

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS HÍBRIDOS À BASE DE SÍLICA-ÓXIDO DE GRAFENO CONTENDO FTALOCIANINA DE NÍQUEL: APLICAÇÃO COMO SENSOR ELETROQUÍMICO

Giovanna Benvenuti Dionisi – gdionisi@hotmail.com

Lais Alves Cippiciani – laiscippiciani@hotmail.com

Pietro Carrillo De Martino – pietrocarrillodemartino@gmail.com

Prof. Dr. Thiago Da Cruz Canevari (Orientador) – thiago.canevari@mackenzie.br

RESUMO

Nesta pesquisa foi realizada a síntese da ftalocianina de níquel *in situ* na matriz híbrida de sílica-óxido de grafeno, denominada SMD/GO. Este material híbrido foi caracterizado por meio das técnicas de espectroscopia de absorção na região de infravermelho, espectroscopia Raman, difração de raios- X e pelas técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial. O estudo das propriedades eletrocatalíticas do material híbrido contendo, ftalocianina de níquel, foi realizado por meio da determinação de dopamina, em pH 7,0, com a concentração variando de $5,0\mu\text{mol L}^{-1}$ até $9,0\mu\text{mol L}^{-1}$, no qual apresentou limite de detecção por volta de $0,1\mu\text{mol L}^{-1}$. A partir destes resultados o biossensor eletroquímicos poderá ser aplicado para determinação de dopamina em para amostras reais.

Palavras-chave: Ftalocianina. Biossensor. Eletroquímica.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYBRID MATERIALS BASED ON SILICA-GRAPHENE OXIDE CONTAINING NICKEL FTALOCYANIN: APPLICATION AS ELECTROCHEMICAL SENSOR

ABSTRACT

In this work, the synthesis of nickel phthalocyanine was performed *in situ* on the silicon-graphene oxide hybrid matrix, called SMD / GO. This hybrid material was characterized by infrared absorption spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray diffraction and electrochemical techniques of cyclic voltammetry and differential pulse voltammetry.

The electrocatalytic properties of the nickel phthalocyanine-containing hybrid material were determined by dopamine determination at pH 7.0, with a concentration ranging from $5.0\mu\text{mol L}^{-1}$ to

9.0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, in which showed limit of detection around 0,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$. From these results the electrochemical biosensor can be applied for dopamine determination in to real samples.

Keyword: Phthalocyanine. Biosensor. Electrochemistry.

1 INTRODUÇÃO

A química de coordenação é um ramo da química inorgânica, que estuda a formação de complexos de coordenação. Os complexos de coordenação são compostos formados pela ligação direta entre um centro metálico, principalmente, metais de transição que são caracterizados por possuírem orbitais d incompletos, e ao menos dois ligantes podendo ter até dez ligantes. Dentre os diversos complexos de coordenação que podem ser formados, as ftalocianinas, tem despertado cada vez mais a atenção dos pesquisadores por se tratar de um material acessível, facilmente sintetizado e caracterizado e que conduz corrente, podendo ser utilizado para diversas aplicações.

As ftalocianinas (Pc) pertencem à uma classe de compostos onde o núcleo base é constituído por quatro unidades de isoindol (composto aromático bicíclico, contendo um anel benzeno e outro pirrol fundidos) ligadas por meio de ligações de azoto (nitrogênio). Por ser um sistema altamente conjugado, possui características eletrônicas que geram cores específicas, refletindo a luz na parte azul-verde do espectro visível. Contudo, estudos mais recentes (como de José H. Zagal) indicam significativa eficiência na realização de transferências eletrônicas, favorecendo reações de oxirredução, o que acaba por despertar um grande interesse para aplicação em biossensores eletroquímicos (que necessitam uma certa eficiência das transferências eletrônicas e são equipamentos escassos e pouco explorados atualmente no Brasil) ou na síntese de novos materiais semicondutores. As ftalocianinas apresentam como características gerais uma estrutura molecular plana, centrossimétrica, com fórmula geral $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8$ e podem exibir várias formas polimórficas. As metaloftalocianinas (MPc), por sua vez, são obtidas a partir da substituição dos prótons no interior do macrociclo, por um metal. Ftalocianinas livres de metais possuem simetria planar, já as metaloftalocianinas têm essa simetria comprometida pela distorção da nuvem eletrônica causada pela inserção de um metal em seu centro reativo, conforme mostra a Figura 1.

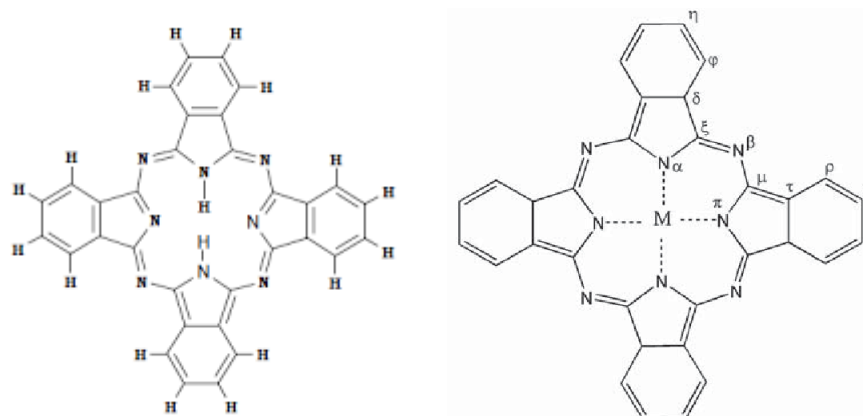


Figura 1: Estrutura da ftalocianina livre (di-hidrogenoftalocianina) e com metal (metalloftalocianina).

