



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP DEPARTAMENTO DE FÍSICA
E QUÍMICA DE ILHA SOLTEIRA**

Desenvolvimento de nanopartículas multifuncionais híbridas a base de nanotubo de carbono e dendrímero para aplicações como sensores eletroanalíticos e uso em sistemas biológicos

**Pós-Doutoranda: Dra. Priscila Fernanda Pereira Barbosa
Supervisor: Prof. Dr. Devaney Ribeiro Do Carmo**

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Sistema utilizado na síntese do material NTD.....	12
Figura 2 - Espectros vibracionais na região do infravermelho: (A) NTCm, (B) NTD e (C) NTDZnFe.	18
Figura 3 - Micrografias obtidas para o material NTDZnFe com escalas de: (A) 500 nm, (B) 200 nm e (C) 100 nm.....	19
Figura 4 - Espectro de EDX para o material NTCm.	20
Figura 5 - Espectro de EDX para o material NTD.	20
Figura 6 - Espectro de EDX para o material NTDZnFe.....	21
Figura 7 - Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificado com NTDZnFe. (20% m/m; NaNO ₃ 1,0 mol L ⁻¹ ; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).....	22
Figura 8 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com NTDZnFe em diferentes eletrólitos: KCl, NaCl, NH ₄ Cl, KNO ₃ , NaNO ₃ e NH ₄ NO ₃ (20 % m/m; 1,0 mol L ⁻¹ ; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).....	23
Figura 9 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com NTDZnFe em diferentes concentrações de NaNO ₃ (20% m/m; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).....	25
Figura 10 - Potencial médio (E^{θ}) da pasta de grafite modificada com NTDZnFe em função do logaritmo da concentração de NaNO ₃ (20% m/m; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).....	25
Figura 11 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com NTDZnFe em diferentes concentrações hidrogeniônicas - pH 2,0 a 8, 0 (20% m/m; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$; NaNO ₃ 1,0 mol L ⁻¹).....	27
Figura 12 - Intensidade da corrente anódica (I_{pa}) em função do pH.	27
Figura 13 - (A) Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com NTDZnFe em diferentes velocidades de varredura (20% m/m; NaNO ₃ 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0) e (B) Dependência da intensidade de corrente do pico anódico e catódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura.	29
Figura 14 - (A) Gráfico de Laviron, E_{pa} e E_{pc} vs. $\log \nu$. (B) Equação da reta do gráfico de Laviron, E_{pa} e E_{pc} vs. $\log \nu$	30
Figura 15 - Voltamogramas cíclicos de: (A) eletrodo de pasta de grafite modificado com NTDZnFe na ausência de AA (B) eletrodo de pasta de grafite modificado com NTDZnFe na presença de $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de AA, (C) eletrodo de pasta de grafite não modificado na ausência de AA e (D) eletrodo de pasta de grafite não modificado na presença de $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de AA, (NaNO ₃ ; 1,0 mol L ⁻¹ ; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 20% m/m; pH 7,0).	33

Figura 16 - (A) Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com NTDZnFe na presença de diferentes concentrações de AA- $1,0 \times 10^{-5}$ a $8,0 \times 10^{-4}$ mol L ⁻¹ . (B) Curvas analíticas das correntes de pico anódico em função da concentração de AA empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com NTDZnFe (NaNO ₃ ; 1,0 mol L ⁻¹ ; $v = 20$ mVs ⁻¹ ; 20% m/m; pH = 7,0).....	34
Figura 17- Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com NTDZnFe na presença de diferentes concentrações de uma mistura de possíveis interferentes na determinação de $1,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ de AA (NaNO ₃ ; 1,0 mol; $v = 20$ mV s ⁻¹ ; 20% m/m; pH = 7,0).....	36
Figura 18 - (A) Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com NTDZnFe pelo método de adição de padrão e (B) Curva de recuperação na determinação de AA na amostra de vitamina C (NaNO ₃ ; 1,0 mol L ⁻¹ ; $v = 20$ mV s ⁻¹ ; 20% m/m; pH = 7,0).	38
Figura 19 - Gráfico em colunas do parâmetro voltamétrico (Ipa) do eletrodo de pasta de grafite modificado com NTDZnFe o parâmetro de repetibilidade avaliado por 12 horas.....	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Principais parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com NTDZnFe em diferentes eletrólitos (20% m/m; 1,0 mol L ⁻¹ ; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	24
Tabela 2 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com NTDZnFe em diferentes concentrações de NaNO ₃ (20% m/m; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	26
Tabela 3- Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com NTDZnFe em diferentes concentrações hidrogeniônicas (20% m/m; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$, NaNO ₃ 1,0 mol L ⁻¹). ...	28
Tabela 4- Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com NTDZnFe em diferentes velocidades (20% m/m; NaNO ₃ 1,0 mol L ⁻¹ ; pH 7,0).	31
Tabela 5 - Comparação de parâmetros analíticos descritos na literatura para a detecção eletrocatalítica de AA através de diferentes eletrodos modificados e técnicas voltamétricas..	35
Tabela 6 - Interferência dos íons e moléculas na determinação de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de AA (NaNO ₃ ; 1,0 mol L ⁻¹ ; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 20% m/m; pH = 7,0).	36
Tabela 7 - Valores obtidos na determinação de AA em vitamina C utilizando o eletrodo de pasta de grafite modificado com NTDZnFe (NaNO ₃ ; 1,0 mol L ⁻¹ ; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 20% m/m; pH = 7,0).	38

LISTA DE ABREVIACÕES

DRX	Difração de Raios X
EDX	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X
E⁰	Potencial Médio
E_{pa}	Potencial do Pico Anódico
E_{pc}	Potencial do Pico Catódico
FTIR	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho
I	Corrente
I_{pa}	Corrente do Pico Anódico
I_{pc}	Potencial do Pico Catódico
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OG	Óxido de Grafeno
S	Sensibilidade
SD	Desvio Padrão
V	Velocidade de Varredura
VC	Voltametria Cíclica
Δ_{ep}	Diferença entre os potenciais de picos anódico e catódico.

SUMÁRIO

RESUMO.....	7
CAPÍTULO 1 – Desenvolvimento, caracterização e aplicação do material NTDZnFe	8
1. INTRODUÇÃO	8
2. MATERIAIS E MÉTODOS	12
2.1 Pré modificação do nanotubo de carbono (oxidação).....	12
2.2 Funcionalização do Nanotubo de carbono pré modificado (NTCm) com o Dendrímero PAMAM G.1	12
2.3 Formação do Complexo.....	13
2.4 Métodos de caracterização e técnicas utilizadas	13
2.4.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	13
2.4.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)	13
2.4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	14
2.4.4 Estudo Eletroquímico: Voltametria Cíclica (VC)	14
2.4.5 Estudos de Eletro-oxidação catalítica	14
2.4.6 Estudos da influência de interferentes na Eletro-oxidação catalítica	15
2.4.7 Aplicação em amostras reais	15
2.4.8 Teste de Repetibilidade	16
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	17
3.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	17
3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	18
3.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)	19
3.4 Estudos sobre o comportamento eletroquímico da pasta de grafite modificada com NTDZnFe.....	21
3.4.2 Influência das concentrações do eletrólito de suporte.....	24
3.4.3 Estudo sobre o efeito das diferentes concentrações hidrogeniônicas	26
3.4.4 Influência das velocidades de varredura.....	28
3.4.5 Estudos de Eletro-oxidação catalítica	32
4. CONCLUSÃO	40
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41
CAPÍTULO 2 – Artigos publicados	48
CAPÍTULO 3 – Artigo submetido.....	53
COMENTÁRIOS DO SUPERVISOR	57

RESUMO

O objetivo central deste projeto estava voltado na modificação química dos nanotubos de carbono com o dendrímero PAMAM G.1 e explorar suas propriedades químicas e farmacológicas. Os objetivos específicos deste projeto podem ser resumidos em três etapas. Em uma primeira etapa, preparou-se o material modificado e o caracterizou utilizando as técnicas de Infravermelho (FTIR), Microscopia Eletrônica Transmissão (MET) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX). Na segunda etapa realizou-se o estudo sistemático sobre as propriedades eletroquímicas do material após a formação do nanocompósito de complexos metálicos com ferrocianeto (III) de potássio (NTD_{Fe}Zn), empregando principalmente a técnica eletroquímica de voltametria cíclica utilizando pasta de grafite como o eletrodo de trabalho. Após otimização do sistema eletroquímico, o utilizou-se o material como sensor em potencial para a determinação de espécies de interesse ambiental e biológico, utilizando principalmente a técnica de voltametria cíclica. Na qual o sensor mostrou-se sensível a presença de ácido ascórbico, quantificando o mesmo nas faixas de concentração de $1,0 \times 10^{-5}$ M a $8,0 \times 10^{-4}$ M, as quais através dos voltamogramas obteve-se a curva de calibração com duas regiões lineares apresentando os limites de detecção de $8,68 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e $1,72 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, respectivamente. Adicionalmente, a interferência de possíveis substâncias foram testadas, e os resultados foram inferiores a 5%, indicam a alta seletividade do método e do sensor proposto. O eletrodo contendo o modificador NTD_{Zn}Fe foi aplicado na detecção de ácido ascórbico em amostras de vitamina C (Aceviton). As porcentagens de recuperação obtidas através do método de adição de padrão mostram-se satisfatórios indicando que a matriz não exerceu efeito sobre o analito, e portanto não exerceu efeito sobre o analito contido na amostra.

Palavras-chave: Ácido Áscórbico, Dendrímero, Funcionalização, Nanotubo de carbono, PAMAM G.1.

CAPÍTULO 1 – Desenvolvimento, caracterização e aplicação do material NTDZnFe

1. INTRODUÇÃO

No nosso cotidiano estão presentes uma grande variedade de compostos químicos que são formados a partir de átomos de carbono. Além de possuir uma vasta capacidade de se ligar a outros átomos, de diferentes formas, os átomos de carbono possuem uma capacidade peculiar característica de se organizarem em arranjos diferentes, resultando em diversas formas alotrópicas como diamante, grafite, fulereno, grafeno e os nanotubos de carbono (NTCs). Cada forma alotrópica do carbono proporciona um grande campo de estudo e investigação, uma vez que cada uma delas possui propriedades físico-químicas singulares. A prova de tamanha relevância das estruturas de carbono foi o Prêmio Nobel de Física de 2010 para estudos inovadores com grafeno [1].

Dentre as formas alotrópicas do carbono, os NTCs foram descobertos em 1991 por Iijima [2] e desde então têm se destacado em numerosas pesquisas com os mais diversos objetivos, desde ciência básica, na tentativa de compreender o comportamento do sistema, até potenciais aplicações, como espécies carreadoras de fármacos. Os NTCs são grandes moléculas cilíndricas que consistem em um arranjo hexagonal de átomos de carbono hibridizados, que podem ser formados enrolando uma única folha de grafeno (nanotubos de carbono de parede única, SWCNTs) ou enrolando várias folhas de grafeno (nanotubos de carbono de paredes múltiplas, MWCNTs).

Os NTCs são materiais adsorventes promissores para soluções de fármacos, pois possuem características interessantes: alta área superficial específica, resistência à tração, peso ultraleve, excelente estabilidade mecânica e química e elasticidade [3-4]. As principais estratégias para o carregamento de moléculas de fármacos, são a conjugação ou adsorção [5]. Os canais dos nanotubos de carbono permitem controlar fármacos adsorvidos para serem liberados ao longo do tempo, os quais podem ser modificados pela composição do nanomaterial, como: tamanho de poro, funcionalização de superfície e morfologia. Nanomateriais como os nanotubos de carbono possuem propriedades físicas e químicas únicas que dependem de seu tamanho, estrutura geométrica e eletrônica [6-7]. Na biomedicina, essas características determinam fortemente os efeitos tóxicos dos nanotubos de carbono nas células (por estresse oxidativo) [8-10]. Além disso, os NTCs têm sido utilizados em outras aplicações, tais como, purificação e dessalinização de água [11-12] separação de gases [13], conversão e

armazenamento de energia [14] e em sensores eletroquímicos [15].

Devido ao grande número de tipos e arranjos possíveis para os NTCs, os tubos com números de camadas, diâmetros e conformações diferentes possuem propriedades físico-químicas diferentes [16-17]. O motivo dos NTCs serem alvo de grande interesse científico se deve às suas propriedades físico-químicas como, excelente condutividade elétrica e térmica, elevada tensão de ruptura, estruturas na dimensão de nanômetros, comportamento flexível e passível de amplas modificações químicas, com obtenção de grupamentos funcionais como álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, aminas entre outros [18-19]. Esses materiais possuem propriedades extraordinárias e, apesar da baixa reatividade, é possível funcionalizá-los com auxílio de fortes agentes oxidantes, de forma a combiná-los com outros compostos, alterando suas características.

De forma semelhante ao grafite, a oxidação dos nanotubos de carbono aumenta a sua reatividade e lhe confere um caráter polar. Os terminais oxigenados formados são os mesmos em ambos os materiais. De acordo com Wang e colaboradores (2012), a química dos óxidos desses dois materiais é bem parecida, mas a estrutura física é um tanto diferente [20]. Os terminais oxigenados nos nanotubos se arranjam em uma estrutura de parede cilíndrica, a qual, dependendo da agressividade do meio reacional da oxidação, pode ser “cortada” longitudinalmente formando uma estrutura côncava. Em razão desse formato curvo, os óxidos de nanotubos possuem a vantagem da facilidade no processo de esfoliação, ocorrendo naturalmente, já que o agrupamento/empilhamento de camadas vizinhas é dificultado [20]. Consequentemente, esses materiais possuem uma grande área acessível à funcionalização. Por isso, acredita-se que nanotubos de carbono se mostram preferenciais frente ao óxido de grafite quanto ao emprego em processos de adsorção [21].

Os dendrímeros de Poliamidoamina (PAMAM) foram os primeiros a serem sintetizados, em 1983 por Donald A. Tomalia [22] e até os dias atuais são altamente estudados. O grande interesse nesse dendrímero está relacionado ao potencial que o mesmo possui de atuar em sistemas de carregadores e liberadores de drogas devido às suas excelentes e peculiares propriedades estruturais [23]. Os dendrímeros são considerados materiais poliméricos com uma arquitetura interessante, homogênea e monodispersa, constituída por braços ou galhos bem organizados na estrutura [24].

Os dendrímeros PAMAM poli (amidoaminas) são os mais utilizados e comercialmente disponíveis devido às suas propriedades como boa compatibilidade, hidrofiliidade, alta flexibilidade estrutural e alta estabilidade mecânica e química [25]. Na extremidade da estrutura, há um grande número de grupos amina primários e outros grupos reativos como amida

e carbonila. Esses grupos aumentam exponencialmente com o aumento da geração, atingindo até a geração 10 [26]. A geometria esférica dos dendrímeros PAMAM leva a cavidades no interior, onde pequenas moléculas podem ser encapsuladas ou complexadas. Além disso, a alta reatividade das aminas primárias da superfície do PAMAM e a menor reatividade de outros grupos funcionais permitem alterações na superfície sem alterar as propriedades do interior. Dessa maneira, os dendrímeros PAMAM podem atuar como uma excelente plataforma para a construção de novos materiais.

Para questões ambientais, o uso de nanopartículas magnéticas como suporte tem sido uma estratégia popular para desenvolver adsorventes magnéticos reutilizáveis para remediação ambiental [27-30]. Nesse sentido, materiais baseados em PAMAM foram desenvolvidos usando nanopartículas magnéticas como suporte, seja para crescimento ou ancoragem do dendrímero, de modo que os grupos terminais do polímero sejam expostos para garantir uma interação mais forte com o poluente alvo. Zarei e colaboradores (2018) desenvolveram um nanocompósito $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PAMAM}$ com o intuito de investigar sua capacidade de adsorção de metais pesados em solução aquosa. Observou-se que a modificação das nanopartículas magnéticas (NPMs) com o dendrímero aumentou significativamente sua capacidade de remoção de metais pesados. Também foi mostrado que esta modificação aumenta a acessibilidade das NPMs aos íons de metais pesados em baixas concentrações [31]. Portanto a possibilidade de funcionalização destes materiais poderá resultar em novos potenciais materiais híbridos nanoestruturados susceptíveis a aplicações em áreas praticamente inexploradas como sensores químicos, carregadores e liberadores de drogas. Desta forma, o presente projeto insere-se dentro de um contexto extremamente favorável. As propriedades biológicas e físico-químicas específicas dos dendrímeros são resultantes de sua síntese controlada, realizada por meio da adição de várias gerações e/ou camadas ao redor do cerne [32-34].

Nesse contexto, o ácido ascórbico (AA) possui propriedades antioxidantes e é amplamente encontrado em vários vegetais e frutas [35]. É popularmente usado em larga escala como suplemento nutricional em vários campos, incluindo alimentos e bebidas, cosméticos e produtos farmacêuticos [36]. Além disso, o AA também é conhecido por desempenhar um papel importante na melhoria da imunidade, eliminando radicais livres e consequentemente prevenindo o câncer [37]. Até agora, diversas técnicas incluindo métodos enzimáticos [4], quimiluminescência [38], colorimétricos [39], cromatográficos [40] e eletroforese capilar [41], têm sido amplamente empregadas na detecção de AA.

No entanto, estas técnicas muitas vezes apresentam alguns problemas complexos, tais como, o manuseio de amostras, a utilização de instrumentos pesados e até mesmo alta custo o

que dificulta dificultando assim outras aplicações de rotina [42-44]. Além disso, existem uma variedade de moléculas, íons e substância que coexistem com AA nas amostras para testes, o que pode resultar em interferência na sua detecção e quantificação [45-46]. Consequentemente, o desenvolvimento de uma técnica que se opere facilmente, que apresente agilidade e sensibilidade a substância alvo tem despertado muito interesse recentemente, principalmente na área de fármacos com fins de diagnóstico e aplicações de segurança alimentar.

Devido às vantagens atraentes associadas as técnicas eletroquímicas, tais como, fácil operação, boa seletividade e alta sensibilidade, essas representam uma alternativa promissora na análise quantitativa de AA [47-48]. No entanto, o eletro oxidação de AA e subsequente adsorção de ácido desidroascórbico na superfície do eletrodo geralmente ocorrem no eletrodo simples, sem modificação sob condição tensão relativamente alta, resultando em incrustações no eletrodo e baixa seletividade e reprodutibilidade [49]. Para evitar essas desvantagens, novas estratégias usando nanomateriais na modificação de eletrodos para melhorar o desempenho dos biossensores eletroquímicos são de particular interesse devido à ampla janela potencial, alta eletroatividade, amplificando assim o sinal do sensor e adaptando uma faixa de detecção mais ampla [50-55].

