

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS  
MESTRADO EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

LUANA DALAGRANA DOS SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS DE GRAFITE MODIFICADOS  
COM NANOPARTÍCULAS E EMPREGO NA QUANTIFICAÇÃO DE  
SACAROSE**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CAMPO MOURÃO

2022

**LUANA DALAGRANA DOS SANTOS**

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS DE GRAFITE MODIFICADOS COM  
NANOPARTÍCULAS E EMPREGO NA QUANTIFICAÇÃO DE SACAROSE**

**Development of graphite electrodes modified with nanoparticles and use in the  
quantification of sucrose**

Dissertação apresentada como requisito para  
obtenção do título de Mestre em Tecnologia de  
Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do  
Paraná (UTFPR).

Orientador: Evandro Bona.

Coorientador: Odinei Hess Gonçalves.

**CAMPO MOURÃO**

**2022**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do seu trabalho para fins não comerciais, desde que atribuam o devido crédito e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



**Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Campus Medianeira**



---

LUANA DALAGRANA DOS SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS DE GRAFITE MODIFICADOS COM NANOPARTÍCULAS E  
EMPREGO NA QUANTIFICAÇÃO DE SACAROSE**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestra Em Tecnologia De Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologia De Alimentos.

Data de aprovação: 09 de Março de 2022

Prof Evandro Bona, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Augusto Tanamati, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Mario Henrique Montazzolli Killner, Doutorado - Universidade Estadual de Londrina (Uel)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 09/03/2022.

Dedico este trabalho a minha doce filha  
Alice e ao meu companheiro de vida,  
Jason, pelos momentos de ausência.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por me agraciar com saúde, força e todas as condições necessárias para concluir esta etapa.

A minha família pela compreensão, paciência e apoio. Agradeço também a minha filha Alice, que mesmo tão pequena e sem compreender, me dá força todos os dias para ir além.

Àquelas pessoas que me auxiliaram na tarefa de ser mãe para conseguir reservar um tempo a mais a este projeto - meu marido, meus pais, minha irmã, minha sogra e minha funcionária Andrea.

Ao meu orientador Prof. Dr. Evandro Bona pelos conhecimentos transmitidos, compreensão, paciência, disponibilidade, ajuda e presença ao longo de todas as etapas do trabalho.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Odinei Hess Gonçalves por todo conhecimento e experiência comigo compartilhados.

Ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos (PPGTA) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná pela oportunidade de orgulhosamente fazer parte da comunidade acadêmica e desenvolver este trabalho.

Aos professores do PPGTA por todo conhecimento transmitido, além do incentivo e auxílio em muitos momentos.

Aos colegas e amigos que fiz durante o mestrado e àqueles que trago durante a vida, em especial àqueles que me auxiliaram de alguma maneira no decorrer deste projeto – Patrícia, Amarilis, Vítor, Byanca e Camila.

Aos parceiros internos e externos que auxiliaram na execução de algumas etapas – Central Analítica Multiusuário da UTFPR de Campo Mourão (CAMulti-CM), Laboratório Multiusuário do Campus Londrina (LabMult-LD), Central Analítica Multiusuário de Medianeira (CeanMed), Universidade Estadual de Londrina (UEL), Laboratório de Microscopia da UDESC e Laboratório BIOPOL da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

A todos manifesto minha gratidão pela contribuição para realização desta Tese de Mestrado.

## RESUMO

A quantificação de açúcares é uma análise de grande importância nos alimentos uma vez que traz informações nutricionais acerca de um produto, podendo influenciar na escolha de consumidores, e é também utilizada como parâmetro de qualidade em algumas indústrias. Muitas são as técnicas e métodos utilizados para a determinação e quantificação destes compostos, porém a grande maioria destes apresenta alto custo, além da necessidade de maior tempo para a análise. Deste modo, faz-se necessário desenvolver métodos que quantifiquem estes compostos de maneira rápida e eficaz. Assim, neste estudo foi proposto um método eletroquímico para a detecção e quantificação de sacarose através de voltametria cíclica, utilizando-se eletrodos de pasta de carbono modificados com nanopartículas de cobre ou ferro ou nanotubos de carbono. Além disso, a voltametria cíclica foi realizada usando um potenciostato de baixo custo desenvolvido para computador de placa única tipo *Raspberry Pi*. As nanopartículas metálicas sintetizadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), potencial zeta, espalhamento de luz dinâmico (DLS), espectroscopia de infravermelho médio (FTIR), difração de raios X (DRX), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TGA). Os eletrodos construídos tiveram seu desempenho analítico testado com ferrocianeto e comparados com um eletrodo comercial de carbono vítreo. Uma vez constatado um bom funcionamento, foram utilizados para a obtenção de modelos de quantificação para a sacarose. A qualidade dos modelos foi testada por ANOVA e pelas figuras de mérito analíticas. Observando-se os valores obtidos para o parâmetro de  $R^2$  ajustado, têm-se que os modelos com melhores ajustes foram obtidos para o eletrodo comercial de carbono vítreo (C vítreo) e o eletrodo confeccionado com a adição de nanopartículas de óxido de cobre (Nano CuO). Os valores para o parâmetro de RMSE para todos os modelos foram similares, sendo todos na ordem de  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>. O menor valor para o inverso da sensibilidade analítica foi obtido para o eletrodo de pasta de carbono sem modificações (C60%) com concentração de  $9,54 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> de sacarose, seguido daquele confeccionado com nanopartícula de óxido de cobre,  $5,30 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>. Os limites de detecção apresentaram-se menores para os eletrodos confeccionados sem modificação (C60%) e com adição das nanopartículas de óxido de cobre (Nano CuO), na ordem de  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> de sacarose. Já para o limite de quantificação, todos os eletrodos confeccionados obtiveram valores muito próximos, na ordem de  $10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> de sacarose. No geral, foi observado um desempenho superior dos eletrodos confeccionados em pasta de carbono em relação ao eletrodo comercial de carbono vítreo. Comparando-se os resultados obtidos com estudos prévios, observa-se que os eletrodos desenvolvidos apresentaram boa sensibilidade e destaca-se o baixo custo do sistema eletroquímico como principal vantagem.

**Palavras-chave:** quimiometria; eletrodos de carbono modificados; nanopartículas de óxidos metálicos; açúcares; voltametria cíclica.

## ABSTRACT

The quantification of sugars is an analysis of great importance in foods as it provides nutritional information about a product, which can influence consumer choice, and is also used as a quality parameter in some industries. There are many techniques and methods used for the determination and quantification of these compounds, but the vast majority of them are expensive, in addition to the need for more time for analysis. Thus, it is necessary to develop methods that quantify these compounds quickly and effectively. Thus, in this study an electrochemical method was proposed for the detection and quantification of sucrose through cyclic voltammetry, using carbon paste electrodes modified with copper or iron nanoparticles or carbon nanotubes. In addition, cyclic voltammetry was performed using a low-cost potentiostat designed for a Raspberry Pi single-board computer. The synthesized metallic nanoparticles were characterized by transmission electron microscopy (TEM), zeta potential, dynamic light scattering (DLS), mid-infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TGA). The constructed electrodes had their analytical performance tested with ferrocyanide and compared with a commercial glassy carbon electrode. Once good functioning was verified, they were used to obtain quantification models for sucrose. The quality of the models was tested by ANOVA and analytical figures of merit. Observing the values obtained for the adjusted R<sup>2</sup> parameter, the models with the best adjustments were obtained for the commercial glassy carbon electrode (C vítreo) and the electrode made with the addition of copper oxide nanoparticles (Nano CuO). The values for the RMSE parameter for all models were similar, being all in the order of 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>. The lowest value for the inverse of the analytical sensitivity was obtained for the unmodified carbon paste electrode (C60%) with a concentration of 9.54 x 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup> of sucrose, followed by the one made with copper oxide nanoparticle, 5.30 x 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>. The detection limits were lower for the electrodes made without modification (C60%) and with the addition of copper oxide nanoparticles (Nano CuO), in the order of 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> of sucrose. As for the limit of quantification, all electrodes made had very similar values, in the order of 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> of sucrose. In general, superior performance of the electrodes made of carbon paste was observed in relation to the commercial electrode of glassy carbon. Comparing the results obtained with previous studies, it is observed that the developed electrodes presented good sensitivity and the low cost of the electrochemical system stands out as the main advantage.

**Keywords:** chemometrics; modified carbon electrodes; metal oxide nanoparticles; sugars; cyclic voltammetry.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> - Sinal de excitação do potencial durante o tempo em um experimento de voltametria cíclica.....	14
<b>Figura 2</b> - Típico voltamograma cíclico para espécies com reação de oxirredução reversível.....	15
<b>Figura 3</b> - Potencial formal (E) indicado pelo ponto central entre $E_{pc}$ e $E_{pa}$ .....	16
<b>Figura 4</b> - Representação da célula eletroquímica utilizada na análise de voltametria cíclica. ....	18
<b>Figura 5</b> - Representação esquemática de nanotubos de carbono (parede simples à esquerda e parede múltipla à direita). ....	21
<b>Figura 6</b> - Tipos de eletrodos de pasta de carbono sintetizados. ....	31
<b>Figura 7</b> - Potenciostato de baixo custo desenvolvido para computador de placa única tipo <i>Raspberry Pi 3</i> (model B). ....	33
<b>Figura 8</b> - Imagem de MET das nanopartículas de óxido de cobre. ....	37
<b>Figura 9</b> - Imagem de MET das nanopartículas de magnetita. ....	38
<b>Figura 10</b> - Espectros de FTIR do reagente sulfato de cobre (vermelho) e das nanopartículas de cobre (azul). ....	40
<b>Figura 11</b> - Espectros de FTIR para os reagentes cloreto de ferro II (vermelho), cloreto de ferro III (amarelo) e para as nanopartículas de magnetita (azul). ....	40
<b>Figura 12</b> - Difratoograma de raios-x das nanopartículas de óxido de cobre. ....	42
<b>Figura 13</b> - Difratoograma de raios-x das nanopartículas de magnetita. ....	42
<b>Figura 14</b> - Curvas TGA e derivada (a) e DSC (b) das nanopartículas de óxido de cobre. ....	43
<b>Figura 15</b> - Curvas TGA e derivada (a) e DSC (b) do reagente sulfato de cobre ( $CuSO_4$ ). ....	44
<b>Figura 16</b> - Curvas TGA (a) e derivadas (b) das nanopartículas de óxido de magnetita.....	46
<b>Figura 17</b> - Curvas TGA (a) e derivadas (b) do reagente cloreto de ferro II ( $FeCl_2$ ).47	
<b>Figura 18</b> - Curvas TGA (a) e derivadas (b) do reagente cloreto de ferro III ( $FeCl_3$ ).48	
<b>Figura 19</b> - Voltamograma da solução de $KCl$ $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com $K_4[Fe(CN)_6]$ $1,25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução tampão acetato pH 5,2 obtida com o eletrodo de pasta de carbono $C_{60}$ , tendo indicados os parâmetros obtidos de $i_{pa}$ , $i_{pc}$ , $E_{pa}$ , $E_{pc}$ e $E_f$ . ....	50
<b>Figura 20</b> - Voltamogramas obtidos com cada eletrodo para a concentração de $4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de sacarose. ....	53

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Composição dos eletrodos. ....	32
<b>Tabela 2</b> - Parâmetros iniciais para avaliação dos eletrodos. ....	33
<b>Tabela 3</b> - Soluções de sacarose preparadas e submetidas à voltametria cíclica. ...	34
<b>Tabela 4</b> - Parâmetros obtidos através dos voltamogramas para cada eletrodo utilizado. ....	52
<b>Tabela 5</b> - Equações dos modelos obtidos para a quantificação de sacarose com cada eletrodo, seu respectivo valor de $p$ , $R^2$ e $R^2$ ajustado, inverso da sensibilidade analítica ( $1/SEN_{analítica}$ ), limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) e valor de RMSE. ....	52

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>12</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral</b> .....	<b>12</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>12</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>13</b>
<b>3.1</b>	<b>Quantificação de açúcares em matrizes alimentares</b> .....	<b>13</b>
<b>3.2</b>	<b>Voltametria cíclica</b> .....	<b>14</b>
<b>3.3</b>	<b>Célula eletroquímica</b> .....	<b>18</b>
3.3.1	Eletrodos de trabalho.....	19
3.3.2	Modificação dos eletrodos de trabalho .....	20
3.3.3	Quantificação de açúcares através de eletrodos modificados .....	22
<b>3.4</b>	<b>Calibração - modelagem e validação do método analítico</b> .....	<b>23</b>
3.4.1	Modelagem – Método da Regressão Linear Múltipla (MLR).....	24
3.4.2	Validação – figuras de mérito e ANOVA.....	25
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>28</b>
<b>4.1</b>	<b>Síntese das nanopartículas de óxido de cobre</b> .....	<b>28</b>
<b>4.2</b>	<b>Síntese das nanopartículas de óxido de ferro (magnetita)</b> .....	<b>28</b>
<b>4.3</b>	<b>Caracterização das nanopartículas</b> .....	<b>29</b>
<b>4.4</b>	<b>Confecção dos eletrodos modificados</b> .....	<b>31</b>
<b>4.5</b>	<b>Avaliação do desempenho analítico dos eletrodos</b> .....	<b>32</b>
<b>4.6</b>	<b>Voltametria cíclica das soluções de sacarose com os eletrodos confeccionados e eletrodo comercial de carbono vítreo</b> .....	<b>33</b>
<b>4.7</b>	<b>Análise de dados</b> .....	<b>34</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>37</b>
<b>5.1</b>	<b>Caracterização das nanopartículas</b> .....	<b>37</b>
<b>5.2</b>	<b>Avaliação do desempenho analítico dos eletrodos</b> .....	<b>49</b>
<b>5.3</b>	<b>Voltametria cíclica das soluções de sacarose</b> .....	<b>51</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>56</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>57</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>58</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A quantificação de açúcares é uma análise de grande importância nos alimentos uma vez que traz informações nutricionais acerca de um produto, podendo influenciar na escolha de consumidores, e é utilizada como parâmetro de qualidade, como na produção de vinhos (MOREIRA *et al.*, 2021). Deste modo, muitas são as técnicas e métodos utilizados para a determinação e quantificação de açúcares. Estão entre eles a refratometria, polarimetria, titulometria – método Lane-Eynon, espectrofotometria, cromatografia líquida – HPLC, cromatografia de íons com detector amperométrico, entre outros (CALDAS *et al.*, 2015; LYLE; LYLE, 1964; MACHADO; CAMPOS; SOUZA, 2009; ZHU *et al.*, 2019). Porém, a grande maioria desses métodos possuem muitas desvantagens, como uso de reagentes e equipamentos caros, descarte das amostras, análises demoradas e necessidade de pré-tratamentos (DA COSTA ARCA, 2016).

Têm-se então buscado novas alternativas que sejam mais rápidas e mais econômicas e eficazes. Uma opção é o uso de métodos eletroquímicos – como a voltametria cíclica - devido as suas inúmeras vantagens, como apresentar baixo custo, resultados rápidos e alta sensibilidade e especificidade, além de possuir técnicas analíticas instrumentalmente simples (CHOKKAREDDY; REDHI; KARTHICK, 2019; HUI *et al.*, 2016; PENG *et al.*, 2019).

Na voltametria cíclica a quantificação de compostos é realizada através da intensidade da corrente que aumenta de acordo com o aumento da concentração do analito na solução (POSSEBON, 2019). Essa corrente é gerada pela aplicação de uma diferença de potencial na célula eletroquímica, a qual possui três eletrodos - o eletrodo de referência que é utilizado com o objetivo de tornar o potencial constante, enquanto que o contraeletrodo contribui para o equilíbrio do sistema funcionando como ânodo frente às reações eletroquímicas de interesse que ocorrem na superfície do eletrodo de trabalho, o qual atua como cátodo, e vice-versa, fechando o circuito elétrico (ELGRISHI *et al.*, 2018; POSSEBON, 2019).

Inúmeros estudos já foram realizados neste âmbito, muitos modificando os eletrodos de trabalho com o objetivo de melhorar o sinal e especificidade do método, porém a maioria deles utilizam eletrodos de carbono vítreo, o qual apresenta ainda elevado custo. Sob este panorama, decidiu-se estudar um método para a

quantificação de açúcares com eletrodos de trabalho de pasta de carbono modificados e um potenciostato montado em placa *Raspeberry*, os quais são de baixo custo.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo a preparação de eletrodos de pasta de carbono modificados com nanopartículas de cobre ou ferro ou nanotubos de carbono para a detecção e quantificação de sacarose por voltametria cíclica.