A maioria das metaloftalocianinas são insolúveis em água, o que primariamente comprometeria sua utilização na confecção de sensores eletroquímicos, no entanto, há diversas formas de fixação desses compostos nesses mesmos eletrodos, afim de criar um “eletrodo final” inclinado às características desejadas para sua aplicação. Essa insolubilidade pode ser revertida por polimerização pelo aquecimento na presença de carbono em pó. Os eletrodos finais já adsorvidos com as metaloftalocianinas agem diminuindo o potencial de redução ou oxidação das moléculas alvo.

Neste trabalho, optou-se pela síntese, caracterização e aplicação de ftalocianinas – e não de porfirinas – em biosensores, por conta das propriedades eletroquímicas melhor desempenhadas pelas metaloftalocianinas com relação as porfirinas.

2 MATERIAIS, MÉTODOS E METODOLOGIA

Buscou-se informações específicas sobre os procedimentos que seriam abordados em artigos e livros para que fosse possível iniciar a síntese e caracterização da ftalocianina de níquel abordada. Primeiramente foi feita a síntese da ftalocianina de níquel, seguida de suas caracterizações para demonstrar que aquilo que foi produzido foi a NiPc e posteriormente, foram feitas voltametrias (cíclica e de pulso diferencial) para determinar a capacidade do material de fazer transferências eletrônicas, comparando-o com um eletrodo sem o material.

Foram utilizados equipamentos de alta eficiência sediados pela Universidade Presbiteriana Mackenzie para realizar as caracterizações, como o espectrofotômetro de infravermelho IRAffinity⁻¹, aquecedores e agitadores, vidrarias necessárias para realização da exteação de Soxlet, além de aparelhos, programas e computadores devidamente acoplados para realização da espectroscopia Raman, difração de raios X, voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial.

Além disso, uma das metodologias mais utilizadas foi a consulta a artigos, pesquisas e livros que tivessem informações a respeito dos resultados comumente encontrados nestes procedimentos abordados no trabalho, para que se pudesse obter respostas plausíveis que demonstrassem corretamente os resultados obtidos em tabelas e gráficos dos equipamentos e métodos utilizados.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Pelo fato de a síntese das ftalocianinas ser algo relativamente simples, existem diversos trabalhos que empregam distintas rotas para tal obtenção.

Uma das formas mais comuns de síntese de ftalocianinas consiste num procedimento livre de solventes, onde os sais dos metais os quais serão incorporados a ftalocianina, são aquecidos juntamente ao anidrido ftálico ou ftalonitrila em temperaturas maiores à 200°C, e com auxílio de irradiação de micro-ondas e catalisadores adequados, o processo é acelerado. Um estudo confirmou

a eficiência do método para ftalocianinas de rutênio, paládio e platina, gerando ainda um bom rendimento.

Este processo de síntese *in situ* também foi utilizado com o objetivo de testar a qualidade de um eletrodo feito com Ftalocianina de cobre, CoPc. A CoPc foi sintetizada *in situ* numa superfície de matriz de óxido misto SiO₂/SnO₂ e foi considerada vantajosa pela fixação de espécies eletroativas dentro da matriz da sílica.

Um método mais longo, porém, eficiente, consiste na combinação entre 2 precursores ftálicos substituídos com diferentes grupos: 1,3-diiminoisindol e 6/7-nitro-1,3,3-tricloroisindol, cujas sínteses foram representadas na Figura 2 do esquema a seguir, o primeiro precursor nas etapas A e F, e o segundo nas etapas A até E:

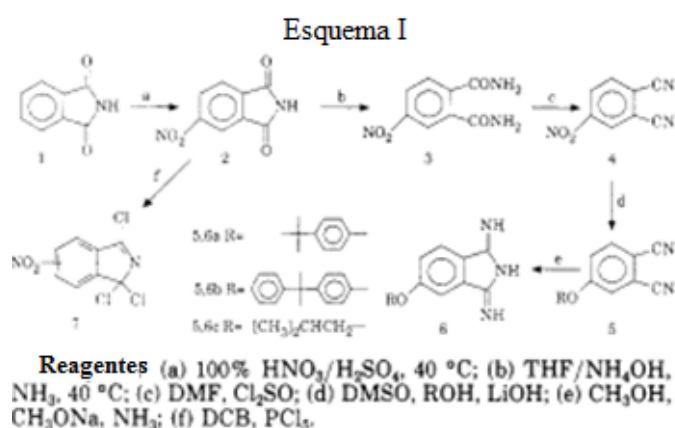
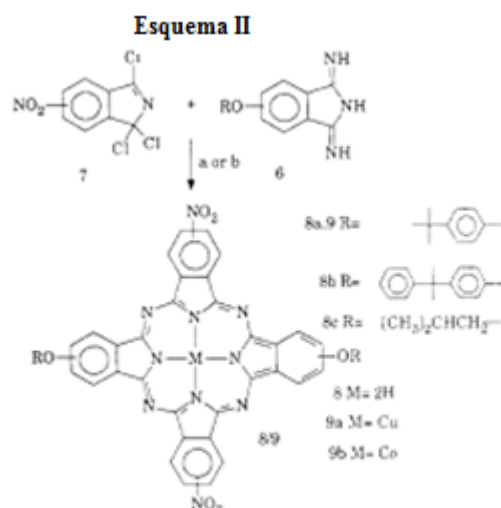


Figura 2: síntese dos precursores

A molécula 2 indicada na figura é a 4-nitroftalamida, composto intermediário para formação dos dois precursores. Ao juntar os dois compostos recém-sintetizados em alta temperatura, nota-se uma mudança de cor durante a reação, temos um amarelo claro, tornando-se cada vez mais esverdeado. Após adição de uma base forte, a solução adquiriu uma cor azul bem escura. O esquema II representa o processo da Figura 3:



Reagentes: (a) THF, trietilamina, hidroquinona, CH_3ONa ; (b) THF, MCl_2 , trietilamina, hidroquinona, CH_3ONa

Figura 3: síntese da ftalocianina

A rota “a” indica a formação da ftalocianina livre, enquanto a “b” denota o mecanismo de uma MPC genérica, demonstrando que as duas formas são viáveis. Por análises de raio-x e extrapolações probabilísticas, pode-se ainda concluir no artigo que: para formação do anel central, 6 nitrogênios são providos pelo precursor diimino, e os outros 2 pelo composto tricloro, dando possibilidade para um grande número de possíveis substituições, inclusive isomericamente.