Azul da Prússia (blue prussian - PB), um composto inorgânico com estrutura cubica, tem atraído grande atenção em aplicações eletroquímicas como biossensores, no monitoramento da qualidade da água e armazenamento de energia, devido à sua estrutura controlável, alta área superficial específica e boa estabilidade térmica [56, 57]. As propriedades únicas do PB, como baixo gap de energia, alta locais ativos expostos e boa condutividade iônica ainda mais torná-lo uma plataforma ideal na fabricação de um sensor eletroquímico [58-59]. No entanto, devido à baixa condutividade do PB, a transferência de elétrons entre o PB e o eletrodo não ocorre facilmente [60]. Para melhorar a transferência de elétrons, vários nanomateriais com alta condutividade, como grafeno e nanotubos de carbono [61-62], nanofios de prata [63] e nanopartículas de ouro (NPs) [64], têm sido correlatados como plataformas para o Azul da Prússia e seus análogos.

Assim, esse estudo teve o direcionamento para síntese de uma plataforma híbrida, contendo nanotubos de carbono e o dendrímero PAMAM, a fim de interagirem com os íons de Zn^{2+} e os íons provenientes do hexacianoferrato de potássio (III), supondo que ocorra a formação das partículas de hexacianoferrato de zinco (III). Após a formação do compósito, o mesmo foi avaliado quanto suas propriedades químicas, quanto ao seu potencial como sensor na detecção e quantificação de AA, sua seletividade frente a espécies interferentes e por fim sua sensibilidade em uma amostra de vitamina C (Aceviton).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Pré modificação do nanotubo de carbono (oxidação)

Um grama de MWCNTs foi disperso em 400 ml de mistura de ácido sulfúrico e nítrico concentrado 3:1 (v/v)). Após sonicar por 1 hora à temperatura ambiente, a suspensão foi agitada magneticamente por 4 horas a 70 ° C. As amostras foram então lavadas com água deionizada exaustivamente e filtradas a vácuo através de membranas de politetrafluoroetileno (PTFE) de 0,22 µm, até que o pH do filtrado estivesse igual a pH = 7,0. O sólido filtrado (NTCm) foi seco em uma estufa a vácuo a 80°C por 4 horas.

2.2 Funcionalização do Nanotubo de carbono pré modificado (NTCm) com o Dendrímero PAMAM G.1

Conforme disposto na literatura [65], em um balão de fundo redondo de 250 mL contendo 50 mL de metanol, adicionou-se 1,00 g do NTCm e 1,3 mL de PAMAM G.1. Em seguida, sob forte agitação, 0,1 g de diciclohexilcarbodiimida (DCC) como catalisador. A mistura foi sonificada por 10 minutos e colocada sob refluxo a 75 °C por 24 horas. Após esse período, a solução foi resfriada a temperatura ambiente, filtrada a vácuo em um funil de placa sinterizada e lavada com metanol. O material obtido foi seco em uma estufa a vácuo a 50 °C, estocado em um dessecador e descrito como NTCD. Esse procedimento pode ser observado na Figura 1.

Figura 1 - Sistema utilizado na síntese do material NTD.



Fonte: Elaborado pelo autor.

2.3 Formação do Complexo

Os complexos polimetálicos foram preparados seguindo duas etapas: numa primeira etapa adicionou-se 0,500 g do material sintetizado (NTD) em 25 mL de uma solução aquosa contendo $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de Zn^{2+} . A mistura foi mantida sob agitação por 1 hora e mantida à temperatura ambiente, depois a fase sólida foi filtrada e lavada exaustivamente com água deionizada. O material resultante dessa primeira etapa foi descrito como NTDZn. Em uma segunda etapa, o material NTDZn foi adicionado a uma solução aquosa de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ do composto eletroativo hexacianoferrato (III) de potássio, e a mistura foi mantida sob agitação magnética por 1 h. Em seguida, filtrou-se cuidadosamente o sólido, lavando-o com água deionizada, e seco à temperatura ambiente. Após a secagem, o material foi mantido em um dessecador e estocado ao abrigo da luz, sendo descrito como NTDZnFe.

2.4 Métodos de caracterização e técnicas utilizadas

2.4.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho são obtidos pelos diferentes modos de vibrações e de rotação de uma molécula. Para que esses modos vibracionais e rotacionais apareçam no espectro do infravermelho, deve ocorrer absorção de energia da radiação incidente ocorrida pela modificação do momento dipolo durante essas vibrações [66].

Os modos de vibração das ligações são divididos em dois tipos: vibrações de estiramento (ν) que consistem em alongamentos periódicos da ligação ao longo do eixo de ligação e vibrações de deformação (δ) que são deslocamentos ocorridos em ângulo reto como eixo da ligação. Para a identificação de um composto puro compara-se o espectro da substância desconhecida com os espectros de um número limitado de substâncias possíveis sugeridas por outras propriedades [67].

Para obtenção dos espectros na região do infravermelho utilizou-se um espectrofotômetro Perkin-Elmer FTIR-ATR. As medidas foram realizadas empregando-se 64 "varreduras", numa resolução de $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

2.4.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

A espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) é uma técnica analítica usada para análise elementar ou caracterização química de uma amostra, que permite identificar e

conhecer a composição do material em estudo. Os espectros foram obtidos em um equipamento da empresa Carl Zeiss, modelo EVO LS15 com quatro cristais alinhados, com o qual é possível detectar o carbono.

2.4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) possibilita a aquisição de imagens com resolução muito superior às obtidas com microscópios ópticos comuns, em consequência da utilização de elétrons para a formação das imagens. Um microscópio eletrônico de transmissão consiste em um feixe de elétrons que atravessa a amostra sofrendo diversos tipos de espalhamento que dependem das características do material, e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe [68].

As imagens de campo claro são formadas por elétrons que sofrem pouco desvio, enquanto as de campo escuro são formadas por elétrons difratados pelos planos cristalinos do material. A MET foi realizada no Instituto de Química de Araraquara-UNESP, através do microscópio de marca Philips-CM200, equipamento de peça polar que permite a obtenção de imagens de alta resolução, operando em 200Kv de aceleração de elétrons.

2.4.4 Estudo Eletroquímico: Voltametria Cíclica (VC)

Para as medidas eletroquímicas empregou-se um potenciostato PalmSens4 da PalmSens. Foi utilizado um sistema de três eletrodos: um eletrodo de trabalho modificado com pasta de grafite, em eletrodo de referência (Ag/AgCl(sat.)) e um eletrodo auxiliar (ou contra eletrodo) de platina. A pasta de grafite modificada foi preparada pela mistura de grafite/modificador (NTDZnFe) na proporção de 20% (m/m) e cerca de 20 µL de óleo mineral (Nujol).

2.4.5 Estudos de Eletro-oxidação catalítica

A eletro-oxidação catalítica consiste em reduzir a energia de ativação do processo de transferência eletrônica, aumentando a velocidade de reação e ampliando o sinal analítico [69-71]. O processo redox de um substrato apresenta uma cinética de transferência de elétrons lenta, no entanto pode ser mediada por um sistema que pode trocar elétrons mais rapidamente com o eletrodo e o substrato [72]. Geralmente, para tal finalidade, a superfície do eletrodo é quimicamente modificada, sendo assim ocorrendo uma interação entre a espécie modificada

contida no eletrodo e o analito. Quando isso ocorre, observa-se um aumento na intensidade de corrente à medida que se adiciona o analito, permitindo, portanto, construir uma curva analítica para a detecção e quantificação de substâncias de interesse analítico [73].

A curva analítica fornece informações sobre o limite de detecção (LD) e sensibilidade amperométrica (S) do método, sendo que o limite de detecção é definido como a menor quantidade de analito que pode ser detectada em uma amostra [73], e é calculada conforme equação 1:

$$LD = \frac{SD \times 3}{S} \quad \text{Eq. (1)}$$

onde SD é o desvio padrão de, no mínimo, três curvas padrões construídas contendo concentrações próximas do suposto limite de quantificação. A sensibilidade (S) pode ser determinada através da inclinação da curva de calibração, ou seja, quanto maior o ângulo de inclinação da reta, maior será a sensibilidade do método analisado [73].

As propriedades eletrocatalíticas dos materiais foram testadas com diferentes substâncias, tais como: L-cisteína, ambroxol, ácido ascórbico, 4-clorofenol, tiosulfato, isoniazida, paraquat, dopamina, atrazina, ametrina, entre outras.

2.4.6 Estudos da influência de interferentes na Eletro-oxidação catalítica

Investigou-se através da técnica de Voltametria Cíclica, o efeito de eventuais interferentes (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-}), alguns aminoácidos (cisteína, n-acetilcisteína, glutatona), o neurotransmissor (L-dopamina), glicose e ácido cítrico na determinação ácido ascórbico, visto que comumente é relatada a presença destes no fármaco vitamina C [74]. Todos os estudos foram realizados utilizando um volume de 20,0 mL do eletrólito de suporte NaNO_3 ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e pH 7,0). Realizou-se testes com concentrações variadas dos interferentes.

2.4.7 Aplicação em amostras reais

O método de adição de padrão mostra-se útil na análise de amostras complexas, nas quais os efeitos de matriz são significativos. As adições são incrementos de uma solução padrão na própria amostra. Assim, as medidas são feitas na amostra original antes da adição de padrão e também após cada adição. A matriz contendo o analito permanece idêntica, sendo apenas a concentração do padrão alterada. A partir dos sinais obtidos nas medidas, é feita a construção de um gráfico do sinal analítico (corrente, por exemplo) versus a

concentração do padrão; extrapolando-se a reta até um valor de “x” onde “y = 0”, é possível obter a concentração do analito na amostra. No caso da adição de padrão, onde adiciona-se volumes sucessivos de padrão em um dado volume de amostra, obtém-se a concentração do analito na amostra original [75].

Dessa forma, dez comprimidos de vitamina C (Acevicon – CIMED – 1,0 mg por comprimido) foram macerados e o pó resultante foi pesado com precisão, dissolvido e diluído em água deionizada em um balão de 250 mL, as quais utilizaram-se apenas 5 mL dessa solução para a análise. Na célula eletroquímica foram adicionados, 20 mL do eletrólito de suporte ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), 5 mL da solução de vitamina C, e três adições consecutivas de 50, 100 e 50 μL da solução de ácido ascórbico ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) e assim quatro medidas foram realizadas.

2.4.8 Teste de Repetibilidade

Para finalizar a otimização do sistema eletroquímico realizou-se os estudos de repetibilidade e reprodutibilidade do perfil voltamétrico obtido. Para as medidas de repetibilidade preparou-se um eletrodo nas condições otimizadas nos estudos anteriores e este foi submetido a sucessivas medidas ($n = 6$), as quais foram avaliadas em um intervalo de tempo de 0 a 12 h. Após a varredura de 5 ciclos e consecutiva estabilização do sinal, cada leitura gerou um voltamograma em que as correntes foram registradas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho dos seguintes materiais :nanotubo de carbono pré modificado (NTCm), nanotubo de carbono modificado com o PAMAM G.1 (NTD) e o complexo bimetalico (NTDZnFe), estão ilustrados na Figura 2.

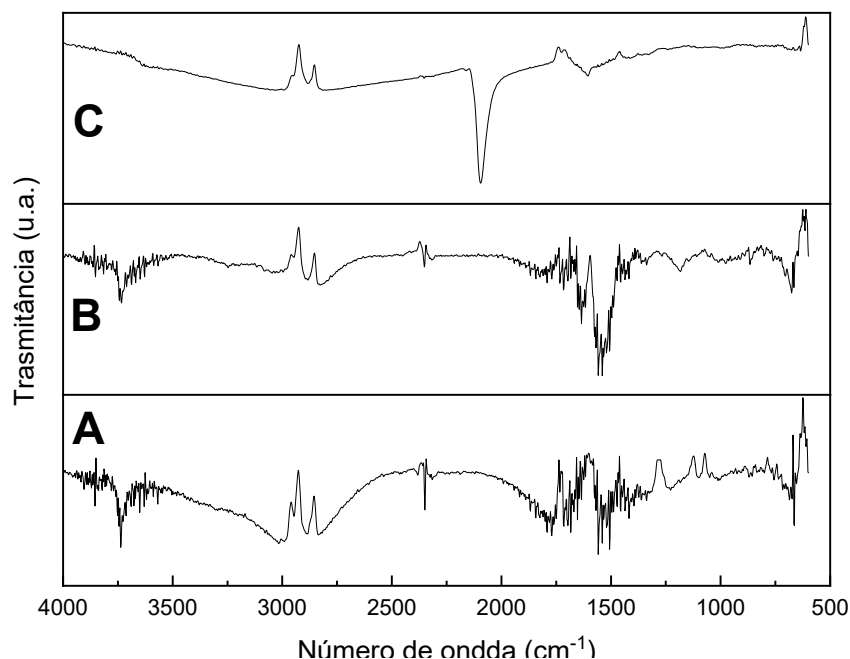
Através do espectro apresentado na Figura 2 (A) foi possível observar uma banda na região de 3740 a 3600 cm^{-1} podendo ser atribuída ao estiramento de ligação O-H da água adsorvida no CNTm [76]. As bandas a 2955, 2929, e 2849 cm^{-1} estão associadas às vibrações do estiramento de CH_2 ou CH_3 . A banda em 1733 cm^{-1} é atribuída às vibrações C = O de grupos cetona, carboxila ou lactona. A banda em 1458 cm^{-1} está associada ao estiramento C=C nos anéis aromáticos e insaturados, tal como atribuído por c e colaboradores (2010) [77]. Já as bandas em 1281, 1121 e 1069 cm^{-1} podem estar associadas à vibrações C-O ou CO-C de fenol, éter, grupos carboxila ou ésteres. A leitura é difícil e ambígua, já que há sobreposição das bandas de absorção dos grupos contendo oxigênio nesta região. E os ruídos observados podem ser atribuídos a essa sobreposição ou a subprodutos derivados do processo inicial de modificação, ou seja, a oxidação da estrutura do nanotubo [77].

Para o nanotubo de carbono quimicamente modificado com o dendrímero Pamam G.1 (NTD) (Figura 2 B), observou-se picos e bandas de absorção característicos do precursor NTCm, porém com maiores e menores intensidades e deslocamentos na região do infravermelho. Por exemplo, a banda associada ao estiramento da ligação O-H da água adsorvida mostra-se com menor intensidade. Sabe-se que na estrutura do PAMAM a ligação C-N ocorre abundantemente devido a presença dos grupos aminas, sendo que o estiramento dessa ligação ocorre na região de 1089 cm^{-1} . Esse estiramento pode ser observado ligeiramente deslocado na região de 1082 cm^{-1} , que pode estar relacionada com uma mudança nos modos de vibração C-N devido a presente dos MWNTs, confirmando a incorporação o dendrímero [78].

O espectro do NTDZnH (produto da reação de NTD com ions de Zn^{2+} e depois com hexacianoferrato de potássio) está ilustrado na Figura 2 (C). Os espectros de hexacianoferratos quando hidratados exibem vibrações de estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ e vibrações do tipo $\nu(\text{OH})$, e deformações $\delta(\text{HOH})$. Além disso, observa-se bandas de absorção na região de 3600-3400 cm^{-1} , atribuídos ao estiramento ν_{OH} simétrico e assimétrico referente ao alongamento das moléculas de água ligadas por ligações de hidrogênio não estão dispostas no espectro. O modo vibracional

observado próximo a 2089 cm^{-1} foi atribuído ao estiramento $\nu_{(C\equiv N)}$ do hexacianoferrato (III) de Zinco, sendo esse um indicativo da coordenação do Zn^{2+} ao ferro através dos CN, formando desta forma o complexo bimetalico ($\text{Fe}^{\text{III}}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Zn}^{\text{II}}$) na superfície do NTD [79].

Figura 2 - Espectros vibracionais na região do infravermelho: (A) NTCm, (B) NTD e (C) NTDZnFe.

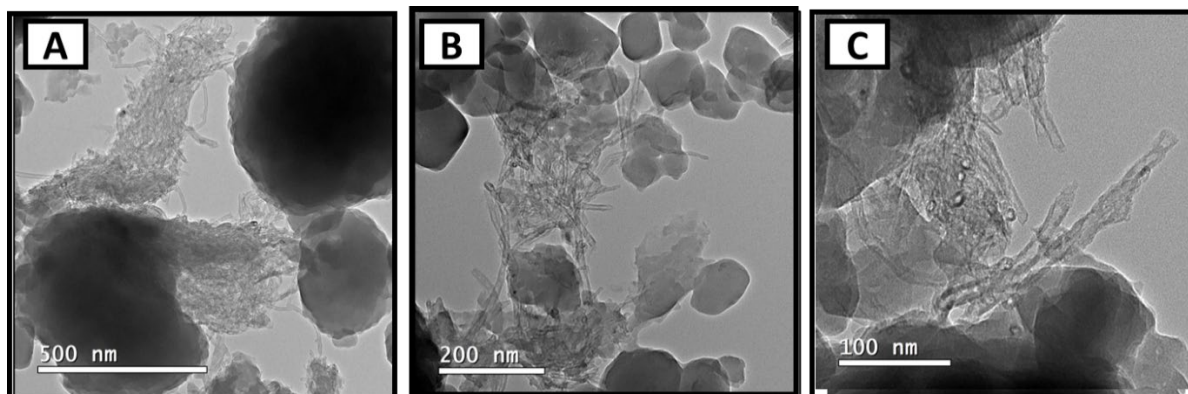


Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As micrografias obtidas permitiram realizar melhor investigação quanto a morfologia do material híbrido contendo o complexo bimetalico (NTDZnFe). A Figura 3 com seus itens de A a C ilustram o material NTDZnFe em diferentes escalas de observação, sendo elas de 500 nm, 200 nm e 100 nm, respectivamente. Observa-se a forma proeminente dos nanotubos de carbono, uma forma cilíndrica, que interconectados entre si ligam-se a regiões de estrutura mais arredondado que podem ser atribuídas ao complexo bimetalico contendo as partículas de zinco e ferro as quais difratam fortemente nas imagens em campos escuros. Os diâmetros dos nanotubos de carbono apresentam-se ligeiramente regulares, demonstrando que a pré modificação e a funcionalização com o dendrímero melhorou o aspecto da sua reatividade, mantendo as propriedades morfológicas, estruturais e físico-químicas do material precursor.

