eletrodos modificados em relação à resposta para oxigênio dissolvido

Foi estudada a atividade eletrocatalítica e a aplicabilidade do eletrodo modificado em relação a determinação de oxigênio dissolvido.

Os dados obtidos a partir das curvas analíticas (região de resposta linear, sensibilidade, limites de quantificação, detecção e reprodutibilidade) forneceram uma avaliação detalhada da resposta dos eletrodos confeccionados.

CAPÍTULO 05 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Sínteses e Caracterizações dos materiais

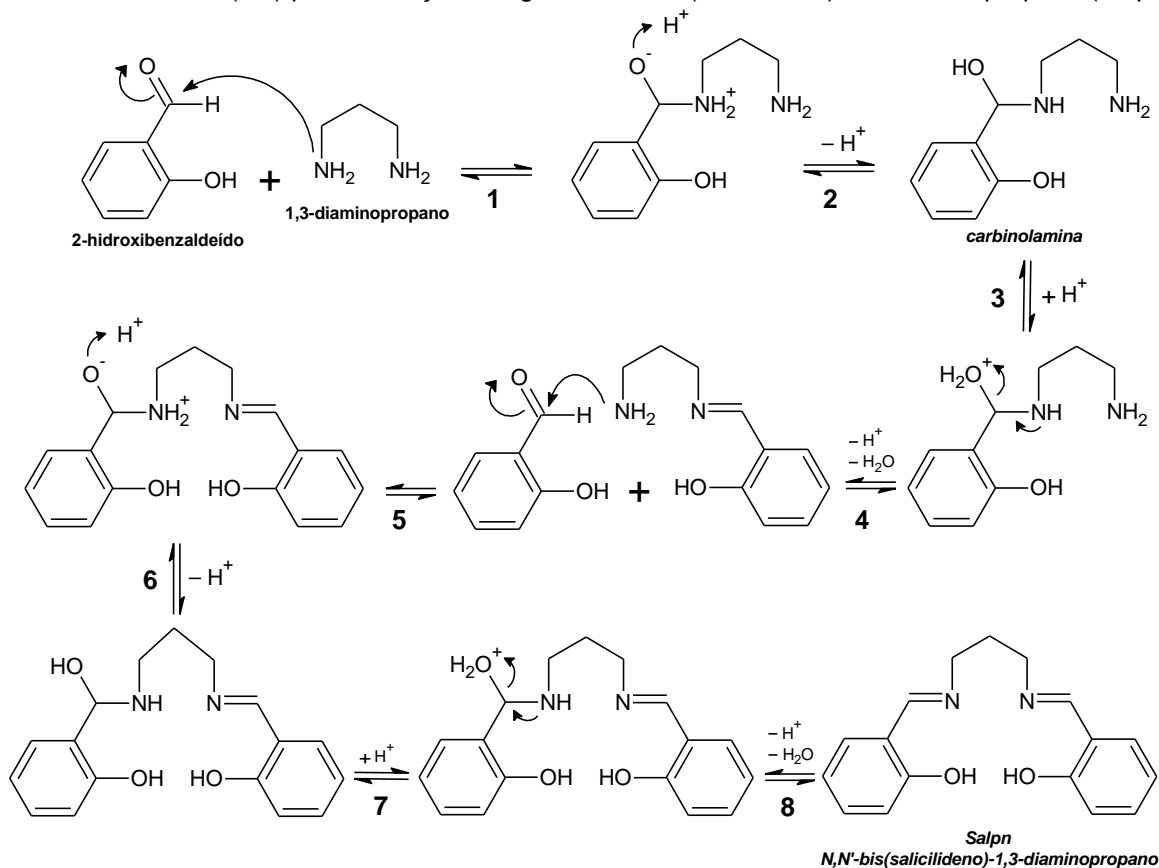
5.1.1. Síntese do monômero *Salpn*

O mecanismo de síntese de bases de *Schiff* baseia-se na adição nucleofílica de aminas a compostos carbonílicos, como aldeídos ou cetonas sob condições de refluxo, propiciando a formação de um intermediário carbinolamina, seguido por uma desidratação para geração de um composto com ligações imina. Dessa forma, a síntese da base de *Schiff* do tipo *Salpn* ocorreu através do mecanismo de adição de 1,3-diaminopropano sobre 2-hidroxibenzaldeído, nas seguintes etapas:

- 1) Ataque do nucleófilo (1,3-diaminopropano), sobre o carbono carbonílico do 2-hidroxibenzaldeído.
- 2) Ganho de um próton pelo íon alcóxido e a perda de um próton pela íon amônio formando um intermediário tetraédrico neutro (carbinolamina).
- 3) Protonação do átomo de oxigênio da carbinolamina.
- 4) Eliminação de água a partir da protonação do oxigênio e desprotonação da imina protonada e formação da imina.
- 5) Ataque nucleofílico sobre uma segunda molécula de 2-hidroxibenzaldeído.
- 6) Ganho de um próton pelo íon alcóxido e a perda de um próton pela íon amônio.
- 7) Protonação do átomo de oxigênio da carbinolamina.
- 8) Eliminação de água a partir da protonação do oxigênio e desprotonação da imina protonada e formação do N,N'-bis(salicilideno)-1,3-diaminopropano (*Salpn*).

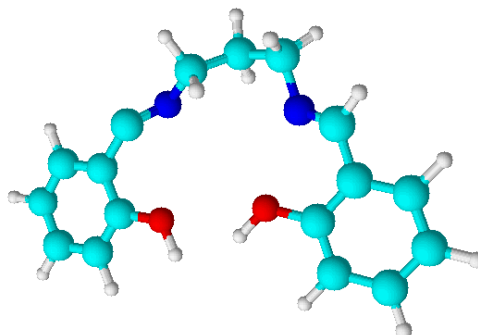
A Figura 13 elucida as etapas do mecanismo de síntese do *Salpn*.

Figura 13 – Mecanismo de reação de adição nucleofílica entre 1,3-diaminopropano e 2-hidroxibenzaldeído (2:1) para formação do ligante *N,N'*-bis(salicilideno)-1,3-diaminopropano (*Salpn*).



A Figura 14 apresenta a visão espacial do produto formado no mecanismo acima descrito. Através desta síntese obteve-se um rendimento de 87%.

Figura 14 – Representação espacial do ligante *Salpn*, onde: C=ciano, H=branco, O=vermelho e N=azul.

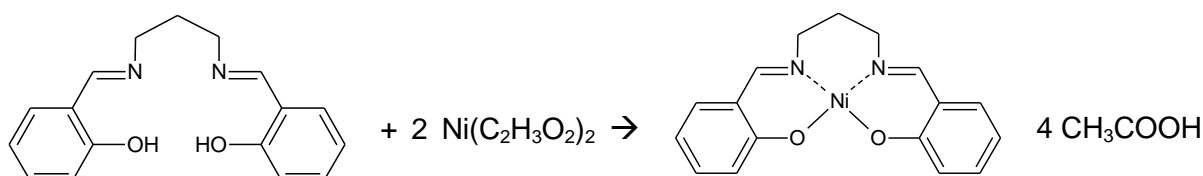


5.1.2. Síntese do complexo Ni(*Salpn*)

Após a síntese do ligante *Salpn*, foi realizada a síntese do complexo Ni(*Salpn*), a qual consiste na adição do ligante previamente sintetizado sobre o sal do metal em estudo, propiciando via uma reação de simples troca entre o ligante e o acetato de níquel (II) em meio etanólico.

A coordenação do metal ocorre devido ao carácter doador do ligante, sendo baseada na complexação do cátion metálico ao centro N₂O₂ do ligante, formando duas ligação simples com os dois átomos de oxigênio fenólico e duas ligações de coordenação com os dois átomos de nitrogênio do grupo imina.

Figura 15- Reação de obtenção do complexo Ni(*Salpn*) a partir da complexação do níquel com o ligante *Salpn*



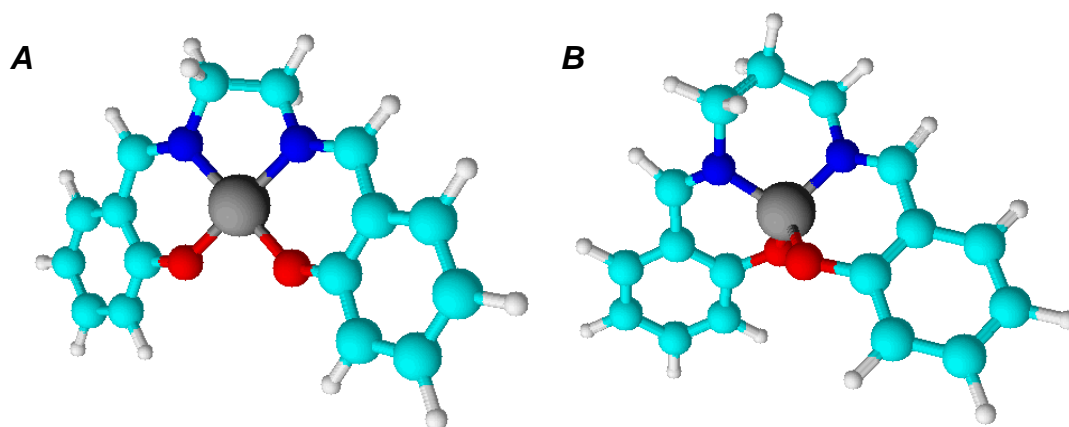
Fonte: O próprio autor

Uma observação relevante nesta síntese e um desafio na aplicação do *Salpn* como ligantes precursores de complexos metálicos para construção de sensor eletroquímico é a distorção causada na molécula devida a maior cadeia carbônica entre os nitrogênios dos grupos imina.

O aumento no número de carbonos da cadeia formadora da “ponte” entre os grupamentos imina aumenta a distancia entre os dois átomos de oxigênio fenólicos e também a distância entre os dois átomos de nitrogênios das iminas. Assim, tal distanciamento requer uma distorção da molécula para promover a coordenação efetiva do cátion metálico e minimizar a tensão das ligações criadas.

Portanto, este é o principal diferencial deste produto em relação ao *salen*, conforme se pode comparar na Figura 16, onde a Figura 16A ilustra o complexo Ni(*Salen*) e a Figura 16B o complexo Ni(*Salpn*).

Figura 16 – A) Representação espacial do complexo Ni(*Salen*) e B) Representação espacial do complexo Ni(*Salpn*), onde: C= ciano, H=branco, O=vermelho, N=azul, Ni=Cinza.



Conforme observado na figura acima, o complexo metálico Ni(*Salen*), apresenta uma maior planaridade espacial em comparação com o complexo Ni(*Salpn*).

5.1.3. Caracterização do ligante *Salpn* e do complexo Ni(*Salpn*)

O ligante *Salpn*, assim como o complexo sintetizado Ni(*Salpn*) foram caracterizados por espectroscopia de ultravioleta na região do visível (UV-Vis), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia Raman, confirmados experimentalmente e confrontados com a literatura [118], sendo possível afirmar a formação do complexo de Ni(*Salpn*).

Entretanto, durante os processos de síntese foi possível a constatação visual devido a mudança de coloração dos compostos durante a reação.

Dessa forma, a síntese do Ni(*Salpn*), pode ser inicialmente confirmada visualmente através da mudança da coloração, inicialmente amarela referente ao ligante *Salpn*, para uma coloração verde, evidenciando a coordenação do cátion metálico ao ligante. Tal mudança de coloração ocorre devido à modificação da energia de transição eletrônica do grupo cromóforo.

5.1.3.1. Caracterização dos materiais por espectroscopia UV-Vis

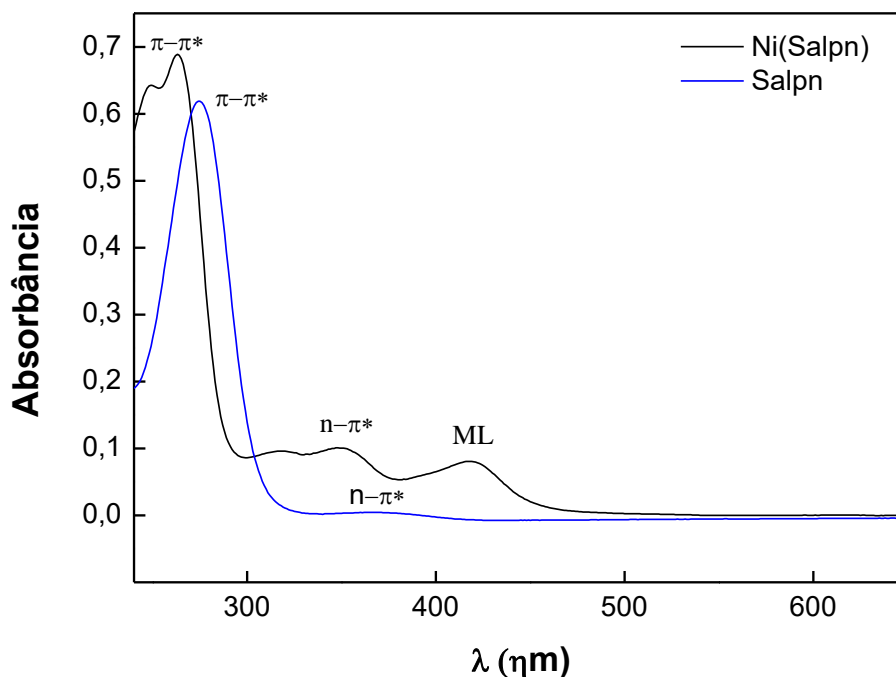
Os espectros eletrônicos do ligante e do complexo metálico foram realizados na região de 200 a 700 nm, contendo $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ do analito.

Como solvente foi utilizado o diclorometano por apresentar uma boa solubilidade dos compostos e excelente definição das bandas de absorção. Outros solventes foram testados, porém, foram descartados devido a baixa solubilidade e/ou baixa definição das bandas de absorção, dentre eles, dimetilsulfóxido, tetrahydrofurano, dimetilformamida, clorofórmio e acetonitrila.

A Figura 17 corrobora a obtenção do complexo metálico derivados de base de *Schiff*, os espectros eletrônicos abaixo apresentam bandas de absorção de alta intensidade na região de 260nm e 275nm, caracterizando transições $\pi \rightarrow \pi^*$, referentes às duplas ligações dos anéis aromáticos do grupo fenólico [118, 119].

Foi possível também observar as transições referentes ao grupo imina, $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, sendo este último presente em 351nm, característico da transição eletrônica do par isolado do átomo de nitrogênio do grupo cromóforo (C=N) para um orbital antiligante do grupo imina [118, 119].

Figura 17 – Espectro de absorção no UV-Vis para o monômero *Salpn* e o complexo $Ni(Salpn)$



A confirmação da formação do complexo metálico do tipo Base de *Schiff* fica evidenciado no surgimento de duas bandas de absorção aproximadamente em 351nm e 417nm, bandas estas atribuídas à transição metal-ligante e à transição d-d do metal níquel, sendo $\pi^* - Salpn \rightarrow d\pi^* (Ni^{2+})$ [120, 121].

As bandas referentes à transição M-L, são observadas na região do UV próximo e visível, apresentando alta intensidade de absorção.

Deslocamentos das bandas de absorção $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ para região de menor comprimento de onda são característicos do ligante do tipo base de *Schiff* quando complexado a um metal de transição, devido à presença da ligação σ da coordenação do cátion metálico ao ligante.

Assim, os deslocamentos observados na figura 17 são atribuídos à complexação do Ni^{2+} , ao centro N_2O_2 do *Salpn*. A tabela X apresenta os valores das bandas de absorção e suas respectivas atribuições.

Tabela 3- Bandas de absorção, atribuições das transições e ligações.

Ligante <i>Salpn</i>		Complexo Ni(<i>Salpn</i>)		
Absorbância (λ máx: nm)	Atribuição	Absorbância (λ máx: nm)	Atribuição	Ligação
276	$\pi \rightarrow \pi^*$	248	$\pi \rightarrow \pi^*$	C=C
368	$n \rightarrow \pi^*$	263	$\pi \rightarrow \pi^*$	C=N
		348	$\pi \rightarrow \pi^*$	C=N
		418	$n \rightarrow \pi^*$	N-Ni-O

5.1.3.2. Caracterização dos materiais por espectroscopia FTIR

Ainda com a finalidade de confirmar a formação do produto final Ni(*Salpn*), através da identificação de grupos químicos, sendo possível evidenciar alteração no perfil do modo vibracional referente à formação ou ruptura de ligações.

O composto formado foi submetido à análise de FTIR, na proporção 1:100 (Amostra:KBr) em intervalo espectral de 400 a 4000 cm^{-1} .

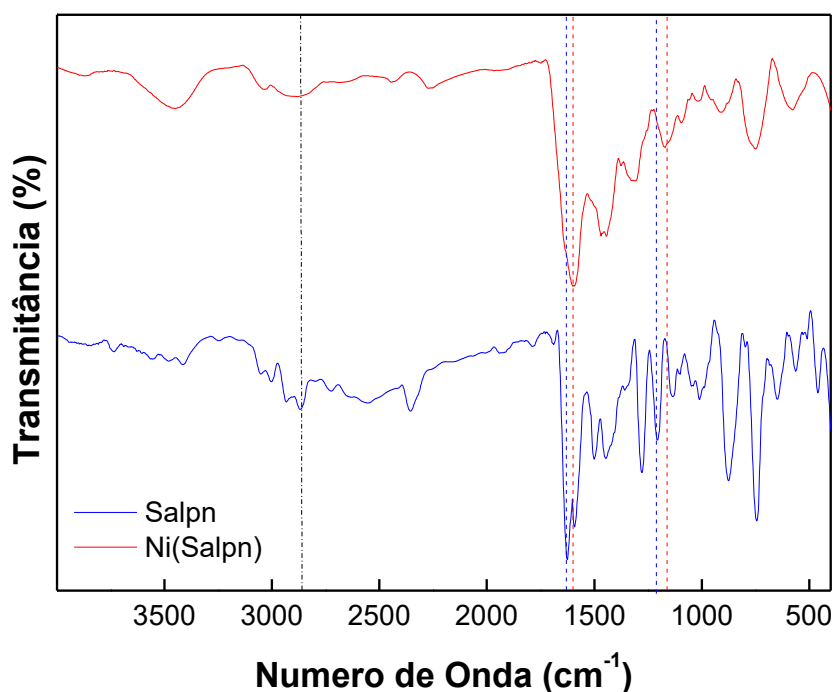
A análise por FTIR é comumente analisada de acordo com frequências típicas de vibrações atribuídas a um específico grupamento presente. De acordo com a Figura 18 foram atribuídas às bandas características de compostos do tipo Base de *Schiff*, para ambos compostos, essas bandas remetem-se aos estiramentos C=C, C=N e C-O [120, 122].

De modo comparativo, os espectros do ligante e do complexo apresentam grande semelhança a cerca das bandas vibracionais, tendo como exceção as bandas relacionadas ao alongamento de ligação O-H, presente em aproximadamente 2865 cm^{-1} .

Através do espectro de absorção no IR com transformada de Fourier, foi possível observar deslocamentos das bandas para região com menor energia. Sendo possível observar o deslocamento da banda atribuída ao alongamento da ligação C=N em decorrência da formação das ligações entre o metal Ni e os átomos de O.

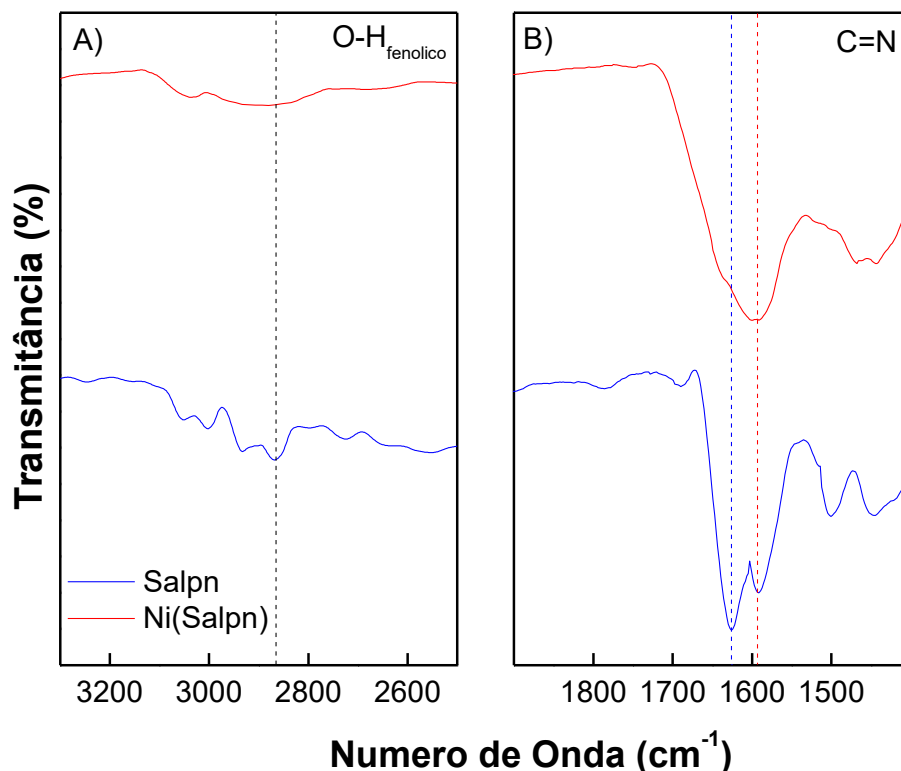
Analogamente, este efeito foi observado para as demais bandas presentes no espectro apresentado na figura 18.

Figura 18 – Espectro de absorção no IR com transformada de Fourier para o monômero *Salpn* e o complexo $\text{Ni}(\text{Salpn})$.



Os deslocamentos das bandas de estiramentos C=N de 1626 para 1594 cm^{-1} , C-O de 1426 para 1338 cm^{-1} e de 1205 a 1170 cm^{-1} , estes deslocamentos das bandas para valores de menores frequências, são evidências claras da coordenação do Ni no centro de coordenação (N_2O_2) do ligante [119] e podem ser melhores visualizadas na figura 19.

Figura 19- Espectros vibracionais de absorção na região do IV referente: **A)** Região ampliada da ligação C=N e **B)** Região ampliada da ligação O-H_{fenólico}.



Os valores das principais bandas vibracionais e as respectivas atribuições estão listados na tabela 4.

Tabela 4- Valores de numero de onda e suas respectivas atribuições observadas nos espectros vibracionais.