As ftalocianinas podem ser caracterizadas de inúmeras formas com equipamentos e finalidades diferentes.

A espectrofotometria UV-Vis é um dos métodos analíticos mais utilizados nas determinações quantitativas. É sensível a modificações na estrutura eletrônica, ou seja, a absorção depende do número e do arranjo dos elétrons nas moléculas, portanto, o pico de absorção pode ser correspondente com o tipo de ligação existente no composto. Esse método baseia-se na Lei de Lambert-Beer, responsável por determinar quantitativamente a concentração de substâncias que absorvem radiação em solução. Nas metaloftalocianinas a mudança dos estados de oxidação dos metais pode alterar sua interação com determinados solventes e também com a ftalocianina, alterando assim sua absorvância, espectroscopia e conseqüentemente seus resultados para cada tipo de estudo e possíveis aplicações.

A espectroscopia de infravermelho, também empregada em determinações analíticas, é um outro método bastante utilizado na caracterização de ftalocianinas. Ela auxilia na identificação de compostos, baseando-se na frequência de vibração que as ligações químicas possuem, correspondendo assim, a um nível de energia (nível vibracional). Caso a molécula receba a radiação eletromagnética exatamente com a mesma energia das vibrações, a luz será absorvida, e a partir dessa absorção, será possível determinar o composto.

A espectroscopia Raman é um método de alta resolução e eficiência por fornecer em segundos, informações químicas e estruturais de qualquer material orgânico ou inorgânico. O método utiliza uma fonte laser, com comprimento de onda específico, que ao atingir o objeto, é espalhada por ele, gerando outra luz de mesma ou diferente energia. A técnica Raman se difere do infravermelho e se destaca pelo fato da água não causar interferências que são causadas no espectro infravermelho, portanto podem ser utilizadas soluções aquosas nesta caracterização, não necessitando a utilização de um sal como o cloreto de sódio.

A voltametria atua como uma técnica eletroanalítica que se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e uma camada fina de solução adjacente a essa superfície. Esse método permitiu comparar a diferença no comportamento redox de ftalocianinas de cobalto, zinco, cobre e níquel, em meio aquoso e não aquoso (DMSO - dimetilsulfóxido). Enquanto no DMSO as ftalocianinas apresentaram transferência de apenas um elétron e uma reação ligeiramente reversível, no meio aquoso as reações são totalmente irreversíveis e apresentam diversos picos potenciais, sugerindo a transferência de mais de um elétron. A atribuição desses comportamentos distintos recai na distinção entre os prótons livres no meio de cada solvente.

Outra possibilidade recorrente de voltametria é a de pulso diferencial, onde pulsos fixos de amplitude são aplicados ao eletrodo baseados numa rampa de potencial crescente. A corrente é medida duas vezes: uma antes do pulso e outra após, a fim de gerar um gráfico do potencial aplicado versus a diferença entre essas correntes, representado os picos por uma distribuição gaussiana, cuja área é diretamente proporcional à concentração do analito. A figura 4 a seguir mostra o funcionamento de um voltamograma de pulso diferencial.

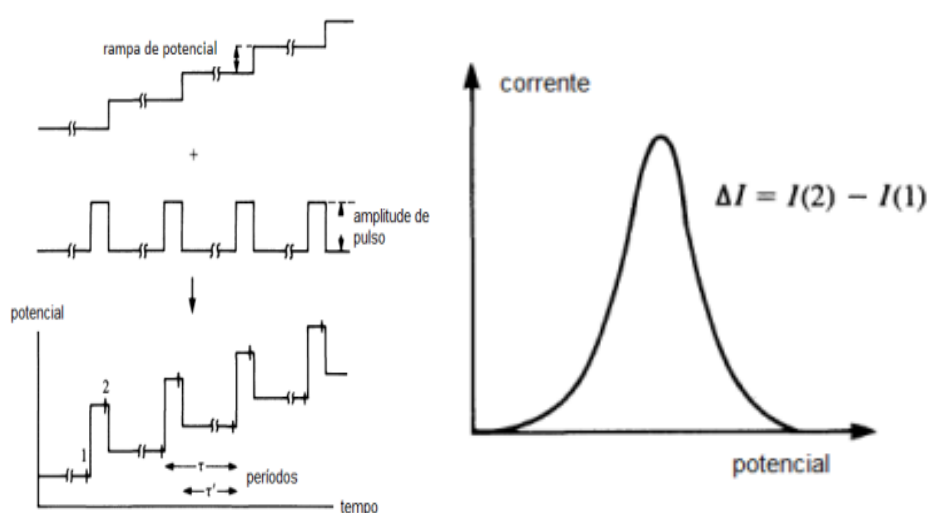


Figura 4: esquematização do pulso elétrico e representação gráfica dos picos das correntes

As ftalocianinas metálicas devido às suas propriedades eletroquímicas, em virtude de possuírem anel aromático altamente conjugado, possibilitam a inserção de distintos metais com diferentes nox, podendo ser utilizadas em diferentes áreas, no qual daremos destaque às aplicações mais empregadas, como (bio)sensores eletroquímicos, catalisadores e células solares.

