



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia  
Coordenação do Curso de Química Licenciatura e Bacharelado  
Trabalho de Conclusão de Curso – TCC

MATHEUS BARROS GARCEZ

**SENSOR MODIFICADO COM NANOFIOS DE ÓXIDO DE  
MANGANÊS PARA DETERMINAÇÃO DE PERÓXIDO DE  
HIDROGÊNIO**

SÃO LUÍS - MA

2023

MATHEUS BARROS GARCEZ

**SENSOR MODIFICADO COM NANOFIOS DE ÓXIDO DE MANGANÊS  
PARA DETERMINAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**

Monografia apresentada junto à Coordenação do Curso de Química da Universidade Federal do Maranhão como um dos requisitos para obtenção do grau de Licenciado em Química.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Luiza Maria F. Dantas.

SÃO LUÍS - MA

2023

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).  
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Garcez, Matheus Barros.

SENSOR MODIFICADO COM NANOFIOS DE ÓXIDO DE MANGANÊS  
PARA DETERMINAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO / Matheus  
Barros Garcez. - 2023.

38 f.

Orientador(a): Luiza Maria Ferreira Dantas.

Monografia (Graduação) - Curso de Química, Universidade  
Federal do Maranhão, São Luís, 2023.

1. Nanofios de óxido de manganês. 2. Peróxido de  
hidrogênio. 3. Sensor Eletroquímico. I. Dantas, Luiza  
Maria Ferreira. II. Título.

**Dedico este trabalho aos meus pais  
Alúcio e Eliane e minha irmã  
Andressa, pois graças a eles posso  
concluir meu curso.**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado saúde, proteção e forças para não desistir.

À minha mãe Eliane, ao meu pai Aluísio e à minha irmã Andressa por sempre me apoiarem e tornarem possível a concretização desse desafio.

A todos os meus familiares por acreditarem no meu potencial e sempre me encorajarem.

À Professora Dr.<sup>a</sup> Luiza Dantas por ter me dado a oportunidade de fazer parte do seu grupo de pesquisa e ter partilhado um pouco do seu grande conhecimento para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos Fabiana e Neudson, por quem tenho um imenso carinho, por estarem ao meu lado sempre que precisei.

Aos meus amigos Gilvana e João por fazerem parte da minha trajetória no Curso de química e na decisão de seguir a área da eletroquímica.

Ao Professor Dr. Marco Suller por ter concedido as amostras de óxido de manganês para a realização deste trabalho.

Às pessoas que fazem parte do Grupo de Eletroquímica da UFMA, em especial aos professores Dr. Iranaldo, Dr. Roberto, Dr. Auro e às alunas Sayna, Nayla e Mylla.

Aos alunos do LPAA, em especial Carlos e Lizandra.

A todas as pessoas que contribuíram, mesmo que de forma indireta para a realização deste trabalho.

Meu sincero, muito obrigado!

## RESUMO

Neste trabalho, foram utilizados óxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ ) e óxido de manganês funcionalizado com ouro ( $\text{MnO}_2\text{-Au}$ ) na forma de nanofios como modificante de eletrodo de carbono vítreo (ECV) para o desenvolvimento de um sensor eletroquímico para determinação de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) por meio da técnica de amperometria. Inicialmente foi feita uma caracterização física do material mostrando a morfologia do  $\text{MnO}_2$  e uma análise de XPS foi utilizada para verificar a existência de ouro metálico na superfície do  $\text{MnO}_2$ . Após isso, um estudo do comportamento voltamétrico do modificante foi realizado, nos quais foram obtidos sinais de corrente referente a processos faradáicos do modificante. Em seguida, foram feitos estudos para avaliar o comportamento voltamétrico do  $\text{H}_2\text{O}_2$  para os ECV, ECV/ $\text{MnO}_2$  e ECV/ $\text{MnO}_2\text{-Au}$ , observando uma maior variação de sinal para o ECV/ $\text{MnO}_2\text{-Au}$ . Neste sentido, foram otimizadas as condições experimentais, tais como eletrólito de suporte (tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), pH do meio (pH 7,00), camadas de modificante (1 camada), potencial aplicado ( $-0,5 \text{ V vs. Ag|AgCl (KCl } 3 \text{ mol L}^{-1})$ ) para a polarização do eletrodo. A curva de calibração foi construída utilizando a técnica de amperometria e apresentou faixa linear de  $0,25$  a  $14,41 \text{ mmol L}^{-1}$ . Os limites de quantificação e determinação foram respectivamente iguais a  $0,29 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $0,09 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ . Por último, foi feita a aplicação do método em amostra de enxaguante bucal, onde foi obtido um valor de recuperação de  $87,2\%$ .

Palavras-chave: Nanofios de óxido de manganês; Sensor Eletroquímico; Peróxido de Hidrogênio.

## ABSTRACT

In the current work, manganese oxide ( $\text{MnO}_2$ ) and gold-functionalized manganese oxide ( $\text{MnO}_2\text{-Au}$ ) were utilized with the shape of nanowires as a glassy carbon electrode (GCE) modifier for the electrochemical sensor development applied for the determination of hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) using the amperometry technique. Firstly the physical characterization of the material, was performed showing the morphology of the  $\text{MnO}_2$ , and to verify the existence of metallic gold on the surface of the  $\text{MnO}_2$ , it were used XPS analysis. After that, the voltammetric behavior study of the modifier was realized and the obtained current signals were associated to the faradaic processes of the modifier. Then, studies were realized to evaluate the voltammetric behavior of  $\text{H}_2\text{O}_2$  on GCE,  $\text{MnO}_2/\text{GCE}$  and  $\text{MnO}_2\text{-Au}/\text{GCE}$ , and it was observed a greater signal increment for the  $\text{MnO}_2\text{-Au}/\text{GCE}$ . In this sense, the experimental conditions were optimized, such as support electrolyte (phosphate buffer  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ), buffer pH (pH 7.00), modifier layers (1 layer), applied potential ( $-0.5 \text{ V}$  vs.  $\text{Ag}|\text{AgCl}$  ( $\text{KCl } 3.0 \text{ mol L}^{-1}$ )) for electrode polarization. The calibration curve was performed using the amperometry technic and showed a linear range from  $0.25$  to  $14.41 \text{ mmol L}^{-1}$ . The quantification and determination limits were found to be  $0.29 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$  and  $0.09 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ , respectively. The method was applied to mouthwash sample, showing the recovery value of 87.2%.

Keywords: Manganese oxide nanowires; Electrochemical sensor; Hydrogen peroxide.

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>13</b>
2.1. PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO .....	13
2.2. TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS .....	13
2.3. ÓXIDO DE MANGANÊS (MNO <sub>2</sub> ) .....	15
<b>3. OBJETIVOS.....</b>	<b>17</b>
3.1. OBJETIVO GERAL.....	17
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
<b>4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>18</b>
4.1. INSTRUMENTAÇÃO .....	18
4.2. REAGENTES E SOLUÇÕES .....	18
4.3. SÍNTESE DOS NANOFIOS DE MNO <sub>2</sub> .....	19
4.3.1. <i>Imobilização de Au sobre a superfície dos nanofios de MnO<sub>2</sub></i> .....	20
4.4. PREPARO DO ELETRODO MODIFICADO .....	20
4.5. MEDIDAS ELETROQUÍMICAS.....	20
4.6. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS.....	21
4.7. OBTENÇÃO E PREPARO DE AMOSTRAS .....	21
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>22</b>
5.1. ESTUDO DO MODIFICANTE MNO <sub>2</sub> .....	22
5.1.1. <i>Caracterização física</i> .....	22
5.1.2. <i>Caracterização eletroquímica</i> .....	23
5.2. AVALIAÇÃO DO ELETRODO MODIFICADO COMO SENSOR PARA H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	24
5.3. OTIMIZAÇÃO DO MODIFICANTE (MNO <sub>2</sub> -AU).....	26
5.4. ESTUDO DO ELETROLITO DE SUPORTE E INFLUÊNCIA DO PH NA DETERMINAÇÃO DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	27
5.5. INFLUÊNCIA DO POTENCIAL APLICADO NA DETERMINAÇÃO DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	28
5.6. DETERMINAÇÃO DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	29
5.7. DETERMINAÇÃO DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> EM AMOSTRA.....	30
<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>33</b>
<b>PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>	<b>33</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>34</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> (A) variação do potencial com o tempo em voltametria cíclica. (B) voltamograma cíclico para um sistema reversível.....	14
<b>Figura 2:</b> (A) aplicação do potencial elétrico constante em função do tempo e (B) Amperograma: a, b e c mostra a variação da corrente em decorrência da variação da concentração do analito. ....	15
<b>Figura 3:</b> Diferentes morfologias ou formas de nanoestrutura de MnO <sub>2</sub> com quatro dimensões diferentes (0-D, 1-D, 2-D, 3-D).....	15
<b>Figura 4:</b> Sistema de análise eletroquímica: (1) eletrodo de referência, (2) eletrodo de trabalho, (3) eletrodo auxiliar. ....	18
<b>Figura 5:</b> A) MEV dos nanofios de MnO <sub>2</sub> sem a deposição de Au; B) MET em alta resolução do MnO <sub>2</sub> -Au. ....	22
Figura 6: Espectro de XPS de nível 4f do Au. ....	23
<b>Figura 7:</b> (A) Voltamogramas cíclicos do ECV (—), ECV/MnO <sub>2</sub> (—) e ECV/MnO <sub>2</sub> -Au (—) em solução de NaNO <sub>3</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> . $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .....	23
<b>Figura 8:</b> Voltamogramas cíclicos do ECV (A), ECV/MnO <sub>2</sub> (B) e ECV/MnO <sub>2</sub> -Au (C) em tampão fosfato 0,1 mol L <sup>-1</sup> (pH 7,0) na ausência (—) e presença (—) de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 4 mmol L <sup>-1</sup> . $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ; $E_{\text{step}} = 5 \text{ mV}$ . ....	25
<b>Figura 9:</b> Curvas analíticas obtidas através dos dados extraídos das curvas amperométricas referidas ao efeito da camada do modificante sobre a resposta eletroquímica do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . 1 (—), 2 (—) e 3 (—) camadas. Inserido amperogramas obtidos com ECV/MnO <sub>2</sub> -Au após adições de solução padrão de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Tampão fosfato 0,1 mol L <sup>-1</sup> (pH 7,00), $E_{\text{aplicado}} = -0,5 \text{ V}$ .....	26
<b>Figura 10:</b> Voltametria cíclica do ECV/MnO <sub>2</sub> -Au na ausência (—) e presença (—) de 1,0 mmol L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em eletrólito suporte tampão fosfato (A) e tampão BR (B). $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ; $E_{\text{step}} = 5 \text{ mV}$ . ....	27
<b>Figura 11:</b> Curvas analíticas obtidas através dos dados extraídos das curvas amperométricas em solução fosfato 0,1 mol L <sup>-1</sup> em diferentes valores de pH: 6,00 (—), 7,00 (—) e 8,00 (—). Inserido amperogramas obtidos com ECV/MnO <sub>2</sub> -Au após adições de solução de padrão de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Tampão fosfato 0,1 mol L <sup>-1</sup> , pH 7,00, $E_{\text{aplicado}} = -0,5 \text{ V}$ .....	28
<b>Figura 12:</b> Curvas analíticas obtidas através dos dados extraídos das curvas amperométricas referidas ao efeito do potencial aplicado sobre resposta eletroquímica do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . -0,3 (—), -0,4	