### 2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar as nanopartículas de cobre e ferro;
- Caracterizar as nanopartículas sintetizadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), potencial zeta, espalhamento de luz dinâmico (DLS), espectroscopia de infravermelho médio (FTIR), difração de raio X (DRX), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimetria (TGA).
- Confeccionar o eletrodo de pasta de carbono modificado com as nanopartículas e nanotubos de carbono;
- Validação do potenciostato de baixo custo desenvolvido para computador de placa única tipo *Raspberry Pi 3* (model B);
- Determinar o melhor conjunto de parâmetros para a técnica de voltametria cíclica;
- Aplicar os eletrodos produzidos na construção de curvas de calibração para sacarose.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Quantificação de açúcares em matrizes alimentares

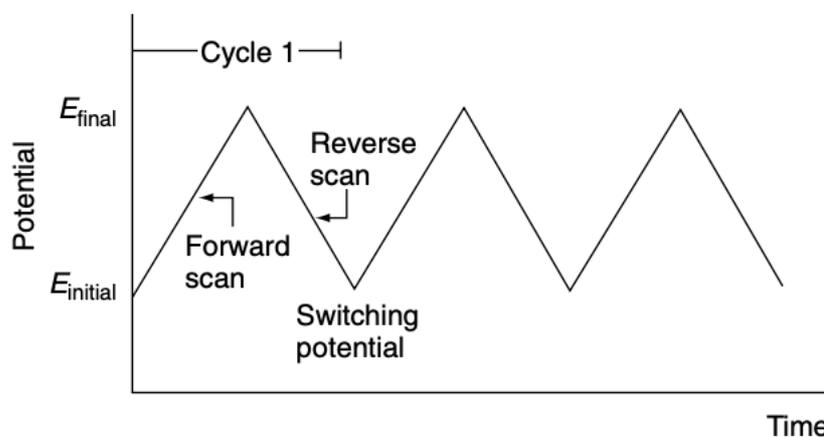
Segundo as novas diretrizes da OMS, o consumo de açúcares livres para adultos e crianças deve ser no máximo de 10% da ingestão energética total diária, o que corresponde a 50 g em uma alimentação de 2000 kcal/dia (THE WORLD HEALTH ORGANIZATION (W.H.O.), 2018). Visto isso, dá-se a importância da quantificação de açúcares nos alimentos, a qual além de dar informações nutricionais acerca do produto também é usada como parâmetro para o controle de qualidade como, por exemplo, durante a produção de vinho onde a concentração de frutose e glicose é usada para estimar o conteúdo de álcool no produto após a etapa de fermentação (MOREIRA *et al.*, 2021).

Muitas são as técnicas e métodos utilizados para a determinação e quantificação de açúcares. Estão entre eles a refratometria, polarimetria, titulometria – método Lane-Eynon, espectrofotometria, cromatografia líquida – HPLC, cromatografia de íons com detector amperométrico, entre outros (CALDAS *et al.*, 2015; LYLE; LYLE, 1964; MACHADO; CAMPOS; SOUZA, 2009; ZHU *et al.*, 2019). Entretanto, a grande maioria desses métodos possuem muitas desvantagens, como uso de reagentes e equipamentos caros, descarte das amostras, análises demoradas e necessidade de pré-tratamentos (DA COSTA ARCA, 2016). Deste modo, é importante desenvolver métodos que quantifiquem estes compostos de maneira rápida e eficaz. Uma alternativa seria o uso de métodos eletroquímicos – como a voltametria cíclica - devido as suas inúmeras vantagens, como apresentar baixo custo, resultados rápidos e alta sensibilidade e especificidade, além de possuir técnicas analíticas instrumentalmente simples (CHOKKAREDDY; REDHI; KARTHICK, 2019; HUI *et al.*, 2016; PENG *et al.*, 2019).

### 3.2 Voltametria cíclica

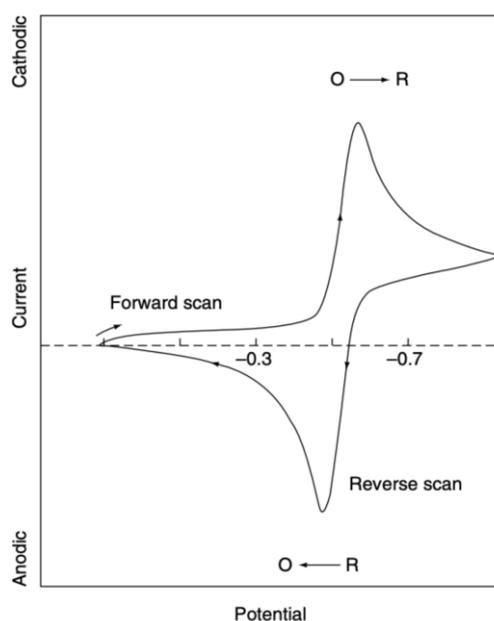
A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica utilizada para investigar os processos de oxirredução das espécies moleculares (ELGRISHI *et al.*, 2018). Ela se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a imediata fina camada de solução seguinte a essa superfície. Através de um potenciostato, é feita uma varredura linear de potencial com o tempo em um eletrodo de trabalho estacionário, conforme ilustrado na Figura 1 (PACHECO *et al.*, 2013; WANG, 2006). O potenciostato então mede a corrente resultante da aplicação deste potencial no meio, obtendo-se então o voltagrama cíclico (Figura 2), o qual relaciona a corrente lida com o potencial aplicado (WANG, 2006).

**Figura 1** - Sinal de excitação do potencial durante o tempo em um experimento de voltametria cíclica.



Fonte: Wang (2006).

**Figura 2** - Típico voltamograma cíclico para espécies com reação de oxirredução reversível.



Fonte: Wang (2006).

A aplicação de potencial em um experimento voltamétrico inicia em valores nos quais nenhuma reação de redução acontece. Então, o potencial é varrido negativamente até que nenhuma reação de redução do analito em solução ocorra (traço catódico), gerando-se durante essa etapa um pico de corrente proporcional à concentração do analito, conhecido como intensidade de corrente de pico catódico ( $i_{pc}$ ). Em seguida a direção da varredura é invertida, varrendo-se o potencial positivamente até o valor inicial, sendo este o traço anódico (ELGRISHI *et al.*, 2018; PACHECO *et al.*, 2013). Para espécies que apresentam reação de oxirredução (redox) reversível, os produtos obtidos no sentido direto, ou seja, que foram reduzidos, serão então oxidados, gerando então um pico de intensidade de corrente anódica ( $i_{pa}$ ) simétrico ao  $i_{pc}$  (PACHECO *et al.*, 2013). Deste modo, a razão entre intensidade de corrente de pico catódica ( $i_{pc}$ ) e a do pico anódica ( $i_{pa}$ ) é unitária (SILVA, 1998; BRETT, 1993 *apud* VERNASQUI, 2017).

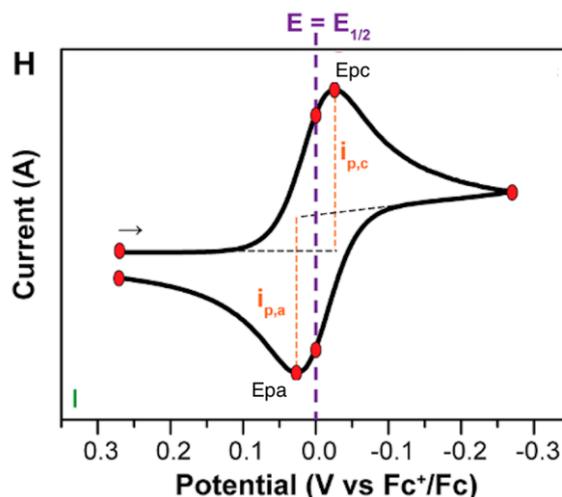
Para a reação ser realmente considerada reversível, a diferença entre os potenciais de pico anódico ( $E_{pa}$ ) e pico catódico ( $E_{pc}$ ), chamada de separação pico a pico ( $\Delta E_p$ ), deve ser 57mV a 25 °C. Por outro lado, se há uma grande barreira para a transferência de elétrons, ou seja, reação eletroquimicamente irreversível, esse processo se torna mais devagar e potenciais mais positivos e/ou negativos são

necessários para observar a reação redox, aumentando então o valor de  $\Delta E_p$  (ELGRISHI *et al.*, 2018).

Outra informação importante obtida através do voltamograma de espécies com redox reversível é o potencial formal ( $E_f$ ) (Figura 3), o qual é específico às condições experimentais empregadas, sendo determinado experimentalmente como o ponto central entre  $E_{pa}$  e  $E_{pc}$ , conforme Equação 1 (ELGRISHI *et al.*, 2018; WANG, 2006).

$$E_f = \frac{E_{pa} - E_{pc}}{2} \quad (1)$$

**Figura 3** - Potencial formal ( $E$ ) indicado pelo ponto central entre  $E_{pc}$  e  $E_{pa}$ .



Fonte: adaptado de Elgrish *et al.* (2018).

Em geral, para a avaliação do desempenho eletroquímico de eletrodos de trabalho por voltametria cíclica utiliza-se analitos que apresentam reações redox reversíveis, como é o caso do par redox ferrocianeto/ferricianeto. Aplicando-se um potencial positivo ocorre a oxidação do ferrocianeto ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ) em ferricianeto ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ), originando o pico de corrente anódico, sendo o eletrodo o agente oxidante. No sentido reverso, com a aplicação de um potencial negativo, o eletrodo passa a ser um redutor, reduzindo o ferricianeto produzido anteriormente em ferrocianeto, resultando no pico de corrente catódico, conforme demonstrado na Equação 2 (TEIXEIRA, 2018).



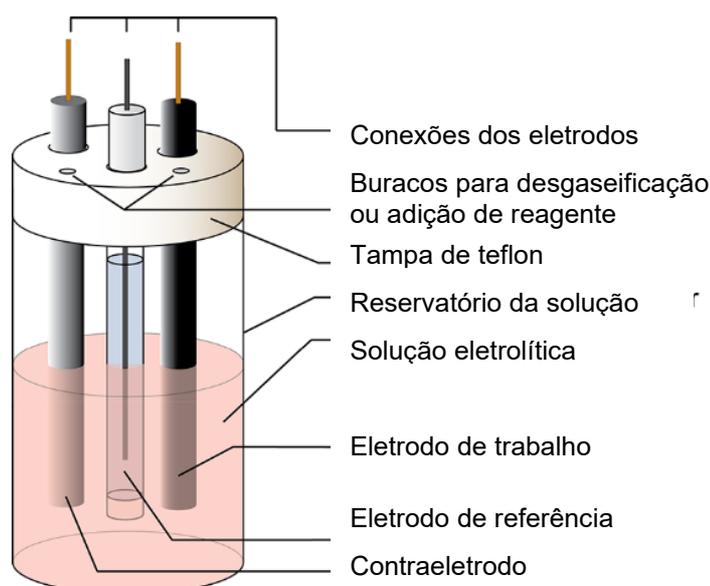
A quantificação de compostos pode ser feita através da voltametria cíclica uma vez que, em geral, a intensidade da corrente aumenta com a concentração do analito na solução (POSSEBON, 2019). Em um estudo sobre a determinação voltamétrica de ácido cafeico em vinhos tintos com eletrodo de carbono vítreo modificado com carbono dopado com nitrogênio, os autores observaram que os picos catódicos e anódicos aumentavam linearmente com o aumento da concentração do composto em análise, enquanto que na ausência do mesmo, nenhum pico redox foi observado (KARIKALAN *et al.*, 2017).

Essa relação linear entre o aumento dos picos catódicos e anódicos e a concentração do analito na solução nem sempre ocorre. Em um estudo sobre a análise qualitativa e quantitativa de sacarose a partir de misturas saborizantes com base em eletrodo de espuma de cobre, os autores encontraram que a sensibilidade do eletrodo em teste diminuía conforme o aumento da concentração de sacarose. A hipótese levantada foi que possivelmente a sacarose não oxidada dissolvida no meio reduzia a condutividade elétrica da solução, influenciando assim a performance do eletrodo (HUI *et al.*, 2016). Já em outro trabalho sobre a determinação seletiva de sacarose com base em eletrodo de carbono vítreo com nanotubos de carbono multi-paredes modificados com polímeros impressos molecularmente eletropolimerizados, a sacarose não pôde ser determinada diretamente, uma vez que não gerava-se pico de oxidação através do eletrodo em tampão fosfato. A solução foi a adição de hexaferrocianeto (II) na solução tampão para então ser possível quantificar a sacarose indiretamente através da interferência que a mesma causava no sinal eletrolítico gerado pelo sal. Os autores ainda observaram que o sinal de corrente produzido no eletrodo diminuía conforme a concentração de sacarose aumentava quando o eletrodo era mantido em repouso na solução. Isso pode ter ocorrido devido ao fato das cavidades do filme impresso terem sido ocupadas pelo açúcar, ocasionando esse decréscimo na corrente (SHEKARCHIZADEH; ENSAFI; KADIVAR, 2013).

### 3.3 Célula eletroquímica

Na análise de voltametria cíclica a amostra a ser analisada é depositada em um aparato denominado célula eletroquímica, o qual está representado na Figura 4 (ELGRISHI *et al.*, 2018). Nessa célula estão acomodados os eletrodos que serão utilizados – eletrodo de trabalho, contraeletrodo e eletrodo de referência – os quais estão conectados ao potenciostato. Este por sua vez aplicará uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência e medirá a magnitude da corrente elétrica obtida entre o primeiro eletrodo e o contraeletrodo, trazendo então as informações sobre o analito (PACHECO *et al.*, 2013). O eletrodo de referência é utilizado com o objetivo de tornar o potencial constante, enquanto que o contraeletrodo contribui para o equilíbrio do sistema funcionando como ânodo frente às reações eletroquímicas de interesse que ocorrem na superfície do eletrodo de trabalho, o qual atua como cátodo, e vice-versa, fechando o circuito elétrico (ELGRISHI *et al.*, 2018; POSSEBON, 2019).

**Figura 4** - Representação da célula eletroquímica utilizada na análise de voltametria cíclica.



Fonte: adaptado de Elgrishi *et al.* (2018).

Para assegurar a condutividade elétrica do meio na célula eletroquímica, sais inertes, como exemplo o cloreto de potássio, são adicionados ao analito, sendo estes chamados de eletrólito-suporte (PACHECO *et al.*, 2013). O eletrólito-suporte irá migrar para balancear a carga e completar o circuito elétrico conforme ocorre a transferência de elétrons entre os eletrodos (ELGRISHI *et al.*, 2018). Grandes concentrações desses sais – em geral de 50 a 100 vezes acima da concentração do analito - são necessárias para aumentar a condutividade da solução, assim diminuindo a resistência da mesma (ELGRISHI *et al.*, 2018; PACHECO *et al.*, 2013). Estes sais podem também ser usados para garantir a força iônica constante e controlar o pH do meio (PACHECO *et al.*, 2013).

### 3.3.1 Eletrodos de trabalho

Os eventos eletroquímicos de interesse da análise voltamétrica ocorrem na superfície do eletrodo de trabalho, a qual precisa apresentar-se muito limpa e ser muito bem definida. Este eletrodo deve ser constituído de um material inerte na faixa de potencial aplicado (ELGRISHI *et al.*, 2018). Desta maneira, os materiais mais utilizados são a platina e o carbono. Este segundo pode ser construído por diferentes técnicas de preparação, as quais resultam em variados tipos de superfícies, estruturas e características que acabam por interferir na análise (POSSEBON, 2019; TEIXEIRA, 2018). Como exemplos têm-se os eletrodos de carbono vítreo, de pasta de carbono, de fibra de carbono e de diamante. Estes eletrodos baseados em carbono atualmente são muito utilizados, pois pode-se trabalhar com eles em uma grande faixa de potencial, apresentam uma rica superfície química e baixa corrente de base, são inertes e de baixo custo, além de serem adequados para variadas aplicações quantitativas e qualitativas (WANG, 2006).

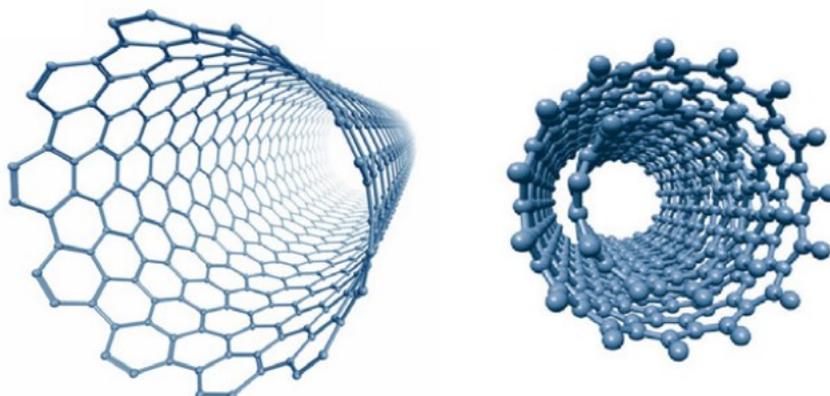
Neste estudo foram confeccionados eletrodos a base de pasta de carbono. Estes eletrodos são feitos com uma mistura de uma pasta orgânica viscosa pura (como óleo de silicone, trimetilbenzeno, etc) com grafite puro microparticulado (TEIXEIRA, 2018). Este último componente é comumente utilizado em análises voltamétricas por apresentar porosidade adequada em sua estrutura química,

facilitando a interação de íons e moléculas em sua superfície, além de ser de baixo custo (POSSEBON, 2019). Comparando-se os eletrodos a base de pasta de carbono com outros eletrodos sólidos, estes respondem mais rápido a mudanças de tensão (TEIXEIRA, 2018).