Figura 3 - Micrografias obtidas para o material NTDZnFe com escalas de: (A) 500 nm, (B) 200 nm e (C) 100 nm.



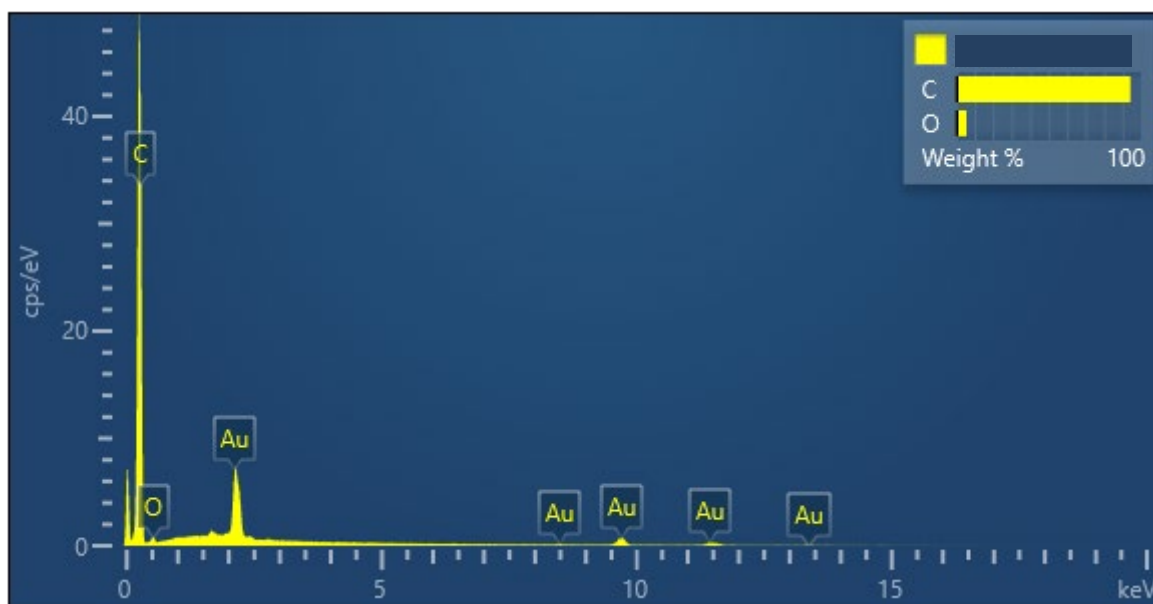
Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

A técnica de EDX foi utilizada para avaliar a pureza dos materiais e seus respectivos constituintes. Observou-se no espectro do NTCm a presença majoritária dos elementos C e O nas seguintes porcentagens: 94,30 % e 5,70 %, respectivamente (Figura 4). Já no espectro do NTD, é notória a presença dos elementos C, N, O e Fe nas seguintes porcentagens: 81,79 %; 13,42 %; 4,63 % e 0,16 %, respectivamente (Figura 5). Observou-se uma pequena quantidade de Fe no material, o que não era esperado, portanto trata-se de uma impureza adquirida em alguns dos processos de funcionalização com o PAMAM G.1. Os demais constituintes são aqueles esperados para o material, principalmente o N, indicativo de que a funcionalização com o dendrímero de fato ocorreu.

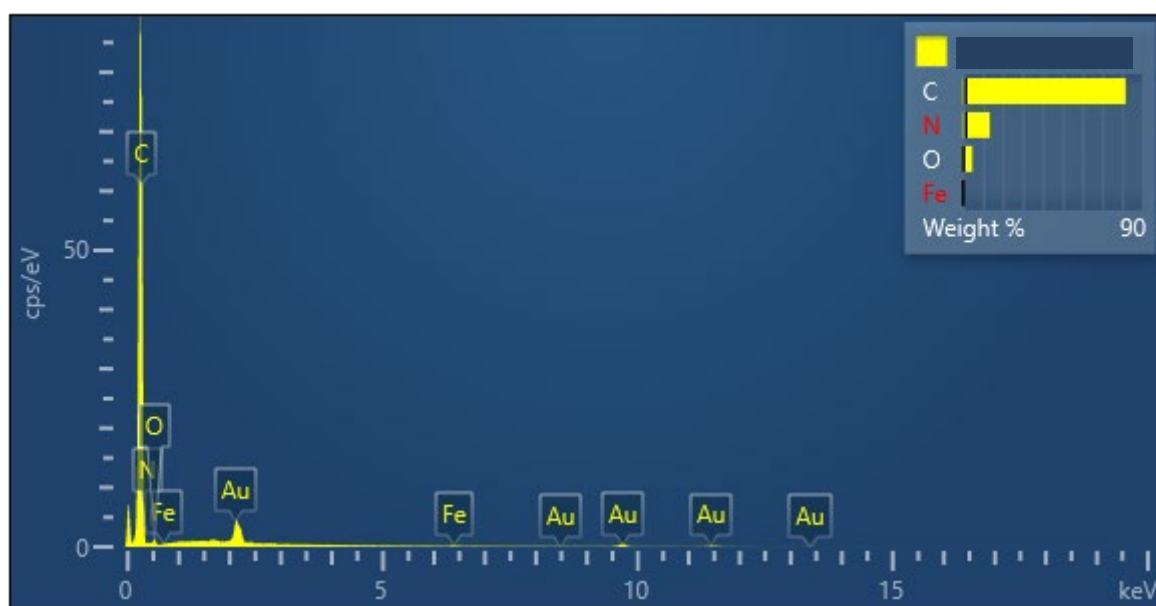
No espectro do NTDZnFe (Figura 6) observou-se a presença dos elementos C, O, N, K, Fe, Zn nas seguintes porcentagens: 54,32 %; 7,29 %; 1,26 %; 11,79% e 25,34 %, respectivamente. A presença dos átomos de N, Fe e de Zn no material sintetizado, demonstrando que o precursor (NTD) constitui-se uma excelente matriz suporte para a incorporação dos complexos bimetálicos em sua superfície.

Figura 4 - Espectro de EDX para o material NTCm.



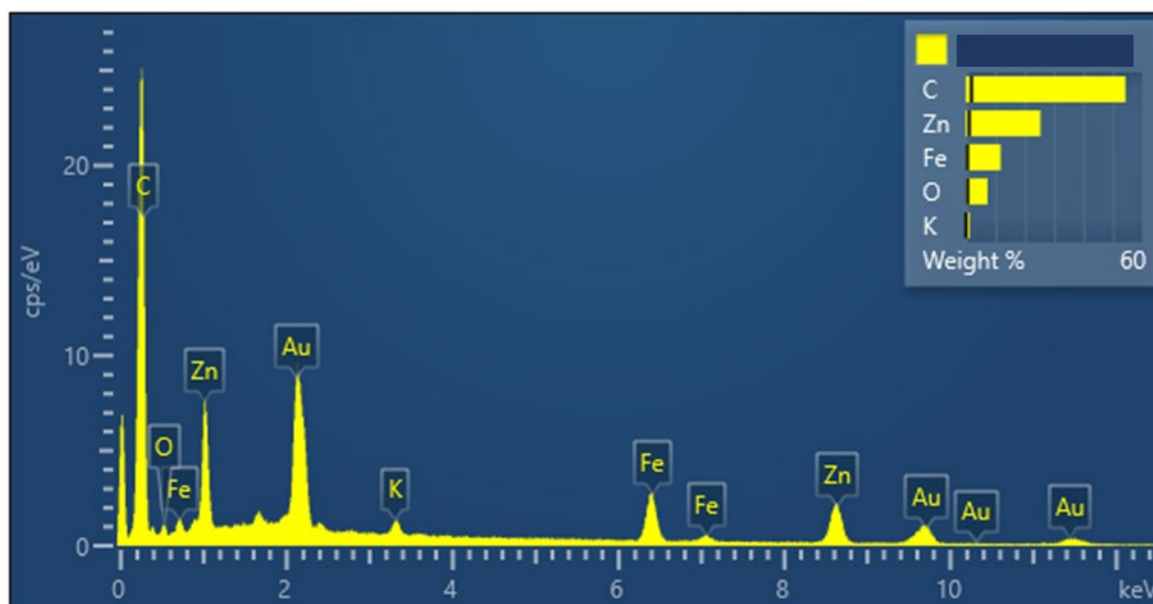
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 5 - Espectro de EDX para o material NTD.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 6 - Espectro de EDX para o material NTDZnFe.



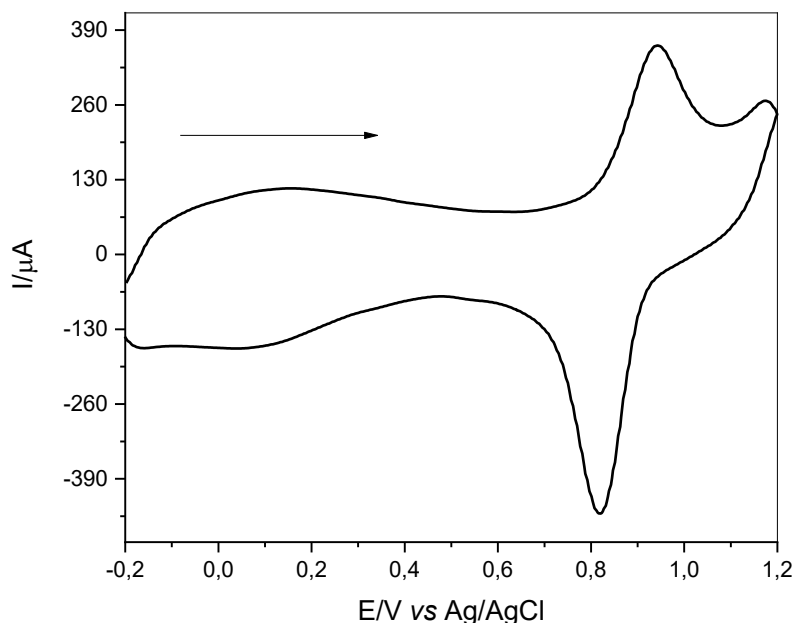
Fonte: Elaborado pelo autor.

3.4 Estudos sobre o comportamento eletroquímico da pasta de grafite modificada com NTDZnFe

Com o intuito de se investigar as propriedades eletroquímica, realizou-se um minucioso estudo sobre o comportamento voltamétrico da pasta de grafite modificada com NTDZnFe.

A caracterização voltamétrica do NTDZnFe utilizando a técnica de voltametria cíclica foi efetuada em um intervalo de potencial entre -0,2 a 1,2 V e o respectivo voltamograma está ilustrado na Figura 7. O voltamograma exibiu um par redox bem definidos com potencial formal $E^{\theta'}$ de 0,88 V atribuído ao processo redox $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6/\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ na presença de Zn^{2+} (20% m/m; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; NaNO_3 1,0 mol L^{-1}) [80-81]. O perfil voltamétrico está próximo daqueles reportados na literatura onde o hexacianoferrato de zinco (III) está aderido em matrizes orgânicas ou inorgânicas [80].

Figura 7 - Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificado com NTDZnFe. (20% m/m; NaNO₃ 1,0 mol L⁻¹; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.4.1 Estudo sobre o efeito dos cátions e ânions

A estrutura dos hexacianoferratos de metais de transição é composta por uma rede tridimensional cúbica, permitindo a entrada e a saída de íons de metais alcalinos, tais como (K^+ , Na^+ e NH_4^+), do retículo cristalino. Esses íons podem difundir através da estrutura cristalina dos hexacianoferratos a fim de manter o equilíbrio de cargas na estrutura. Assim, a eletroatividade e a seletividade dependente da natureza do eletrólito utilizado. Este processo pode modificar o desempenho voltamétrico do material [82].

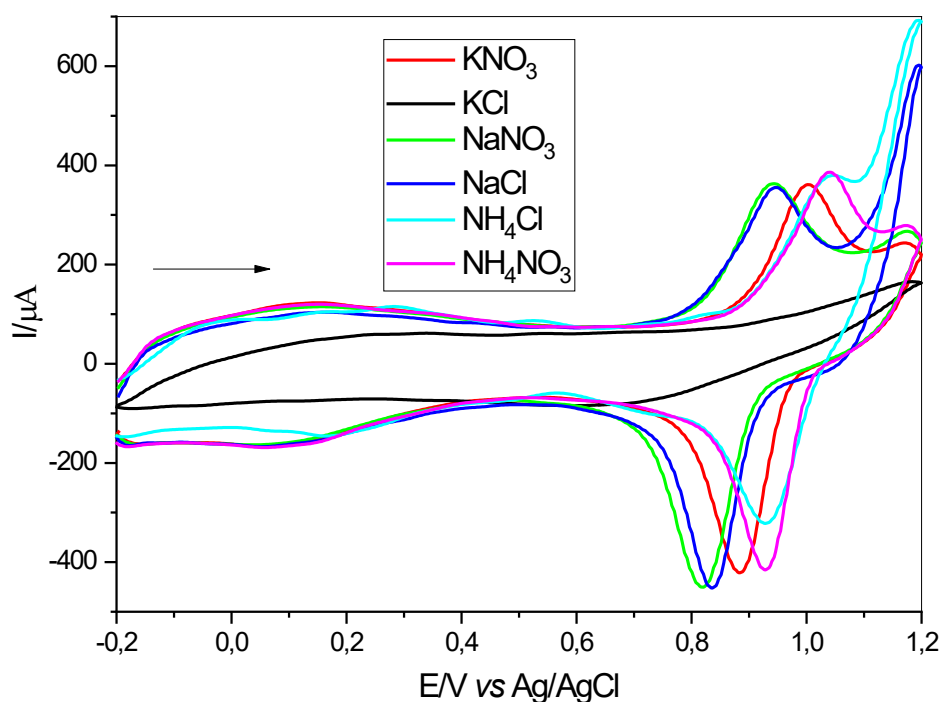
Portanto, este estudo foi conduzido com o intuito de verificar a influência destes íons no potencial formal ($E^{\theta'}$) e nas intensidades das correntes do pico anódico e catódico, e correlacionar os canais do retículo formado com os diâmetros dos raios dos cátions hidratados dos eletrólitos testados. Os eletrólitos testados foram: KCl, NaCl, NH_4Cl , KNO_3 , NaNO_3 e NH_4NO_3 (20% (m/m); 1,0 mol L⁻¹ e $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

A Figura 8 ilustra o comportamento voltamétrico do material NTDZnFe nos eletrólitos mencionados acima. Observa-se tanto pelos voltamogramas quanto pela Tabela 1 que a natureza dos cátions e dos ânions afetou os potenciais médios ($E^{\theta'}$) do par redox e as intensidades das correntes. Observando os eletrólitos contendo o mesmo cátion, seus desempenhos foram bem semelhantes, sugerindo que a difusão de íons dentro do cristalito do modificador é apenas

dependente dos cátions, uma vez que não houve grandes diferenças para os ânions utilizados. O par refox foi inibido quando utilizado o KCl como eletrólito, provavelmente o íon cloreto que impede a entrada do cátions K^+ , dessa forma o processo não ocorre.

A relação I_{pa}/I_{pc} e ΔE_p variam de $\sim 0,73$ a $0,92$ e $\sim 0,11$ a $0,12$, respectivamente, para os diferentes eletrólitos de suporte testados, o que sugere que o processo $Fe^{II}(CN)_6/Fe^{III}(CN)_6$ na presença de Zn^{2+} pode ser caracterizado como “*quasi*” reversível [83]. Considerando o perfil voltamétrico, a intensidade de corrente anódicas e catódicas bem definido, o $NaNO_3$ foi escolhido como eletrólito de suporte para os subseqüentes estudos.

Figura 8 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com NTDZnFe em diferentes eletrólitos: KCl, NaCl, NH_4Cl , KNO_3 , $NaNO_3$ e NH_4NO_3 (20 % m/m; $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 1 demonstra os principais parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com NTDZnFe em diferentes eletrólitos de suporte.

Tabela 1- Principais parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com NTDZnFe em diferentes eletrólitos (20% m/m; 1,0 mol L⁻¹; v = 20 mV s⁻¹).

Eletrólito	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	I _{pa} /I _{pc}	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	(E ^{0'}) (V)	(ΔE _p) (V)	DCH (nm) [84]
KCl	-	-	-	-	-	-	-	-
NaCl	286,92	377,79	0,76	0,95	0,83	0,89	0,12	0,36
NH ₄ Cl	286,93	310,83	0,92	1,04	0,93	0,98	0,11	0,24
KNO ₃	272,30	373,70	0,73	1,00	0,88	0,94	0,12	0,24
NaNO ₃	290,75	378,48	0,77	0,94	0,82	0,88	0,12	0,36
NH ₄ NO ₃	303,70	370,79	0,82	1,04	0,93	0,98	0,11	0,24

* E^{0'} (V) = (E_{pa} + E_{pc})/2; ΔE_p (V) = |E_{pa} - E_{pc}| and *DCH = diâmetro do cátion hidratado

Fonte: Elaborado pelo autor

3.4.2 Influência das concentrações do eletrólito de suporte

A Figura 9 ilustra os voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com NTDZnFe em diferentes concentrações de NaNO₃ (1,0×10⁻³ a 2,0 mol L⁻¹). Um deslocamento linear do potencial formal para valores mais positivos (0,88 a 0,92 V) foi observado com o aumento da concentração do eletrólito de suporte. Além disso, a intensidade da corrente aumentou com o aumento da concentração do cátion Na⁺, ficando patente que, nesse caso, o processo redox é altamente dependente da natureza e concentração do cátion.

Uma relação linear entre o potencial formal e o logaritmo das concentrações de Na⁺ foi observada, conforme ilustrado na Figura 10. A inclinação da linha reta foi de 28 mV por década de concentração de íons de potássio, indicando um processo *quasi*-nerstiano com a transferência de dois elétrons [85]. A dependência do potencial formal no logaritmo da concentração de eletrólitos pode ser explicada através do equilíbrio de carga entre os cátions e o material NTDZnFe. A concentração de eletrólitos escolhida para os subsequentes estudos foi de 1,0 mol L⁻¹ devido ao seu melhor perfil voltamétrico e aos custos financeiros envolvidos ao se utilizar uma alta concentração sem necessidades. Os principais parâmetros eletroquímicos obtidos a partir deste experimento voltamétrico realizado estão listados na Tabela 2.

