

Samantha Husmann
Graduanda em Química, 8º período

Iniciação Científica (PIBIC/CNPq)
Agosto/2010 a Julho /2011

**Eletrodos de pasta de nanotubos de carbono modificados com azul da Prússia:
estudo de estabilidade e influência do tipo de nanotubos**

Título: Sensores de pasta de nanotubos de carbono e azul da Prússia para
determinação de baixas concentrações de peróxido de hidrogênio – caracterização e
estudo de parâmetros analíticos

Relatório apresentado à Coordenadoria
de Iniciação Científica e Integração
Acadêmica da Universidade Federal do
Paraná por ocasião da conclusão das
atividades de Iniciação Científica - Edital
(2010-2011).

Aldo José Gorgatti Zarbin/Departamento de Química

Preparação de novos materiais para eletrodos, sensores, filmes eletrocromicos e magnéticos,
baseados em nanocompósitos do tipo nanotubos de carbono/azul da Prússia/1998005250

CURITIBA
2011

1. RESUMO

Neste trabalho apresentamos um estudo sistemático de preparação de novos eletrodos do tipo nanotubos de carbono/azul da Prússia, seguido da caracterização dos eletrodos e sua utilização como sensores de baixíssimas quantidades de peróxido de hidrogênio em solução. O azul da Prússia (AP) foi preparado através de uma rota inédita desenvolvida no grupo de pesquisa, por uma reação eletroquímica heterogênea entre íons ferricianeto em solução e espécies de ferro encapsuladas no interior de nanotubos de carbono. A influência do pH, condição de armazenagem e número de ciclos necessários para esta deposição foi estudada, e relacionada com a quantidade de AP e com o desempenho dos sensores. Voltametrias cíclicas com velocidade de varredura de 50mV/s e janela potencial de -0,3V a 1,2V foram realizadas para esses estudos. Eletrodos com alta estabilidade eletroquímica e em pH neutro foram obtidos. Utilizando valores de potencial nulo (vs Ag/AgCl), determinações amperométricas de H₂O₂ foram realizadas e determinou-se limites de detecção e quantificação, intervalo linear, repetibilidade e efeito de interferência sobre os sensores obtidos. Para as determinações de H₂O₂, adições sucessivas de 20μL de soluções de H₂O₂ foram feitas sobre tampão fosfato, pH=7,00. Nas determinações de interferência, tampões fosfato contendo os interferentes nas concentrações 5.10⁻⁶ foram usados. Os interferentes estudados foram a frutose, glucose, ácido ascórbico, ácido úrico, ácido glutâmico e ácido cítrico. O eletrodo modificado com 500 ciclos voltamétricos apresentou os melhores resultados, com limite de detecção igual a 8,4.10⁻⁹ mol.L⁻¹ e quantificação igual a 2,8.10⁻⁸mol.L⁻¹, além de interferência menor que 1% para 4 dos 6 agentes de interferência utilizados.

2. INTRODUÇÃO

A determinação de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) tem aplicação direta em diversos segmentos, como meio ambiente, alimentos e medicina. Além disso, o H₂O₂ é um co-produto de reações catalisadas por enzimas do tipo oxidase, sendo sua concentração diretamente relacionada com a concentração do substrato enzimático. Desse modo, o desenvolvimento de sensores de H₂O₂ com alta seletividade, sensibilidade e baixos limites de detecção é de extrema importância para essas áreas, e para o desenvolvimento de biosensores.

Os sensores eletroquímicos se apresentam como uma das melhores alternativas entre os vários métodos de detecção de H₂O₂ e entre esses tipos de sensores, aqueles que apresentam um agente inorgânico com atividade catalítica frente à redução/oxidação do H₂O₂ tem-se mostrado como os mais eficientes. Esse tipo específico de sensor consegue atuar em baixos valores de potencial, além de apresentar grande estabilidade eletroquímica e custo reduzido.

Dentre esses agentes inorgânicos, o azul da Prússia (AP) vem sendo largamente estudado e utilizado em sensores eletroquímicos. Isso se deve principalmente à sua estrutura cúbica de face centrada, onde ocorre a presença de sítios intersticiais de tamanho reduzido, capazes de acomodar pequenas moléculas. Além disso, é capaz de reduzir o H₂O₂ rapidamente e a baixos valores de potencial, de forma bastante seletiva.

Um problema que se encontra em sensores eletroquímicos modificados com AP para determinação de H₂O₂ é a baixa estabilidade eletroquímica do filme de AP e sua baixa estabilidade em pH neutro, que implica a dificuldade de sua utilização como biosensores, que na maioria das vezes exige pH próximo do neutro. Para que a potencialidade do AP como material para sensor seja explorada, têm-se buscado alternativas para o aumento da estabilidade do AP.

Uma das mais promissoras consiste na preparação de nanocompósitos entre o AP e nanotubos de carbono.

Os nanotubos de carbono (NTCs) apresentam diversas propriedades interessantes, como alta resistência mecânica e condutividade térmica, mas principalmente por suas propriedades elétricas que os NTCs se tornaram um dos materiais mais usados na preparação de eletrodos inertes. Eletrodos a base desse material apresentam excelentes propriedades eletrocatalíticas e diversas vantagens em relação a outros materiais de carbono, possuindo características que fazem com que os problemas citados do AP sejam diminuídos ou eliminados.

O compósito entre NTCs e AP utilizado como eletrodo tem demonstrado excelentes características para determinação de H_2O_2 , apresentando alta precisão e baixos limites de detecção. Esse tipo de compósito pode ser obtido através de dois procedimentos distintos, sendo um deles através da deposição eletroquímica do AP sobre eletrodos de NTCs e outros pela mistura mecânica do AP e NTCs previamente preparados.

Recentemente em nosso grupo de pesquisa, desenvolveu-se uma nova e inédita rota de preparação de eletrodos de NTCs modificados por AP, através de uma reação eletroquímica heterogênea entre íons ferricianeto em solução aquosa e espécies de ferro contidas nas cavidades dos NTCs.

Através dessa rota de preparação, buscou-se então caracterizar o eletrodo formado e utilizá-lo como sensor para determinação de H_2O_2 , analisando-se parâmetros analíticos como limites de detecção, quantificação, sensibilidade, entre outros parâmetros necessários para se obter um sensor de qualidade e passível de aplicações futuras.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O desenvolvimento de sensores para peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com alta seletividade e sensibilidade é um desafio de extrema importância tecnológica, com aplicação direta em segmentos variados como medicina, alimentos, meio ambiente, entre outros. Além disso, a detecção de baixas concentrações de peróxido de hidrogênio é um fator chave e crucial no desenvolvimento de vários biosensores, uma vez que o H_2O_2 é um co-produto de reações catalisadas por enzimas do tipo oxidases (o que significa dizer que a concentração de H_2O_2 está diretamente relacionada à concentração do substrato enzimático, ou seja, o analito).^[1] Dos vários métodos conhecidos e em desenvolvimento de detecção de H_2O_2 , os métodos eletroquímicos geralmente se apresentam como a melhor alternativa, pois não sofrem interferências devido a possíveis colorações de espécies presentes no meio a ser analisado, apresentam boa seletividade e sensibilidade, apresentam rápida resposta do eletrodo e são consideravelmente mais baratos que as outras opções.^[2]

A forma mais comum de sensores eletroquímicos é aquela que envolve a utilização de uma enzima oxidase depositada no eletrodo de trabalho. Essa classe de enzimas atua através da oxidação do substrato, retornando em seguida ao seu estado original através da transferência de

elétrons ao oxigênio molecular, de modo que os produtos finais dessas enzimas sejam a forma oxidada do substrato e, como um produto lateral, peróxido de hidrogênio. Devido a isso, tanto a taxa de consumo de oxigênio quanto da formação de peróxido de hidrogênio podem ser utilizadas para se determinar a concentração inicial do substrato em questão, porém esse último tem sido o parâmetro mais utilizado nos últimos anos, pois se mostrou mais sensível, permitindo limites de detecção abaixo de $1\mu\text{mol.L}^{-1}$.^[3]

Uma grande desvantagem deste sistema é o fato da necessidade de aplicação de um alto potencial (0.7 V vs Ag/AgCl) para a oxidação do peróxido de hidrogênio. Nestes valores de potencial, várias substâncias (como glicose, ácido úrico e ácido ascórbico), geralmente presentes em amostras reais, também são oxidadas, produzindo interferência nos sinais.^[1] Como uma forma de contornar esse problema, agentes inorgânicos que possuem atividade catalítica frente à redução ou oxidação do peróxido de hidrogênio vêm sendo utilizados em sensores amperométricos. Além de possibilitar a oxidação (ou redução) do H_2O_2 em baixos valores de potencial aplicado, esses materiais possuem grande estabilidade eletroquímica e custo bastante reduzido.^[4] Um material que merece destaque nesse campo é o Azul da Prússia (AP), largamente estudado e utilizado em sensores eletroquímicos.

