



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Tese de Doutorado**

**Filmes finos, transparentes e multifuncionais de nanocompósitos entre  
nanotubos de carbono e azul da Prússia**

**ALUNO:** Edson Nossol

**ORIENTADOR:** Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin

**DATA DE ADMISSÃO NO PPGQ:** Março de 2009

Curitiba

2013

Universidade Federal do Paraná  
Setor de Ciências Exatas  
Departamento de Química  
**Coordenação de Pós-Graduação**

# Declaração

Declaramos, para os devidos fins, que **Edson Nossol** fez Defesa Pública de sua Tese de Doutorado intitulada "**Filmes Finos, Transparentes e Multifuncionais de Nanocompósitos entre Nanotubos de Carbono e Azul da Prússia**", em 28 de fevereiro de 2013. O trabalho foi avaliado por uma banca examinadora composta pelos seguintes professores:

Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin – Presidente (UFPR)  
Prof. Dr. Roberto Manuel Torresi (USP)  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Clascidia Aparecida Furtado (CDTN - MG)  
Prof. Dr. Márcio Peres de Araujo (UFPR)  
Prof. Dr. Marcio Fernando Bergamini (UFPR).

Após a avaliação, o aluno foi considerado **aprovado**.

Informamos ainda que o referido aluno obteve aprovação em todas as disciplinas cursadas no Doutorado e está, no momento, aguardando os trâmites legais para a obtenção de seu diploma de Doutora em Química.

Por ser verdade, firmamos a presente.

Curitiba, 28 de fevereiro de 2013.

  
Luiz Humberto Marcolino Jr.  
Coordenador

Aos meus pais Hermes e Lucia,  
minha irmã Gislaine  
e minha esposa Arlene, dedico.

## **Agradecimentos**

- Ao professor Aldo José Gorgatti Zarbin pela orientação desde a iniciação científica, amizade, paciência e confiança;
- Aos professores Alan Maxwell Bond, Jie Zhang e à professora Lisandra L. Martin, pela supervisão durante a realização do doutorado sanduíche;
- Aos professores Marcio Eduardo Vidotti Miyata, Marcio Fernando Bergamini e Marcio Peres De Araujo, por aceitarem o convite e pela grande contribuição dada para este trabalho durante o exame de qualificação;
- À professora Clascidia Aparecida Furtado e aos professores Marcio Fernando Bergamini, Marcio Peres De Araujo e Roberto Manuel Torresi, por aceitarem o convite e por participarem na banca da defesa de doutorado;
- Aos amigos do Grupo de Química de Materiais (GQM): Aline, Humberto, Gisele, Willian, Mariane, Cláudio, Marcela, Eduardo, Deise, Kassia, Eryza, Rodriguinho, Rodrigo (Planck), Rodrigão, Elias, Carol, Adir, Eduardo (Cadu), Hiany, Victor, Samantha, Sergio, Jéssica, Viviane e Carla, por toda a ajuda, amizade, discussões científicas e momentos únicos de alegria;
- Aos amigos e professores dos grupos GQA e TECNOTRATER, pelo ótimo ambiente de trabalho, amizade e ajuda neste trabalho;
- Aos amigos do Electrochemistry Group – Monash, Hai, Si-Xuan, Ayman, Gareth, Muhammad, Qi, Elena, Jinzhen, Stefania, Joyee, Ahmad, Cristina, Ahmed, Sasha, Ruchika, Archana, Omar, Kiran, Shaimaa, Mindy, Sofia, Nguyen, Mahsa e Yuping, pela ajuda, apoio e amizade durante realização do doutorado sanduíche;

- A todos os funcionários do corpo técnico-administrativo e professores do Departamento de Química da UFPR;
- A todos os funcionários e professores da Monash University, Austrália;
- Aos meus amigos de Curitiba e São Bento do Sul, pelo suporte, paciência e todos os momentos compartilhados, em especial aos meus amigos Everton, Robson e Rodrigo;
- Aos amigos (mates!) de Melbourne, pelo suporte e ajuda durante o um ano na “Ozzie land”;
- À minha esposa Arlene, por todo o amor, paciência, carinho e amizade em todos os momentos;
- À minha família, pelo incentivo, amor e carinho dedicados a mim. Em especial aos meus pais, minha irmã e meu cunhado Diego;
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – pela concessão da bolsa de estudos para desenvolvimento do doutorado no Brasil e sanduíche na Austrália;
- Ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Nanomateriais de Carbono – INCT – pelo auxílio na realização do trabalho e participação de congressos e conferências;
- Ao auxílio financeiro do CNPq, CAPES e NENAM – Núcleo de Excelência em Nanoquímica e Nanomateriais (PRONEX F. Araucária/CNPq);
- A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

# SUMÁRIO

Lista de Abreviaturas e siglas.....	i
Lista de Figuras.....	iv
Lista de Tabelas.....	xiii
Resumo.....	xiv
Abstract.....	xv
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Nanotubos de carbono.....	1
1.1.1 Panorama histórico .....	1
1.1.2 Estrutura.....	1
1.1.3 Propriedades .....	4
1.1.5 Síntese, tratamento e dispersão de nanotubos de carbono .....	7
1.1.6 Aplicações envolvendo nanotubos de carbono .....	9
1.2 Azul da Prússia.....	14
1.2.1 Fatos históricos e descoberta .....	14
1.2.2 Estrutura do azul da Prússia .....	15
1.2.3 Métodos de síntese .....	18
1.2.4 Aplicações envolvendo o azul da Prússia .....	21
1.3 Nanocompósitos nanotubos de carbono/azul da Prússia .....	27
2 OBJETIVOS .....	33
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	34
3.1 Síntese dos nanotubos de carbono .....	34
3.2 Preparação das dispersões de nanotubos de carbono.....	34
3.3 Preparação dos filmes de nanotubos de carbono.....	35
3.4 Formação dos filmes nanotubos de carbono/azul da Prússia.....	36

3.5 Síntese eletroquímica de azul da Prússia sobre eletrodos de ITO .....	36
3.6 Técnicas de caracterização .....	36
3.6.1 Voltametria cíclica e cronoamperometria .....	37
3.6.2 Difração de raios X de ângulo rasante (GIRXD) .....	37
3.6.3 Espectroscopia Raman .....	37
3.6.4 Espectroscopia UV-Vis <i>in situ</i> .....	38
3.6.5 Espectroeletróquímica Raman <i>in situ</i> .....	38
3.6.6 Microscopia de força atômica.....	39
3.6.9 Ressonância de plásmons de superfície (SPR) acoplada à eletroquímica .....	40
3.6.10 Microscopia eletroquímica de varredura (" <i>scanning electrochemical microscopy</i> – SECM") .....	40
3.7 Determinação cronoamperométrica de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	41
3.8 Caracterização eletrocromática do dispositivo NTC/AP/PVA/NTC/WO <sub>3</sub> .....	42
3.9 Processo Fenton.....	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
4.1 Estudo da variação da temperatura na formação dos filmes de NTCs.....	44
4.2 Formação e caracterização dos filmes NTC/AP .....	45
4.3 Aplicações envolvendo os filmes NTC/AP .....	76
4.3.1 Aplicação do filme de NTC modificado com azul da Prússia na determinação amperométrica de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	76
4.3.2 Estudo da aplicação do filme NTC/AP como catalisador no processo Fenton.....	80
4.3.3 Estudo do filme de NTC modificado com azul da Prússia na aplicação como dispositivo eletrocromático .....	91
5. CONCLUSÕES .....	103
6. ETAPAS FUTURAS .....	105
7. REFERÊNCIAS.....	106

## Lista de abreviaturas e siglas

$E_f$ = Energia do nível de Fermi

TPa= TeraPascal

GPa= GigaPascal

CVD= chemical vapor deposition

DMF= dimetilformamida

NMP= N-metil-2-pirrolidona

HMPA= hexametilfosforamida

ppm= partes por milhão

ITO= óxido de índio e estanho

$\Delta E_p$ = diferença entre os picos catódico e anódico

°C= graus Celsius

A= ampére

Å= angstrons

AP= azul da Prússia

BP= branco da Prússia

VB= verde de Berlin

col.= colaboradores

DRX= difração de raios X

E= potencial

$E_{pa}$ = potencial de pico anódico

$E_{pc}$ = potencial de pico catódico

eV= elétron-volt

$I_{pa}$ = corrente de pico anódica

$I_{pc}$ = corrente de pico anódica

LD= limite de detecção

LQ= limite de quantificação

m= metro

mA= miliampére

$\mu$ A= microampére



MET= microscopia eletrônica de transmissão

MEV= microscopia eletrônica de varredura

mg= miligrama

mm= milímetro

mV= milivolts

nm= nanômetro

NTC= nanotubo de carbono

Hz= Hertz

r= coeficiente de correlação

Ref.= referência

SWCNTs= Single-Walled Carbon Nanotubes (nanotubos de carbono de camada única)

MWCNTs= Multi-Walled Carbon Nanotubes (nanotubos de carbono de camadas múltiplas)

T= temperatura

u.a.= unidades arbitrárias

v= velocidade de varreura

V= Volts

W= Watt

$\theta$ = ângulo

$\lambda$ = comprimento de onda

$\mu\text{A}$ = microampére

$\mu\text{m}$ = micrômetro

$K_{ps}$ = produto de solubilidade

$T_c$ = temperatura crítica

EPCs= eletrodos de pasta de carbono

HOMO= highest occupied molecular orbital

LUMO= lowest unoccupied molecular orbital

C= Coulomb

Z= número atômico

EDX= análise dispersiva de raios X

SPR= surface plasmon resonance

IUPAC= International Union of Pure and Applied Chemistry

$k$ = constante de velocidade de reação

AM= alaranjado de metila

$\nu$ = frequência da radiação

$h$ = constante de Planck

$\eta$ = eficiência eletrocromica

## Lista de Figuras

- Figura 1. Representações esquemáticas de um SWCNT (a) e um MWCNT (b) juntamente com suas respectivas imagens de microscopia eletrônica de transmissão .....2
- Figura 2. Representação esquemática de uma camada de grafeno com as respectivas quiralidades possíveis de acordo com a direção com que a folha se enrola. ....3
- Figura 3. Representação esquemática da densidade de estados para nanotubos de caráter metálico e semiconductor.  $E_f$  corresponde à energia do nível de Fermi. As transições eletrônicas permitidas entre as singularidades de van Hove estão representadas pelas setas. Adaptado da referência .....4
- Figura 4. Representações esquemáticas de um grafite pirolítico altamente orientado (a) e um NTC (b). Comportamento voltamétrico dos NTC e dos diferentes planos referentes ao grafite pirolítico para o par redox  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ . ....6
- Figura 5. (A) Voltamogramas cíclicos em solução aquosa de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  de um eletrodo de NTC orientado perpendicularmente (a) e paralelamente ao substrato (b). (B) Voltamogramas cíclicos em solução aquosa de  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  para um eletrodo contendo alta (a) e baixa densidade de NTC (b), e suas respectivas imagens de MEV, (c) e (d).....7
- Figura 6. Turbinas pra geração de energia eólica utilizando um compósito epóxi/NTCs em sua estrutura (a) e barco construído com NTCs presentes em seus componentes..... 10
- Figura 7. Representação esquemática referente ao funcionamento do nanorádio construído com NTCs. Através da excitação dos nanotubos pelos rádio transmissores os mesmos ressonam e emitem elétrons que são detectados no polo

positivo (a). Imagens de microscopia de transmissão do rádio de MWCNT no processo on/off (b). .....11

Figura 8. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução de um nanocompósito contendo NTCs e Pt como componentes (a). Gráfico relacionando o número de ciclos com o aumento na área superficial e da estabilidade no compósito proporcionado pela adição dos nanotubos de carbono (b) .....12

Figura 9. Esquema representando um biosensor de NTCs funcionalizados com proteínas olfativas (a). Resposta do biosensor para detecção de 2 ppm de vapor de eugenol. O gás foi adicionado a cada 200 s, com remoção do mesmo depois de 100 s .....12

Figura 10. Imagens de quatro filmes compósitos NTC/polianilina interfaciais antes (a) e após (b) a dopagem secundária do polímero. Configuração experimental da célula solar construída sobre um filme compósito e as correspondentes estruturas químicas das camadas orgânicas (c). Imagens (d) mostrando o filme PET/PANI/NTC (I) e a célula solar flexível (II).....14

Figura 11. Representação esquemática da célula unitária ideal do AP (a), na presença de íons potássio nas vacâncias (b) e (c) arranjo exemplificando a estrutura insolúvel do AP. ● Fe<sup>II</sup> ● C ● N ● Fe<sup>III</sup> ● O ● H ● K<sup>+</sup> .....16