MPc tem sido utilizado no desenvolvimento de sensores eletroquímicos devido à sua excelente propriedade redox. Quando ligado ao rutênio, observou-se ser um ótimo catalisador. A partir disto, foi desenvolvido um sensor onde o eletrodo de nanotubos de carbono foi revestido com sílica híbrida e a RuPc foi sintetizada *in situ* e o sensor eletroquímico foi utilizado para a detecção do pesticida fenitrothion no suco de laranja. Este pesticida, altamente tóxico, é solúvel em água e, portanto, pode indiretamente contaminar organismos aquáticos e humanos.

As ftalocianinas foram utilizadas também para modificar um biossensor de determinação de glicose baseado em eletrodeposição de nano fibras de polipirrol, neste caso, foi utilizado a ftalocianina de cobalto tetra sulfonada (CoPcTS), onde este eletrodo modificado foi analisado pelo método voltamétrico de pulso diferencial (DPV).

Uma possível aplicação na área de biossensores eletroquímicos surgiu de um estudo que realiza catálise em fase gasosa com a presença de NO e de metaloftalocianinas comparou a atividade e a seletividade das metaloftalocianinas e dos óxidos metálicos.

O NO foi utilizado pois é um ligante estável ao interagir com metais de transição enquanto que a metaloftalocianina foi utilizada para que haja sobreposição de orbitais, gerando reações de oxidação e redução (utilizando os mesmos metais nos dois casos) ao reagir com o NO, observando as propriedades e atividades resultantes para cada metal. Foram utilizados Cobalto, Níquel, Ferro, Cobre e Manganês e pôde-se observar que as metaloftalocianinas geram uma atividade catalítica muito melhor do que os óxidos destes metais em uma eletrocatalise de fase gasosa.

Uma aplicação mais recente consiste no desenvolvimento de células solares a partir de uma mistura de grafeno com ftalocianinas, devido às semelhanças eletrônicas que ambos compostos possuem, junto aos seus altos coeficientes de absorção numa considerável porção do espectro solar. Até agora na literatura, apenas dois tipos de abordagens diferentes correlacionando ftalocianinas e grafeno foram estabelecidas.

Os materiais a base de sílica (SiO₂) possuem propriedades interessantes para estudos eletroquímicos, como elevada área superficial e porosidade, que gera sítios ativos com potencial para dopagem ou ancoragem de grupamentos orgânicos ou inorgânicos, para detecção de analitos.

Logo, a utilização de materiais de sílica para detecção de dopamina através do uso de ftalocianinas pode gerar um sensor com alta capacidade eletroquímica.

O grafeno é um dos alótropos do carbono constituído de uma folha bidimensional de grafite com uma rede de elétrons deslocalizada que permite condução eletrônica. Apresenta uma estrutura

planar e diversas propriedades chamativas como sua excelente condutividade elétrica, elasticidade, elevada área superficial, band-gap regulável (podendo atuar como metal ou semicondutor) e numerosas possibilidades de modificação, tornando-o um ótimo material para desenvolvimento de biossensores eletroquímicos.

O grafeno apresenta-se na forma oxidada (GO) ou reduzida (rGO), que pode ser obtida através de técnicas nanotecnológicas a partir da redução do GO. O grafeno oxidado possui grupos oxigenados ligados ao carbono, que além de contribuir para um maior espaçamento entre as camadas, o torna hidrofílico, sendo assim, um ótimo substrato para imobilização de outras espécies.

Já a dopamina, 2-(3,4,dihidroxifenil)etilamina, é um importante neurotransmissor existente no cérebro, e já foi indicada na literatura como uma molécula com papel crucial no surgimento de doenças cerebrais, como esquizofrenia e doença de Parkinson, quando em concentrações desregulares.

4 RESULTADOS

Para caracterizar e comprovar a síntese da NiPc *in situ* sobre o material híbrido SMD-GO que será empregado como biossensor de dopamina em solução, foram realizadas algumas análises estruturais e eletroquímicas. A primeira delas foi a espectroscopia na região do infravermelho, que juntamente com a espectroscopia Raman e difração de raios X, forneceram dados fundamentais sobre as ligações que compõem a estrutura da ftalocianina aderida ao material híbrido pela presença de picos característicos e aparição de *halos* correspondente a parte amorfa do material (sílica desordenada porosa). As **figuras 5, 6 e 7** ilustram, respectivamente, os espectros de infravermelho do branco (pastilha pura de KBr - preto), do SMD-GO (vermelho) e da NiPc-SMD-.GO (azul); o espectro Raman complementar à análise de IR e os difratogramas de raios X.

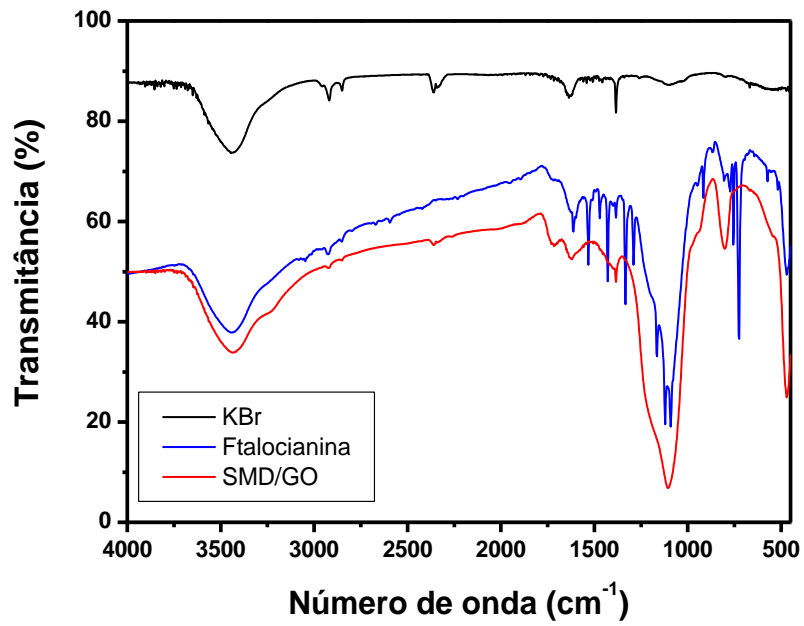


Figura 5: Comparação dos espectros na região do infravermelho do KBr (branco), SMD-GO e NiPc-SMD-GO.