### 3.3.2 Modificação dos eletrodos de trabalho

Recentemente têm sido desenvolvidos novos tipos de eletrodos de trabalho para o uso em voltametria, empregando-se principalmente materiais nanoestruturados (ALEIXO, 2018; PACHECO *et al.*, 2013). Entre estes materiais estão os nanotubos de carbono, os quais são tubos de grafite de tamanho molecular com estrutura geométrica e propriedades químicas, mecânicas e elétricas únicas (CHOKKAREDDY; REDHI; KARTHICK, 2019; HABIBI; ABAZARI; POURNAGHI-AZAR, 2012; WANG, 2006). Eles podem ser de parede simples ou parede múltipla (Figura 5). Os de parede simples são nanoestruturas cilíndricas formados por uma única folha de grafite enrolada no formato de tubo. Já os de múltiplas paredes consistem em uma série de nanotubos encaixados concentricamente, lembrando anéis de um tronco de árvore (WANG, 2006). Os nanotubos de carbono apresentam grande área superficial, comportamento hidrofóbico e eletrocondutor, grande razão da superfície pelo volume, uma excelente estrutura física tubular e fortes propriedades eletrocatalíticas, tornando-os muito atrativos para a modificação da superfícies de eletrodos (ABBASI; YOUSEF SHAHI; DAASBJERG, 2020).

**Figura 5** - Representação esquemática de nanotubos de carbono (parede simples à esquerda e parede múltipla à direita).



Fonte: Zarbin; Oliveira (2013).

Outro nanomaterial de destaque utilizado para modificar eletrodos são as nanopartículas metálicas, as quais trazem inúmeras vantagens aos eletrodos como melhora no transporte de massa, menor interferência, aumento da área superficial, promovem a eletrocatalise, além de proporcionarem um efetivo controle no microambiente do eletrodo (SANTOS *et al.*, 2016). Nesse estudo foram utilizadas nanopartículas de óxido de cobre e de ferro.

Recentes estudos têm apontado aplicações das nanopartículas de óxido de cobre, incluindo em eletroquímica, devido às suas propriedades físicas e químicas únicas, além de apresentar excelente performance elétrica e ótica (AYASK; KHAKI; SABZEVAR, 2015; RANGEL; BOCA SANTA; RIELLA, 2020). Para a análise de carboidratos e aminoácidos, essas nanopartículas têm sido muito utilizadas. Quando comparadas com outras nanopartículas metálicas, as de cobre demonstraram-se melhores em termos de faixa de resposta, limite de detecção e, principalmente, estabilidade (SANTOS *et al.*, 2016).

As nanopartículas de óxido de ferro possuem aplicações em variadas áreas devido às suas características especiais como grande área superficial, baixa toxicidade, serem superparamagnéticas e química e biologicamente inertes (WAN NOR *et al.*, 2018). Também apresentam baixo custo para a produção em larga escala e oferecem propriedades catalíticas e alta condutividade, podendo ser usadas como fios eletrônicos, melhorando assim a transferência de elétrons (MOHAMAD NOR; ABDUL RAZAK; LOCKMAN, 2017).

### 3.3.3 Quantificação de açúcares através de eletrodos modificados

Alguns estudos já foram desenvolvidos no âmbito da detecção de açúcares com eletrodos modificados. Abbasi, Yousefshahi e Daasbjerg (2020) desenvolveram um sensor não enzimático para glicose. Os autores modificaram a superfície de um eletrodo de carbono vítreo com polímeros de coordenação de níquel e nanotubos de carbono. O primeiro componente foi usado para a oxidação da glicose, sendo responsável pela detecção eletroquímica do açúcar. O segundo componente foi utilizado com o objetivo de catalisar a reação, aumentando a área superficial do eletrodo. A faixa de limite de detecção de glicose conseguida pelo eletrodo foi entre as concentrações de  $2,1 \mu\text{mol L}^{-1}$  a  $400 \mu\text{mol L}^{-1}$ , apresentando boa reprodutibilidade, alta estabilidade e performance excelente frente a interferentes.

Outro estudo, de Santos *et al.* (2016), desenvolveu um método para a detecção de açúcares redutores totais na água residual do processamento de cana de açúcar para a obtenção de etanol. Os autores modificaram um eletrodo de carbono vítreo com óxido de grafeno contendo nanopartículas de cobre, o qual, através do uso de amperometria pulsada, obteve o limite de detecção de  $1,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e sensibilidade de  $1,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Os autores pontuaram que o método desenvolvido apresentou boa acurácia e repetibilidade, além de ser simples e rápido. Também foi destacado que o eletrodo modificado apresentou longa estabilidade, boa sensibilidade e ser livre de interferências.

Karim-Nezhad *et al.* (2009) realizaram um estudo cinético para a investigação da oxidação eletrocatalítica de frutose, sacarose, glicose, lactose, arabinose e maltose na superfície de um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de hidróxido de cobalto em soluções alcalinas. Foram utilizadas as técnicas voltamétricas de voltametria cíclica, cronoamperometria e medidas de polarização de estado estacionário. Através da voltametria cíclica percebeu-se que os açúcares eram oxidados via um mecanismo eletrocatalítico pelas nanopartículas de hidróxido de cobalto, as quais funcionavam como mediadores redox. Este fenômeno foi indicado pelo aumento na corrente de pico da oxidação do hidróxido de cobalto seguido pelo decréscimo na correspondente corrente catódica.

Shekarchizadeh, Ensafi e Kadivar (2013) desenvolveram um sensor eletroquímico seletivo para sacarose em sucos de açúcar de beterraba. Para tal os

autores modificaram a superfície de um eletrodo de carbono vítreo com nanotubos de carbono de múltiplas paredes e, em seguida, eletropolimerizaram o-fenilenodiamina na presença de sacarose, a qual foi usada como modelo. A sacarose então foi removida da superfície do eletrodo com uma mistura de acetronila e ácido acético. As técnicas de voltametria cíclica, voltametria de pulso diferencial e espectroscopia de impedância eletroquímica foram utilizadas para caracterização do sensor, utilizando hexaferrocianeto (II) como analito de referência. Foi observado que a resposta do eletrodo modificado frente ao ferrocianeto era diminuída na presença da sacarose. O limite de detecção do eletrodo construído foi de  $3 \mu\text{mol L}^{-1}$ , sendo a curva de calibração obtida na faixa de concentração de sacarose 0,01 a  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . Os autores destacaram que o sensor desenvolvido ofereceu uma eficiente maneira de eliminar interferências de compostos com estruturas similares à sacarose.

Em um outro estudo, Peng *et al.* (2019) modificaram a superfície de um eletrodo de carbono vítreo com nanopartículas de prata acrescidas com estruturas metalorgânicas à base de níquel (II) para a determinação eletroquímica de glicose. Para a caracterização do eletrodo construído foram utilizadas as técnicas de voltametria cíclica e curva corrente-tempo, sendo a determinação da glicose linear na faixa entre 0,01 a  $4 \text{ mmol L}^{-1}$  com coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de 0,994. O eletrodo obteve limite de detecção de  $4,7 \mu\text{mol L}^{-1}$  e sensibilidade de  $1,29 \text{ mA L mmol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ . Os autores destacaram a razoável estabilidade e reprodutibilidade do sistema desenvolvido, além de atribuir a boa performance da determinação eletroquímica para a glicose ao efeito positivo que as nanopartículas de prata e as estruturas metalorgânicas exerceram na promoção da oxidação do açúcar em questão.

### **3.4 Calibração - modelagem e validação do método analítico**

Atualmente muito tem-se utilizado as ferramentas quimiométricas na condução de experimentos científicos. Segundo Kowalski (1991, p. 129), “a Quimiometria é uma disciplina na qual são utilizados métodos matemáticos e estatísticos para planejar ou otimizar procedimentos experimentais e extrair o

máximo da informação química relevante, através da análise de dados” (*apud* FERREIRA, 2015, p. 24).

É corriqueiro dentro de um laboratório analisar-se quimicamente amostras para quantificar-se compostos de interesse nas mesmas, porém os instrumentos utilizados não produzem essa resposta de maneira direta. Para solucionar tal questão, existe dentro da Quimiometria um procedimento chamado calibração, o qual visa encontrar um algoritmo matemático para obtenção de propriedades de interesse a partir dos resultados registrados pelo instrumento. Existem duas etapas dentro do processo de calibração: modelagem, a qual estabelece uma relação matemática entre X e Y no conjunto de calibração; e validação, a qual otimiza essa relação. Ao fim da calibração, o sistema, constituído pelo instrumento laboratorial e o modelo matemático ajustado, podem ser utilizados para a previsão do compostos de interesse em outras amostras (FERREIRA *et al.*, 1999).

### 3.4.1 Modelagem – Método da Regressão Linear Múltipla (MLR)

Nos métodos de calibração univariada, como o modelo de regressão linear simples, a resposta obtida pelo instrumento está relacionada com uma única variável preditora. Muitas vezes o uso de dessa única variável não é suficiente para prever eficientemente a propriedade de interesse, devido à presença de interferentes, impurezas, entre outros. Assim desenvolveu-se o método de MLR, o qual não segue quimicamente a estrutura causal da lei de Beer, pois considera a propriedade de interesse como função do sinal gerado pelo instrumento (DA COSTA ARCA, 2016; FERREIRA, 2015).

A Equação 5 é o modelo MLR generalizado, considerando-se a existência de  $p$  variáveis preditoras, sendo  $X_p$  as variáveis independentes, Y a variável dependente,  $\alpha$  o intercepto,  $\beta_p$  os coeficientes de regressão estimados para cada variável independente e  $\varepsilon$  é a diferença entre o valor resposta observado de Y e o valor da reta da regressão (DA COSTA ARCA, 2016).

$$Y = \alpha + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_p X_p + \varepsilon \quad (5)$$

Uma das maiores vantagens desse método está no fato de que não se faz necessário o conhecimento das concentrações de todas as espécies presentes nas amostras do conjunto de calibração que possam gerar interferências. Assim qualquer impureza ou efeitos de linha de base são tratados facilmente, desde que estejam presentes em todas elas. Entretanto, ao utilizar-se o MLR, deve-se atentar ao fato de que o número de amostras deve ser maior que o número de variáveis preditoras (FERREIRA, 2015).

### 3.4.2 Validação – figuras de mérito e ANOVA

Qualquer método analítico necessita apresentar dois parâmetros bem desenvolvidos para garantir seu bom desempenho – a qualidade das medidas instrumentais e possuir cálculos com confiabilidade estatística. Para tal, a etapa de validação do método analítico é de extrema importância, pois traz a garantia da aplicabilidade e o alcance do mesmo uma vez que estabelece os limites destes parâmetros por meio da estimativa das figuras de mérito. Estas nada mais são que indicadores quantitativos do desempenho do método. Entre elas estão o ajuste da curva analítica, os limites de quantificação e de detecção e a sensibilidade (RIBEIRO, FABIANA ALVES DE LIMA *et al.*, 2008).

Tem-se como limite de detecção (LD) a menor concentração do analito que pode ser detectada pela técnica instrumental que seja distinta do sinal do branco. Já o limite de quantificação (LQ) é a mais baixa concentração que pode ser quantificada dentro dos limites de precisão e exatidão do método em condições usuais no laboratório (FERREIRA, 2015).

A sensibilidade expressa a fração de sinal que é acrescida quando a concentração da espécie de interesse tem seu valor elevado em uma unidade. No método multivariado inverso ela é representada como o inverso do módulo do vetor regressão (Equação 6) (VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2009; FERREIRA, 2015).

$$SEN = \frac{1}{\|b\|} = \frac{1}{\sqrt{b^T b}} \quad (6)$$

A sensibilidade analítica (Equação 7) é definida como a razão entre a sensibilidade e o ruído instrumental (desvio padrão do branco) e representa o valor limite que poderia ser conseguido em um hipotético ajuste perfeito do modelo de calibração. Ela independe da técnica experimental, do equipamento ou da escala utilizada. Tem como unidade concentração<sup>-1</sup> (VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2009; FERREIRA, 2015).

$$SEN_{analítica} = \frac{SEN}{S_{br}} \quad (7)$$

O inverso da sensibilidade analítica ( $1/SEN_{analítica}$ ) trata-se de um parâmetro mais atraente, uma vez que tem relação direta com a concentração. Ele indica a menor diferença na concentração que pode ser distinguida por um método analítico (FERREIRA, 2015).

Outra ferramenta muito utilizada para validação do método é a ANOVA. Visto que existe uma variação natural dos dados, deseja-se que em sua maioria esta variação corresponda ao modelo e que a variação pelo resíduo (diferença entre uma observação e a média do tratamento correspondente, ou seja, o erro) seja pequena. Neste fato reside a importância da aplicação da ANOVA, uma vez que esta faz um comparativo entre a variação total (natural) com a modelo construído através de testes F. Nela são assumidas duas hipóteses, a hipótese nula a qual considera que as variâncias do erro e do modelo são iguais, e a hipótese 1 que as considera diferentes. Deste modo, deseja-se que a hipótese nula seja rejeitada pelo teste F (valor de p menor que 0,05), para assegurar a qualidade do modelo construído (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

Dentro da ANOVA existem parâmetros bem interessantes para descrever a qualidade do modelo. A raiz da média quadrática dos resíduos (RMSE) representa o erro médio de previsão do modelo, portanto deseja-se que o mesmo seja bem inferior à faixa de concentração do analito de interesse trabalhada. O coeficiente de determinação,  $R^2$ , (Equação 8) corresponde à razão entre a soma quadrática do resíduo ( $SQ_R$ ), erro, pela soma quadrática total ( $SQ_T$ ) Desta maneira, deseja-se que  $R^2$  seja mais próximo de um para que a maior fração da variância dos dados seja descrita pelo modelo e não pelo erro, confirmando a qualidade do mesmo.

Entretanto um valor mais confiável é o  $R^2$  ajustado, o qual leva em consideração os graus de liberdade (FERREIRA, 2015; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

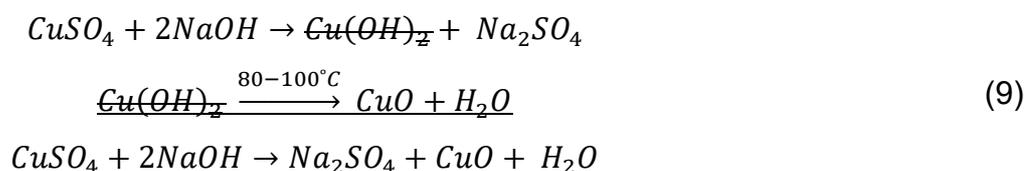
$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} = \frac{\Sigma(\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\Sigma(y_i - \bar{y})^2} \quad (8)$$

Onde  $(\hat{y}_i - \bar{y})$  representa o desvio da previsão feita pelo modelo para o ponto  $\hat{y}_i$  em relação à média global  $\bar{y}$  e  $(y_i - \bar{y})$  representa a diferença entre o valor observado e o valor previsto.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Síntese das nanopartículas de óxido de cobre

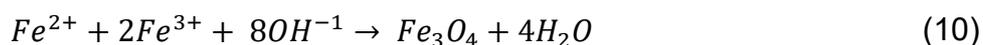
As nanopartículas de óxido de cobre foram sintetizadas de acordo com a metodologia de Rangel, Boca Santa e Riella (2020) com modificações. Foi preparada uma solução de sulfato de cobre  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  pesando-se 2,5 g de  $\text{CuSO}_4$  pentahidratado (Dinâmica) em 50 mL de água tipo 1 (Millipore® Synergy® com UV) com 1 mL de ácido acético glacial (Sigma). Em outro recipiente, foram dissolvidos 8 g de NaOH (Dinâmica) em 25 mL de água tipo 1 (solução NaOH  $8 \text{ mol L}^{-1}$ ). Esta última solução foi gotejada à solução de  $\text{CuSO}_4$  sob agitação contínua com agitador mecânico (Fisatom 713D) e aquecimento constante à  $90^\circ\text{C}$  em chapa aquecedora (085-CT Marconi). Deste modo, foi obtido um precipitado preto, o qual é o óxido de cobre resultante da reação, conforme Equação 9. O precipitado foi centrifugado em centrífuga refrigerada (NT 815 Nova Técnica) a 6000 rpm por 10 minutos, sendo repetidamente lavado com água tipo 1 e secado a  $80^\circ\text{C}$  em estufa com circulação de ar (New Lab) por duas horas. O fino pó obtido foi caracterizado por microscopia eletrônica de transmissão (MET), potencial zeta, espalhamento de luz dinâmico (DLS), espectroscopia de infravermelho médio (FTIR), difração de raio X (DRX), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimetria (TGA).