(—) e -0,5 (—) V. Inserido amperograma obtidos com ECV/MnO<sub>2</sub>-Au após adições de solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 7,00. ....29

**Figura 13:** Curva de calibração construída com os dados extraídos dos experimentos amperométricos. Inserido amperograma obtido com ECV/MnO<sub>2</sub>-Au após adições de solução padrão de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 7,00, E<sub>aplicado</sub> = -0,5 V, n= 3. ....30

**Figura 14:** Curva de adição de padrão da amostra de enxaguante bucal. Inserido amperograma obtido com ECV/MnO<sub>2</sub>-Au após adição da amostra e adições da solução padrão de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 7,00, E<sub>aplicado</sub> = -0,5 V. ....32

## 1. INTRODUÇÃO

O peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) é líquido incolor que em solução aquosa é conhecido comercialmente como água oxigenada e é utilizado como oxidante, sendo superior ao cloro, dióxido de cloro e até mesmo ao permanganato de potássio. Mesmo sendo um forte agente oxidante, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode agir em algumas ocasiões como agente redutor<sup>1</sup>.

O  $\text{H}_2\text{O}_2$  é uma importante molécula a ser determinada, pois nas indústrias têxteis é empregado no processo de clareamento de fibras e tecidos e desengomagem de fibras<sup>2,3</sup>. Em tratamento de efluentes por meio dos processos oxidativos avançados no qual os radicais livres hidroxilas ( $\cdot\text{OH}$ ) oriundos do  $\text{H}_2\text{O}_2$  agem como agente oxidante para promover a degradação de poluentes orgânicos por meio de adição à ligação dupla ou por remoção de hidrogênio, promovendo uma série de reações até total degradação do composto<sup>1,4</sup>. Na combustão, o enxofre presente na gasolina gera a formação de dióxido de enxofre que leva a formação da chuva ácida. O  $\text{H}_2\text{O}_2$  é também utilizado junto a outros compostos catalisadores para a dessulfurização oxidativa de gasolina<sup>5</sup> para assim cumprir com a Resolução nº 373 do Conama<sup>6</sup>, que trata do teor de enxofre em combustíveis.

Utilizado para clareamento dentário por meio da aplicação do agente oxidante. O  $\text{H}_2\text{O}_2$  age como veículos de radicais de oxigênio. A grande instabilidade dos radicais promove a quebra de pigmentos, que são macromoléculas, em cadeias cada vez menores e ao término do processo, esses resíduos podem ser eliminados da estrutura dental por meio da difusão<sup>7</sup>.

O  $\text{H}_2\text{O}_2$  também apresenta eficácia na inativação do SARS-CoV-2 em objetos inanimados devido à grande sensibilidade do vírus à oxidação<sup>8</sup>. Em enxaguante bucal pode ser usado para o tratamento de clareamento dos dentes, combate as bactérias e é recomendado para ser usado na redução da carga viral do SARS-Cov-2 na saliva, uma vez que o vírus é vulnerável à oxidação<sup>9</sup>.

O  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode se tornar perigoso para a saúde humana, podendo causar irritação na pele, embolia, irritação gástrica e parada respiratória mesmo que este apresente baixas concentrações<sup>10</sup>. Por isso, torna-se essencial o desenvolvimento de métodos para a determinação deste composto. Dentre os métodos de determinação, pode-se citar os espectrométricos<sup>11</sup>, volumétricos<sup>12</sup> e os eletroquímicos<sup>13</sup>. Este último pode apresentar características, como simplicidade, não necessidade de pré-tratamento da amostra, tempo de respostas rápido e possibilidade de análise *in situ*.

Materiais nanoparticulados vêm ganhando destaque entre os pesquisadores devido à sua alta proporção superfície/volume e por possuir atividade catalítica superior se comparado ao mesmo material em macro escala<sup>14</sup>. O óxido de manganês é um dos óxidos metálicos mais desejados para aplicações em eletroquímica, devido à sua compatibilidade ambiental, não toxicidade e abundância natural<sup>15</sup>. Dentre suas aplicações, o óxido de manganês é usado para supercapacitores<sup>16,17</sup> e sensores eletroquímicos<sup>15,18</sup>. Sendo que é observado uma tendência crescente, nos últimos anos, na utilização deste material para sensores eletroquímicos, segundo relatórios observados na Web of Science utilizando “MnO<sub>2</sub>”, “Voltamm\*” e “sensor” como parâmetros.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1. Peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) é um oxidante limpo que tem uma ampla aplicação, sendo elas ambiental, síntese orgânica e em diversos produtos, por exemplo, produtos de higiene bucal e na indústria têxtil<sup>2,19,20</sup>. O  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode ser produzido pelo método da antraquinona, que envolvendo reações sequenciais da oxidação 2-etil-9,10-dihidroxi-antraceno e a hidrogenação de 2-etilantraquinona<sup>21</sup>. Este composto é transparente e possui odor característico, além de ser totalmente miscível em água, pode ser encontrado para compra como solução aquosa em concentrações entre 20 e 60%<sup>1</sup>.

Soluções de  $\text{H}_2\text{O}_2$  podem ser degradadas por meio de impurezas metálicas, aumento da temperatura e exposição a luz UV<sup>22,23</sup>, por isso é de total importância o bom armazenamento da solução em local refrigerado com temperaturas em torno de 5°C<sup>1</sup>. O  $\text{H}_2\text{O}_2$  não é explosivo, mas se misturados com outros compostos orgânicos pode ocasionar em uma mistura bastante explosiva, além de sua decomposição resultar em oxigênio molecular que pode alimentar uma combustão<sup>23</sup>. Algumas das características físicas do  $\text{H}_2\text{O}_2$  são ponto de fusão de -0,043 °C, ponto de ebulição de 150,2 °C e densidade relativa a 25 °C de 1,4425 g cm<sup>-3</sup>.<sup>22</sup>

### 2.2. Técnicas Eletroanalíticas

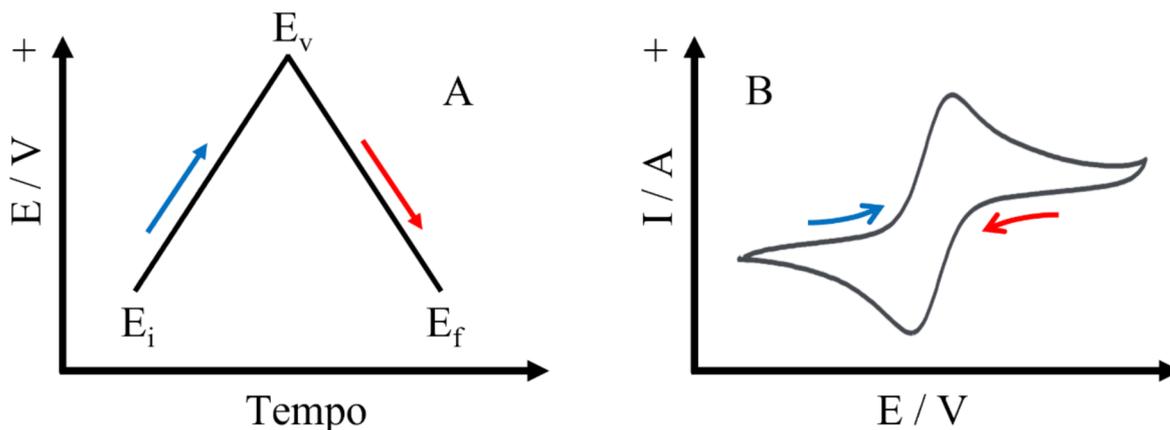
As técnicas eletroquímicas de análise constituem um conjunto de métodos qualitativos e quantitativos que se baseiam nas propriedades elétricas dos analitos quando se encontram em solução, obtendo-se alguns dos sinais básicos: potencial elétrico, intensidade de corrente e resistência<sup>24</sup>.

Dentre as técnicas eletroquímicas, a voltametria cíclica é uma das mais utilizadas. Considerando os métodos voltamétricos dinâmicos (que possuem variação controlada de potencial), destaca-se a voltametria cíclica, por fazer um diagnóstico dos processos de oxidação-redução dentro de uma faixa de potencial, e por isso é bastante utilizada para etapas preliminares ao desenvolvimento de um método<sup>25</sup>. Uma das informações que podem ser fornecidas por meio desta técnica seria informações sobre a difusão ou natureza adsorptiva do processo do eletrodo, bem como da existência e características de reações químicas<sup>26</sup>.

A **Figura 1A** representa o esquema de varredura de potencial em função do tempo. O potencial inicial ( $E_i$ ) geralmente é selecionado de modo que as espécies químicas investigadas não sofram inicialmente um processo faradáico, o potencial é então varrido de maneira linear

até um valor limite pré-determinado ( $E_v$ ), ponto no qual a direção de varredura é invertida até chegar ao potencial final ( $E_f$ ) que pode ou não coincidir com o valor do  $E_i$ <sup>26</sup>. O sinal de corrente registrado dá origem ao voltamograma que representa a variação de corrente em função do potencial como é apresentado na **Figura 1B**.

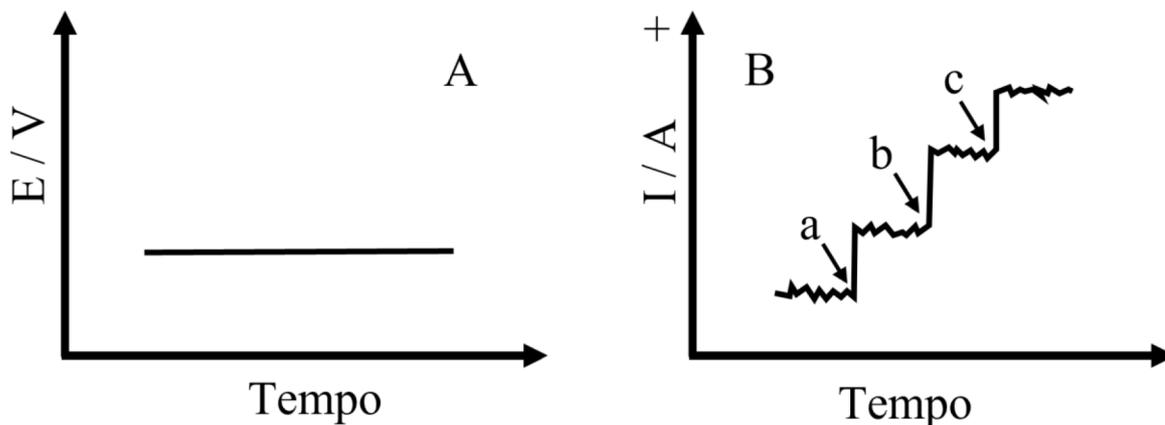
**Figura 1:** (A) variação do potencial com o tempo em voltametria cíclica. (B) voltamograma cíclico para um sistema reversível.