Figura 9 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com NTDZnFe em diferentes concentrações de NaNO_3 (20% m/m; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

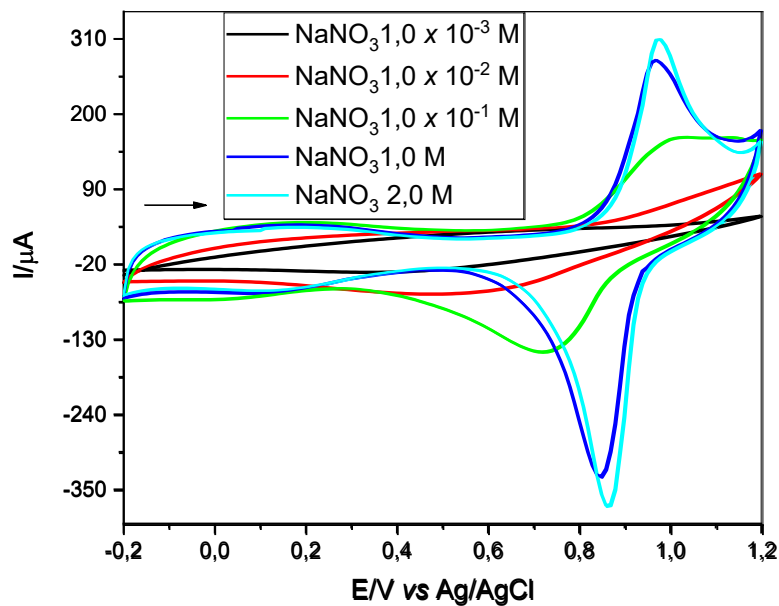


Figura 10 - Potencial médio ($E^{\theta'}$) da pasta de grafite modificada com NTDZnFe em função do logaritmo da concentração de NaNO_3 (20% m/m; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

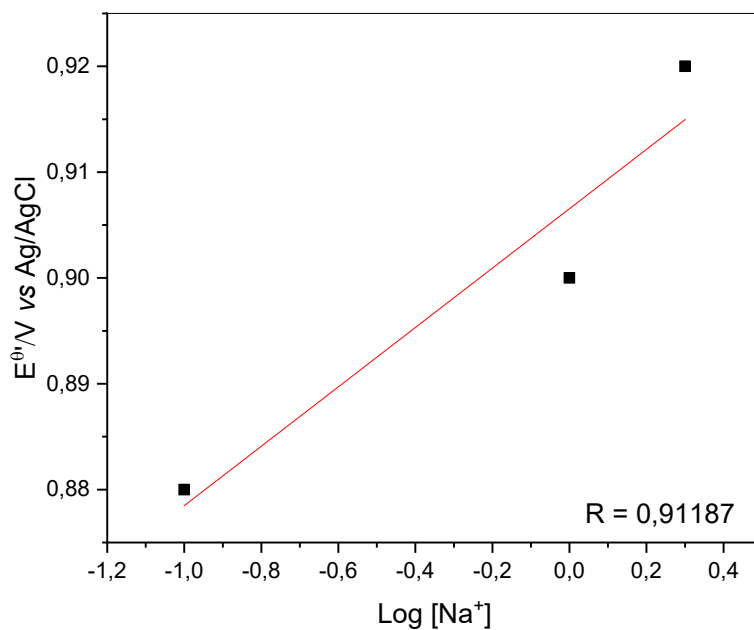


Tabela 2 - Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com NTDZnFe em diferentes concentrações de NaNO₃ (20% m/m; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

Concentração (mol L ⁻¹)	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	I _{pa} /I _{pc}	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	(E ^{0'}) (V)	(ΔE _p) (V)
1,0,×10⁻¹	118,15	109,39	1,08	1,04	0,72	0,88	0,32
1,0	249,63	298,40	0,84	0,96	0,85	0,90	0,12
2,0	267,32	329,38	0,82	0,97	0,82	0,92	0,11

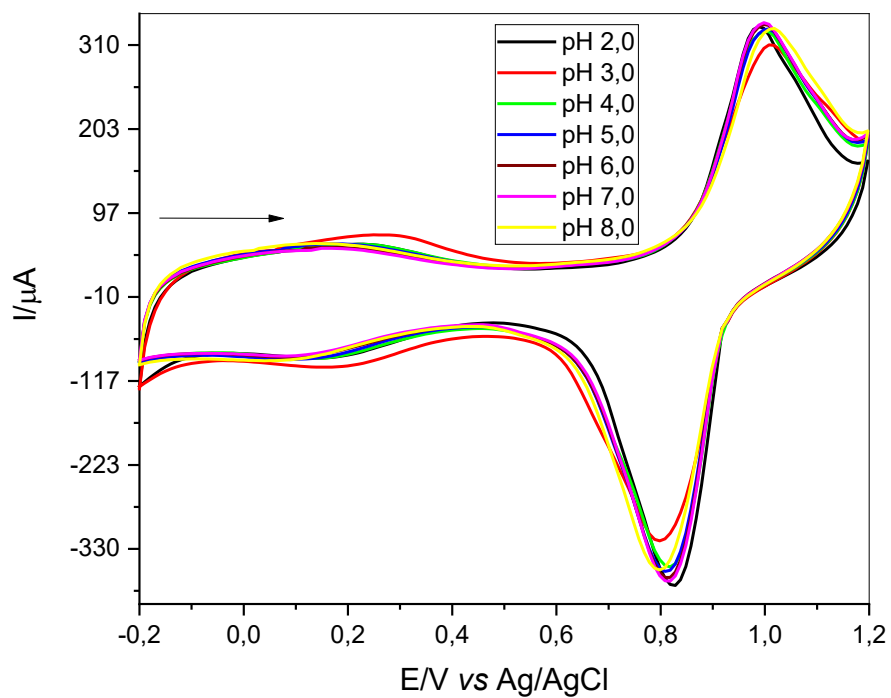
Fonte: Elaborado pelo autor.

3.4.3 Estudo sobre o efeito das diferentes concentrações hidrogeniônicas

O estudo com diferentes concentrações hidrogeniônicas (pH 2,0 a 8,0) realizado para o sistema NTDZnFe, está ilustrado através da Figura 11, onde a partir dos voltamogramas verificou-se que a intensidade da corrente do pico anódico não manteve-se em um padrão em relação as concentrações hidrogeniônicas. De forma geral, as maiores intensidades foram observadas para os valores de pH 2,0; 6,0 e 7,0, os demais valores foram menores quando comparados com os citados. O E^{0'} para o par redox manteve-se constante em 0,91 V, aproximadamente (Tabela 3).

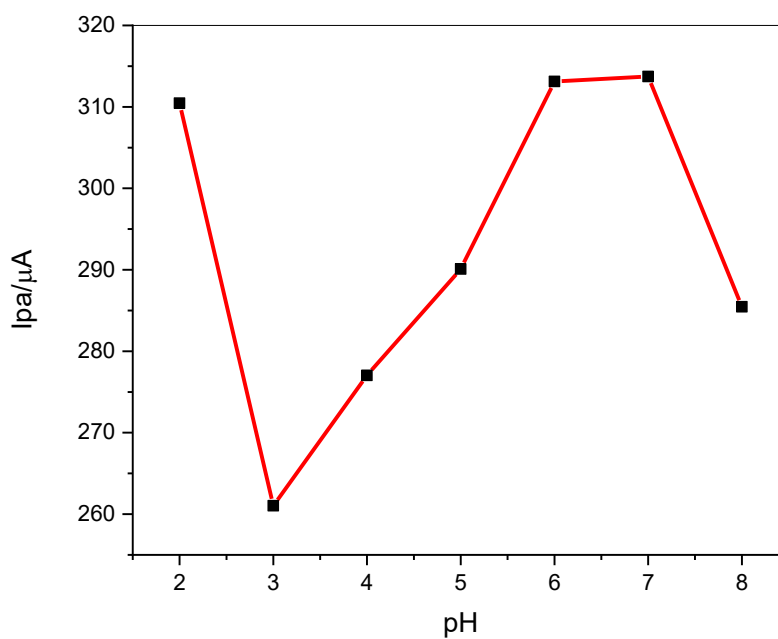
A Figura 12 ilustra o gráfico da intensidade de correntes anódica (I_{pa}) em função do pH (2,0 a 8,0). O valor de pH escolhido para os estudos posteriores foi o pH 7,0, visto que o material existe a possibilidade de se realizar estudos para determinação eletrocatalítica de fármacos e pesticidas em meio biológico.

Figura 11 - Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com NTDZnFe em diferentes concentrações hidrogeniônicas - pH 2,0 a 8, 0 (20% m/m; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $\text{NaNO}_3 1,0 \text{ mol L}^{-1}$).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 12 - Intensidade da corrente anódica (I_{pa}) em função do pH.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 3- Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com NTDZnFe em diferentes concentrações hidrogeniônicas (20% m/m; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $\text{NaNO}_3 \text{ } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$).

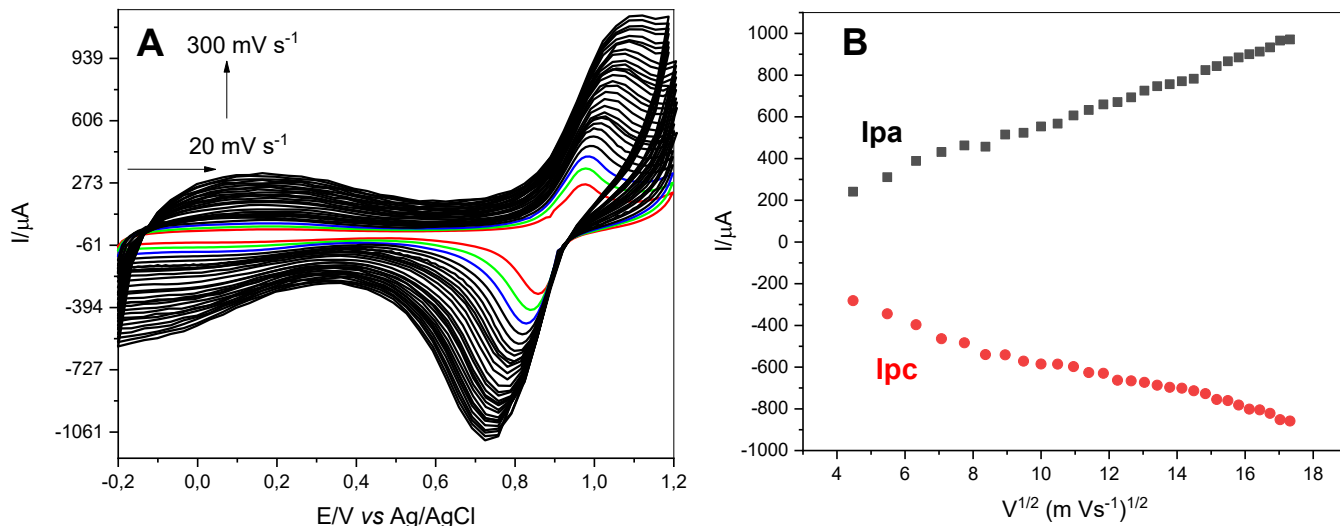
pH	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	I _{pa} /I _{pc}	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	(E ^{0'}) (V)	(ΔEp) (V)
2,0	310,45	316,98	0,98	0,99	0,83	0,91	0,16
3,0	261,03	256,00	1,02	1,01	0,80	0,90	0,21
4,0	277,03	299,12	0,93	1,00	0,82	0,91	0,18
5,0	290,10	309,23	0,94	1,00	0,81	0,91	0,19
6,0	313,12	306,65	1,02	1,00	0,81	0,91	0,19
7,0	313,72	323,52	0,97	1,00	0,82	0,91	0,18
8,0	285,45	306,07	0,93	1,01	0,80	0,91	0,21

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.4.4 Influência das velocidades de varredura

A Figura 13 (A) ilustra o comportamento voltamétrico do sistema NTDZnFe em diferentes velocidades de varredura (20 a 300 mV s^{-1}). Observou-se que à medida que se aumenta a velocidade de varredura do sistema, ocorre consequentemente, um aumento na intensidade da corrente do pico anódico e catódico. O potencial médio (E^{0'}) manteve-se próximo de 0,92 V. Adicionalmente, observou-se que o aumento da velocidade proporcionou um aumento na resistência, resultando no aumento no ΔEp . A dependência linear entre a intensidade de corrente do pico anódico/catódico e a raiz quadrada da velocidade de varredura está ilustrado na Figura 13, característico de um processo eletródico controlado por difusão para um sistema *quasi-reversível* [83]. Visto que na velocidade 20 mV s^{-1} o voltamograma apresentou melhor perfil voltamétrico e com picos mais bem definidos, optou-se por esta velocidade para realizar os testes eletroanalíticos.

Figura 13 - (A) Voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com NTDZnFe em diferentes velocidades de varredura (20% m/m; NaNO₃ 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0) e **(B)** Dependência da intensidade de corrente do pico anódico e catódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura.



Fonte: Elaborado pelo autor

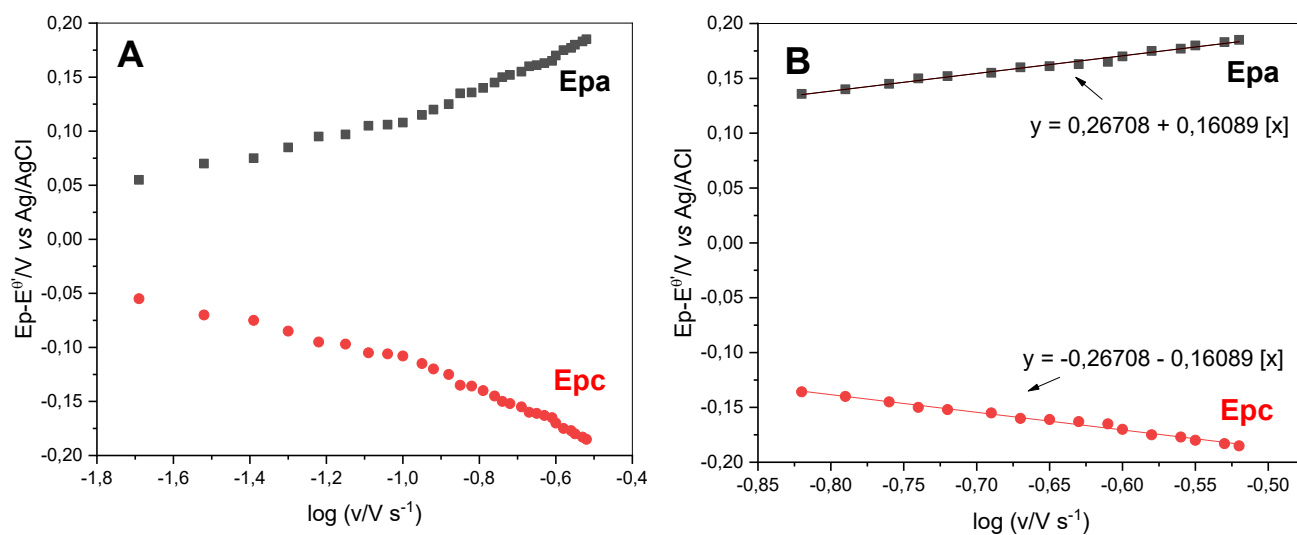
Com intuito de analisar o comportamento da superfície, realizou-se o cálculo da constante de transferência eletrônica heterogênea (k_s) por VC, aplicando a equação de Laviron (Eq.2). A constante k_s representa um conjunto das características interfaciais, nesse caso, o produto dos aspectos físico-químicos de uma interface eletrodo/solução (eletrólito) que contribuem para a cinética de transferência de elétrons em uma determinada interface [86-87].

O coeficiente de transferência (α) e a constante de transferência de carga (k_s) foram calculados com base no tratamento proposto por Laviron. A equação de Laviron $E_p - E^\theta$ vs. $\log v$ representado pela Figura 14 produz duas linhas retas (B) com uma inclinação igual a $2,3RT / (1-\alpha) nF$ para o pico anódico e $-2,3 RT / \alpha nF$ para o pico catódico.

$$\log K_s = \alpha \log(1 - \alpha) + (1 - \alpha) \log \alpha - \log \frac{RT}{nFv} - \alpha nF(1 - \alpha) \frac{\Delta E_p}{2,3RT} \quad (\text{Eq.2})$$

onde α = coeficiente de transferência de elétrons, $T = 298$ K, F = constante de Faraday (96500 C mol⁻¹), R = constante universal de um gás perfeito ($8,314$ JK⁻¹ mol⁻¹), n = número de elétrons transferidos e v = velocidade de varredura. Considerando que no processo redox (Fe^{II}/Fe^{III}) há o envolvimento de dois elétrons e empregando as equações supracitadas, pode-se estimar os parâmetros cinéticos α e k_s como sendo $0,5$ e $1,1$ s⁻¹ respectivamente.

Figura 14 – (A) Gráfico de Laviron, Epa e Epc vs. log v. (B) Equação da reta do gráfico de Laviron, Epa e Epc vs. log v.



Fonte: Elaborado pelo autor

A Tabela 4 lista os parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com NTDZnFe em diferentes velocidades.

Tabela 4- Parâmetros eletroquímicos da pasta de grafite modificada com NTDZnFe em diferentes velocidades (20% m/m; NaNO₃ 1,0 mol L⁻¹; pH 7,0).