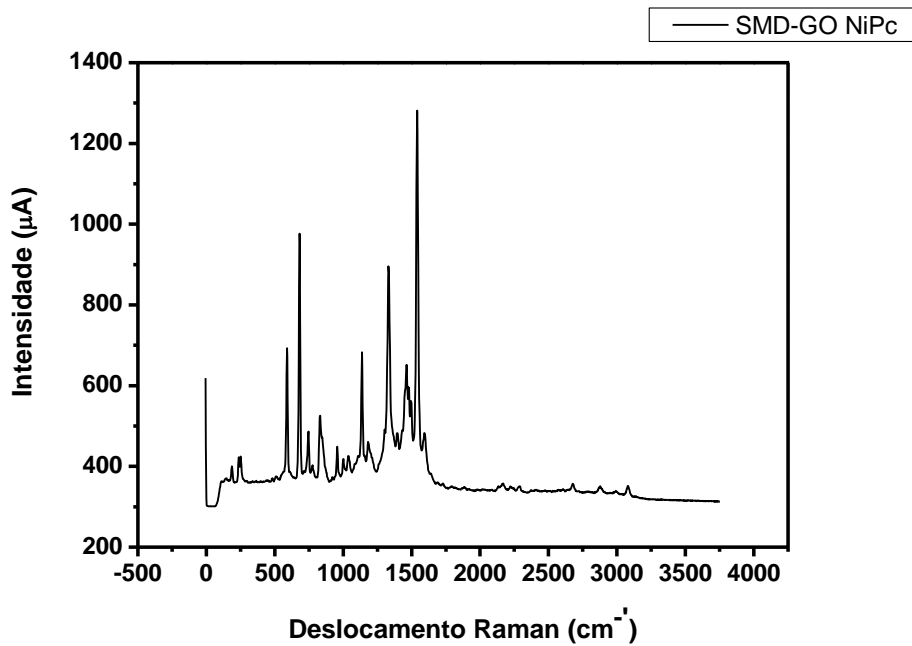


Figura 6: espectro Raman da NiPc adsorvido com SMD/GO

Como última análise estrutural, realizou-se uma difração de raios-X da NiPc-SMD-GO sintetizada afim de obter informações sobre sua cristalinidade. O difratograma abaixo representa o resultado atingido:

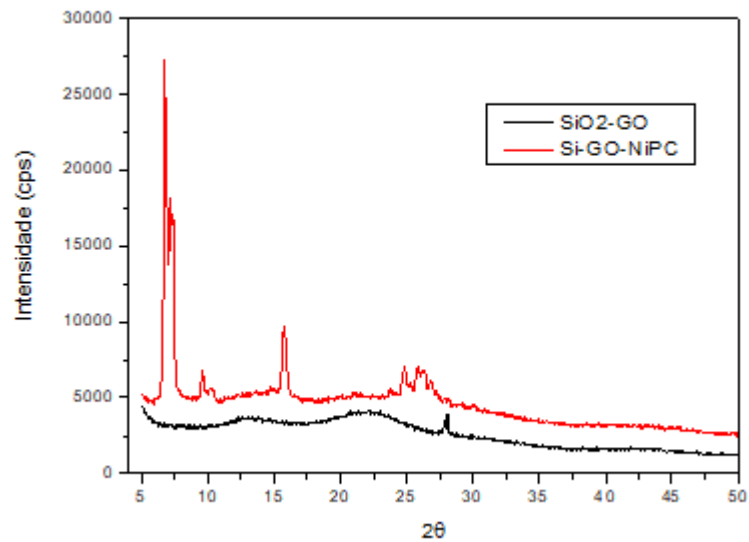


Figura 7: Espectro da difração de raios-X da NiPc-SMD/GO

As análises eletroquímicas foram efetuadas na intenção de comprovar a aplicabilidade da ftalocianina aderida ao material híbrido, como um detector de dopamina em solução. O primeiro ensaio realizado foi a voltameria cíclica com o eletrodo não modificado, e o modificado pela material híbrido NiPc-SMD/GO. Para isto, utilizou-se a solução de ferricianeto de potássio, concentração 0,1mol/L. Os resultados estão ilustrados nos voltamogramas abaixo:

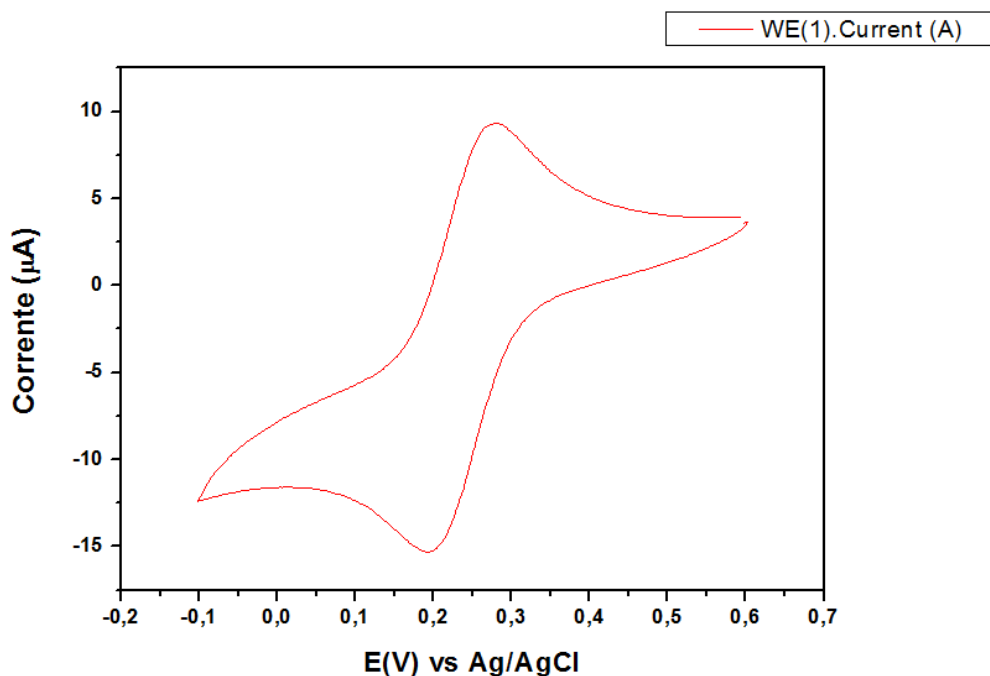


Figura 8: Voltamograma cíclico do eletrodo de carbono vítreo não modificado

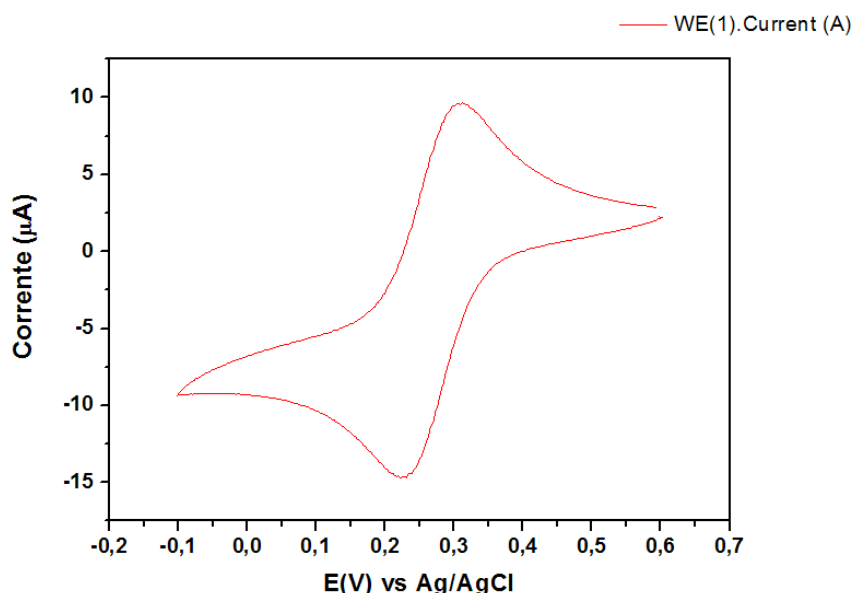


Figura 9: Voltamograma cíclico do eletrodo modificado com NiPc adsorvido com SMD/GO

Por fim, a última análise realizada foi a voltametria de pulso diferencial com o eletrodo não modificado, modificado apenas com SMD-GO, e modificado com NiPc-SMD-GO, na presença gradativa de dopamina com concentração de 10^{-2} mol/L em solução de KCl (ou tampão fosfato com pH=7,0) na cela eletroquímica. A partir daí, foi gerada uma curva de calibração que correlaciona a corrente com a concentração de dopamina no meio. As **figuras 10 e 11** representam, respectivamente, os voltamogramas plotados num único gráfico e a curva de calibração:

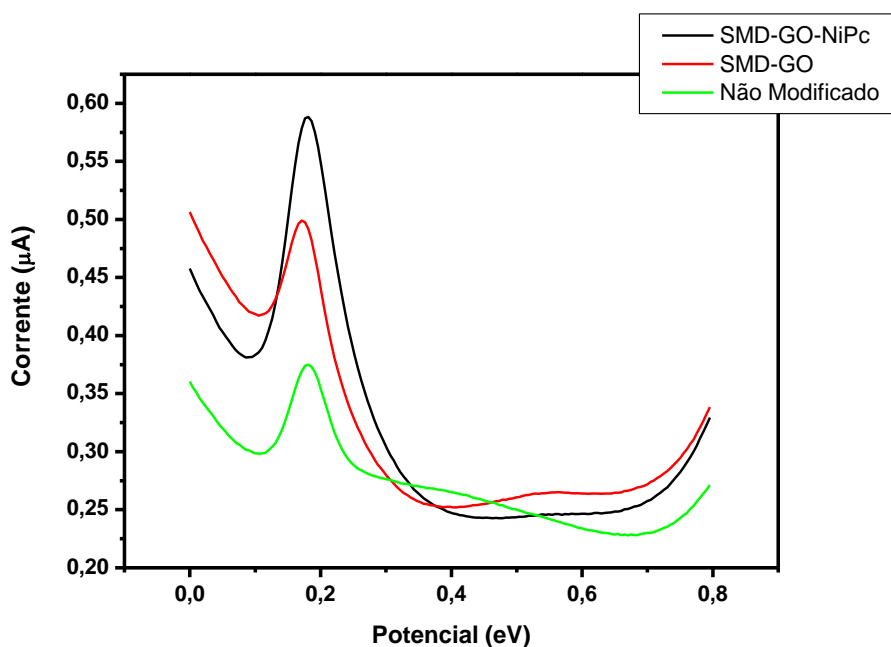


Figura 10: Representação das análises de pulso diferencial com volume de dopamina igual a $100\mu\text{L}$ quando o eletrodo está livre de modificação – verde; modificado apenas com material híbrido – vermelho; e modificação final com NiPc-SMD-GO- preto.