Figura 12. Esquema ilustrando a transferência de carga Fe<sup>II</sup> → Fe<sup>III</sup> entre os orbitais HOMO (highest occupied molecular orbital) e o LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) no AP.....18

Figura 13. Imagens de microscopia eletrônica de diferentes nanoestruturas de AP e seus respectivos métodos de síntese: (a) nanocubos – sonoquímico; (b) nanotubos - template; (c) nanoesferas – hidrotermal e (d) nanofolhas – hidrotermal. ....20

- Figura 14. Unidades  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Fe}^{\text{III}}$  no azul da Prússia ilustrando a interação entre os centros paramagnéticos de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  e (b) mecanismo do fenômeno de fotomagnetismo em um análogo do AP. ....22
- Figura 15. Ilustração mostrando o isomerismo reversível das unidades CN em um análogo do AP através de pressão. ....23
- Figura 16. Mudança de coloração em função da temperatura em um compósito contendo um hexacianoferrato de cobre (a). Utilização do AP em um nanocompósito polimérico, proporcionando a obtenção de um material com alto contraste no intervalo de potencial utilizado (b). Dispositivo formado por um filme de  $\text{WO}_3$  e um hexacianoferrato de zinco/polímero, o qual apresentou um alto contraste ótico e estabilidade (c). ....24
- Figura 17. Eletrodo constituído por um hexacianoferrato de níquel apresentando alta estabilidade no processo de entrada/saída de cátions de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ . ....25
- Figura 18. Ilustração do procedimento experimental para preparação dos compósitos NTCs/AP e posterior modificação enzimática visando a utilização como biosensor (a). Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de NTCs antes (b) e após (c) a formação do AP, com subsequente remoção do material formado nas paredes externas do NTC (d). ....28
- Figura 19. Representação esquemática da preparação de um filme AP/NTCs através da mistura de nanopartículas de AP e NTCs. ....28
- Figura 20. Ilustração do processo de fabricação de um imunossensor MWCNTs/AP/nanopartículas de Au/anti- $\alpha$ -fetoproteína/albumina. ....29
- Figura 21. Imagem de MET (a) e difratograma de raios X da amostra de nanotubos de carbono preparada através da decomposição do ferroceno. ....30

- Figura 22. Voltamogramas cíclicos decorrentes da aplicação de 50 ciclos no eletrodo de pasta de NTCs. Eletrólito  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] em 0,1 mol L<sup>-1</sup> de KCl, velocidade de varredura de 50 mV.s<sup>-1</sup>. Potencial: -0,3 a 1,2 V (a). Voltamogramas do eletrodo de NTCs modificado com AP em solução 0,05 mol L<sup>-1</sup> de KCl (b). Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de nanotubos de carbono com as cavidades internas não preenchidas obtidos pelo método de arco de corrente (c). Voltamogramas cíclicos referente a aplicação de 30 ciclos no eletrodo de NTCs não preenchidos (d) (mesmas condições experimentais do item (a)). .....31
- Figura 23. Esquema ilustrando o processo de formação do AP na superfície dos NTC.....32
- Figura 24. Representação esquemática do aparato experimental para realização das medidas de espectroeletróquímica Raman *in situ*.....38
- Figura 25. Configuração de Krestchmann utilizada nas medidas de SPR. ....40
- Figura 26. Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado nas medidas de SECM.....41
- Figura 27. Aparato experimental utilizado no processo foto-eleto-fenton contendo os eletrodos de trabalho NTC/AP (a), referência (b), auxiliar (c) e a fonte de radiação (d).....43
- Figura 28. Filmes de NTCs preparadas em três diferentes temperaturas de aquecimento prévio das placas: 50 °C (a), 100 °C (b) e 200 °C (c). ....44
- Figura 29. Espectros UV-Vis dos diferentes filmes de NTCs, comparados com o ITO e respectivos valores de transmitância em 550 nm.....45
- Figura 30. Voltamogramas cíclicos decorrentes da aplicação de 50 ciclos nos diferentes filmes de NTC depositados sobre ITO: F1 (a), F2 (b), F3 (c), F4 (d) e F5 (e). Variação de *J* para o pico catódico em 0,13 V do filme F5 de NTC modificado

com AP com o número de ciclos (f). Eletrólito  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] em 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de KCl, velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>. Potencial: -0,3 a 1,4 V. ....46

Figura 31. Imagens do filme de NTC antes (a) e após (b) a formação do AP. ....47

Figura 32. Voltamogramas cíclicos do substrato ITO (a) e de um filme de NTCs preparado pelo método de arco de corrente sem a presença de espécies de Fe (b). Eletrólito  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] em 0,1 mol L<sup>-1</sup> de KCl, velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>. Potencial: -0,3 a 1,4 V. ....48

Figura 33. Voltamogramas dos filmes de NTC/AP em solução 0,05 mol L<sup>-1</sup> de KCl. 49

Figura 34. 50 ciclos voltamétricos em solução 0,05 mol L<sup>-1</sup> de KCl após deposição do AP sobre os filmes ITO/NTC: FAP1 (a); FAP2 (b); FAP3 (c); FAP4 (d); FAP5 (e) e sobre o substrato ITO (f). Flutuações na intensidade de corrente referente ao FAP5 e o substrato ITO (g). ....51

Figura 35. Comportamento voltamétrico dos filmes FAP1 (a), FAP2 (b), FAP3 (c), FAP4 (d) e FAP5 (e) para diferentes velocidades de varredura de potenciais (10-100, 200, 300, 400 e 500 mV s<sup>-1</sup>) em solução 0,05 mol L<sup>-1</sup> de KCl, no intervalo de potencial de -0,3 a 1,2 V. ....52

Figura 36. Relação da intensidade de corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para os filmes: FAP1 (a); FAP2 (b); FAP3 (c); FAP4 (d) e FAP5 (e). ....53

Figura 37. Espectros UV-Vis dos diferentes materiais analisados: ITO (a), NTC (b) FAP1 (c), FAP2 (d), FAP3 (e), FAP4 (f) e FAP5 (g). ....54

Figura 38. Espectros UV-Vis dos diferentes filmes de NTC modificados com AP em solução de KCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> nos seguintes potenciais: -0,3 (a), -0,2 (b), -0,1 (c), 0,0 (d), 0,1 (e), 0,2 (f), 0,3 (g), 0,4 (h), 0,5 (i), 1,1 (j), 1,4 V (k). ....55

Figura 39. Difratogramas de raios X do substrato ITO (a), do filme de NTC F5 (b) e do filme de NTC após a formação do AP (c).....57

Figura 40. A) Espectros Raman do filme de NTC antes (a) e após (b) varredura de 150 ciclos voltamétricos em solução  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] / 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ , em detalhe (B) deconvolução das bandas presentes na região de  $1000 \text{ a } 1800 \text{ cm}^{-1}$  dos espectros ilustrados em (A).....58

Figura 41. Espectros Raman do filme de NTCs antes (a) e após (b) varredura de 150 ciclos voltamétricos em solução  $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KCl}$ . .....60

Figura 42. Espectros Raman ( $\lambda=632,8 \text{ nm}$ ) do eletrodo de NTC modificado com AP nos diferentes potenciais aplicados:  $-0,1 \text{ V (BP)}$ ;  $0,5 \text{ V (AP)}$ ;  $1,1$  e  $1,4 \text{ V (VB)}$ . .....61

Figura 43. Imagens de microscopia eletrônica de varredura após a formação do AP sobre NTCs com a aplicação dos respectivos ciclos voltamétricos.....63

Figura 44. Mapeamento por EDS do filme de NTC antes (a) e após a formação do AP. ....64

Figura 45. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes de AP sobre ITO. Potencial utilizado:  $0,0$  a  $1,0 \text{ V}$ . Foram aplicados 20 ciclos. Solução:  $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{FeCl}_3$ ,  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{KCl}$  e  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HCl}$ .....65

Figura 46. (a) Imagem de AFM do filme composto NTC/AP após a aplicação de 150 ciclos voltamétricos. ....66

Figura 47. Variação do ângulo SPR em função do número de ciclos voltamétricos para o eletrodo Au/NTC, após (a) 1, (b) 5, (c) 10 e (d) 40 ciclos. Eletrólito:  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  em  $\text{KCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Velocidade de varredura:  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Intervalo de potencial:  $-0,3$  a  $0,9 \text{ V}$ .....67



Figura 48. Variação do ângulo SPR em função do número de ciclos voltamétricos para o eletrodo de ouro: (a) 1, (b) 5, (c) 10 e (d) 40 ciclos. Eletrólito:  $K_3[Fe(CN)_6]$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  em  $KCl$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Velocidade de varredura:  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Janela de potencial:  $-0,3$  a  $0,9 \text{ V}$ . .....68

Figura 49. Voltamogramas do filme composto NTC/AP e variação do ângulo SPR utilizando como eletrólito  $KCl$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (a) e  $NaCl$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . .....69

Figura 50. Resposta voltamétrica da corrente ( $I$ ) em função da variação na frequência ( $\Delta f$ ) durante a varredura de potencial para aplicação de 10 ciclos voltamétricos do eletrodo de NTCs durante a formação do AP. Solução  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$   $K_3[Fe(CN)_6]$  em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$   $KCl$ . Velocidade de varredura  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . .....71

Figura 51. Perfis voltamétrico e variação de frequência/potencial do filme composto NTC/AP em soluções contendo  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $KCl$  (a) e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $NaCl$  (b). ...72

Figura 52. Voltamogramas referentes ao eletrodo composto NTC/AP sobre carbono vítreo e respectiva resposta gerada pelo sensor ponta no potencial de  $-0,1$  (a),  $1,1$  (b) e  $0,5 \text{ V}$  (c) em  $KCl$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . .....74

Figura 53. Voltamogramas cíclicos do filme FAP5 antes (a) e após (b) a adição de  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  de  $H_2O_2$ . Intervalo de potencial:  $-0,3$  a  $0,6 \text{ V}$ . Velocidade de varredura  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . .....76

Figura 54. Resposta cronoamperométrica dos filmes FAP1 (a), FAP3 (b) e FAP5 (c) modificados com AP frente a concentrações de  $H_2O_2$  em tampão fosfato pH 7,3, no intervalo de concentração variando de  $5,0$  a  $30 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e potencial de trabalho de  $0,0 \text{ V}$  (vs  $Ag/AgCl$ ). .....77

Figura 55. Curvas analíticas construídas a partir do cronoamperogramas referentes aos filmes FAP1 (a) e FAP5 (b). .....78

Figura 56. Estrutura química do corante alaranjado de metila. .....80

Figura 57. Curvas de degradação referentes ao diferentes processos utilizadas na degradação do AM utilizando o filme de NTC (a) e o filme de AP (b) no processo foto-eleto-Fenton e o filme compósito NTC/AP nos processos Fenton (c) eletro-Fenton (d) e foto-eleto-Fenton (e). Estudo baseado na variação no máximo de absorbância da banda em 464 nm. ....82

Figura 58. Curvas de degradação do corante AM utilizando-se o filme compósito NTC/AP e o processo foto-eleto-Fenton em diferentes concentrações de KCl: (a) 0,05, (b) 0,1 e (c) 0,2 mol L<sup>-1</sup>. ....83

Figura 59. Gráficos de efeitos principais (a) e interação para degradação do corante AM. Potencial aplicado: -0,1 (-1), 0,0 (0) e 0,5 V (+1). Concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 0,1 (-1), 1,0 (0) e 10,0 mmol L<sup>-1</sup> (+1). ....86

Figura 60. Gráficos de interação para degradação do corante AM. Potencial aplicado: -0,1 (-1), 0,0 (0) e 0,5 V (+1). Concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 0,1 (-1), 1,0 (0) e 10,0 mmol L<sup>-1</sup> (+1). ....87

Figura 61. Gráficos de superfície e resposta para as diferentes condições estudadas. Potencial aplicado: -0,1 (-1), 0,0 (0) and 0,5 V (+1). Concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 0,1 (-1), 1,0 (0) e 10,0 mmol L<sup>-1</sup> (+1). ....88

Figura 62. Cronoamperogramas obtidos para os diferentes experimentos realizados para os valores de concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mmol L<sup>-1</sup>) e potencial (V), respectivamente: 0,1/-0,1 (a), 0,1/0,0 (b), 0,1/0,5 (c), 1,0/-0,1 (d), 1,0/0,0 (e), 1,0/0,5 (f), 10/-0,1 (g), 10/0,0 (h) e 10/0,5 (i). ....89

Figura 63. (A) Degradação do corante AM versus número de experimentos para o filme compósito NTC/AP. (B) Espectros UV-Vis do filme de AP (sem a presença de NTC) antes (a) e após o processo de degradação do corante (b). ....90