Velocidade	I_{pa}	I_{pc}	 I_{pa}/I_{pc} 	E_{pa}	E_{pc}	(E^{0'})	(ΔE_p)
mV s⁻¹	(μA)	(μA)		(V)	(V)	(V)	(V)
20	241,27	281,21	0,86	0,97	0,86	0,92	0,11
30	310,88	344,33	0,90	0,98	0,84	0,91	0,14
40	388,24	396,48	0,98	0,98	0,83	0,91	0,15
50	431,24	463,73	0,93	0,99	0,82	0,91	0,17
60	463,00	483,58	0,96	1,00	0,81	0,91	0,19
70	457,03	539,67	0,85	1,00	0,81	0,91	0,19
80	515,15	541,42	0,95	1,01	0,80	0,91	0,21
90	523,18	571,33	0,92	1,01	0,80	0,91	0,21
100	553,85	585,24	0,95	1,01	0,79	0,90	0,22
110	567,33	585,52	0,97	1,02	0,79	0,91	0,23
120	606,61	597,88	1,01	1,02	0,78	0,90	0,24
130	633,00	626,00	1,01	1,03	0,78	0,91	0,25
140	659,36	629,85	1,05	1,04	0,77	0,91	0,27
150	671,06	663,27	1,01	1,04	0,77	0,91	0,27
160	693,42	666,00	1,04	1,05	0,77	0,91	0,28
170	725,27	672,85	1,08	1,06	0,77	0,92	0,29
180	746,73	686,67	1,09	1,06	0,76	0,91	0,30
190	756,45	696,82	1,09	1,06	0,76	0,91	0,30
200	770,48	700,73	1,10	1,07	0,76	0,92	0,31
210	782,52	713,76	1,10	1,07	0,75	0,91	0,32
220	824,00	727,09	1,13	1,07	0,75	0,91	0,32
230	843,39	755,15	1,12	1,07	0,75	0,91	0,32
240	866,58	760,36	1,14	1,08	0,75	0,92	0,33
250	884,76	781,82	1,13	1,08	0,75	0,92	0,33
260	900,58	801,24	1,12	1,09	0,74	0,92	0,35
270	912,97	805,27	1,13	1,09	0,74	0,92	0,35
280	933,24	821,67	1,14	1,1	0,74	0,92	0,36
290	965,52	852,09	1,13	1,11	0,74	0,92	0,37
300	970,72	858,27	1,13	1,11	0,74	,92	0,37

Fonte: Elaborado pelo autor.

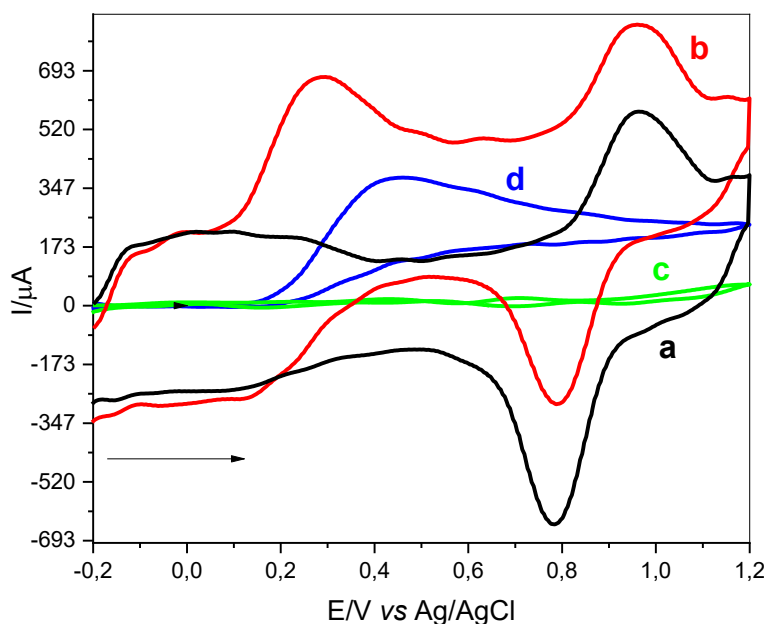
3.4.5 Estudos de Eletro-oxidação catalítica

As substâncias testadas foram previamente preparadas em meio aquoso em uma concentração padrão de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. As propriedades eletrocatalíticas dos materiais foram testadas com diferentes substâncias, tais como: L-cisteína, ambroxol, ácido ascórbico, 4-clorofenol, tiosulfato, isoniazida, paraquat, dopamina, atrazina, ametrina, sulfametoxazol, entre outras. De todos os analitos testados observou-se atividade eletrocatalítica apenas para o ácido ascórbico (AA), apresentando uma boa resposta na volmetria cíclica.

A eletrooxidação do (AA) usando a pasta de grafite contendo NTDZnFe por VC está ilustrado na Figura 15. O eletrodo de pasta de grafite modificado na ausência de AA (a), apresentou um par redox com $E^0 = 0,88 \text{ V}$. Para o voltamograma associado ao eletrodo de pasta de grafite modificado com NTDZnFe na presença de $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de AA (b) foi observado um incremento na intensidade da corrente do pico anódico de $283 \mu\text{A}$ e uma redução no potencial de oxidação em aproximadamente 820 mV , caracterizando assim um processo eletrocatalítico.. O eletrodo de pasta de grafite não modificado na ausência de AA (c) não mostrou nenhum par redox na faixa de potencial de $-0,2 \text{ V}$ a $1,2 \text{ V}$, mas na presença de AA (d) observou-se um pico anódico em $0,44 \text{ V}$ atribuído a oxidação do analito.

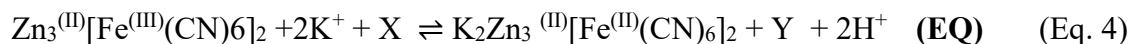
Adicionalmente, observou-se o aparecimento de um pico de oxidação próximo ao potencial de $0,2 \text{ V}$ para o voltamograma B, pico que não foi observado nos demais estudos de otimização do sistema eletroquímico. Nessa região para os demais estudos foi observado um alargamento do perfil voltamétrico, porém somente na eletrocatalise que de fato esse pico se evidenciou. Sabe-se que o potencial formal do zinco encontra-se entre $0,2$ e $0,3 \text{ V}$, sugerindo que o zinco na plataforma NTD atua como ácido de Lewis enquanto os íons de hexacianoferrato $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{3-}$ interagem com os grupos reativos da plataforma através de interações eletrostáticas [88].

Figura 15 - Voltamogramas cíclicos de: **(a)** eletrodo de pasta de grafite modificado com NTDZnFe na ausência de AA **(b)** eletrodo de pasta de grafite modificado com NTDZnFe na presença de $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de AA, **(c)** eletrodo de pasta de grafite não modificado na ausência de AA e **(d)** eletrodo de pasta de grafite não modificado na presença de $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de AA, (NaNO_3 ; $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 20% m/m; pH 7,0).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Este aumento da intensidade da corrente anódica ocorre devido à oxidação electrocatalítica do AA. Quando este composto de forma molecular $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ é oxidado há uma predominância da sua forma oxidada ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$) que libera dois prótons (H^+), consequentemente induzindo o processo de redução do centro metálico $\text{Fe}^{(\text{III})}$ a $\text{Fe}^{(\text{II})}$. O $\text{Fe}^{(\text{III})}$ produzido durante a varredura anódica, oxida quimicamente o $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ enquanto que o $\text{Fe}^{(\text{III})}$ é reduzido a $\text{Fe}^{(\text{II})}$, que será novamente oxidado electroquimicamente a $\text{Fe}^{(\text{III})}$ [89]. A etapa electroquímica (EE) e a etapa química (EQ) estão representadas pelas equações 3 e 4, respectivamente. (Colocar equação)

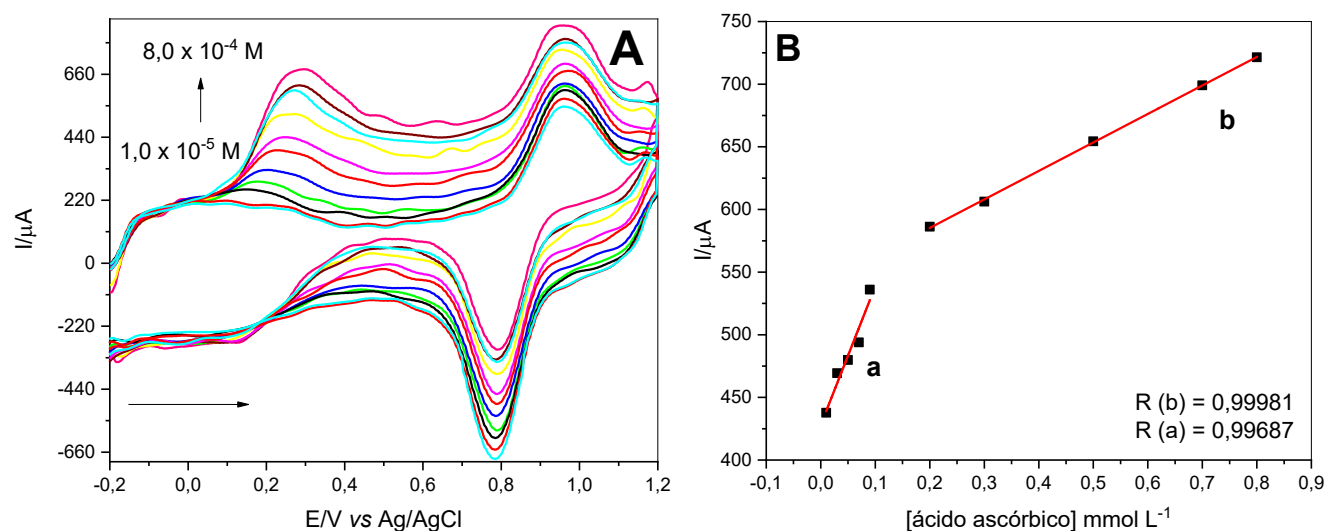


onde, X = Ácido Ascórbico e Y = Ácido dehidroascórbico

Os resultados presentes na Figura 16 (A) ilustram o comportamento voltamétrico do eletrodo de pasta de grafite com NTDZnFe em diferentes concentrações de AA. Observou-se que o par redox apresentou atividade electrocatalítica frente a oxidação do analito, que permitiu a confecção de uma curva analítica, ilustrada na Figura 16 (B), na qual apresentou duas regiões lineares (a) e (b) distintas. A primeira região (a) apresentou uma resposta linear no intervalo de

concentração de $1,0 \times 10^{-5}$ a $9,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ com uma equação linear correspondente, $I_{pa} (\mu A) = 428,49265 + 1193,569 [AA]$ e um coeficiente de correlação $R = 0,99687$. O limite de detecção (LD) foi de $8,68 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ com desvio padrão relativo de 4,96% ($n = 3$) e sensibilidade amperométrica de $1,193 \times 10^2$ mA/mol L⁻¹. A segunda região (b) apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de $1,0 \times 10^{-4}$ a $8,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ com uma equação linear correspondente $I_{pa} (\mu A) = 539,78858 + 227,42989 [AA]$ e um coeficiente de correlação $R = 0,99981$. O LD foi de $1,72 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ com desvio padrão relativo de 3,7% ($n = 3$) e sensibilidade amperométrica de $2,27 \times 10^1$ mA/mol L⁻¹.

Figura 16 - (A) Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com NTDZnFe na presença de diferentes concentrações de AA- $1,0 \times 10^{-5}$ a $8,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. **(B)** Curvas analíticas das correntes de pico anódico em função da concentração de AA empregando o eletrodo de pasta de grafite modificada com NTDZnFe ($NaNO_3$; 1,0 mol L⁻¹; $v = 20$ mVs⁻¹; 20% m/m; pH = 7,0)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os parâmetros eletroanalíticos das curvas de calibração do eletrodo quimicamente modificado com NTDZnFe foram extremamente satisfatórios comparando-os a outros sensores para AA encontrados na literatura, conforme mostra a Tabela 5.

Tabela 5 - Comparação de parâmetros analíticos descritos na literatura para a detecção eletrocatalítica de AA através de diferentes eletrodos modificados e técnicas voltamétricas.

Material do eletrodo e tipo de eletrodo	Escala de concentração mol L ⁻¹	Limite de detecção (LD) mol L ⁻¹	Referência
MWCNTs@Co-bpy/Nf/CPE	5,0×10 ⁻⁶ a 1,0×10 ⁻²	3,1 ×10 ⁻⁶	90
ZIF65@CNTs/GCE	2,0×10 ⁻⁴ a 2,2×10 ⁻²	5,0×10 ⁻⁶	91
Ni-MOF/GCE	5,0×10 ⁻⁷ a 8,0×10 ⁻⁴	2,5×10 ⁻⁷	92
Cu-MOF/SPE	1,0×10 ⁻⁵ a 2,4×10 ⁻³	2,9×10 ⁻⁶	93
MIL-101(Cr)/CPE	2,0×10 ⁻⁶ a 7,0×10 ⁻⁵	5,8×10 ⁻⁷	94

CPE: eletrodo de pasta de carbono; GPE: eletrodo de carbono vítreo; SPE: eletrodo impresso.

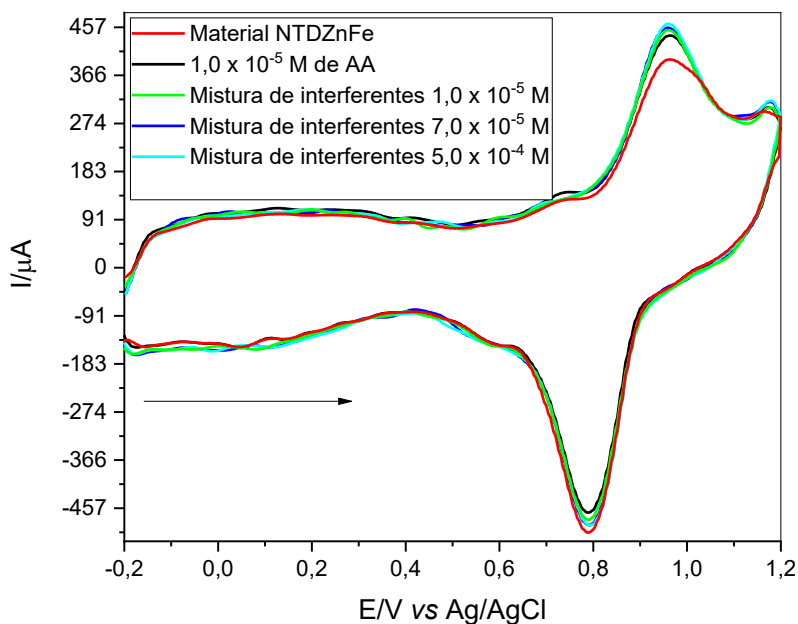
Fonte: Elaborado pelo autor.

3.4.6 Estudo de interferentes na eletro-oxidação catalítica do ácido ascórbico

A influência de algumas moléculas/íons na quantificação do ácido ascórbico foi investigada. Preparou-se uma solução contendo a mistura dos seguintes íons inorgânicos: Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Cl⁻, NO₃⁻ e SO₄²⁻, alguns aminoácidos (cisteína, n-acetilcisteína, glutatona), o neurotransmissor (L-dopamina), glicose e ácido cítrico nas concentrações de 1,0 × 10⁻⁵, 7,0 × 10⁻⁵ e 5,0×10⁻⁴ mol L⁻¹.

Este estudo foi realizado estabelecendo a concentração da solução de 1,0×10⁻² mol L⁻¹ para o AA, na qual foi adicionado uma alíquota correspondendo a concentração de 1,0 × 10⁻⁵ mol L⁻¹ de AA, seguida de 3 alíquotas da mistura dos interferentes no sistema eletroquímico. O voltamograma obtido para o material NTDZnFe apresentou corrente de pico anódico de 310 µA, logo após a adição de AA, observou-se um aumento na intensidade da corrente do pico anódico, sendo encontrado o valor de 354 µA. Porém, observou-se apenas um ligeiro aumento na intensidade da corrente anódica do pico de estudo quando a mistura de interferentes foi adicionada, porém não considerado significativo (Figura 17). A Tabela 6 reporta a porcentagem de sinais obtidos, nas quais foram inferiores a 5%, portanto a interferência não foi significativa, sendo esta, uma variação analiticamente tolerável [95]. Estes resultados indicam a alta seletividade do método proposto.

Figura 17- Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificado com NTDZnFe na presença de diferentes concentrações de uma mistura de possíveis interferentes na determinação de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de AA (NaNO_3 ; $1,0 \text{ mol}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $20\% \text{ m/m}$; $\text{pH} = 7,0$).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 6 - Interferência dos íons e moléculas na determinação de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de AA (NaNO_3 ; $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $20\% \text{ m/m}$; $\text{pH} = 7,0$).

Espécies Interferentes*	Volume adicionado	Concentração final	Sinal obtido (%)
Material NTDZnFe	-	-	-
AA	20 μL	$1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	+14,19%
Interferentes	20 μL	$1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	+2,91 %
Interferentes	140 μL	$7,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	+4,25 %
Interferentes	1041 μL	$5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	+4,80 %

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.4.7 Aplicação do eletrodo modificado na determinação de AA em amostras de comprimidos efervescentes de vitamina C

O teste de amostra real foi conduzido adicionando-se aos 20 mL de NaNO_3 da célula eletrolítica 5 mL da solução previamente preparada de vitamina C (aceviton) na qual o fabricante declara conter 1 mg de AA em cada comprimido. Posteriormente, alíquotas de solução padrão de AA em concentrações de $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

L^{-1} . Os voltamogramas e os dados de recuperação detectada pelo sistema eletroquímica estão apresentados na Figura 18 (A). Conforme esperado, a intensidade da corrente aumentou e uma curva de calibração, conforme visto na Figura 18 (B), foi plotada.