Fonte: autoria própria.

A amperometria é uma técnica no qual um potencial elétrico constante é aplicado ao eletrodo de trabalho e a corrente é mensurada no decorrer do tempo<sup>25</sup>. Este potencial deve ser capaz de oxidar ou reduzir a espécie eletroativa na superfície do eletrodo. Um dos biossensores mais utilizados é o de glicose que utiliza a técnica de amperometria<sup>27</sup>. Na **Figura 2A** é representado o esquema da aplicação do potencial constante em função do tempo e o sinal de corrente obtido em função da concentração do analito que gera o amperograma representado na **Figura 2B**.

**Figura 2:** (A) aplicação do potencial elétrico constante em função do tempo e (B) Amperograma: a, b e c mostra a variação da corrente em decorrência da variação da concentração do analito.



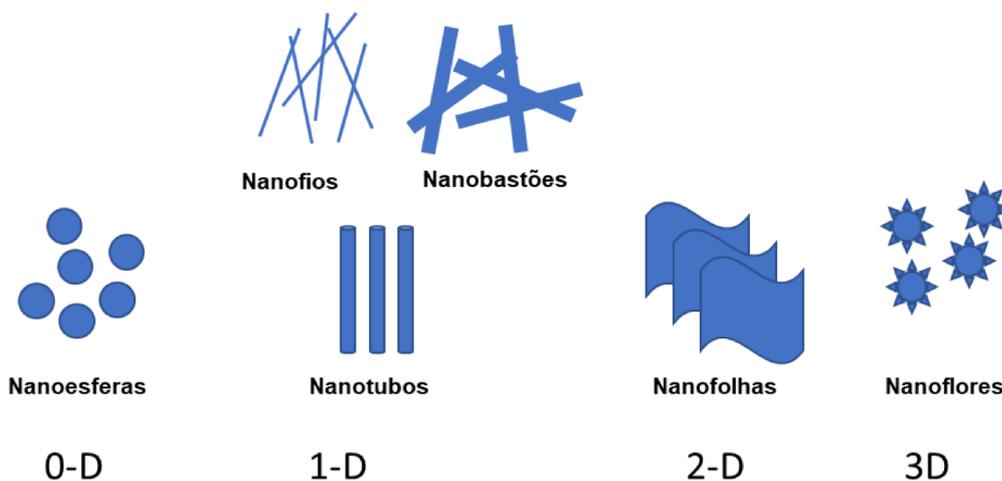
**Fonte:** autoria própria.

Essas técnicas são utilizadas com uma célula eletroquímica que é o meio por onde ocorrem as reações. Ela é constituída por três eletrodos, sendo eles o eletrodo de trabalho, cujo potencial varia com o tempo e é fabricado com um material condutor; o eletrodo de referência em que o potencial se mantém constante e geralmente é utilizado o eletrodo de calomelano saturado (E.C.S) ou o eletrodo de prata/cloreto de prata saturado com cloreto de potássio ( $Ag/AgCl_{sat}$ ); e por último o eletrodo auxiliar ou contra eletrodo que simplesmente conduz a corrente da fonte de sinal para o eletrodo de trabalho por meio da solução<sup>24</sup>.

### 2.3. Óxido de Manganês ( $MnO_2$ )

Os nanomateriais podem ser utilizados no desenvolvimento de resoluções de problemas que lidam com resíduos despejados em áreas ambientais, produção de biocombustíveis e sensoriamento<sup>28</sup>. Eles podem ser classificados de acordo com a sua dimensão, como pode ser visto na **Figura 3**. Os nanomateriais podem ser empregados como modificantes para eletrodos quimicamente modificados (EQM) a fim de se obter seletividade e sensibilidade devido às suas características, como tamanho reduzido e alta relação superfície-volume<sup>29,30</sup>. Ultimamente, surgiram vários sensores eletroquímicos baseados em nanomateriais de óxidos metálicos, como  $TiO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $CuO$ ,  $NiO$ , etc<sup>28</sup>.

**Figura 3:** Diferentes morfologias ou formas de nanoestrutura de  $MnO_2$  com quatro dimensões diferentes (0-D, 1-D, 2-D, 3-D).



Fonte: Sohal N, et al. Adaptado<sup>28</sup>.

O óxido de manganês é um dos óxidos que mais despertam interesse nos pesquisadores devido à compatibilidade ambiental, abundância e baixo custo<sup>31</sup>. O  $\text{MnO}_2$  pode ser sintetizado de modo a se obter diferentes morfologias, tais como haste, porosa, placa, tubular, fio, esférica etc., cada forma pode apresentar propriedades diferentes do  $\text{MnO}_2$ <sup>32</sup>. Essas morfologias podem ser classificadas de acordo com suas dimensões, como pode ser visto na **Figura 3**.

A sua variabilidade estrutural e diferentes estados de oxidação (+2, +3, +4, +6 e +7) possibilitam diferentes aplicações<sup>33</sup>. Devido às suas vantagens, o óxido de manganês é aplicado em diversos estudos. Na área de degradação catalítica, pode-se citar a degradação catalítica do azul de metileno utilizando o composto poli(3, 4-etilenodioxitiofeno)/óxido de grafeno/ $\text{MnO}_2$  (PEDOT /GO/ $\text{MnO}_2$ )<sup>34</sup>, utilização em projetos de supercapacitores<sup>35</sup>, na área de remoção de contaminantes por meio da adsorção<sup>36</sup> e para aplicações eletroanalíticas para determinação de diversos compostos<sup>37,38</sup>.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivo geral**

Desenvolver método eletroanalítico para detecção de peróxido de hidrogênio em amostra comercial de enxaguante bucal, utilizando voltametria cíclica e amperometria.

#### **3.2. Objetivos específicos**

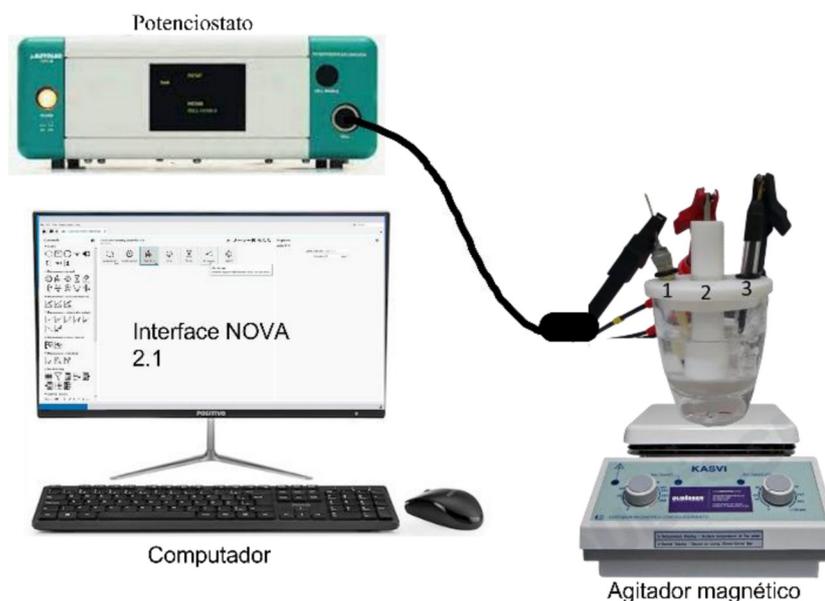
- ✓ Caracterizar fisicamente e eletroquimicamente os Nanofios de óxido de manganês e óxido de manganês e ouro;
- ✓ Determinar e otimizar as condições experimentais, tais como: modificante, eletrólito suporte, pH do meio, camada do modificante e potencial de polarização;
- ✓ Aplicar o eletrodo modificado em amostra de enxaguante bucal.

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1. Instrumentação

Um potenciostato modelo  $\mu$ AUTO Type III, conectado a um computador (*software*: NOVA 2.1), foi empregado para as medidas eletroquímicas como é representado na **Figura 4**. Uma célula eletroquímica com capacidade para 20 mL foi utilizada com três eletrodos, sendo um eletrodo de carbono vítreo (ECV,  $\phi = 3,0$  mm), com a superfície modificada ou não, como eletrodo de trabalho, um fio de platina como eletrodo auxiliar e um eletrodo de referência Ag|AgCl (KCl  $3,0$  molL<sup>-1</sup>).

**Figura 4:** Sistema de análise eletroquímica: (1) eletrodo de referência, (2) eletrodo de trabalho, (3) eletrodo auxiliar.



**Fonte:** autoria própria.

### 4.2. Reagentes e Soluções

Os reagentes utilizados nas análises eram de grau analítico e as soluções foram preparadas utilizando água deionizada através do sistema MilliQ (Millipore). Na **Tabela 1** estão apresentados todos os reagentes utilizados nas análises e suas respectivas procedências.

No preparo das soluções tampão foi utilizado um medidor de pH modelo 827 pH Lab. Um sistema de banho ultrasson da Unique® USC-1400 foi utilizado para melhor homogeneizar a suspensão de MnO<sub>2</sub>. Para a agitação do sistema amperométrico foi utilizado um agitador magnético modelo K45-1810H da KASVI. As medidas foram realizadas utilizando 5 mL de

eletrólito suporte, solução tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> em diferentes pH's, NaNO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> e tampão Britton-Robinson em pH 7,00. Nos estudos da resposta eletroquímica do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sobre os eletrodos, foi purgado gás nitrogênio no eletrólito suporte para remoção do oxigênio dissolvido.