Ligante <i>Salpn</i>		Complexo <i>Ni(Salpn)</i>	
Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
2865	O-H _{fenólico}	-	-
1626	C=N	1594	C=N
1426	C=C	1338	C=C
1207	C-O	1170	C-O

5.2. Modificação do eletrodo por eletropolimerização

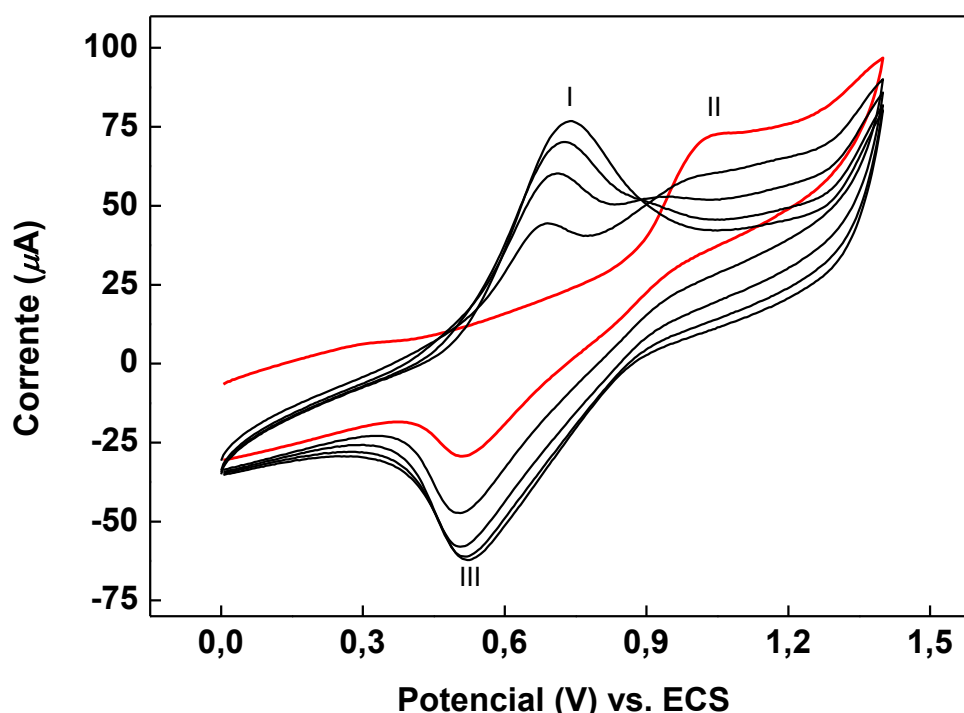
Para obtenção do eletrodo modificado quimicamente EMQ, o substrato condutor foi recoberto com um filme fino do complexo de Ni(*Salpn*) por voltametria cíclica, utilizando uma célula eletroquímica convencional aplicando varreduras cíclicas de potenciais com a finalidade de obtenção do nano-metalopolimero poli[Ni(*Salpn*)].

O perfil voltamétrico da eletropolimerização do nano-metalopolimero apresentou alto grau de semelhança com a eletropolimerização de outros complexos do tipo base de *Schiff* [16, 86].

A polimerização do Ni(*Salpn*) ocorre em duas etapas, primeiramente é realizada a oxidação do monômero na interface entre substrato e solução e posteriormente acontece a formação das ligações entre as moléculas do monômero oxidado no substrato

A Figura 20 confirma a polimerização anódica do complexo de Ni(*Sapn*) por voltametria cíclica, sendo possível observar o crescimento do filme polimérico de poli[Ni(*Salpn*)] devido ao incremento de corrente após cada ciclo de varredura de potencial.

Figura 20- Voltamograma cíclico de eletropolimerização do complexo Ni(*Salpn*) em diclorometano contendo 0,1 mol L⁻¹ de PTBA em uma velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ em 5 ciclos.



De acordo com a Figura 20, pode ser observada uma diferença significativa entre o primeiro ciclo de potenciais e os demais. O primeiro ciclo apresenta dois processos distintos, sendo o primeiro no potencial de aproximadamente 1,0 V vs ECS (*pico II*), referente a formação dos cátions radicais e o segundo processo observado em um potencial de 0,66 V vs ECS, o qual remete-se a redução do metal presente no filme no substrato condutor.

Nos demais ciclos de eletropolimerização há um decréscimo do valor de corrente do pico II, evidenciando a diminuição da concentração de cátions radicais responsáveis pela formação do filme, concluindo assim que o primeiro ciclo de potencial é a etapa iniciadora do processo de eletropolimerização.

Um processo redox quasi-reversível, com $E_{pa} = 0,73$ V e $E_{pc} = 0,51$ V vs ECS, atribuídos ao par redox Ni^{2+}/Ni^{3+} pode ser observado à partir do segundo ciclo um incremento de corrente do par redox (*pico I/picoIII*) diretamente proporcional com o número de ciclo, indicando o aumento da concentração de material eletroativo na superfície do substrato.

Durante o processo de estudo de modificação por eletropolimerização foram estudados todos os fatores influentes diretos no êxito da construção do sensor. Dentre estes parâmetros estão, a natureza do substrato condutor, solvente da solução do monômero, eletrólito de suporte, intervalo de potencial de varredura cíclica, números de ciclos de potenciais aplicados e velocidade de varredura de potencial na etapa da de eletropolimerização.

Os resultados dos estudos para cada parâmetro supracitado serão discutidos mais detalhadamente no decorrer deste tópico.

5.2.1 Estudo do substrato condutor

A escolha do substrato condutor a ser modificado é um parâmetro crucial para a formação de filmes poliméricos de alto desempenho eletroquímico, este deve possuir propriedades intrínsecas apropriadas para a melhor resposta da modificação e aplicação futura do sensor.

Neste trabalho foram estudados como substrato condutor, carbono vítreo (CV), óxido de índio dopado com estanho (ITO), óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e o eletrodo convencional de disco de platina.

Analisando a figura 21, podem ser observados comportamentos distintos para cada substrato utilizado. Os substratos de Carbono Vítreo, FTO e ITO apresentaram uma grande diferença de potenciais de picos do par redox em comparação ao substrato de platina, tornando assim o processo termodinamicamente desfavorecido.

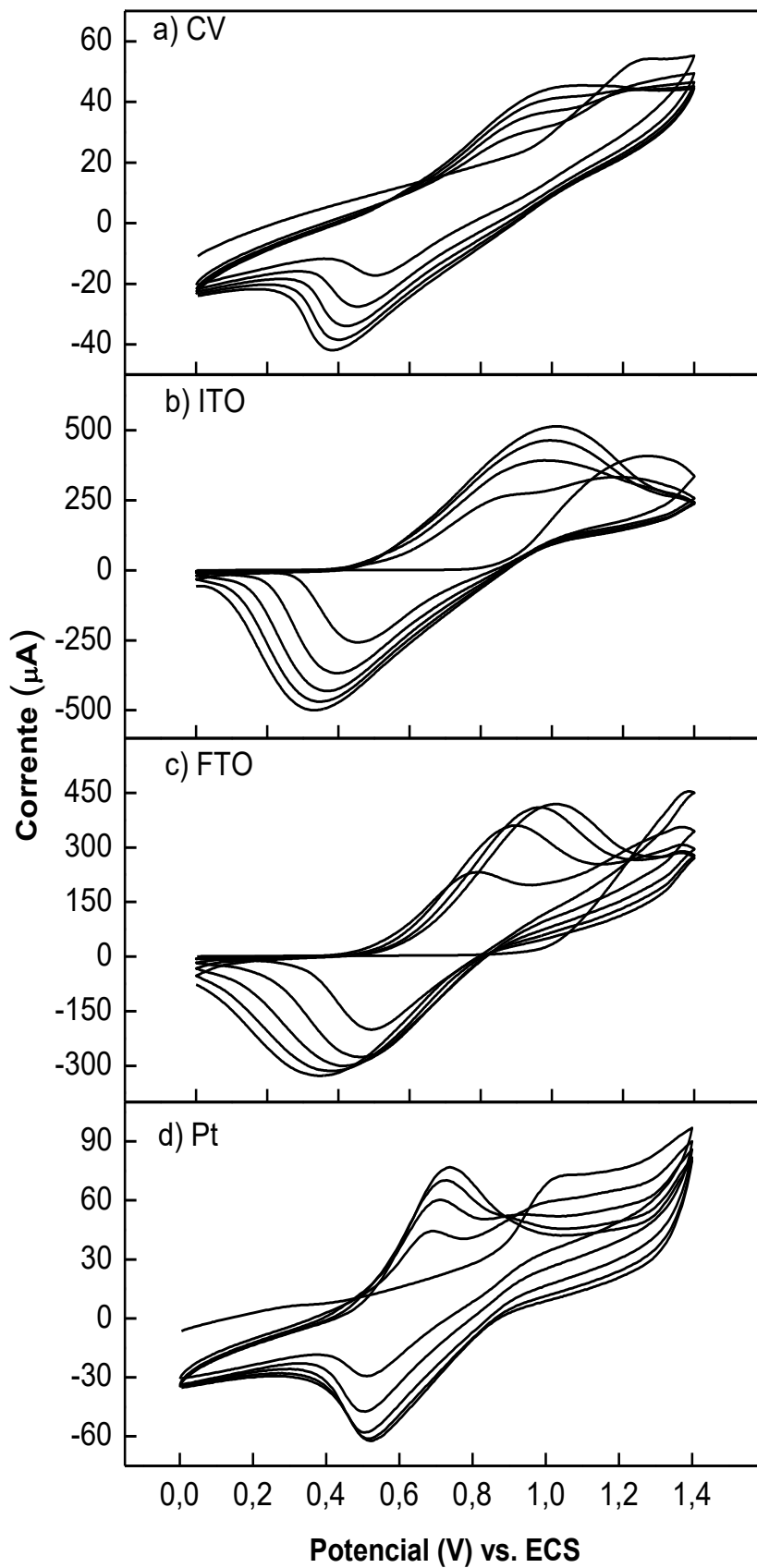
A cerca dos potenciais de picos anódicos e catódicos, foi possível observar que a platina não apresentou deslocamento significativo no valor de potencial de pico com relação ao aumento do número de ciclos, fato observado nos demais substratos estudados. O deslocamento do potencial de pico para regiões mais positivas, no caso do potencial de pico anódica, pode ser explicado devido à diferença de condutividade dos substratos.

O comportamento do substrato de carbono vítreo quando comparado com o substrato de platina era um resultado esperado, pois as reações eletroquímicas utilizando substratos a base de carbono são normalmente mais lentas em relação a eletrodos metálicos, causando uma dependência da estrutura e de prévios procedimentos de preparo da superfície para alterar a cinética de transferência de elétrons [123].

Compostos baseados em carbono, assim como o carbono vítreo, apresentam uma menor condutividade elétrica frente aos substratos de metais nobres. Portanto estes materiais encontram dificuldades na transferência de elétrons, diminuindo a velocidade das reações que ocorrem na superfície do eletrodo.

Os substratos FTO e ITO foram estudados e utilizados em alguns estudos neste trabalho devido ao fato de permitirem a obtenção de informações que caracterizam quimicamente e morfologicamente o filme formado. Sendo facilmente utilizado para processos envolvendo a incidência de luz e a possibilidade de fácil ruptura do eletrodo em tamanhos adequados à inserção e fixação nos equipamentos de caracterização.

Figura 21 – Voltamogramas cíclicos de eletropolimerização do complexo Ni(*Salpn*), em DCM contendo PTBA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e 3 mmol L^{-1} do monômero em diferentes substratos, sendo: a) CV, b) ITO, c) FTO e d) Pt.



Diante do estudo dos substratos de ITO e FTO como eletrodo de trabalho, foi possível observar uma baixa afinidade do filme polimérico formado com substrato destes vidros dopados, causando assim a perda de aderência durante processos de ciclagens em solução aquosa.

De acordo com a resposta do perfil eletroquímico no processo de eletropolimerização, foi selecionado como substrato condutor o eletrodo de platina para a execução dos estudos futuros por apresentar, menores valores de diferença de potencial e pequeno deslocamento destes picos e alta afinidade entre polímero/substrato.

Para melhor visualização as informações discutidas acima foram tabeladas e apresentadas na tabela 5.

Tabela 5- Parâmetros comparativos da eficiência dos substratos condutores na eletropolimerização do poli[Ni(*Salpn*)]

Substrato	ΔE	Deslocamento E_{pa}	Aderência
	(V vs ECS) 5º ciclo	(V vs ECS) 2º → 5º ciclo	
Carbono Vítreo	0,65	0,16	Alta
ITO	0,70	0,18	Baixa
FTO	0,67	0,12	Baixa
Platina	0,22	0,04	Alta

5.2.2. Estudo do solvente na eletropolimerização

Com a finalidade de estudar a influência do solvente orgânico na etapa de polimerização foi utilizados os seguintes solvente: Acetonitrila (ACN), Clorofórmio (CF), Diclorometano (DCM), Dimetilacetamida (DMA), Dimetilformamida (DMF) e Dimetilsulfóxido (DMSO) e Tetraidrofurano (THF).

Devido à alta viscosidade os solventes DMA, DMF e DMSO, não foram selecionados pelo fato de influenciarem diretamente na condutividade do meio, afetando a velocidade de transporte de carga e dificultando o processo de difusão das espécies do monômero. Além da nucleofilicidade destes solventes, os quais possuem um caráter nucleofílico, competindo na reação de polimerização.

A Figura 22 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos no processo de eletropolimerização do complexo Ni(*Salpn*), sendo realizada com 3,0 mmol L⁻¹ de Ni(*Salpn*), em 0,1 mol L⁻¹ de PTBA com eletrodo de platina em, CF, DCM, ACN e THF em 5 ciclos de potenciais com intervalo de varredura de 0 a 1,4 V vs ECS a uma velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹.

Todas as soluções foram desaeradas com gás N₂ por 30 minutos para eliminação do oxigênio eletroativo e após a formação do metalopolímero, foi avaliado o desempenho eletroquímico em solução aquosa 0,5 mol L⁻¹ KCl.

O complexo de Ni(*Salpn*), apresentou diferença significativa de solubilidade nos solventes utilizados, mostrando a maior solubilização ocorreu para o DCM e uma solubilização não totalmente efetiva para ACN, THF e CF.

De acordo com os perfis voltamétricos de eletropolimerização, foi possível observar a influência diretamente proporcional da solubilidade do monômero na magnitude das correntes de picos. O voltamograma referente ao DCM apresentou maior intensidade de corrente de pico, evidenciando a maior concentração efetiva do complexo dissolvido no meio.

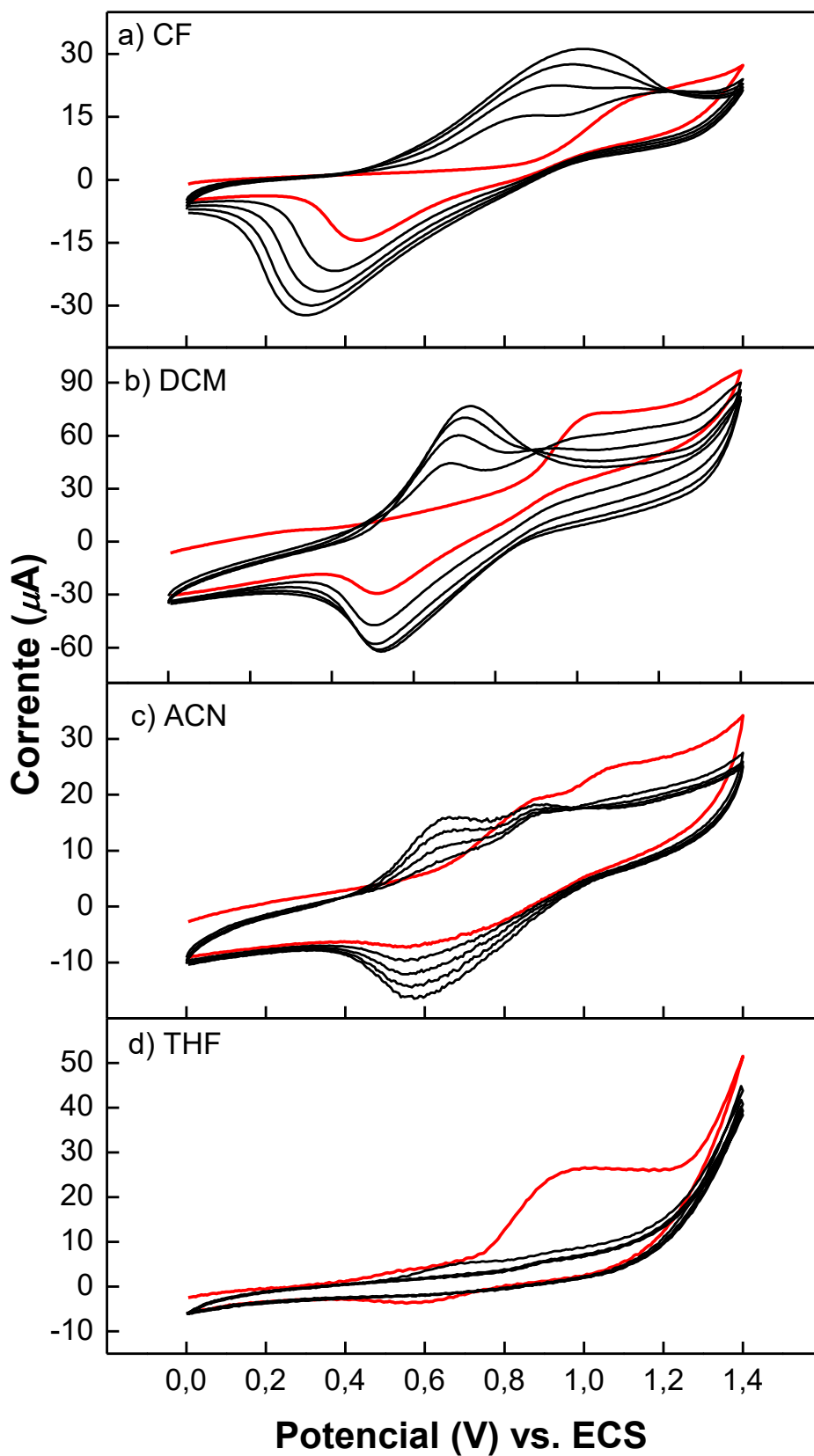
Com relação ao TFH, mesmo ocorrendo uma boa solubilização, durante o processo de preparo da solução foi verificado o desprendimento de gás, atribuído a possível ruptura de ligações do composto, impossibilitando assim a propagação da eletropolimerização.

A tabela 6 apresenta os valores de condutividade e viscosidade dos solventes utilizados neste estudo [124].

Tabela 6- Propriedades físicas e químicas dos solventes de eletropolimerização

Solvente	Condutividade (S cm⁻¹) 25°C	Viscosidade (cP) 25°C
Acetonitrila	6,0 x 10 ⁻¹⁰	0,341
Clorofórmio	-	0,563
Diclorometano	4,0 x 10 ⁻¹¹	0,393
Dimetilacetamida	1,0 x 10 ⁻⁷	0,927
Dimetilformamida	6,0 x 10 ⁻⁸	0,802
Dimetilsulfóxido	2,0 x 10 ⁻⁸	4,70
Tetrahidrofurano	-	0,460

Figura 22 – Voltamogramas cíclicos para a eletropolimerização de $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de *Salpn* com eletrodo de platina em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA e uma velocidade de varredura de potenciais de 100 mV s^{-1} . A) CF, em B) DCM, em C) ACN e em D) THF.



De acordo com a literatura [125], o solvente exerce um papel crucial na formação dos polímeros constituídos de complexos do tipo base de Schiff. A eletropolimerização anódica ocorre mais facilmente em solventes com baixo caráter doador de elétrons, assim como a ACN e DCM.

O baixo caráter doador de elétrons, também conhecido como Número Doador Gutmann (DN), está diretamente relacionado com o mecanismo de eletropolimerização de metalopolímeros por colunas moleculares, formando à partir da interação entre os orbitais d do centro metálico e o sistema π -conjugado dos anéis benzênicos do monômero adjacente [18, 85, 86].

De acordo com a Figura 22, o melhor perfil de eletropolimerização deu-se utilizando como solvente o diclorometano. Foi possível observar a formação do filme polimérico evidenciado devido ao gradual incremento de corrente anódica e catódica para cada ciclo de potencial.

A escolha do solvente baseou-se também na intensidade de corrente em cada processo, assim como a diferença de potenciais de pico, com base nestes parâmetros o diclorometano apresentou um maior incremento de corrente e o menor valor de sobrepotencial perante os demais solventes estudados.

5.2.3. Estudo do eletrólito de suporte na etapa de eletropolimerização

Analogamente ao solvente, o eletrólito de suporte utilizado é crucial no bom desempenho dos nano-metalopolímeros. A natureza do eletrólito de suporte utilizado, interfere diretamente na formação do filme polimérico, devido ao alojamento dos íons entre as colunas moleculares durante o processo de eletropolimerização, alterando a morfologia e propriedades eletroquímicas do poli[Ni(*Salpn*)], como por exemplo, a limitação de processos redox [126-128].

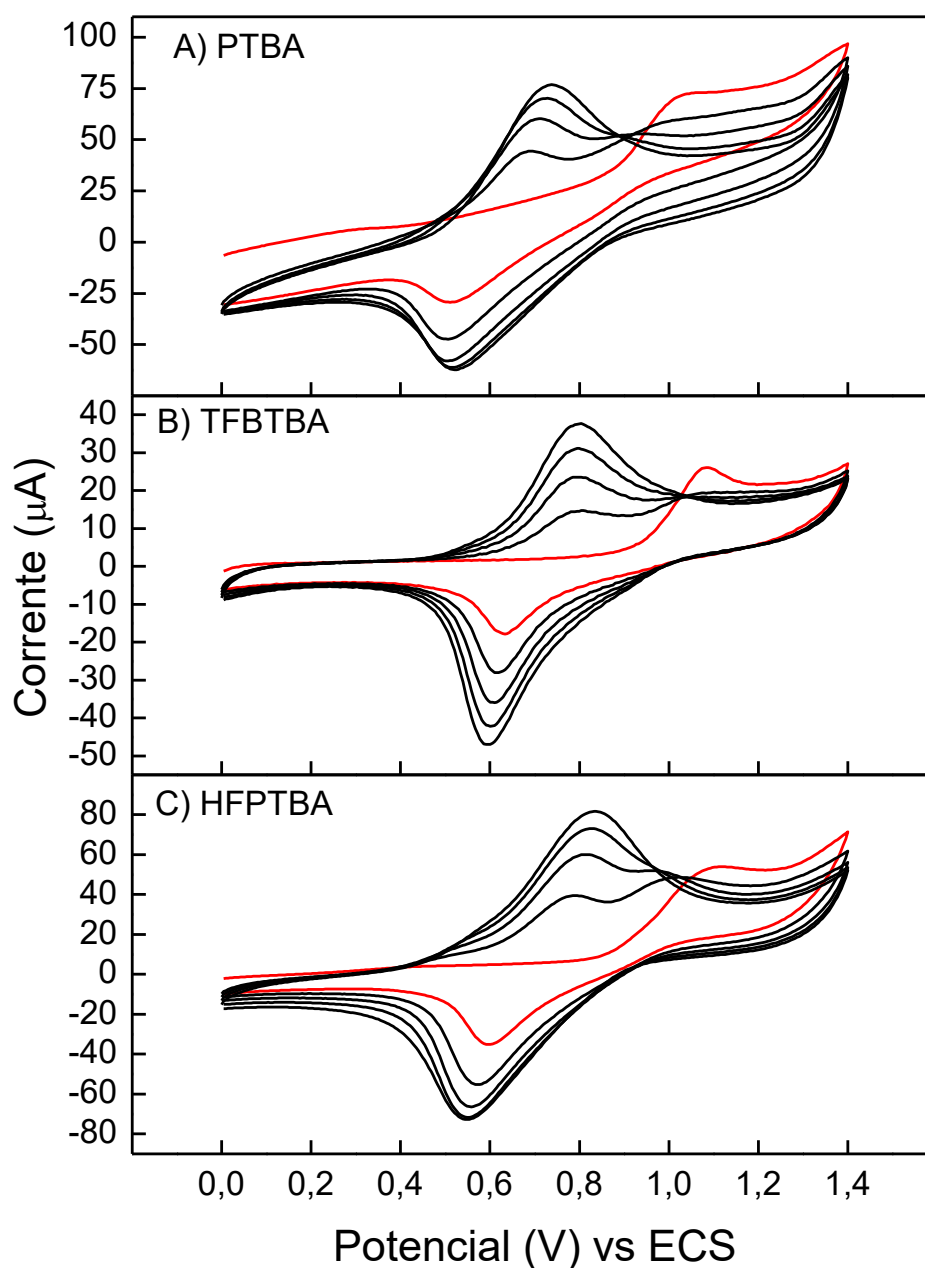
Foi estudada a influência dos seguintes eletrólitos de suporte: Perclorato de Tetrabutylamônio (PTBA), Tetrafluoroborato de Tetrabutylamônio (TFBTBA) e Hexafluorofosfato de Tetrabutylamônio (HFPTBA), todos em concentração 0,1 mol L⁻¹.