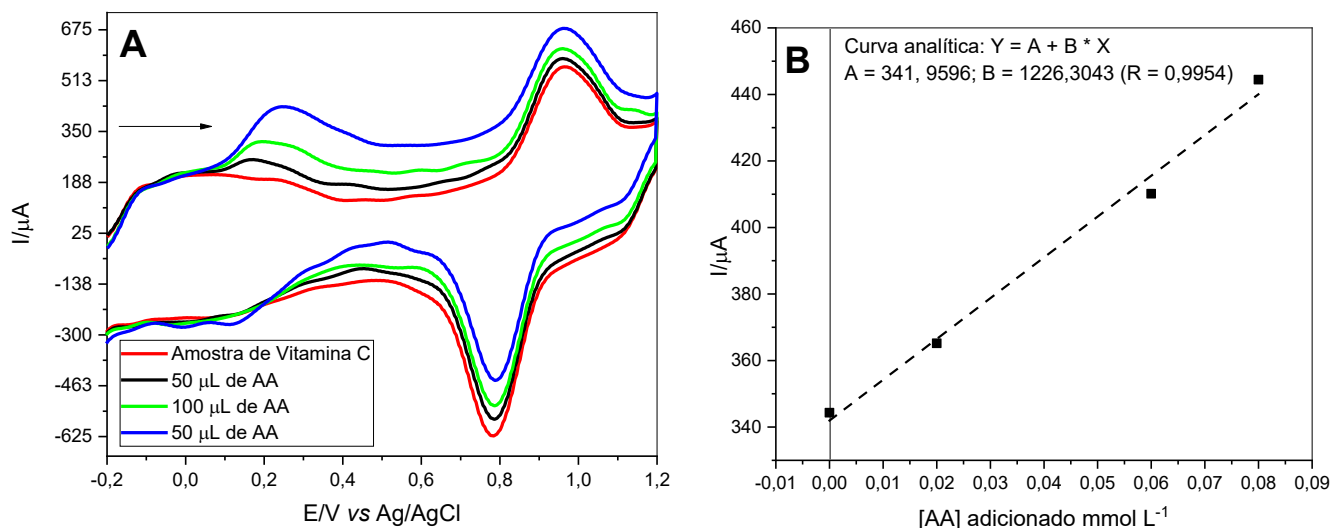
A magnitude da interseção com o eixo x é a concentração original da amostra desconhecida, $[X]_i$. A equação da reta é $y = b + ax$. A interseção com o eixo x é obtida fazendo-se: $y = 0$: $0 = b + ax$, $x = -b/a$. A concentração de ácido ascórbico na amostra original pode ser obtida utilizando-se a curva de calibração da adição de padrão. Desde que esse não é o foco do presente trabalho, não foram estimados a concentração da solução inicial de vitamina c preparada ou a massa contida em um comprimido.

A avaliação da exatidão do método da adição de padrão foi realizada a partir das recuperações médias para três níveis diferentes de ácido ascórbico (2,000, 6,000 e 8,000 $mmol L^{-1}$) na amostra de vitamina C analisada. Os valores de recuperação foram obtidos a partir da Equação 5:

$$Recuperação = \frac{Concentração\ média\ experimental}{Concentração\ teórica} \times 100 \quad (Eq. 5)$$

Os valores de concentração média experimental de ácido ascórbico ($mmol L^{-1}$) foram calculados utilizando-se a equação da curva de calibração da adição de padrão, $y = 341,9596 + 122,6403x$. A Tabela 7 reporta todos os resultados, as quais, as porcentagens de recuperação mostraram-se satisfatórios, apresentando bom percentual de recuperação do fármaco, sugerindo que o método utilizado é eficiente e pode ser aplicado em matrizes que contém vitamina C e outras moléculas, tais como sais inorgânicos, alguns aminácidos, (L-dopamina), glicose e ácido cítrico. Os índices de recuperação do analito adicionado apontaram que a matriz não exerceu efeito sobre o mesmo, e portanto a matriz também não exerceria efeito sobre o analito contido na amostra.

Figura 18 - (A) Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de grafite modificada com NTDZnFe pelo método de adição de padrão e **(B)** Curva de recuperação na determinação de AA na amostra de vitamina C (NaNO_3 ; $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 20% m/m; pH = 7,0).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 7 - Valores obtidos na determinação de AA em vitamina C utilizando o eletrodo de pasta de grafite modificado com NTDZnFe (NaNO_3 ; $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$; 20% m/m; pH = 7,0).

Concentração adicionada (mol L^{-1})	Concentração encontrada (mol L^{-1})	Recuperação (%)
$2,00 \times 10^{-5}$	$1,91 \times 10^{-5}$	95,50%
$4,00 \times 10^{-5}$	$4,17 \times 10^{-5}$	104,25%
$8,00 \times 10^{-5}$	$8,35 \times 10^{-5}$	104,38%

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na faixa de concentração do analito investigado ($\sim 200 \text{ ppm}$), o INMETRO considera que, para 100 ppm de analito, índices de recuperação média do analito compreendidos na faixa de 90% a 107% indicam que o método é exato [96].

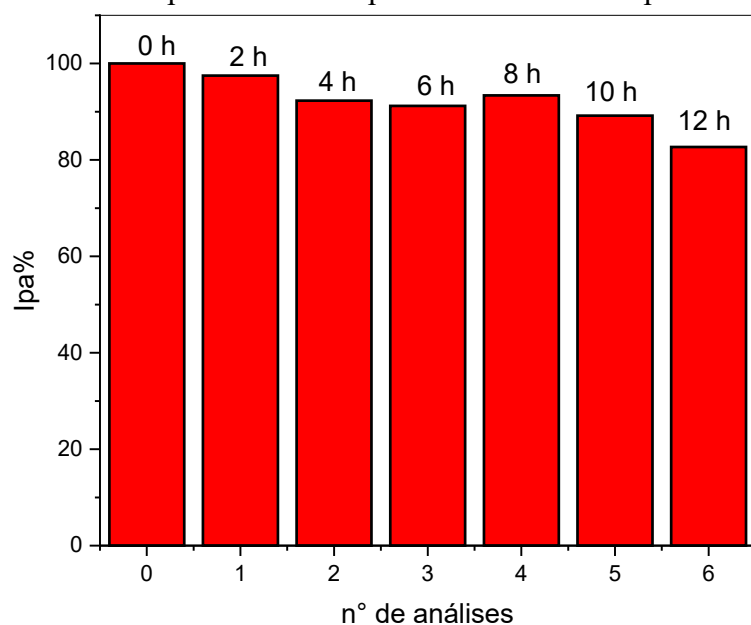
3.4.8 Teste de Repetibilidade

No intuito de se avaliar a confiabilidade e a eficiência do sistema para aplicações práticas, tais como: análise de amostras reais e fármacos, realizou-se o estudo de repetibilidade do eletrodo de pasta de grafite modificado com o material NTDZnFe, conforme descrito no item 2.4.9.

A Figura 19 demonstra os resultados obtidos nesse estudo através de um gráfico de

barras, o qual observou-se que a performance manteve-se ligeiramente estável nas duas primeiras horas da avaliação. Para as demais horas avaliadas a performance apresentou-se uma menor corrente anódica, sendo que no intervalo da oitava hora a corrente anódica apresentou um pequeno acréscimo em relação as demais horas avaliadas. Apesar dessa oscilação observada, e o desvio padrão relativo (DPR) encontrado para esse estudo foi de 6,10% [97].

Figura 19 - Gráfico em colunas do parâmetro voltamétrico (I_{pa}) do eletrodo de pasta de grafite modificado com NTDZnFe o parâmetro de repetibilidade avaliado por 12 horas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4. CONCLUSÃO

No presente estudo, foi possível a determinação voltamétrica do ácido ascórbico em solução, na presença de interferentes e na amostra de vitamina C, por meio da técnica de voltametria cíclica, utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com o material sintetizado NTDZnFe. Esse modificador apresentou boa aderência e mostrou-se estável durante as medidas eletroquímicas. Por meio das medidas de voltametria cíclica, a presença do modificador conferiu ao eletrodo de carbono de pasta de carbono maior sensibilidade para detecção do ácido ascórbico quando comparado com o eletrodo sem modificador. A curva analítica preparada apresentou ótima linearidade no intervalo de concentração de $1,0 \times 10^{-5}$ M a $8,0 \times 10^{-4}$ M e possibilitou quantificar as amostras propostas. O método de adição de padrão apresentou resultados satisfatórios em relação as porcentagens de recuperação das amostras de concentração conhecida inseridas na amostra de vitamina C.

Os resultados obtidos através das técnicas de FTIR, MET, EDX e também a Voltametria Cíclica permitiram concluir que o preparo do material proposto foi conduzido com sucesso. A plataforma base formada a partir dos nanotubos de carbono e o do PAMAM interagiram de forma satisfatória com as partículas de hexacianoferrato de zinco (III), sendo evidenciado através das técnicas mencionadas acima.

Os ensaios biológicos ainda serão realizados no Departamento de Biologia Celular e do Desenvolvimento no Instituto de Ciências Biomédicas na Universidade de São Paulo (USP), com o intuito de averiguar o efeito da associação de drogas anticâncer ao nanotubo de carbono modificados com o dendrímero, podendo os mesmos funcionarem como carregadores e liberadores de drogas com atividade antitumoral, utilizando uma linhagem celular derivada do câncer de mama MCF-7 (ATCC®), ou outra. Os resultados obtidos nessa linha de serão publicados juntamente com os dados aqui apresentados nesse trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, p.666-669, 2004.
- [2] IJIMA, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. **Nature**, v. 354, p. 56–58, 1991.
- [3] SUN, Y.-P.; FU, K.; LIN, Y.; HUANG, W. Functionalized carbon nanotubes: properties and applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, p. 1096–1104, 2002.
- [4] POPOV, V. Carbon nanotubes: properties and application. **Materials Science Engineering R Reports**, v. 43, p. 61-102, (2004).
- [5] AKAI, Y.; SAITO, S. Electronic structure, energetics and geometric structure of carbon nanotubes: A density-functional study. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 29, p. 555-559, 2005.
- [6] LACERDA, L.; BIANCO, A.; PRATO, M.; KOSTARELOS, K. Carbon nanotubes as nanomedicines: from toxicology to pharmacology. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 58, p. 1460-1470, 2006.
- [7] VECITIS, C. D.; ZODROW, K. R.; KANG, S.; ELIMELECH, M. Electronic-structure-dependent bacterial cytotoxicity of single-walled carbon nanotubes. **ACS Nano**, v. 4, n. 9, p. 5471–5479, 2010.
- [8] MEHRA, N. K.; JAIN, N. K. Multifunctional hybrid-carbon nanotubes: New horizon in drug delivery and targeting. **Journal of Drug Targeting**, v. 24, p. 294-308, 2016.
- [9] FRANCIS, A. P.; DEVASENA, T. Toxicity of carbon nanotubes: A review. **Toxicology Industrial Health**, v. 34, p. 200-210, 2018.
- [10] ASSALI, M.; ZAID, A. N.; ABDALLAH, F.; ALMASRI, M; KHAYYAT, R. Single-walled carbon nanotubes-ciprofloxacin nanoantibiotic: strategy to improve ciprofloxacin antibacterial activity. **International Journal of Nanomedicine**, v. 12, p. 6647-6659, 2017.
- [11] DAS, R.; ALI, M. E.; HAMID, S. B. A.; RAMAKRISHNA, S.; CHOWDHURY, Z. Z. Carbon nanotube membranes for water purification: A bright future in water desalination. **Desalination**, v. 336, p. 97-109, 2014.
- [12] Ma, L.; Dong, X.; Chen, M.; Zhu, L.; Wang, C.; Yang, F.; Dong, Y. Fabrication and Water Treatment Application of Carbon Nanotubes (CNTs)-Based Composite Membranes: A Review. **Membranes**, v. 7, p. 1-16, 2017.
- [13] NEJAD, M. N.; ASGHARI, M.; AFSARI, M. INVESTIGATION of Carbon Nanotubes in Mixed Matrix Membranes for Gas Separation: A Review. **ChemBioEng Reviews**, v. 3, p. 276-298, 2016.
- [14] DAI, L.; CHANG, D. W.; BAEK, J. B.; LU, W. Carbon Nanomaterials for Advanced Energy Conversion and Storage. **Small**, v. 8, p. 1130-1166, 2012.
- [15] BROWNLEE, B. J.; MARR, K. M.; CLAUSSEN, J. C.; IVERSON, B. D. Electrochemical Glucose Sensors Enhanced by Methyl Viologen and Vertically Aligned Carbon Nanotube Channels. **Sensors Actuators B**, v. 246, p. 0-28, 2017.
- [16] CHEN, J.; CHEN, Q.; MA, Q. Influence of surface functionalization via oxidation on the properties of carbon nanotubes. **Journal of colloid and interface science**, v. 370, p. 32–38, 2012.
- [17] MIKHALCHAN, A. A.; LYSENKO, V. A.; MURADOVA, N. SH.; ZHITENEVA, D. A.; SAKLAKOVA, E. V.; LYSENKO, A. A. Carbon nanotubules: morphology and properties. **Fibre Chemistry**, v. 42, p. 87–292, 2011.
- [18] GROBERT, N. Carbon nanotubes – becoming clean. **Materials today**, v. 10, p. 28–35, 2007.

- [19] SOUZA FILHO, A. G.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química Nova**, v. 30, p. 1695–1703, 2007.
- [20] YANG, X.; CHEN, C.; LI, J.; ZHAO, G.; RENA, X.; WANG, J. Graphene oxide-iron oxide and reduced graphene oxide-iron oxide hybrid materials for the removal of organic and inorganic pollutants. *RSC Advances*, v. 2, p. 8821–8826, 2012.
- [21] MACHADO, F. M. **Nanotubos de Carbono como Nanoadsorventes na remoção de corantes sintéticos de Soluções Aquosas, um Estudo experimental e Teórico**. Porto Alegre, 2012, Tese de doutorado.
- [22] TOMALIA, D. A.; NAYLOR, A. M.; GODDARD III, W. A. Starburst Dendrimers: Molecular-Level Control of Size, Shape, Surface Chemistry, Topology, and Flexibility from Atoms to Macroscopic Matter. **Angewandte Chemie**, v. 29, p. 38-175, 1990.
- [23] LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1318-1325, 2006.
- [24] DO CARMO, D. R.; DENYS, R. O.; BARBOSA, P. F. P.; GODOI, N. M. I. A Cubic Silsesquioxane Chemically Modified with a PAMAM Dendrimer G0: an Application in Electro-Oxidation of Ascorbic Acid. **Silicon**, v. 11, p. 2961-2974, 2019.
- [25] ZHANG, R. L.; GAO, B.; ZHANG, J.; CUI, H. Z.; LI, D. W. Propagation of PAMAM dendrimers on the carbon fiber surface by in situ polymerization: a novel methodology for fiber/matrix composites. **Applied Surface Science**, v. 359, p. 812-818, 2015.
- [26] YANG, L.; LI, M.; ZHANG, L. A cell-penetrating peptide conjugated carboxymethyl- β -cyclodextrin to improve intestinal absorption of insulin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 111, p. 685-695, 2018.
- [27] FAN, H.; MA, X.; ZHOU, S.; HUANG, J.; LIU, Y.; LIU, Y. Highly efficient removal of heavy metal ions by carboxymethyl cellulose-immobilized Fe₃O₄ nanoparticles prepared via high-gravity technology. **Carbohydrate. Polymer**, v. 213, p. 9–49, 2019.
- [28] UNAL, B. O.; BILICI, Z.; UGUR, N.; ISIK, Z.; HARPUTLU, E.; DIZGE, N.; OCAKOGLU, K. Adsorption and Fenton oxidation of azo dyes by magnetite nanoparticles deposited on a glass substrate. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, 100897, 2019.
- [29] GHAMKHARI, A.; MOHAMADI, L.; KAZEMZADEH, S.; ZAFAR, M. N.; RAHDAR, A.; KHAKSEFIDI, R. Synthesis and characterization of poly(Styrene-Block-Acrylic acid) diblock copolymer modified magnetite nanocomposite for efficient removal of penicillin G. **Composites Part B: Engineering**, v.182, 107643, 2020.
- [30] PARK, H.; MAY, A.; PORTILLA, L.; DIETRICH, H.; MÜNCH, F.; REJEK, T.; SARCLETTI, M.; BANSPACH, L.; ZAHN, D.; HALIK, M. Magnetite nanoparticles as efficient materials for removal of glyphosate from water. **Nature Sustainability**, v. 3, p. 129–135, 2020.
- [31] ZAREI, A.; SAEDI, S.; SEIDI, F. Synthesis and Application of Fe₃O₄@SiO₂@Carboxyl-Terminated PAMAM Dendrimer Nanocomposite for Heavy Metal Removal. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 28, p. 2835-2843, 2018.
- [32] JAIN, K.; VERMA, A. K.; MISHRA, P. R.; JAIN, N. K. Surface-Engineered Dendrimeric Nanoconjugates for Macrophage-Targeted Delivery of Amphotericin B: Formulation Development and In Vitro and In Vivo Evaluation. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, v. 59, p. 479-2487, 2015.
- [33] NAMAZI, H.; FARD, A. M. P.; POORESMAEIL, M. Peripherally functionalized based dendrimers as the template for synthesis of silver nanoparticles and investigation the affecting factors on their properties. **Polymer Bulletin**, v. 76, p. 4659-4675, 2019.