3.1. Azul da Prússia

O Azul da Prússia é um hexacianoferrato, cuja estrutura cúbica de face centrada consiste em íons férricos (Fe^{III}) e ferrosos (Fe^{II}) alternados nos sites do retículo, ligados a grupos $-\text{CN}$, sendo o Fe^{II} ligado ao carbono e o Fe^{III} ao nitrogênio, de acordo com a representação esquemática de sua cela unitária presente na Figura 1.^[5]

Existem duas formas propostas para esse composto, sendo uma denominada solúvel, apresentando íons K^+ , de fórmula $\text{KFe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$, e outra denominada insolúvel, com íons Fe^{III} e de fórmula $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$. Na realidade, nenhuma das duas formas de AP são de fato solúveis, o termo se refere à facilidade com que os íons K^+ peptizam.^[6]

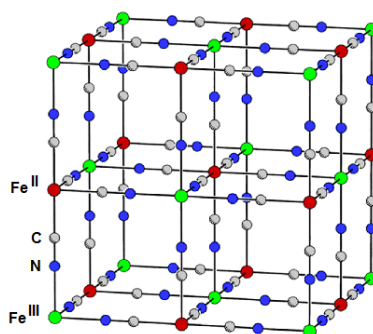
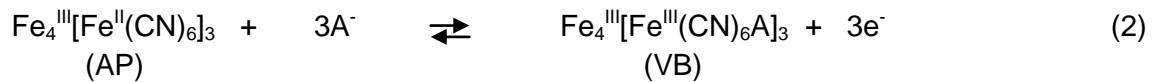
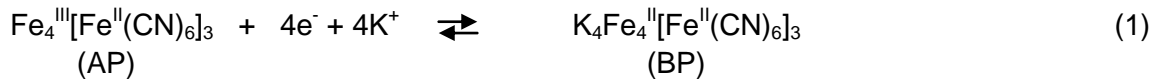


Figura 1: Modelo da estrutura do Azul da Prússia.

O AP possui diferentes estados de oxidação, sendo a sua forma mais reduzida o Sal de Everitt (também chamado Branco da Prússia (BP)) e sua forma oxidada o Verde de Berlim (VB).^[7]

As equações químicas representativas dos processos de interconversão entre estes compostos estão representadas a seguir, onde A^- representa um contra-ânion presente no meio:^[6]



Os primeiros estudos sobre modificação de eletrodos com AP e seu comportamento eletroquímico foram reportados por Neff.^[8] Desde então, várias aplicações para esse tipo de eletrodos foram propostas, tais como sensores, dispositivos electrocrômicos, baterias, etc.

Devido à presença de sítios intersticiais de tamanho reduzido, capazes de acomodar pequenas moléculas, suas características semicondutoras e seu comportamento redox, o AP se tornou um material de larga utilização em modificação de eletrodos para a detecção de diversas substâncias^[9], como ácido láctico, glucose e em especial o peróxido de hidrogênio. O AP é capaz de reduzir o peróxido de hidrogênio muito rapidamente e a baixos valores de potencial, características primordiais para o desenvolvimento de biosensores. Por possuir alta seletividade e atividade frente à redução de H_2O_2 , a utilização do AP em sensores e biosensores têm ganhado grande destaque, e estudos sobre essa aplicação são crescentes. Entretanto, sensores eletroquímicos de H_2O_2 baseados em eletrodos modificados com azul da Prússia apresentam alguns problemas que impedem o pleno desenvolvimento deste tipo de sensor: 1) filmes de AP não apresentam alta estabilidade eletroquímica (o que significa dizer que a resposta eletroquímica é diminuída após cada ciclo realizado, fazendo com que a vida útil do sensor seja muito baixa); 2) o AP apresenta baixa estabilidade em pH neutro, o que é um grande entrave na sua aplicação em amostras biológicas reais (enzimas oxidase trabalham em pH próximo do neutro).^[10]

Para tentar minimizar estes problemas e viabilizar o enorme potencial da utilização do AP como sensores, pesquisadores têm buscado alternativas para aumentar a estabilidade do AP. Uma das mais promissoras consiste na preparação de nanocompósitos entre o AP e nanotubos de carbono.

3.2. Nanotubos de carbono

Nanotubos de carbono (NTCs) foram inicialmente descritos em 1991 por Iijima^[11], e correspondem a nanomateriais de extrema importância científica e tecnológica. Um NTC consiste em uma folha de grafeno enrolada, com dimensões nanométricas e cavidade interna oca (uma folha de grafeno é um conjunto de átomos de carbono com hibridização sp^2 ligados entre si, formando um arranjo bidimensional cujo empilhamento dá origem à estrutura 3D do grafite). Podem ser dividido em duas classes estruturais: os NTCs de camada única (SWCNT), constituído de apenas uma folha de grafeno enrolada, e os NTCs de camada múltipla (MWCNT)^[12], onde várias folhas de grafeno são enroladas concêntricamente (Figura 2).

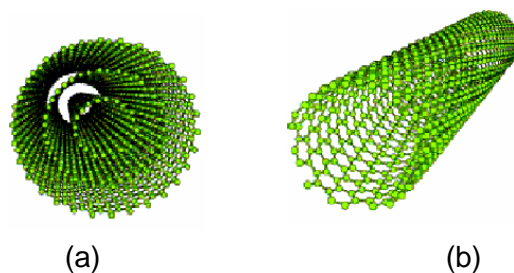


Figura 2: Nanotubos de carbono de camada múltipla (a) e camada única (b).^[13]

Os NTCs apresentam diversas propriedades interessantes tais como alta resistência mecânica, flexibilidade, baixa densidade além de ter comportamento elétrico de metais, condutores e supercondutores, dependendo de sua estrutura.

Devido a essas características, e principalmente pelas propriedades elétricas, o NTC se tornou um dos materiais mais usados para a preparação de eletrodos inertes para as mais diversas aplicações.^[14] Diversos autores relataram excelentes propriedades eletrocatalíticas no comportamento redox de várias moléculas, utilizando eletrodos baseados em NTCs. Além disso, em comparação a outros materiais de carbono, os eletrodos de NTCs apresentam a capacidade de diminuir o potencial de trabalho, melhorar a reversibilidade do processo, possuir baixa corrente de fundo além de ter superfícies facilmente renováveis.^[15] Estas características são consideradas essenciais para utilização em eletrodos com AP, fazendo com que os problemas associados ao AP (listados anteriormente) sejam bastante minimizados – ou até mesmo extintos.

3.3. Nanocompósitos NTC/AP

De modo geral, sensores obtidos de eletrodos de diversas formas de carbono modificados com AP tem se mostrado livre de interferentes, rápidos e, algo muito importante, com alta precisão e baixos limites de detecção.^[16]

Considerando as características de ambos os materiais, nanotubos de carbono e azul da Prússia, espera-se que um compósito formado entre os dois possua excelentes propriedades para a utilização como um sensor. O que se tem percebido é que ocorre um efeito sinérgico entre o NTC e o AP em diferentes formas de eletrodos, aumentando significativamente as propriedades eletroquímicas desses sensores.^[1, 16-17]

O compósito NTC/AP elimina o problema da faixa de trabalho de pH encontrada na utilização AP, sendo possível realizar facilmente medidas em pH neutro, faixa onde atuam as enzimas, por exemplo. Além disso, graças às propriedades de transporte diferenciadas dos NTCs, o compósito apresenta maior estabilidade eletroquímica e melhor resposta de corrente na redução do H_2O_2 . A presença dos NTCs ainda faz com seja possível utilizar um potencial de trabalho próximo de 0V (vs Ag/AgCl), eliminando assim a possibilidade de qualquer interferente na medida.^[1] A estabilidade do AP nestes compósitos vem sendo atribuída à interação com os nanotubos, o que significa que melhores materiais são obtidos quando esta interação é otimizada.

Usualmente, a obtenção de eletrodos de NTCs modificados com AP vem sendo realizada a partir de dois procedimentos. Um deles corresponde à deposição eletroquímica do AP em eletrodos de nanotubos de carbono previamente preparados, a partir da ciclagem eletroquímica deste eletrodo em soluções aquosas contendo a presença simultânea de íons $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e Fe^{3+} (ou íons $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ e Fe^{2+}), geralmente oriundos das dissoluções de ferricianeto de potássio e cloreto de ferro. O outro procedimento consiste na preparação prévia do AP e do NTC, seguido de sua mistura mecânica, e posterior construção de eletrodos baseados nesta mistura.

Muito recentemente, nosso grupo de pesquisa desenvolveu uma nova (e absolutamente inédita) rota de preparação de eletrodos entre NTCs e AP,^[18] baseada em uma reação eletroquímica heterogênea entre espécies contendo ferro (ferro metálico e óxidos de ferro) presentes no interior das cavidades dos nanotubos de carbono e íons ferricianeto presentes em solução aquosa. As espécies de ferro encapsuladas nos NTCs são inerentes à rota de preparação destes nanotubos, que também foi desenvolvida em nosso grupo de pesquisa^[19]. A Figura 3 ilustra o processo de síntese. Devido a esta rota particular de obtenção, o eletrodo final é formado com o AP em contato íntimo e efetivo com o NTC, o que possibilita grande melhora em suas propriedades (como um baixíssimo limite de detecção de H_2O_2 , na faixa de $10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$, um dos melhores resultados presentes na literatura).^[18]

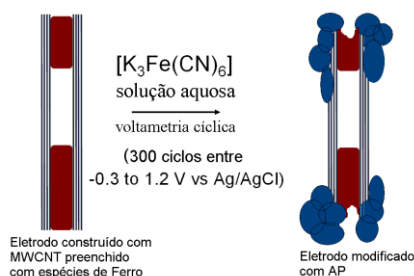


Figura 3: Modelo de formação do AP através de reação eletroquímica heterogênea entre as espécies de ferro encapsuladas nos NTCs e íons ferricianeto em solução.^[18]

Neste trabalho apresentamos um estudo do comportamento de deposição de AP sobre eletrodos de NTCs, verificando a influência do número de ciclos, pH e ambiente de armazenamento, bem como a caracterização deste material. Esses eletrodos foram então utilizados como sensores para baixas concentrações de peróxido de hidrogênio e parâmetros como repetibilidade, limites de detecção e quantificação foram avaliados.

4. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são preparar e caracterizar eletrodos formados a partir de nanocompósitos entre nanotubos de carbono e Azul da Prússia através de uma rota de síntese inédita descrita pelo grupo e utilizá-los como sensores para peróxido de hidrogênio. Serão verificados os efeitos de parâmetros como número de ciclos eletroquímicos e pH da solução, e caracterização dos eletrodos quanto a sua estrutura e estabilidade eletroquímica. Parâmetros

analíticos como limites de detecção e quantificação, intervalo linear, repetibilidade, reprodutibilidade além de efeitos de interferência serão analisados frente à determinação de H_2O_2 .

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Síntese dos NTC

Os NTCs utilizados para a composição da pasta utilizada nos eletrodos e sensores foram obtidos pela pirólise do ferroceno pelo método CVD (*Chemical Vapor Deposition*), com parâmetros de síntese previamente determinados pelo grupo de pesquisa. Resumidamente, o ferroceno é pirolisado no interior de um tubo de quartzo inserido em um forno tubular de duas regiões, em um sistema fechado com fluxo controlado de argônio (Figura 4). A primeira região do forno é aquecida a 300°C para que ocorra a sublimação do precursor, que é então arrastado pelo fluxo de argônio até a segunda região do forno, pré-aquecida a 900°C , onde ocorre a formação dos NTCs. Após 30 minutos, o forno é desligado e o fluxo de argônio é mantido até que se atinjam temperaturas abaixo de 100°C .

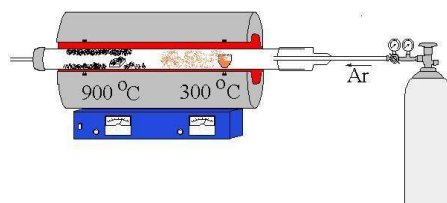


Figura 4: Esquema do aparato utilizado na síntese de NTC.

Os NTCs obtidos por essa rota são do tipo multi-paredes e apresentam espécies de ferro (majoritariamente Fe metálico, Fe_2O_3 e Fe_3O_4) preenchendo suas cavidades, proveniente do precursor de síntese.

5.2. Construção dos eletrodos

Os eletrodos foram construídos a partir de um tubo de polipropileno, contendo um fio de cobre previamente alinhado e polido em seu interior. Deixa-se uma pequena cavidade na ponta do tubo, de aproximadamente 1mm de diâmetro e 1mm de comprimento, para a adição da pasta de NTC e Nujol®, na proporção 70/30 (m/m) (Figura 5).



Figura 5: Eletrodo de pasta de NTCs

A deposição do AP se deu através de voltametria cíclica em um potenciostato $\mu\text{Autolab}$, onde foram realizados 500, 600 e 700 ciclos, com velocidade de varredura de 50mVs^{-1} , janela de

potencial de -0.3 a +1.2V, tendo como eletrólito uma solução de 0,1 mol.L⁻¹ de KCl e 0,1 mmol.L⁻¹ de K₃Fe(CN)₆.

5.3. Caracterização dos eletrodos

A estabilidade eletroquímica do compósito foi constatada por voltametria em solução aquosa de KCl 0,05 mol.L⁻¹, assim como seu comportamento eletroquímico foi averiguado em diferentes pHs. Um estudo da estabilidade destes eletrodos mantidos em diferentes meios de armazenamento também foi realizado. Foram utilizados 4 meios diferentes, sendo eles água, solução de 0,1 mol.L⁻¹ de KCl e 0,1 mmol.L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆], solução de KCl 0,1 mol.L⁻¹ ou ar, todos mantidos em temperatura ambiente. Medidas periódicas de voltametria cíclica em eletrólito de suporte foram feitas para se verificar a mudança da área referente ao pico de redução em 0,12V.

Os eletrodos foram caracterizados por espectroscopia Raman, sendo os espectros obtidos diretamente da superfície dos eletrodos, em um espectrofotômetro Renishaw, acoplado a um microscópio óptico com resolução espacial de 1 µm. O laser utilizado foi de He-Ne ($\lambda=632,8$ nm) com potência de incidência de 2 mW num total de 10 acumulações.

Microscopias eletrônicas de varredura também foram realizadas para se confirmar e visualizar a forma de deposição do AP sobre a pasta de NTCs. As imagens foram obtidas no Centro de Microscopia Eletrônica de UFPR com o aparelho JEOL JSM-6360.

5.4. Determinação de H₂O₂

A partir do eletrodo modificado, foram realizadas medidas cronoamperométricas para detecção de H₂O₂. As análises foram feitas em tampão fosfato (KH₂PO₄/K₂HPO₄) 0,05 mol.L⁻¹, sob agitação constante, num intervalo de 500 segundos, com potencial de trabalho igual a 0 volts (vs Ag/AgCl). As concentrações das soluções de H₂O₂ variaram de 5.10⁻⁸ mol.L⁻¹ a 4,5.10⁻⁴ mol.L⁻¹.

Realizou-se um estudo da influência do pH nas medidas, utilizando-se pHs nos valores 3,10; 4,18; 5,00; 6,10; 7,00 e 8,69.

Para as determinações de H₂O₂ na presença de interferentes, medidas cronoamperométricas foram realizadas. Essas medidas foram feitas sob agitação constante com adições sucessivas de 20µL de soluções de H₂O₂, gerando concentrações finais na ordem de 10⁻⁶ mol.L⁻¹, sobre tampão fosfato 0,05 mol.L⁻¹, pH 7,00, contendo cada interferente na concentração 5.10⁻⁶ mol.L⁻¹. O intervalo de tempo foi de 500 segundos, com potencial de trabalho igual a 0 V (vs Ag/AgCl). Os interferentes utilizados foram a frutose, glucose, ácido ascórbico, ácido úrico, ácido glutâmico e ácido cítrico.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. Modificação e caracterização dos eletrodos

O primeiro parâmetro avaliado na modificação dos eletrodos foi a saturação de formação do AP sobre a pasta de NTCs. Para isso foram realizados primeiramente 500 ciclos voltamétricos e medidas as correntes referentes ao pico de redução em 0,8V a cada 10 ciclos. Como observado na figura 6, a intensidade de corrente é crescente até o último ciclo, mostrando que não ocorre saturação na formação de AP sobre o eletrodo até 500 ciclos. Realizaram-se então 700 ciclos, e o mesmo comportamento foi observado, ou seja, até 700 ciclagens, não houve saturação do eletrodo. Os estudos posteriores foram realizados com eletrodos submetidos às 500 ciclagens, uma vez que este se mostrou melhor nas determinações de H_2O_2 , como mostrado posteriormente.

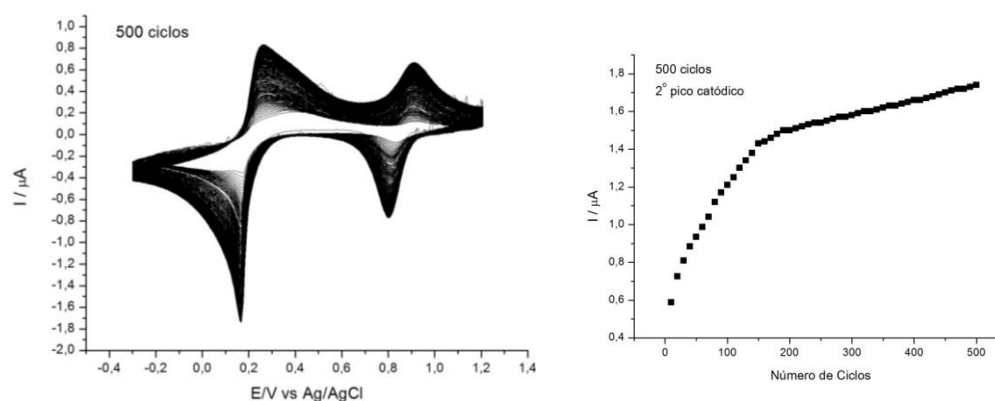


Figura 6: Voltamograma cíclico referente a 500 ciclos voltamétricos e seu respectivo gráfico de intensidade de corrente por número de ciclos.

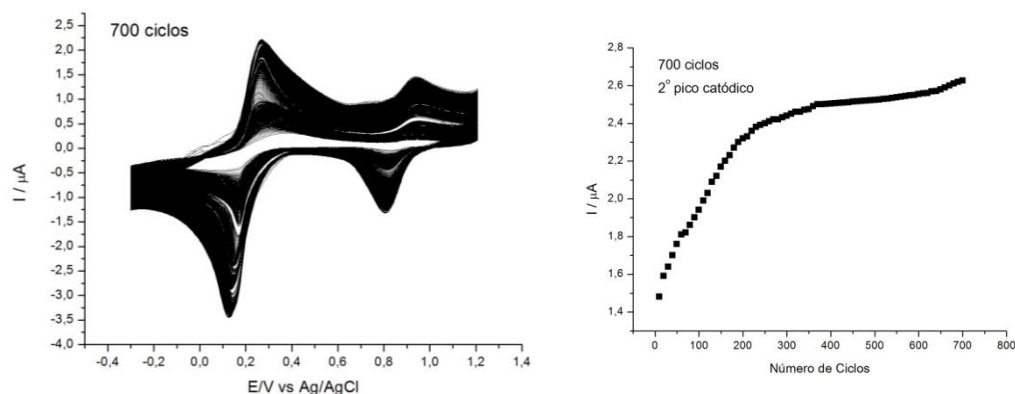


Figura 7: Voltamograma cíclico referente a 700 ciclos voltamétricos e seu respectivo gráfico de intensidade de corrente por número de ciclos.