### 4.2 Síntese das nanopartículas de óxido de ferro (magnetita)

As nanopartículas de óxido de ferro foram sintetizadas de acordo com a metodologia de Souza (2011) com modificações. Foi adicionado 100 mL de  $\text{FeCl}_3$  (Alphatec)  $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  e 100 mL de  $\text{FeCl}_2$  (Vetec)  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  a um reator sob atmosfera de  $\text{N}_2$  (White Martins), agitação constante (acima de 800 rpm) com

agitador mecânico (Fisatom 713D) e aquecimento a 40°C em chapa aquecedora (085-CT Marconi). Para atingir-se pH em torno de 11 no meio reacional foi adicionado 100 mL de NaOH (Dinâmica) 2,4 mol L<sup>-1</sup>. Durante uma hora foi mantido o abastecimento de N<sub>2</sub> (White Martins), agitação e aquecimento a 40 °C. Foi então adicionado 3 mL de ácido cítrico (Sigma) 1,7 mol L<sup>-1</sup> para prevenir aglomeração das partículas. Após o resfriamento, o precipitado, que foi obtido conforme a reação demonstrada na Equação 10 (WAN NOR *et al.*, 2018), foi magneticamente decantado e o sobrenadante descartado. Lavou-se as nanopartículas diversas vezes com água tipo 1 e secou-se em estufa com circulação de ar (New Lab) a 40 °C por 4 h. As nanopartículas foram armazenadas para posterior caracterização microscopia eletrônica de transmissão (MET), potencial zeta, espalhamento de luz dinâmico (DLS), espectroscopia de infravermelho médio (FTIR), difração de raio X (DRX), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimetria (TGA).



### 4.3 Caracterização das nanopartículas

A caracterização morfológica das nanopartículas foi realizada utilizando Microscopia de Transmissão Eletrônica (MET) no Laboratório de Microscopia da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC). Para tanto, foi preparado um porta-amostras de cobre com recobrimento de carbono (200 mesh) com uma gota de dispersão de nanopartículas recém preparadas (antes da secagem em estufa). O porta-amostras com o material seco foi analisado em um microscópio JEOL modelo JEM 2100, a 200 kV.

Com o objetivo de analisar a estabilidade das nanopartículas, foi realizada a análise de potencial zeta e para a determinação dos tamanhos médios das nanopartículas foi utilizada a análise de Espalhamento da Luz Dinâmico (DLS). Ambas as análises foram executadas em um equipamento Zetasizer Nano Series ZS (ZEN3600, Malvern, UK) no Laboratório de Biopolímeros da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Para a análise de DLS foram utilizados  $\lambda = 632,8$  nm, fotodetectores a 12,3° e 170°, a 25°C. Cubetas de quartzo foram usadas e as amostras foram

diluídas a  $0,01 \text{ g L}^{-1}$  usando  $\text{KCl } 1 \text{ mmol L}^{-1}$  como solvente. Para o potencial Zeta ( $\zeta$ ) a análise foi realizada a  $25^\circ\text{C}$  por mobilidade eletroforética usando cuvetes DTS1070 (Malvern, UK). As amostras foram diluídas antes da análise igualmente como para a análise de DLS.

Com o objetivo de averiguar se a lavagem das nanopartículas foi realizada com sucesso e se houve a formação dos óxidos, tanto os reagentes quanto os produtos (nanopartículas) foram submetidas à análise de Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) na Central Analítica Multiusuário da UTFPR de Campo Mourão (CAMulti-CM). Foram pesados cerca de 2 mg de cada reagente ou das nanopartículas para produção de pastilhas com 200 mg brometo de potássio (Sigma – Aldrich, grau de pureza maior que 99% para espectroscopia FTIR). A mistura foi comprimida em uma prensa hidráulica (Bovenau, P15 ST) usando um molde (ICL, ICL's Macro/Micro KBr dye), empregando-se aproximadamente 35 MPa de pressão para produzir uma pastilha transparente. Configurou-se o espectrômetro (Shimadzu IRAffinity-1) para realizar 32 varreduras com resolução  $2 \text{ cm}^{-1}$ , função de apodização Happ-Genzel e faixa de número de onda de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Uma leitura sem amostra foi realizada para aquisição do *background*, que é o espectro referente aos constituintes do ar do local de trabalho, incluindo sua umidade, cujo efeito é descontado do espectro referente à amostra sendo, portanto, retirado tal efeito (ruído) (BONA et al., 2017).

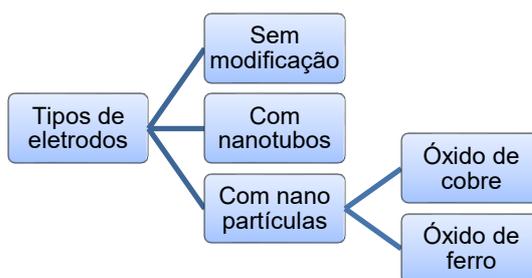
Para a análise da morfologia das nanopartículas foi realizada a análise de Difração de Raios-X (DRX) em um equipamento Bruker operando a 1,1 kVA com velocidade de varredura de  $5,9^\circ \text{ min}^{-1}$  na região entre  $2$  a  $60^\circ$  no Laboratório Multiusuário do Campus Londrina (LabMult-LD).

Para investigar o comportamento térmico das amostras foram realizadas as análises de Termogravimetria (TGA) e Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) em um analisador térmico simultâneo (STA 6000, PerkinElmer, EUA) na Central Analítica Multiusuário de Medianeira (CeanMed). Cerca de 5 a 10 mg do analito foram alocadas em porta-amostras de alumina fechadas e aquecidas até  $900^\circ\text{C}$  a uma taxa de  $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$  e fluxo de nitrogênio de  $50 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$ .

#### 4.4 Confeção dos eletrodos modificados

Foram construídos quatro tipos de eletrodos, conforme Figura 6, segundo metodologia de (POSSEBON, 2019) com modificações. Foi misturado uma das partes (parte A ou B) da resina epóxi (Araldite) com grafite em pó (Dinâmica) previamente macerado em pistilo de ágata para diminuição da granulometria, podendo ou não conter nanopartículas de óxido de cobre ou ferro ou nanopartículas. Quando bem homogeneizado foi então acrescentada a outra parte para a secagem da resina, sendo rapidamente depositada a mistura em uma das extremidades de um tubo cilíndrico de acrílico (6mm de diâmetro interno e 70 mm de comprimento). Na Tabela 1 estão as porcentagens dos materiais usados na preparação dos eletrodos. Na outra extremidade foi inserido um fio condutor de cobre, promovendo o contato entre a pasta de carbono e o potenciostato. Foi deixado em estufa em 50°C durante aproximadamente 12 horas para secagem completa. Após este período a superfície do eletrodo foi lixada primeiramente com uma lixa mais grossa (3M) para retirada das imperfeições e então lixada com uma lixa mais fina, lixa água para polimento 1200 (3M), para acabamento fino.

**Figura 6** - Tipos de eletrodos de pasta de carbono sintetizados.



Fonte: autoria própria.

**Tabela 1 - Composição dos eletrodos.**

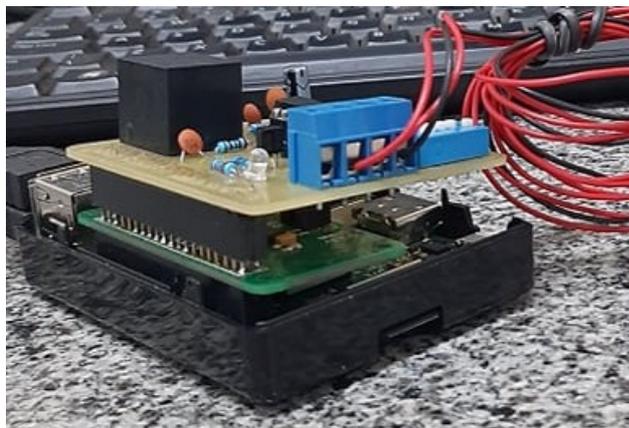
Eletrodo	% Resina epóxi	% Grafite	% Nanopartículas*	%Nanotubo
S/ modificação	40,00	60,00	-	-
C/ nanopartículas	39,75	59,75	0,50	-
Adição de nanotubos	39,75	59,75	-	0,50

\*Óxido de cobre ou de ferro. Fonte: autoria própria

#### 4.5 Avaliação do desempenho analítico dos eletrodos

Os eletrodos construídos, além de um eletrodo comercial de carbono vítreo (Analion) para fins de comparação, foram avaliados por voltametria cíclica em 10 mL de uma solução de KCl (Vetec)  $1,25 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> com K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (Neon)  $1,25 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> em solução tampão acetato pH 5,2. Cada um dos eletrodos foi conectado, um por vez, a um potenciostato de baixo custo desenvolvido para computador de placa única tipo *Raspberry Pi 3* (model B), Figura 7, em parceria com a Universidade Estadual de Londrina (UEL). Os eletrodos de trabalho foram lixados com lixa água para polimento 1200 (3M) previamente a toda análise para limpeza da superfície e retirada de possíveis interferentes. Mais dois eletrodos foram conectados: o contra eletrodo de filamento de platina (Dinâmica, 50 mm x 0,5 mm) e um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Analion). O software utilizado foi o *PotenciosPi*, desenvolvido em conjunto com o potenciostato. Para a realização da voltametria cíclica foi utilizado como parâmetros os valores demonstrados na Tabela 2, esses valores foram determinados em testes preliminares. Foi medida a intensidade da corrente em relação ao potencial, gerando-se um voltamograma, o qual foi salvo em arquivo csv e posteriormente transferido para o software MATLAB R2021b.

**Figura 7** - Potenciostato de baixo custo desenvolvido para computador de placa única tipo *Raspberry Pi 3* (model B).



Fonte: autoria própria.

**Tabela 2** - Parâmetros iniciais para avaliação dos eletrodos.

Parâmetros	Valor
Potencial inicial	-700 mV
Potencial final	900 mV
Volts por ponto	10 mV
Velocidade de varredura	100 mV s <sup>-1</sup>
Quantidade de varreduras	3
Ganho*	1

\*Parâmetro do potenciostato que controla a sensibilidade do equipamento. Fonte: autoria própria.

#### **4.6 Voltametria cíclica das soluções de sacarose com os eletrodos confeccionados e eletrodo comercial de carbono vítreo**

Foram realizados inúmeros testes para quantificar-se a sacarose diretamente, porém a sensibilidade obtida não estava sendo satisfatória. Após intensa pesquisa na literatura, encontrou-se a metodologia de Shekarchizadeh, Ensafi e Kadivar (2013), os quais realizaram a quantificação da sacarose indiretamente, mediando a interferência da mesma na resposta da curva do ferrocianeto. Tentou-se então esta alternativa, alcançando-se resultados satisfatórios neste presente estudo.

Para tal, foram preparadas soluções sacarose (Sigma) em 50 mL de solução de KCl (Vetec)  $1,25 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> com K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (Neon)  $1,25 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> em solução tampão acetato pH 5,2 de acordo com a Tabela 3, as quais foram submetidas à análise de voltametria cíclica com o eletrodo comercial de carbono vítreo e cada um dos eletrodos confeccionados de pasta de carbono 60%, contendo ou não a adição de nanopartículas ou nanotubos, da mesma forma como comentado no item 3.4. Em cada análise foram utilizados 10 mL de cada solução. Os eletrodos de trabalho foram lixados com lixa água para polimento 1200 (3M) previamente a toda análise para limpeza da superfície e retirada de possíveis interferentes. Também foram realizadas análises em triplicata do branco (solução de KCl (Vetec)  $1,25 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> com K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (Neon)  $1,25 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> em solução tampão acetato pH 5,2 sem a adição da sacarose) como cada eletrodo testado para efeito de cálculo na etapa de análise dos dados (*vide* próximo item).

**Tabela 3** - Soluções de sacarose preparadas e submetidas à voltametria cíclica.

Concentração (mol/L)	Sacarose (g)
$1 \times 10^{-4}$	0,0017
$5 \times 10^{-4}$	0,0086
$1 \times 10^{-3}$	0,0171
$2 \times 10^{-3}$	0,0342
$3 \times 10^{-3}$	0,0513
$4 \times 10^{-3}$	0,0685
$5 \times 10^{-3}$	0,0856
$1 \times 10^{-2}$	0,1712

Fonte: autoria própria.

#### 4.7 Análise de dados

Os dados experimentais obtidos nas análises de voltametria cíclica foram então armazenados através do software *PotenciosPi* e tratados no software *MATLAB R2021b* (The MathWorks Inc., Natick, EUA). Foram utilizadas rotinas de cálculos desenvolvidas pelos autores para ler os arquivos e fazer os gráficos dos voltamogramas e para determinar os potenciais de pico anódico e catódico e suas intensidades de corrente correspondentes. Para a comparação dos eletrodos na

avaliação do desempenho analítico destes, os dados obtidos ( $i_{pa}$ ,  $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$ ,  $i_{pc}$ ,  $E_f$ ,  $\Delta E_p$  e  $|i_{pc}/i_{pa}|$ ) foram analisados estatisticamente por ANOVA pelo software *MATLAB R2021b* (The MathWorks Inc., Natick, EUA).

Já na análise da voltametria cíclica dos açúcares, a partir dos parâmetros obtidos pelas rotinas de cálculo acima citadas ( $i_{pa}$  e  $i_{pc}$ ) e pelas concentrações das soluções de sacarose utilizadas, foram obtidas as curvas de calibração (Equação 11 como exemplo) para cada eletrodo testado pelo método MLR. Para tal, utilizou-se um aplicativo no software *MATLAB R2021b* (The MathWorks Inc., Natick, EUA), chamado *GAMMA* desenvolvido pelo Prof. Dr. Evandro Bona, o qual também traz a análise estatística de ANOVA para o modelo matemático, obtendo-se os valores de  $p$ ,  $R^2$ ,  $R^2$  ajustado e RMSE.

$$y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 \quad (11)$$

Onde  $y$  é a concentração da solução em [mol.L<sup>-1</sup>];  $x_1$  é a intensidade da corrente no pico anódico em [mA];  $x_2$  é a intensidade da corrente no pico catódico em [mA].

Tendo-se os valores dos coeficientes do modelo ajustado ( $b_0$ ,  $b_1$  e  $b_2$ ), estes são colocados em uma matriz numérica ( $b$ ), de três linhas e uma coluna, para o cálculo da sensibilidade (SEN), como demonstrado na Equação 6 (*vide* item 3.4.2). Através dos valores das intensidades de corrente dos picos anódico e catódico obtidas em triplicata para o branco, montou-se uma matriz de três colunas e três linhas, a exemplo na Equação 12.

$$X_B = \begin{bmatrix} 1 & i_{pa}(\text{branco1}) & i_{pc}(\text{branco1}) \\ 1 & i_{pa}(\text{branco2}) & i_{pc}(\text{branco2}) \\ 1 & i_{pa}(\text{branco3}) & i_{pc}(\text{branco3}) \end{bmatrix} \quad (12)$$

As matrizes  $X_B$  e  $b$  são então multiplicados e é obtida uma matriz, a qual tem seu desvio padrão correspondente ao desvio padrão do branco ( $s_{br}$ ). Para o cálculo da sensibilidade analítica ( $SEN_{analítica}$ ) foi utilizada a Equação 7 (*vide* item 3.4.2) sendo posteriormente calculado o valor de  $1/SEN_{analítica}$ , expresso em [mol.L<sup>-1</sup>].

Para os cálculos dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram utilizadas as Equações 13 e 14, expressos em [mol.L<sup>-1</sup>].

$$LD = \frac{3,29 \cdot s_{br}}{SEN} \quad (13)$$

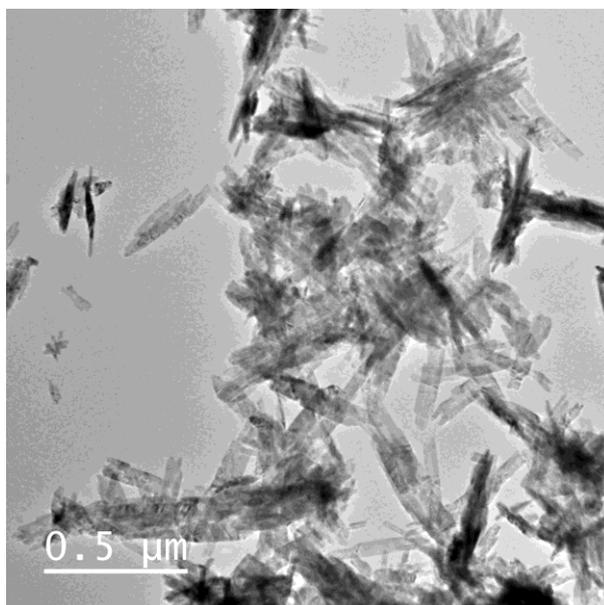
$$LQ = 10 \cdot s_{br} \cdot SEN \quad (14)$$

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização das nanopartículas

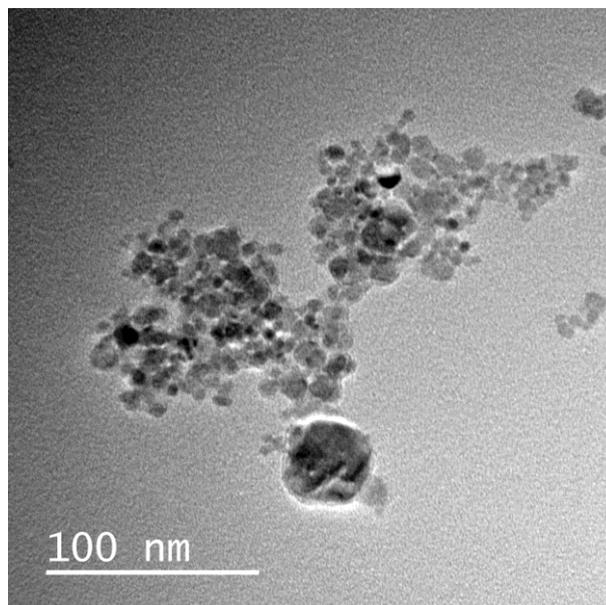
Através da microscopia eletrônica de transmissão (MET), as nanopartículas obtidas foram caracterizadas quanto sua morfologia, apresentadas na Figura 8, para as nanopartículas de óxido de cobre, e Figura 9, para as nanopartículas de óxido de ferro.