- [34] HOSSEYNI, R.; POORESMAEIL, M.; NAMAZI, H. Star-shaped polylactic acid-based triazine dendrimers: The catalyst type and time factors influence on polylactic acid molecular weight. **Iranian Polymer Journal**, v. 29, p. 423-432, 2020.
- [35] NAYAK, B.; LIU, R. H.; TANG, J. M. Effect of processing on phenolic antioxidants of fruits, vegetables, and grains: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 55, p. 887-918, 2015.
- [36] INTARAKAMHANG, S.; LESON, C.; SCHUHMANN, W. SCHULTE, A. A novel automated electrochemical ascorbic acid assay in the 24-well microtiter plate format. **Analytica Chimica Acta**, v. 687, p. 1-6, 2011.
- [37] PANDEY, I.; JHA, S. S. Molecularly imprinted polyanilineferrocene-sulfonic acid-carbon dots modified pencil graphite electrodes for chiral selective sensing of D-ascorbic acid and L-ascorbic acid: a clinical biomarker for preeclampsia. **Electrochimica Acta**, v. 182, p. 917-28, 2015.
- [38] MESSINA, G. A.; TORRIERO, A. A. J.; VITO, I. E. D.; RABA, J. Continuous-flow/stopped-flow system for determination of ascorbic acid using an enzymatic rotating bioreactor. **Talanta**, v. 64, p.1009-10017, 2004.
- [39] CHEN, H. J.; WANG, Q.; SHEN, Q. P.; LIU, X.; LI, W.; NIE, Z.; YAO, S. Z. Nitrogen doped graphene quantum dots based long persistent chemiluminescence system for ascorbic acid imaging. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 91, p. 878-84, 2017.
- [40] WANG, X. H.; HAN, Q. S.; CAI, S. F.; WANG, T.; QI, C.; YANG, R.; WANG, C. Excellent peroxidase mimicking property of CuO/Pt nanocomposites and their application as an ascorbic acid sensor. **Analyst**, v. 142, p. 2500-2506, 2017.
- [41] TURAK, F.; GUZEL, R.; DINC, E. Simultaneous determination of ascorbic acid and caffeine in commercial soft drinks using reversed-phase ultraperformance liquid chromatography, **Journal of Food and Drug Analysis**, v. 25, p. 285-292, 2016.
- [42] WANG, J.; ZHOU, M.; DONG, R.; CONG, X.; ZHANG, R.; WANG, X. Simultaneous determination of peroxide hydrogen and ascorbic acid by capillary electrophoresis with platinum nanoparticles modified micro-disk electrode. **Electroanalysis**, v. 29, p. 2483-2490, 2017.
- [43] PENG, J.; LING, J.; ZHANG, X. Q.; ZHANG, L. Y.; CAO, Q. E.; DING, Z. T. A rapid, sensitive and selective colorimetric method for detection of ascorbic acid. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 221, p. 708-716, 2015.
- [44] ZHANG, Y.; LIU, P.; XIE, S. L.; CHEN, M. Q.; ZHANG, M.; CAI, Z. Q.; LIANG, R. F.; ZHANG, Y. M.; CHENG, F. L. A novel electrochemical ascorbic acid sensor based on branch-trunk Ag hierarchical nanostructures. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 818, p. 250-256, 2018.
- [45] REDDY, Y. V. M.; SRAVANI, B.; AGARWAL, S.; GUPTA, V. K.; MADHAVI, G. Electrochemical sensor for detection of uric acid in the presence of ascorbic acid and dopamine using the poly(DPA)/SiO₂@Fe₃O₄ modified carbon paste electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 820, p. 168-175, 2018.
- [46] LLOBREGAT, A. A.; VIDAL, L.; AMARO, R. R.; CANALS, A.; MORALLON, E. Evaluation of herringbone carbon nanotubes-modified electrodes for the simultaneous determination of ascorbic acid and uric acid. **Electrochimica Acta**, v. 285, p. 284-291, 2018.
- [47] REDDY, Y. V. M.; SRAVANI, B.; MASEED, H.; LUCZAK, T.; OSINSKA, M.; SUBRAMANYAMSARMA, L.; SRIKANTH, V. V. S. S.; MADHAVI, G. Ultrafine Pt-Ni bimetallic nanoparticles anchored on reduced graphene oxide nanocomposites for boosting electrochemical detection of dopamine in biological samples. **New Journal of Chemistry**, v. 42, p. 16891-16901, 2018.

- [48] JO, A.; KANG, M.; CHA, A.; JANG, H. S.; SHIM, J. H.; LEE, N. S.; KIM, M. H.; LEE, Y.; LEE, C. Nonenzymatic amperometric sensor for ascorbic acid based on hollow gold/ruthenium nanoshells. **Analytica Chimica Acta**, v. 819, p. 94–101, 2014.
- [49] SHA, R.; BADHULIKA, S. Facile green synthesis of reduced graphene oxide/tin oxide composite for highly selective and ultra-sensitive detection of ascorbic acid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 816, p. 30–37, 2018.
- [50] CHAUHAN, N.; NARANG, J.; PUNDIR, C. S. Fabrication of multiwalled carbon nanotubes/polyaniline modified Au electrode for ascorbic acid determination. **Analyst**, v. 136, p. 1938–1945, 2011.
- [51] HARRAZ, F. A.; FAISAL, M.; AL-SALAMI, A. E.; EL-TONI, A. M.; ALMADIY, A. A.; AL-SAYARI, S. A.; AL-ASSIRI, M. S. Silver nanoparticles decorated stain-etched mesoporous silicon for sensitive, selective detection of ascorbic acid. **Materials Letters**, v. 234, p. 96–100, 2019.
- [52] WU, X.; XING, Y. G.; PIERCE, D.; ZHAO, J. X. One-pot synthesis of reduced graphene oxide/metal (oxide) composites. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, p. 37962–37971, 2017.
- [53] SAKSENA K, SHRIVASTAVA, A.; KANT, R. Chiral analysis of ascorbic acid in bovine serum using ultrathin molecular imprinted polyaniline/graphite electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 795, p. 103–109, 2017.
- [54] HEI, Y. S.; LI, X. Q.; ZHOU, X.; LIU, J. J.; HASSAN, M.; ZHANG, S. Y. YANG, Y.; BO, X. J.; WANG, H. L.; ZHOU, M. Cost effective synthesis of three-dimensional nitrogen-doped nanostructured carbons with hierarchical architectures from the biomass of sea-tangle for the amperometric determination of ascorbic acid. **Analytica Chimica Acta**, v. 1029 p.15–23, 2019.
- [55] REDDY, Y. V. M.; RAO, V. P.; REDDY, A. V. B.; LAVANYA, M.; VENU, M.; LAVANYA, M.; MADHAVI, G. Determination of dopamine in presence of ascorbic acid and uric acid using poly (Spands Reagent) modified carbon paste electrode. **Materials Science and Engineering C**, v. 57, p. 378–386, 2015.
- [56] JIANG, D. F.; CHU, Z. Y.; PENG, J. M. JIN, W. Q. Screenprinted biosensor chips with Prussian blue nanocubes for the detection of physiological analytes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 228, p. 679–687, 2016.
- [57] SEMENOVA, D.; ZUBOV, A.; SILINA, Y. E.; MICHELI, L.; KOCH, M.; FERNANDES, A. C.; GERNAEY, K. V. Mechanistic modeling of cyclic voltammetry: a helpful tool for understanding biosensor principles and supporting design optimization. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 259, p. 945–955, 2018.
- [58] LAI, G. S.; ZHANG, H. L.; YU, A. M.; JU, H. X. In situ deposition of Prussian blue on mesoporous carbon nanosphere for sensitive electrochemical immunoassay. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 74, p. 660–665, 2015.
- [59] YAMAMOTO, T.; SASO, N.; UMEMURA, Y.; EINAGA, Y. Photoreduction of Prussian blue intercalated into titania nanosheet ultrathin films. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131 p. 13196–7, 2009.
- [60] ZHU, N.; HAN, S.; GAN, S.; ULSTRUP, J.; CHI, Q. Graphene paper doped with chemically compatible Prussian blue nanoparticles as nanohybrid electrocatalyst. **Advanced Functional Materials**, v. 23, p. 5297–5306, 2013.
- [61] BALAMURUGAN, T. S. T.; MANI, V.; HSIEH, C. C.; HUANG, S. T.; PENG, T. K.; LIN, H. Y. Real-time tracking and quantification of endogenous hydrogen peroxide production in living cells using graphenated carbon nanotubes supported Prussian blue cubes **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 257, p. 220–227, 2017.

- [62] ZHANG, M. W.; HOU, C. Y.; HALDER, A.; ULSTRUP, J. CHI, Q. J. Interlocked graphene-Prussian blue hybrid composites enable multifunctional electrochemical applications. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 89, p. 570–577, 2017.
- [63] YANG, P. Q.; PENG, J. M.; CHU, Z. Y.; JIANG, D. F.; JIN, W. Q. Facile synthesis of Prussian blue nanocubes/silver nanowires network as a water-based ink for the direct screen-printed flexible biosensor chips. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 92, p. 709–717, 2017.
- [64] QIU, J. D.; PENG, H. Z.; LIANG, R. P.; LI J.; XIA, X. H. Synthesis, characterization, and immobilization of Prussian blue-modified Au nanoparticles: application to electrocatalytic reduction of H₂O₂. **Langmuir**, v. 23, p. 2133–7, 2007.
- [65] XUE, Y.; LIU, Y.; LU, F.; QU, J.; CHEN. H.; DAI, L. Functionalization of Graphene Oxide with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) for Multifunctional Applications. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 3, p.1607-1612, 2012.
- [66] SILVERSTEIN, R. M.; WELBSTER, F. X. **Spectrometric identification of organic compounds**. New York: John Wiley and Sons, (1996).
- [67] VOGEL, A. I. **Análise química quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, (2005), p. 512.
- [68] CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. São Paulo: LTC, (2008).
- [69] PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V.G.K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltametria: uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013.
- [70] TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica**. 2. ed. São Paulo: Ed. da Universidade de São Paulo, 2005.
- [71] WANG, J. **Analytical electrochemistry**. New York: John Wiley and Sons, (2006).
- [72] PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. S.; KUBOTA, L. T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 1012-1021, 2002.
- [73] LI, K.; HAN, M.; WU, F.; NSABIMANA, A.; ZHANG, W.; LI, J.; XU, G. Sensitive electrochemical detection of sodium azide based on the electrocatalytic activity of the pasting liquid of a carbon paste electrode. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 410, p. 4953–4957, 2018.
- [74] HUSSAIN, M. M.; ASIRI, A. M.; RAHMAN, M. M. Non-enzymatic simultaneous detection of acetylcholine and ascorbic acid using ZnO·CuO nanoleaves: real sample analysis. **Microchemical Journal**, v. 159, 105534, 2020.
- [75] HARRIS, D. C.; **Análise química quantitativa**, 8ª ed., LTC: Rio de Janeiro, 2012.
- [76] KIM, S.; KIM, H.; REUHS, B. L.; MAUER L. J. Differentiation of outer membrane proteins from Salmonella enterica serotypes using fourier transform infrared spectroscopy and chemometrics. **Letters in Applied Microbiology**, v. 42, p. 229–234, 2006.
- [77] STOBINSKI, L.; LESIAK, B.; KOVER, L. Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 501, p. 77– 84, 2010.
- [78] BARTH, A. Infrared spectroscopy of proteins. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics**, v. 1767, n. 9, p. 1073–1101, 2007.
- [79] DO CARMO, D. R.; FRANCO, D. W.; RODRIGUES, U. P.; GUSHIKEM, Y.; STADLER, E.; DRAGO, V. The cyanide photoisomerization in zinc hexacyanoferrate (II) supported on titanium dioxide-silica gel composite: A matrix effect. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 54, p. 455-468, 2001.
- [80] DO CARMO, D. R.; FERNANDES, D. S.; CUMBA, L. R.; MAGOSSI, M. S.; DOS SANTOS, V. S. Solvent mixture effect in the zinc hexacyanoferrate (III) nanoparticles:

- Synthesis, characterization and voltammetric application. **Materials Research Bulletin**, v. 84, p. 370-377, 2016.
- [81] AL-AMMARI, R. H.; GANASH, A. A.; SALAM, M. A. Electrochemical molecularly imprinted polymer based on zinc oxide/graphene/poly(o-phenylenediamine) for 4-chlorophenol detection. **Synthetic Metals**, v. 254, p. 141-152, 2019.
 - [82] MAGOSSI, M. S.; MARALDI, V. A.; MAGOSSI, M. S.; FILHO, N. L. D.; DO CARMO, D. R. Silica Gel Functionalized with 4-Amino-5-(4pyridyl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol and their Use as a Copper Sorbent and Electromediator for Voltammetric Detection of Ascorbic Acid. **Electroanalysis**, v. 30, p. 1-9, 2018.
 - [83] ZHANG, Y.; JIANG, X.; ZHANG, J.; ZHANG, H.; LI, Y. Simultaneous voltammetric determination of acetaminophen and isoniazid using MXene modified screen-printed electrode. **Biosensors Bioelectronics**, v. 130, p. 315-321, 2019.
 - [84] ENGEL, D.; GRABNER, E. W. Copper Hexacyanoferrate-Modified Glassy Carbon: A Novel Type of Potassium-Selective Electrode. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 89, n. 9, p. 982-986, 1985.
 - [85] BAIONI, A. P.; VIDOTTI, M.; FIORITO, P. A.; TORRESI, S. I. C. Copper hexacyanoferrate nanoparticles modified electrodes: a versatile tool for biosensors. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 622 n. 9, p. 219-224, 2008.
 - [86] SALEH, T. A.; AL-SHALALFEH, M. M.; AL-SAAD, A. A. Graphene Dendrimer-stabilized silver nanoparticles for detection of methimazole using Surface-enhanced Raman scattering with computational assignment. **Nature Scientific Reports**, v. 6, 32185, 2016.
 - [87] RAJESH, R.; KUMAR, S. S.; VENKATESAN, R. Efficient degradation of azo dyes using Ag and Au nanoparticles stabilized on graphene oxide functionalized with PAMAM dendrimers. **New Journal of Chemistry**, v. 38, p. 1551-1558, 2014.
 - [88] FRANCO, F. S.; SILVESTRINI, D. F.; DO CARMO, D. R. A modified hybrid silsesquioxane/histidine composite for copper and zinc adsorption and its behavior in the electro-oxidation of ascorbic acid. **Materials Science and Engineering: C**, v. 111, 110739, 2020.
 - [89] HABIBI, E.; HEIDARI, H. High-sensitive amperometric hydrazine sensor based on chemically synthesized zinc nitroprusside nanoparticle-supported carbon ceramic electrode. **Journal Iranian Chemical Society**, v. 4, p. 1301-1308, 2017.
 - [90] GAYATHRI, P.; SAKSHI, K. R. Redox active cobalt-bipyridine metal organic framework-nafion coated carbon nanotubes for sensing ascorbic acid. **Journal of Electrochemical Society**, v. 165 p. B603-B609, 2018.
 - [91] LI, Y.; YE, W.; CUI, Y.; LI, B.; YANG, Y.; QIAN, G. A metal-organic frameworks@carbon nanotubes based electrochemical sensor for highly sensitive and selective determination of ascorbic acid. **Journal of Molecular Structure**, v. 1209, 12798, 2020.
 - [92] LI, Q.; ZHENG, S.; HU, X.; SHAO, Z.; ZHENG, M.; PANG, H. Ultrathin nanosheet Ni-metal organic framework assemblies for high-efficiency ascorbic acid electrocatalysis. **ChemElectroChem**, v. 5, p. 3859-3865, 2018.
 - [93] LING, W.; HAO, Y.; WANG, H.; XU, H.; X. HUANG, X. A novel Cu-metal-organic framework with two-dimensional layered topology for electrochemical detection using flexible sensors. **Nanotechnology**, v. 30, 424002, 2019.
 - [94] TASHKHOURIAN, J.; VALIZADEH, H.; ABBASPOUR, A. Ascorbic acid determination based on electrocatalytic behavior of metal-organic framework MIL-101-(Cr) at modified carbon-paste electrode. **Journal of AOAC International**, v. 102, p. 625-632, 2019.
 - [95] SANTE, EUROPEAN COMMISSION. 2022. **Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed**,

SANTE/11312/2021.

Disponível

em:

https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_201912682.pdf

- [96] FABRIS, B. T.; JOÃO, J. J.; BORGES, E. M. Quantificação de nitrito e água utilizando um scanner de mesa. **Revista Virtual de Química**, v. 12, p. 569, 2020.
- [97] RIBANI, M.; BOTOLLI, C.B.G.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.F.; MELO, L.F.C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, p. 771-780, 2004.

CAPÍTULO 2 – Artigos publicados

β -Cyclodextrin PAMAM Dendrimer Surface Doped with Silver and Hexacyanoferrate (III) and its Applications for Dopamine Detection in Synthetic Samples

Priscila Fernanda Pereira Barbosa,^[a] Valmor Roberto Mastelaro,^[b] Eduardo Guimarães Vieira,^[c] and Devaney Ribeiro do Carmo^{*[a]}

Abstract: A synthesis of β -cyclodextrin (β -Cd) functionalized with polyamide dendrimer PAMAM G.0 complexed with silver and potassium hexacyanoferrate (III) forming a mixed-valence complex (β -Cd-PAMAM-Ag/Fe) was proposed. This material was characterized by scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (FT-IR), X-Ray diffraction (XRD), Energy Dispersion Spectroscopy (EDS) and Electron Paramagnetic Resonance

(EPR). The hybrid complex was electrochemically investigated using cyclic voltammetry and some parameters (electrolyte, concentration of electrolyte, pH and scan rate) were evaluate in order to obtain optimum analytical responses. The β -Cd-PAMAM-Ag/Fe material was successfully applied in the electrocatalytic oxidation of dopamine (DOP) using Cyclic Voltammetry (CV) and Square Wave Voltammetry (SWV).

Keywords: Cyclodextrin · Dendrimer · Silver · Hexacyanoferrate (III) · Electrochemical measurements · Dopamine

1 Introduction

Cyclodextrin (CDs) are cyclic oligosaccharides formed through starch enzymatic hydrolysis which converts starch linear chain into cyclic molecules. Their structures contain six (α -CD), seven (β -CD) and eight (γ -CD) D-Glucopyranose monomers linked by glycosidic bonds [1]. Groups such as hydroxylic and glycosidic oxygen atoms, make external and inner surface of CDs hydrophilic and hydrophobic, respectively [2]. The arrangement of D-Glucopyranose monomers in form of chain conformation assigns to cyclodextrins a specific truncated cone shape structure. A dynamic rearrangement of structure is possible due to rotation of D-glucose units around the glycosidic bonds, affecting CDs optical and binding properties [3]. There is a wide range for CDs applications, for example in the food industry they could limit aroma degradation and remove or deodorize undesirable components in foods, since they form inclusion complex [4]. Besides, the most desired food application is related to inclusion and release of flavours [5]. Encapsulation of bioactive compounds such as drugs for controlled release [6], excipients for pharmaceutical formulations [7] and materials for metals and organic pollutants adsorption and removal [1] are all research areas that CDs have been focus.

Formation of “inclusion complexes” is known as host-guest interaction which internal hydrophobic cavity acts as a host and substrate (molecule of interest) acts as a guest (the size must correspond to that of the host cavity). The guest is hold on within the cavity by noncovalent forces (hydrogen bonding, hydrophobic interactions, and van der Waals forces) [8]. To enhance the host-guest interaction, some chemical modifications have been reported in the literature such as formation of nano-

sponges, selfassemblies and the introduction of polymers or dendrimers which can be realized by several techniques [9].