Devido à formação na forma de colunas moleculares um aspecto importante para a boa formação do filme polimérico é o tamanho do ânion proveniente do eletrólito de suporte que será inserido entre as colunas. Os ânions BF₄⁻ e ClO₄⁻ e

PF_6^- com raios iônicos de 0,230, 0,241 e 0,250 nm respectivamente foram estudados.

A figura 23 apresenta os voltamogramas cíclicos correspondentes à etapa de eletropolimerização contendo diferentes eletrólitos de suporte. Os perfis voltamétricos tiveram uma grande semelhança para os três eletrólitos estudados.

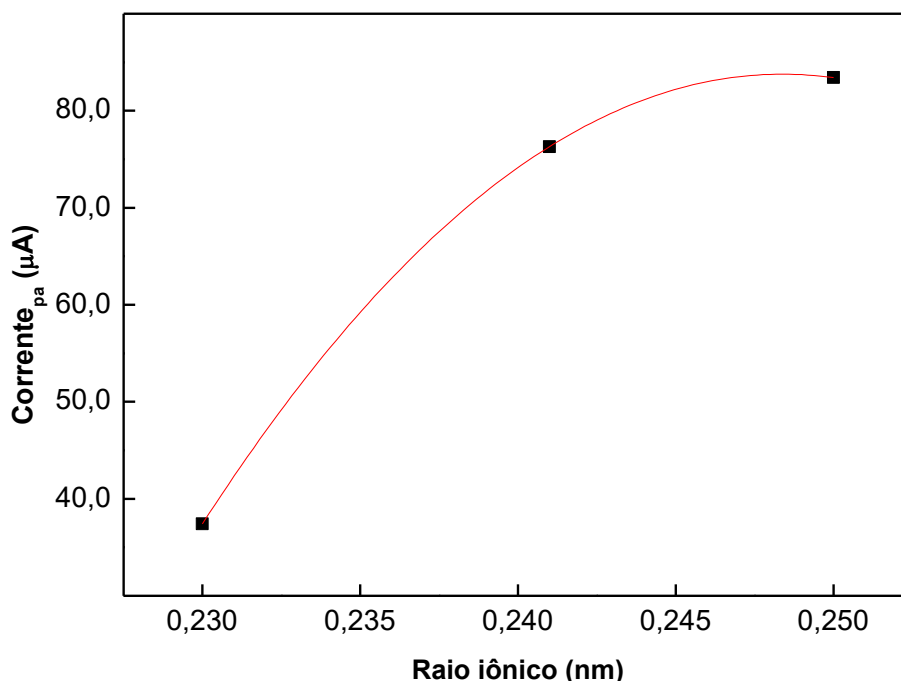
Figura 23 – Voltamogramas cíclicos para a eletropolimerização de $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de *Salpn* com eletrodo de platina em diclorometano e uma velocidade de varredura de potenciais de 100 mV s^{-1} contendo: A) PTBA, B) TFBTBA, C) HFPTBA a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.



Os ânions estudados apresentaram uma correlação do raio iônico com a magnitude de corrente de pico, sendo possível observar na Figura 24 um incremento da corrente de pico anódico de acordo com o aumento do raio iônico do ânion.

A formação do filme polimérico realizada por colunas moleculares requer o contra balanço de cargas entre o material da superfície contendo o metal e o ânion do eletrólito. Desta forma, o decréscimo do raio iônico do ânion do eletrólito de suporte provoca uma redução na quantidade de material depositado a cada ciclo. Em contra partida o ânion mais volumoso possibilita que uma maior concentração de espécie eletroativa seja formada.

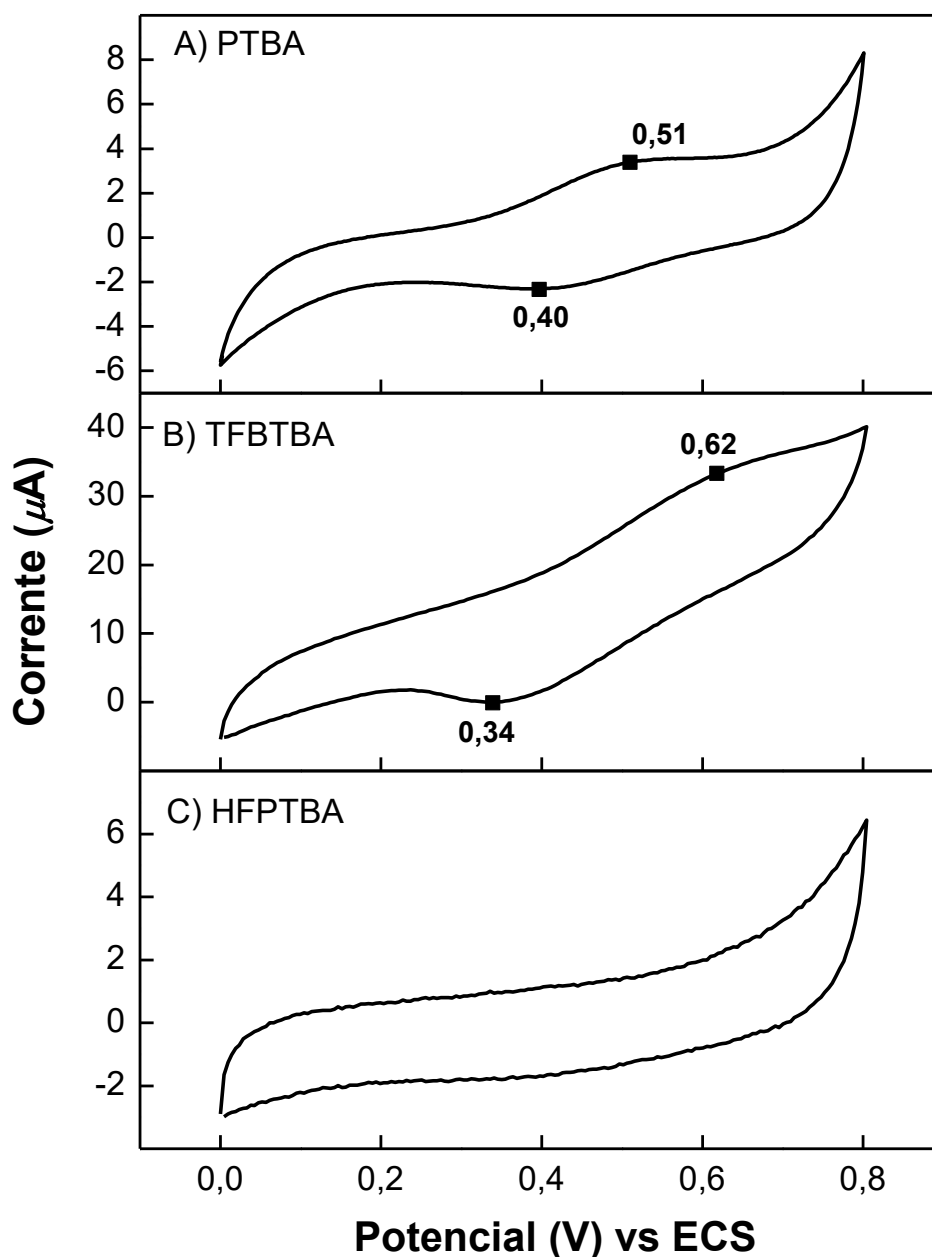
Figura 24- Correlação entre raio iônico do ânion do eletrólito de suporte e a corrente de pico anódica na etapa de eletropolimerização.



O comportamento eletroquímico do eletrodo de platina modificado foi verificado por voltametria cíclica em solução aquosa de KCl 0,5 mol L⁻¹, em uma velocidade de varredura de 25 mV s⁻¹ e intervalo de potencial de 0,0 a 1,4 V vs ECS.

De acordo com a figura 25 observou-se uma diferença na resposta eletroquímica dos filmes poliméricos formados com diferentes eletrólitos de suporte.

Figura 25 – Voltamograma cíclico do comportamento eletroquímico em solução aquosa de KCl 0,5 mol L⁻¹ ($v=25$ mV s⁻¹) do eletrodo modificado com poli[Ni(*Salpn*)], eletropolimerizado em DCM e PTBA 0,1 mol L⁻¹.



De acordo com a figura acima, podemos observar uma grande diferença nos perfis voltamétricos em solução aquosa de KCl.

O filme polimérico formado com o HFPTBA apresentou um voltamograma sem pares redox demonstrando que não houve formação significativa de filme na superfície do eletrodo. O grande raio iônico deste ânion faz com que as colunas moleculares sejam formadas umas distantes umas das outras, dificultando a transferência de carga no material formado.

Para o nano-metalopolímero eletropolimerizado com TFBTBA foi possível observar a presença de um par redox em baixa resolução, com $\Delta E = 0,28$ V vs ECS. Neste caso o filme apresentou um comportamento regular devido o raio iônico menor possibilitar uma maior mobilidade do monômero dificultando o arranjo dos ânions entre as colunas, formando assim colunas de forma desordenadas.

Os valores de raio iônico dos ânions provenientes dos eletrólitos de suportes utilizados e suas informações estão listados na Tabela 7.

Entretanto, o filme polimérico contendo PTBA como eletrólito de suporte, apresentou um par redox bem definido com $\Delta E = 0,11$ V vs ECS. Sendo assim considerado o ânion possui o tamanho adequado para a melhor formação da colunas moleculares.

Tabela 7- Eletrólitos de suportes, ânions e seus respectivos raios iônicos comparados com as informações obtidas no presente estudo.

Eletrólito	Ânion	Raio iônico (nm)	I_{pa} (μA)	ΔE (V) vs ECS
PTBA	ClO_4^-	0,241	~76,30	0,11
TFBTBA	BF_4^-	0,230	~37,43	0,28
HFPTBA	PF_6^-	0,250	~83,41	-*

* O eletrólito HFPTBA não apresentou par redox no estudo aquoso.

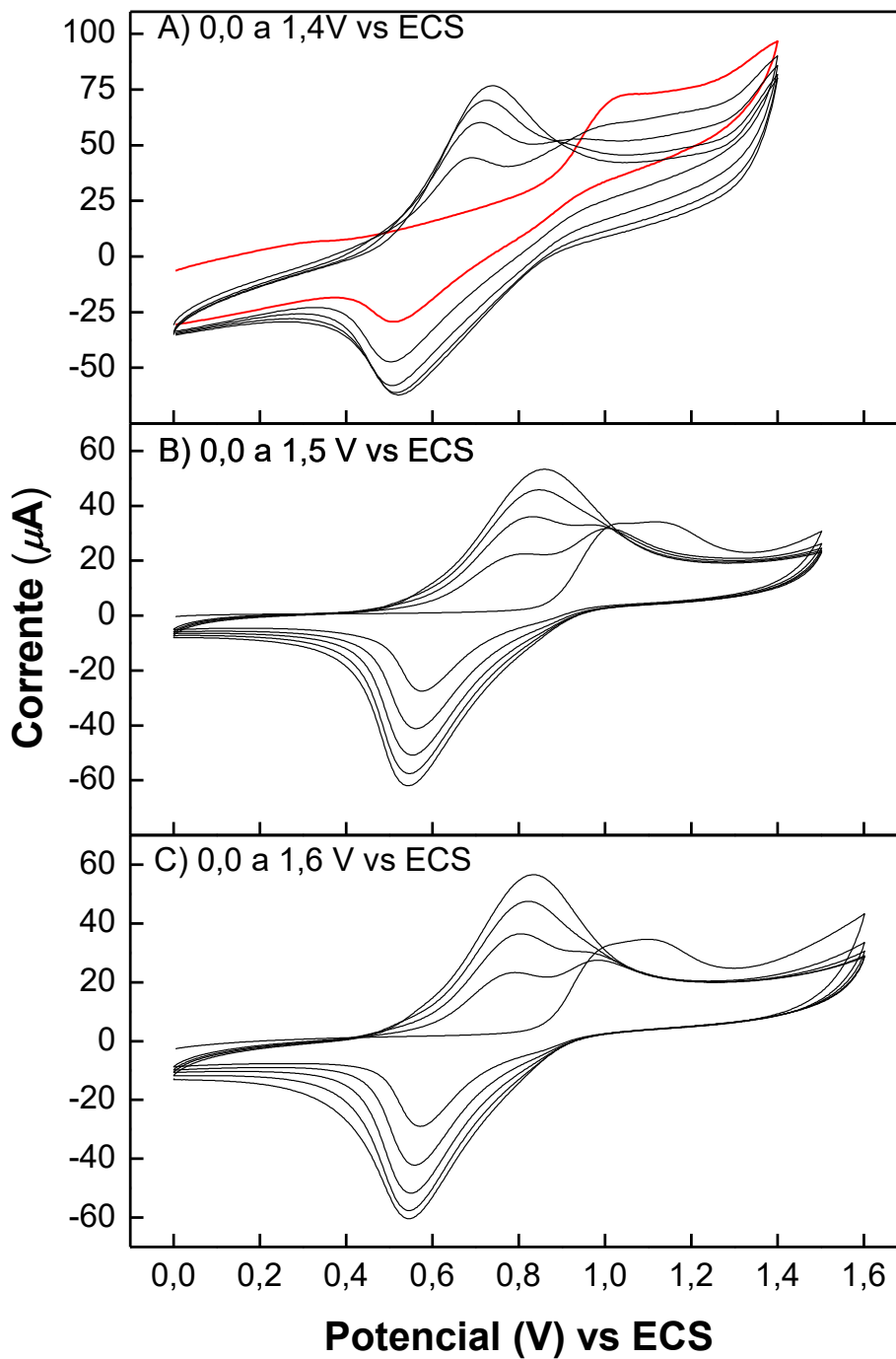
Desta forma, o eletrólito de suporte utilizado no trabalho foi o PTBA, apresentando uma satisfatória eletropolimerização do complexo Ni(*Salpn*), boa resposta voltamétrica frente o estudo aquoso, com um perfil voltamétrico bem definido comparado aos demais eletrólitos.

5.2.4. Influência do intervalo de potenciais na eletropolimerização

A formação de filme polimérico em substratos condutores pode ser realizada de maneiras diferentes, como por exemplo, em condições potencioestáticas (aplicação de potencial fixo) [129], galvanostáticas (Aplicação de corrente fixa) [130] e potenciodinâmicas (aplicação de ciclos de potenciais) [65, 131].

Dentre as técnicas acima citadas, as potenciodinâmicas apresentam certas vantagens perante as demais, a possibilidade de controle dos potenciais aplicados e a velocidade de varredura são algumas delas, propiciando assim o controle total da formação do filme.

Figura 26 – Voltamograma cíclico para eletropolimerização do complexo Ni(*Salpn*) em DCM, PTBA 0,1 mol L⁻¹ e diferentes janelas de potenciais, sendo: A) 0,0 a 1,4 V, B) 0,0 a 1,5 V e C) 0,0 a 1,6 V vs. ECS.

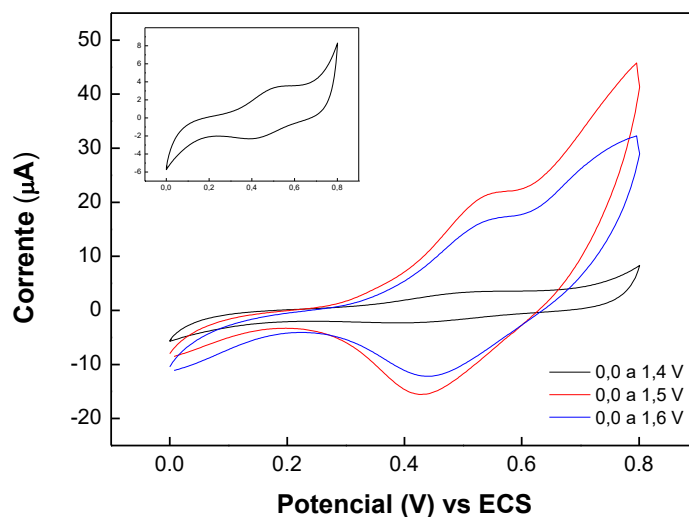


Contudo, os intervalos de varredura de potenciais têm uma influência direta na formação da estrutura dos metalopolímeros, neste trabalho foram estudadas três diferentes janelas: de 0,0 a 1,4 V; 0,0 a 1,5 V e 0,0 a 1,6 V vs. ECS, conforme Figura 26.

Com relação a magnitude de corrente pode-se observar uma maior eficiência na eletropolimerização correspondente a janela de potencial de 0,0 a 1,4 V vs ECS, atingindo aproximadamente $i_{pa} = 77,3 \mu\text{A}$, enquanto nas demais janelas o valor de $i_{pa} = 53,0 \mu\text{A}$. Desta forma, nota-se que a aplicação de potenciais acima de 1,4 V vs ECS afeta a estabilidade do cátion radical formado, limitando o crescimento do filme polimérico.

A Figura 27 apresenta os voltamogramas cíclicos do comportamento eletroquímico dos filmes poliméricos em KCl 0,5 mol L⁻¹ formados em diferentes janelas de varreduras de potenciais de eletropolimerização.

Figura 27 – Voltamograma cíclico para cada filme polimérico formado em diferentes janelas de potenciais, em KCl 0,5 mol L⁻¹ a uma velocidade de 25 mV s⁻¹. Insert: Voltamograma de 0,0 a 1,4 V vs ECS.



Os voltamogramas expostos na Figura 27 apresentaram maiores valores de correntes de potenciais de picos para as janelas de potenciais com limite superior de 1,6 e 1,5 V, respectivamente.

Em contra partida, o voltamograma com limite superior de potencial de 1,4 V vs ECS mesmo apresentando menor valor de corrente de pico, nota-se a melhor resposta voltamétrica em relação ao par redox (Ni(II)/Ni(III)), acarretando em uma

alta definição dos processos e uma menor variação de potenciais de pico ($\Delta E = 0,095 \text{ V}$), indicando um processo mais reversível frente os demais.

Desta forma, os posteriores foram executado no substrato de platina em uma solução de diclorometano, contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA, numa janela de potencial de $0,0$ a $1,4 \text{ V vs ECS}$.

5.2.5. Estudo da velocidade de varredura na eletropolimerização

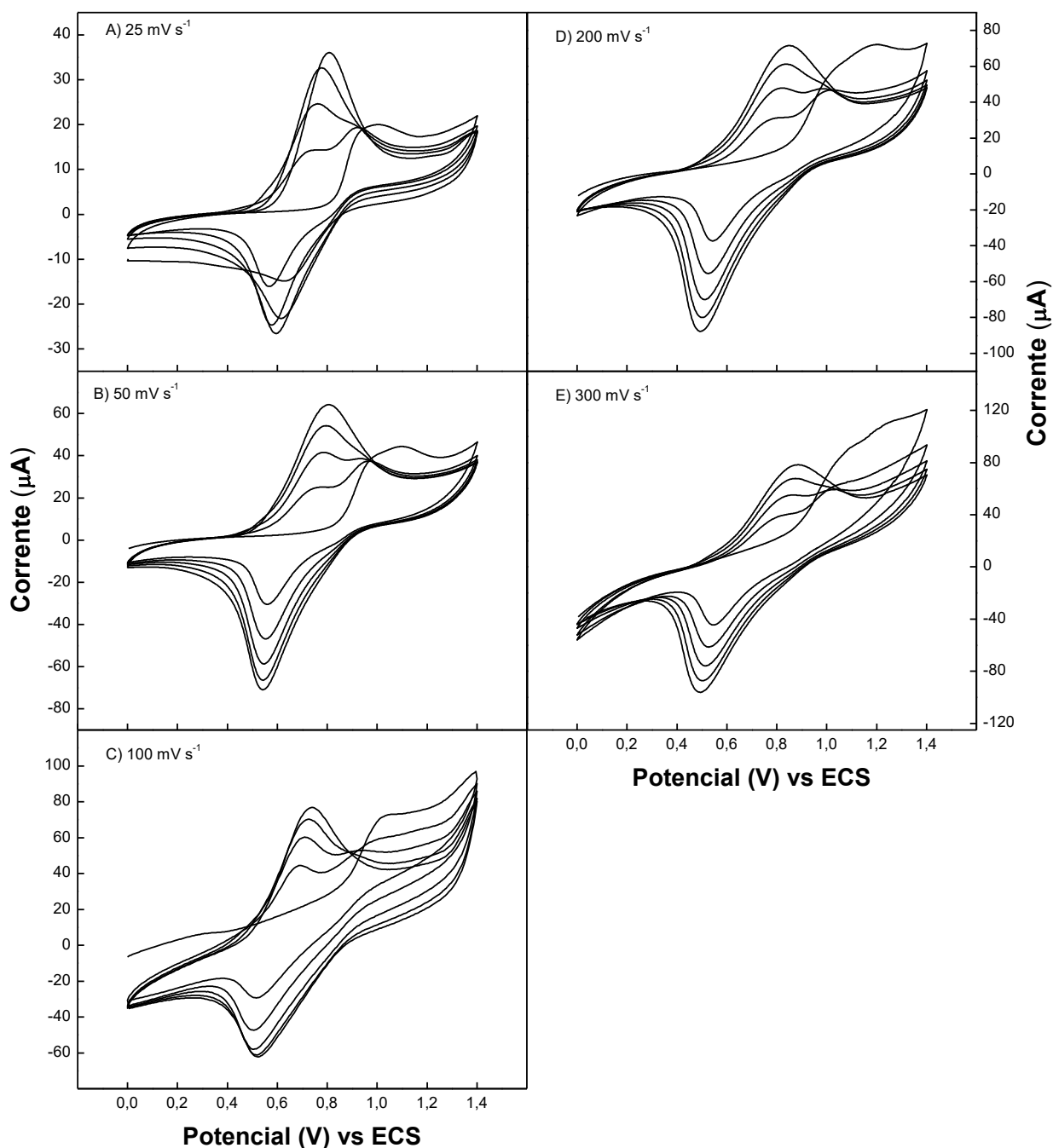
A velocidade de varredura de ciclos de potenciais durante o processo de eletropolimerização é fator determinante nas propriedades físicas e químicas do metalopolímero. Foram estudadas diferentes velocidades de varreduras de potenciais (25 a 300 mV s^{-1}) na etapa de eletropolimerização do eletrodo modificado com Ni(*Salpn*).