A resposta dos eletrodos modificados com 500 ciclos frente a diferentes pHs também foi verificada. Medidas de voltametria cíclica em tampão fosfato nos pHs 3,10; 4,18; 5,00; 6,10; 7,00 e 8,69 foram realizadas, e calculou-se a porcentagem de sinal do 50^o ciclo em relação ao primeiro, referente ao pico catódico em 0,8V.

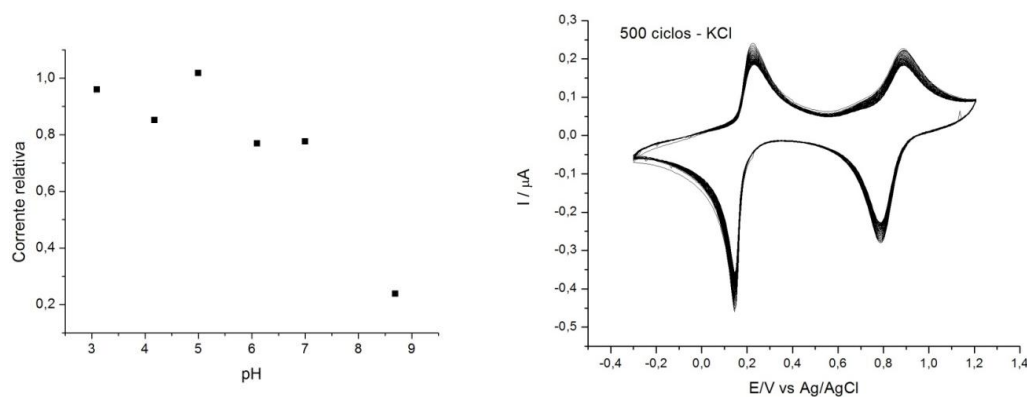


Figura 8: Esquerda: Corrente relativa ao sinal do 50º ciclo em relação ao 1º, em diferentes pHs. Direita: Voltametrias em KCl 0,1 mol.L⁻¹, pH 7,00. Ambos com eletrodos de 500 ciclos.

Como a figura 8 (esquerda) mostra, a maior estabilidade é encontrada para medidas realizadas em pH 5, apesar de, com exceção do pH 8,69, os outros valores também mostrarem estabilidade considerável. A estabilidade em pH 7,00 foi também avaliada no eletrólito de suporte utilizado, KCl, pois este pH é mais interessante para aplicações do eletrodo como sensor. A voltametria obtida em KCl é mostrada na figura 8 (direita), e pode-se perceber grande estabilidade, com pouquíssima perda de sinal entre os 50 ciclos realizados. Todos os outros estudos realizados para o eletrodo e seu uso na determinação de H₂O₂ foram feitos em pH 7,00.

As condições de armazenamento do eletrodo também foram avaliadas. Eletrodos foram mantidos em 4 meios diferentes, sendo eles: 1) H₂O, 2) solução 0,1 mol.L⁻¹ de KCl e 0,1 mmol.L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆], 3) solução de KCl 0,1 mol.L⁻¹ e 4) ar. Foram realizadas medidas periódicas de voltametria cíclica em eletrólito de suporte para se verificar a mudança da área referente ao pico de redução em 0,12V. Os eletrodos mantidos nos 4 meios diferentes foram estudados num período de 60 dias e as porcentagens de perda de sinal ao longo do tempo foram medidas em relação ao sinal obtido no segundo dia, uma vez que é necessário um certo tempo para a estabilização do material e da pasta^[20]. Observou-se melhor comportamento no eletrodo mantido ao ar, onde ocorreu pequena perda de sinal nos primeiros dias e então uma estabilização do sinal que durou até o fim dos 60 dias (Figura 9).

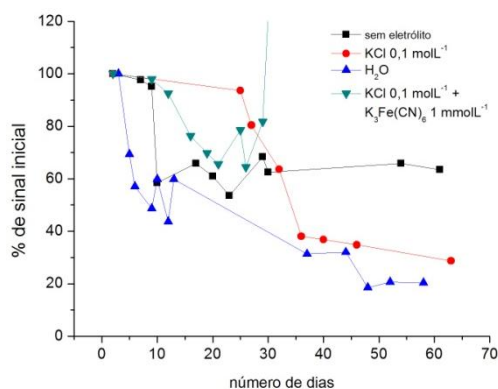


Figura 9: Curva de perda de sinal dos eletrodos mantido em 4 meios diferentes, ao longo de 2 meses.

Esse mesmo estudo foi realizado frente às determinações de H_2O_2 , comparando-se a repetibilidade das medidas ao longo do tempo de cada um dos meios estudados, como será mostrado posteriormente.

Para confirmar a formação do AP nos eletrodos modificados, foram coletados espectros Raman da superfície dos eletrodos, antes e após a ciclagem na solução de ferricianeto. Na figura 10 observam-se os espectros obtidos para o eletrodo antes da modificação (a), após 500 ciclos (b) e após 700 ciclos (c). Nos três espectros aparecem as bandas características dos NTCs, conhecidas como banda D (1328 cm^{-1}), banda G (1580 cm^{-1}) e banda G' (2663 cm^{-1}). A banda G refere-se aos modos de estiramento C-C destas estruturas. O alargamento desta banda indica uma maior heterogeneidade e desordem estrutural da amostra enquanto que quando deslocada para maiores números de onda, há uma diminuição do grau de grafitação. A banda D é formada por modos vibracionais que se tornam ativos por perda de simetria translacional quando na presença de defeitos na rede hexagonal do grafeno. A banda G' é característica de materiais grafiticos e está relacionada à organização estrutural no plano bidimensional (grafeno).

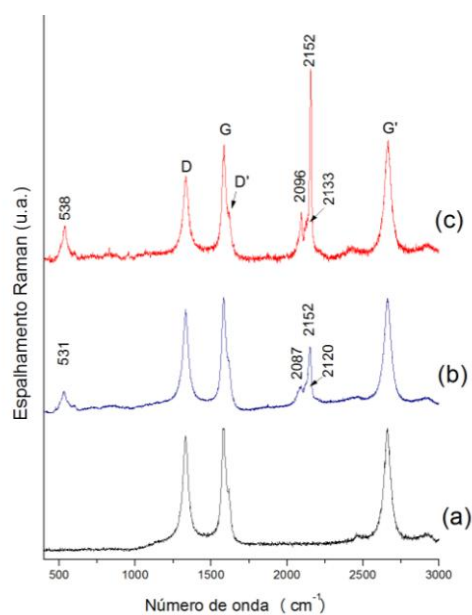


Figura 10: Espectros Raman dos eletrodos sem modificação (a), modificado com 500 ciclos(b) e modificado com 700 ciclos (c)

Nos espectros obtidos dos eletrodos submetidos à voltametria cíclica, além das bandas características dos NTCs listadas anteriormente, aparecem mais três bandas em 531 , 2087 e 2152 cm^{-1} (500 ciclos, Figura 10b) e 538 , 2096 e 2152 cm^{-1} (700 ciclos, Figura 10c), além de um pequeno ombro em 2120 e 2133 cm^{-1} , respectivamente. Essas três bandas são características do AP, sendo as duas primeiras referentes ao estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$ e a terceira ao modo de vibração $\text{Fe-CN}^{[21]}$. A banda observada na faixa de $2120\text{-}2133\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída à co-precipitação e adsorção de íons ferro ou ferricianeto.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEVs) também foram realizadas para se verificar a formação do AP sobre os eletrodos, permitindo visualizar o arranjo do AP formado sobre os NTCs. O AP se manifesta como cubos de arestas nanométricas, misturados à pasta e aos NTCs. Como observada na figura 11, a quantidade de AP vai aumentando gradativamente com o número de ciclos. Em (a) temos a imagem da pasta sem a modificação e em (b), (c) e (d) pastas modificadas com 300, 500 e 700 ciclos respectivamente.

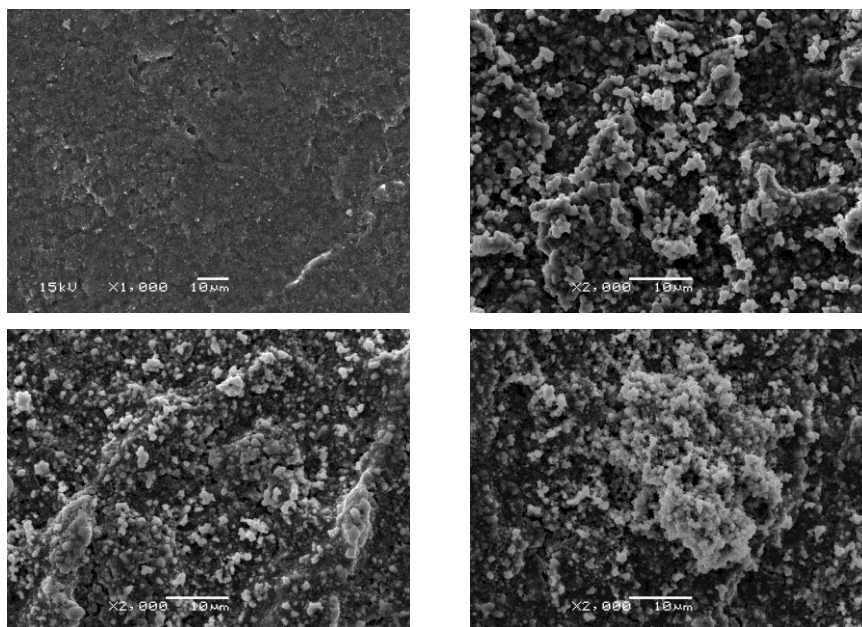


Figura 11: MEVs da pasta não modificada (a), modificada com 300 (b), 500 (c) e 700 (d) ciclos voltamétricos.