**Figura 8** - Imagem de MET das nanopartículas de óxido de cobre.



Fonte: autoria própria.

**Figura 9** - Imagem de MET das nanopartículas de magnetita.



Fonte: autoria própria.

As nanopartículas de óxido de cobre apresentaram um formato de espícula, conforme mostrado pelas imagens de MET. Rangel, Boca Santa e Riella (2020) usando metodologia de síntese semelhante também obtiveram este formato. Phiwdang *et al.* (2013) através da utilização dos precursores cloreto de cobre e nitrato de cobre em metodologia semelhante obtiveram resultado similar.

Já as nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) obtidas foram de formato esférico, conforme mostrado pelas imagens de MET. Outros autores através de metodologias parecidas também obtiveram nanopartículas desse mesmo formato (FARGHALY *et al.*, 2017; MOHAMAD NOR *et al.*, 2012; MOHAMAD NOR; ABDUL RAZAK; LOCKMAN, 2017; SIRIVAT; PARADEE, 2019; WAN NOR *et al.*, 2018). Segundo Mohamad nor *et al.* (2012) e Mohamad nor, Abdul Razak e Lockman (2017), as nanopartículas obtidas possuem este formato devido ao fato da taxa de nucleação por unidade de área ser isotrópico na interface entre elas. O processo de nucleação inicia-se quando a concentração de ferro II supersatura e continua com o crescimento do núcleo pela difusão e absorção dos solutos da solução para a superfície até que o equilíbrio de concentração no meio é atingido.

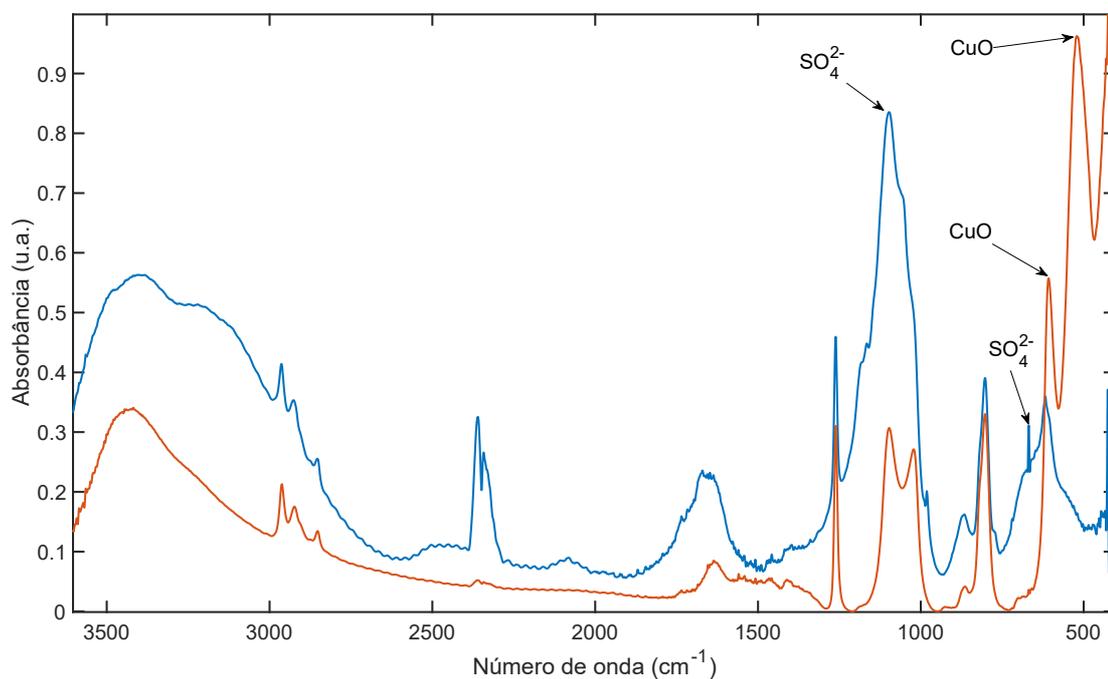
O valor de potencial zeta indica a estabilidade do sistema coloidal, sendo o limite teórico de  $|\zeta| \geq 30$  mV. Acima de 30 mV ou abaixo de -30 mV, a solução coloidal é

estável (MOHAMAD NOR et al., 2012). Para as nanopartículas de óxido de cobre o valor obtido foi de 8,305 mV, indicando que estas são instáveis. Porém, através da Figura 8 podemos observar que esse valor pode ter sido obtido devido ao fato das nanopartículas formarem grandes agregados, o que acaba impactando negativamente na estabilidade das mesmas. Já para as nanopartículas de ferro o valor de potencial zeta obtido foi de -23,9 mV – mais próximo do valor teórico de estabilidade. Pela Figura 9 também podemos observar que as nanopartículas de magnetita também formaram agregados, porém de menor tamanho se comparado às nanopartículas de óxido de cobre. Mohamad Nor et al. (2012) obteve o valor de -49 mV para as nanopartículas de óxido de ferro sintetizadas. Na metodologia utilizada por este estudo foi realizada uma segunda peptidação com ácido cítrico, o que pode ter contribuído para uma melhor prevenção de aglomeração das mesmas, melhorando a estabilidade.

Os valores para o tamanho médio das nanopartículas obtidos pela análise de DLS foram acima do limite de detecção do equipamento (1000 nm), o que impossibilita o uso dos valores numéricos fornecidos pelo equipamento. Contudo, esse fato já era esperado e corrobora as análises de potencial zeta e as imagens de MET, que demonstraram a tendência das nanopartículas de formarem aglomerados, não sendo relevante neste estudo, uma vez que as nanopartículas foram homogeneizadas na pasta de carbono dos eletrodos e não utilizadas em solução, as quais nesse último caso poderiam impactar no desempenho.

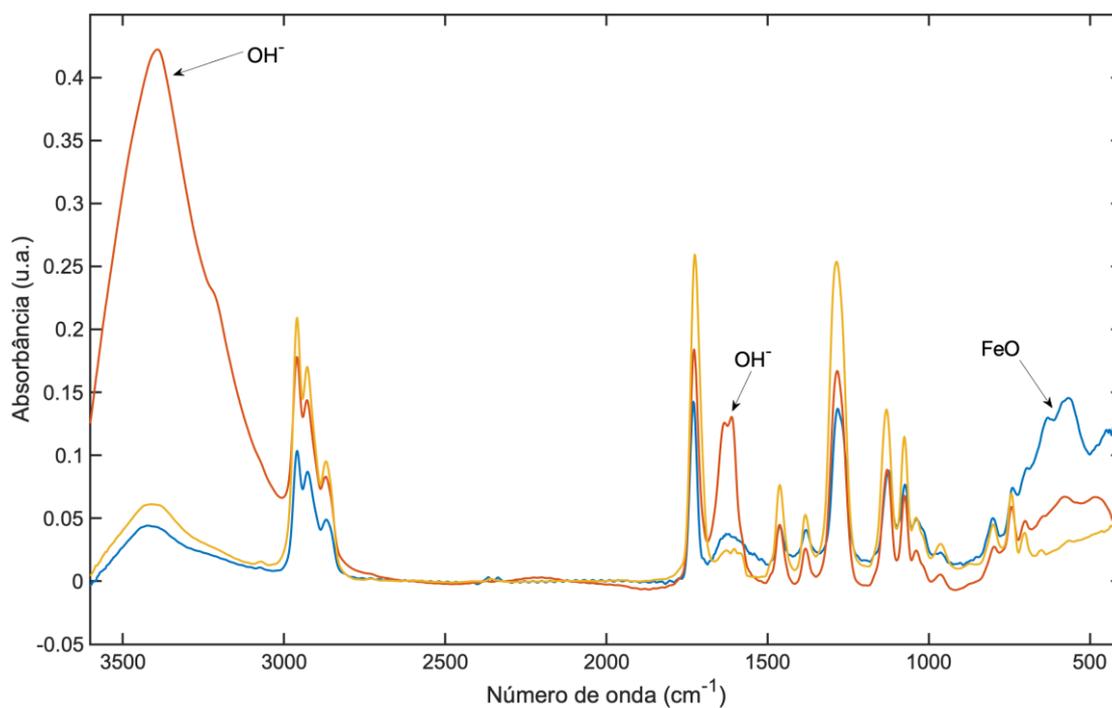
As Figuras 10 e 11 apresentam os espectros de FTIR dos reagentes utilizados e das nanopartículas de óxido de cobre e de magnetita, respectivamente.

**Figura 10** - Espectros de FTIR do reagente sulfato de cobre (azul) e das nanopartículas de óxido de cobre (vermelho).



Fonte: autoria própria.

**Figura 11** - Espectros de FTIR para os reagentes cloreto de ferro II (vermelho), cloreto de ferro III (amarelo) e para as nanopartículas de magnetita (azul).



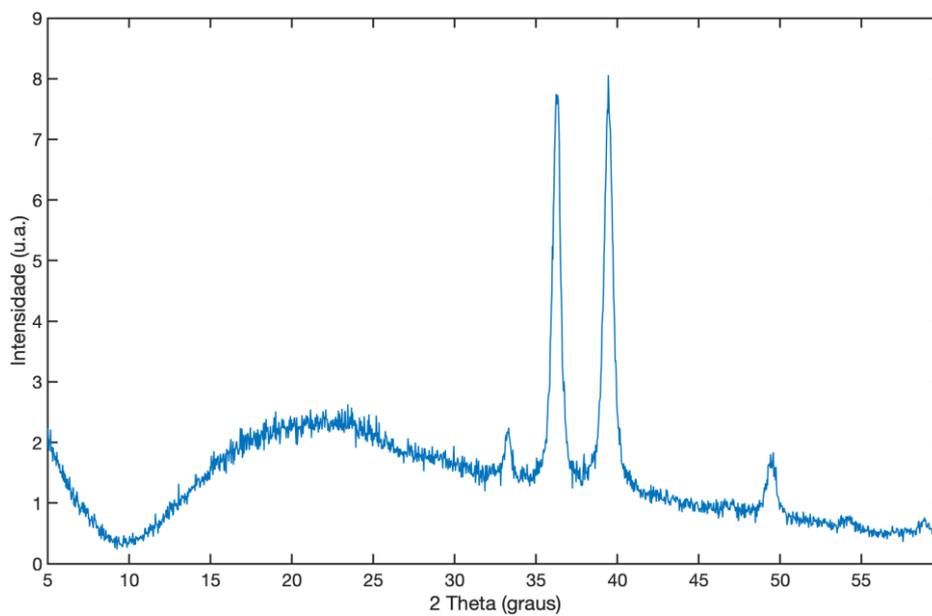
Fonte: autoria própria.

Através dos dados obtidos nas análises de FTIR do reagente utilizado de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), notou-se bandas nas regiões de 660 e 1100  $\text{cm}^{-1}$  que indicam a presença do grupo sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) (BARBOSA; FERRAZ; SANTOS, 2014). Comparando esse espectro com o das nanopartículas de óxido de cobre obtidas, Figura 10, nota-se a atenuação dos picos de sulfato e a presença da banda característica de óxido de cobre em torno de 600  $\text{cm}^{-1}$  que são atribuídas às vibrações das ligações Cu-O (CHOKKAREDDY; REDHI; KARTHICK, 2019). Desta forma, estes resultados indicam fortemente que a reação ocorreu de maneira satisfatória – o sulfato foi oxidado, gerando as nanopartículas de óxido de cobre.

Para o cloreto de ferro II percebeu-se uma banda mais acentuada em torno de 3400  $\text{cm}^{-1}$ , a qual representa as vibrações de alongamento dos grupos hidroxila. Com o cloreto de ferro III uma banda em torno de 1620  $\text{cm}^{-1}$  também ficou em evidência comparando-se com os demais. Essa banda é devido à vibração de curvatura da água adsorvida. Esses picos para os reagentes podem ter ocorrido devido à água adsorvida, já que estes são muito higroscópicos. Para as nanopartículas de magnetita, observou-se picos mais acentuados em torno de 565 a 690  $\text{cm}^{-1}$  correspondentes à vibração das ligações de Fe-O, indicando que as nanopartículas sintetizadas são de óxido de ferro (FARGHALY *et al.*, 2017; HWANG *et al.*, 2014; WAN NOR *et al.*, 2018).

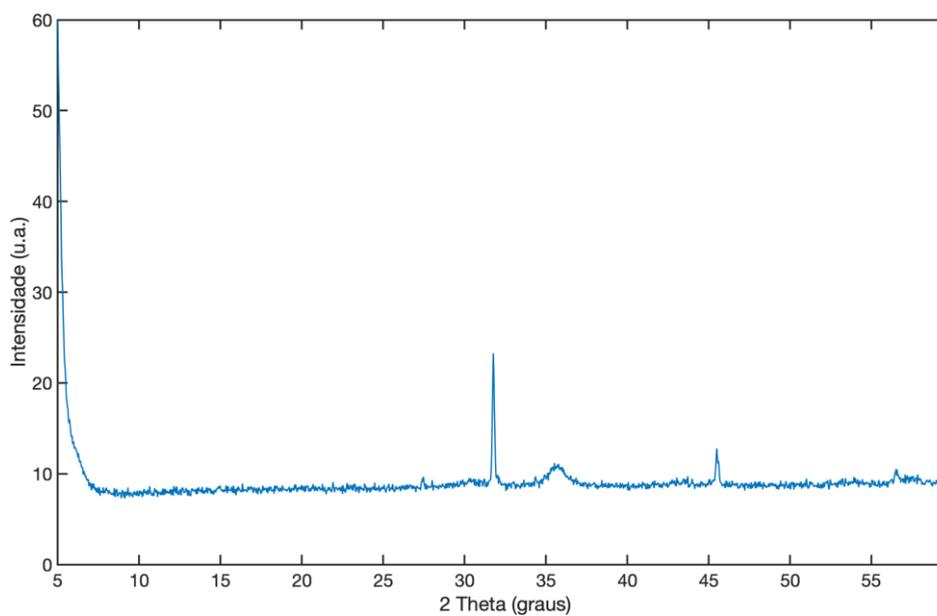
As Figuras 12 e 13 trazem os difratogramas de raios-x para as nanopartículas de óxido de cobre e magnetita, respectivamente.

**Figura 12** - Difratograma de raios-x das nanopartículas de óxido de cobre.



Fonte: autoria própria.

**Figura 13** - Difratograma de raios-x das nanopartículas de magnetita.



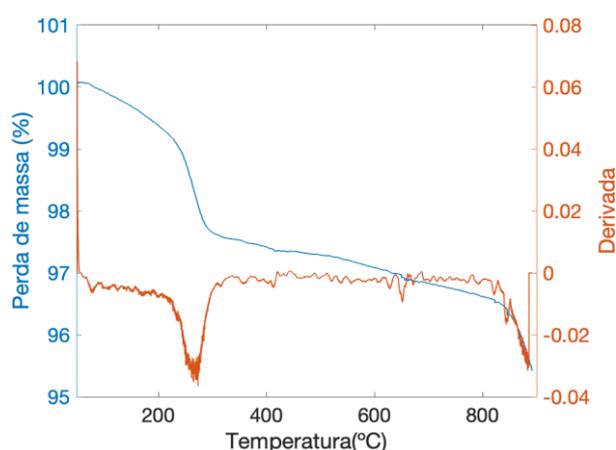
Fonte: autoria própria.

Através do difratograma de raios-X para as nanopartículas de óxido de cobre, obteve-se quatro picos distintos em  $2\theta = 33,2^\circ$ ,  $2\theta = 36,2^\circ$ ,  $2\theta = 39,5^\circ$  e  $2\theta = 49,2^\circ$ ; correspondentes aos planos (110), (-111), (111) e (-202) respectivamente. Esses picos confirmam que houve a formação de óxido de cobre e que esta foi em fase monocíclica (ABBAS; ABASS; BASHI, 2019; CHOKKAREDDY; REDHI; KARTHICK, 2019; KORNII *et al.*, 2020; PHIWDANG *et al.*, 2013; RANGEL; BOCA SANTA; RIELLA, 2020; SARAF; NATARAJAN; MOBIN, 2016; SULEIMAN; MOUSA; HUSSEIN, 2015; YANG *et al.*, 2019).