- Figura 64. Saltos duplos de potencial para cada filme preparado. Eletrólito: KCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>,  $\lambda = 680$  nm. Potencial -0,1/0,5 V. (a) FAP1, (b) FAP2, (c) FAP3, (d) FAP4, (e) FAP5 e (f) ITO/AP.....92
- Figura 65. Avaliação da estabilidade dos filmes frente a 500 ciclos aplicados de acordo com os parâmetros utilizados na Figura 64.....95
- Figura 66. Imagem do filme de NTC após a eletroformação do WO<sub>3</sub> (a) e imagem de um filme de WO<sub>3</sub> obtido nas mesmas condições do filme anterior, mas sem a presença dos NTCs.....96
- Figura 67. Voltamograma cíclico referente ao filme compósito NTC/AP. Eletrólito: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Velocidade de varredura: 50 mV s<sup>-1</sup>.....97
- Figura 68. Espectro Raman do filme nanocompósito NTC/WO<sub>3</sub>.....97
- Figura 69. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do filme de WO<sub>3</sub> sobre o substrato ITO em diferentes magnificações. ....98
- Figura 70. Imagens de microscopia eletrônica de varredura, em diferentes magnificações, referentes ao filme compósito NTC/WO<sub>3</sub>.....99
- Figura 71. Mapeamento por EDX do filme compósito NTC/WO<sub>3</sub>. .... 100
- Figura 72. Esquema do dispositivo NTC/AP/PVA/NTC/WO<sub>3</sub>. .... 100
- Figura 73. Espectros UV-Vis do dispositivo NTC/AP/PVA/NTC/WO<sub>3</sub> em (A) absorvância e (B) transmitância nos seguintes potenciais (V): 2,5 a 0,0 (a), -0,5 (b), -1,0 (c), -1,5 (d), -2,0 (e), -2,5 (f), -2,75 (g), -3,0 (h), -3,25 (i). .... 101

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Valores estimados de concentração superficial e espessura do AP para cada filme obtido. ....	50
Tabela 2. Valores de $I_D/I_G$ e $I_G/I_D'$ obtidos através da deconvolução dos espectros apresentados na Figura 42.....	62
Tabela 3. Relação de parâmetros analíticos para diferentes sensores de $H_2O_2$ . ....	79
Tabela 4. Níveis e variáveis analisadas durante o sistema de planejamento fatorial. ....	84
Tabela 5. Resultados envolvidos o planejamento fatorial $3^2$ utilizado para avaliar o efeito da concentração de $H_2O_2$ ( $U_1$ ) e potencial aplicado ( $U_2$ ) na degradação do corante modelo alaranjado de metila por processo foto-eleto-Fenton. ....	85
Tabela 6. Valore de $Q_o$ (carga anódica), $Q_r$ (catódica), EC (eficiência coulômbica), $\eta_{esc}$ (eficiência eletrocromica de escurecimento), $\eta_{cla}$ (eficiência eletrocromica de clareamento), $t_{esc}$ (tempo de resposta de escurecimento) e $t_{cla}$ (tempo de resposta de clareamento). ....	93

## Resumo

Este trabalho relata a preparação de filmes homogêneos, transparentes e eletroativos de filmes nanocompósitos do tipo nanotubo de carbono/azul da Prússia. A eletrossíntese de nanocubos de azul da Prússia (AP) sobre as paredes dos nanotubos de carbono (NTCs) foi realizada através de uma reação heterogênea entre os íons ferricianeto em solução e as espécies de ferro intrinsecamente presentes na amostra de NTCs. Os nanocompósitos resultantes apresentaram uma forte interação entre o AP e os nanotubos de carbono, aumentando a estabilidade e melhorando as propriedades redox do AP. A eletrodeposição do AP e a interação química entre o AP e os nanotubos de carbono foram testadas através de voltametria cíclica, difração de raios X e espectroeletrólítica no UV-Vis e Raman. Visando a uma melhor compreensão do mecanismo de eletroformação do azul da Prússia nos nanotubos de carbono, realizou-se o monitoramento da deposição e do seu comportamento redox através de técnicas eletroquímicas *in situ*. A utilização das técnicas de microbalança de cristal de quartzo, ressonância de plásmons de superfície e microscopia eletroquímica forneceu informações importantes referentes a mudanças na massa de AP depositada sobre os NTCs, índice de refração na região interfacial eletrodo/eletrólito e dependência da atividade superficial com o potencial aplicado, respectivamente. A microscopia eletrônica de varredura mostrou alterações de tamanho e morfologia durante a formação eletroquímica do AP, e também confirmou que o AP cresce preferencialmente nas paredes dos nanotubos de carbono. O filme compósito nanotubo de carbono/azul da Prússia se apresentou como um material multifuncional, sendo demonstrada sua aplicação como sensor de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com uma sensibilidade muito elevada e limites de detecção muito baixos ( $4,60 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup>); como um novo material eletrodico para o tratamento de amostras de água, usando diferentes processos do tipo Fenton e como dispositivo eletrocromico, com um ótimo tempo de resposta e excelente estabilidade frente à aplicação de vários saltos duplos de potencial.

## Abstract

This work reports the preparation of homogeneous, transparent and electroactive films of carbon nanotube/Prussian blue nanocomposites. Prussian blue (PB) electrosynthesized as nanocubes over the carbon nanotubes (CNTs) walls was carried out through a heterogeneous reaction between ferricyanide ions in solution and the iron-species intrinsically present on the CNT sample. The resulting nanocomposites showed intimate contact between PB and CNTs, which improved the stability and redox properties of PB. The electrodeposition of PB and the chemical interaction between PB and CNTs were attested by cyclic voltammetry, X-ray diffraction, UV-Vis and Raman spectroelectrochemistry. Aiming a better understanding of the Prussian blue electroformation mechanism on carbon nanotubes, our attention was focused on monitoring the deposition and redox behaviour by *in situ* electrochemical techniques. The utilization of quartz crystal microbalance, electrochemical surface plasmon resonance and scanning electrochemical microscopy provided important information about the changes in the PB mass loading onto the carbon nanotubes, refractive index into the interfacial region electrode/electrolyte during PB oxidation and reduction and dependence of superficial activity with the potential applied, respectively. Scanning electron microscopy showed size and morphologies changes during the electrochemical formation of PB, and confirmed that PB grows preferentially over CNTs walls. The carbon nanotube/Prussian blue composite film presented as a multifunctional material, showing its application as H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensor with a very high sensitivity and low detection limits ( $4.60 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup>); as a new electrode material for environmental treatment of water samples using different Fenton processes; and as a electrochromic device, with a good response time and excellent stability upon the application of several double potential cycles.

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 Nanotubos de carbono

### 1.1.1 Panorama histórico

Apesar dos nanotubos de carbono terem sido observados em um sabre da região de Damasco datado por volta do século XVII,<sup>[1]</sup> o crédito pela descoberta dos nanotubos é incerto. Outro registro histórico consiste de uma patente depositada em 1889 por Hughes e Chambers que decreve um método de produção de filamentos de carbono utilizando metano e etileno como fonte de carbono.<sup>[2]</sup> Desde os anos 50 surgiram muitos relatos sobre observações de filamentos de carbono, que poderiam consistir-se de nanotubos de carbono. Porém a tecnologia disponível na época não permitia a caracterização completa desse material.<sup>[3]</sup>

A descoberta oficial dos nanotubos de carbono é atribuída a Sumio Iijima, que em 1991 publicou um artigo científico no qual reportava a descoberta de um novo tipo de estrutura finita de carbono constituída por tubos (variando de 2 até 50 nm) semelhante a agulhas.<sup>[4]</sup>

Desde o trabalho desenvolvido por Iijima, um grande número de publicações tem emergido explorando a síntese, propriedades e aplicação dos nanotubos de carbono, colocando esse material em uma posição de destaque no meio científico e tecnológico.

### 1.1.2 Estrutura

Os nanotubos de carbono (NTCs) correspondem a uma forma alotrópica do carbono, na qual arranjos hexagonais destes átomos, com hibridização nominal  $sp^2$ , se dispõem ao longo de superfícies cilíndricas de diâmetros da ordem de nanômetros e comprimentos da ordem de micrômetros.<sup>[5]</sup>

Podem ser observadas estruturas de múltiplas camadas concêntricas (MWCNTs, do inglês *multi walled carbon nanotubes*) ou estruturas de uma única camada (SWCNTs, do inglês *single walled carbon nanotubes*), sendo que as extremidades podem ser abertas ou constituídas por formas semi-esféricas (hemifulerenos), formas cônicas ou poliédricas.<sup>[6]</sup>

Para melhor entendimento das estruturas, utiliza-se um modelo no qual se admite que cada camada dos tubos corresponda a uma folha de grafeno envolta a uma direção axial.<sup>[7, 8]</sup> A Figura 1 ilustra as estruturas de um nanotubo de carbono de camada única (Figura 1-a) e de camada múltipla (Figura 1-b), com as respectivas imagens obtidas através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão.

Nanotubos de parede única podem ser conceitualizados como uma folha de grafeno (arranjo bidimensional de átomos de carbono) enrolada na forma de um cilindro. Seu diâmetro varia entre 1-5 nm, com uma razão de aspecto tipicamente igual a 1000,<sup>[9]</sup> alcançando-se valores superiores a 1000000.<sup>[10]</sup>

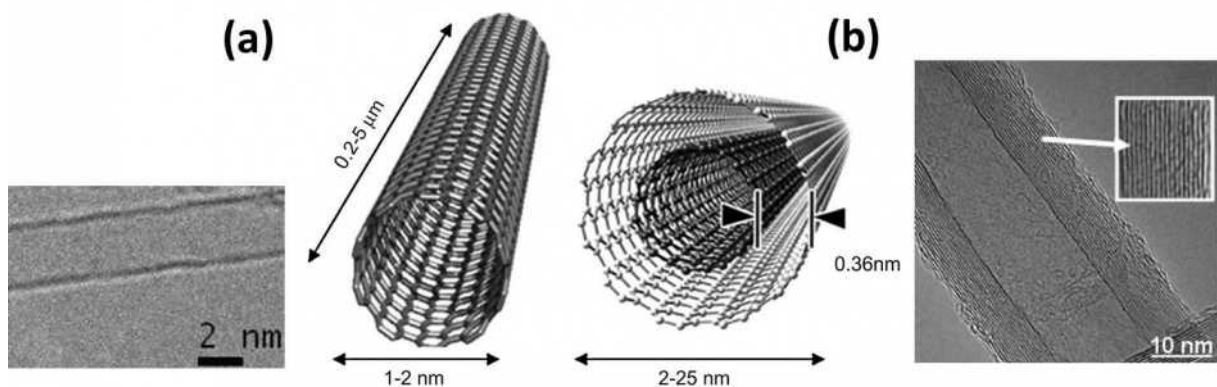


Figura 1. Representações esquemáticas de um SWCNT (a) e um MWCNT (b)<sup>[11]</sup> juntamente com suas respectivas imagens de microscopia eletrônica de transmissão<sup>[12, 13]</sup>

Dependendo da forma como as extremidades da folha de grafeno se ligam para dar origem ao nanotubo, há a variação de um parâmetro conhecido como helicidade. A helicidade é definida pelo ângulo quiral ( $\theta$ ) e os índices referentes ao vetor latitude, ( $n, m$ ). Os SWCNT podem apresentar 3 arranjos distintos: *armchair* ( $n = m \neq 0, \theta = 30^\circ$ ), *zig-zag* ( $n \neq 0, m = 0, \theta = 0^\circ$ ) e quiral ( $n \neq m \neq 0, 0 \leq \theta \leq 30^\circ$ ).<sup>[9]</sup>

Todos os SWCNT do tipo *armchair* são condutores, enquanto que os do tipo *zig-zag* e quiral podem ser condutores ou semi-condutores. Além das



propriedades elétricas, a quiralidade também define as propriedades mecânicas e óticas dos nanotubos de carbono. A

Figura 2 mostra uma representação esquemática de uma camada de grafeno com as respectivas quiralidades possíveis de acordo com a direção com que a folha se enrola.