Os filmes poliméricos formados com velocidades de varreduras baixas são compactos e regulares. Em contrapartida, filmes produzidos com altas velocidades de varreduras são mais desordenados, devido ao fato de não fornecer um tempo hábil para que uma concentração significativa seja eletrodepositada na superfície do eletrodo.

Nota-se que na Figura 28 os voltamogramas apresentaram certa semelhança no perfil de eletropolimerização, exceto para a velocidade de 300 mV s^{-1} , na qual houve uma grande formação de cátions radicais no primeiro ciclo, porém, a alta velocidade de varredura não possibilitou o incremento da corrente de pico proporcionalmente à formação dos cátions radicais.

Uma alteração significativa no 5º ciclo do voltamograma referente a velocidade de 25 mV s^{-1} , apresentando um decréscimo no valor de corrente de pico catódica, fato atribuído ao grande acúmulo e material na superfície do eletrodo.

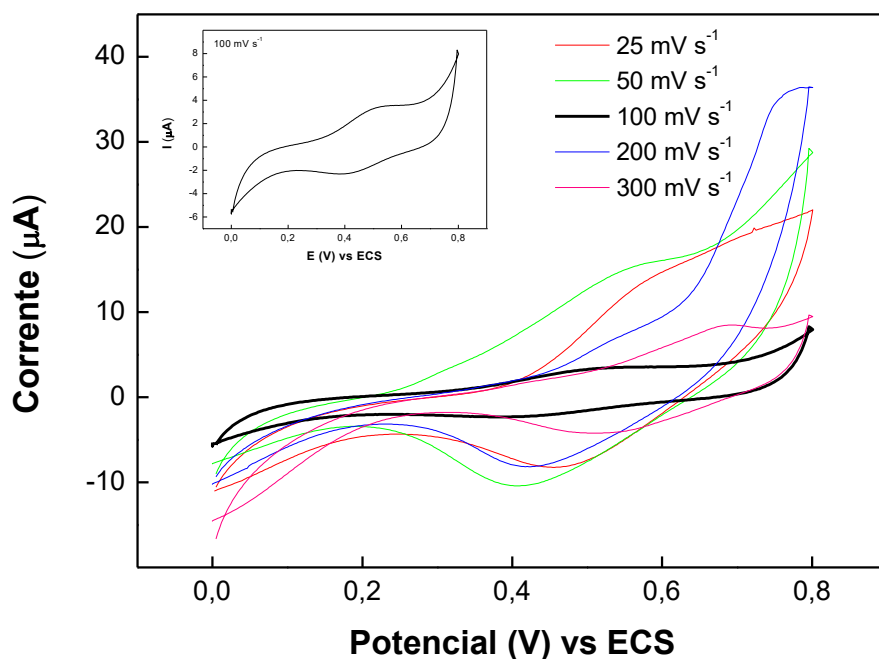
Figura 28 – Eletropolimerização do monômero Ni(*Salpn*) em Diclorometano, contendo 0,1 mol L⁻¹ de PTBA em uma intervalo de potencial de 0,0 a 1,4 V vs. ECS em diferentes velocidades de varreduras, sendo: A) 25 mV s⁻¹, B) 50 mV s⁻¹, C) 100 mV s⁻¹, D) 200 mV s⁻¹ e E) 300 mV s⁻¹.



A resposta eletroquímica de cada eletrodo modificado foi avaliada em solução aquosa de KCl 0,5 mol L⁻¹, com a finalidade de determinar a melhor velocidade de varredura no processo de eletropolimerização.

A Figura 29 demonstra a influência da velocidade de varredura na etapa de eletropolimerização

Figura 29– Voltamogramas cíclicos do estudo aquoso para os filmes poliméricos formados com diferentes velocidades de varredura em DCM, PTBA 0,1 mol L⁻¹ e janela de potencial de 0,0 a 1,4 V vs. ECS.



Com relação ao desempenho eletroquímico dos filmes em solução aquosa foi possível observar uma proporcionalidade da velocidade de varredura com o coeficiente de espécie ativa. Os valores de velocidades de varredura mais altas apresentaram um menor coeficiente de espécie ativo, confirmando assim que devido a alta velocidade não há tempo hábil para uma formação organizada e eficaz do filme polimérico.

Em contrapartida, as velocidades menores que 100 mV s⁻¹ apresentaram um grande acúmulo de material no substrato, dificultando assim a transferência eletrônica, fato observado devido aos altos valores de ΔE_p e baixa resolução de picos.

Dessa forma a velocidade de varredura adequada para continuação dos trabalhos foi de 100 mV s⁻¹, haja vista que nessa velocidade de eletropolimerização foi possível a obtenção de um filme ultrafino com coeficiente de espécie ativa de

7,39 $\eta\text{mol cm}^{-2}$ [132], além de apresentar o melhor perfil na etapa de eletropolimerização e melhor definição dos picos em solução aquosa.

5.2.6. Influência da concentração do monômero Ni(*Salpn*)

Com o intuito de buscar a melhor formação do nano-metalopolímero sobre a superfície do eletrodo de platina foi estudada a concentração do monômero presente na solução de eletropolimerização (2, 3, 4 e 5 mmol L^{-1}), conforme Figura 30.

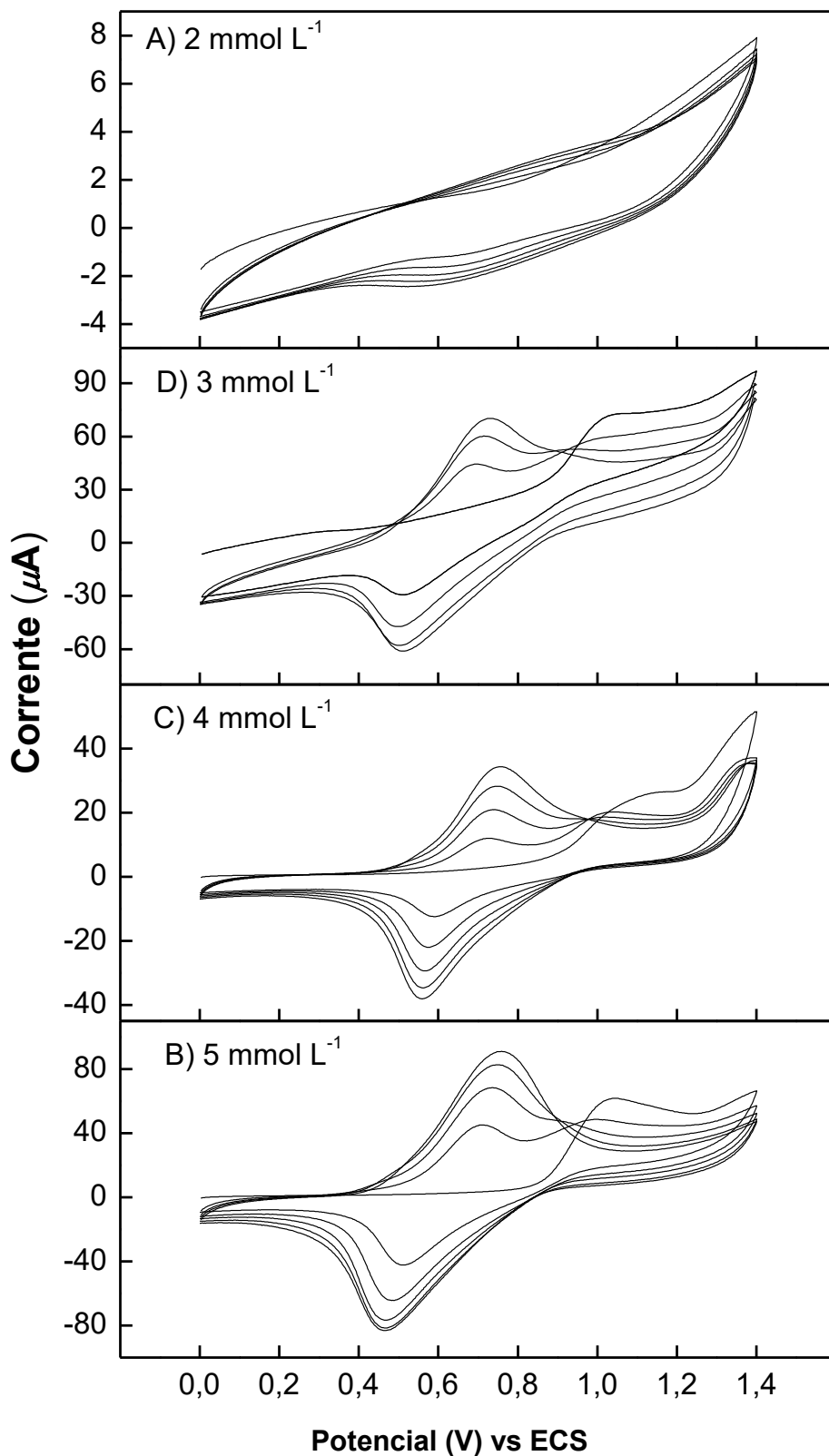
Os voltamogramas referentes às eletropolimerizações realizadas com diferentes concentrações do monômero evidenciam a dificuldade na formação do filme para a concentração de 2 mmol L^{-1} do complexo, não apresentando o perfil típico da eletropolimerização do poli[Ni(*Salpn*)].

A informação obtida para a concentração de 2 mmol L^{-1} sugere que a diminuição da concentração de monômero na solução de eletropolimerização não foi suficiente para atingir uma concentração de cátions radicais necessária para a inicialização da reação.

A eletropolimerização para as demais concentrações obteve perfis voltamétricos satisfatórios, possuindo muita semelhança entre estes. O aumento da concentração de monômero na solução de eletropolimerização aumenta a disponibilidade de material para a formação do filme polimérico.

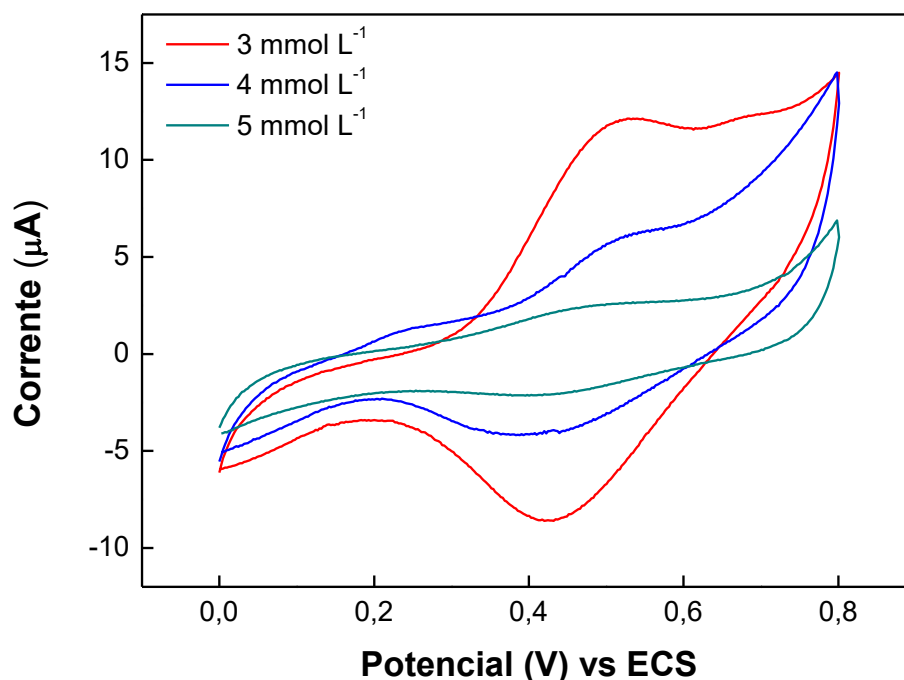
Entretanto, o aumento da concentração do monômero proporciona um aumento na ΔE_p dos voltamogramas de eletropolimerização, decorrente da maior dificuldade de difusão das espécies até a superfície do eletrodo.

Figura 30 – Voltamogramas cíclicos de eletropolimerização do complexo de Ni(*Salpn*) em DCM, PTBA 0,1 mol L⁻¹ e janela de potencial de 0,0 a 1,4 V vs. ECS em uma velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹, para diferentes concentrações do monômero, sendo: A) 2 mmol L⁻¹, B) 3 mmol L⁻¹, C) 4 mmol L⁻¹ e D) 5 mmol L⁻¹.



Os filmes poliméricos obtidos através da variação da concentração de monômero Ni(*Salpn*) foram estudados em solução aquosa 0,5 mol L⁻¹ de KCl em uma velocidade de varredura de 25 mV s⁻¹, conforme Figura 31.

Figura 31 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo de platina modificado com o metalopolímero poli[Ni(*Salpn*)], referente ao desempenho eletroquímico em solução aquosa KCl 0,5 mol L⁻¹ ($v=25$ mV s⁻¹) em diferentes concentrações do monômero.



O aumento da concentração de monômero durante a etapa de eletropolimerização afetou diretamente a formação do filme polimérico, sendo possível observar um decréscimo da magnitude de corrente de pico com o aumento da concentração.

Analogamente, o aumento da concentração do monômero tem um efeito direto na quantidade de espécie ativa formada. O maior valor de concentração de filme polimérico aderido na superfície do eletrodo foi observado para a concentração de 3 mmol L⁻¹, com um valor de 7,39 η mol cm⁻² [132].

A tabela 8 apresenta as informações a cerca deste estudo, justificando a escolha desta como concentração ótima para o restante dos trabalhos.

Tabela 8- Informações do estudo da concentração de monômero na etapa de eletropolimerização.

Concentração (mmol L ⁻¹)	ΔE_p^* (V) vs. ECS	Γ (nmol cm ⁻²)
3	0,20	7,19
4	0,24	3,46
5	0,30	1,38

* ΔE_p referente aos voltamogramas da etapa de polimerização.

5.2.7. Estudo do número de ciclos na etapa de eletropolimerização

O número de ciclos de potenciais de eletropolimerização está intimamente relacionado com o coeficiente de espécie ativo formado na superfície do substrato condutor. Conseqüentemente, procurou-se neste trabalho um valor de números de ciclos que viabilizasse a construção de um filme polimérico com boa relação entre condutividade, resistividade, espessura e coeficiente de espécie ativa.

A eletropolimerização com poucos ciclos de potenciais de varreduras geralmente são insuficientes para obtenção de uma satisfatória resposta eletroquímica do filme polimérico. Em contraponto, a aplicação de muitos ciclos de potenciais pode acarretar a formação de filmes com comportamento eletroquímico não eficiente devido grande espessura.

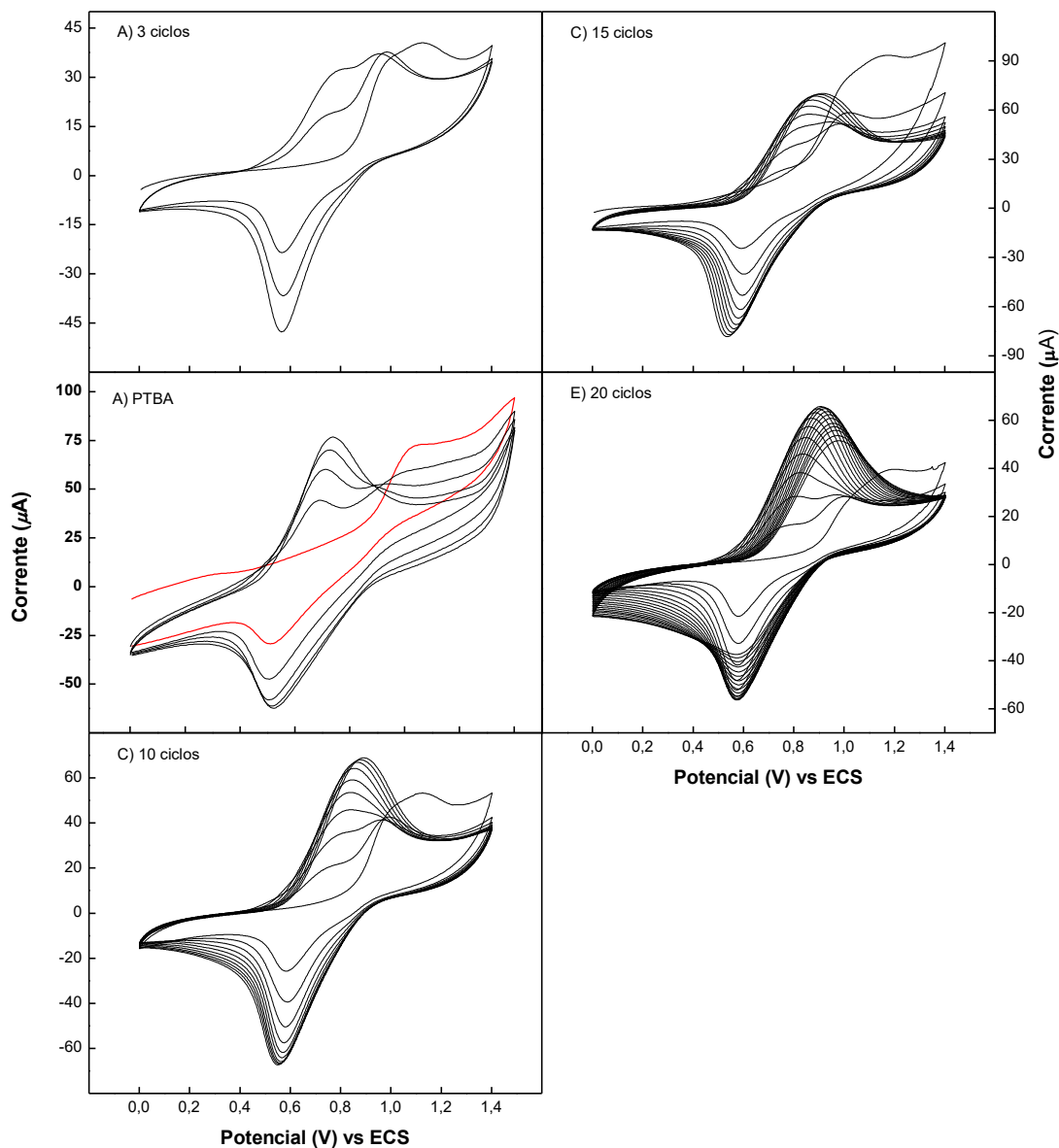
O estudo do número de ciclos durante na etapa de eletropolimerização foi estudada contendo 3 mmol L⁻¹ do monômero em diclorometano, PTBA 0,1 mol L⁻¹, a 100 mV s⁻¹, no intervalo de potencial de 0,0 a 1,4 V vs. ECS, em diferentes números de ciclos de potenciais (3, 5, 10, 15 e 20).

De acordo com a Figura 32, nota-se que a aplicação de 3 ciclos de varreduras de potenciais são foi suficiente para a formação de radicais na etapa de iniciação da eletropolimerização, fato observado pela não extinção do pico referente a este processo, situado em $E_p = 1,0$ V vs ECS, conseqüentemente foi possível observar um filme com baixa aderência ao substrato e coloração mais clara em relação aos demais filmes formados.

Em contrapeso, quando submetidos altos números de ciclos de potenciais, analisa-se que à partir de 10 ciclos de potencial a magnitude de corrente sofre um decréscimo devido a altura das colunas moleculares formadas não serem

equilibradas com o ânion do eletrólito de suporte, promovendo a queda das colunas e conseqüentemente a diminuição da concentração eletroativa.

Figura 32 – Voltamogramas cíclicos de eletropolimerização do eletrodo de platina em diferentes números de ciclos, sendo: A) 3 ciclos, B) 5 ciclos, C) 10 ciclos, D) 15 ciclos e E) 20 ciclos.

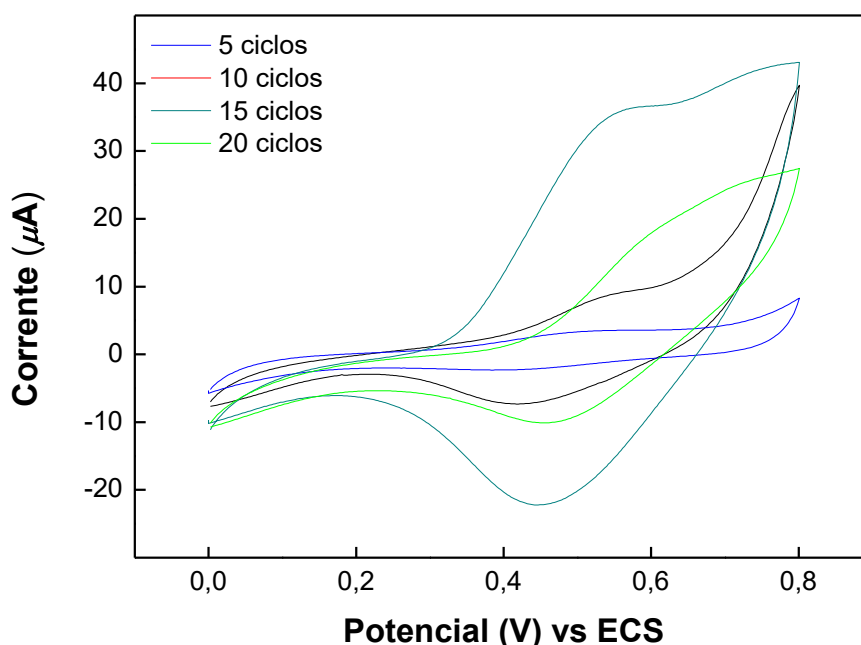


Após a eletropolimerização o comportamento eletroquímico dos filmes poliméricos formados foram avaliados em solução aquosa $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl (Figura 33). Nota-se um incremento da magnitude de corrente de pico com o aumento do número de ciclos até 15 ciclos de potenciais.

O filme polimérico correspondente a 3 ciclos de potenciais apresentou um perfil satisfatório sem a definição de picos, devido a pequena quantidade de metalopolímero formado sobre a superfície do eletrodo.