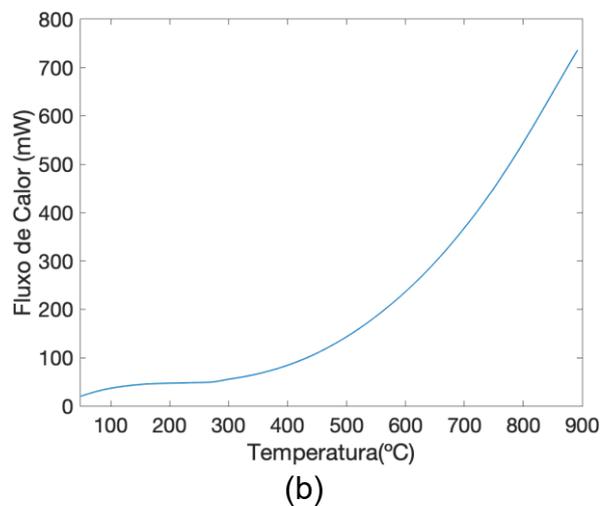
Para as nanopartículas de magnetita, os picos observados estão em  $2\theta = 31,7^\circ$ ,  $2\theta = 35,7^\circ$  e  $2\theta = 45,5^\circ$ ; correspondentes aos planos (220), (311), (400) e (511), respectivamente, sendo estes correspondentes aos picos característicos da estrutura de espinélio inversa da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (SIRIVAT; PARADEE, 2019; SOUZA, 2011).

As Figuras 14 e 15 trazem as curvas de TGA e suas derivadas e as curvas de DSC para as nanopartículas de óxido de cobre e o reagente utilizado para a síntese.

**Figura 14** - Curvas TGA e derivada (a) e DSC (b) das nanopartículas de óxido de cobre.

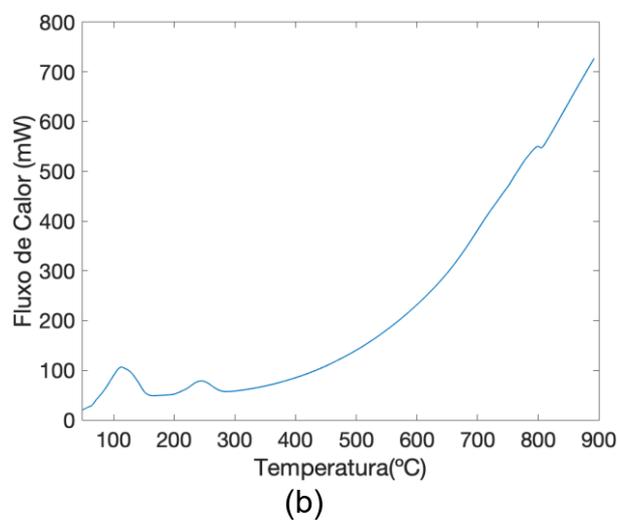
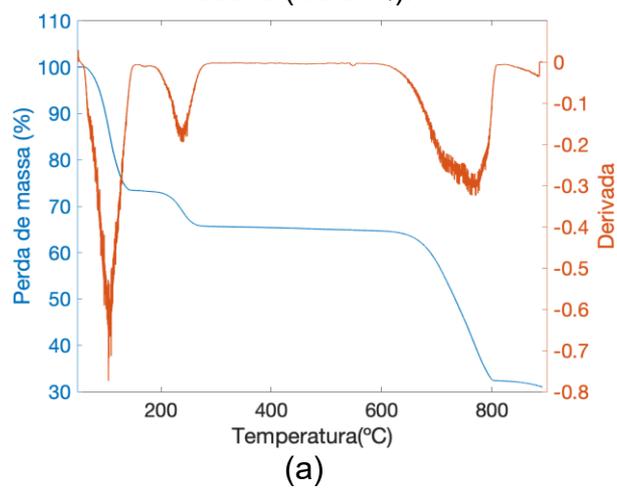


(a)



Fonte: autoria própria.

**Figura 15** - Curvas TGA e derivada (a) e DSC (b) do reagente sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ).

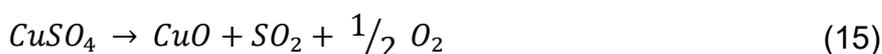


Fonte: autoria própria.

As curvas de TGA e as de DSC das nanopartículas de óxido de cobre e do reagente ( $\text{CuOSO}_4$  pentahidratado) diferem entre si, indicando que houve a formação do óxido de cobre nas nanopartículas obtidas e que o reagente foi removido eficientemente, não contaminando o produto desejado. Na curva de TGA para as nanopartículas (Figura 14A) observa-se uma perda de massa de 2,5% entre 48 °C a 300 °C, devido provavelmente à evaporação de água presente na amostra. A amostra manteve-se com massa estável até 800 °C, ponto no qual a taxa de perda de massa aumenta mais rapidamente devido ao fato, provavelmente, da proximidade com a temperatura de degradação. Em geral, as nanopartículas de óxido de cobre apresentaram boa estabilidade térmica, perdendo somente 4,5% de massa.

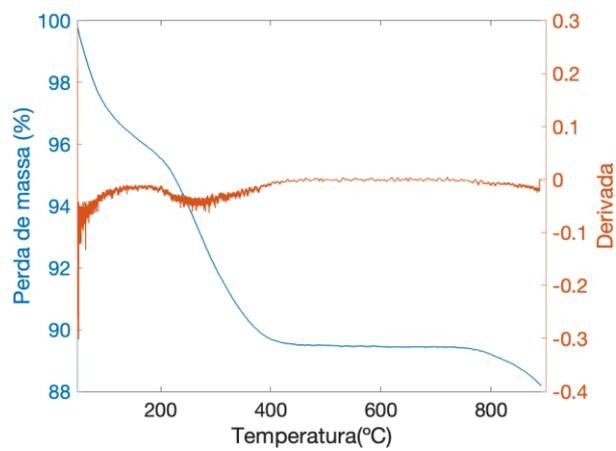
Rangel, Boca Santa e Riella (2020) obtiveram um resultado muito similar, e os autores comentam que entre 25 °C a 136 °C houve uma perda de 3,4% de massa devido à evaporação da água presente na amostra. Em 283 °C esta perdeu em torno de 1,15% devido à remoção da água de cristalização. Até atingir-se a temperatura de decomposição, a partir de 900 °C, as nanopartículas obtidas apresentaram boa estabilidade térmica, com perda de massa de 5,6%.

Nas curvas de TGA e DSC para o reagente ( $\text{CuOSO}_4$  pentahidratado), Figura 15, percebe-se que os picos presentes em um também estão presentes em outro, assim um resultado corroborando com o outro. Entre 48 °C a 300 °C, o  $\text{CuSO}_4$  perde suas cinco moléculas de hidratação em três etapas distintas, ou seja, três temperaturas distintas. Em 750 °C perde-se um dióxido de enxofre e meio oxigênio (Equação 15). Outra molécula de oxigênio é perdida em torno de 900 °C (Equação 16) (NANDI; DESHPANDE; KHER, 1979).

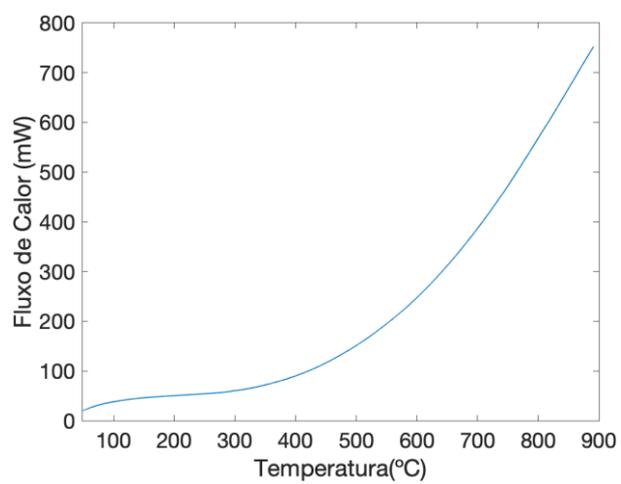


As Figuras 16 a 18 trazem as curvas de TGA e suas derivadas e as curvas de DSC para as nanopartículas de magnetita e os reagentes utilizados para a síntese.

**Figura 16** - Curvas TGA (a) e derivadas (b) das nanopartículas de magnetita.



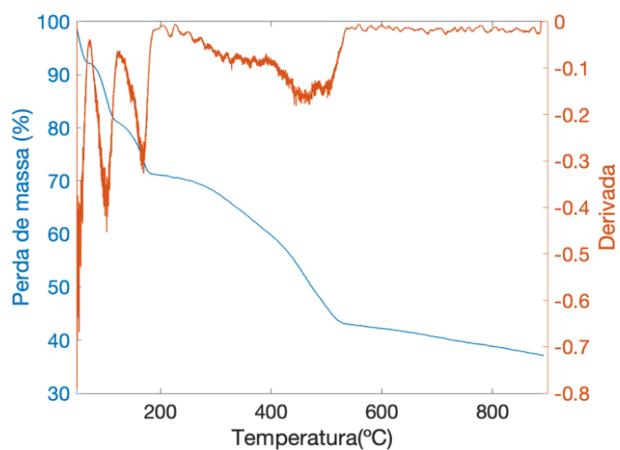
(a)



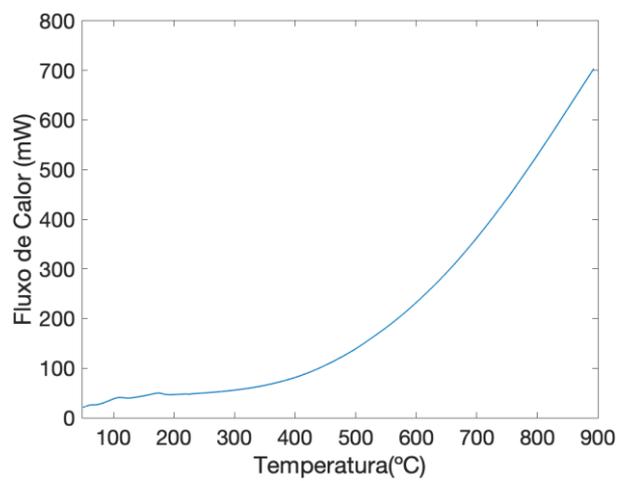
(b)

Fonte: autoria própria.

**Figura 17 -** Curvas TGA (a) e derivadas (b) do reagente cloreto de ferro II ( $\text{FeCl}_2$ ).



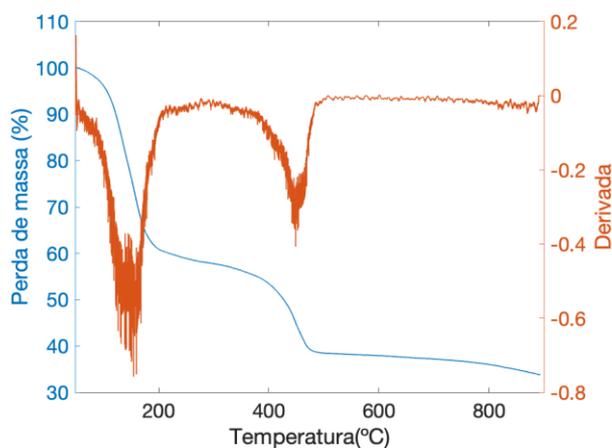
(a)



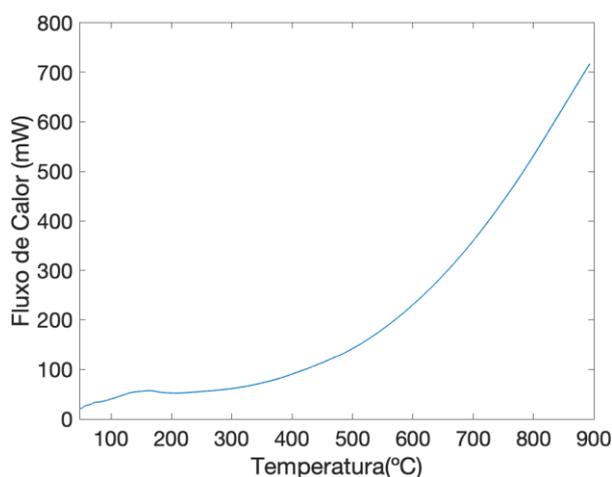
(b)

Fonte: autoria própria.

**Figura 18** - Curvas TGA (a) e derivadas (b) do reagente cloreto de ferro III ( $\text{FeCl}_3$ ).



(a)



(b)

Fonte: autoria própria.

Assim como ocorrido para as nanopartículas de cobre, as curvas de TGA e DSC também diferem entre as nanopartículas de magnetita e os reagentes, indicando que houve a formação do óxido de ferro no produto e que o processo de lavagem foi bem efetuado. Há a similaridade entre as curvas de TGA e DSC para os reagentes (Figuras 17 e 18), assim um resultado também corroborando um ao outro.

Para as nanopartículas de magnetita, a perda de massa foi de 18%. Como para as nanopartículas de óxido de cobre, inicialmente a amostra perde massa pela evaporação da água. Wan Nor *et al.* (2018) obteve resultado semelhante, porém a derivada da curva de TGA apresentada em seu estudo possuía três picos. O primeiro pico, o qual ocorreu entre 30 a 200 °C, os autores atribuíram a perda de massa à evaporação da água presente na amostra. No segundo pico ocorrido entre

250 a 400 °C houve uma perda de 9% de massa, o que, segundo os autores, confirma a isorção física e química ocorridas na superfície das nanopartículas. E o último pico ocorrido entre 500 a 750 °C foi atribuído à transição de fase da magnetita para hematita, perdendo-se 4% de massa.

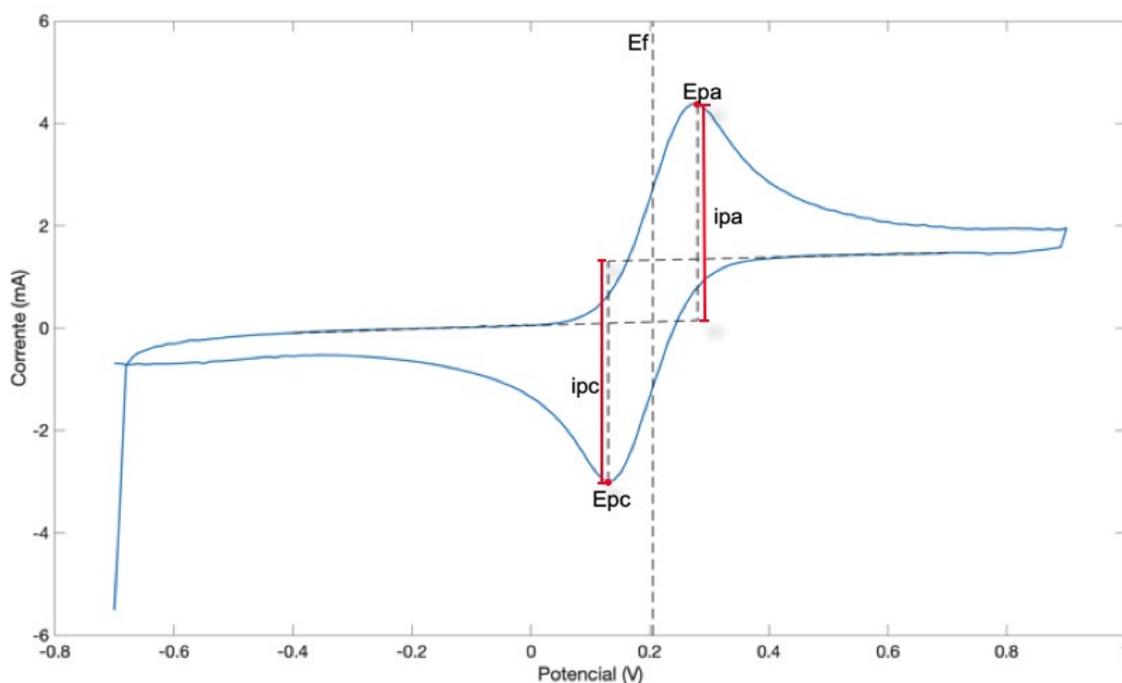
Na curva de TGA para o reagente  $\text{FeCl}_2$  (Figura 17A) observou-se três picos antes de 200 °C, havendo perda de aproximadamente 30% de massa. Essa perda provavelmente foi devido à grande evaporação de água, já que amostra tem característica higroscópica. Outro pico foi observado entre 400 a 600 °C, atribuído à desidrocloreção do  $\text{FeCl}_2$  (ANDREU-NAVARRO; FERNÁNDEZ-ROMERO; GÓMEZ-HENS, 2012).

Para o reagente  $\text{FeCl}_3$  (Figura 18), observou-se um pico antes de 200 °C, havendo a perda de massa de aproximadamente 40%. Há um outro pico a partir de 400 °C, perdendo mais 30% de massa até o final do processo. Segundo Müller, Villalba e Anaissi (2014), a perda de massa para o  $\text{FeCl}_3$  ocorre em três etapas. Na primeira etapa, que ocorre entre 25 a 120 °C, ocorre devido à evaporação da água de hidratação. Entre 120 a 210 °C, na segunda etapa, há a perda de massa pelas moléculas de água fortemente ligadas. Por fim, na terceira etapa, entre 320 a 500 °C ocorre devido à decomposição do cloreto férrico anidro com desprendimento de HCl e  $\text{Cl}_2$ . Após há a formação de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

## 5.2 Avaliação do desempenho analítico dos eletrodos

Com os voltamogramas obtidos foi possível calcular alguns parâmetros como potencial anódico de pico ( $E_{pa}$ ), corrente anódica de pico ( $I_{pa}$ ), potencial catódico de pico ( $E_{pc}$ ) e corrente catódica de pico ( $I_{pc}$ ), apresentados na Tabela 4. A Figura 19 traz como exemplo um dos voltamogramas obtidos. Com esses parâmetros pode-se avaliar a diferença de potenciais de pico anódico e catódico e o potencial formal e conseqüentemente o desempenho dos eletrodos construídos.