Esse aumento de AP formado também pode ser calculado através dos voltamogramas em eletrólito suporte ($\text{KCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), podendo-se estimar a quantidade de AP superficial (Γ_T) formada em cada eletrodo, a partir da equação 3:

$$\Gamma_T = Q/(nFA) \quad (3)$$

onde Q é a carga (C) equivalente à área do pico de redução em $0,12 \text{ V}$, n é o número de elétrons envolvido no processo, F é a constante de Faraday e A a área do eletrodo (cm^2). Os valores encontrados foram de $1,58 \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$ e $4,12 \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$ para os eletrodos preparados com 500 e 700 ciclos, respectivamente.

6.2 Uso dos eletrodos modificados como sensores para determinação de H_2O_2

Após submetidos a 500 e 700 ciclos em uma solução $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ e $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl para formação de AP, os eletrodos modificados foram utilizados como sensores de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). As medidas cronoamperométricas realizadas foram feitas em $40,0 \text{ mL}$ de tampão fosfato ($\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$) $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, sob agitação constante, num intervalo de

500 segundos, com potencial de trabalho igual a 0 volts (vs Ag/AgCl) e concentrações das soluções estoques de H_2O_2 variando de $5 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ a $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Os primeiro parâmetros analisados foram o intervalo linear e os limites de detecção e quantificação, tanto para eletrodos submetidos a 500 quanto a 700 ciclos voltamétricos.

Curvas amperométricas foram obtidas para adições sucessivas de $2,0 \times 10^{-7}$, $2,0 \times 10^{-8}$ e $2,0 \times 10^{-9} \text{ mol}$ de H_2O_2 (o que corresponde a concentrações de H_2O_2 na solução variando de $5 \cdot 10^{-9}$ a $45 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$). O sinal amperométrico se estabilizou rapidamente após cada adição de H_2O_2 , com um tempo de resposta médio de 5s. Na figura 12 observa-se (à esquerda) a curva analítica obtida para o eletrodo modificado com 500 ciclos frente a determinação de H_2O_2 e seu respectivo intervalo linear (à direita), que vai de $5 \cdot 10^{-8}$ a $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, com $r^2=0,99$.

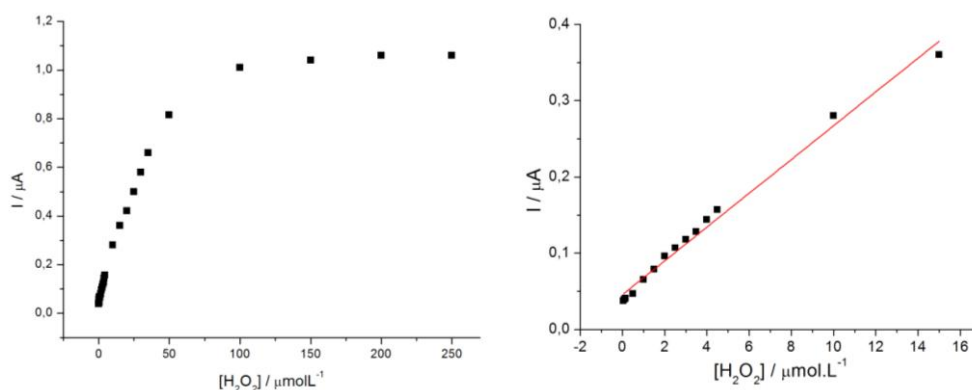


Figura 12: Curva analítica (esquerda) e intervalo linear (direita) do eletrodo modificado com AP em 500 ciclos frente a determinação de H_2O_2 . O intervalo linear vai de $5 \cdot 10^{-8}$ a $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ($r^2=0,99$).

As mesmas medidas foram realizadas para eletrodos modificados com 700 ciclos voltamétricos. Na figura 13 é mostrada a curva analítica obtida para esse eletrodo frente à determinação de H_2O_2 e a curva referente ao seu respectivo intervalo linear, um pouco menor que para o eletrodo modificado com 500 ciclos.

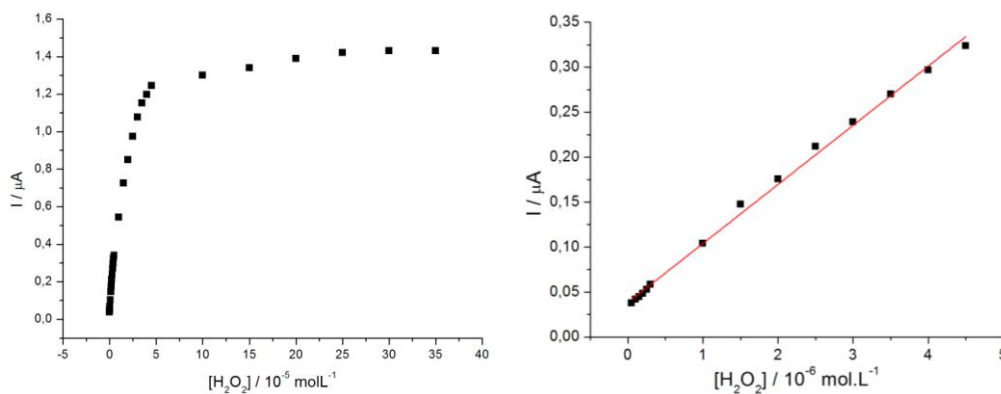


Figura 13: Curva analítica (esquerda) e intervalo linear (direita) do eletrodo modificado com AP em 700 ciclos frente a determinação de H_2O_2 . O intervalo linear vai de $5 \cdot 10^{-8}$ a $5,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ($r^2=0,99$).

De acordo com a literatura, o cálculo dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) de um sensor eletroquímico deve ser realizado com as menores concentrações de H_2O_2 , uma vez que se deve utilizar a matriz contendo o composto de interesse na faixa de concentração próxima ao limite de detecção.^[22] LD e LQ são parâmetros de desempenho analítico onde LD representa a menor concentração da substância em análise que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, e o valor de LQ, corresponde a menor concentração da substância em exame que pode ser medida utilizando um determinado procedimento experimental. Esses parâmetros podem ser calculados através das equações (4) e (5), respectivamente:

$$\text{LD} = 3 \text{ SD} / \text{coeficiente angular da curva} \quad (4)$$

$$\text{LQ} = 10 \text{ SD} / \text{coeficiente angular da curva} \quad (5)$$

onde SD corresponde ao desvio padrão dos valores de corrente referente a 10 medidas do branco, determinado de acordo com as recomendações da IUPAC.^[23]

O valores de LD e LQ encontrado para o eletrodo modificado com 500 ciclos foram de $4,74 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ e $1,58 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ sendo que ambos os valores se encontram entre os melhores valores observados na literatura para eletrodos modificados com azul da Prússia^[1,24], principalmente no que diz respeito ao LD, na ordem de nM. Os valores para o eletrodo com 700 ciclos, apesar de também muito satisfatórios quando comparados com os presentes na literatura, são ligeiramente piores aos observados para o eletrodo de 500 ciclos, $5,12 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ e $1,70 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ para LD e LQ, respectivamente. A sensibilidade dos eletrodos também pôde ser determinada, através do coeficiente angular da curva. Para o eletrodo modificado com 500 ciclos, obteve-se uma sensibilidade de $8674 \text{ mA/mol.L}^{-1}$, enquanto que para o eletrodos de 700 ciclos, esta foi $7280 \text{ mA/mol.L}^{-1}$. Como nos outros parâmetros, esses valores representam um aumento significativo se comparado aos encontrados na literatura para eletrodos modificados com AP.

O melhor desempenho dos eletrodos de 500 ciclos frente ao de 700 pode ser explicado pela quantidade de AP formada. Com o excesso de ciclos, a quantidade de AP formada foi além da adequada para manter o máximo da eficiência de interação entre as espécies (NTCs e AP), fazendo com que o desempenho do sensor seja menos eficiente em 700 ciclos. Esse excesso de quantidade de AP pode ser visualizado através das imagens de microscopia eletrônica de varredura, apresentadas na figura 11; percebe-se claramente uma quantidade muito superior de AP formada sobre a pasta em 700 ciclos do que em 500.

Através dos resultados apresentados, pode-se dizer que existe uma relação ótima entre NTCs e AP, com máximo de eficiência na determinação de H_2O_2 , sendo essa relação alcançada próxima de 500 ciclos de deposição. Devido a esse comportamento, os estudos posteriores, apresentados a seguir, foram realizados apenas com eletrodos submetidos a 500 ciclos voltamétricos.

Um estudo sobre os meios de armazenamento e sua influência na determinação de H_2O_2 também foi realizado, como mencionado anteriormente. Os meios foram os mesmos dos estudos

prévios, sendo eles 1) H_2O , 2) solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl e $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 3) solução de KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e 4) ar. Foram realizadas determinações de H_2O_2 periódicas, ao longo de dois meses, e verificado o meio que apresentou maior repetibilidade ao longo desse período. O eletrodo mantido ao ar apresentou repetibilidade por um maior período de tempo, como mostrado na figura 14, concordando com os resultados anteriores, que mostraram que esse meio de armazenamento confere maior tempo de vida ao eletrodo.