A baixa concentração de filme formado na eletropolimerização usando 3 ciclos de potencial sugere o uso de um maior número de ciclos para a obtenção de filmes mais espessos que fornecem maior concentração de espécie ativa e alta adesão ao substrato

Figura 33 – Voltamogramas cíclicos do eletrodo de platina, referente ao desempenho eletroquímico em solução aquosa KCl 0,5 mol L⁻¹ ($v=25$ mV s⁻¹) em diferentes números de ciclos.



Os voltamogramas em solução aquosa confirmam a relação entre número de ciclos e quantidade de filme formado. Entretanto, nota-se que para o filme formado com 20 ciclos de potencial foi possível analisar um acentuado decréscimo da magnitude de corrente de pico.

A queda no valor de corrente está diretamente relacionada com a concentração de espécie eletroativa na superfície do substrato condutor. Comportamento este que confirma a desorganização das colunas moleculares causada pelo excesso de material na superfície.

Portanto, como o melhor resultado referente ao estudo de número de ciclos de eletropolimerização foi de 05 ciclos, apresentando uma boa aderência ao

substrato, bom perfil voltamétrico em solução aquosa com ótima definição de picos do par redox além de baixa resistividade.

Com o intuito de confirmar a relação do número de ciclos com as propriedades eletroquímicas foi realizada uma análise de espectroscopia de impedância eletroquímica, mais detalhada no decorrer deste trabalho.

Após todos os estudos a cerca da etapa de eletropolimerização os parâmetros considerados os melhores para a formação do filme polimérico foram listados na Tabela 9:

Tabela 9 – Parâmetros otimizados para eletropolimerização.

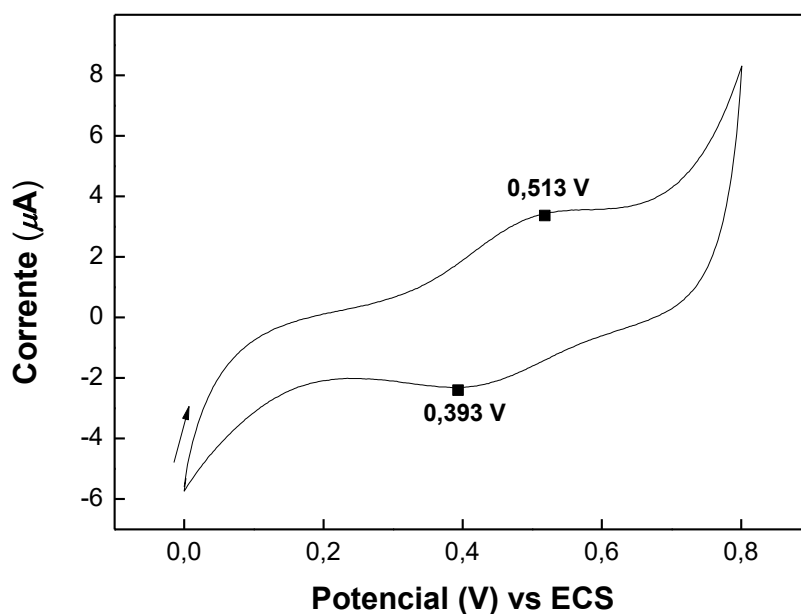
Parâmetro Estudado	Valor Otimizado
Substrato condutor	Platina
Solvente	Diclorometano
Eletrólito de Suporte	PTBA
Intervalo de Potencial	0,0 a 1,4 V vs. ECS
Velocidade de Varredura	100 mV s ⁻¹
Concentração do monômero	3 mmol L ⁻¹
Número de ciclos	5 ciclos

5.3. Caracterização eletroquímica dos nano-metalopolímeros de poli[Ni(Sa/pn)]

5.3.1 Caracterização e comportamento eletroquímico por voltametria cíclica em solução aquosa

Após estudos dos melhores parâmetros para a eletropolimerização, os filmes poliméricos foram avaliados eletroquimicamente em solução aquosa 0,5 mol L⁻¹ de KCl em uma janela de potencial de 0,0 a 0,8 V vs. ECS. O eletrodo modificado apresentou no voltamograma cíclico (Figura 34) dois picos de potenciais, anódico e catódico, sendo 0,523 V e 0,393 V vs. ECS respectivamente, referentes à variação do número de oxidação do níquel, atribuídos ao par redox Ni(II)/Ni(III) [16].

Figura 34– Voltamogramas cíclicos do eletrodo de platina, referente ao desempenho eletroquímico em solução aquosa KCl 0,5 mol L⁻¹ (v=25 mV s⁻¹).



Visando o estudo do mecanismo de transferência eletrônica realizou-se consecutivas varreduras de potenciais na mesma janela acima descrita em solução 0,5 mol L⁻¹ de KCl, para diferentes velocidades de varredura (10 a 300 mV s⁻¹).

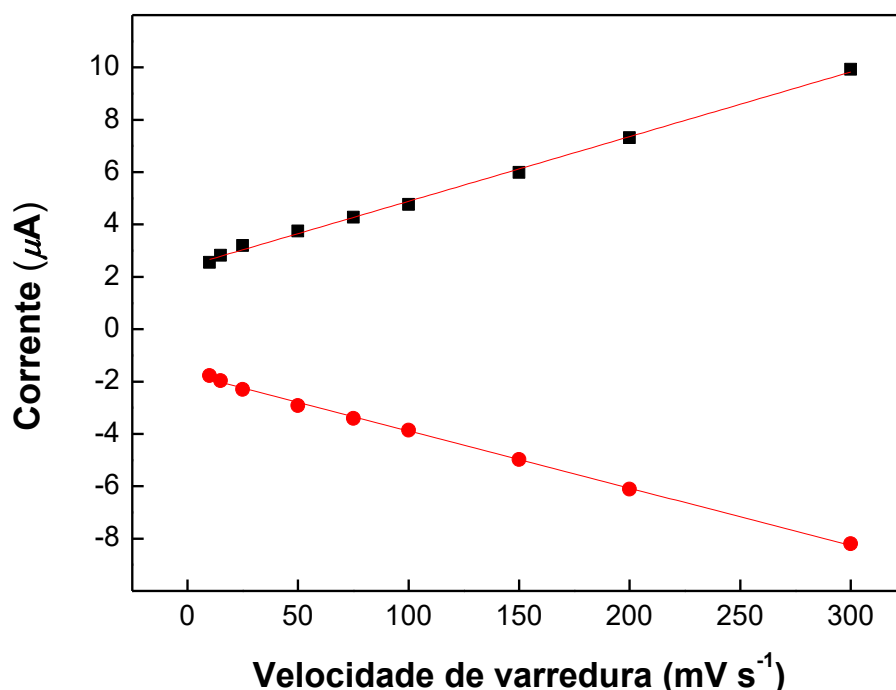
O eletrodo modificado apresentou um evidente incremento de correntes de picos (anódica e catódica) e o deslocamento dos potenciais de picos diretamente proporcional com o aumento da velocidade de varredura, conforme Figura 35.

A linearidade apresentada dos valores de correntes de picos em relação à velocidade de varredura de potenciais exposta na Figura 35 evidencia que o processo é controlado por mecanismo de superfície (adsortivo) [17], obtendo a seguinte relação linear (Eq. 3 e 4):

$$I_{pa} \text{ (A)} = 2,54 \times 10^{-6} + 2,41 \times 10^{-8} v \text{ (mV s}^{-1}\text{)} \quad r = 0,99772 \quad n = 9 \quad \text{(Eq. 3)}$$

$$I_{pc} \text{ (A)} = 1,72 \times 10^{-6} - 2,18 \times 10^{-8} v \text{ (mV s}^{-1}\text{)} \quad r = 0,99824 \quad n = 9 \quad \text{(Eq. 4)}$$

Figura 35- Correlação linear entre correstes de pico anódico e catódico com a velocidade de varredura sobre eletrodo modificado com poli[Ni(Salpn)] em solução aquosa KCl 0,5 mol L⁻¹.



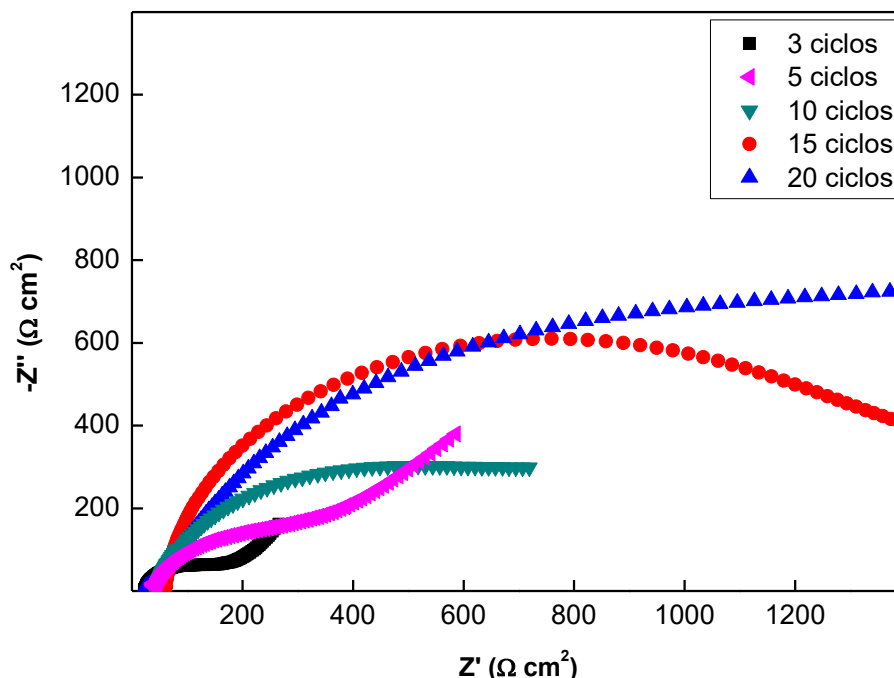
5.3.2 Caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Com o intuito de obter informações a cerca das propriedades eletroquímicas, como por exemplo, a resistência de transferência de carga (R_{tc}), foi submetido à análise de espectroscopia de impedância eletroquímica obtidos em solução aquosa de $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$ 0,5 mol L⁻¹ em KCl 0,1 mol L⁻¹.

As análises foram realizadas em filmes com diferentes ciclos de potenciais, para confirmar a influência deste parâmetro com a eficiência do filme. O espectro de impedância apresenta um semicírculo em altas frequências seguido de uma reta linear de baixas frequências, sendo caracterizados pelo limitante de transferência eletrônica e a limitante de difusão do processo eletroquímico [133].

As análises destas duas regiões podem fornecer informações cruciais, como por exemplo, a magnitude da resistência à transferência de carga (R_{tc}) expressa exatamente pelo diâmetro do semicírculo, caracterizando assim o caráter condutor ou isolante de um material. Desta forma, nesta tese foi avaliado os espectros de impedância eletroquímica no plano complexo, conforme Figura 36 (curvas de Nyquist) para cada filme polimérico produzido em diferentes números de ciclos.

Figura 36- Diagrama de Nyquist (Z'' vs. Z') em solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ dos metalopolímeros formados com 3, 5, 10, 15 e 20 ciclos de potenciais no processo de eletropolimerização.



A partir da análise do diâmetro do semicírculo de cada curva da Figura 36, nota-se um incremento significativo no valor de R_{tc} com o aumento do número de ciclos de potenciais de eletropolimerização

Os espectros de impedância eletroquímica correspondentes aos filmes poliméricos produzidos com 3 e 5 ciclos de potenciais apresentaram um semi-círculo em alta frequência, referente a transferência de carga e uma região linear em baixa frequência, devido ao controle difusional.

Desta forma, podemos observar que o filme polimérico formado com 3 ciclos de potenciais apresenta um pequeno valor de R_{tc} e uma alta taxa de transferência eletrônica, porém, como anteriormente citado, devido a baixa quantidade de material na superfície o filme não apresentou uma boa aderência ao substrato condutor sendo facilmente degradado.

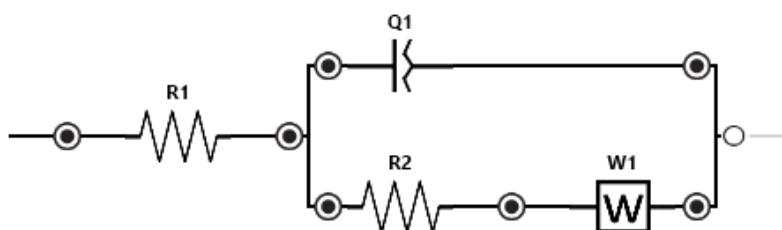
Em contraponto, os filmes poliméricos formados com 15 e 20 ciclos de potenciais, mostram-se muito resistivos, 1306,7 e 2049,3, respectivamente, devido a alta concentração de material aderido ao substrato, inibindo assim a transferência de carga na interface filme/substrato. O metalopolímero proveniente de 10 ciclos de

potenciais apresentou uma significativa R_{tc} e uma baixa transferência eletrônica, evidenciada pela baixa inclinação da reta linear em baixas frequências.

Desta forma, pode-se confirmar que a eletropolimerização do nanometalopolímero foi bem sucedida quando aplicados 5 ciclos de potenciais de eletropolimerização, apresentando uma relativamente baixa R_{tc} e uma reta linear com uma boa inclinação, corroborando com os estudos no processo de eletropolimerização.

As informações qualitativas foram obtidas à partir da modelagem de circuitos elétricos equivalentes, sendo utilizado o modelo de Randles, o qual encontra-se representado na Figura 37:

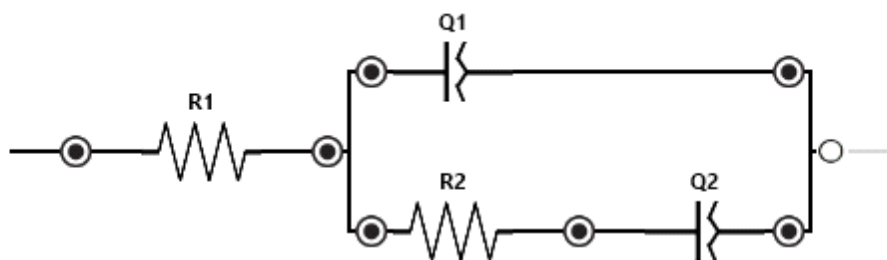
Figura 37- Representação esquemática do circuito de Randles.



Onde, R_1 esta associada a resistência da solução eletrolítica, em série com R_2 , referente a resistência da transferência de carga na interface seguida por um elemento de Warburg (W), este relacionado com a resistência de difusão das espécies eletroativas, ambos em paralelo com um elemento de fase constante (Q1), representando a capacitância formada devido as cargas da dupla camada.

Para uma melhor adequação do *fitting* para os filmes poliméricos produzidos com maiores números de ciclos, foi necessária a substituição do elemento de Warburg por um segundo elemento de fase constante. Alteração esta diretamente ligada com a espessura do metalopolímero formado, ocasionando uma eventual dificuldade de difusão dos íons através da estrutura do filme polimérico, atuando portanto como um capacitor [134], conforme Figura 38.

Figura 38- Representação esquemática do circuito referentes ao filmes poliméricos com maiores valores de ciclos de potenciais de eletropolimerização



A tabela 10 apresenta os parâmetros obtidos para os espectros de impedância eletroquímica para o poli[Ni(*Salpn*)] formado em diferentes números de ciclos de potenciais.

Tabela 10- Parâmetros impedimétricos para os filmes de poli[Ni(*Salpn*)] formados em diferentes ciclos de potenciais de varredura.

Ciclos	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE1 ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{\alpha-1}$)	CPE2 ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{\alpha-1}$)	$W (10^{-5})$ ($\Omega \text{ cm}^2$)
3	22,3	159,39	14,4 (0,85)		815,51
5	33,64	283,76	11,7 (0,83)		809,63
10	40,72	685,01	21,3 (0,83)		800,92
15	33,41	1306,7	5,37 (0,92)	3,25 (0,78)	
20	29,34	2049,3	2,28 (0,73)	5,59 (0,61)	

5.4. Caracterização morfológica dos eletrodos modificados com nano-metalopolímeros derivado dos complexos do tipo Ni(*Salpn*)

5.4.1. Caracterização morfológica via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização morfológica do nano-metalopolímero via microscopia eletrônica de varredura foi realizada com finalidade qualitativa de entender a arquitetura do filme formado.

Desta forma, foram realizadas análises em duas posições diferentes, superficial aérea e análise do filme transversal com o intuito de analisar sua espessura. As análises foram realizadas nos filmes poliméricos formados com os parâmetros otimizados em superfície de FTO devido à possibilidade de fácil ruptura

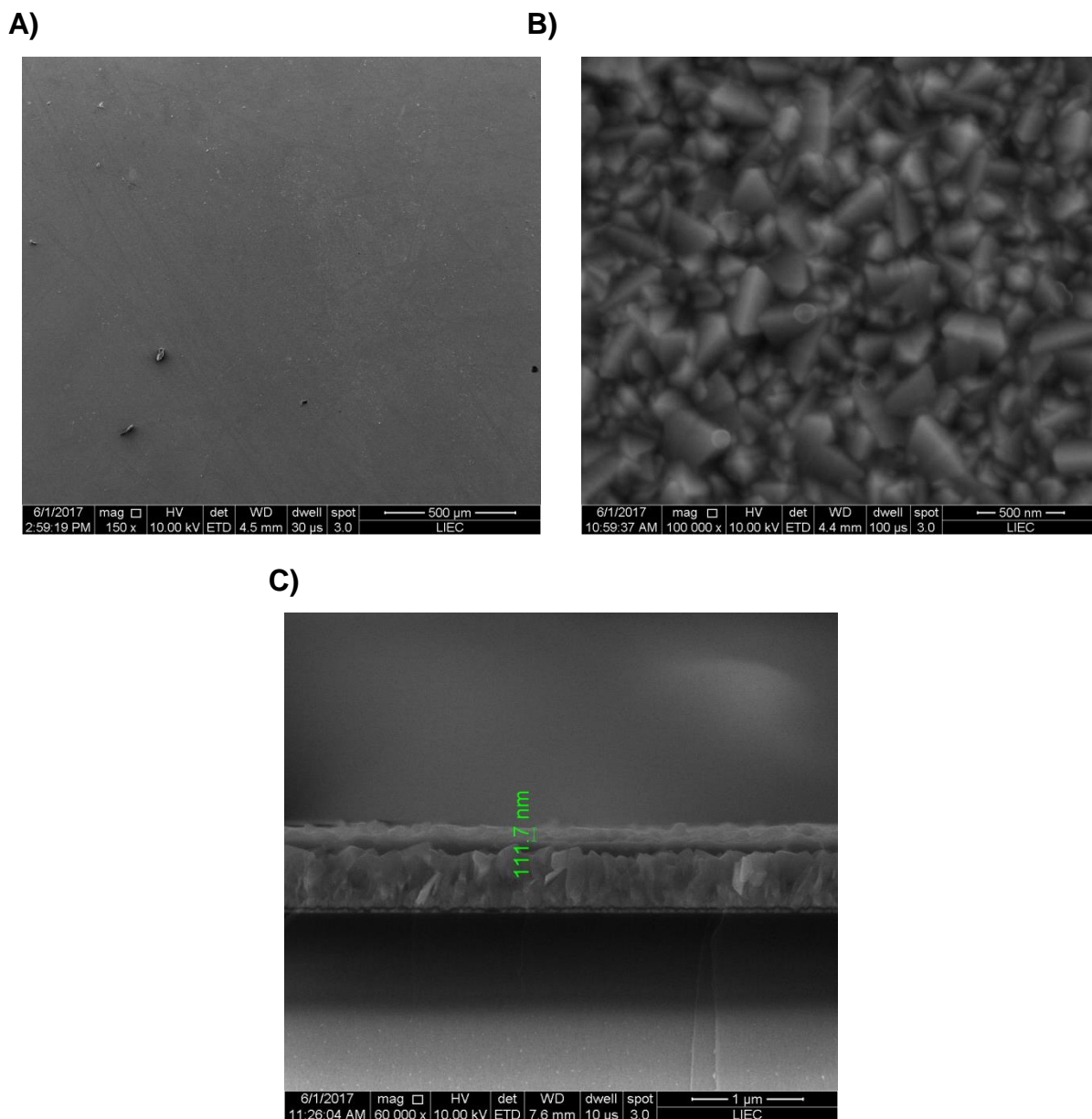
para realização das análises transversais e também devido a facilidade de inserção no equipamento.

A Figura 39 apresenta as imagens de MEV em diferentes ampliações. Na Figura 39A, com ampliação de apenas 150x, pode-se observar uma grande homogeneidade do filme polimérico por toda a superfície do substrato condutor, não apresentando em nenhum momento aglomerados, os quais poderiam causar uma diminuição na reprodutibilidade do sensor, devido ao fato de grande dificuldade reprodução da formação destas estruturas igualmente em todas as eletropolimerização.

A Figura 39B, corresponde a ampliação de 100 000x e pode-se notar a mínima espessura do filme, sendo possível observar as cristais referentes ao substrato de FTO, desta forma, não foi possível observar o modelo arquitetônico por meio das imagens de MEV.

A imagem transversal do filme polimérico (Figura 39C) confirma a homogeneidade do filme polimérico e permite uma estimativa de espessura do filme de aproximadamente 111,7 nm.

Figura 39- Imagens de MEV referentes aos metalopolímeros de poli[Ni(Salpn)] em diferentes ampliações, sendo: A) 150x, B) 100 000x e C) 60 000x na transversal.

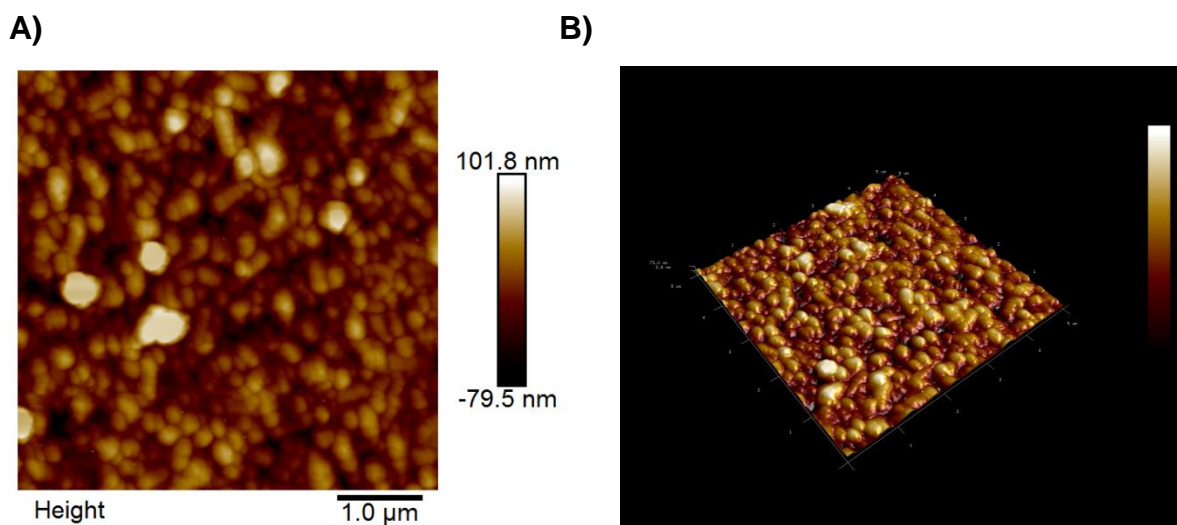


5.4.2. Caracterização morfológica via Microscopia de Força Atômica (MFA)

Buscando a confirmação da arquitetura do nano-metalopolímero e obtenção de informações mais aprofundadas da morfologia foi utilizada com técnica complementar a microscopia de força atômica (MFA).