**Tabela 1:** Lista de reagentes utilizados e suas respectivas procedências.

REAGENTES	ORIGEM
Peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Isofar
Fosfato de sódio dibásico anidro (Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )	
Fosfato de potássio monobásico anidro (KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )	
Ácido fosfórico (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	
Hidróxido de sódio (NaOH)	
Ácido acético (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> )	Merck
Ácido bórico (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )	
Nitrato de sódio (NaNO <sub>3</sub> )	
Sulfato de manganês (MnSO <sub>4</sub> )	Sigma
Permanganato de potássio (KMnO <sub>4</sub> )	
Etilenoglicol	
Borohidreto de sódio (NaBH <sub>4</sub> )	
Ácido cloroáurico (HAuCl <sub>4</sub> )	
Polivinilpirrolidona (C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO) <sub>n</sub>	
Etanol (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	
	Dinâmica

O tampão Britto-Robinson foi preparado por meio das misturas dos ácidos acético, fosfórico e bórico com as mesmas concentrações (0,033 mol L<sup>-1</sup>) e volumes e o ajuste de pH foi feito com adições de alíquotas de solução de hidróxido de sódio 3,0 mol L<sup>-1</sup> <sup>39</sup>. O tampão fosfato foi preparado com a mistura de fosfato de sódio dibásico e fosfato de potássio monobásico e o ajuste de pH foi feito através de adições de hidróxido de sódio 3,0 mol L<sup>-1</sup>. As soluções padrões de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram preparadas diariamente diluindo-se em água deionizada a quantidade necessária do padrão para uma solução de concentração igual a 52 mmol L<sup>-1</sup>.

### 4.3. Síntese dos nanofios de MnO<sub>2</sub>

Os nanofios de MnO<sub>2</sub> foram sintetizados no Laboratório de Eletroquímica da UFMA e sua síntese foi realizada da seguinte maneira: foram dissolvidos 0,4 g de MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O e 1,0 g de KMnO<sub>4</sub> em 30 mL de água deionizada. Então, transferidos para um reator de aço-inoxidado de 100 mL, aquecidos por 19 h à 140 °C e deixados chegar à temperatura ambiente. Após isso, o material foi lavado sucessivas vezes com água e etanol e seco a 80 °C por 6 h em uma estufa<sup>40</sup>.

#### 4.3.1. Imobilização de Au sobre a superfície dos nanofios de MnO<sub>2</sub>

Para o processo de imobilização de ouro, 40 mg dos nanofios de MnO<sub>2</sub> e 13 mg de polivinilpirrolidona (PVP) foram adicionados a 10 mL de etilenoglicol. A suspensão obtida foi transferida para um recipiente de fundo redondo de 25 mL e mantida sob agitação vigorosa a 90°C por 20 min. Em seguida, 1 mL de solução de NaBH<sub>4</sub> 120 mmol L<sup>-1</sup> e 2 mL de solução de HAuCl<sub>4</sub> 24,0 mmol L<sup>-1</sup> foram adicionadas sequencialmente à reação. A mistura foi mantida sob agitação vigorosa por mais 1 h e, em seguida, lavada com água e etanol várias vezes antes de serem secas e estocadas<sup>41</sup>.

#### 4.4. Preparo do eletrodo modificado

Em um eppendorf, pesou-se 2,5 mg do modificante (MnO<sub>2</sub> ou MnO<sub>2</sub>-Au) e adicionou-se 700 µL de água deionizada, 500 µL de metanol e 50 µL de Náfion a 5 %, totalizando uma concentração de 2,0 mg mL<sup>-1</sup> de modificante e 0,02% de Náfion. Essa mistura foi levada ao ultrassom por 15 min.

O ECV foi previamente polido em alumina ( $\Phi = 1,0; 0,3$  e  $0,05 \mu\text{m}$ ), lavado com água deionizada, levado ao ultrassom por 20 segundos em etanol para tirar os resíduos de alumina e lavado novamente com água deionizada. Por meio do método de drop Casting, 5 µL da suspensão de MnO<sub>2</sub> ou MnO<sub>2</sub>-Au foram depositados sobre a superfície do ECV, e em seguida, o eletrodo foi deixado em repouso por 15-20 minutos para total secagem da superfície. Com exceção do teste de camadas do modificante, todos os outros testes foram realizados com apenas uma camada de modificante.

#### 4.5. Medidas Eletroquímicas

Primeiramente foi feito o estudo do comportamento eletroquímico do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sobre ECV, ECVMnO<sub>2</sub> e ECV/MnO<sub>2</sub>, para isso utilizou-se uma célula eletroquímica convencional composta por três eletrodos, como apresentado na **Figura 4**.

Neste sistema foram avaliados alguns parâmetros experimentais, tais como: efeito da variação do eletrólito suporte, pH do meio e efeito da camada de modificante. No estudo do efeito da variação do eletrólito suporte foi avaliado a resposta eletroquímica do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nos eletrólitos suporte tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 7,00 e tampão Britton-Robinson 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 7,00. Para os testes de variação do pH do meio utilizou-se tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> em uma faixa de pH entre 6,00 e 8,00.

#### **4.6. Análises físico-químicas**

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas usando um equipamento LEO 440 SEM operado a 5 kV. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) de alta resolução foram obtidas usando um Jeol ARM. As amostras foram preparadas por meio de uma suspensão contendo os materiais em isopropanol, seguida de sua agitação ultrassônica. Então, uma gota foi colocada sobre um *grid* (coberto com um filme amorfo *lacey-hole*) de Cu. Utilizou-se o equipamento Spectro Arcos para obter a porcentagem de Au sobre os nanofios. As medidas foram obtidas por espectrometria de emissão óptica de plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Os espectros de fotoemissão de raios-X foram obtidos em um sistema espectrômetro Scienta Omicron ESCA + equipado com um analisador hemisférico EA 125 e uma fonte de raios-X monocromática XM 1000 em Al K $\alpha$  (1486,7 eV).

#### **4.7. Obtenção e preparo de amostras**

A amostra de enxaguante bucal foi obtida em comércio local na cidade de São Luís-MA e não precisou de pré-tratamento. Deste modo, uma alíquota de 20  $\mu$ L da amostra de enxaguante bucal foi diretamente injetada na célula eletroquímica com 5,0 mL de eletrólito suporte para a realização dos testes.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

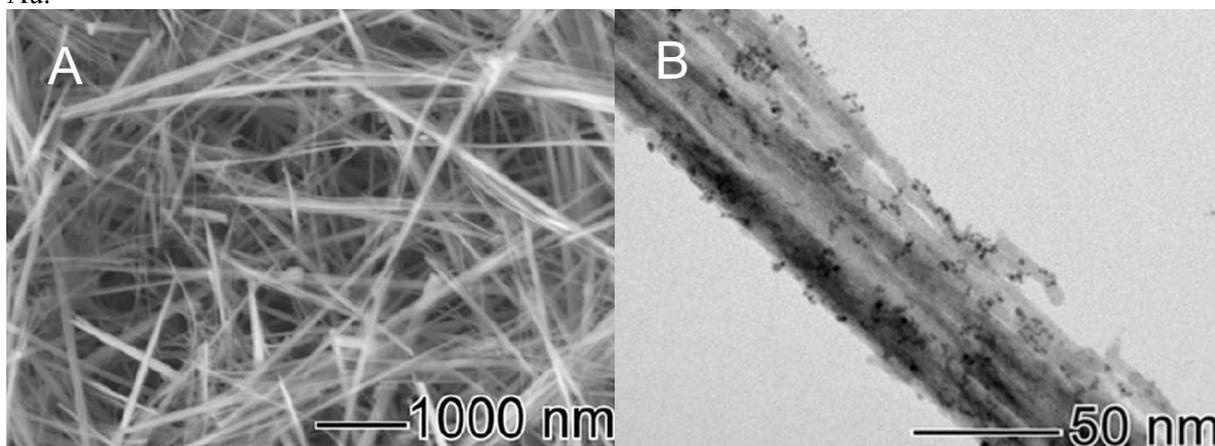
### 5.1. Estudo do modificante MnO<sub>2</sub>

#### 5.1.1. Caracterização física

Ao iniciar os estudos, a síntese do MnO<sub>2</sub> e do MnO<sub>2</sub>-Au foi realizada utilizando processos sequenciais: 1) processo hidrotermal de produção de nanofios de MnO<sub>2</sub>; e 2) impregnação úmida do Au pelo método poliol. Antes das análises de microscopia, ICP-OES foi utilizado para determinação da concentração de Au na superfície. Dito isso, a quantidade de Au na superfície de MnO<sub>2</sub> foi de 1% em massa.

A **Figura 5A** mostra uma imagem de MEV da amostra dos nanofios de MnO<sub>2</sub> sem a deposição de Au. Embora a magnificação da imagem seja baixa (vide a barra de escala), é possível observar a formação de nanofios bem estruturados, que apresentam entre 3 e 5 μm de extensão, com cerca de 15 nm de espessura. A imagem foi feita sem a deposição de Au, pois na escala utilizada não seria possível sua visualização. Porém, a **Figura 5B** mostra uma imagem de MET em alta resolução, onde facilmente são detectadas as nanopartículas de Au, com tamanho médio de  $1,5 \pm 0,9$  nm. Assim, mostra-se que o processo de síntese proposto foi obtido com sucesso. Vale ressaltar que, devido somente 1% em massa de Au estar presente no suporte, sua presença em processos redox por voltametria cíclica não será observado e outra técnica é necessária para a determinação da(s) espécie(s) de Au na superfície do material.

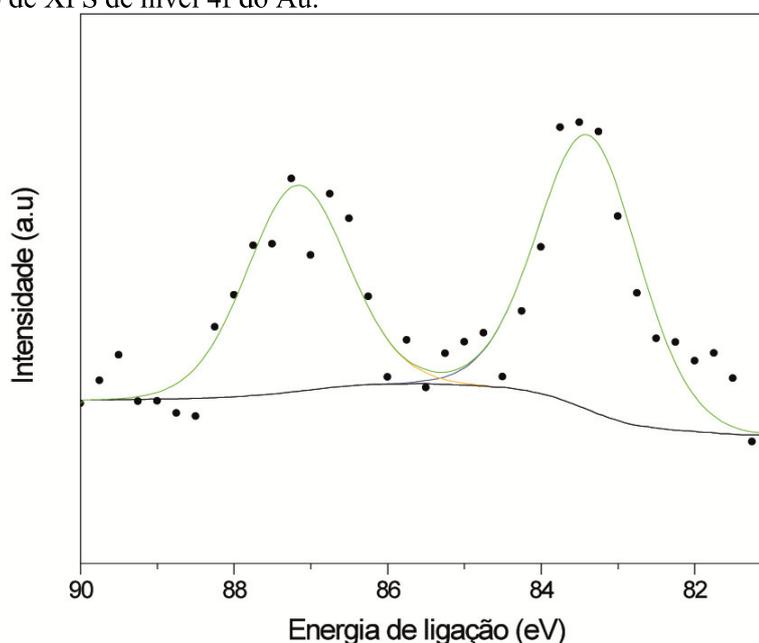
**Figura 5:** A) MEV dos nanofios de MnO<sub>2</sub> sem a deposição de Au; B) MET em alta resolução do MnO<sub>2</sub>-Au.