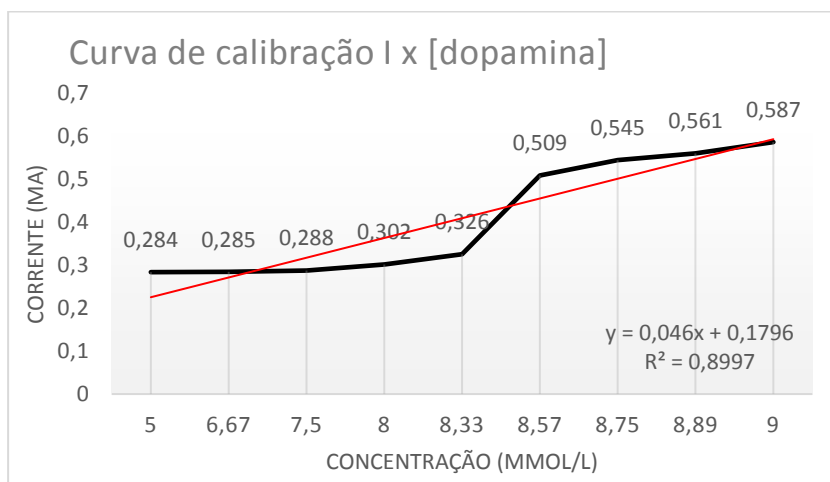


Figura 11: Curva de calibração da corrente em μA x concentração de dopamina em $\mu\text{mol.L}^{-1}$ do eletrodo de carbono vítreo modificado com NiPc aderida ao SMD/GO. Medidas realizadas numa solução tampão de $\text{pH} = 7,0$.

5 DISCUSSÃO

A partir dos resultados gerados e verificados na literatura, pode-se constatar que:

- A Fig. 5 corresponde ao espectro na região do infravermelho da ftalocianina de níquel aderida ao material híbrido uma vez que estão representados os picos mais característicos da estrutura: por volta de 752cm^{-1} (inserção do metal no anel da Pc); 1333cm^{-1} (grupo pirrol) e $1453/1483\text{cm}^{-1}$ (estiramento do isoindol);
- A Fig. 6 demonstra o espectro Raman do material sintetizado, uma vez que ilustra complementarmente ao IR, os picos da NiPc-SMD-GO, situados aproximadamente em $600/1211\text{cm}^{-1}$ (vibração do macrociclo da ftalocianina e estiramento C-H), 1459cm^{-1} (estiramento C-N) e 1610cm^{-1} (estiramento benzeno);
- A Fig. 7 corresponde a difração de raios-x de uma amostra de cristal da ftalocianina, exibindo tanto a parte amorfa do material híbrido (*halo*), causado pela sílica desordenada mesoporosa, quanto o óxido de grafeno por volta de $26/27^\circ$, pico característico ao grafite de acordo com a literatura. Além disso exibe picos exclusivos a NiPc-SMD-GO, ao redor de $6,92^\circ$, $15,92^\circ$, $26,54^\circ$ e $27,43^\circ$, representando o plano α -*crystallite* correspondente a simetria tetragonal, já esperada para a molécula sintetizada;
- As Fig. 8 e 9 exibem os voltamogramas cíclicos de um eletrodo de carbono vítreo não modificado e um eletrodo de carbono vítreo modificado com NiPc-SMD-GO. A partir desses gráficos é possível notar que a distância entre os picos diminuiu, sugerindo uma melhor transferência de elétrons na

interface do eletrodo modificado, aspecto interessante quando deseja-se uma aplicação como eletrocatalisador;

- Por fim, a Fig.10 mostra um voltamograma de pulso diferencial dos 3 eletrodos (não modificado, modificado apenas com SMD-GO e modificado com NiPc-SMD-GO) mediante ao acréscimo regular de dopamina 0,01mol/L ao meio. É perceptível que o eletrodo com melhor desempenho é o modificado com a ftalocianina aderida ao material híbrido, uma vez que apresenta maior corrente gerada (ocasionada pelo efeito sinérgico do óxido de grafeno somada a nuvem eletrônica da NiPc) conforme a concentração de dopamina aumenta, segundo mostra a curva de calibração da Fig.08. Há ainda o baixo limite de detecção do eletrodo final modificado (menores que 0,1 μ mol/L) indicando uma alta sensibilidade do eletrodo ao analito.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As ftalocianinas são compostos macrocíclicos aromáticos que possuem notórias propriedades elétricas, devido as ligações duplas ao longo da estrutura, e da interação do anel porfirínico com o metal central. Com o auxílio das caracterizações estruturais de espectroscopia de Infravermelho, Raman e difração de raios-X, junto a análises eletroquímicas, como voltametria cíclica e de pulso diferencial, foi possível confirmar a efetividade da ftalocianina de níquel adsorvida ao SMD-GO como um biossensor detector de dopamina em solução. Essa aplicação foi comprovada pelas evidências geradas a partir dos voltamogramas de pulso diferencial e da curva de calibração, que indicam um crescimento da corrente proporcional ao aumento da concentração de dopamina em solução e uma alta sensibilidade do eletrodo a adição de dopamina no meio.