Dendrimers are considered polymeric materials with an interesting, homogeneous and monodisperse architecture consisting of arms or branches which are well organized in the structure [10]. PAMAM poly(amidoamines) dendrimers are the most used and commercially available due to their properties as good compatibility, hydrophilicity, high structural flexibility and high mechanical and chemical stability [11]. At the branch end there are a great number of primary amine groups and there are other reactive groups as amide and carbonyl. The amount of these groups increases according to their generation, reaching up generation 10 [12]. The spherical geometry of PAMAM dendrimers leads to cavities inside where small molecules can be encapsulated or complexed. Besides, the high reactivity of the PAMAM surface primary amines and the lower reactivity of other functional groups, allow changes on the surface without

[a] P. F. Pereira Barbosa, D. Ribeiro do Carmo
São Paulo State University (Unesp), School of Engineering,
Department of Physics and Chemistry, Campus of Ilha Solteira, 15385-000, Brazil
E-mail: devaney.carmo@unesp.br

[b] V. R. Mastelaro
Sao Carlos Institute of Physics, University of Sao Paulo, 565-905, São Carlos, SP, Brazil

[c] E. Guimarães Vieira
Department of Fundamental Chemistry, Institute of Chemistry, University of São Paulo, 05508-000 São Paulo-SP, Brazil

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/elan.202100628>



A Comparative Voltammetric Study of a Chemically Modified Octa(3-Aminopropyl)Octasilsesquioxane and DAB-AM-16 Dendrimer Supported on the Silica Gel Surface for Dipyrone Detection

Devaney Ribeiro do Carmo¹ · Priscila Fernanda Pereira Barbosa¹ · Suelino Gabriel Junior¹

Received: 4 December 2019 / Accepted: 28 February 2020 / Published online: 8 May 2020
© Springer Nature B.V. 2020

Abstract

Octa(3-aminopropyl)octasilsesquioxane and DAB-AM-16 dendrimer, due to their specific chemical and physical properties, give wide application in various fields of science. Because they have a large number of NH_2 reactive groups at their ends, they are capable of interacting with different substances, generating in this way different compounds with enormous analytical potential that can be used in the electrocatalytic determinations and oxidations of some substances of environmental and biological interest. In this work, after a rigorous voltammetric study, the electroanalytical potentiality of the chemically Ni^{2+} metal ions chealed silica gel surface modified with octa(3-aminopropyl)octasilsesquioxane and DAB-AM-16 dendrimer was tested for dipyrone detection. The cyclic voltammogram of the graphite paste electrode, with both materials (20% w/w) showed two redox process. The following formal potential ($E^{\theta'}$) values for both materials were identical: ($E^{\theta'}_{\text{I}} = 0,26 \text{ V}$; ($E^{\theta'}_{\text{II}} = 0,51 \text{ V}$ vs Ag/AgCl ($\text{KCl} = 1.0 \text{ mol L}^{-1}$; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$). For dipyrone detection assay, the limite of detection were of $9.17 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ with an amperometric sensitivity of $15.78 \text{ mA / mol L}^{-1}$ with a relative standard deviation of $\pm 3\%$ ($n = 3$) and of $4.79 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ with an amperometric sensitivity of $11.10 \text{ mA / mol L}^{-1}$ with a relative standard deviation of $\pm 2\%$ ($n = 3$) respectively for silica gel surface modified with octa(3-aminopropyl)octasilsesquioxane and DAB-AM-16 dendrimer.

Keywords Octa(3-aminopropyl)octasilsesquioxane · DAB-AM-16 dendrimer · Silica gel · Dipyrone, voltammetry

1 Introduction

The great advance of nanotechnology as a research area, has generated great expectations in the area of materials science and engineering, in view of a range of new physical and chemical properties beyond the technological potential presented by nanostructured materials. Among these materials we can highlight silsesquioxanes and dendrimers that when chemically modified or supported on the silica gel surface their chemical and physical properties can be differentiated, improved or potentiated [1, 2].

Basically, silica gel is a hard, amorphous and insoluble solid, and consists almost of siloxane bridges (Si-O-Si), and silanols (Si-OH) groups. The silicon atoms present in their structure lie in the center of a tetrahedron of oxygen atoms which in turn are shared by two silicon atoms [3]. It presents area dimension and varied pores, which makes it possible to function with the most varied organo [4–10] or inorgano functional groups [11–15].

Due to the characteristic of having a macrostructure covalently formed by the tetrahedra [3], the functionalized silica gel becomes advantageous in its use as carrier [16, 17] because it presents good thermal stability and the fact that it is mechanically stable under high pressures without damaging structure. This inorganic polymer is commercially available in high purity at relatively low cost and with varied pores and area dimensions.

Silsesquioxanes and dendrimers, due to their specific chemical and physical properties, give wide application in various fields of science. Because they have a large number of reactive groups at their ends, they are capable of interacting with different substances, generating in this way different compounds with enormous analytical potential that can be

✉ Devaney Ribeiro do Carmo
devaneydocarmo@hotmail.com

¹ Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira UNESP – Universidade Estadual Paulista, Av. Brasil Centro, 56. CEP, Ilha Solteira, SP 15385-000, Brazil



Application of biohybrid silsesquioxane based material modified with methylene blue for determination of sulphite

Bianca Trama Freitas^a, Rebeca Moreira Lima Freitas^b, Aline Bento Rodrigues^a, Abner Santos Baroni^a, Idalci Cruvinel dos Reis^b, Alessandro dos Santos Felipe^a, Beatriz Bento Rodrigues^a, Priscila Fernanda Pereira Barbosa^a, Vitor Alexandre Maraldi^a, Fernanda dos Santos Franco^a, Murilo dos Santos Peixoto^{a,b}, Devaney Ribeiro do Carmo^{a,*}

^a Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Departamento de Física e Química, Av. Brasil, 56, ZIP-code 15385-000 Ilha Solteira, SP, Brazil

^b Instituto Federal Goiano, Nanostructured Materials Laboratory, Rodovia Sul Goiana, Km 01, Zona Rural, Rio Verde, Go CEP: 75.901-970, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Biosensor
Cyclic voltammetry
Silsesquioxane
Sulphite
Yeast

ABSTRACT

Detecting organic and inorganic contaminants is one of the most important environmental concerns today. Consequently, the search for low-cost materials and efficient technologies for solving such a problem has increased, becoming of the utmost importance. Within this context, the present study applied a new nanostructured bioinorganic hybrid material with great potential in the field of nanotechnology: yeast *Saccharomyces cerevisiae* chemically modified with cubic silsesquioxane. Based on voltammetric measurements with modified graphite paste electrodes with yeast/silsesquioxane and methylene blue (YSB), the value of anodic peak current decreased linearly as the concentration of sulphite increased. The limit of detection obtained was of $0.60 \mu\text{mol L}^{-1}$ and sensitivity amperometric (Sa) of $5.8 \times 10^{-4} \mu\text{A/mol L}^{-1}$.

1. Introduction

The yeast is a eukaryotic cell that can be easily manipulated, and *Saccharomyces cerevisiae*, belonging to the class Ascomycetes, the micro-organism with greater investment in development of tools, with the genome more well described among the Eukaryotes [1–3]. Range from 1 to $5 \mu\text{m}$ wide and $5\text{--}30 \mu\text{m}$ in length and are capable of using different sources of carbon and nitrogen, resisting big changes in osmotic concentration and pH, and growing in a wide range of temperature (up to 50°C). To your cell wall is formed mainly of glucan (30–34 %), mannans (30 %), quitinas (1–2 %), proteins (6–8 %) and lipids (8.5–13.5 %) [4–7].

The silsesquioxanes are compounds that have the empirical formula $(\text{RSiO}_{1.5})_n$, where R may be a hydrogen atom or an organic group of methyl, phenyl alkyl vinyl, alkylene, arylene, or organofunctional or aryl derivatives thereof [8,9], and n is a number that can vary between 4 and 30, resulting in a compound called Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSSs) [10,11].

The chemical modification of yeast with silsesquioxane aims to increase the capacity in your sense of biosorption of metal and organic

analytes with biological and environmental interest (organic disruptor). This material is intended to modify chemically to the wall of the yeast through the exploitation of the reactivity of nanostructures made by silsesquioxane. In this way, such material tends to be exploited as a biosensor.

Biosensors are analytical components that present an electrical signal outside a biological response, which may be based on enzymes, tissues and DNA, for example, being widely used for medical, industrial and environmental purposes [12]. The biological elements act as modifiers in Chemically Modified Electrodes (EQM), which consist of a base electrode (platinum, glassy carbon and carbon paste, for example) and a layer of chemical and/or biological modifier, and that modification can occur by adsorption, covalent bond or polymeric film formation on the basis of [13].

Yeasts have also been very applied as biosensors because, among other advantages, has low cost, can be stored for long time without losing your activity, it is an important model of eukaryotic cells and is tolerant of severe environmental conditions [14]. The application of a biosensor for the detection of the presence of sulphite in solution shows of great

* Corresponding author.

E-mail address: devaneydocarmo@hotmail.com (D.R. do Carmo).

Voltammetric Behaviour of an Electroactive of Zn^{2+} - octa(aminopropyl)silsesquioxane nanocomposite : An Application to 4-Chlorophenol Detection in Tap Water

Fernanda dos Santos Franco¹, Murilo Santos Peixoto¹, Abner Santos Baroni¹, Alessandro dos Santos Felipe², Priscila Fernanda Pereira Barbosa¹, Vitor Alexandre Maraldi¹, Rebeca Moreira Lima Freitas², Stefani Fernanda Vicente Da Silva¹, Vanessa Petronília Alves², Alvaro Adriano Couto Moraes², Idalci Cruvinel dos Reis², Devaney Ribeiro do Carmo^{1,*}

¹ Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Departamento de Física e Química, Av. Brasil, 56, ZIP-code 15385-000, Ilha Solteira-SP, Brazil.

² Instituto Federal Goiano. Nanostructured Materials Laboratory, Rodovia Sul Goiana, Km 01, Zona Rural, Rio Verde, Go CEP: 75.901-970 Brazil.

*E-mail: devaneydocarmo@hotmail.com

Received: 7 January 2021 / Accepted: 23 February 2022 / Published: 5 April 2022

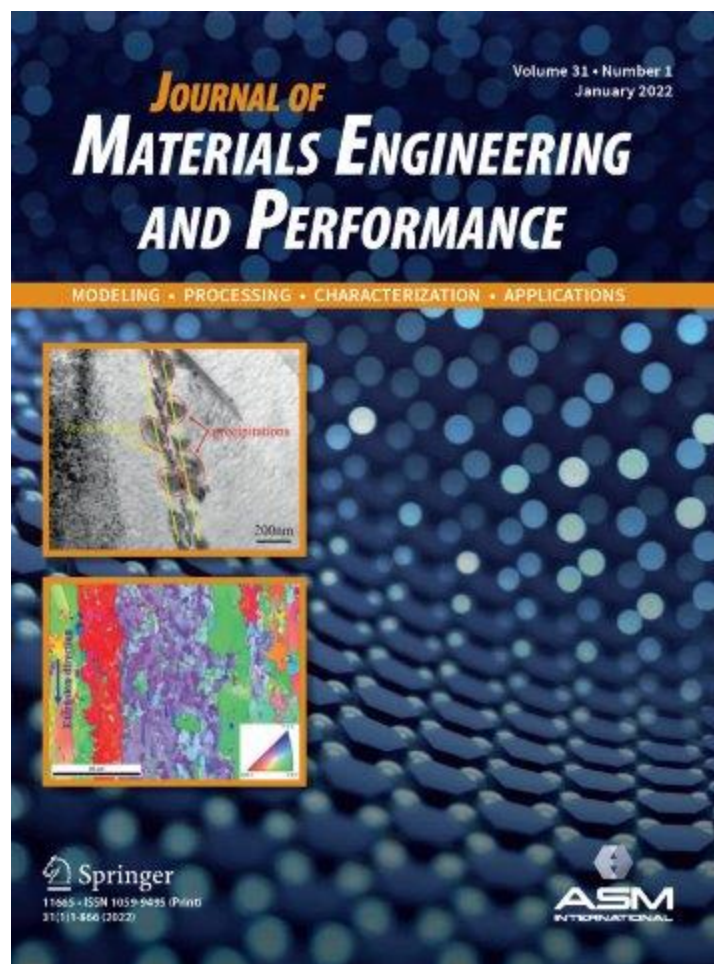
This paper presents the voltammetric behavior of electroactive metallosilsesquioxane and their use in the detection of 4-CP. The metallosilsesquioxane was synthesized in two steps. First by direct reaction between hydrochloride octa(aminopropyl)silsesquioxane ($\text{POSS-NH}_3^+\text{Cl}^-$) and Zn^{2+} a second by electrostatic interaction with $[\text{FeCN}_6]^{4-}$ (SZnFe). The nanostructured material showed a well-defined three redox couples with formal potential (E^0) of approximately 0.33, 0.78 and $1.01 \pm 0.01\text{V}$ (vs Ag/AgCl). Voltammetric analysis showed that the formal potential (E^0) strongly depends on concentration and electrolyte type, but the system remained unchanged with pH values between 2 and 8. The SZnH graphite paste electrode exhibits a sensitive and catalytic oxidation response for the detection of 4-CP. For detection of 4-CP, the modified graphite paste electrode had a linear range of 6.0×10^{-7} to $6.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ with a limit of detection of $5.3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ and a sensitivity of $0.53 \text{ A/mol L}^{-1}$. This electrode could be used to detect 4-CP in tap water.

Keywords: Metallosilsesquioxane; Octa(aminopropyl)silsesquioxane; Prussian blue analogs; Voltammetry; Graphite Paste Electrode; 4-Chlorophenol.

1. INTRODUCTION

Research in advanced polymers, composites and nanostructured materials has collaborated to the development of new materials for technological application in recent years, constituting a research center that attracts researchers from other fields of knowledge.

CAPÍTULO 3 – Artigo submetido



A novel hybrid β -cyclodextrin/PAMAM G.0 material as an electrochemical sensor for isoniazid detection

Journal:	<i>Journal of Materials Engineering and Performance</i>
Manuscript ID	JMEP-23-06-32430.R3
Manuscript Type:	Original Research Article
Date Submitted by the Author:	01-Nov-2023
Complete List of Authors:	Barbosa, Priscila; Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho Faculdade de Engenharia - Câmpus de Ilha Solteira, Física e Química Masteralo, Valmor; Universidade de São Paulo Instituto de Física de São Carlos Do Carmo, Devaney; Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho Faculdade de Engenharia - Câmpus de Ilha Solteira, Física e Química
Keywords:	Advanced Characterization, Chemical Analysis, Composites, Polymer Matrix, Electrical, Electronic Materials, Failure Analysis

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60



SCHOLARONE™
Manuscripts

A new hybrid β -cyclodextrin/PAMAM G.0 as an electrochemical sensor for isoniazid detection

Priscila Fernanda Pereira Barbosa^a, Valmor Roberto Mastelaro^b, Devaney Ribeiro do Carmo^a

^a São Paulo State University (Unesp), School of Engineering, Department of Physics and Chemistry, Campus of Ilha Solteira, 15385-000, Brazil.

^b São Carlos Institute of Physics, University of São Paulo, 565-905, São Carlos, SP, Brazil.

Corresponding author:

Devaney Ribeiro do Carmo, São Paulo State University (Unesp), School of Engineering, Department of Physics and Chemistry, Campus of Ilha Solteira, 15385-000, Brazil. Tel: 55-18-3742-1029. E-mail: devaney.carmo@unesp.br

Abstract: β -cyclodextrin (β -Cd) was functionalized with the polyamide dendrimer PAMAM G.0, and the resulting material was used to adsorb copper before reacting with potassium hexacyanoferrate (II) to form a mixed valence complex on the β -cyclodextrin/PAMAM G.0 surface (β -Cd-PAMAM-Cu/Fe). This material and its precursors were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD) and by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The β -Cd-PAMAM-Cu/Fe material was successfully tested in the electrocatalytic oxidation of isoniazid (ISO) using Cyclic Voltammetry (CV) and Square Wave Voltammetry (SWV). ISO is highly selective and effective against Mycobacterium tuberculosis, and used for the treatment of tuberculosis. It can cause drug resistance, neurotoxicity and even hepatic impairment when ISO is consumed in excess, so its detection is highly desirable. The electrochemical performance of the modified sensor exhibited a limit of detection (LOD) of 3.69×10^{-7} mol L⁻¹ with a linear range from 1.0×10^{-6} mol L⁻¹ to 1.0×10^{-5} mol L⁻¹ of isoniazid, using CV. A second region was detected with a limit of detection of 1.98×10^{-5} mol L⁻¹ with a linear range from 6.0×10^{-5} mol L⁻¹ to 9.0×10^{-4} mol L⁻¹ of isoniazid, using CV. In the same way, two linear regions were obtained using SWV, whose LOD was 6.49×10^{-9} mol L⁻¹ in the concentration range of 5.0×10^{-7} to 1.0×10^{-6} mol L⁻¹ and the second region presented a LOD of 1.96×10^{-7} mol L⁻¹ in the concentration range of 2.0×10^{-6} to 1.0×10^{-5} mol L⁻¹. Recoveries ranging from 97.20 to 100.57% were calculated, demonstrating satisfactory accuracy of the proposed method.

Key words: Cyclodextrin, Dendrimer, copper, hexacyanoferrate (II), Isoniazid

COMENTÁRIOS DO SUPERVISOR

O presente trata da modificação química dos nanotubos de carbono com o dendrímero PAMAM G.1 e posteriores reações com Zn (II) e $K_3[Fe(CN)_6]$ formando o NTDZnFe com o objetivo de explorar suas propriedades químicas e farmacológicas. A Dra Priscila soube conduzir muito bem o projeto seguindo alguns protocolos já bem conhecidos pelo grupo. O material sintetizado foi caracterizado por algumas técnicas espectroscópicas, porém ainda estamos aguardando resultados de XPS. Após otimização do sistema eletroquímico, o utilizou-se o material como sensor eletroquímico para a detecção e determinação de ácido ascórbico. A quantificação deste analito foi realizada na faixa de concentração de $1,0 \times 10^{-5}$ M a $8,0 \times 10^{-4}$ M. A curva de calibração apresentou duas regiões lineares apresentando os limites de detecção de $8,68 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e $1,72 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, respectivamente. Outrossim, a interferência de possíveis substâncias foram testadas, e os resultados foram inferiores a 5%, indicam a alta seletividade do método e do sensor proposto. O eletrodo contendo o modificador NTDZnFe foi aplicado na detecção de ácido ascórbico em amostras de vitamina C (Aceviton). As porcentagens de recuperação obtidas através do método de adição de padrão mostram-se satisfatórios indicando que a matriz não exerceu efeito sobre o analito, e portanto não exerceu efeito sobre o analito contido na amostra. Desta forma, a julgar pelos resultados apresentados, creio que os objetivos de uma maneira geral foram alcançados com sucesso e em breve submeteremos os resultados em revistas especializadas e de impacto.