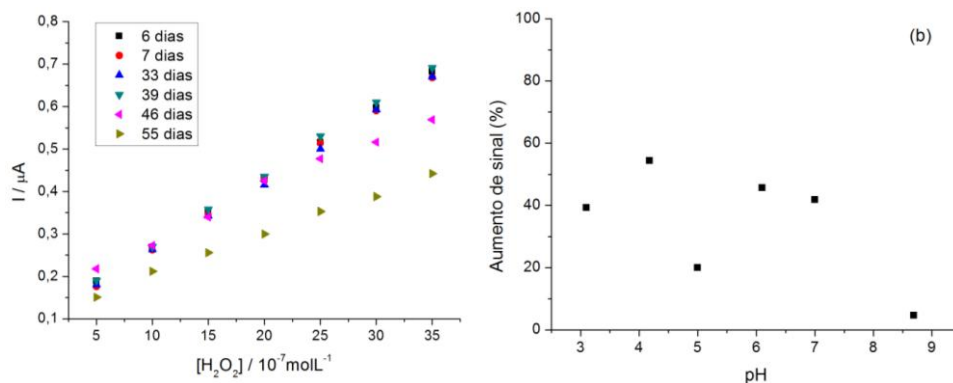


Figura 14. a) Curvas de determinação de H_2O_2 ao longo de dois meses para um eletrodo mantido ao ar. b) Aumento de sinal na presença de $5.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2O_2 em diferentes pHs.

O efeito do pH sobre as medidas de H_2O_2 também foi verificado. Voltametrias cíclicas foram realizadas em tampão fosfato de diferentes pHs (3,10; 4,18; 5,00; 6,10; 7,00 e 8,69) na presença de H_2O_2 na concentração $5,0.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. O aumento de sinal em cada pH foi calculado em relação as voltametrias realizadas na ausência do peróxido de hidrogênio. Como se percebe na figura 14b, o maior aumento é obtido em pH 4,18, indicando maior sensibilidade do eletrodo para esse analito. Apesar disso, tanto o pH 3,10 quanto 6,10 e 7,00 apresentaram boa sensibilidade.

O aumento de estabilidade e sensibilidade, mesmo em pH neutro, pode estar relacionado a uma maior interação do AP com o NTC, associada a metodologia utilizada na formação do AP, que ocorre pela utilização das espécies de ferro contidas no interior dos NTCs, fazendo com que haja um contato mais íntimo entre os dois materiais. Apesar dos melhores resultados não serem obtidos em pH 7, todos os estudos realizados, inclusive o de interferência, se realizaram neste pH pelo maior potencial de aplicação em sensores e biosensores.

Foram realizadas medidas cronoamperométricas de interferentes comuns em determinações de H_2O_2 , sendo eles a frutose, glucose, ácido ascórbico, ácido úrico, ácido glutâmico e ácido cítrico. Primeiramente foram realizadas voltametrias cíclicas de soluções de $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em tampão fosfato (pH 7,00) dos interferentes estudados, para se verificar a resposta eletroquímica no potencial utilizado para as medidas de H_2O_2 , a zero volt. Conforme a figura 15a, não se observa, a 0 V, nenhuma resposta que possa causar sinal de interferência sobre a determinação de H_2O_2 .

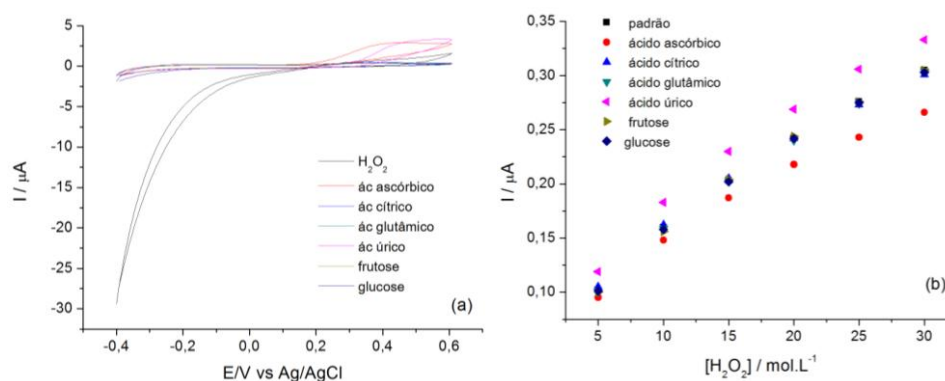


Figura 15: a) Voltametrias cíclicas em tampão fosfato 0,05 mol.L⁻¹, pH 7,00, na presença de 1.10⁻³ mol. L⁻¹ de H₂O₂ e diferentes interferentes (velocidade de varredura igual a 50 mV.s⁻¹); b) curvas analíticas para a determinação de H₂O₂ na presença de 5.10⁻⁶ molL⁻¹ de diferentes interferentes, obtidas por cronoamperometria a 0 V (vs Ag/AgCl).

A partir de uma curva padrão de resposta de intensidade de corrente frente à concentração de H₂O₂, foram então realizadas cronoamperometrias onde se adicionou sucessivamente quantidades de uma solução de H₂O₂ na ordem de 10⁻⁶ molL⁻¹ em tampão fosfato 0,05 molL⁻¹ contendo cada interferente na concentração 5.10⁻⁶ molL⁻¹. As curvas obtidas para a resposta na determinação de H₂O₂ na presença dos interferentes foram comparadas com a curva padrão, sendo calculado o erro que cada interferente produziu na medida, determinado assim a interferência de cada agente utilizado.

Como mostrado na Figura 15b e na Tabela 1, dos seis interferentes testados, apenas dois geraram interferência significativa na determinação de H₂O₂, sendo eles o ácido ascórbico e o ácido úrico, enquanto que os demais interferentes apresentaram uma média de erro menor que 1% nas determinações.

Tabela 1: Erros obtidos pela comparação de curvas de determinação de H₂O₂ na presença de interferentes e a curva padrão.

Interferente	Ácido ascórbico	Ácido cítrico	Ácido glutâmico	Ácido úrico	Frutose	Glucose
Erro médio/ %	10,59	0,22	0,65	11,57	0,25	0,45

7. CONCLUSÕES

Através da rota de eletrodeposição de azul da Prússia sobre eletrodos de pasta de nanotubos de carbono preenchidos com espécies de ferro, demonstrou-se que a quantidade de AP eletrodepositada é aumentada com o aumento do número de ciclos eletroquímicos, mas que seu desempenho como sensor de H₂O₂ não é diretamente proporcional a quantidade de AP. A

formação do AP nos eletrodos preparados após 500 e 700 ciclos de deposição foi comprovada por espectroscopia Raman e MEV. A alta estabilidade eletroquímica do AP observada nestes eletrodos, tanto em relação ao número de ciclos quanto em relação ao pH neutro, vem sendo justificada devido à interação efetiva do AP com os NTCs, que atuam como excelente transportadores de carga, e estabilizam o AP. Esta alta interação se deve ao método inovador de preparação destes materiais. Como um dos reagentes (a fonte de íons Fe^{3+}) para a formação do AP se encontra encapsulada no interior dos NTCs, o AP necessariamente deverá ser formado nos locais onde este reagente estará disponibilizado, ou seja, nas paredes dos NTCs, resultando em um contato íntimo entre os NTCs e o AP.

O excelente desempenho destes eletrodos com relação à detecção de baixíssimas concentrações de H_2O_2 (da ordem de nmol.L^{-1}) em soluções aquosas com pH neutro, está sendo também atribuída ao sinergismo da interação do AP com os NTCs. Os sensores se mostraram muito eficientes na detecção do H_2O_2 , apresentando boa sensibilidade, rápida resposta e alta linearidade em suas curvas. Pode-se destacar os excelentes limites de detecção e quantificação obtidos principalmente para sensores de 500 ciclos, com valores de $4,74 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ e $1,58 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente, valores os quais se encontram entre os mais baixos já descritos na literatura.

Além dos excelentes parâmetros obtidos, outras características do compósito NTC/AP são a possibilidade de trabalho em larga faixa de pH, inclusive a de atuação das enzimas, alta estabilidade, e a capacidade de trabalho em potenciais nulos em relação ao eletrodo de Ag/AgCl, praticamente eliminando a possibilidade de resposta mascarada por interferentes, uma vez que o estudo realizado mostrou erros menores que 1% para interferentes comuns. Apesar disso, ácido ascórbico e ácido úrico apresentaram erros relativamente grande, na faixa de 10%. Além disso, o eletrodo constitui um material de baixa manutenção e considerável durabilidade, uma vez que pode ser guardado à temperatura ambiente e ao ar, e apresenta um tempo de vida médio de dois meses. Todos esses fatores considerados fazem com que o eletrodo formado descrito neste trabalho seja ideal para a utilização como sensor de H_2O_2 .

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] F. Ricci and G. Palleschi, *Biosensors and Bioelectronics* **2005**, 21, 389-407.
- [2] I. L. de Mattos, L. Gorton, T. Laurell, A. Malinauskas and A. A. Karyakin, *Talanta* **2000**, 52, 791-799.
- [3] G. G. Guilbault and G. J. Lubrano, *Analytica Chimica Acta* **1973**, 64, 439-455.
- [4] A. Chaubey and B. D. Malhotra, *Biosensors and Bioelectronics* **2002**, 17, 441-456.
- [5] M. B. Robin, *Inorganic Chemistry* **1962**, 1, 337-342.
- [6] A. Abbaspour and M. A. Kamyabi, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2005**, 584, 117-123.
- [7] Z. Li, J. Chen, W. Li, K. Chen, L. Nie and S. Yao, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2007**, 603, 59-66.