**Figura 19** - Voltamograma da solução de  $\text{KCl } 1,25 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  com  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em solução tampão acetato pH 5,2 obtida com o eletrodo de pasta de carbono C60, tendo indicados os parâmetros obtidos de  $i_{pa}$ ,  $i_{pc}$ ,  $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$  e  $E_f$ .



Fonte: autoria própria

Os valores de potencial formal ( $E_f$ ) dos eletrodos construídos foram muito próximos ao do eletrodo de carbono vítreo, sendo os eletrodos contendo as nanopartículas estatisticamente similares a este. Vernasqui (2017), em um estudo também com eletrodos de resina epóxi, grafite e óxidos de metal, igualmente obteve valores de potencial formal inferiores ao eletrodo construído sem a adição dos óxidos, indicando que essa diferença possa ocorrer devido a alguma influência do aditivo.

O valor das diferenças de potenciais de pico anódico e catódico ( $\Delta E_p$ ) para o eletrodo de carbono vítreo foi muito próximo ao valor de 57mV, o qual corresponde a reações reversíveis. Apesar dos valores de  $\Delta E_p$  serem maiores para os eletrodos adicionados de nanopartículas, estes foram estatisticamente similares ao valor para o eletrodo de carbono vítreo. Porém, considerando-se a razão entre o valor de corrente de pico catódico e anódico que deve ser próximo a um para reações reversíveis, constata-se que o eletrodo de carbono construído sem modificação (C60%) obteve valores para a solução redox mais próximo à reversibilidade. Os

eletrodos modificados com nanopartículas de óxido de ferro e nanotubos apresentaram valores estatisticamente similares a este.

Pode-se também observar que as correntes de pico anódico e catódico ( $I_{pa}$  e  $I_{pc}$ ) obtidas através dos eletrodos confeccionados são superiores às correntes obtidas pelo eletrodo comercial de carbono vítreo, indicando um melhor desempenho analítico dos mesmos. Porém, isso também pode ser devido ao fato da superfície disponível para a reação dos eletrodos confeccionados serem maiores ( $28,27\text{mm}^2$ ) quando comparados ao eletrodo de carbono vítreo ( $7,09\text{mm}^2$ ).

Deste modo, assim como em outros estudos com eletrodos produzidos com resina epóxi e grafite (POSSEBON, 2019; TEIXEIRA, 2018; TROVO, 2017; VERNASQUI, 2017), os eletrodos de trabalho confeccionados analisaram a solução redox de ferrocianeto/ferricianeto como um processo quase-reversível e, de maneira geral, mostraram um comportamento eletroquímico adequado para serem testados na análise de açúcares.

### **5.3 Voltametria cíclica das soluções de sacarose**

Na Tabela 5 encontram-se as equações de calibração obtidas para sacarose para cada eletrodo analisado, seus respectivos valores de  $p$ ,  $R^2$ ,  $R^2$  ajustado, inverso da sensibilidade analítica ( $1/SEN_{analítica}$ ), limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) e valor de RMSE. Na Figura 20 estão apresentados os voltamogramas obtidos com cada eletrodo para a concentração de  $4 \times 10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$  de sacarose.

**Tabela 4** - Parâmetros obtidos através dos voltamogramas para cada eletrodo utilizado.

Eletrodo	$E_{pa}$ (V)	$i_{pa}$ (mA)	$E_{pc}$ (V)	$i_{pc}$ (mA)	$E_f$ (V)	$\Delta E_p$ (V)	$ i_{pc}/i_{pa} $
C vítreo	0,225 <sup>a</sup> ±0,007	1,093 <sup>a</sup> ±0,085	0,170 <sup>b</sup> ±0,001	-1,276 <sup>b</sup> ±0,090	0,198 <sup>a</sup> ±0,004	0,055 <sup>a</sup> ±0,007	1,167 <sup>c</sup> ±0,009
C60%	0,280 <sup>b,c</sup> ±0,001	4,469 <sup>b</sup> ±0,339	0,130 <sup>a</sup> ±0,001	-4,490 <sup>a</sup> ±0,257	0,205 <sup>b</sup> ±0,001	0,150 <sup>b,c</sup> ±0,001	1,005 <sup>a</sup> ±0,019
Nano CuO	0,250 <sup>a,b</sup> ±0,007	4,030 <sup>b,c</sup> ±0,192	0,140 <sup>a,b</sup> ±0,014	-4,358 <sup>a</sup> ±0,128	0,195 <sup>a</sup> ±0,001	0,110 <sup>a,b</sup> ±0,029	1,082 <sup>b</sup> ±0,020
Nano Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,245 <sup>a</sup> ±0,007	4,162 <sup>b</sup> ±0,419	0,145 <sup>a,b</sup> ±0,007	-4,330 <sup>a</sup> ±0,408	0,195 <sup>a</sup> ±0,001	0,100 <sup>a,b</sup> ±0,014	1,041 <sup>ab</sup> ±0,007
Nanotubo	0,305 <sup>c</sup> ±0,007	2,994 <sup>c</sup> ±0,056	0,115 <sup>a</sup> ±0,007	-3,080 <sup>b</sup> ±0,038	0,210 <sup>b</sup> ±0,001	0,190 <sup>c</sup> ±0,014	1,029 <sup>ab</sup> ±0,006

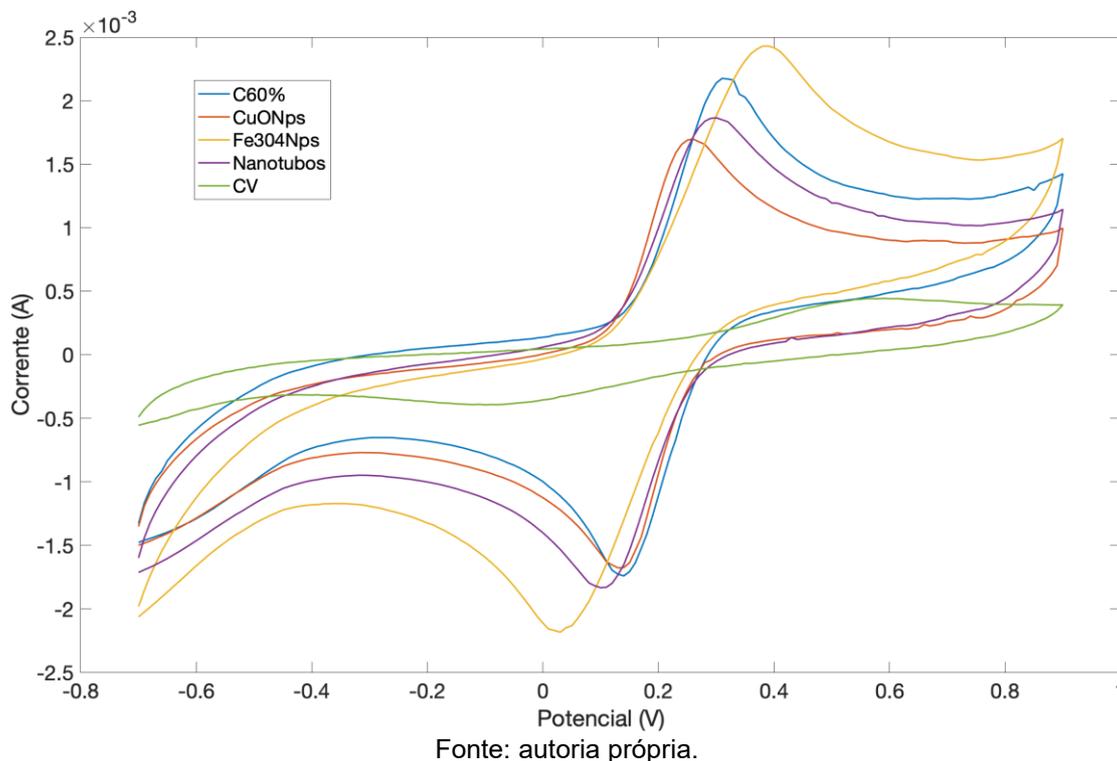
Fonte: autoria própria.

**Tabela 5** - Equações dos modelos obtidos para a quantificação de sacarose com cada eletrodo, seu respectivo valor de  $p$ ,  $R^2$  e  $R^2$  ajustado, inverso da sensibilidade analítica ( $1/SEN_{analítica}$ ), limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) e valor de RMSE.

Eletrodo	Equação do modelo	$p$	$R^2$	$R^2$ ajustado	$1/SEN_{analítica}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	LD (mol.L <sup>-1</sup> )	LQ (mol.L <sup>-1</sup> )	RMSE (mol.L <sup>-1</sup> )	Faixa de linearidade (mol.L <sup>-1</sup> )
C vítreo	$y = -0,2322 + 0,4351x_1 - 0,9292x_2$	0,0071	0,9929	0,9858	$2,7600 \times 10^{-2}$	$9,0800 \times 10^{-2}$	$2,495 \times 10^{-1}$	$3,7075 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-2}$
C60%	$y = -0,0303 - 0,0076x_1 - 0,0259x_2$	0,0454	0,9546	0,9092	$9,5425 \times 10^{-6}$	$3,1395 \times 10^{-5}$	$5,810 \times 10^{-2}$	$6,1557 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-3}$
Nano CuO	$y = -0,0202 - 0,0179x_1 - 0,0078x_2$	0,0072	0,9928	0,9856	$5,2966 \times 10^{-6}$	$1,7426 \times 10^{-5}$	$6,700 \times 10^{-2}$	$1,8976 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-3}$
Nano Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$y = 5,9942 \times 10^{-4} + 0,3271x_1 - 0,3307x_2$	0,0167	0,9833	0,9666	$4,1000 \times 10^{-2}$	$4,6000 \times 10^{-3}$	$6,530 \times 10^{-2}$	$7,5456 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-2}$
Nanotubo	$y = -0,0233 + 0,1035x_1 + 0,0814x_2$	0,0127	0,9873	0,9745	$1,3188 \times 10^{-4}$	$4,3390 \times 10^{-4}$	$7,380 \times 10^{-2}$	$6,5917 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-2}$

Fonte: autoria própria.

**Figura 20** - Voltamogramas obtidos com cada eletrodo para a concentração de  $4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de sacarose.



Observando-se os valores obtidos para o parâmetro de  $R^2$  ajustado, têm-se que os modelos com melhores ajustes foram obtidos para o eletrodo comercial de carbono vítreo (C vítreo) e o eletrodo confeccionado com a adição de nanopartículas de óxido de cobre (Nano CuO), seguido pelo eletrodo com nanotubos, o eletrodo com nanopartículas de óxido de ferro (Nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e por fim o eletrodo confeccionado sem modificação (C60%). Os valores para o parâmetro de RMSE para todos os modelos foram similares, sendo todos na ordem de  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Em geral, todos os modelos obtidos apresentaram ótima qualidade estatística ( $p < 0,05$ ).

O eletrodo com menor valor para  $1/\text{SEN}_{\text{analítica}}$  foi o eletrodo C60%, com concentração de  $9,5425 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  de sacarose, seguido daquele confeccionado com nanopartícula de óxido de cobre,  $5,2966 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ . O maior valor obtido,  $2,7600 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  de sacarose, foi para o eletrodo comercial de carbono vítreo, podendo ser explicado pela menor área superficial disponível.

Os limites de detecção apresentaram-se menores para os eletrodos confeccionados sem modificação (C60%) e com adição das nanopartículas de óxido de cobre (Nano CuO), na ordem de  $10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> de sacarose. Já para o limite de quantificação, todos os eletrodos confeccionados obtiveram valores muito próximos, na ordem de  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> de sacarose. Percebe-se mais uma vez o desempenho melhorado dos eletrodos confeccionados em pasta de carbono em relação ao eletrodo comercial de carbono vítreo, destacando-se o baixo custo destes.

Peng *et al.* (2019), em seu estudo com eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de prata acrescidas com estruturas metalorgânicas à base de níquel (II) para a determinação eletroquímica de glicose por voltametria cíclica, obteve para seu método o limite de detecção de 4,7  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , na faixa linear de 0,01 a 4 mmol . L<sup>-1</sup> com coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de 0,994.

Já Santos *et al.* (2016), em seu método desenvolvido com um eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno contendo nanopartículas de cobre, através do uso de amperometria pulsada, obteve os limites de detecção de  $1,6 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> e de quantificação de  $4,8 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> e sensibilidade de  $1,6 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>, com coeficiente de correlação ( $r$ ) de 0,999 na faixa linear de  $2,0 \times 10^{-5}$  a  $4,4 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.

Abbasi, Yousefshahi e Daasbjerg (2020) obtiveram o limite de detecção de 2,1  $\mu\text{mol L}^{-1}$  na faixa linear de 10 a 400  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para o método desenvolvido com um eletrodo de carbono vítreo modificado com polímeros de coordenação de nanoníquel com nanotubos de carbono por voltametria de pulso diferencial.

Yang *et al.* (2019) conseguiram um limite de detecção de 0,15  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para o método desenvolvido para detecção de glicose por voltametria cíclica com um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanocompósitos de ouro, óxido de níquel e óxido de cobre semelhantes a nucleocapsídeo com nanotubos de carbono de paredes múltiplas.

Em um estudo para a detecção de carboidratos por combinação de voltametria cíclica e eletroforese capilar com um eletrodo de pasta de carbono com compósito de nanopartículas de grafeno-cobre, Chen, Zhang e Chen (2012) obtiveram o limite de detecção, em  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , de 0,87 para o

manitol, 1,42 para a sacarose, 1,47 para a lactose, 1,19 para a glicose e 1,64 para a frutose, respectivamente.

Visto os parâmetros obtidos pelos eletrodos desenvolvidos por estes estudos prévios, pode-se afirmar que os eletrodos de pasta de carbono, com modificações ou não, apresentam parâmetros comparáveis a estes, destacando-se ainda o baixo custo do sistema como principal vantagem.

## 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho as nanopartículas de óxido de cobre e ferro foram sintetizadas com sucesso, fato pelo qual pode-se ser verificado pelas análises de caracterização. Apesar dos valores obtidos para o potencial zeta e de tamanho da partícula pela análise DLS não terem sido satisfatórios, através das imagens de MET pode-se observar que esses resultados referem-se aos agregados e não a uma única nanopartícula. As imagens de MET também mostram que o formato das nanopartículas obtidas também se apresentou de maneira desejada. Pela análise de FTIR pode-se verificar o aparecimento das bandas dos óxidos e atenuação das bandas dos reagentes. Por DRX verificou-se as estruturas cristalinas formadas, confirmando a obtenção do óxido de cobre e da magnetita esperados. Pelas análises térmicas de TGA e DSC observou-se também que houve satisfatoriamente a formação das nanopartículas, as quais apresentaram boa estabilidade térmica, e sem contaminação dos reagentes.

Os eletrodos de pasta de carbono modificados com as nanopartículas e nanotubos de carbono também foram confeccionados com sucesso, uma vez que tiveram seu desempenho analítico testado com ferrocianeto e demonstraram melhor performance quando comparados com um eletrodo de carbono vítreo comercial.

Com a determinação do melhor conjunto de parâmetros para a técnica de voltametria de cíclica, os eletrodos confeccionados foram aplicados na construção de modelos para quantificação da sacarose. Todos os modelos obtidos apresentaram ótima qualidade estatística. Os eletrodos confeccionados em pasta de carbono apresentaram novamente desempenho melhorado em relação ao eletrodo comercial de carbono vítreo, com valores de limite de detecção e quantificação menores. Comparando-se os resultados obtidos com estudos prévios, observa-se que os eletrodos desenvolvidos são tão sensíveis quanto, destacando-se o baixo custo do sistema como principal vantagem.

## 7 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Tem-se como sugestões para trabalhos futuros:

- Uma segunda peptidação com ácido cítrico na síntese das nanopartículas de óxido de ferro para prevenção mais efetiva da agregação das mesmas;
- Teste de alguma metodologia para prevenção da aglomeração das nanopartículas de cobre;
- Construção e teste de eletrodos de pasta de carbono acrescidos de diferentes quantidades das nanopartículas desenvolvidos;
- Construção de eletrodo de pasta de carbono acrescido das nanopartículas adsorvidas sobre a superfície dos nanotubos;
- O teste dos eletrodos confeccionados com outros açúcares, bem como a construção de um modelo para a quantificação simultânea de diferentes açúcares.

## REFERÊNCIAS

ABBAS, A. K.; ABASS, S. K.; BASHI, A. M. CuO nano particles synthesized via the mechanical method starting with solids state chemical reactions. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, [s. l.], v. 571, n. 1, p. 0–10, 2019.