Devido à quantização dos estados eletrônicos ao longo da circunferência do nanotubo, a densidade de estados apresenta picos, deixando o sistema unidimensional com características quase moleculares. A Figura 3 apresenta a densidade de estados eletrônicos de um nanotubo semicondutor e de um nanotubo metálico. Os picos na banda de valência e de condução são chamados de singularidades de van Hove. Para os nanotubos semicondutores, os estados preenchidos (estados de valência  $\pi$ ) estão localizados abaixo do nível de Fermi e existe uma lacuna de energia (“*band gap*”) entre o primeiro estado preenchido da banda de valência e o primeiro estado vazio (estados de valência  $\pi^*$ ) da banda de condução, esse *band gap* é de aproximadamente 0,5 eV e varia inversamente com o diâmetro do tubo. Para os nanotubos metálicos, o nível de Fermi é ocupado e não existe lacuna de estados entre os níveis vazios e preenchidos.<sup>[14]</sup>

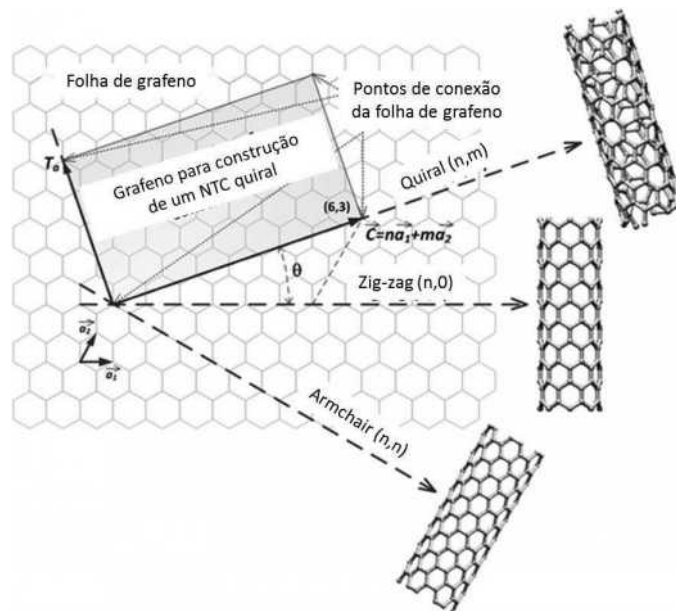


Figura 2. Representação esquemática de uma camada de grafeno com as respectivas quiralidades possíveis de acordo com a direção com que a folha se enrola.<sup>[15]</sup>

Os nanotubos de paredes múltiplas podem ser visualizados como SWCNTs concêntricos com um número de paredes variando de 2 (nanotubos double-wall) até pouco menos de uma centena, visualização essa não relacionada com o mecanismo de crescimento dos mesmos. O diâmetro dos MWCNT pode variar de 1 a 100 nm, pois valores superiores a esse caracterizam o material como fibras de carbono. Em um nanotubo de múltiplas paredes a distância entre os tubos é de 0,34 nm, semelhante à distância entre duas folhas paralelas de grafeno no grafite.<sup>[16]</sup>

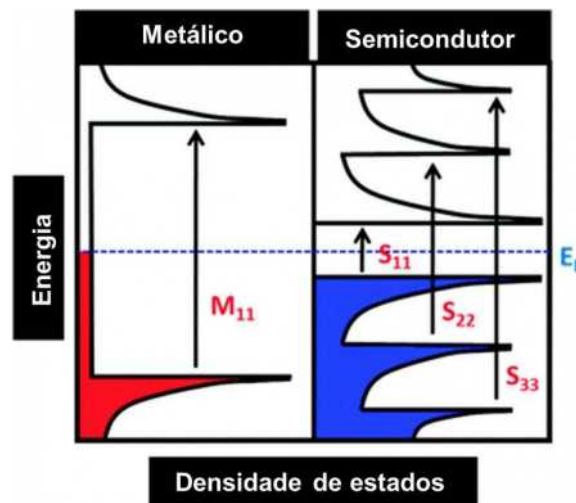


Figura 3. Representação esquemática da densidade de estados para nanotubos de caráter metálico e semicondutor.  $E_f$  corresponde à energia do nível de Fermi. As transições eletrônicas permitidas entre as singularidades de van Hove estão representadas pelas setas. Adaptado da referência<sup>[9]</sup>.

Levando em conta a razão 1/3 para 2/3 entre nanotubos metálicos e semicondutores, respectivamente, em SWCNT, podemos esperar que os MWCNT tenham caráter metálico, tendo em vista que pelo menos uma camada em sua estrutura seja metálica.<sup>[16]</sup> Trabalhos da literatura mostram a possibilidade de síntese de MWCNT onde todas as paredes possuem a mesma quiralidade, abrindo espaço para um grande controle e planejamento das propriedades desse material.<sup>[17, 18]</sup>

### 1.1.3 Propriedades

As pesquisas envolvendo os nanotubos de carbono são atribuídas principalmente às suas excepcionais propriedades: esse material pode apresentar

uma resistência mecânica 100 vezes superior ao aço;<sup>[19, 20]</sup> comportamento semicondutor ou metálico; condutividade 100 vezes superior ao cobre;<sup>[21, 22]</sup> condutividade térmica semelhante ao diamante;<sup>[23]</sup> inércia química (mas com possibilidade de funcionalização para modificação da superfície);<sup>[14]</sup> e estrutura praticamente unidimensional com propriedades anisotrópicas.<sup>[24]</sup>

As medidas das propriedades de transporte elétrico dos NTCs mostram que a condutância do tubo é quantizada, decorrente do confinamento uni-dimensional dos elétrons combinado com os requisitos de conservação de energia e momento,<sup>[16]</sup> com o mesmo atuando como um condutor balístico e sem dissipação de calor. NTCs também possuem uma resistividade constante, e uma tolerância para aplicação de altos valores de densidade de corrente ( $4 \cdot 10^9 \text{ A.cm}^{-2}$ ).<sup>[21, 22]</sup>

Os nanotubos apresentam alta condutividade térmica ( $3500 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),<sup>[23]</sup> a qual é dependente da temperatura, do número de vacâncias e da corrente aplicada.<sup>[25]</sup> Interações do tipo tubo-tubo (SWCNT) e o acoplamento entre as camadas de grafeno nos nanotubos de paredes múltiplas também modificam a condutividade térmica desse material.<sup>[26]</sup>

Os NTCs também apresentam propriedades mecânicas elevadas, onde sua estrutura diferenciada, com átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ , fazem desse material o mais resistente conhecido. Por outro lado, frente à aplicação de forças de deformação bastante intensas, são capazes de deformar-se significativamente e de se manter em um regime elástico, apresentando um módulo de Young em torno de 1 TPa, valor esse bem superior ao aço (0,21 TPa) por exemplo. Esse material também apresenta um alto valor de resistência à fratura (110 GPa), cerca de cem vezes o valor observado para o aço.<sup>[19, 20]</sup>

No que diz respeito à eletroquímica envolvendo os nanotubos de carbono, trabalhos reportam vantagens na utilização desse material em eletrodos, como no aumento da intensidade de corrente e taxa de transferência eletrônica heterogênea, estabilidade mecânica e efeito eletrocatalítico no processo redox de diferentes compostos.<sup>[27]</sup> A literatura relata que a rápida taxa de transferência eletrônica é atribuída principalmente ao efeito de confinamento quântico e à presença de defeitos na estrutura dos NTC. A introdução de defeitos na estrutura leva a um aumento no número de sítios eletroativos, acarretando no aumento na cinética de reação.<sup>[28]</sup> As paredes dos NTC “pristine” (sem a presença de defeitos) tem comportamento

eletroquímico semelhante ao plano basal do grafite, com taxa de transferência eletrônica tendendo a zero, enquanto as pontas e os defeitos presentes nas paredes tem comportamento equivalente aos planos de borda do grafite pirolítico, com conseqüente alta taxa de transferência eletrônica.<sup>[29]</sup> A Figura 4 mostra uma representação esquemática das estruturas do grafite pirolítico (Figura 4-a) e de um NTC (Figura 4-b), evidenciando os planos e defeitos, respectivamente, além das respostas voltamétricas obtidas para ambos os casos (Figura 4-c).

As espécies metálicas, presentes nas cavidades dos NTC, também exercem influência na atividade eletroquímica desses materiais. Cada partícula metálica isoladamente se comporta como um nanoeletrodo, o qual não teria influência significativa na camada de difusão. Porém como geralmente a presença de nanopartículas metálicas é elevada e a distância entre elas é pequena, essas partículas possuem comportamento análogo a um macroeletrodo, exercendo grande influência na eletroquímica do sistema.<sup>[29]</sup>

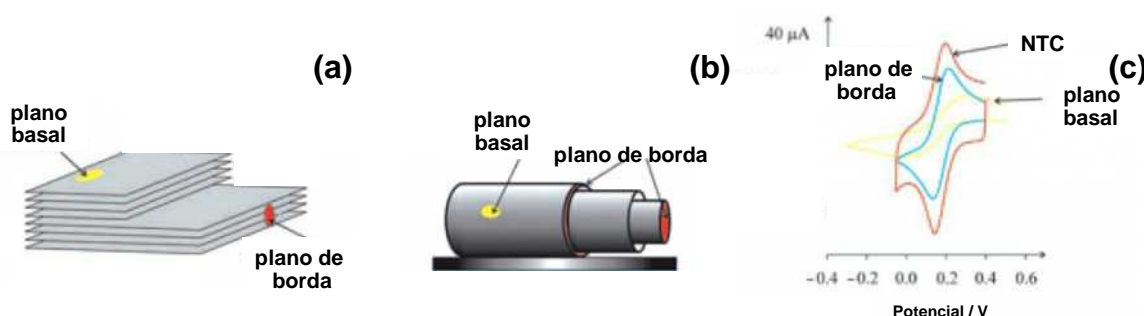


Figura 4. Representações esquemáticas de um grafite pirolítico altamente orientado (a) e um NTC (b). Comportamento voltamétrico dos NTC e dos diferentes planos referentes ao grafite pirolítico para o par redox  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ .<sup>[29]</sup>

Outros estudos relatam a influência da orientação dos NTC no substrato,<sup>[30, 31]</sup> cujos voltamogramas são dependentes dos planos disponíveis na superfície (Figura 5-A), como relatado anteriormente.

Considerando-se um alinhamento que proporciona a exposição dos planos de borda, a distância entre os NTC e a densidade dos mesmos também influenciam significativamente o comportamento voltamétrico do eletrodo,<sup>[32]</sup> onde a presença de uma grande densidade de NTC (Figura 5-B-a e c) leva à um comportamento comparável à um macroeletrodo (difusão linear), e a presença de um número menor

de NTC leva à um comportamento semelhante à um microeletrodo (difusão radial), como mostrado na Figura 5-B-b e d.

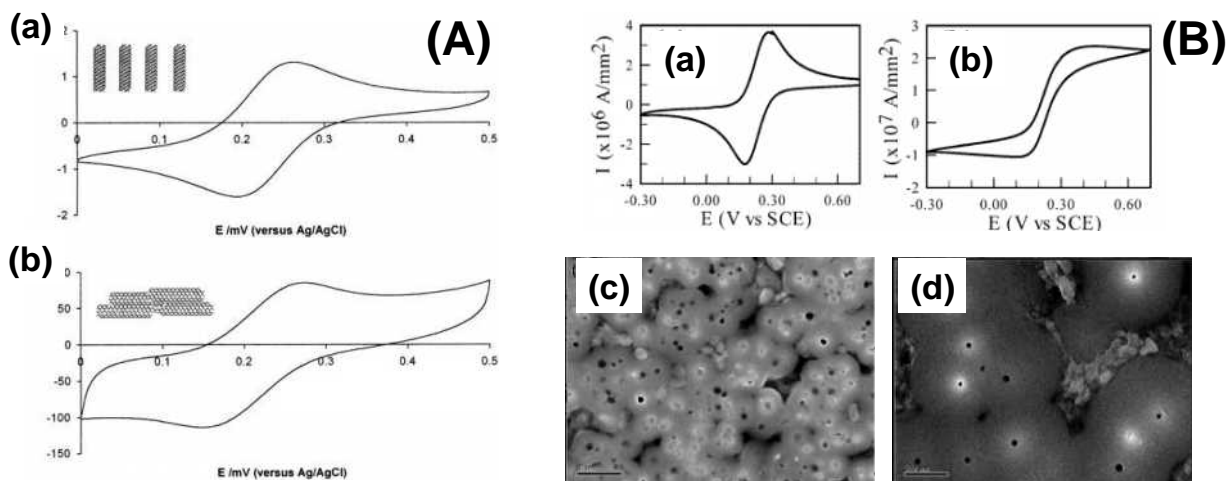


Figura 5. (A) Voltamogramas cíclicos em solução aquosa de  $[K_3Fe(CN)_6]$  de um eletrodo de NTC orientado perpendicularmente (a) e paralelamente ao substrato (b).<sup>[30]</sup> (B) Voltamogramas cíclicos em solução aquosa de  $K_4[Fe(CN)_6]$  para um eletrodo contendo alta (a) e baixa densidade de NTC (b), e suas respectivas imagens de MEV, (c) e (d).<sup>[32]</sup>