Para complementar a análise físico-química do material, uma análise de XPS foi realizada para determinar as espécies superficiais de Au, visto a alta sensibilidade da técnica. Além disso, sendo os processos eletroquímicos aqui estudados fenômenos de superfície, tal conhecimento

é válido. Para isso, uma abordagem Gaussiana-Lorentziana foi feita para deconvoluir os picos. A Figura 6, mostra o espectro de XPS, onde observa-se bandas Au 4f<sub>5/2</sub> (83,4 eV) e Au 4f<sub>7/5</sub> (87,2 eV). Basicamente, essas bandas de acoplamento spin-órbita de nível Au-4f são atribuídas ao Au no estado reduzido (ouro metálico). O conhecimento de tal configuração eletrônica é importante, pois pode trazer *insights* com relação à performance do material. Entretanto, novos estudos deverão ser realizados, assim como espectros de XPS do MnO<sub>2</sub> serão avaliados antes e após a impregnação com Au. Porém, sendo os nanofios de MnO<sub>2</sub> o suporte do material, mais informações referentes a esse composto (que está, portanto, em grande quantidade quando comparado ao Au), serão obtidas através da voltametria cíclica.

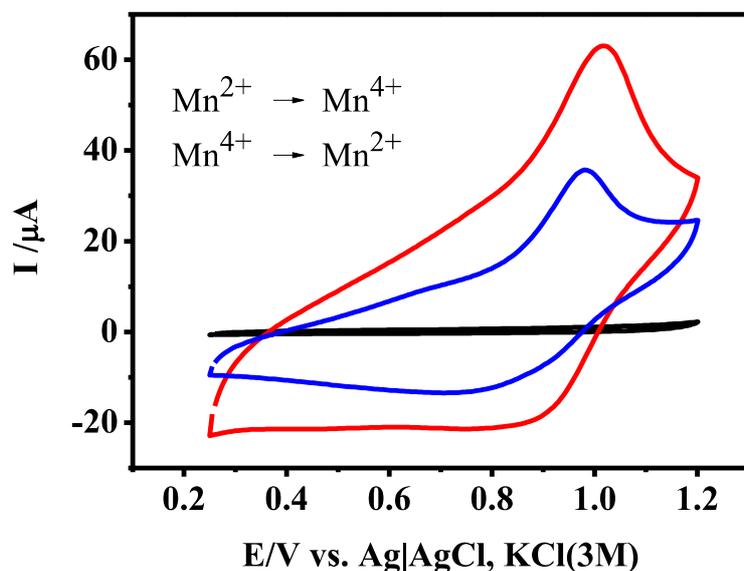
Figura 6: Espectro de XPS de nível 4f do Au.



### 5.1.2. Caracterização eletroquímica

A fim de se avaliar o comportamento eletroquímico do eletrodo, foram feitas voltametrias cíclicas entre os potenciais de -0,25 a 1,2 V a uma taxa de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup> na ausência de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no meio, como podem ser visualizados na **Figura 7**. No ECV não foram observados picos de corrente entre o intervalo de potencial estudado. Para os dois eletrodos modificados, houve um pico bem definido de oxidação em potencial de 1,0 V que pode ser atribuído à oxidação do Mn (II) para o Mn (IV)<sup>42</sup>. E um pico de corrente pouco definido durante a varredura catódica que pode ser atribuído à redução do Mn (IV) para o Mn (II)<sup>42</sup>.

**Figura 7:** (A) Voltamogramas cíclicos do ECV (—), ECV/MnO<sub>2</sub> (—) e ECV/MnO<sub>2</sub>-Au (—) em solução de NaNO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>.  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .



A diferença de corrente entre os dois eletrodos modificados deve-se à interação entre o ouro e o  $\text{MnO}_2$ , gerando fortes interações metal-suporte, o que gera mudanças no sistema. Eventos eletroquímicos referentes ao ouro, como citado anteriormente, não são possíveis de serem vistos, visto que há uma concentração bem baixa do metal na superfície do suporte. Porém, o XPS e o ICP-OES comprovaram a sua existência.

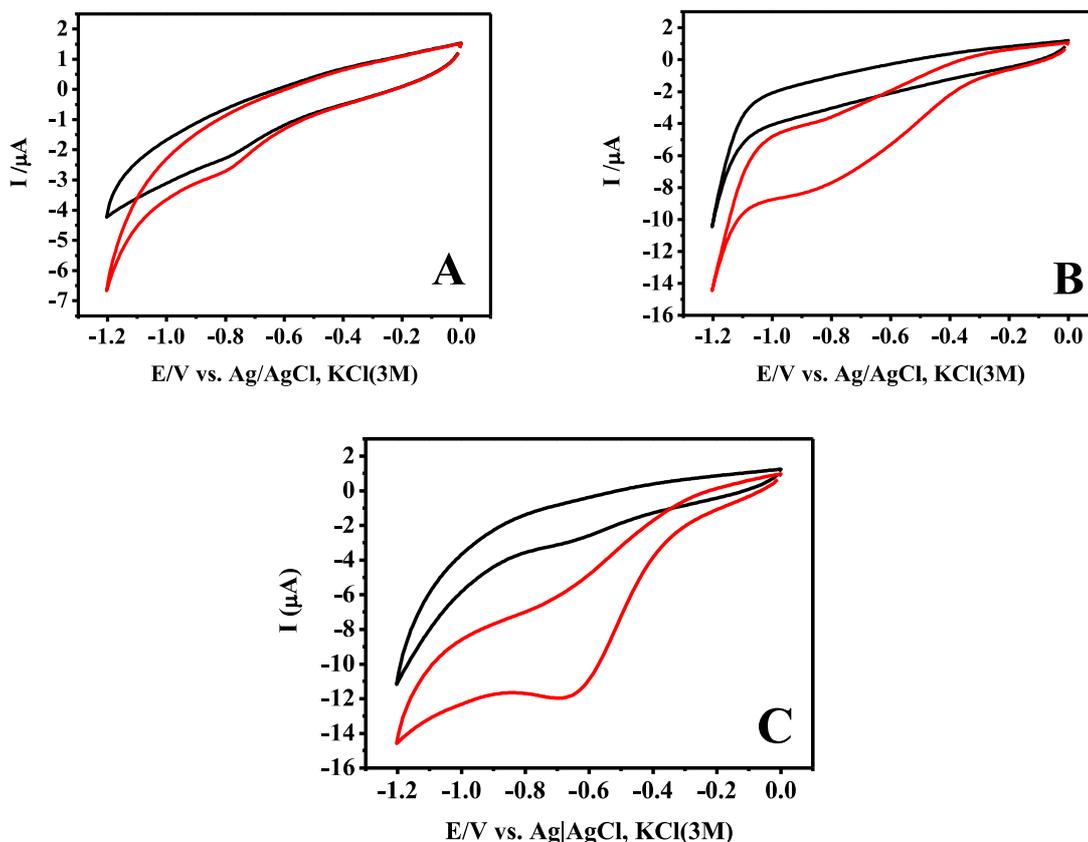
## 5.2. Avaliação do eletrodo modificado como sensor para $\text{H}_2\text{O}_2$

O desempenho catalítico do ECV, ECV/ $\text{MnO}_2$  e ECV/ $\text{MnO}_2$ -Au (**Figura 8**) para a redução eletroquímica do  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi investigado por voltametria cíclica. Essa avaliação difere da estudada anteriormente devido, agora, à presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no meio. As medidas foram realizadas na ausência e presença de  $4,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em solução tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,00) como eletrólito suporte. Ambas as medidas foram realizadas na ausência de  $\text{O}_2$  para avaliar apenas o perfil voltamétrico do analito.

Na **Figura 8A**, para o ECV, pode-se observar uma baixa variação de corrente entre o sinal de corrente do branco e do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Na **Figura 8B** nota-se uma variação de corrente maior em comparação com o observado para o ECV, o que pode ser atribuído à presença do  $\text{MnO}_2$  na superfície do eletrodo, sugerindo que o  $\text{MnO}_2$  tem propriedades catalíticas eficientes para a redução do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Para o ECV/ $\text{MnO}_2$ -Au, **Figura 8C**, se observa melhora em termos de sinal

de corrente em comparação com o ECV/MnO<sub>2</sub> o que pode ser atribuído ao efeito sinérgico do MnO<sub>2</sub>-Au, devido a melhora na condutividade do eletrodo. Certificado de que o ECV/MnO<sub>2</sub>-Au apresentou melhores resultados frente aos demais eletrodos para a redução do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, este foi utilizado para os demais estudos.

**Figura 8:** Voltamogramas cíclicos do ECV (A), ECV/MnO<sub>2</sub> (B) e ECV/MnO<sub>2</sub>-Au (C) em tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) na ausência (—) e presença (—) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4 mmol L<sup>-1</sup>.  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $E_{\text{step}} = 5 \text{ mV}$ .



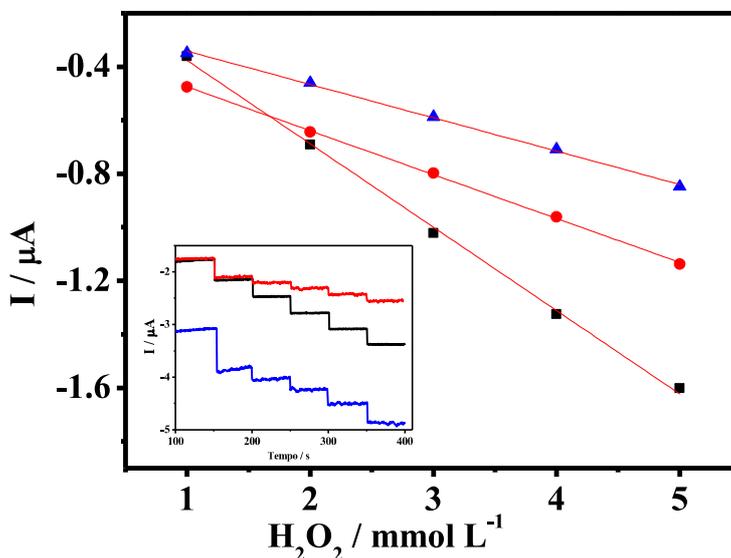
Importante salientar que esses resultados vão ao encontro dos dados físico-químicos e eletroquímicos obtidos anteriormente: 1) a existência de Au no suporte, definida pelo XPS e ICP que indubitavelmente sugere variação superficial do suporte, o que explica um ganho de corrente quando comparado o MnO<sub>2</sub> e MnO<sub>2</sub>-Au; 2) a existência de Au metálico, analisado por XPS, pode melhorar o processo de transferência de eletrônica, fazendo com que o processo seja mais eficiente.

O melhor desempenho do eletrodo nas determinações analíticas foi obtido verificando a variação de alguns parâmetros experimentais, como o pH do eletrólito suporte e potencial de polarização do eletrodo.