- [8] V. D. Neff, *Journal of The Electrochemical Society* **1978**, 125, 886-887.
- [9] a) M. P. O'Halloran, M. Pravda and G. G. Guilbault, *Talanta* **2001**, 55, 605-611; b) D. Pan, J. Chen, L. Nie, W. Tao and S. Yao, *Electrochimica Acta* **2004**, 49, 795-801; c) X. Wang, H. Gu, F. Yin and Y. Tu, *Biosensors and Bioelectronics* **2009**, 24, 1527-1530.
- [10] Y. Toyoda, N. Kato and K. Kuwabara, *Materials Science and Engineering B* **2004**, 108, 271-277.
- [11] S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56-58.
- [12] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco and M. Prato, *Chemical Reviews* **2006**, 106, 1105-1136.
- [13] in <http://ramonflores.br.tripod.com/ler-portugues/mozilla/nanotubos.html>.
- [14] I. Švancara, K. Vytřas, K. Kalcher, A. Walcarius and J. Wang, *Electroanalysis* **2009**, 21, 7-28.
- [15] M. D. Rubianes and G. A. Rivas, *Electrochemistry Communications* **2003**, 5, 689-694.
- [16] L. Wang, S. Guo, X. Hu and S. Dong, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, 317, 394-399.
- [17] E. A. Puganova and A. A. Karyakin, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2005**, 109, 167-170.
- [18] E. Nossol and A. J. Zarbin, *Advanced Functional Materials* **2009**, 19, 3980-3986.
- [19] M. C. Schnitzler, M. M. Oliveira, D. Ugarte and A. J. G. Zarbin, *Chemical Physics Letters* **2003**, 381, 541-548.
- [20] I. Švancara and K. Schachl, *Chemické Listy* **1999**, 93, 490-499.
- [21] J. Zhao, Y. Zhang, C. Shi, H. Chen, L. Tong, T. Zhu and Z. Liu, *Thin Solid Films* **2006**, 515, 1847-1850.
- [22] E. Lindner, K. Toth and E. Pungor, *Analytical Chemistry* **1984**, 56, 808-810.
- [23] a) C. Maccà, *Analytica Chimica Acta* **2004**, 512, 183-190; b) D. R. Thévenot, K. Toth, R. A. Durst and G. S. Wilson, *Biosensors and Bioelectronics* **2001**, 16, 121-131.
- [24] a) R. Garjonyte and A. Malinauskas, *Sensors and Actuators B: Chemical* **1999**, 56, 93-97; b) A. A. Karyakin, E. E. Karyakina and L. Gorton, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, 456, 97-104.

9. RELATÓRIO DE ATIVIDADES COMPLEMENTARES

9.1 Produção bibliográfica

1. HUSMANN, S. ; ZARBIN, A. J. G. . Estabilidade e tempo de vida útil de eletrodos formados por nanocompósitos de azul da Prússia e nanotubos de carbono. In: 34ª RASBQ, 2011, Florianópolis. Ano internacional da química – 2011:Química para um mundo melhor, 2011.
2. HUSMANN, S. ; ZARBIN, A. J. G. ; NOSSOL, E. . Nanocompósitos entre nanotubos de carbono e azul da Prússia como sensores para baixas concentrações de peróxido de hidrogênio. In: XVIII Encontro de Química da Região Sul, 2010, Curitiba. XVIII Encontro de Química da Região Sul: "Química: Contribuições para o Futuro", 2010.

3. HUSMANN, S. ; ZARBIN, A. J. G. ; NOSSOL, E. . Estudo do comportamento de deposição de azul da Prússia sobre eletrodos de pasta de nanotubos de carbono e sua utilização como sensores para peróxido de hidrogênio. In: 5º Encontro da Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos de Carbono e 2º Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono, 2010, Fortaleza. 5º Encontro da Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos de Carbono & 2º Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono - Livro de Resumo, 2010
4. HUSMANN, S. ; ZARBIN, A. J. G. ; NOSSOL, E. . Estudo do comportamento de deposição do azul da Prússia sobre eletrodos de pasta de nanotubos de carbono. In: 33ª RASBQ, 2010, Águas de Lindóia. 33ª RASBQ: A Química construindo um futuro melhor, 2010.

9.2 Participação em Congressos

1. 34ª RASBQ. Estabilidade e tempo de vida útil de eletrodos formados por nanocompósitos de azul da Prússia e nanotubos de carbono. Mai 2011.
2. XVIII Encontro de Química da Região Sul. Nanocompósitos entre nanotubos de carbono e azul da Prússia como sensores para baixas concentrações de peróxido de hidrogênio. Nov 2010.
3. 5º Encontro da Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos de Carbono e 2º Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono. Estudo do comportamento de deposição de Azul da Prússia sobre eletrodos de pasta de Nanotubos de carbono e sua utilização como sensores de peróxido de hidrogênio. Nov 2010.
4. 18º Evinci. Estudo do Comportamento da deposição do azul da prússia sobre eletrodos de pasta de nanotubos de carbono e sua utilização como sensores de peróxido de hidrogênio. Out 2010.
5. 33ª RASBQ. Estudo do Comportamento da Deposição do azul da Prússia sobre Eletrodos de Nanotubos de Carbono. 2010.

9.3 Prêmio

1. Melhor painel de Eletroquímica e Eletroanalítica, 34ª RASBQ.

9.4 Atividades fora do projeto

1. Organização da VIII edição da 'UFPR: Cursos e Profissões. Uma Feira de Idéias para seu Futuro.'. 2010.

Apresentação de trabalho

1. BARBOSA, G. A. ; CALLEGARI, F. ; CAMPOS, B. P. ; CARNEIRO, E. A. ; GONCALVES, R. ; NAKAJIMA, C. H. ; SILVA, L. B. ; SOUZA, D. S. ; SOUZA, L. P. ; GUIMARAES, O. M. ; MANTOVANI, K.M. ; WASHESKI, T. ; HUSMANN, S. . I Oficina de Ciências: Uma Integração entre o PET Química e a Educação Básica. 2010

Produção bibliográfica

1. HUSMANN, S. ; BARBOSA, G. A. ; CALLEGARI, F. ; CARNEIRO, E. A. ; GONCALVES, R. ; GUIMARAES, O. M. ; MANTOVANI, K.M. ; SILVA, L. B. ; SOUZA, L. P. ; WASHESKI, T. .
Jornal PET Química-UFPR 2010/2. Jornal PET Química-UFPR, 01 ago. 2010.
2. HUSMANN, S. ; BARBOSA, G. A. ; CALLEGARI, F. ; CAMPOS, B. P. ; CARNEIRO, E. A. ; GONCALVES, R. ; GUIMARAES, O. M. ; NAKAJIMA, C. H. ; SILVA, L. B. ; SOUZA, D. S. ; SOUZA, L. P. ; WASHESKI, T. .
Jornal PET Química-UFPR 2010/1. Jornal PET Química-UFPR, 01 mar. 2010.
3. HUSMANN, S. ; BARBOSA, G. A. ; GUIMARAES, O. M. . Como se portar numa apresentação e fazer uma apresentação de Power Point. 2010. (Curso de curta duração ministrado/Extensão)
4. HUSMANN, S. ; BARBOSA, G. A. . Metodologias para apresentação em público e a elaboração de PowerPoint. 2010. (Desenvolvimento de material didático ou instrucional - Apostila)


Mini-curso

1. Explorando a escala nanométrica com espectroscopia Raman. (Carga horária: 6h).
34ª RASBQ.
2. Uso de nanomateriais na construção de sensores. (Carga horária: 5h). XVIII encontro de química da região Sul.
1. Visita Técnica à REPAR (carga horária: 4h)

Línguas

1. Conversação em inglês avançado. 2º Sementre 2010. INFLUX
2. Alemão 1. 1º Semestre 2011. Celin-UFPR
3. Alemão 2. Intensivo Julho 2011. Celin-UFPR