Em um microeletrodo as dimensões, sobre certas condições experimentais, são comparáveis ou até menores que a camada de difusão, exibindo um perfil de estado estacionário ou pseudo-estacionário.<sup>[33]</sup> Esses eletrodos apresentam um comportamento eletroquímico distinto, onde os voltamogramas mostram um perfil sigmoidal relacionado ao estado estacionário. A obtenção do estado estacionário deve-se principalmente ao processo de transporte de massa distinto na superfície do eletrodo, em que predomina a difusão radial.<sup>[34]</sup>

### 1.1.5 Síntese, tratamento e dispersão de nanotubos de carbono

Diferentes métodos vêm sendo utilizados para síntese dos nanotubos, entre eles o eletroquímico, sonoquímico, hidrotermal, descarga por arco elétrico e ablação por laser.<sup>[15]</sup> Para sintetizar nanotubos através do método de descarga por arco elétrico, dois eletrodos de carbono são aquecidos a altas temperaturas, na ausência

de oxigênio, através da aplicação de corrente elétrica, podendo um dos eletrodos (ânodo) estar preenchido com partículas metálicas catalisadoras de metais de transição (principalmente Fe, Ni, Co e suas combinações). A síntese por ablação por laser envolve a vaporização do carbono a partir da superfície de um disco de grafite, contendo ou não metais de transição, utilizando um laser pulsado e focalizado.<sup>[15]</sup>

O método mais utilizado na síntese de NTCs, denominado de decomposição catalítica de hidrocarbonetos, é reconhecidamente o método mais interessante de síntese de NTCs em grande quantidade e custo reduzido, além de possibilitar o crescimento de NTCs diretamente no substrato a ser utilizado. Este método consiste na pirólise de um precursor de carbono (hidrocarbonetos como metano, benzeno, xileno, tolueno, acetileno, etc.), na presença de um catalisador metálico (geralmente ferro, cobalto ou níquel), em condições adequadas de temperatura (500-1200 °C), atmosfera (argônio ou mistura de argônio/H<sub>2</sub>) e taxa de aquecimento.<sup>[35]</sup> A síntese pode ser realizada através de catálise heterogênea (geralmente utilizando um filme metálico ou nanopartículas como catalisador) ou catálise homogênea, utilizando um gás contendo tanto o precursor de carbono quanto o catalisador, como o ferroceno por exemplo.<sup>[16]</sup>

Geralmente o produto obtido na síntese dos NTCs vem acompanhado de impurezas, como grafite, carbono amorfo, fulerenos e outras nanoestruturas, além de partículas metálicas provenientes do catalisador utilizado.<sup>[36]</sup> A presença dessas impurezas pode, em alguns casos, dificultar a caracterização desse material e consequente aplicação do mesmo. Dessa maneira, um grande número de métodos tem sido aplicados para purificação dos NTCs.<sup>[37, 38]</sup> Dentre os métodos químicos o tratamento ácido, visando a remoção das partículas metálicas, e os tratamentos oxidativos (tanto em fase líquida quanto gasosa), objetivando a remoção das impurezas carbonáceas, são os mais utilizados.<sup>[36]</sup>

Métodos físicos de purificação também são empregados, visando principalmente a separação dos produtos de síntese em função do seu tamanho. Esses métodos, apesar de não serem destrutivos, são mais complexos e menos efetivos quando comparados aos químicos. Métodos físicos e químicos também podem ser combinados com o objetivo de se obter um produto final de alta pureza.<sup>[39]</sup>

Dependendo do método de síntese, os nanotubos de carbono podem apresentar partículas metálicas em sua cavidade. Essas partículas residuais são normalmente removidas antes do processo de aplicação dos mesmos,<sup>[36]</sup> uma vez que afetam as propriedades originais dos nanotubos de carbono. Por outro lado, os materiais dentro das cavidades dos nanotubos de carbono podem se comportar de forma não convencional e mostrar uma diversidade sutil em seu diagrama de fases ou novas propriedades, como consequência do aumento da relação volume/superfície, das ligações incompletas, e da interação relativa entre os materiais e as paredes internas dos nanotubos.<sup>[40]</sup>

Os NTCs na forma como sintetizados apresentam-se dispostos em feixes, nos quais os tubos são mantidos unidos entre si por fortes interações de van de Waals. Os feixes são praticamente insolúveis, o que impede algumas potenciais aplicações deste material. A dispersão dos feixes na forma de tubos individualizados pela ação de solventes, ação de agentes surfactantes e funcionalizações permitem uma maior aplicabilidade desse material. Um grande número de estudos tem sido realizado visando a exfoliação dos feixes na tentativa de produzir dispersões de NTC's.<sup>[41]</sup> Amostras de nanotubos têm sido dispersas com o auxílio de ácidos,<sup>[38]</sup> surfactantes,<sup>[38, 42]</sup> macromoléculas<sup>[43]</sup> e solventes orgânicos.<sup>[44]</sup>

No que se refere à dispersão, o uso de diferentes solventes tem sido relatado na literatura. Dispersões de NTCs individualizados podem ser obtidos em N,N dimetilformamida (DMF),<sup>[45]</sup> N-metil-2-pirrolidona (NMP)<sup>[46]</sup> e hexametilfosforamida (HMPA).<sup>[47]</sup> Esses trabalhos associam o sucesso na dispersão dos NTCs nestes solventes à presença de grupos funcionais contendo pares doadores de elétrons.<sup>[46]</sup>

### **1.1.6 Aplicações envolvendo nanotubos de carbono**

Devido às excepcionais propriedades discutidas anteriormente, os nanotubos de carbono possuem uma grande gama de aplicações diretas e potenciais,<sup>[48]</sup> caracterizando-se como materiais estratégicos (Figura 6). Entre as aplicações reais dos nanotubos de carbono podemos destacar a utilização desse material na construção de navios,<sup>[49]</sup> melhorando o desempenho estrutural da embarcação, resultando em um navio leve (3630 kg) que pode transportar uma carga superior a 6800 kg num intervalo de mais de 4000 quilômetros.

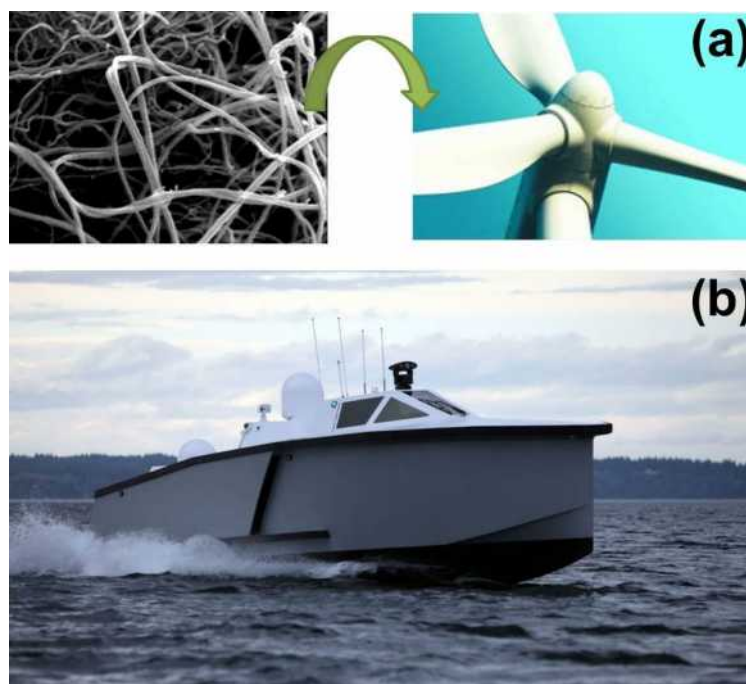


Figura 6. Turbinas pra geração de energia eólica utilizando um compósito epóxi/NTCs em sua estrutura (a) e barco construído com NTCs presentes em seus componentes.<sup>[49-51]</sup>

Outro exemplo de aplicação real desse material se dá na preparação de nanocompósitos do tipo epóxi/NTCs,<sup>[52]</sup> resultando em um material até 30% mais resistente mecanicamente quando comparado com outros compósitos. Esse material pode ser usado em turbinas para geração de energia eólica,<sup>[50]</sup> materiais esportivos, tintas, entre outros. A Figura 6 destaca duas aplicações reais dos NTCs, com o seu uso em resinas utilizadas na confecção de turbinas eólicas (Figura 6-a) e em estruturas para construção de navios (Figura 6-b).

NTCs prometem ser partes fundamentais de componentes eletrônicos, como nanofios, transistores e disjuntores. NTCs podem ser incorporados tanto em dispositivos macroscópicos quanto na construção de componentes nanoeletrônicos, fazendo uso de tubos individuais.<sup>[48]</sup> Uma aplicação particular bastante interessante de nanotubos de carbono envolve a preparação de um nanorádio baseado em MWCNTs.<sup>[53]</sup> No arranjo experimental os NTCs atuam simultaneamente como antena, amplificador, sintonizador e demodulador. Quando o sinal de rádio, sintonizado de acordo com a frequência de ressonância dos MWCNTs, é transmitido, os nanotubos de carbono vibram e a emissão de campo é alterada de acordo com a da modulação do sinal de rádio, como mostrado na Figura 7.



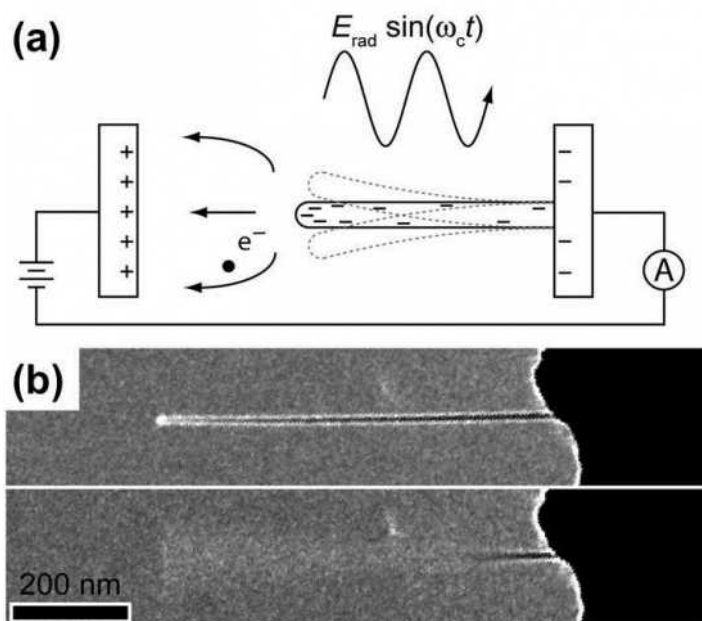


Figura 7. Representação esquemática referente ao funcionamento do nanorádio construído com NTCs. Através da excitação dos nanotubos pelos rádio transmissores os mesmos ressonam e emitem elétrons que são detectados no polo positivo (a). Imagens de microscopia de transmissão do rádio de MWCNT no processo on/off (b).<sup>[53]</sup>

Na área de pesquisa e desenvolvimento envolvendo a utilização de nanotubos de carbono na construção de supercapacitores, demonstrou-se que o uso desse material em eletrodos pode aumentar em até sete vezes a densidade de corrente, quando comparada com materiais à base de carbono empregados comercialmente.<sup>[54]</sup> Essa característica é derivada principalmente da alta área superficial intrínseca dos NTCs.

Devido à sua excelente condutividade, alta área superficial e facilidade em funcionalização, proporcionando a obtenção de sítios catalíticos, os nanotubos de carbono são promissores candidatos na aplicação em catalisadores.<sup>[48]</sup> No que diz respeito à aplicação dos NTCs em células a combustíveis, a deposição de nanopartículas (geralmente Pt) na superfície dos nanotubos, os quais possuem uma alta área superficial, reduz a quantidade de platina necessária para atingir altas atividades catalíticas. A Figura 8-a mostra uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução de um nanocompósito contendo NTCs e Pt como componentes, e na Figura 8-b é evidenciado um aumento na área superficial do compósito pela adição dos nanotubos de carbono.