### 5.3. Otimização do modificante (MnO<sub>2</sub>-Au)

Neste estudo, variou-se o número de camadas do modificante na superfície do eletrodo de 1 – 3 camadas utilizando a técnica de amperometria, e avaliou-se três parâmetros, a sensibilidade da curva analítica, o coeficiente de determinação e o tempo de secagem de camada do modificante. As curvas analíticas obtidas neste estudo estão representadas na **Figura 9**, para 1, 2 e 3 camadas sendo  $I(\mu\text{A}) = -0,064 - 0,311[\text{H}_2\text{O}_2](\text{mmol L}^{-1})$ ,  $I(\mu\text{A}) = -0,311 - 0,164[\text{H}_2\text{O}_2](\text{mmol L}^{-1})$  e  $I(\mu\text{A}) = -0,217 - 0,124[\text{H}_2\text{O}_2](\text{mmol L}^{-1})$ , respectivamente.

**Figura 9:** Curvas analíticas obtidas através dos dados extraídos das curvas amperométricas referidas ao efeito da camada do modificante sobre a resposta eletroquímica do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 1 (■), 2 (●) e 3 (▲) camadas. Inserido amperogramas obtidos com ECV/MnO<sub>2</sub>-Au após adições de solução padrão de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,00), E<sub>aplicado</sub> = -0,5 V



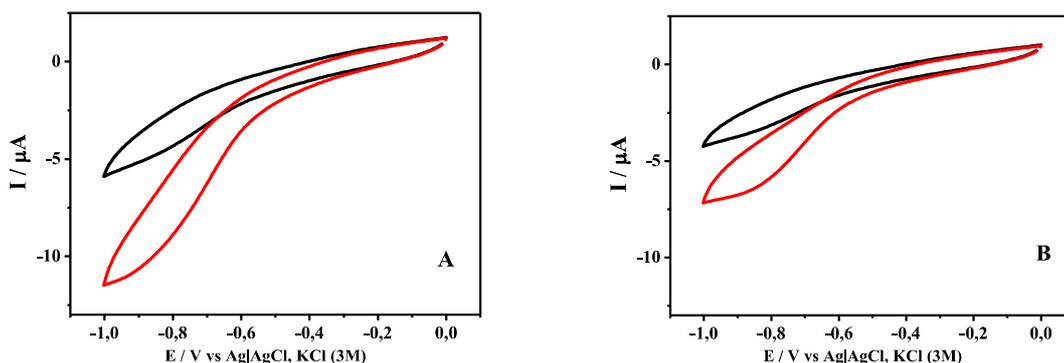
Primeiramente, pode-se notar por meio dos valores de R<sup>2</sup> que não houve uma variação significativa entre as três curvas, sendo R<sup>2</sup> = 0,998, 0,999 e 0,998 para 1, 2 e 3 camadas, respectivamente. Avaliando os valores de coeficientes angulares das curvas, pode-se notar que há uma tendência de queda nos valores à medida que o número de camadas é aumentado. Esta observação pode ser explicada por conta da condutividade baixa do MnO<sub>2</sub>, e levando em consideração que cada camada de modificante leva em torno de 15 a 20 minutos para secar.

Esta informação corrobora com os outros parâmetros de que apenas 1 camada de modificante é o melhor a ser utilizado.

#### 5.4. Estudo do eletrólito de suporte e influência do pH na determinação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Um estudo do eletrólito de suporte foi realizado utilizando soluções tampão fosfato e Britton-Robinson com concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup> e pH 7,00. Os testes foram executados registrando-se os voltamogramas cíclicos na ausência e presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1,0 mmol L<sup>-1</sup>, como pode ser visto na **Figura 10**. Os resultados mostram que nos dois eletrólitos utilizados há variação da corrente de redução, porém a maior variação de corrente foi obtida em tampão fosfato. Portanto este foi escolhido como eletrólito suporte para a realização dos testes posteriores.

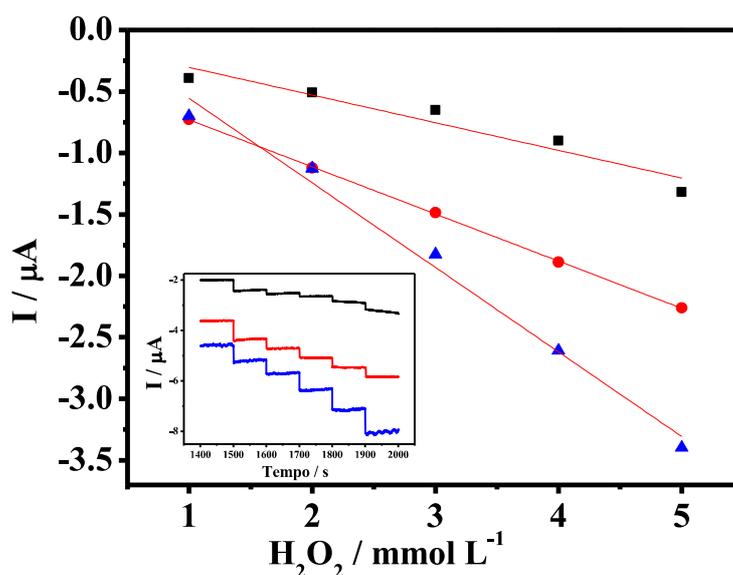
**Figura 10:** Voltametria cíclica do ECV/MnO<sub>2</sub>-Au na ausência (—) e presença (—) de 1,0 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em eletrólito suporte tampão fosfato (A) e tampão BR (B).  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ; Estep = 5 mV.



Após a escolha do eletrólito seguiu-se para o estudo do melhor pH. Para isso, foram feitas curvas amperométricas utilizando ECV/MnO<sub>2</sub>-Au com sucessivas adições de uma solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em solução tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> em pH's 6,00, 7,00 e 8,00, **Figura 11**, onde é observado um aumento linear em relação à corrente de redução do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em qualquer valor de pH estudado. Para a escolha do melhor pH foi considerado a sensibilidade e o coeficiente de determinação das curvas analíticas, nos quais para os pH's 6,00, 7,00 e 8,00 foram  $I(\mu\text{A}) = -0,079 - 0,225[\text{H}_2\text{O}_2](\text{mmol L}^{-1})$  e  $R^2=0,906$ ,  $I(\mu\text{A}) = -0,346 - 0,383[\text{H}_2\text{O}_2](\text{mmol L}^{-1})$  e  $R^2=0,999$  e  $I(\mu\text{A}) = 0,131 - 0,687[\text{H}_2\text{O}_2](\text{mmol L}^{-1})$  e  $R^2=0,984$  respectivamente. Nota-se que em pH 6,0 valores inferiores foram obtidos para os dois parâmetros desejados, deste modo o pH 6,00 foi descartado. Para os pH's 7,00 e 8,00 há alto coeficiente de determinação, e embora em pH 8,00 se tenha obtido maior sensibilidade, o pH 7,00 foi escolhido como melhor pH, pois além de apresentar melhores valores de coeficiente de correlação este pH viabiliza o uso em

sistemas em que o meio neutro é essencial<sup>43</sup>. Além de ser observado uma tendência de queda nos valores de correntes para o pH 8,00 mostrando que quanto maior a faixa de concentração mais a curva analítica se distancia do comportamento linear.

**Figura 11:** Curvas analíticas obtidas através dos dados extraídos das curvas amperométricas em solução fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> em diferentes valores de pH: 6,00 (■), 7,00 (●) e 8,00 (▲). Inserido amperogramas obtidos com ECV/MnO<sub>2</sub>-Au após adições de solução de padrão de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 7,00, E<sub>aplicado</sub> = -0,5 V.



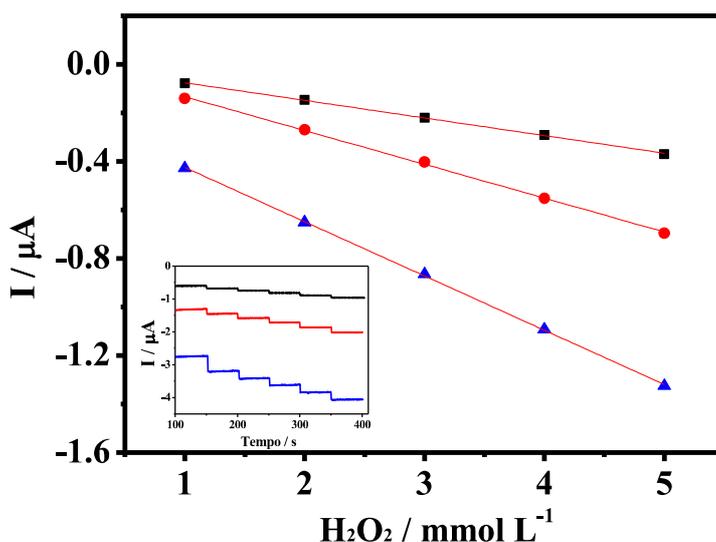
### 5.5. Influência do potencial aplicado na determinação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Um dos principais parâmetros amperométricos a serem otimizados é o potencial de polarização do eletrodo<sup>43</sup>. Para a redução do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a aplicação de potenciais mais negativos implica em maior sinal de corrente, porém tem-se com isso maior possibilidade de interferências de outras espécies presentes no meio. Assim, com o intuito de definir um potencial adequado a ser aplicado no eletrodo, foram construídas curvas amperométricas aplicando os potenciais de -0,3, -0,4 e -0,5 V em tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 7,00, **Figura 12**. As equações da reta e coeficiente de determinação são, respectivamente,  $I(\mu\text{A}) = -0,003 - 0,072[\text{H}_2\text{O}_2](\text{mmol L}^{-1})$  e  $R^2 = 0,999$ ,  $I(\mu\text{A}) = -0,005 - 0,139[\text{H}_2\text{O}_2](\text{mmol L}^{-1})$  e  $R^2 = 0,998$  e  $I(\mu\text{A}) = -0,201 - 0,223[\text{H}_2\text{O}_2](\text{mmol L}^{-1})$  e  $R^2 = 0,999$ .

Em potenciais mais próximos de zero, há uma menor possibilidade de redução de outras espécies que não sejam o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. No entanto, em potenciais mais próximos de zero, há um decréscimo na sensibilidade, pois está sendo fornecido uma energia menor para redução do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Deste modo, o potencial de -0,5 V foi escolhido para o desenvolvimento deste trabalho,

pois houve uma grande variação da sensibilidade quando o potencial de polarização do eletrodo passou de -0,5 V para os outros valores e este potencial está adequado para as determinações propostas e apresenta uma menor possibilidade de interferentes.