REFERÊNCIAS

CANEVARI, Thiago C.; PRADO, Thiago M.; CINCOTTO, Fernando H.; MACHADO, Sergio A. S. Immobilization of ruthenium phthalocyanine on silica-coated multi-wall partially oriented carbon nanotubes: Electrochemical detection of fenitrothion pesticide. **Materials Research Bulletin**, n. 76, p. 41-47, abr. 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540815302634>>. Acesso em: 23 out. 2018.

CENTURION, Lilian M. **Imobilização de ftalocianinas em filmes nanoestruturados e aplicações em sensores**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências)-Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

CORDEIRO, Márcia R. **Estudo das etapas sintéticas de complexos mistos de ftalocianinas de zinco e cobalto com tetrafenilporfirina de zinco**. 2004. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

CLAESSENS, Christian G.; HAHN, Uwe; TORRES, Tomás. Phthalocyanines: from outstanding electronic properties to emerging applications. **The Chemical Record**, n. 8, p. 75-97, mar. 2008. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/tcr.20139>>. Acesso em: 30 out. 2018.

CLARISSE, G.; RIOU, M.T. Synthesis and characterization of some lanthanide phthalocyanines. **Inorganica Chimica Acta**, n. 130, p. 139-144, jun. 1987. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0020169300859435>>. Acesso em: 09 nov. 2018.

GOMES, Mariany L. M.; MATSUSHIMA, Jorge T.; BALDAN, Maurício R. **Síntese e caracterização de óxido de grafeno e/ou grafeno pelo método de oxidação química da grafite visando suas aplicações como materiais nanoestruturados em capacitores eletroquímicos**. 2016. Relatório (Iniciação Científica)-Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2016.

HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; SKOOG, D. A. PRINCÍPIOS DE ANÁLISE INSTRUMENTAL. 5ª EDIÇÃO. PORTO ALEGRE: BOOKMAN, 2002.

HOSSEINI-ZARE, Maryam Sadat et al. Synthesis of 2,3-diaryl-5H-imidazo[2,1- α] isoindol-5-ones via the one-pot reaction of 1,2-diketones, 2-formylbenzoic acids, and ammonium acetate. **Tetrahedron Letters**, n. 53, p. 3448-3451, jul. 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040403912006855>>. Acesso em: 24 out. 2018.

IRVINE, John T. S.; EGGINS, Brian R. The cyclic voltammetry of some sulphonated transition metal phthalocyanines in dimethylsulphoxide and in water. **Journal Electroanalytical Chemistry**, n. 271, p. 161-172, out. 1989. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022072889800725>>. Acesso em: 20 nov. 2018.

JOSEPH, Young G.; ONYEBUAGU, William. Synthesis and Characterization of Di-disubstituted Phthalocyanines. **Journal of Organic Chemistry**, n. 55, p. 2155-2159, mar. 1990. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jo00294a032>>. Acesso em: 05 nov. 2018.

MENSING, Johannes P. et al. Facile preparation of graphene–metal phthalocyanine hybrid material by electrolytic exfoliation. **Journal of Materials Chemistry**, n. 22, p. 17094-17099, jul. 2012. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/jm/c2jm32588h#!divAbstract>>. Acesso em: 16 out. 2018.

ÖZCAN, Levent; SAHIN, Yücel; TÜRK, Hayrettin. Non-enzymatic glucose biosensor based on overoxidized polypyrrole nanofiber electrode modified with cobalt(II) phthalocyanine tetrasulfonate. **Biosensors and Bioelectronics**, n. 24, p. 512-517, dez. 2008. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956566308002480>>. Acesso em: 30 out. 2018.

PACHECO, Wagner F. et al. Voltametrias: uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, n. 5, p. 516-537, ago. 2013. Disponível em: <<http://rvq-sub.sbq.org.br/index.php/rvq/article/viewFile/380/345>>. Acesso em: 21 nov. 2018.

SAINI, G. S. S. et al. Experimental and density functional theoretical study of the effects of chemical vapours on the vibrational spectra of nickel phthalocyanine thin films. **Vibrational Spectroscopy**, n. 57, p. 61-71, set. 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0924203111000749>>. Acesso em: 25 mai. 2019.

SHAABANI, Ahmad; BAHADORAN, Farzad; SAFARI, Nasser. Synthesis of phthalocyanine derivatives of the Ru, Rh, Pt and Pd metals under solvent free conditions using microwave irradiation. **Indian Journal of Chemistry**, n. 40, p. 195-197, fev. 2001. Disponível em: <<http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/21008>>. Acesso em: 09 nov. 2018.

SZENT-GYÖRGYI, Albert. Phthalocyanines as semiconductors. **Nature**, n. 4125, p. 819, nov. 1948.

WANG, Kun; XU, Jing-Juan; CHEN, Hong-Yuan. A novel glucose biosensor based on the nanoscaled cobalto phthalocyanine–glucose oxidase biocomposite. **Biosensors and Bioelectronics**, Nanjing, n. 20, p. 1388-1396, jan. 2005. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956566304002477>>. Acesso em: 14 out. 2018.

WANG, Zhiyu et al. Copper(II) phthalocyanine tetrasulfonate sensitized nanocrystalline titania photocatalyst: Synthesis in situ and photocatalysis under visible light. **Catalysis Communications**, n. 7, p. 518-522, ago. 2006. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736706000215>>. Acesso em: 09 nov. 2018.

ZAGAL, José H.; GRIVEAU, Sophie; SILVA, Juan F.; NYOKONG, Tebello; BEDIQUI Fethi. Metallophthalocyanine-based molecular materials as catalysts for electrochemical reactions. **Coordination Chemistry Reviews**, n. 254, p. 2755-2791, dez. 2010. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0010854510001165#!>>. Acesso em: 14 out. 2018.