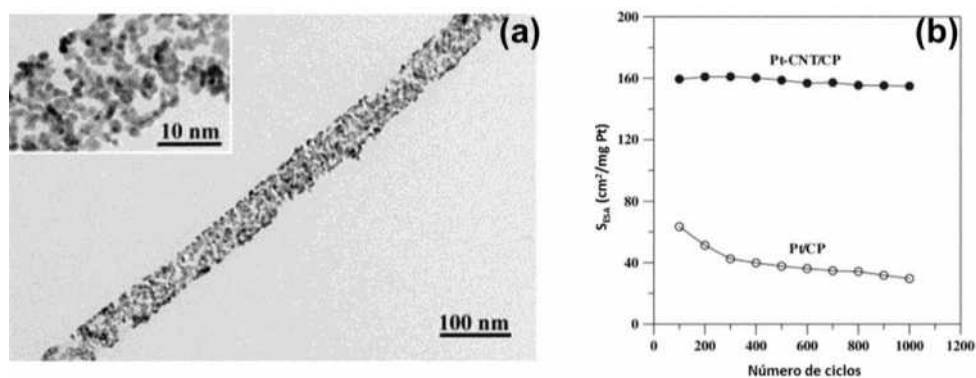


Figura 8. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução de um nanocompósito contendo NTCs e Pt como componentes (a). Gráfico relacionando o número de ciclos com o aumento na área superficial e da estabilidade no compósito proporcionado pela adição dos nanotubos de carbono (b).<sup>[55]</sup>

Muitas propriedades dos NTCs podem ser exploradas para construção de diferentes tipos de sensores,<sup>[56]</sup> baseados na resposta provocada pela variação da temperatura, pressão, massa, tensão, além da utilização como biosensores e sensores químicos para detecção de diferentes espécies.<sup>[57]</sup> A Figura 9-a mostra um esquema representando um biosensor confeccionado com proteínas olfativas integradas aos NTCs, proporcionando a detecção de oito diferentes gases.

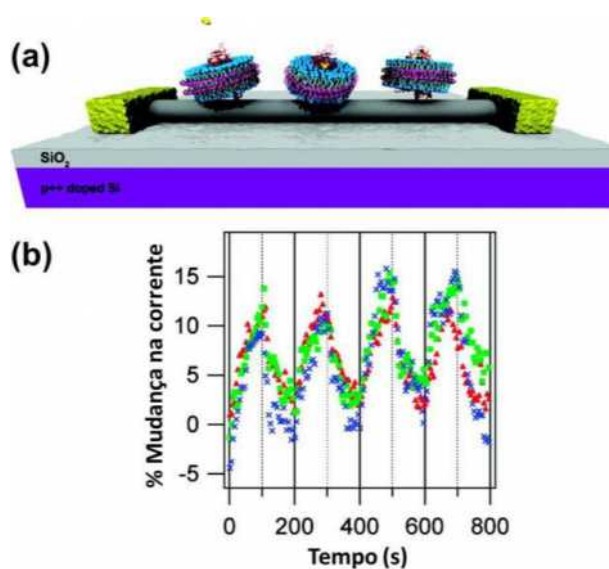


Figura 9. Esquema representando um biosensor de NTCs funcionalizados com proteínas olfativas (a). Resposta do biosensor para detecção de 2 ppm de vapor de eugenol. O gás foi adicionado a cada 200 s, com remoção do mesmo depois de 100 s.<sup>[58]</sup>

Na Figura 9-b é exemplificada a resposta elétrica do biosensor para detecção de vapor de eugenol.

Entre as diversas aplicações envolvendo os NTCs, a preparação de filmes vem recebendo grande destaque nos últimos anos, visando principalmente a substituição do ITO (óxido de índio e estanho) na confecção de eletrodos transparentes,<sup>[59]</sup> pois este apresenta algumas desvantagens como a alta temperatura de deposição (600 °C), propriedades mecânicas limitadas, a toxicidade do índio, além do alto custo desse material.<sup>[60]</sup>

Diversos métodos de preparação de filmes de NTCs vêm sendo empregados,<sup>[61]</sup> como “spraying”,<sup>[62]</sup> “spin coating”,<sup>[63]</sup> “rod coating”,<sup>[64]</sup> “casting”,<sup>[65]</sup> “LBL”,<sup>[66]</sup> Langmuir-Blgett,<sup>[67]</sup> além de métodos utilizando filtração e posterior deposição através de solvente<sup>[68]</sup> ou na forma de um adesivo.<sup>[69]</sup> Através destes métodos estão sendo obtidos filmes com alta condutividade elétrica e transparência (na região do visível até o infravermelho),<sup>[70]</sup> flexíveis<sup>[71]</sup> e com alta condutividade térmica.<sup>[25]</sup> Filmes compósitos entre NTCs e polianilina foram obtidos através de uma rota de polimerização interfacial (Figura 10-a-b), com características similares ao ITO, mas com alta resistência mecânica e flexibilidade.<sup>[59]</sup> Células solares orgânicas utilizando este material apresentaram performance superiores à dispositivos similares construídos a base de ITO (Figura 10-c-d).<sup>[59]</sup>

No que diz respeito às aplicações na área da eletroquímica, podemos citar o uso de filmes de NTCs em dispositivos eletrônicos,<sup>[72]</sup> sensores,<sup>[73-75]</sup> células combustível<sup>[76]</sup> e dispositivos fotovoltaicos.<sup>[77]</sup> NTCs possuem a interessante propriedade de atuar como um nanofio condutor no eletrodo, devido à suas propriedades eletrônicas, alta estabilidade térmica e alta área superficial.<sup>[78]</sup> Mais especificamente, esse material abre diferentes possibilidades de aplicação no campo da eletroanalítica, devido ao seu tamanho reduzido (com alta área superficial), alta sensibilidade, rápido tempo de resposta, aumento da taxa de transferência eletrônica e facilidade de imobilização de proteínas sem perda de atividade.<sup>[79]</sup>

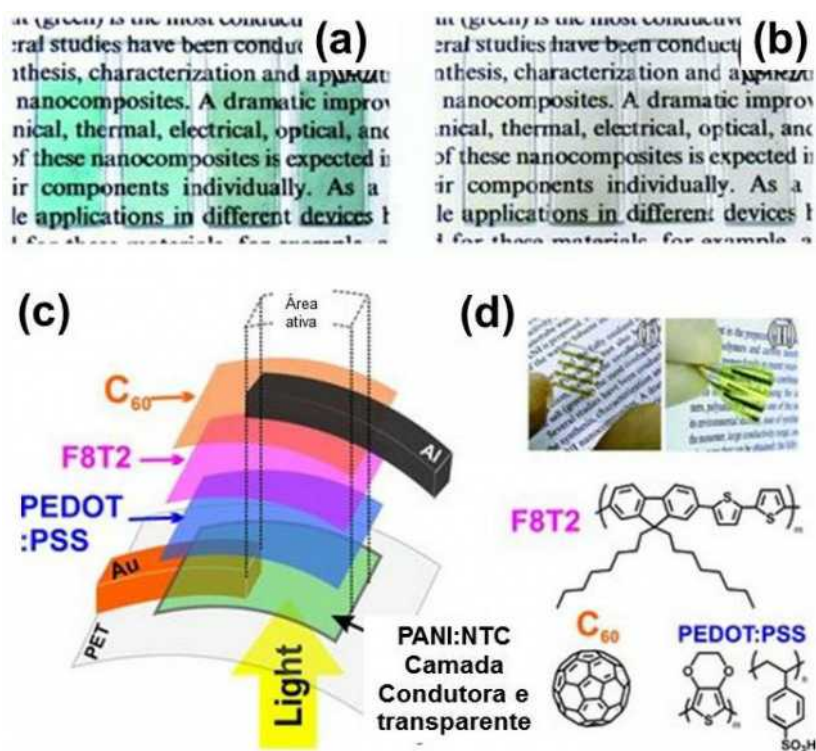


Figura 10. Imagens de quatro filmes compósitos NTC/polianilina interfaciais antes (a) e após (b) a dopagem secundária do polímero. Configuração experimental da célula solar construída sobre um filme compósito e as correspondentes estruturas químicas das camadas orgânicas (c). Imagens (d) mostrando o filme PET/PANI/NTC (I) e a célula solar flexível (II).<sup>[59]</sup>

## 1.2 Azul da Prússia

### 1.2.1 Fatos históricos e descoberta

No início do século XVIII, na cidade de Berlim, um cientista chamado Dippel, trabalhava em seu laboratório no intuito de preparar um medicamento universal, o qual chamava de “óleo animal.” Para preparação desse óleo, Dipel realizava a destilação de sangue animal, sendo que  $K_2CO_3$  era adicionado ao processo. No mesmo laboratório, Diesbasch tentava preparar um novo pigmento de cor vermelha. Nesse último caso, o procedimento experimental consistia da precipitação de um extrato contendo ácido carmínico (derivado de insetos) com  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ,  $FeSO_4$  e  $K_2CO_3$ . No entanto, na falta de  $K_2CO_3$ , ele decidiu emprestar certa

quantidade de seu colega Dippel. O carbonato de potássio em questão estava contaminado com hexacianoferrato, e com sua adição à solução formou-se um pigmento azul, o azul da Prússia, ao invés do pigmento vermelho inicialmente desejado.<sup>[80]</sup>

Essa descoberta foi reportada de maneira anônima em 1710, com seu método de síntese sendo revelado em 1724 por Woodward<sup>[81]</sup> e Brown.<sup>[82]</sup>

### 1.2.2 Estrutura do azul da Prússia

A estrutura ideal do azul da Prússia (AP), mostrada na Figura 11-a, pode ser representada pela fórmula  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$  ( $x=14-16$ ), apresentando uma estrutura cúbica de face centrada, na qual a configuração atômica mais favorável apresenta multiplicidade de spin igual a 21, com os átomos de  $Fe^{III}$  com spin alto e  $S=5/2$ , e os átomos de  $Fe^{II}$  com spin baixo e  $S=0$ , ambos coordenados octaedricamente por unidades  $-NC$  e  $-CN$ , respectivamente.

Durante muitos anos a estrutura do azul da Prússia (Figura 11-a) tem sido objeto de estudo visando explicar seu comportamento eletroquímico e sua atividade catalítica. Keggin e Miles<sup>[83]</sup> realizaram os primeiros estudos sobre a estrutura do azul da Prússia, porém os autores não elucidaram de maneira completa a estrutura do composto, causando discórdia no meio científico. A estrutura cristalina completa do azul da Prússia foi determinada por Ludi e *col.*<sup>[84]</sup> através de um monocristal obtido pela mistura lenta de soluções diluídas de  $FeCl_2$  e  $K_4[Fe(CN)_6]$  em ácido clorídrico concentrado. As reflexões mais intensas apontadas pela técnica de difratometria de Raios X sugeriam um grupo espacial  $Fm3m$ , mas considerando também as reflexões menos intensas chega-se a um grupo espacial  $Pm3m$ .

São propostas duas estruturas distintas para o AP: uma apresentando  $K^+$ ,  $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$  (solúvel) e outra apresentando íons  $Fe^{3+}$ ,  $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$  (insolúvel). A diferença entre essas duas estruturas resulta do grau de peptização com os íons potássio, pois apesar de ambas estruturas serem insolúveis em água ( $K_{ps} = 10^{-40}$ ), o AP solúvel (Figura 11-b) apresenta uma maior facilidade em peptizar-se com os íons potássio em solução.

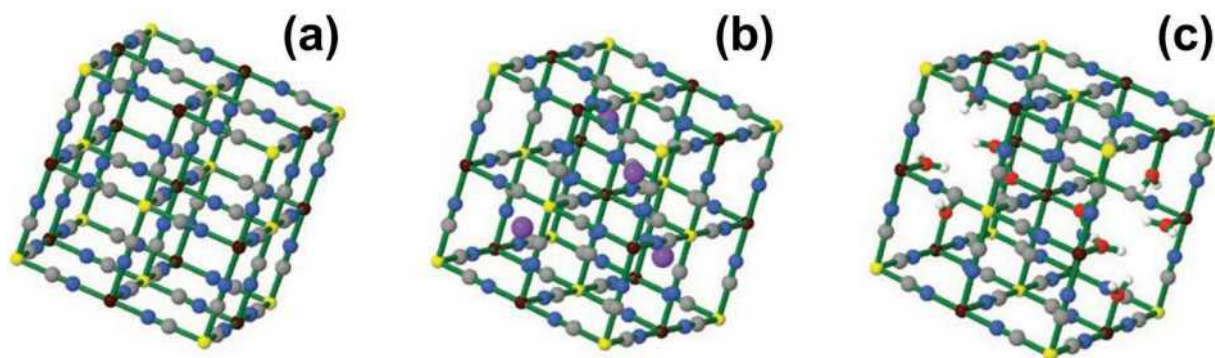
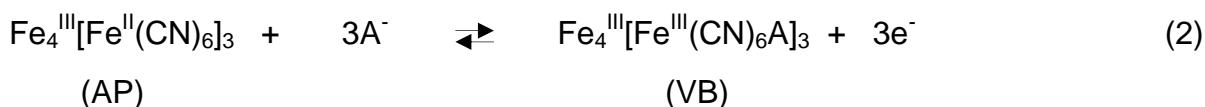
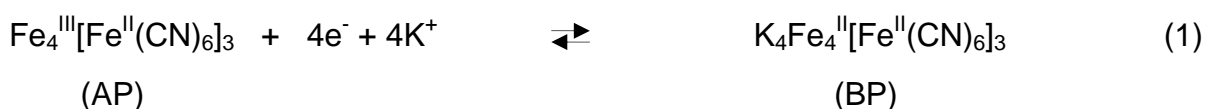