**Figura 12:** Curvas analíticas obtidas através dos dados extraídos das curvas amperométricas referidas ao efeito do potencial aplicado sobre resposta eletroquímica do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. -0,3 (■), -0,4 (●) e -0,5 (▲) V. Inserido amperograma obtidos com ECV/MnO<sub>2</sub>-Au após adições de solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 7,00.



## 5.6. Determinação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Após a otimização das condições experimentais, construiu-se a curva analítica, por meio da diferença dos valores de corrente entre o sinal do branco e o sinal obtido após sucessivas adições de solução padrão de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> obtendo-se intervalo de concentração de 0,25 e 14,41 mmol L<sup>-1</sup> e onde foi observado uma faixa linear em todo o intervalo de concentração estudado. A curva analítica foi construída sem a remoção do oxigênio dissolvido para facilitar as medidas, já que o oxigênio dissolvido não afeta as medidas uma vez que a concentração é constante e a curva é construída subtraindo-se a corrente residual obtida no branco<sup>43</sup>. A **Figura 13** apresenta a curva de calibração e o amperograma de onde foram obtidos os valores do coeficiente de determinação e coeficiente angular da reta (sensibilidade do método). Nessas condições, observou-se um comportamento linear com coeficiente de determinação satisfatório ( $R^2 = 0,995$ ). Os coeficientes angular e linear foram respectivamente 0,381 e 0,062.

O limite de detecção (LD) é a menor concentração de analito que pode gerar uma corrente três vezes maior que a corrente gerada pelo ruído da linha de base, e o limite de quantificação (LQ) é definido como a menor concentração do analito que pode ser quantificado na amostra,

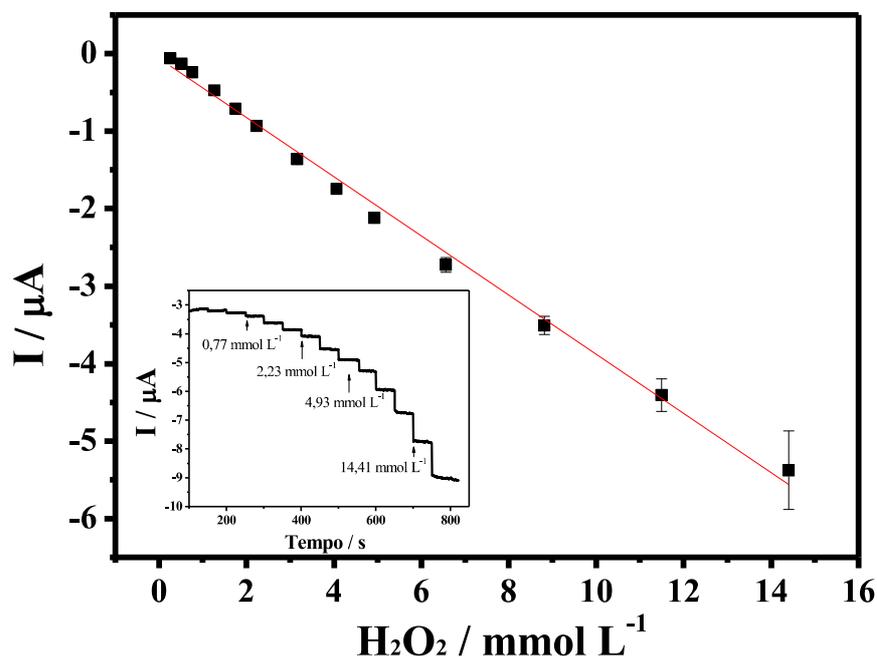
com exatidão e precisão<sup>44</sup>. O LD e LQ são calculados de acordo com as equações 1 e 2, em que  $S_b$  é o desvio padrão da média das medidas do ruído do branco e  $s$  é a inclinação da reta obtida a partir da curva analítica.

$$LD = \frac{3 \times S_b}{a} \quad \text{Equação 1}$$

$$LQ = \frac{10 \times S_b}{a} \quad \text{Equação 2}$$

O valor de  $S_b$  encontrado foi de  $1,20 \times 10^{-8}$  e os LD e LQ foram calculados como sendo iguais a  $0,09 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $0,29 \mu\text{mol L}^{-1}$ , respectivamente. Esses valores são adequados para a determinação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em amostras de enxaguantes bucais que está em uma faixa de concentração de  $0,57$  a  $3,3 \text{ mol L}^{-1}$ .<sup>43</sup>

**Figura 13:** Curva de calibração construída com os dados extraídos dos experimentos amperométricos. Inserido amperograma obtido com ECV/ $\text{MnO}_2$ -Au após adições de solução padrão de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,00,  $E_{\text{aplicado}} = -0,5 \text{ V}$ ,  $n = 3$ .



### 5.7. Determinação de $\text{H}_2\text{O}_2$ em amostra

A fim de avaliar o método proposto, uma amostra foi analisada por meio da técnica de adição de padrão. Uma alíquota da amostra de enxaguante bucal foi adicionada na célula eletroquímica contendo 5,0 mL do eletrólito suporte, em seguida foram adicionadas alíquotas da solução padrão de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de forma a se obter concentrações conhecidas oriundas da solução

padrão. O sinal obtido após a adição da amostra foi ajustado para  $X ([\text{H}_2\text{O}_2]) = 0$  e os sinais obtidos das adições de solução padrão foram definidos para os seus respectivos valores de concentração. Desta forma, obteve-se uma curva analítica conforme ilustrado na

#### Figura 14.

Utilizando a equação da reta (equação 3) extraída da curva de adição de padrão, pôde-se calcular a concentração de  $H_2O_2$  na amostra que foi de  $2,54 \text{ mmol L}^{-1}$  e com o valor de concentração fornecido no rótulo e feito cálculo de diluição, o valor real da amostra na célula eletroquímica foi de  $2,92 \text{ mmol L}^{-1}$ . Com esses dois valores de concentração, foi possível calcular o valor da recuperação substituindo os respectivos valores na equação 4.

$$I (\mu A) = -0,410[H_2O_2](\text{mmol L}^{-1}) - 1,044 \quad \text{Equação 3}$$

$$\% Rec = \frac{[Amostra]_{encontrada}}{[Amostra]_{rótulo}} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

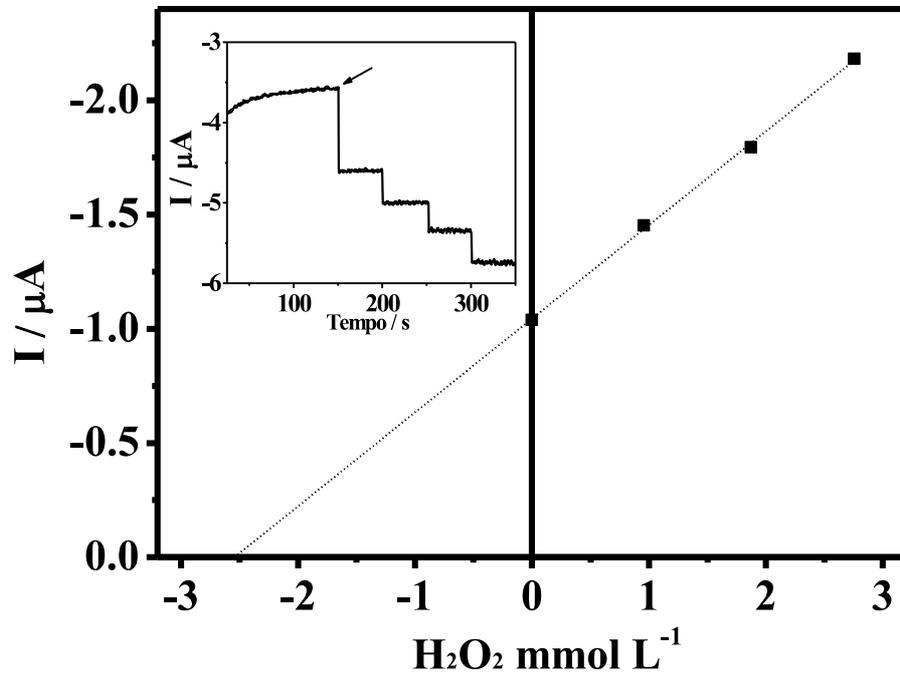
Onde:

$[Amostra]_{encontrada}$  = concentração da amostra diluída na célula eletroquímica;

$[Amostra]_{rótulo}$  = concentração real da amostra diluída na célula eletroquímica;

O valor de recuperação obtido foi de 87,2% que está dentro de um valor de recuperação aceitável.

**Figura 14:** Curva de adição de padrão da amostra de enxaguante bucal. Inserido amperograma obtido com ECV/MnO<sub>2</sub>-Au após adição da amostra e adições da solução padrão de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 7,00, E<sub>aplicado</sub> = -0,5 V.



## CONCLUSÃO

Os nanofios de óxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ ) e óxido de manganês decorados com ouro ( $\text{MnO}_2\text{-Au}$ ) foram sintetizados com sucesso para aplicação em modificação do eletrodo de carbono vítreo. Os estudos da caracterização física confirmaram a morfologia dos nanofios e a presença de ouro reduzido na superfície do  $\text{MnO}_2\text{-Au}$ . O eletrodo modificado com o  $\text{MnO}_2\text{-Au}$  apresentou melhora na resposta eletroquímica para a redução do  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Em condições otimizadas foram retornados valores de LD e LQ de  $0,09 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $0,29 \mu\text{mol L}^{-1}$ , faixa de trabalho de  $0,25$  a  $14,41 \text{ mmol L}^{-1}$  e coeficiente de determinação igual a  $0,995$ . O método foi aplicado em amostra de enxaguante bucal sem tratamento prévio e obteve-se valor de recuperação de  $87,2\%$ .

De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que o  $\text{MnO}_2$  e o  $\text{MnO}_2\text{-Au}$  têm grande potencial para ser aplicado como modificante para sensores eletroquímicos utilizando outros analitos e em outras áreas, como farmacológica ou ambiental.

## Perspectivas futuras

Existem muitas melhorias a serem feitas a cerca deste trabalho, a primeira delas seria um estudo de interferentes para saber se os principais componentes presentes em enxaguantes bucais interferem na obtenção das correntes faradáicas ou na lixiviação do modificante, além de teste de estabilidade do sensor. Em relação à amostra, pode-se testar aplicações em amostras, tais como cremes dentais, água oxigenada utilizada em assepsia de ferimentos, entre outros. Com a intenção de aumentar o número de análises em um curto período, pode-se testar a técnica de análise por injeção em batelada (BIA).