Com as análises de MFA foi possível a obtenção de uma visão superficial aérea bidimensionais e a construção de imagens tridimensionais para avaliar a organização das colunas moleculares do polímero, conforme a Figura 40.

Figura 40- Imagens topográficas do nano-metalopolímero de poli[Ni(*Salpn*)], sendo: A) bidimensional e B) tridimensional.

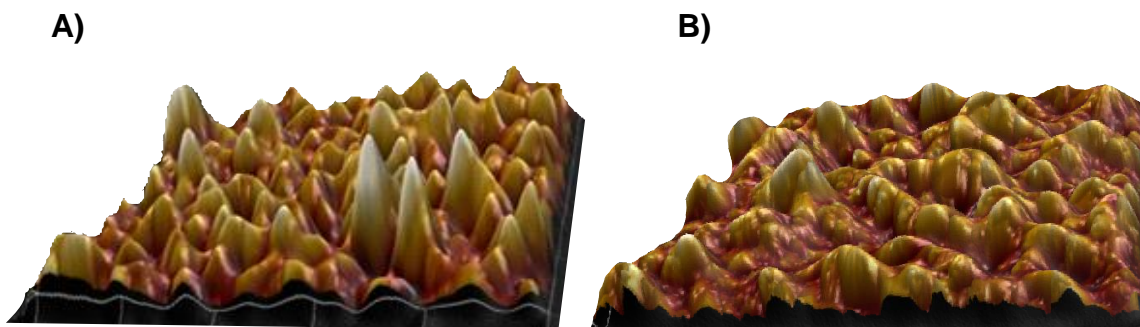


Nota-se na Figura 40A a pequena espessura do filme polimérico, confirmando que o mesmo encontra-se na escala de nano-metalopolímeros. De acordo com a diferença de coloração pode-se observar a formação de região com “topos” em tonalidades mais claras com tamanho máximo de 101,8 nm.

Na Figura 40B nota-se certa irregularidade na superfície do filme polimérico, porém devido à baixa diferença de topos e vales não se torna extremamente nítido.

Desta forma, com o intuito de aumentar a nitidez da formação das colunas moleculares, foi construída uma imagem tridimensional com o auxílio do software para confecção de peças em impressão 3D. Este software utilizou seu algoritmo para analisar a diferença de tonalidade da imagem de MFA (Figura 40B) para recriar uma imagem tridimensional.

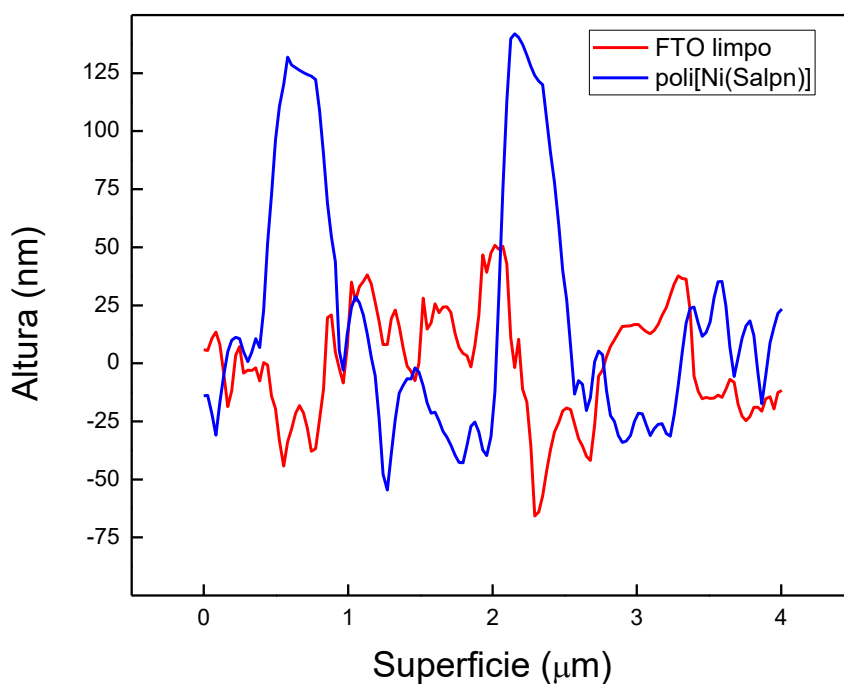
Figura 41- Imagem tridimensional obtida pelo software 3D Builder à partir das imagens de MFA (Figura 40B) para: A) poli[Ni(*Salpn*) e b) FTO limpo.]



A Figura 41A mostra nitidamente a formação de colunas moleculares na superfície do FTO quando formado o metalopolímero, apresentando uma superfície totalmente diferente da Figura 41B, a qual remete-se ao FTO limpo, sendo possível observar apenas pequenas formações com um relevo baixo, provenientes de possíveis contaminantes na superfície do substrato.

Ainda com a finalidade de demonstrar a diferença nas imagens de microscopia de força atômica foi realizada a análise da topografia do material através da técnica de rugosidade linear, conforme Figura 42.

Figura 42- Rugosidade Linear referente ao metalopolímero poli[Ni(*Salpn*)] e FTO limpo.



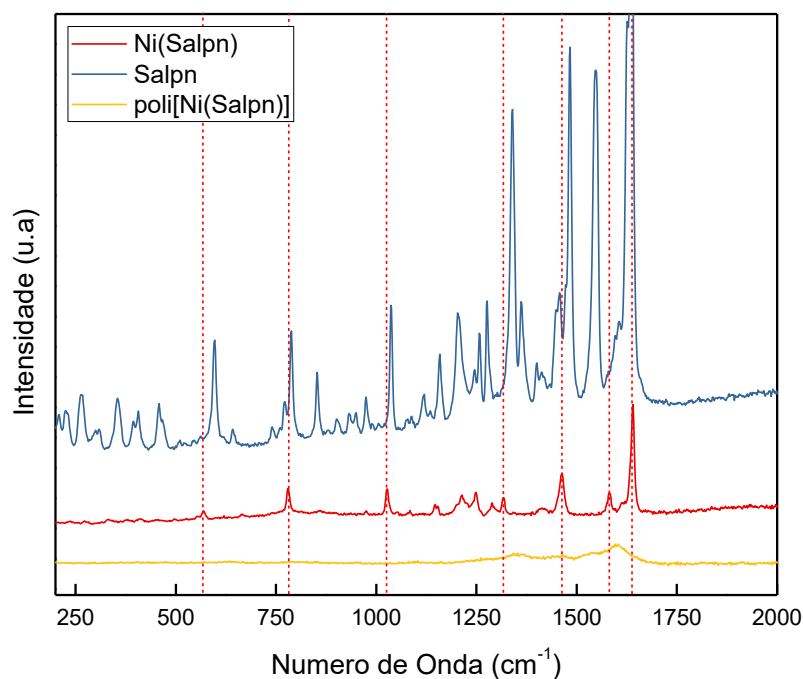
De acordo com a comparação entre a rugosidade linear entre o filme polimérico e o FTO limpo, podemos observar a presença de picos referentes às colunas moleculares formadas pela eletropolimerização, corroborando com a hipótese apresentada neste trabalho.

5.4.3. Caracterização via Espectroscopia Espalhamento Raman

Com a finalidade de obter a maior nível de confiança nas afirmações descritas neste trabalho através das técnicas de caracterização acima citadas, foram realizadas análises de espectroscopia de espalhamento Raman, tanto para o ligante, como para o complexo metálico e o metalopolímero formado, sendo utilizado laser de comprimento de onda de 514 nm.

A Figura 43 apresenta os espectros de Raman obtidos, sendo possível observar algumas significativas diferenças para todos os compostos analisados.

Figura 43- Espectros de espalhamento Raman obtidos utilizando laser com comprimento de onda de 514 nm para: A) *Salpn*, B) *Ni(Salpn)* e C) *poli[Ni(Salpn)]*.



De acordo com os espectros de Raman, foi possível observar a presença das principais bandas características dos complexos metálicos provenientes de base de *Schiff*.

A banda de maior intensidade encontrada para os três compostos estudados é atribuída ao estiramento C=C do anel aromático, sendo possível observar um pequeno deslocamento na entrada do metal, no entanto, esse deslocamento se torna mais agudo quando se tem o metalopolímero. Evidenciando que o metal tem pouco efeito nos estiramentos do anel quando complexado ao ligante. Entretanto, pode-se observar que quando eletropolimerizado o composto tem um deslocamento acentuado para valores menores, confirmando a interação entre metal-sistema π conjugado [135].

A coordenação do cátion metálico com os átomos de nitrogênio do grupo imina é evidenciada com o deslocamento das bandas atribuídas ao estiramento C=N (1581, 1546 e 1529 cm^{-1}). Deste modo, também podemos observar o deslocamento das bandas referentes ao estiramento C-O, devido as ligações covalentes criadas entre o cátion metálico e o oxigênio do anel fenólico [136].

Como descrito no decorrer deste trabalho, para a formação do complexo metálico Ni(Salpn) é necessária uma distorção da molécula, principalmente dos anéis aromáticos, com a finalidade de diminuir a tensão das ligações da “ponte” de carbonos entre os nitrogênios. Pode-se ser comprovado experimentalmente este fenômeno com o deslocamento das bandas atribuídas à deformação do anel aromática, evidenciando a perda de simetria do anel e conseqüentemente um aumento na quantidade de luz espalhada.

Tabela 11- Atribuição de bandas vibracionais dos espectros de Raman dos compostos, *Salpn*, *Ni(Salpn)* e *Poli[Ni(Salpn)]* em um laser de 514nm.

<i>Salpn</i> (cm ⁻¹)	<i>Ni-Salpn</i> (cm ⁻¹)	<i>Poli[Ni(Salpn)]</i> (cm ⁻¹)	Atribuição
1639	1632	1599	C=C
1581	1546	1529	C=N
1462	1480, 1452	1448	-(CH ₂) _{wag}
1316	1337	-	C-O _{fen}
1025	1036	-	Def. anel

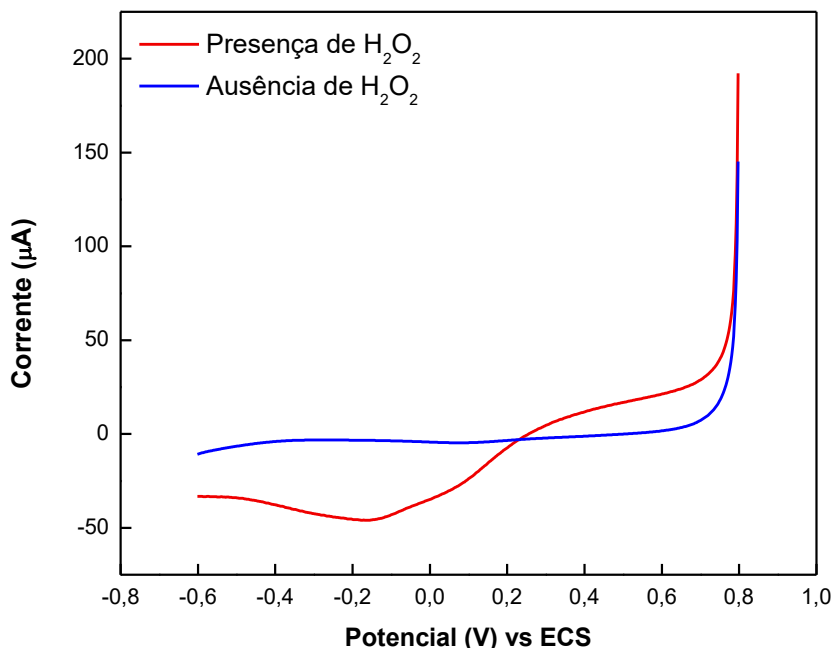
5.5. Avaliação da aplicação do nano-metalopolimero como plataforma sensorial para peróxido de hidrogênio

5.5.1. Comportamento eletroquímico do poli[Ni(*Salpn*)] na ausência e presença de H₂O₂.

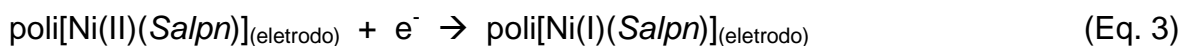
Com a finalidade de avaliar as propriedades do poli[(*Ni(Salpn)*)] como uma plataforma sensorial voltamétrica para a determinação de peróxido de hidrogênio, foram realizadas medidas voltamétricas em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ contendo KCl 0,1 mol L⁻¹ e pH 7,0, na ausência e na presença de H₂O₂.

A Figura 44 apresenta o comportamento eletroquímico em voltametria de varredura linear do eletrodo modificado comparado com poli[Ni(*Salpn*)]. Nota-se o surgimento de um pico de corrente em aproximadamente -0,18 V vs ECS, .

Figura 44- Voltamograma linear obtido para o filme polimérico de poli[Ni(Salpn)] na presença e na ausência do analito.



Uma resposta voltamétrica foi obtida pela adição progressiva de uma solução de H₂O₂ (Figura 45) em voltametria de pulso diferencial. Em presença de H₂O₂ pode-se observar um aumento de corrente catódica no potencial 0,05 V vs ECS, indicando um processo eletrocatalítico nos centros metálicos do polímero condutor, o aumento observado pode ser explicado pelo fato de que o peróxido de hidrogênio difunde-se para superfície do eletrodo acarretando a formação de óxido de Ni(I) eletroquimicamente. O esquema de reação geral pode ser representado pela reação eletroquímica (Eq. 3) seguida por uma reação química (Eq. 4).:

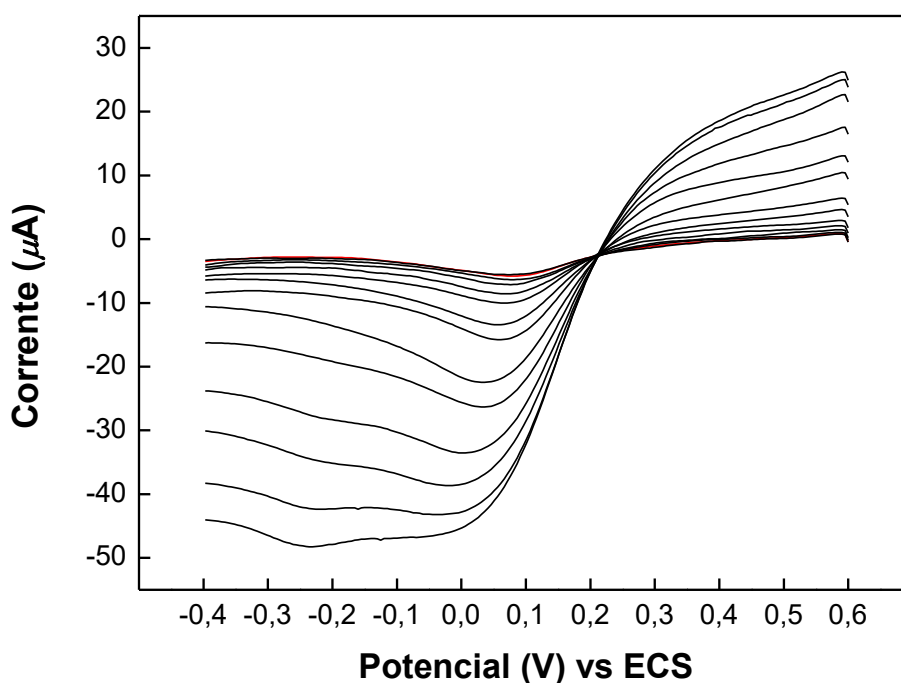


A reação pode ser realizada eletroquimicamente onde níquel (II) é primeiramente reduzido a níquel (I) na superfície do eletrodo. O níquel (I), em seguida, sofre uma oxidação catalítica do H₂O₂ em solução sendo revertido a níquel (II) no polímero, o qual pode então ser eletroquimicamente reduzido novamente, produzindo o incremento de corrente catódica.

5.5.2. Determinação de Peróxido de hidrogênio via voltametria de pulso diferencial.

A avaliação analítica do filme polimérico formado foi realizada através de voltmetria de pulso diferencial em uma célula eletroquímica convencional, contendo volume inicial de 20 mL de solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 7,0, totalmente desaerada com gás N_2 antes de cada varredura e sob atmosfera do gás durante o processo.

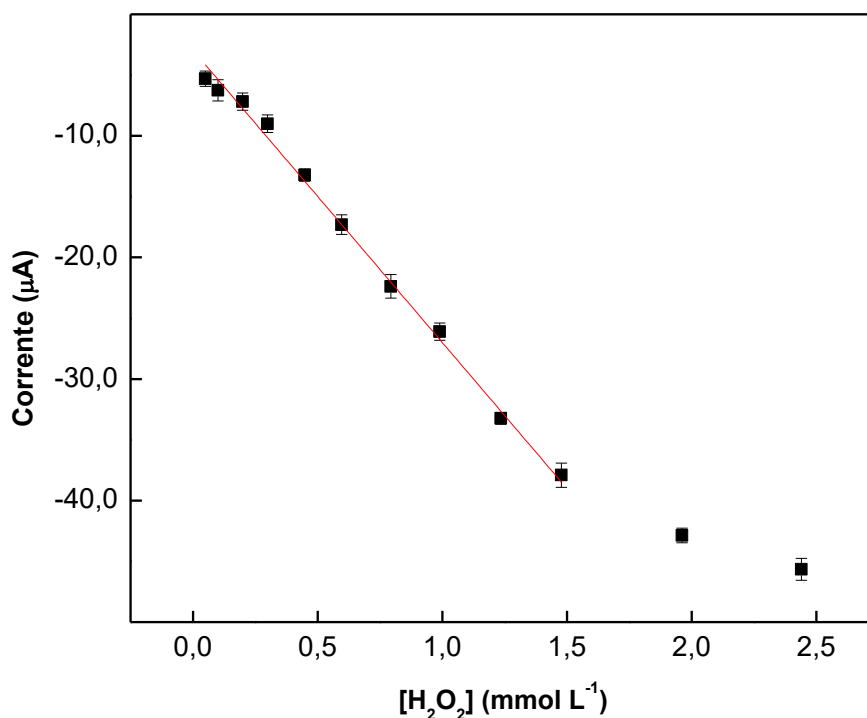
Figura 45 – Resposta voltamétrica do sensor na solução tampão fosfato, pH 7,0 e KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para diferentes concentrações de H_2O_2 através da adição de padrão ($4,99 \times 10^{-5}$ a $2,44 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).



Com base nos valores de corrente catódica referentes aos picos apresentados na Figura 45, foi possível a construção da curva analítica e obtenção das informações analíticas, como por exemplo, faixa linear de resposta, limite de detecção e sensibilidade.

ilustrada na Figura 46 apresentando a corrente de pico catódica (I_{pc}) vs concentração de H_2O_2 por voltametria de pulso diferencial para o sensor modificado por técnica de eletropolimerização, o qual apresentou um intervalo linear de resposta de $4,99 \times 10^{-6}$ e $1,48 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, o limite de detecção foi $7,68 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e sensibilidade de $24,05 \mu\text{A mmol}^{-1}$

Figura 46- Curva analítica do sensor voltamétrico de poli[Ni(Salpn)] em solução tampão fosfato, pH 7,0 e KCl 0,1 mol L⁻¹ para diferentes concentrações de H₂O₂ através da adição de padrão (4,99 × 10⁻⁵ a 2,44 × 10⁻³ mol L⁻¹).



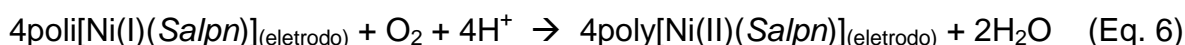
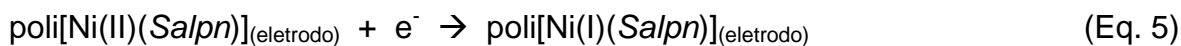
O sensor baseado no eletrodo de platina modificado com poli[(Ni(Salpn))] mostra forte promessa para aplicação potencial como um sensor voltamétrico para determinação de peróxido de hidrogênio, devido ao fácil preparo, grande robustez, alta sensibilidade, bom intervalo de resposta e baixo limite de detecção.

5.6. Avaliação eletroquímica dos eletrodos modificados em relação à resposta para oxigênio dissolvido

A fim de avaliar propriedades do poli[(Ni(Salpn))] como um sensor voltamétrico para a determinação de oxigênio dissolvido, realizou-se medidas voltamétricas a 0,5 mol L⁻¹ solução de KCl na ausência e na presença de O₂, em uma velocidade de varredura de 25 mV s⁻¹ em pH 4.

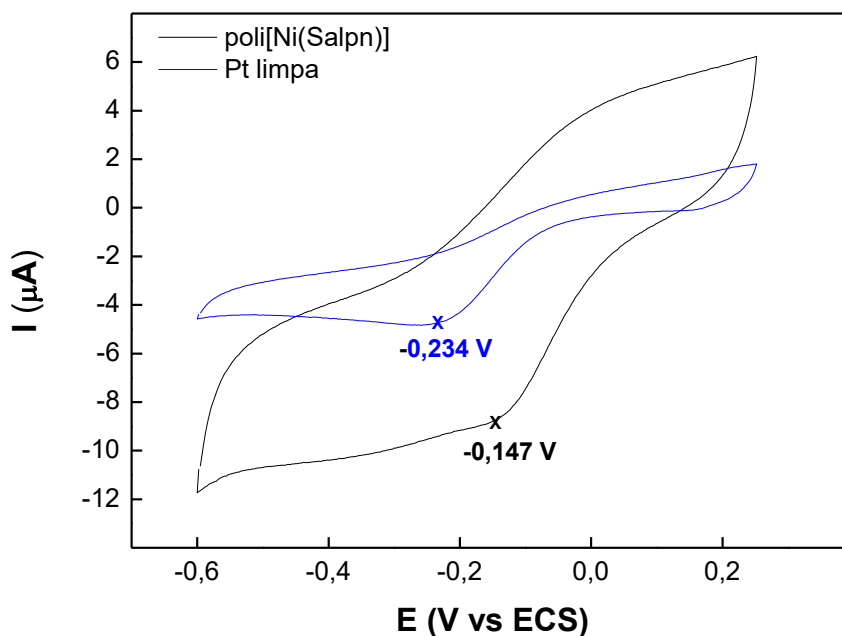
A redução eletroquímica de oxigênio dissolvido é profundamente estudada e descrita predominantemente com um processo envolvendo 4 elétrons e a produção de água [137, 138]. A determinação de oxigênio dissolvido foi baseada no consumo

de O₂ por íons sulfito, apresentando uma diminuição nos valores de corrente catódica, referente ao consumo do oxigênio pelos íons sulfito, portanto o polímero facilita a redução do oxigênio em duas etapas, primeiramente a redução eletroquímica do Ni(II) a Ni(I) no polímero (Eq. 5) e depois o Ni(I) proporciona a redução electrocatalítica do oxigênio dissolvido, sendo regenerado o Ni(II) (Eq. 6).