Figura 11. Representação esquemática da célula unitária ideal do AP (a), na presença de íons potássio nas vacâncias (b) e (c) arranjo exemplificando a estrutura insolúvel do AP.<sup>[85]</sup> ●  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ● C ● N ●  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ● O ● H ●  $\text{K}^+$

Na estrutura chamada insolúvel (Figura 11-c) ocorre a falta de um quarto das unidades  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  da cela unitária, a fim de manter a eletroneutralidade. Esse arranjo confere algumas vacâncias na estrutura cristalina que são ocupadas por moléculas de água. Além disso, cada esfera de coordenação de cada centro de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ao redor da vacância é preenchida por moléculas de água. Portanto, as moléculas de água presentes referentes à fórmula  $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x=14-16$ ) podem ser divididas em dois tipos: coordenada e zeolítica.<sup>[85]</sup>

A formação eletroquímica de filmes finos de azul da Prússia sobre substrato condutor, juntamente com as primeiras evidências do processo redox associado, foi reportada pela primeira vez por Neff.<sup>[86]</sup> A caracterização desses depósitos microcristalinos foi dificultada devido às discordâncias entre os autores sobre a composição estequiométrica dos diferentes produtos de oxidação e redução. O processo redox na presença de um eletrólito de potássio, assumindo a fórmula do AP como  $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ ,<sup>[87]</sup> pode ser representado pelas seguintes equações:



No processo de redução do AP é formado um filme incolor denominado sal de Everitt ou branco da Prússia (BP) e no processo de oxidação um filme verde claro chamado verde de Berlin (VB).<sup>[88]</sup>

As substâncias geradas a partir do azul da Prússia, de acordo com as equações (1) e (2) apresentam cores e intensidades de absorção diferentes. Este fenômeno pode ser explicado levando em conta as possíveis transições eletrônicas entre as espécies metálicas de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  e  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , transições estas envolvendo ambos os centros metálicos, bem como os ligantes ciano em ponte, conectando os tais centros. Tais transições eletrônicas do tipo metal-ligante-metal são conhecidas como transições de intervalência.<sup>[89]</sup> O AP é um típico representante da classe II de complexos de valência mista: as cargas estão deslocalizadas em baixas temperaturas e localizadas em altas temperaturas, com a teoria de Marcus-Hush podendo ser aplicada a materiais desta classe.<sup>[90, 91]</sup>

A Figura 12-a ilustra o processo de transição de transferência de carga no AP, que é responsável pela intensa absorção óptica desse material. Nesse processo a carga é transferida dos átomos de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  para os átomos de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  em sua estrutura. Devido à dinâmica do sistema, a energia dessa transição pode variar dentro de uma ampla extensão do espectro, pois existem duas posições diferentes para os átomos de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  na estrutura do AP. Além disso, vários pares equivalentes de orbitais ocupados e desocupados existem na célula unitária, devido à simetria espacial do sistema.

A absorção óptica é causada pela combinação de transições entre vários orbitais, onde a deslocalização desses orbitais, os quais possuem componentes em várias partes da célula unitária, indicam que interações entre células unitárias vizinhas também contribuem para a observação de uma larga e intensa banda de absorção na região do visível no espectro eletrônico do AP.<sup>[92]</sup>

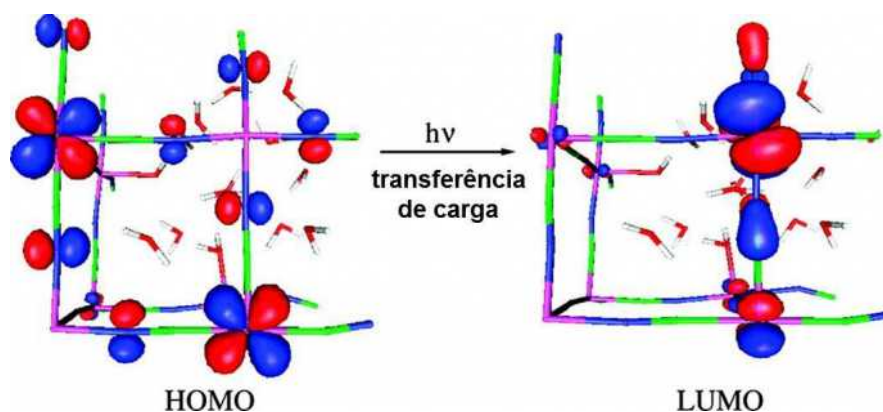


Figura 12. Esquema ilustrando a transferência de carga  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$  entre os orbitais HOMO (highest occupied molecular orbital) e o LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) no AP.<sup>[92]</sup>

Trabalhos de destaque também foram realizados por Bueno e colaboradores, os quais visaram o esclarecimento do mecanismo de entrada e saída de íons da estrutura do AP, o qual depende tanto da presença de  $\text{K}^+$  e  $\text{H}^+$  interagindo com as moléculas de água presentes no arranjo cristalino quanto da entrada/saída de  $\text{H}_3\text{O}^+$  das posições intersticiais do composto.<sup>[93, 94]</sup> Os mesmos autores também mostraram como a influência de diferentes fragmentos da estrutura, como o  $\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6$ , nas propriedades eletrocromáticas dos hexacianoferratos.<sup>[95]</sup>

### 1.2.3 Métodos de síntese

Em um primeiro momento, a síntese do azul da Prússia e seus análogos parece simples. De maneira geral, uma solução aquosa contendo uma espécie catiônica  $[\text{A}(\text{H}_2\text{O})]^{q+}$  é gotejada à uma solução aquosa contendo uma espécie aniônica  $[\text{B}(\text{CN})_6]^{p-}$ . A estequiometria do produto irá depender do estado de oxidação de A e B e também do balanço de carga relacionado com o número de átomos de metais alcalinos incorporados nos sítios intersticiais.<sup>[80]</sup>

Hexacianometalatos são conhecidos para diferentes metais de transição, proporcionando a preparação de diferentes estruturas e análogos do AP, com a presença de uma grande variedade de metais nos sítios B das unidades aniônicas,<sup>[96-98]</sup> como por exemplo:



- $[\text{B}(\text{CN})_6]^{4-}$ :  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{V}^{\text{II}}$  e  $\text{Mn}^{\text{II}}$
- $[\text{B}(\text{CN})_6]^{3-}$ :  $\text{Ti}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{III}}$  e  $\text{Fe}^{\text{III}}$
- $[\text{B}(\text{CN})_6]^{2-}$ :  $\text{Mn}^{\text{IV}}$

Para obtenção dos produtos é desejável que as espécies aniônicas sejam cineticamente inertes, para que não ocorra a dissociação dos ligantes cianeto durante o processo de síntese. As unidades  $[\text{B}(\text{CN})_6]^{n-}$  são bases de Lewis, sendo necessário a reação dessas espécies com ácidos de Lewis, particularmente cátions de metais de transição, para gerar compostos pertencentes à família do AP. Entre esses íons metálicos que podem se acomodar nos sítios A das unidades  $[\text{A}(\text{H}_2\text{O})]_{q+}$  estão o  $\text{V}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  e  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,<sup>[96]</sup> os quais geralmente são adicionados na forma de sais hidratados de ânions fracamente coordenados.

Ao contrário dos precursores  $[\text{B}(\text{CN})_6]$ , é importante que os íons A sejam cineticamente lábeis, para que a complexação com os átomos de nitrogênio das unidades  $[\text{B}(\text{CN})_6]$  seja facilitada.

Apesar da aparente facilidade na síntese do AP e seus análogos, muitas dificuldades podem surgir nesse processo,<sup>[99]</sup> como:

- dificuldade em purificar alguns hexacianometalatos;
- hidrólise, oxidação ou desproporcionamento dos ânions  $[\text{B}(\text{CN})_6]$  em solução antes da reação com as espécies catiônicas;
- o produto pode conter uma variedade de espécies nos sítios intersticiais. O AP se comporta como uma esponja e tende a preencher os sítios intersticiais com moléculas do solvente ou contra-íons usados na síntese;<sup>[100]</sup>
- o sólido poderá ser amorfo ou conter diferentes fases, problemas esses relacionados com a cinética e termodinâmica do sistema;
- a quantidade de água pode variar de amostra para amostra, afetando por exemplo as propriedades eletrocromáticas;<sup>[101]</sup>
- isomerismo das unidades CN na estrutura ( $\text{B}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{A}$  ou  $\text{B}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{A}$ );<sup>[102]</sup>
- transferência de carga e processos redox espontâneos podem ocorrer, levando a produtos indesejáveis.

Recentemente, muitos esforços têm sido realizados visando a síntese e o estudo do AP e seus análogos com controle da forma e tamanho em escala nanométrica.<sup>[103-106]</sup> A síntese dessas nanopartículas em diferentes tamanhos e formas tem sido realizada tanto em solução (usando micela reversa,<sup>[107]</sup> polímeros,<sup>[108]</sup> surfactantes,<sup>[109]</sup> líquidos iônicos),<sup>[110]</sup> ou utilizando materiais suportados como alginato,<sup>[111]</sup> alumina,<sup>[112]</sup> sílica<sup>[113]</sup> e vidros porosos.<sup>[114]</sup> Vários trabalhos também descrevem a preparação de filmes contendo nanopartículas de AP usando diferentes técnicas, como Langmuir–Blodgett,<sup>[115]</sup> deposição eletroquímica,<sup>[116]</sup> método sol-gel<sup>[117]</sup> e layer-by-layer.<sup>[118]</sup>

A Figura 13 mostra imagens de microscopia eletrônica de diferentes nanoestruturas de AP obtidas através de diferentes métodos de síntese.

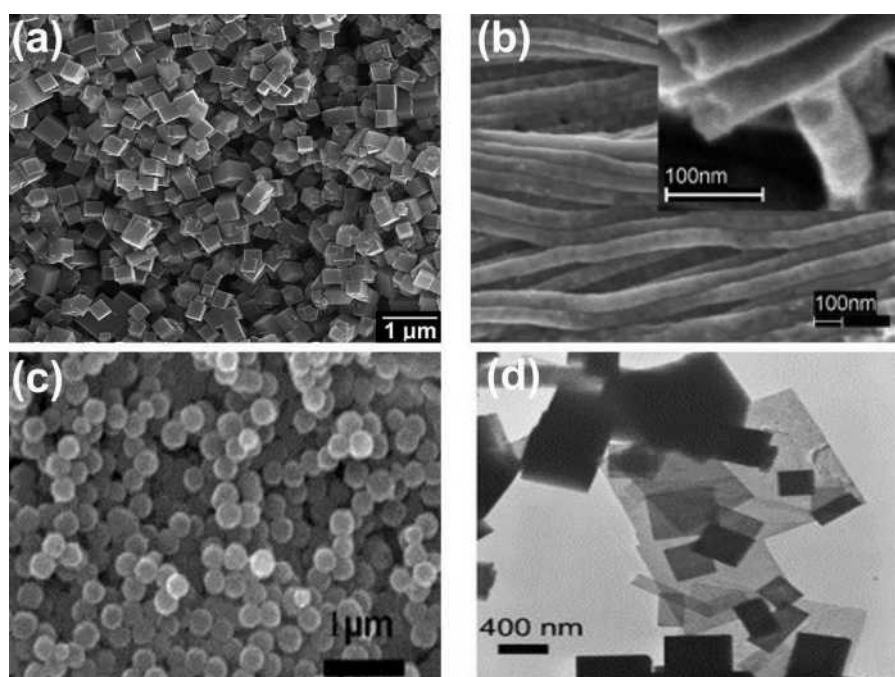
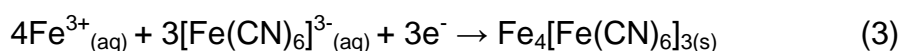


Figura 13. Imagens de microscopia eletrônica de diferentes nanoestruturas de AP e seus respectivos métodos de síntese: (a) nanocubos – sonoquímico;<sup>[119]</sup> (b) nanotubos - template;<sup>[112]</sup> (c) nanoesferas – hidrotermal<sup>[120]</sup> e (d) nanofolhas – hidrotermal.<sup>[121]</sup>

Entre os diferentes métodos de síntese utilizados para preparação do AP, o método eletroquímico tem destaque na literatura. De maneira simplificada, o AP pode ser sintetizado eletroquimicamente de acordo com a equação 3:



Nesse método de síntese, geralmente faz-se uso de ferricianeto de potássio em meio ácido contendo um sal de ferro precursor das espécies de  $\text{Fe}^{3+}$  (normalmente  $\text{FeCl}_3$ ).