## REFERÊNCIAS

1. Mattos IL de, Shiraishi KA, Braz AD, Fernandes JR. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. *Quim Nova*. 2003;26(3):373-380. doi:10.1590/S0100-40422003000300015
2. Araújo SP da C. Avaliação Da Eficácia de Diferentes Estabilizadores Do Peróxido de Hidrogênio No Branqueamento de Fibras Celulósicas. Dissertação de mestrado. UMinho; 2019. Acessado em 18 de dezembro de 2022. <https://hdl.handle.net/1822/73710>
3. Custódio GFG. Análise do Grau De Branco E Resistência Obtido Em Tecido De Algodão Alvejado Com Peróxido De Hidrogênio. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná; 2019.
4. Brito NN, Marinho Silva VB. Processo Oxidativo Avançado E Sua Aplicação Ambiental. *REEC - Revista Eletrônica de Engenharia Civil*. 2012;3(1). doi:10.5216/reec.v3i1.17000
5. Zhao D, Wang Y, Duan E. Oxidative Desulfurization of Fuel Oil by Pyridinium-Based Ionic Liquids. *Molecules*. 2009;14(11):4351-4357. doi:10.3390/molecules14114351
6. Brasil. *Lei Federal Nº 8.723, de 29 de Outubro de 1993*. Diário Oficial da União, Seção 1, p. 16313; 1993.
7. Santos RPM, Souza CS, Santana MLA. Comparação entre as técnicas de clareamento dentário e avaliação das substâncias peróxido de carbamida e hidrogênio. *UNITAU*. Published online 2010.
8. Filho JMP, Spanemberg JC, Cardoso JA. Coronavirus pandemic: is H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mouthwash going to overcome the chlorhexidine in dental practices? *J Stomatol Oral Maxillofac Surg*. 2021;122(5):527-528. doi:10.1016/j.jormas.2020.11.001
9. Peng X, Xu X, Li Y, Cheng L, Zhou X, Ren B. Transmission routes of 2019-nCoV and controls in dental practice. *Int J Oral Sci*. 2020;12(1):9. doi:10.1038/s41368-020-0075-9

10. YAVUZ T, PELİT L. Sensitive determination of hydrogen peroxide in real water samples by high spin peroxo complex. *Turk J Chem.* 2020;44(2):435-447. doi:10.3906/kim-1909-10
11. Hsu CC, Lo YR, Lin YC, Shi YC, Li PL. A Spectrometric Method for Hydrogen Peroxide Concentration Measurement with a Reusable and Cost-Efficient Sensor. *Sensors.* 2015;15(10):25716-25729. doi:10.3390/s151025716
12. Norman V. Klassen, David Marchington, Heather C. E. McGowan. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Determination by the I<sub>3</sub> Method and by KMnO<sub>4</sub> Titration. *Anal Chem.* 1994;66:2921-2925.
13. Murugan P, Sundramoorthy AK, Nagarajan RD, et al. Electrochemical Detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on Graphene Nanoribbons/Cobalt Oxide Nanorods-Modified Electrode. *J Nanomater.* 2022;2022:1-10. doi:10.1155/2022/9866111
14. Martín-Yerga D. Electrochemical Detection and Characterization of Nanoparticles with Printed Devices. *Biosensors (Basel).* 2019;9(2):47. doi:10.3390/bios9020047
15. Nehru L, Chinnathambi S, Fazio E, et al. Electrochemical Sensing of Serotonin by a Modified MnO<sub>2</sub>-Graphene Electrode. *Biosensors (Basel).* 2020;10(4):33. doi:10.3390/bios10040033
16. Song J. Facile Synthesis of MnO<sub>2</sub>@attapulgite Nanoparticles for Supercapacitor. *Int J Electrochem Sci.* Publicado online setembro de 2020:9378-9391. doi:10.20964/2020.09.06
17. Liu R, Jiang R, Chu YH, Yang WD. Facile Fabrication of MnO<sub>2</sub>/Graphene/Ni Foam Composites for High-Performance Supercapacitors. *Nanomaterials.* 2021;11(10):2736. doi:10.3390/nano11102736
18. Lu M. An electrochemical sensor based on MnO<sub>2</sub> nanostructures modified reduced graphene oxide (rGO) for detection of dopamine. *Int J Electrochem Sci.* 2021;16:ArticleID:21109. doi:10.20964/2021.10.12
19. Zuo G, Li B, Guo Z, et al. Efficient Photocatalytic Hydrogen Peroxide Production over TiO<sub>2</sub> Passivated by SnO<sub>2</sub>. *Catalysts.* 2019;9(7):623. doi:10.3390/catal9070623

20. Vieira Junior WF. Efeito Do Uso De Enxaguatórios Buciais No Esmalte Clareado E A Correlação Entre Rugosidade Do Esmalte E Alteração De Cor. Tese de doutorado. FOP-Unicamp; 2017. Acessado em 18 dezembro de 2022. <https://hdl.handle.net/20.500.12733/1634784>
21. Moon G hee, Kim W, Bokare AD, Sung N eon, Choi W. Solar production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on reduced graphene oxide–TiO<sub>2</sub> hybrid photocatalysts consisting of earth-abundant elements only. *Energy Environ Sci.* 2014;7(12):4023-4028. doi:10.1039/C4EE02757D
22. Craig W. Jones. *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*. The Royal Society of Chemistry; 1999.
23. Voll FAP. Decomposição D Peróxido De Hidrogênio Sobre Catalisadores De Paládio. Tese de mestrado. UNIOESTE; 2008.
24. Moreno RB, Ramírez AM. *Análisis Instrumental*. 1st ed. Síntesis; 2014.
25. Fatibello OF, Silva TA, Moraes FC, Sitta E. *Eletroanálises: Aspectos Teóricos e Práticos*. 1st ed. EdUFSCar; 2022.
26. Compton RG, Katelhon E, Laborda E, Ward K. *Understanding Voltammetry: Simulation of Electrode Processes*. 2nd ed. IMPERIAL COLLEGE PRESS; 2013.
27. Papi MAP. Construção E Avaliação De Eletrodo Modificado Com Nanocompósito Prata-Polipirrol Para A Determinação De Glicose. Dissertação de mestrado. UFPR; 2014. Acessado em 18 de dezembro de 2022. <https://hdl.handle.net/1884/55891>
28. Sohal N, Maity B, Shetti NP, Basu S. Biosensors Based on MnO<sub>2</sub> Nanostructures: A Review. *ACS Appl Nano Mater.* 2021;4(3):2285-2302. doi:10.1021/acsanm.0c03380
29. Dakshayini BS, Reddy KR, Mishra A, et al. Role of conducting polymer and metal oxide-based hybrids for applications in amperometric sensors and biosensors. *Microchemical Journal*. 2019;147:7-24. doi:10.1016/j.microc.2019.02.061
30. Alsaiari NS, Katubi KMM, Alzahrani FM, Siddeeg SM, Tahoon MA. The Application of Nanomaterials for the Electrochemical Detection of Antibiotics: A Review. *Micromachines (Basel)*. 2021;12(3):308. doi:10.3390/mi12030308

31. Dai Y, Huang J, Zhang H, Liu CC. Highly sensitive electrochemical analysis of tunnel structured MnO<sub>2</sub> nanoparticle-based sensors on the oxidation of nitrite. *Sens Actuators B Chem.* 2019;281:746-750. doi:10.1016/j.snb.2018.11.014
32. Wu Y, Deng P, Tian Y, et al. Construction of effective electrochemical sensor for the determination of quinoline yellow based on different morphologies of manganese dioxide functionalized graphene. *Journal of Food Composition and Analysis.* 2019;84:103280. doi:10.1016/j.jfca.2019.103280
33. Samdani J, Samdani K, Kim NH, Lee JH. A new protocol for the distribution of MnO<sub>2</sub> nanoparticles on rGO sheets and the resulting electrochemical performance. *Appl Surf Sci.* 2017;399:95-105. doi:10.1016/j.apsusc.2016.12.086
34. Zhang L, Jamal R, Zhao Q, Wang M, Abdiryim T. Preparation of PEDOT/GO, PEDOT/MnO<sub>2</sub>, and PEDOT/GO/MnO<sub>2</sub> nanocomposites and their application in catalytic degradation of methylene blue. *Nanoscale Res Lett.* 2015;10(1):148. doi:10.1186/s11671-015-0859-6
35. Qian Y. Facile PVP-Assisted Synthesis of MnO<sub>2</sub>@MWNT Composites and their Application in Supercapacitors. *Int J Electrochem Sci.* Publicado online, setembro de 2016:7453-7460. doi:10.20964/2016.09.45
36. Wang L, Wu Y, Liu S, et al. MnO<sub>2</sub>-loaded activated carbon and its adsorption of formaldehyde. *Bioresources.* 2019; 14(3): 7193-7212. doi:10.15376/biores.14.3.7193-7212
37. Wang MY, Zhu W, Ma L, et al. Enhanced simultaneous detection of ractopamine and salbutamol – Via electrochemical-facial deposition of MnO<sub>2</sub> nanoflowers onto 3D RGO/Ni foam templates. *Biosens Bioelectron.* 2016;78:259-266. doi:10.1016/j.bios.2015.11.062
38. He Q, Li G, Liu X, Liu J, Deng P, Chen D. Morphologically Tunable MnO<sub>2</sub> Nanoparticles Fabrication, Modelling and Their Influences on Electrochemical Sensing Performance toward Dopamine. *Catalysts.* 2018;8(8):323. doi:10.3390/catal8080323
39. Veloso WB. Determinação de Antibióticos Macrolídeos Sobre Eletrodo Impresso de Carbono Modificado Com Carbon Black Super P Em Sistema BIA-AMP. Tese de mestrado. UFMA; 2021. <https://tedebc.ufma.br/jspui/handle/tede/tede/3271>

40. Wang X, Li Y. Selected-Control Hydrothermal Synthesis of  $\alpha$ -and  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> Single Crystal Nanowires. *J Am Chem Soc.* 2002;124(12):2880-2881. doi:10.1021/ja0177105
41. da Silva AGM, Kisukuri CM, Rodrigues TS, et al. MnO<sub>2</sub> nanowires decorated with Au ultrasmall nanoparticles for the green oxidation of silanes and hydrogen production under ultralow loadings. *Appl Catal B.* 2016;184:35-43. doi:10.1016/j.apcatb.2015.11.023
42. Zhuang X, Chen D, Wang S, Liu H, Chen L. Manganese dioxide nanosheet-decorated ionic liquid-functionalized graphene for electrochemical theophylline biosensing. *Sens Actuators B Chem.* 2017;251:185-191. doi:10.1016/j.snb.2017.05.049
43. Dantas LMF. Uso de Eletrodos de Cobre e Eletrodos Modificados Como Sensores Eletroquímicos. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo; 2014. doi:10.11606/T.46.2014.tde-27072015-142504
44. Aguiar AC dos S. Estudo Eletroquímico Do Contaminante Emergente 2,6-Dicloro-1,4-Benzoquinona Em Solução Aquosa e Avaliação Da Sua Interação Com DNA. Dissertação de mestrado. UFMA; 2017.