De acordo com a Figura 47, pode-se observar o potencial de pico de -0,234 V vs. ECS para o eletrodo não modificado e -0,147 V para o eletrodo modificado, a diferença no potencial de redução encontrada (0,087 V), evidencia o desempenho electrocatalítico do metalopolímero formado.

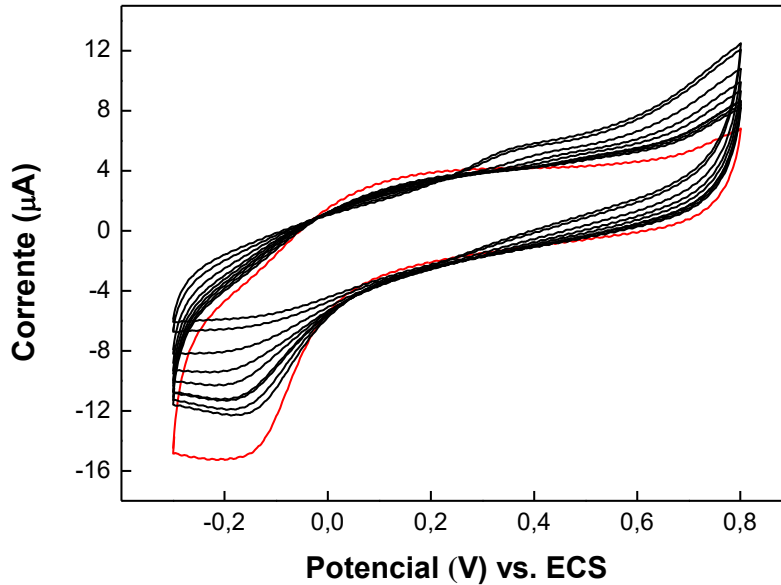
Figura 47 – Voltamograma cíclico obtido para (linha azul) eletrodo de platina não modificado e (linha preta) eletrodo modificado com poli[Ni(Salpn)] na presença de 9,2 mg L⁻¹ de oxigênio dissolvido em solução de KCl 0,5 mol L⁻¹ (v = 25 mV s⁻¹).



A Figura 48 apresenta os voltamogramas cíclicos referentes a adição de sulfito em um intervalo de potencial de -0,3 a 0,8 V vs. ECS, com sucessivas adições

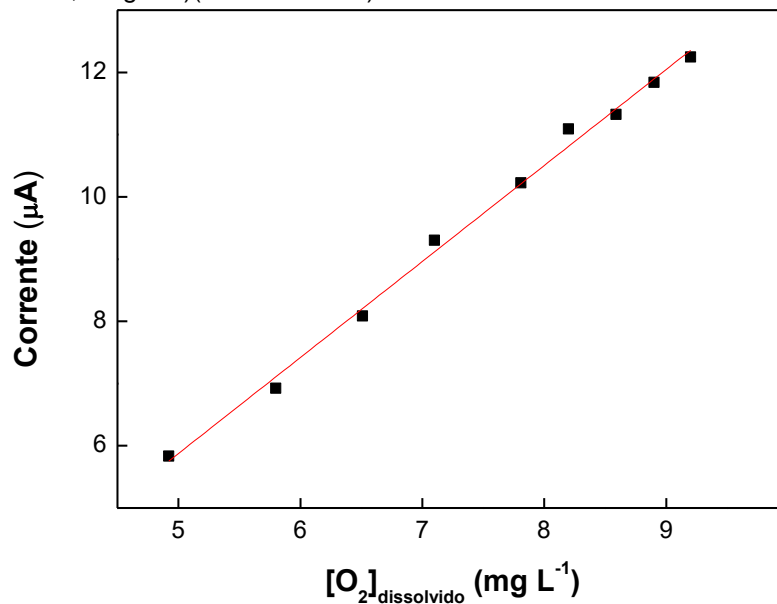
tornando a concentração de O₂ entre 3,95 a 9,7 mg L⁻¹ em solução de KCl 0,5 mol L⁻¹ (pH 4).

Figura 48 – Resposta voltamétrica do sensor na solução de KCl para diferentes concentrações de O₂ dissolvidos (4,92 a 9,2 mg L⁻¹)(v = 25 mV s⁻¹).



De acordo com a curva analítica (Figura 49) foi possível obter uma relação linear entre o valor de corrente catódica e a concentração de oxigênio dissolvido no meio, apresentando um intervalo linear de 4,92 a 9,2 mg L⁻¹, um limite de detecção de 2,37 mg L⁻¹ (r = 0,995 e n = 9).

Figura 49- Resposta voltamétrica do sensor na solução de KCl para diferentes concentrações de O₂ dissolvidos (4,92 a 9,2 mg L⁻¹)(v = 25 mV s⁻¹).



5 CONCLUSÕES

Os resultados exibidos demonstram a eficiência da aplicação de compostos base de *Schiff* na construção de eletrodos modificados com metalopolímeros, apresentando vantagens relevantes, como por exemplo, a estabilidade, reversibilidade, alta organização estrutural e atividade eletrocatalítica.

Com base nos estudos de eletropolimerização foi possível determinar os parâmetros ótimos para a formação do melhor filme polimérico, visando a obtenção de filmes ultra-finos, com um significativo valor de espécie eletroativa e alto desempenho eletroquímico.

Através das análises morfológicas via diferentes técnicas de comprovação é possível afirmar a formação do metalopolímero de poli[Ni(Salpn)] com uma estrutura na forma de colunas moleculares, advindo de interações entre o metal (Ni) com um o sistema π -conjugado do anel aromático de uma molécula adjacente, corroborando assim o proposto por Vilas Boas e explicado no início desta tese.

A cerca da atividade do polímero como plataforma sensorial, por fim, os eletrodos modificados com o monômero Ni(*Salpn*) foram avaliados e apresentaram uma satisfatória resposta frente aos analitos propostos, mostrando-se eficientes como sensores para determinação de peróxido de hidrogênio e também um material promissor no desenvolvimento de um dispositivo para análise de oxigênio dissolvido.

6 TRABALHOS FUTUROS

Como trabalhos futuros é pretendido estudos mais profundos com relação a aplicação do sensor para a determinação de peróxido de hidrogênio.

Sendo possível a aplicação como um biosensor eletroquímico visando a produção de H_2O_2 à partir de reações enzimáticas, sendo possível o acompanhamento tanto da atividade das enzimas em questão, como também a imobilização da enzima com o intuito de produção de diferentes biosensores.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CANALI, L.; SHERRINGTON, D. C. DELEUZE, H. Synthesis of resins with pendently-bound chiral manganese-salen complexes and use as heterogeneous asymmetric alkene epoxidation catalysts. **Reactive & Functional Polymers**, v. 40, n. 2, p. 155-168, 1999.
- [2] DESHPANDE, S.; SRINIVAS, D. RATNASAMY, P. EPR and catalytic investigation of Cu(Salen) complexes encapsulated in zeolites. **Journal of Catalysis**, v. 188, n. 2, p. 261-269, 1999.
- [3] VOGT, A.; WOLOWIEC, S.; PRASAD, R. L.; GUPTA, A. SKARZEWSKI, J. Synthesis and characterization of nickel(II), copper(II), manganese(III) and iron(III) complexes with new chiral salen-type ligand {N,N'-bis(3,5-di-tert-butylsalicylidene)-(1R,3S)-1,3-diamine-1,2,2-trimethylcyclopentane}. **Polyhedron**, v. 17, n. 8, p. 1231-1240, 1998.
- [4] LU, X. H.; XIA, Q. H.; ZHAN, H. J.; YUAN, H. A.; YE, C. P.; SU, K. A. XU, G. Synthesis, characterization and catalytic property of tetradentate Schiff-base complexes for the epoxidation of styrene. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 250, n. 1-2, p. 62-69, 2006.
- [5] SZLYK, E.; BINIAK, S. LARSEN, E. Electrochemical and electrocatalytic studies of the N,N'-[(1R,2R)-(-)-1,2-cyclohexylenebis(salicylideneiminato)cobalt(II) complex. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 5, n. 3, p. 221-226, 2001.
- [6] AZZEM, M. A.; MOHAMED, Z. F. FAHMY, H. M. Electrocatalytic reduction of some imino compounds on a glassy carbon electrode electrochemically modified with a new copper-salen complex. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 399, n. 1-2, p. 121-125, 1995.
- [7] COZZI, P. G. Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects. **Chemical Society Reviews**, v. 33, n. 7, p. 410-421, 2004.
- [8] BLOMQUIST, M.; LINDFORS, T.; VAHASALO, L.; PIVRIKAS, A. IVASKA, A. Electropolymerization and characterization of poly(N-methylaniline) and poly(N-butylaniline) in mixtures of aqueous and organic solvents. **Synthetic Metals**, v. 156, n. 7-8, p. 549-557, 2006.
- [9] TREVIN, S.; BEDIQUI, F.; VILLEGAS, M. G. G. BIEDCHARRETON, C. Electropolymerized nickel macrocyclic complex-based films: Design and electrocatalytic application. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, n. 6, p. 923-928, 1997.
- [10] RANDRIAMAHAZAKA, H.; NOEL, V.; GUILLEREZ, S. CHEVROT, C. Interpenetrating organic conducting polymer composites based on polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) from sequential electropolymerization. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 585, n. 2, p. 157-166, 2005.
- [11] MIYASAKA, H.; IEDA, H.; MATSUMOTO, N.; SUGIURA, K. YAMASHITA, M. Structure and magnetic properties of the two-dimensional ferrimagnet (NEt₄)[{Mn(salen)}₂Fe(CN)₆]: Investigation of magnetic anisotropy on a single crystal. **Inorganic Chemistry**, v. 42, n. 11, p. 3509-3515, 2003.
- [12] SANO, T.; NISHIO, Y.; HAMADA, Y.; TAKAHASHI, H.; USUKI, T. SHIBATA, K. Design of conjugated molecular materials for optoelectronics. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 157-161, 2000.
- [13] BAILES, R. H. CALVIN, M. The Oxygen-Carrying Synthetic Chelate Compounds .7. Preparation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 69, n. 8, p. 1886-1893, 1947.
- [14] ZHANG, W.; LEE, N. H. JACOBSEN, E. N. Nonstereospecific Mechanisms in Asymmetric Addition to Alkenes Result in Enantiodifferentiation after the 1st Irreversible Step. **Journal of the American Chemical Society**, v. 116, n. 1, p. 425-426, 1994.
- [15] LIU, G. D.; LI, Z. Q.; HUAN, S. S.; SHEN, G. L. YU, R. Q. Electro-catalytic oxidation of ascorbic acid at a cobalt-salen polymer modified electrode and analytical applications. **Analytical Letters**, v. 33, n. 2, p. 175-192, 2000.

- [16] TEIXEIRA, M. F. S. DADAMOS, T. R. L. An electrochemical sensor for dipyrone determination based on nickel-salen film modified electrode. **Proceedings of the Eurosensors Xxiii Conference**, v. 1, n. 1, p. 297-300, 2009.
- [17] DADAMOS, T. R. L. TEIXEIRA, M. F. S. Electrochemical sensor for sulfite determination based on a nanostructured copper-salen film modified electrode. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 19, p. 4552-4558, 2009.
- [18] PEVERARI, C. R.; DAVID-PARRA, D. N.; BARSAN, M. M. TEIXEIRA, M. F. S. Mechanistic study of the formation of multiblock pi-conjugated metallopolymer. **Polyhedron**, v. 117, n. p. 415-421, 2016.
- [19] ROBERTS, M.; HUANG, A. F.; JOHNS, P. OWEN, J. Dip-spin coating of reticulated vitreous carbon with composite materials to act as an electrode for 3D microstructured lithium ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 224, n. p. 250-259, 2013.
- [20] KHONDOKER, M. A.; YANG, S. Y.; MUN, S. C. KIM, J. Flexible and conductive ITO electrode made on cellulose film by spin-coating. **Synthetic Metals**, v. 162, n. 21-22, p. 1972-1976, 2012.
- [21] WANG, L.; LI, Y. F.; LI, G. P. YE, B. X. A new strategy for enhancing electrochemical sensing from MWCNTs modified electrode with Langmuir-Blodgett film and used indetermination of methylparaben. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 211, n. p. 332-338, 2015.
- [22] ZOU, L. A.; LI, Y. F.; CAO, S. K. YE, B. X. A Glassy Carbon Electrode Modified with Langmuir - Blodgett Film Composed of DNA and Polyaniline for the Sensitive Determination of Salbutamol. **Electroanalysis**, v. 26, n. 5, p. 1051-1058, 2014.
- [23] YAMAGIWA, S.; FUJISHIRO, A.; SAWAHATA, H.; NUMANO, R.; ISHIDA, M. KAWANO, T. Layer-by-layer assembled nanorough iridium-oxide/platinum-black for low-voltage microscale electrode neurostimulation. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 206, n. p. 205-211, 2015.
- [24] YABUKI, S. HIRATA, Y. Enzyme and Mediator-coadsorbed Carbon Felt Electrode for Electrochemical Detection of Glucose Covered with Polymer Layers Based on Layer-by-Layer Technique. **Analytical Sciences**, v. 31, n. 7, p. 693-697, 2015.
- [25] RIBEIRO, G. H.; VILARINHO, L. M.; RAMOS, T. D.; BOGADO, A. L. DINELLI, L. R. Electrochemical behavior of hydroquinone and catechol at glassy carbon electrode modified by electropolymerization of tetraruthenated oxovanadium porphyrin. **Electrochimica Acta**, v. 176, n. p. 394-401, 2015.
- [26] PRADHAN, P.; MASCARENHAS, R. J.; THOMAS, T.; NAMBOOTHIRI, I. N. N.; D'SOUZA, O. J. MEKHALIF, Z. Electropolymerization of bromothymol blue on carbon paste electrode bulk modified with oxidized multiwall carbon nanotubes and its application in amperometric sensing of epinephrine in pharmaceutical and biological samples. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 732, n. p. 30-37, 2014.
- [27] GREENWALL, H. Guidelines for periodontal therapy. **Journal of Periodontology**, v. 72, n. 11, p. 1624-1628, 2001.
- [28] CAMPOS-MARTIN, J. M.; BLANCO-BRIEVA, G. FIERRO, J. L. G. Hydrogen peroxide synthesis: An outlook beyond the anthraquinone process. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 45, n. 42, p. 6962-6984, 2006.
- [29] WESTBROEK, P.; VANHAUTE, B. TEMMERMAN, E. Monitoring of high hydrogen peroxide concentrations by voltammetry. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 354, n. 4, p. 405-409, 1996.
- [30] SCHRECK, S.; DORNENBURG, H. KNORR, D. Evaluation of hydrogen peroxide production in tomato (*Lycopersicon esculentum*) suspension cultures as a stress reaction to high pressure treatment. **Food Biotechnology**, v. 10, n. 2, p. 163-171, 1996.
- [31] WANG, J.; LIN, Y. H. CHEN, L. Organic-Phase Biosensors for Monitoring Phenol and Hydrogen-Peroxide in Pharmaceutical Antibacterial Products. **Analyst**, v. 118, n. 3, p. 277-280, 1993.
- [32] XU, X.; SONG, L. S.; ZHENG, Q. Q.; CAO, X. D. YAO, C. General Preparation of Heme Protein Functional Fe₃O₄@Au-Nps Magnetic Nanocomposite for Sensitive Detection of Hydrogen Peroxide. **Electroanalysis**, v. 29, n. 3, p. 765-772, 2017.

- [33] CAO, Y. L.; YUAN, R.; CHAI, Y. Q.; MAO, L.; NIU, H.; LIU, H. J. ZHUO, Y. Ultrasensitive luminol electrochemiluminescence for protein detection based on in situ generated hydrogen peroxide as coreactant with glucose oxidase anchored AuNPs@MWCNTs labeling. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 31, n. 1, p. 305-309, 2012.
- [34] MOSES, P. R.; WIER, L. MURRAY, R. W. Chemically Modified Tin Oxide Electrode. **Analytical Chemistry**, v. 47, n. 12, p. 1882-1886, 1975.
- [35] LANE, R. F. HUBBARD, A. T. Electrochemistry of Chemisorbed Molecules .1. Reactants Connected to Electrodes through Olefinic Substituents. **Journal of Physical Chemistry**, v. 77, n. 11, p. 1401-1410, 1973.
- [36] LANE, R. F. HUBBARD, A. T. Electrochemistry of Chemisorbed Molecules .2. Influence of Charged Chemisorbed Molecules on Electrode-Reactions of Platinum Complexes. **Journal of Physical Chemistry**, v. 77, n. 11, p. 1411-1421, 1973.
- [37] SNELL, K. D. KEENAN, A. G. Surface Modified Electrodes. **Chemical Society Reviews**, v. 8, n. 2, p. 259-282, 1979.
- [38] MURRAY, R. W.; EWING, A. G. DURST, R. A. Chemically Modified Electrodes - Molecular Design for Electroanalysis. **Analytical Chemistry**, v. 59, n. 5, p. A379-&, 1987.
- [39] ABRUNA, H. D. Coordination Chemistry in 2 Dimensions - Chemically Modified Electrodes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 86, n. p. 135-189, 1988.
- [40] MERZ, A. REITMEIER, S. Catalysis at Redox Modified Electrodes Based on Polysiloxanes. **Journal of the Chemical Society-Chemical Communications**, v. n. 15, p. 1054-1056, 1990.
- [41] ARRIGAN, D. W. M. Voltammetric Determination of Trace-Metals and Organics after Accumulation at Modified Electrodes. **Analyst**, v. 119, n. 9, p. 1953-1966, 1994.
- [42] ARRIGAN, D. W. M.; SVEHLA, G.; ALDERMAN, J. LANE, W. A. Ionophore/Ionomer Films on Glassy-Carbon Electrodes for Accumulation Voltammetry - Investigation of a Lead(II) Ionophore. **Analyst**, v. 119, n. 2, p. 287-292, 1994.
- [43] SHVEDENE, N. V. GREBNOIVA, O. N. Voltamperometric determination of aminoacids using chemically modified paste electrode. **Vestnik Moskovskogo Universiteta Seriya 2 Khimiya**, v. 36, n. 5, p. 466-470, 1995.
- [44] SHAMSIPUR, M.; ERSHAD, S.; SAMADI, N.; MOGHIMI, A. AGHABOZORG, H. A novel chemically modified carbon paste electrode based on a new mercury(II) complex for selective potentiometric determination of bromide ion. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 9, n. 11, p. 788-793, 2005.
- [45] MA, Y. J.; JIN, Z. M.; PENG, B.; DING, J.; WANG, N. ZHOU, M. Investigation of Direct Electrooxidation Behavior of NADH at a Chemically Modified Glassy Carbon Electrode. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 162, n. 6, p. H317-H320, 2015.
- [46] YANG, B. B.; WANG, J.; BIN, D.; ZHU, M. S.; YANG, P. DU, Y. K. A three dimensional Pt nanodendrite/graphene/MnO₂ nanoflower modified electrode for the sensitive and selective detection of dopamine. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 3, n. 37, p. 7440-7448, 2015.
- [47] DAVID-PARRA, D. N.; BOCCHI, N. TEIXEIRA, M. F. S. Study of the potentiometric properties of spinel-type manganese oxide doped with gallium and anions Ga_{0.02}Mn_{1.98}O_{3.98}X_{0.02} (X = S²⁻ and F⁻) as selective sensor for lithium ion. **Electrochimica Acta**, v. 174, n. p. 640-646, 2015.
- [48] MACHINI, W. B. S.; DAVID-PARRA, D. N. TEIXEIRA, M. F. S. Electrochemical investigation of the voltammetric determination of hydrochlorothiazide using a nickel hydroxide modified nickel electrode. **Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications**, v. 57, n. p. 344-348, 2015.
- [49] TRANI, A.; PETRUCCI, R.; MARROSU, G. CURULLI, A. Determination of Caffeine @ Gold Nanoparticles Modified Gold (Au) Electrode: A Preliminary Study. **Sensors**, v. 319, n. p. 147-151, 2015.
- [50] NIU, X. L.; YANG, W.; GUO, H.; REN, J.; LIU, J. GAO, J. Z. A novel strategy for the detection of tert-butylhydroquinone based on graphene quantum dots and silver nanoparticle modified glass carbon electrode. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 93, n. 6, p. 648-654, 2015.