10. ANEXOS

		UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ				Data: 03/08/2011 Hora: 13:50	
Histórico com IRA						Versão: 1993	
Curso: 12E - Curso de Química - Bacharelado e Licenciatura							
Matrícula: GRR20084330							
Nome Aluno: SAMANTHA HUSMANN							
S.D. Código	Nome Disciplina/Atividade	C.H.	Média	Freq.	Situação	Local	
Período: Anual de 2008							
A	CE003	Estatística II	60	93,00	96,67	Aprovado	
I	CF406	FISICA GERAL A	120	80,00	88,33	Aprovado	
	CI048	PROCESSAMENTO DE DADOS I	45	95,00	95,56	Aprovado	
I	CM401	CALCULO DIFERENCIAL E INTEGRAL A	180	92,00	100,00	Aprovado	
I	CM422	GEOMETRIA ANALITICA E ALGEBRA LINEAR I	120	97,00	100,00	Aprovado	
I	CQ408	QUIMICA INORGANICA A	120	88,00	100,00	Aprovado	
I	CQ409	QUIMICA GERAL A	120	96,00	98,33	Aprovado	
A	TQ201	CIENCIAS DO AMBIENTE I	60	88,00	100,00	Aprovado	
Total Carga Horária no Período:			825			Índice de Rendimento Acad.: 0,9093	
Período: Anual de 2009							
A	CD044	Técnicas de Representação Gráfica	60		100,00	Cancelado	
A	CF061	FISICA III	60	70,00	90,00	Aprovado	
A	CF062	FISICA IV	60	82,00	90,00	Aprovado	
A	CQ047	FISICO-QUIMICA II	30	69,00	93,33	Aprovado	
A	CQ048	FISICO-QUIMICA III	30	70,00	80,00	Aprovado	
A	CQ051	FISICO-QUIMICA EXPERIMENTAL II	30	83,00	100,00	Aprovado	
A	CQ071	QUIMICA INORGANICA EXPERIMENTAL A	60	86,00	100,00	Aprovado	
A	CQ119	Fundamentos da Química Analítica	90	77,00	95,56	Aprovado	
I	CQ410	QUIMICA ORGANICA BASICA	120	69,00	98,33	Aprovado	
I	CQ413	QUIMICA DOS COMPLEXOS	90	89,00	100,00	Aprovado	
A	EM401	DIDATICA A	60	90,00	90,00	Aprovado	
A	ET401	PSICOLOGIA DA EDUCACAO A	90	96,00	96,67	Aprovado	
Total Carga Horária no Período:			1605			Índice de Rendimento Acad.: 0,8622	
Período: Anual de 2010							
A	BQ005	INTRODUCAO A BIOQUIMICA	60	80,00	83,33	Aprovado	
A	CF357	LABORATORIO DE FISICA MODERNA	60	90,00	100,00	Aprovado	
A	CQ046	FISICO-QUIMICA I	60	86,00	76,67	Aprovado	
A	CQ049	FISICO-QUIMICA IV	30	98,00	93,33	Aprovado	
A	CQ050	FISICO-QUIMICA EXPERIMENTAL I	30	87,00	100,00	Aprovado	
A	CQ052	FISICO-QUIMICA EXPERIMENTAL III	30	76,00	100,00	Aprovado	
A	CQ067	ESPECTOMETRIA I	30	70,00	100,00	Aprovado	
	CQ120	Fundamentos da Química Analítica II	90	90,00	93,33	Aprovado	
A	CQ121	Química Analítica Instrumental I	60	72,00	100,00	Aprovado	
	CQ126	Fundamentos da Química Orgânica III	60	62,00	80,00	Aprovado	
A	CQ127	Fundamentos da Química Orgânica IV	30	70,00	100,00	Aprovado	
A	CQ129	Química Orgânica Experimental III	60	87,00	93,33	Aprovado	
A	CQ151	Compostos Organometálicos e Clusters	30	82,00	93,33	Aprovado	
A	EP401	ESTRUTURA E FUNC DO ENS DE 1 E 2 GRAU A	90	96,00	80,00	Aprovado	
Total Carga Horária no Período:			2325			Índice de Rendimento Acad.: 0,8524	
Período: Anual de 2011							
A	CF059	FISICA I	60		100,00	Equivale	
A	CM005	Álgebra Linear	60		100,00	Equivale	
A	CM041	Cálculo I	90		100,00	Equivale	
A	CM042	Cálculo II	90		100,00	Equivale	
A	CM045	Geometria Analítica	60		100,00	Equivale	
A	CQ018	QUIMICA TOXICOLOGICA	30	71,00	80,00	Aprovado	
A	CQ097	PRATICA PEDAGOGICA - PROJETOS INT DE QUIMICA I -	30	80,00	100,00	Aprovado	
A	CQ112	Introdução à Físico-Química	30		100,00	Equivale	
A = Ativa I = Inativa						Página: 1	



Curso: 12E - Curso de Química - Bacharelado e Licenciatura

Versão: 1993

Matrícula: GRR20084330

Nome Aluno: SAMANTHA HUSMANN

S.D. Código	Nome Disciplina/Atividade	C.H.	Média	Freq.	Situação	Local
A CQ115	Química Quântica	60	72,00	86,67	Aprovado	
A CQ124	Fundamentos da Química Orgânica I	30		100,00	Equivale	
A CQ125	Fundamentos de Química Orgânica II	60		100,00	Equivale	
A CQ128	Química Orgânica Experimental II	60		100,00	Equivale	
A CQ134	Fundamentos da Química Inorgânica III	60		100,00	Equivale	
A CQ135	Fundamentos da Química Inorgânica IV	30		100,00	Equivale	
A CQ136	Química Inorgânica Experimental II	60		100,00	Equivale	
A CQ138	Introdução à Química Geral	60		100,00	Equivale	
A CQ139	Introdução à Química Geral Experimental	60		100,00	Equivale	
A EM405	METODOLOGIA DO ENSINO DE QUIMICA	60		100,00	Matricula	
A GC001	GEOLOGIA I	60	84,00	93,33	Aprovado	
A TQ202	QUIMICA ANALITICA I	75	85,00	93,33	Aprovado	
A TQ410	QUIMICA INDUSTRIAL D	240		100,00	Matricula	
Total Carga Horária no Período:		3690			Índice de Rendimento Acad.: 0,8465	

Local Dispensa

34ª Reunião ANUAL

Sociedade Brasileira de Química

Florianópolis, 23 a 26 de maio de 2011

ATESTADO

Atestamos que SAMANTHA HUSMANN

Participou da 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Florianópolis, 26 de maio de 2011.


César Zucco
Presidente da SBQ
34ª Reunião Anual SBQ


Adriano D. Andricopulo
Presidente da Comissão Organizadora
34ª Reunião Anual SBQ



QUÍMICA PARA UM MUNDO MELHOR

34^a Reunião ANUAL

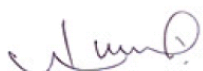
Sociedade Brasileira de Química

Florianópolis, 23 a 26 de maio de 2011

ATESTADO

Atestamos que o trabalho "Estabilidade e tempo de vida útil de eletrodos formados por nanocompósitos de azul da Prússia e nanotubos de carbono", autoria de Husmann, S.; Zarbin, A. J. G. foi apresentado na forma de pôster durante a 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.

Florianópolis, 26 de maio de 2011.



César Zucco
Presidente da SBQ
34^a Reunião Anual SBQ



Adriano D. Andricopulo
Presidente da Comissão Organizadora
34^a Reunião Anual SBQ



34^a Reunião ANUAL

Sociedade Brasileira de Química

Florianópolis, 23 a 26 de maio de 2011

ATESTADO

Atestamos que Samantha Husmann participou do mini-curso "Explorando a escala nanométrica com espectroscopia Raman: caracterização de nanomateriais e observação de novos fenômenos" ministrado por Antonio G. Souza F^o (UFC) Italo Odone Mazali (UNICAMP) durante a 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.

Carga horária: 6 horas.

Florianópolis, 26 de maio de 2011.



César Zucco
Presidente da SBQ
34^a Reunião Anual SBQ



Adriano D. Andricopulo
Presidente da Comissão Organizadora
34^a Reunião Anual SBQ





Evento de Iniciação Científica

Universidade Federal do Paraná
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Coordenadoria de Iniciação Científica e Integração Acadêmica

CERTIFICADO

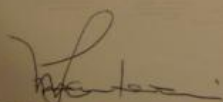
Certificamos que o(a) acadêmico(a)

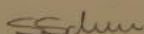
SAMANTHA HUSMANN

Participou do 18° Evento de Iniciação Científica (18° EVINCI) da Universidade Federal do Paraná, realizado em Curitiba – PR no período de 18 a 22 de Outubro de 2010, onde apresentou o trabalho intitulado

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA DEPOSIÇÃO DO AZUL DA PRÚSSIA SOBRE ELETRODOS DE PASTA DE NANOTUBOS DE CARBONO

Curitiba, 22 de Outubro de 2010.


Prof.ª Dr.ª Maria de Fátima Mantovani
Coordenadora de Iniciação Científica


Prof. Dr. Sérgio Schaefer
Pró-Reitor de Pesquisa e Pós-Graduação




XVIII Encontro de Química da Região Sul

Curitiba, 11 a 13 de novembro de 2010

CERTIFICADO

Certificamos que o trabalho "Nanocompósitos entre nanotubos de carbono e azul da Prússia como sensores para baixas concentrações de peróxido de hidrogênio", de autoria de Samantha Husmann (IC), Edson Nossol (PG), Aldo J. G. Zarbin (PQ), foi apresentado no XVIII Encontro de Química da Região Sul na forma de painel.

Curitiba, 13 de novembro de 2010.


Iuli Maria Drechsel
Comissão Organizadora - UFPR


Paulo Roberto Oliveira
Comissão Organizadora - UTFPR



Ministério da Educação



11. APRECIÇÃO DO ORIENTADOR

O presente relatório apresenta as atividades desenvolvidas pela bolsista Samantha Husmann durante o período de agosto/2010 a agosto/2011. O relatório está muito bem escrito, os resultados apresentados com clareza e discutidos à luz da literatura, com bastante profundidade. Como pode ser facilmente observado, a bolsista trabalhou com muito afinco em seu projeto, o que resultou um grande volume de resultados, bastante superior ao inicialmente previsto.

A bolsista apresenta um grande potencial de trabalho, demonstrando um incomum senso de responsabilidade. Possui habilidades técnicas no laboratório, e se envolveu não somente com seu projeto, mas com toda a dinâmica do grupo de pesquisa. Além disso, possui uma facilidade e enorme interesse no aprendizado, além de se mostrar constantemente motivada para a iniciação científica. Todas estas características se refletem na alta qualidade dos resultados obtidos, que estão apresentados neste relatório. É importante mencionar que o alto rendimento do trabalho de iniciação científica foi também acompanhado por um excelente rendimento acadêmico, como pode ser comprovado no histórico escolar em anexo.

Além de apresentar os resultados em reuniões científicas importantes, foi agraciada com o prêmio de melhor trabalho na divisão de eletroquímica e eletroanalítica da Sociedade Brasileira de Química. Os resultados constantes neste relatório já estão sendo compilados para submissão de um artigo científico em revista especializada.

Finalmente, minha apreciação é extremamente favorável a todas as atividades da bolsista no período. Considero o desempenho da bolsista muito superior ao esperado para um aluno de graduação neste nível.

Curitiba, 18 de Agosto de 2011,



Aldo José Gorgatti Zarbin



Samantha Husmann