ABBASI, A. R.; YOUSEFSAHI, M.; DAASBJERG, K. Non-enzymatic Electroanalytical Sensing of Glucose Based on Nano Nickel-Coordination Polymers-Modified Glassy Carbon Electrode. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, [s. l.], v. 30, n. 6, p. 2027–2038, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01452-6>. Acesso em: 23 mai 2021.

ALEIXO, L. M. Voltametria: conceitos e técnicas. **Revista Chemkeys**, [s. l.], n. 3, p. 1–21, 2018. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9609>. Acesso em: 13 mai 2019.

ANDREU-NAVARRO, A.; FERNÁNDEZ-ROMERO, J. M.; GÓMEZ-HENS, A. Determination of polyphenolic content in beverages using laccase, gold nanoparticles and long wavelength fluorimetry. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 713, p. 1–6, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2011.11.049>. Acesso em: 23 abr 2019.

AYASK, H. K.; KHAKI, J. V.; SABZEVAR, M. H. Facile synthesis of copper oxide nanoparticles using copper hydroxide by mechanochemical process. **Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials**, [s. l.], v. 48, n. 1, p. 37–44, 2015. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/307758336\\_Facile\\_synthesis\\_of\\_copper\\_oxide\\_nanoparticles\\_using\\_copper\\_hydroxide\\_by\\_mechanochemical\\_process](https://www.researchgate.net/publication/307758336_Facile_synthesis_of_copper_oxide_nanoparticles_using_copper_hydroxide_by_mechanochemical_process). Acesso em: 03 set 2019.

BARBOSA, A. A.; FERRAZ, A. V.; SANTOS, G. A. Caracterização química, mecânica e morfológica do gesso obtido do pólo do Araripe. **Cerâmica**, [s. l.], v. 60, n. 356, p. 501–508, 2014. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0366-69132014000400007&lng=pt&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132014000400007&lng=pt&tlng=pt). Acesso em: 09 set 2021.

BONA, E.; MARQUETTI, I.; LINK, J. V.; MAKIMORI, G. Y. F.; DA COSTA ARCA, V.; GUIMARÃES LEMES, A. L.; FERREIRA, J. M. G.; DOS SANTOS SCHOLZ, M. B.; VALDERRAMA, P.; POPPI, R. J. Support vector machines in tandem with infrared spectroscopy for geographical classification of green arabica coffee. **LWT - Food Science and Technology**, [s. l.], v. 76, p. 330–336, 2017.

CALDAS, B. S.; CONSTANTINO, L. V.; SILVA, C. H. G. A.; MADEIRA, T. B.; NIXDORF, S. L. Comparative assessment of sugar in concentrated and nectar grape juices by refractometry, spectrophotometry and chromatography. **Scientia Chromatographica**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 53–63, 2015. Disponível em:

<https://www.iicweb.org/scientiachromatographica.com/files/v7n1a03.pdf>. Acesso em: 30 out 2019.

CHEN, Q.; ZHANG, L.; CHEN, G. Facile preparation of graphene-copper nanoparticle composite by in situ chemical reduction for electrochemical sensing of carbohydrates. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 84, n. 1, p. 171–178, 2012.

CHOKKAREDDY, R.; REDHI, G. G.; KARTHICK, T. A lignin polymer nanocomposite based electrochemical sensor for the sensitive detection of chlorogenic acid in coffee samples. **Heliyon**, [s. l.], v. 5, n. 3, p. e01457, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S240584401838304X>. Acesso em: 03 jan 2020.

DA COSTA ARCA, V. **Quantificação de açúcares com uma língua eletrônica: calibração multivariada com seleção dos sensores**. 2016. 70 f. - Instituto Politécnico de Bragança, [s. l.], 2016. Disponível em: [https://bibliotecadigital.ipb.pt/bitstream/10198/13103/1/TESE\\_Vinicius\\_CORR\\_ECAO\\_FINAL.pdf](https://bibliotecadigital.ipb.pt/bitstream/10198/13103/1/TESE_Vinicius_CORR_ECAO_FINAL.pdf). Acesso em: 06 out 2021.

ELGRISHI, N.; ROUNTREE, K. J.; MCCARTHY, B. D.; ROUNTREE, E. S.; EISENHART, T. T.; DEMPSEY, J. L. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, [s. l.], v. 95, n. 2, p. 197–206, 2018. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jchemed.7b00361>. Acesso em: 18 jun 2019.

FARGHALY, O.; BRANCH, A.; EL-SAHARTY, A. A.; NORELDEEN, H. A. A. Magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Anticancer Activity. **Chemistry of Advanced Materials**, [s. l.], v. 2, n. 4, p. 60–66, 2017. Disponível em: [https://www.researchgate.net/profile/Hamada-Noreldeen/publication/321746549\\_Chemistry\\_of\\_Advanced\\_Materials\\_24\\_2017\\_60-66\\_Magnetite\\_Fe3O4\\_Nanoparticles\\_Synthesis\\_Characterization\\_and\\_Anticancer\\_Activity/links/5a2f55860f7e9bfe81703526/Chemistry-of-Advanced](https://www.researchgate.net/profile/Hamada-Noreldeen/publication/321746549_Chemistry_of_Advanced_Materials_24_2017_60-66_Magnetite_Fe3O4_Nanoparticles_Synthesis_Characterization_and_Anticancer_Activity/links/5a2f55860f7e9bfe81703526/Chemistry-of-Advanced). Acesso em: 03 set 2019.

FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria - Conceitos, Métodos e Aplicações**. Campinas: Editora da Unicamp, 2015.

FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, [s. l.], v. 22, n. 5, p. 724–731, 1999. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40421999000500016&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40421999000500016&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt). Acesso em: 06 out 2021.

HABIBI, B.; ABAZARI, M.; POURNAGHI-AZAR, M. H. A carbon nanotube modified electrode for determination of caffeine by differential pulse voltammetry. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 33, n. 11, p. 1783–1790, 2012. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067\(11\)60438-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067(11)60438-5). Acesso em: 18 jun 2019.

HUI, G.; ZHANG, J.; LI, J.; ZHENG, L. Sucrose quantitative and qualitative analysis from tastant mixtures based on Cu foam electrode and stochastic resonance. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 197, p. 1168–1176, 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814615302363>. Acesso em: 28 jul 2019.

HWANG, S. W.; UMAR, A.; DAR, G. N.; KIM, S. H.; BADRAN, R. I. Synthesis and Characterization of Iron Oxide Nanoparticles for Phenyl Hydrazine Sensor Applications. **Sensor Letters**, [s. l.], v. 12, n. 1, p. 97–101, 2014. Disponível em: <http://www.ingentaconnect.com/content/10.1166/sl.2014.3224>. Acesso em: 15 jun 2019.

KARIKALAN, N.; KARTHIK, R.; CHEN, S.-M.; CHEN, H.-A. A voltammetric determination of caffeic acid in red wines based on the nitrogen doped carbon modified glassy carbon electrode. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 45924, 2017. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/srep45924>. Acesso em: 18 mai 2019.

KARIM-NEZHAD, G.; HASANZADEH, M.; SAGHATFOROUSH, L.; SHADJOU, N.; EARSHAD, S.; KHALILZADEH, B. Kinetic study of electrocatalytic oxidation of carbohydrates on cobalt hydroxide modified glassy carbon electrode. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 20, n. 1, p. 141–151, 2009. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0103-50532009000100022&lng=en&nrm=iso&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532009000100022&lng=en&nrm=iso&tlng=en). Acesso em: 18 jun 2019.

KORNII, A.; SASKA, V.; LISNYAK, V. V.; TANANAİKO, O. Carbon Nanostructured Screen-printed Electrodes Modified with CuO / Glucose Oxidase / Maltase / SiO<sub>2</sub> Composite Film for Maltose Determination. [s. l.], p. 1–13, 2020.

LYLE, R. E.; LYLE, G. G. A brief history of polarimetry. **Journal of Chemical Education**, [s. l.], v. 41, n. 6, p. 308, 1964. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed041p308>. Acesso em: 18 jun 2021.

MACHADO, F. L. C.; CAMPOS, G.; SOUZA, M. T. G. Comparação entre os métodos de Lane-Eynon e polarimétrico para determinação de amido em farinha de mandioca. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, [s. l.], v. 68, n. 1, p. 155–159, 2009. Disponível em: <http://periodicos.ses.sp.bvs.br/pdf/rial/v68n1/v68n1a22.pdf>. Acesso em: 28 jun 2020.

MOHAMAD NOR, N.; ABDUL RAZAK, K.; TAN, S. C.; NOORDIN, R. Properties of surface functionalized iron oxide nanoparticles (ferrofluid) conjugated antibody for lateral flow immunoassay application. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 538, p. 100–106, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.05.053>. Acesso em: 18 jun 2019.

MOHAMAD NOR, N.; ABDUL RAZAK, K.; LOCKMAN, Z. Physical and Electrochemical Properties of Iron Oxide Nanoparticles-modified Electrode for Amperometric Glucose Detection. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 248, p.

160–168, 2017. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468617315153>. Acesso em: 13 jun 2019.

MOREIRA, L. F. P. P.; BUFFON, E.; DE SÁ, A. C.; STRADIOTTO, N. R. Fructose determination in fruit juices using an electrosynthesized molecularly imprinted polymer on reduced graphene oxide modified electrode. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 352, n. January, p. 129430, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129430>. Acesso em: 28 jul 2021.

MÜLLER, M.; VILLALBA, J. C.; ANAISSI, F. J. Decomposição térmica (TG-DTA) de sais de ferro [FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O] e [Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O] com análise morfológica e química do produto final. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, [s. l.], v. 35, n. 1, p. 9, 2014.

NANDI, P. N.; DESHPANDE, D. A.; KHER, V. G. Dehydration steps in CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O crystals. **Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Chemical Sciences**, [s. l.], v. 88, n. 2, p. 113–124, 1979.

NETO, B. de B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos - Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltammetry: A Brief Review About Concepts. **Revista Virtual de Química**, [s. l.], v. 5, n. 4, p. 516–537, 2013. Disponível em: <http://www.gnresearch.org/doi/10.5935/1984-6835.20130040>. Acesso em: 18 jun 2019.

PENG, X.; WAN, Y.; WANG, Y.; LIU, T.; ZOU, P.; WANG, X.; ZHAO, Q.; DING, F.; RAO, H. Flower-like Ni(II)-based Metal-organic Framework-decorated Ag Nanoparticles: Fabrication, Characterization and Electrochemical Detection of Glucose. **Electroanalysis**, [s. l.], v. 31, n. 11, p. 2179–2186, 2019. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/elan.201900259>. Acesso em: 28 jul 2021.

PHIWDANG, K.; SUPHANKIJ, S.; MEKPRASART, W.; PECHARAPA, W. Synthesis of CuO Nanoparticles by Precipitation Method Using Different Precursors. **Energy Procedia**, [s. l.], v. 34, p. 740–745, 2013. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876610213010515>. Acesso em: 28 jun 2021.

POSSEBON, G. **Análise Voltamétrica Cíclica : Uma Ferramenta para a Análise Qualitativa do Mel**. 2019. 44 f. - Instituto Politecnico de Braganca, [s. l.], 2019.

RANGEL, W. M.; BOCA SANTA, R. A. A.; RIELLA, H. G. A facile method for synthesis of nanostructured copper (II) oxide by coprecipitation. **Journal of Materials Research and Technology**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 994–1004, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.11.039>. Acesso em: 18 jan

2021.

RIBEIRO, FABIANA ALVES DE LIMA; FERREIRA, MÁRCIA MIGUEL CASTRO; MORANO, SANDRA CAMPILONGO; SILVA, LUCIMARA RODRIGUES DA; SCHNEIDER, R. P. Planilha de Validação: Uma Nova Ferramenta Para Estimar Figuras De Mérito na Validação de Métodos Analíticos Univariados. **Quim. Nova**, [s. l.], v. 31, n. 1, p. 164–171, 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v31n1/a29v31n1.pdf>-. Acesso em: 28 jul 2021.

SANTOS, F. C. U.; PAIM, L. L.; LUIZ DA SILVA, J.; STRADIOTTO, N. R. Electrochemical determination of total reducing sugars from bioethanol production using glassy carbon electrode modified with graphene oxide containing copper nanoparticles. **Fuel**, [s. l.], v. 163, p. 112–121, 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236115009436>. Acesso em: 18 mai 2021.

SARAF, M.; NATARAJAN, K.; MOBIN, S. M. Non-enzymatic amperometric sensing of glucose by employing sucrose templated microspheres of copper oxide (CuO). **Dalton Transactions**, [s. l.], v. 45, n. 13, p. 5833–5840, 2016.

SHEKARCHIZADEH, H.; ENSAFI, A. A.; KADIVAR, M. Selective determination of sucrose based on electropolymerized molecularly imprinted polymer modified multiwall carbon nanotubes/glassy carbon electrode. **Materials Science and Engineering: C**, [s. l.], v. 33, n. 6, p. 3553–3561, 2013. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493113002816>. Acesso em: 28 jul 2019.

SIRIVAT, A.; PARADEE, N. **Facile synthesis of gelatin-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle: Effect of pH in single-step co-precipitation for cancer drug loading**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107942>. Acesso em: 28 jan 2020.

SOUZA, A. T. de. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro para aplicações biomédicas – um estudo citotóxico em linhagem celular de carcinoma cervical humano (células HeLa)**. 2011. 111 f. : il. f. - UNESP, [s. l.], 2011. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/92023>. Acesso em: 18 jul 2021.

SULEIMAN, M.; MOUSA, M.; HUSSEIN, A. I. A. Wastewater disinfection by synthesized copper oxide nanoparticles stabilized with surfactant. **Journal of Materials and Environmental Science**, [s. l.], v. 6, n. 7, p. 1924–1937, 2015.

TEIXEIRA, G. G. **Voltametria de Onda Quadrada na Análise de Compostos Fenólicos com Eléttodos Compósitos de Grafite : 4-clorofenol , fenol e 4-nitrofenol**. 2018. - Instituto Politecnico de Braganca, [s. l.], 2018. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10198/18923>. Acesso em: 28 jul 2019.

THE WORLD HEALTH ORGANIZATION (W.H.O.). Guideline: Sugars intake for adults and children. **World Health Organization**, [s. l.], v. 57, n. 6, p. 1716–1722, 2018. Disponível em: <https://www.who.int/publications/i/item/9789241549028>. Acesso em: 28 jul 2021.

TROVO, R. S. **Análise do fenol por voltametria cíclica : elétrodos compósitos de resina epoxídica, grafite e óxidos de metal**. 2017. 46 f. - Instituto Politecnico de Braganca, [s. l.], 2017. Disponível em: [https://bibliotecadigital.ipb.pt/bitstream/10198/14425/1/TESE2017\\_Café\\_RafaelTrovo.pdf](https://bibliotecadigital.ipb.pt/bitstream/10198/14425/1/TESE2017_Café_RafaelTrovo.pdf). Acesso em: 28 set 2021.

VALDERRAMA, P.; BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. Estado da arte de figuras de mérito em calibração multivariada. **Química Nova**, [s. l.], v. 32, n. 5, p. 1278–1287, 2009.

VERNASQUI, L. G. **Análise do fenol por voltametria cíclica : elétrodos compósitos de resina epoxídica, grafite e óxidos de metal**. 2017. 46 f. - Instituto Politecnico de Braganca, [s. l.], 2017. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10198/14423>. Acesso em: 28 out 2021.

WAN NOR, W. F. K.; SOH, S. K. C.; AZMI, A. A. A. R.; YUSOF, M. S. M.; SHAMSUDDIN, M. Synthesis and physicochemical properties of magnetite nanoparticles (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) as potential solid support for homogeneous catalysts. **Malaysian Journal of Analytical Science**, [s. l.], v. 22, n. 5, p. 768–774, 2018. Disponível em: [http://www.ukm.my/mjas/v22\\_n5/pdf/Khairunisa\\_22\\_5\\_4.pdf](http://www.ukm.my/mjas/v22_n5/pdf/Khairunisa_22_5_4.pdf). Acesso em: 28 jul 2021.

WANG, J. **Analytical Electrochemistry, Third Edition**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2006. *E-book*. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/0471790303>. Acesso em: 28 mai 2021.

YANG, X.; TANG, Y.; WEI, M.; CHEN, L.; LIU, Q.; WANG, P.; WU, Q.; WANG, C.; ZHANG, M. A facile design of nucleocapsid-like Au @ NiO @ CuO nanocomposites with MWCNT for glucose sensing. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 841, n. April, p. 36–44, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.03.078>. Acesso em: 28 jul 2019.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis?. **Química Nova**, [s. l.], v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013001000009>. Acesso em: 28 jul 2021.

ZHU, Z.; ZHANG, Y.; WANG, J.; LI, X.; WANG, W.; HUANG, Z. Characterization of sugar composition in Chinese royal jelly by ion chromatography with pulsed amperometric detection. **Journal of Food Composition and Analysis**, [s. l.], v. 78, n. February, p. 101–107, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2019.01.003>. Acesso em: 28 jul 2021.