- [51] CAI, C. X.XUE, K. H. Studies on the electrochemistry of dopamine at a pyrocatechol sulfonephthalein modified glassy carbon electrode. **Chemical Research in Chinese Universities**, v. 16, n. 1, p. 42-48, 2000.
- [52] INOUE, T.KIRCHHOFF, J. R. Electrochemical detection of thiols with a coenzyme pyrroloquinoline quinone modified electrode. **Analytical Chemistry**, v. 72, n. 23, p. 5755-5760, 2000.
- [53] KARYAKIN, A. A.; KARYAKINA, E. E.GORTON, L. Amperometric biosensor for glutamate using Prussian Blue-based "artificial peroxidase" as a transducer for hydrogen peroxide. **Analytical Chemistry**, v. 72, n. 7, p. 1720-1723, 2000.
- [54] SOUZA, M. D. B. Chemically modified electrodes applied to electroanalysis: A brief presentation. **Quimica Nova**, v. 20, n. 2, p. 191-195, 1997.
- [55] HENKE, L.KRULL, U. J. Immobilization technologies used for nucleic acid biosensors: A review. **Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy**, v. 44, n. 2, p. 61-70, 1999.
- [56] BEITOLLAHI, H.; GHOLAMI, A.GANJALI, M. R. Preparation, characterization and electrochemical application of Ag-ZnO nanoplates for voltammetric determination of glutathione and tryptophan using modified carbon paste electrode. **Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications**, v. 57, n. p. 107-112, 2015.
- [57] TOPCU, E.ALANYALIOGLU, M. Electrochemical Formation of Poly(thionine) Thin Films: The Effect of Amine Group on the Polymeric Film Formation of Phenothiazine Dyes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 1, p. 2014.
- [58] BONACIN, J. A.; TOMA, S. H.; NAKAMURA, M.TOMA, H. E. Electrocatalytic activity in sensing of nitrite by films produced by electropolymerization of [Fe(Br-ph-tpy)(2)](2+). **Journal of Coordination Chemistry**, v. 70, n. 7, p. 1137-1145, 2017.
- [59] GAO, M.; LU, L. Y.; XU, X. G.; YAO, Z.JIANG, Y. Electropolymerization and multifunctional properties of novel polypyrrole films embedded with Co nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 228, n. p. 522-527, 2017.
- [60] CORREA, A. A.; GONCALVES, R.; PEREIRA, R.PEREIRA, E. C. The electropolymerization of several poly(3-methylthiophene) films in the same used solution and its consequence in their properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 2, p. 2017.
- [61] ROTHWELL, S. A.; KILLORAN, S. J.O'NEILL, R. D. Enzyme Immobilization Strategies and Electropolymerization Conditions to Control Sensitivity and Selectivity Parameters of a Polymer-Enzyme Composite Glucose Biosensor. **Sensors**, v. 10, n. 7, p. 6439-6462, 2010.
- [62] VIDAL, J. C.; MENDEZ, S.CASTILLO, J. R. Electropolymerization of pyrrole and phenylenediamine over an organic conducting salt based amperometric sensor of increased selectivity for glucose determination. **Analytica Chimica Acta**, v. 385, n. 1-3, p. 203-211, 1999.
- [63] WANG, J.; CHEN, S. P.LIN, M. S. Use of Different Electropolymerization Conditions for Controlling the Size-Exclusion Selectivity at Polyaniline, Polypyrrole and Polyphenol Films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 273, n. 1-2, p. 231-242, 1989.
- [64] STETER, J. R.; PONTOLIO, J. O.; CAMPOS, M. L. A. M.ROMERO, J. R. Modified electrodes prepared with polyphenolic film containing ruthenium complex and metal ligand anchored by azo covalent bond. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 4, p. 660-666, 2008.
- [65] MARTIN, C. S.; MACHINI, W. B. S.TEIXEIRA, M. F. S. Electropolymerization using binuclear nickel(II) Schiff base complexes bearing N4O4 donors as supramolecular building blocks. **Rsc Advances**, v. 5, n. 50, p. 39908-39915, 2015.
- [66] ZHU, X. J.HOLLIDAY, B. J. Electropolymerization of a Ruthenium(II) Bis(pyrazolyl)pyridine Complex to Form a Novel Ru-Containing Conducting Metallopolymer. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 31, n. 9-10, p. 904-909, 2010.
- [67] BIDAN, G.; DERONZIER, A.MOUTET, J. C. Redox Polymeric Film Electrode by Electropolymerization of a Pyrrole-Containing Complex of Ruthenium(II). **Nouveau Journal De Chimie-New Journal of Chemistry**, v. 8, n. 8-9, p. 501-503, 1984.

- [68] BYRNE, P. D.; MULLER, P. SWAGER, T. M. Conducting metallopolymers based on azaferrocene. **Langmuir**, v. 22, n. 25, p. 10596-10604, 2006.
- [69] NGUYEN, P.; GOMEZ-ELIPE, P.I, M. Organometallic polymers with transition metals in the main chain. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 6, p. 1515-1548, 1999.
- [70] SCHUBERT, U. S. ESCHBAUMER, C. Macromolecules containing bipyridine and terpyridine metal complexes: Towards metallocsupramolecular polymers. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 41, n. 16, p. 2892-2926, 2002.
- [71] TIDWELL, T. T. Hugo (ugo) Schiff, Schiff bases, and a century of beta-lactam synthesis. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 47, n. 6, p. 1016-1020, 2008.
- [72] NEJO, A. A.; KOLAWOLE, G. A.; OPOKU, A. R.; MULLER, C. WOLOWSKA, J. Synthesis, characterization, and insulin-enhancing studies of unsymmetrical tetradentate Schiff-base complexes of oxovanadium(IV). **Journal of Coordination Chemistry**, v. 62, n. 21, p. 3411-3424, 2009.
- [73] NEJO, A. A.; KOLAWOLE, G. A.; OPOKU, A. R.; WOLOWSKA, J. O'BRIEN, P. Synthesis, characterization and preliminary insulin-enhancing studies of symmetrical tetradentate Schiff base complexes of oxovanadium(IV). **Inorganica Chimica Acta**, v. 362, n. 11, p. 3993-4001, 2009.
- [74] EBRAHIMI, S. M.; MAHDAVI, M.; EMAMI, S.; SAEEDI, M.; ASADI, M.; FIROOZPOUR, L.; KHOABI, M.; DIVSALAR, K.; SHAFIEE, A. FOROUMADI, A. Green and Catalyst-Free One-Pot Synthesis of Anthranilamide Schiff Bases: An Approach toward Sirtinol. **Synthetic Communications**, v. 44, n. 5, p. 665-673, 2014.
- [75] JANATA, J.; JOSOWICZ, M.; VANYSEK, P. DEVANEY, D. M. Chemical sensors. **Analytical Chemistry**, v. 70, n. 12, p. 179r-208r, 1998.
- [76] CARREIRA, A. S.; GONCALVES, F. A. M. M.; MENDONCA, P. V.; GIL, M. H. COELHO, J. F. J. Temperature and pH responsive polymers based on chitosan: Applications and new graft copolymerization strategies based on living radical polymerization. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, n. 3, p. 618-630, 2010.
- [77] ZORA, A.; TRIBERIS, G. P. SIMSERIDES, C. Near-Field Optical Properties of Quantum Dots, Applications and Perspectives. **Recent Patents on Nanotechnology**, v. 5, n. 3, p. 188-224, 2011.
- [78] KAUR, N. KUMAR, S. Colorimetric metal ion sensors. **Tetrahedron**, v. 67, n. 48, p. 9233-9264, 2011.
- [79] KAUFFMAN, D. R. STAR, A. Graphene versus carbon nanotubes for chemical sensor and fuel cell applications. **Analyst**, v. 135, n. 11, p. 2790-2797, 2010.
- [80] BEVERIDGE, J. S.; STEPHENS, J. R. WILLIAMS, M. E. The Use of Magnetic Nanoparticles in Analytical Chemistry. **Annual Review of Analytical Chemistry, Vol 4**, v. 4, n. p. 251-273, 2011.
- [81] KOPOTKOV, V. A.; SASNOVSKAYA, V. D.; KORCHAGIN, D. V.; MORGUNOV, R. B.; ALDOSHIN, S. M.; SIMONOV, S. V.; ZORINA, L. V.; SCHANIEL, D.; WOIKE, T. YAGUBSKII, E. B. The first photochromic bimetallic assemblies based on Mn(III) and Mn(II) Schiff-base (salpn, dapsc) complexes and pentacyanonitrosylferrate. **Crystengcomm**, v. 17, n. 20, p. 3866-3876, 2015.
- [82] KHALAJI, A. D.; AMIRNASR, M. TRIKI, S. New coordination polymer based on salpn Schiff base and azide bridging ligands: Synthesis and structural characterization of $\{Na[Co-III(\mu-salpn)(\mu(1,1)-N-3)(2)]\}_n$ ($H(2)salpn = N,N'$ -bis(salicylidene)-1,3-diaminopropane). **Inorganica Chimica Acta**, v. 362, n. 2, p. 587-590, 2009.
- [83] KURTARAN, R.; YILDIRIM, L. T.; AZAZ, A. D.; NAMLI, H. ATAKOL, O. Synthesis, characterization, crystal structure and biological activity of a novel heterotetranuclear complex: $[NiLPb(SCN)(2)(DMF)(H_2O)](2)$, bis- $\{[\mu-N,N'$ -bis(salicylidene)-1,3-propanediaminato-aquanickel(II)](thiocyanato)(μ -thiocyanato)($\mu-N,N'$ -dimethylformamide)lead(II) $\}$. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 99, n. 10, p. 1937-1944, 2005.
- [84] KORMALI, E. KILIC, E. N,N' -disalicylidene-1,3-diaminopropane as a selective chelating titrant for copper(II). **Talanta**, v. 58, n. 4, p. 793-802, 2002.

- [85] VILAS-BOAS, M.; FREIRE, C.; DE CASTRO, B.; CHRISTENSEN, P. A.HILLMAN, A. R. Spectroelectrochemical characterisation of poly[Ni(saltMe)]-modified electrodes. **Chemistry- a European Journal**, v. 7, n. 1, p. 139-150, 2001.
- [86] VILAS-BOAS, M.; SANTOS, I. C.; HENDERSON, M. J.; FREIRE, C.; HILLMAN, A. R.VIEIL, E. Electrochemical behavior of a new precursor for the design of poly[Ni(salen)]-based modified electrodes. **Langmuir**, v. 19, n. 18, p. 7460-7468, 2003.
- [87] FATIBELLO, O.; DOCKAL, E. R.MARCOLINO, L. H. Electrochemical modified electrodes based on metal-salen complexes. **Analytical Letters**, v. 40, n. 10, p. 1825-1852, 2007.
- [88] BECKER, J. Y.; KERR, J. B.; PLETCHER, D.ROSAS, R. The Electrochemistry of Square-Planar Macrocyclic Nickel-Complexes and the Reaction of Ni(II) with Alkyl Bromides - Nickel Tetraamine Complexes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 117, n. 1, p. 87-99, 1981.
- [89] GOSDEN, C.; KERR, J. B.; PLETCHER, D.ROSAS, R. The Electrochemistry of Square-Planar Macrocyclic Nickel-Complexes and the Reaction of Ni(II) with Alkyl Bromides - Tetradentate Schiff-Base Complexes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 117, n. 1, p. 101-107, 1981.
- [90] GOLDSBY, K. A.; BLAHO, J. K.HOFERKAMP, L. A. Oxidation of Nickel(II) Bis(Salicylaldimine) Complexes - Solvent Control of the Ultimate Redox Site. **Polyhedron**, v. 8, n. 1, p. 113-115, 1989.
- [91] GOLDSBY, K. A. Symmetric and Unsymmetric Nickel(II) Schiff-Base Complexes - Metal-Localized Versus Ligand-Localized Oxidation. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 19, n. 1-3, p. 83-90, 1988.
- [92] AUDEBERT, P.; CAPDEVIELLE, P.MAUMY, M. Description of New Redox and Conducting Polymers Based on Copper Containing Units - Emphasis on the Role of Copper in the Electron-Transfer Mechanism. **Synthetic Metals**, v. 43, n. 1-2, p. 3049-3052, 1991.
- [93] AUDEBERT, P.; CAPDEVIELLE, P.MAUMY, M. Synthesis and Characteristics of New Redox Polymers Based on Copper Containing Units - Evidence for the Participation of Copper in the Electron-Transfer Mechanism. **New Journal of Chemistry**, v. 15, n. 4, p. 235-237, 1991.
- [94] AUDEBERT, P.; CAPDEVIELLE, P.MAUMY, M. Redox and Conducting Polymers Based on Salen-Type Metal Units - Electrochemical Study and Some Characteristics. **New Journal of Chemistry**, v. 16, n. 6, p. 697-703, 1992.
- [95] VILAS-BOAS, M.; PEREIRA, E. M.; FREIRE, C.HILLMAN, A. R. Oxidation of ferrocene derivatives at a poly[Ni(saltMe)] modified electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 538, n. p. 47-58, 2002.
- [96] VILASBOAS, M.; FREIRE, C.; DECASTRO, B.; CHRISTENSEN, P. A.HILLMAN, A. R. New insights into the structure and properties of electroactive polymer films derived from [Ni(salen)]. **Inorganic Chemistry**, v. 36, n. 22, p. 4919-4929, 1997.
- [97] GOLYAKOV, A. M.; BORISOV, A. N.; SHAGISULTANOVA, G. A.SHPILEV, A. L. Electrochemical Polymerization of N,N'-Bis(3-methoxysalicylidene)-1,3-propylenediamine. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 81, n. 9, p. 1867-1872, 2011.
- [98] SEO, M. G.; LEE, D. W.; HAN, S. S.LEE, K. Y. Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from Hydrogen and Oxygen over Mesoporous Silica-Shell-Coated, Palladium-Nanocrystal-Grafted SiO₂ Nanobeads. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 4, p. 3039-3048, 2017.
- [99] ARAJI, N.; MADJINZA, D. D.; CHATEL, G.; MOORES, A.; JEROME, F.VIGIER, K. D. O. Synthesis of maleic and fumaric acids from furfural in the presence of betaine hydrochloride and hydrogen peroxide. **Green Chemistry**, v. 19, n. 1, p. 98-101, 2017.
- [100] APBLETT, A. Detection and prevention of peroxides and other autoxidation products in organic solvents and foods. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 247, n. p. 2014.
- [101] MIYAMOTO, F.; SAEKI, M.YOSHIZAWA, T. A Sensitive Qualitative Color Test for Residual Hydrogen-Peroxide in Foods. **Japanese Journal of Toxicology and Environmental Health**, v. 39, n. 4, p. 336-344, 1993.

- [102] LUX, C. D.; JOSHI-BARR, S.; MAHMOUD, E. A. ALMUTAIRI, A. Hydrogen peroxide-responsive polymeric nanoparticles for diagnostics and drug delivery in inflammatory disease. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 245, n. p. 2013.
- [103] CAMPANELLA, L.; ROVERSI, R.; SAMMARTINO, M. P. TOMASSETTI, M. Hydrogen peroxide determination in pharmaceutical formulations and cosmetics using a new catalase biosensor. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 18, n. 1-2, p. 105-116, 1998.
- [104] UZER, A.; DURMAZEL, S.; ERCAG, E. APAK, R. Determination of hydrogen peroxide and triacetone triperoxide (TATP) with a silver nanoparticles-based turn-on colorimetric sensor. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 247, n. p. 98-107, 2017.
- [105] OLENIN, A. Y. OLENINA, E. G. Spectrophotometric nonenzymatic determination of hydrogen peroxide using silver nanoparticles. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 72, n. 2, p. 234-238, 2017.
- [106] LUO, M. Y.; WANG, W. W.; ZHAO, Q. H.; LI, M. F.; CHEN, Y. L.; LU, Z. T.; LIU, K. WANG, D. Chemiluminescence biosensor for hydrogen peroxide determination by immobilizing horseradish peroxidase onto PVA-co-PE nanofiber membrane. **European Polymer Journal**, v. 91, n. p. 307-314, 2017.
- [107] LIU, M. R.; ZHANG, Q. ZHAN, H. Y. Headspace Gas Chromatographic Method for the Determination of Hydrogen Peroxide Residues in Bleaching Effluent. **Bioresources**, v. 9, n. 3, p. 4510-4516, 2014.
- [108] BENVIDI, A.; NAFAR, M. T.; JAHANBANI, S.; TEZERJANI, M. D.; REZAEINASAB, M. DALIRNASAB, S. Developing an electrochemical sensor based on a carbon paste electrode modified with nano-composite of reduced graphene oxide and CuFe₂O₄ nanoparticles for determination of hydrogen peroxide. **Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications**, v. 75, n. p. 1435-1447, 2017.
- [109] PENA, R. C.; SILVA, V. O.; QUINA, F. H. BERTOTTI, M. Hydrogen peroxide monitoring in Fenton reaction by using a ruthenium oxide hexacyanoferrate/multiwalled carbon nanotubes modified electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 686, n. p. 1-6, 2012.
- [110] PENA, R. C.; BERTOTTI, M. BRETT, C. M. A. Methylene Blue/Multiwall Carbon Nanotube Modified Electrode for the Amperometric Determination of Hydrogen Peroxide. **Electroanalysis**, v. 23, n. 10, p. 2290-2296, 2011.
- [111] LI, Y. X.; MA, J. MA, Z. F. Synthesis of gold nanostars with tunable morphology and their electrochemical application for hydrogen peroxide sensing. **Electrochimica Acta**, v. 108, n. p. 435-440, 2013.
- [112] ZAMFIR, L. G.; ROTARIU, L.; MARINESCU, V. E.; SIMELANE, X. T.; BAKER, P. G. L.; IWUOHA, E. I. BALA, C. Non-enzymatic polyamic acid sensors for hydrogen peroxide detection. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 226, n. p. 525-533, 2016.
- [113] QIN, X.; WANG, H. C.; MIAO, Z. Y.; LI, J. L. CHEN, Q. A novel non-enzyme hydrogen peroxide sensor based on catalytic reduction property of silver nanowires. **Talanta**, v. 139, n. p. 56-61, 2015.
- [114] HARIHARA. MURBACH, F. L. Stereochemistry of Tetradentate Schiff Base Complexes of Cobalt(2). **Inorganic Chemistry**, v. 8, n. 3, p. 556-&, 1969.
- [115] MOHEBI, S. BOGHAEI, D. M. New unsymmetrical oxovanadium(IV) complexes of mixed-donor amido and oxo ligands. **Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry**, v. 34, n. 3, p. 611-626, 2004.
- [116] ATAKOL, O.; NAZIR, H.; ARICI, C.; DURMUS, S.; SVOBODA, I. FUESS, H. Some new Ni-Zn heterodinuclear complexes: Square-pyramidal nickel(II) coordination. **Inorganica Chimica Acta**, v. 342, n. p. 295-300, 2003.
- [117] YU, Z. W.; HE, M. H.; SUN, P.; ZHANG, W. CHANG, L. Crystal Structure of Trinuclear Nickel(II) Complex with Schiff Base Ligand of N,N'-Bis(Salicylidene)-1,3-Diiminopropane. **Journal of Chemical Crystallography**, v. 39, n. 12, p. 885-889, 2009.
- [118] MAURYA, M. R.; TITINCHI, S. J. J.; CHAND, S. MISHRA, I. M. Zeolite-encapsulated Cr(III), Fe(III), Ni(II), Zn(II) and Bi(III) salpn complexes as catalysts for the decomposition of H₂O₂ and

- oxidation of phenol. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 180, n. 1-2, p. 201-209, 2002.
- [119] ARANHA, P. E.; DOS SANTOS, M. P.; ROMERA, S. DOCKAL, E. R. Synthesis, characterization, and spectroscopic studies of tetradentate Schiff base chromium(III) complexes. **Polyhedron**, v. 26, n. 7, p. 1373-1382, 2007.
- [120] ALAN, I.; KRIZA, A.; OLAR, R.; STANICA, N. BADEA, M. Spectral, magnetic and thermal characterisation of new Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with Schiff base 5-bromo-N,N'-bis-(salicylidene)-o-tolidine. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 111, n. 2, p. 1163-1171, 2013.
- [121] LOKANATH, N. K.; PAMPA, K. J.; KAMIYA, T. KUNISHIMA, N. Purification, crystallization and preliminary X-ray diffraction studies of a putative UDP-N-acetyl-D-mannosamine dehydrogenase from *Pyrococcus horikoshii* OT3. **Acta Crystallographica Section F-Structural Biology and Crystallization Communications**, v. 63, n. p. 412-414, 2007.
- [122] FELICIO, R. C.; CAVALHEIRO, E. T. G. DOCKAL, E. R. Preparation, characterization and thermogravimetric studies of (N,N'-cis-1,2-cyclohexylene bis(salicylideneaminato)]cobalt(II) and [N,N'-(+/-)-trans-1,2-cyclohexylene bis(salicylideneaminato)]cobalt(II). **Polyhedron**, v. 20, n. 3-4, p. 261-268, 2001.
- [123] MCCREERY, R. L. BARD, A. J. *Electroanalytical Chemistry*. New York, Dekker 1991, p. 221-374.
- [124] IZUTSU, K. *Electrochemistry in nonaqueous solutions*. Weinheim, Wiley-VCH 2009, p.
- [125] LI, J. L.; GAO, F.; ZHANG, Y. K.; HE, L. Z.; HAN, G. M. WANG, X. D. Electropolymerization of Nickel Complexes with Schiff Bases: Effect of Sweep Rate on Anodic Polymerization. **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 26, n. 10, p. 2647-2652, 2010.
- [126] DOWNARD, A. J. PLETCHER, D. A Study of the Conditions for the Electrodeposition of Polythiophen in Acetonitrile. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 206, n. 1-2, p. 147-152, 1986.
- [127] TOURILLON, G. GARNIER, F. Structural Effect on the Electrochemical Properties of Polythiophene and Derivatives. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 161, n. 1, p. 51-58, 1984.
- [128] YASSAR, A.; RONCALI, J. GARNIER, F. Conductivity and Conjugation Length in Poly(3-Methylthiophene) Thin-Films. **Macromolecules**, v. 22, n. 2, p. 804-809, 1989.
- [129] MARTIN, C. S.; GOUVEIA-CARIDADE, C.; CRESPILO, F. N.; CONSTANTINO, C. J. L. BRETT, C. M. A. Nickel-N,N'-bis(salicylidene)-1,3-propanediamine (Ni-Salpn) film-modified electrodes. Influence of electrodeposition conditions and of electrode material on electrochemical behaviour in aqueous solution. **Electrochimica Acta**, v. 178, n. p. 80-91, 2015.
- [130] HOTTA, S.; HOSAKA, T. SHIMOTSUMA, W. Electrochemical Preparation of a Poly(3-Methylthienylene) Film. **Synthetic Metals**, v. 6, n. 4, p. 317-318, 1983.
- [131] ZOTTI, G.; CATTARIN, S. COMISSO, N. Electrodeposition of Polythiophene, Polypyrrole and Polyaniline by the Cyclic Potential Sweep Method. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 235, n. 1-2, p. 259-273, 1987.
- [132] INZELT, G. *Conducting Polymers: A new era in electrochemistry*. New York, Springer 2008, p.
- [133] BARSOUKOV, E. MACDONALD, J. R. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and application*. New Jersey, Wiley Interscience 2005, p.
- [134] BISQUERT, J.; GARCIA-BELMONTE, G.; BUENO, P.; LONGO, E. BULHOES, L. O. S. Impedance of constant phase element (CPE)-blocked diffusion in film electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 452, n. 2, p. 229-234, 1998.
- [135] HESTER, R. E. NOUR, E. M. Resonance Raman Studies of Transition-Metal Peroxo Complexes .5. The Oxygen Carrier Cobalt(II)-Salen and Its Mu-Peroxo Complexes, [(L)(Salen)Co]2O2 - L=Dmso,Py,Dmf,Pyo and No L. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 11, n. 2, p. 49-58, 1981.
- [136] NAKAMOTO, K. *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds - Part B*. New York, Wiley-Interscience 1997, p.

- [137] SANTOS, L. S. S.; LANDERS, R.GUSHIKEM, Y. Application of manganese (II) phthalocyanine synthesized in situ in the SiO₂/SnO₂ mixed oxide matrix for determination of dissolved oxygen by electrochemical techniques. **Talanta**, v. 85, n. 2, p. 1213-1216, 2011.
- [138] KOCA, A.; KALKAN, A.BAYIR, Z. A. Electrocatalytic oxygen reduction and hydrogen evolution reactions on phthalocyanine modified electrodes: Electrochemical, in situ spectroelectrochemical, and in situ electrocolorimetric monitoring. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 16, p. 5513-5525, 2011.