Para obtenção do AP eletroquimicamente, os principais métodos utilizados são o galvanostático, o amperométrico e a técnica de voltametria cíclica. No método galvanostático é aplicada uma corrente, que permanece fixa durante o experimento, com conseqüente variação do potencial. O método amperométrico é caracterizado pela aplicação de potencial, medindo-se a corrente resultante. A voltametria cíclica consiste na aplicação de um potencial variável em função do tempo com uma determinada velocidade de varredura de potenciais, num processo cíclico.

Trabalhos destinados ao estudo de mecanismo de formação do azul da Prússia revelam que a natureza progressiva ou instantânea do mecanismo é dependente do estado inicial da superfície do eletrodo.<sup>[116, 122]</sup> Quando o eletrodo é previamente coberto com um filme metálico, um mecanismo envolvendo um processo de nucleação progressiva para formação do AP ocorre. De modo contrário, quando um eletrodo sem a presença do filme metálico é utilizado, um mecanismo dominado por um processo de nucleação instantânea acontece. Nesse caso, se faz necessário uma adsorção prévia das espécies aniônicas em solução no eletrodo para que esse mecanismo ocorra.

#### 1.2.4 Aplicações envolvendo o azul da Prússia

A presença simultânea de dois grupos de pares redox, suas características semicondutoras (devido à significativa deslocalização eletrônica entre os íons metálicos na estrutura),<sup>[123]</sup> e a presença de sítios intersticiais com diâmetro aproximado de 3,2 Å (conferindo um caráter zeolítico e seletivo para cátions de menor raio),<sup>[124]</sup> fazem do AP um material com diversas aplicações,<sup>[125]</sup> incluindo eletrocatalise,<sup>[119]</sup> baterias,<sup>[126]</sup> sensores,<sup>[88]</sup> materiais eletrocromicos,<sup>[127]</sup> spintrônica<sup>[128]</sup> e armazenamento de hidrogênio.<sup>[129]</sup>

Esse composto apresenta ordem ferromagnética à longa distância em  $T_c = 5,6$  K, na qual as interações magnéticas ocorrem entre os átomos de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  através das ligações  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Fe}^{\text{III}}$  com comprimento de  $10 \text{ \AA}$  (Figura 14-a), valor esse correspondente à constante de cela desse material.<sup>[99]</sup> Apesar do AP apresentar interações magnéticas fracas, a preparação de análogos desse material leva à diminuição da distância entre os centros metálicos, com conseqüente interação entre os mesmos. A manipulação das propriedades magnéticas através de estímulos óticos é uma face importante no desenvolvimento de magnetos baseados nos análogos do AP, com mudanças na magnetização ocorrendo através da incidência da luz em diferentes comprimentos de onda. A Figura 14-b ilustra o processo de fotomagnetismo em um análogo do AP.<sup>[130]</sup>

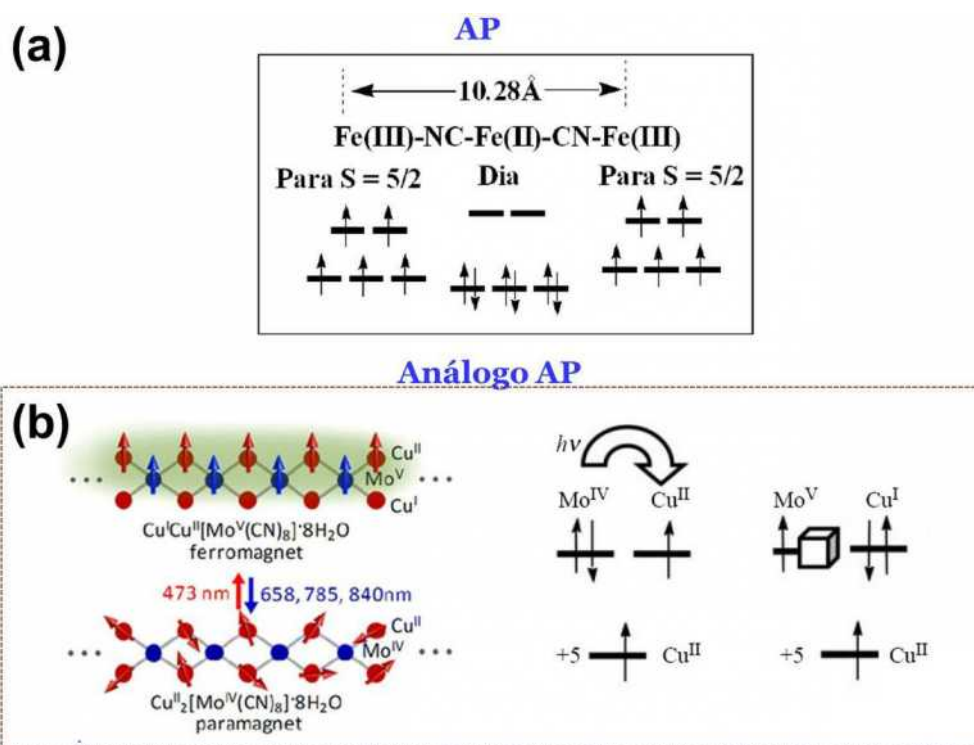


Figura 14. Unidades  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Fe}^{\text{III}}$  no azul da Prússia ilustrando a interação entre os centros paramagnéticos de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  e (b) mecanismo do fenômeno de fotomagnetismo em um análogo do AP.<sup>[130]</sup>

Outra propriedade magnética interessante desse material é o isomerismo das unidades CN através da aplicação de pressão, onde monocristais de fórmula  $\text{K}_{0.4}\text{Fe}_4[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2.8} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  sofrem rotação dos ligantes CN, com os átomos de  $\text{Fe}^{2+}$

ligando-se no C, proporcionado a estabilização de seu estado diamagnético de baixo spin, como mostrado na Figura 15. O resultado é um decréscimo na magnetização, com  $T_c$  variando de 19 K na pressão ambiente a 13 K aplicando-se 1200 MPa, processo esse que ocorre reversivelmente.<sup>[131]</sup>

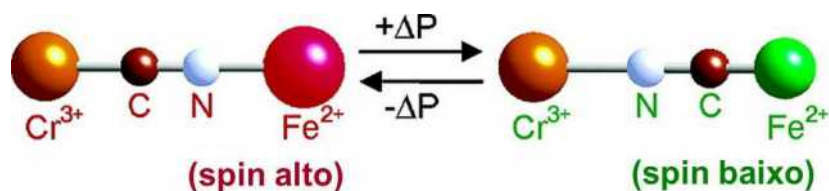


Figura 15. Ilustração mostrando o isomerismo reversível das unidades CN em um análogo do AP através de pressão.<sup>[131]</sup>

Um importante passo para aplicações práticas de análogos do AP como materiais magnéticos se deu na síntese de compostos contendo unidades vanádio-cromo (VCr), os quais mantêm sua magnetização em temperaturas acima de 100 °C.<sup>[100, 132, 133]</sup>

Outra aplicação bastante explorada na literatura envolvendo o AP e seus análogos deriva da possibilidade de modulação da cor apresentada por esse material através da aplicação de potencial<sup>[127, 134, 135]</sup> ou temperatura,<sup>[134, 136]</sup> explorando por exemplo a mudança de cor do AP com a aplicação do potencial, que pode variar do incolor (branco da Prússia), passando pelo azul (azul da Prússia), até o verde (verde de Berlin). No caso do termocromismo, esse fenômeno decorre das mudanças no ambiente químico do centro metálico devido à quebra de ligação entre o mesmo e as moléculas de água presentes na estrutura. A Figura 16-a mostra a mudança de coloração em função da temperatura em um composto contendo um hexacianoferrato de cobre. A Figura 16-b mostra a utilização do AP em um nanocompósito polimérico, proporcionando a obtenção de um material com alto contraste no intervalo de potencial utilizado. A utilização de análogos do AP como eletrodo secundário em dispositivos eletrocromicos também vem sendo explorada, os quais apresentam alta estabilidade frente à aplicação de inúmeros ciclos clareamento/escurecimento, como mostrado na Figura 16-c.

Trabalhos inovadores fazem uso da modulação de cor do AP através de fotoeletrocromismo,<sup>[137, 138]</sup> utilizando um eletrodo secundário de  $\text{TiO}_2$ , onde o que

ocorre é a mudança de cor no AP instigada pela transferência de carga de elétrons foto-excitados no  $\text{TiO}_2$  para o AP.

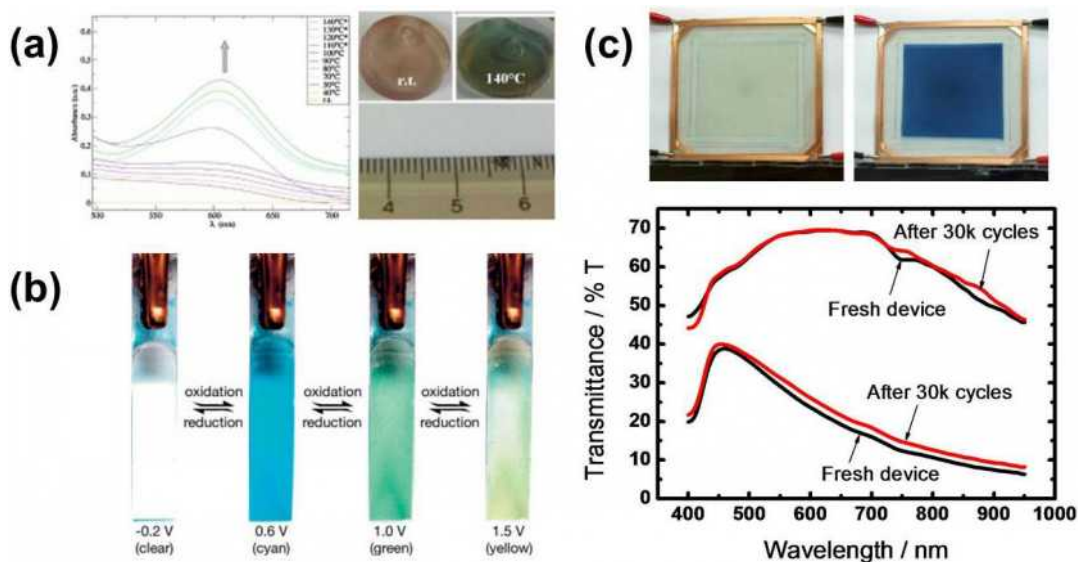


Figura 16. Mudança de coloração em função da temperatura em um compósito contendo um hexacianoferrato de cobre (a).<sup>[134]</sup> Utilização do AP em um nanocompósito polimérico, proporcionando a obtenção de um material com alto contraste no intervalo de potencial utilizado (b).<sup>[139]</sup> Dispositivo formado por um filme de  $\text{WO}_3$  e um hexacianoferrato de zinco/polímero, o qual apresentou um alto contraste ótico e estabilidade (c).<sup>[140]</sup>

Um aspecto interessante no uso desse material como dispositivo electrocrômico é que a mudança na coloração não depende somente do estado de oxidação dos centros metálicos, mas também da natureza dos cátions presentes no processo redox, como no caso do hexacianoferrato de cobalto (II), que é marrom na presença de  $\text{K}^+$  ou  $\text{Cs}^+$  e verde quando da utilização de  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$ .<sup>[141]</sup>

As características zeolíticas do AP, com a possibilidade de inserção tanto de cátions quanto moléculas em sua estrutura, processo esse de rápida cinética e sem a deformação da mesma, mesmo quando da aplicação de vários ciclos voltamétricos, tem colocado o AP e seus análogos em posição de destaque na aplicação em baterias secundárias. A utilização de baterias de íon potássio como alternativa ao uso de baterias de íon lítio, muito recentemente vem ganhando espaço significativo na literatura,<sup>[142-144]</sup> tendo em vista os altos valores de voltagem,

com alta densidade de energia, proporcionados por esse material. Isto se deve à rápida difusão de íons  $K^+$  em comparação com o  $Li^+$ , resultado de um menor raio hidratado do íon potássio em solução. Estas características são de fundamental importância para o desenvolvimento efetivo e real de uma bateria.<sup>[126]</sup> Em comparação com as baterias de íon lítio, a utilização de baterias de íon potássio apresenta outras vantagens, como a possibilidade de utilização de uma menor quantidade de eletrólito,<sup>[126]</sup> além do baixo custo desse material em comparação ao lítio. A Figura 17 mostra uma imagem de microscopia de varredura de um hexacianoferrato de níquel, o qual apresentou alta estabilidade no processo de entrada/saída tanto de cátions  $Na^+$  quanto  $K^+$ .

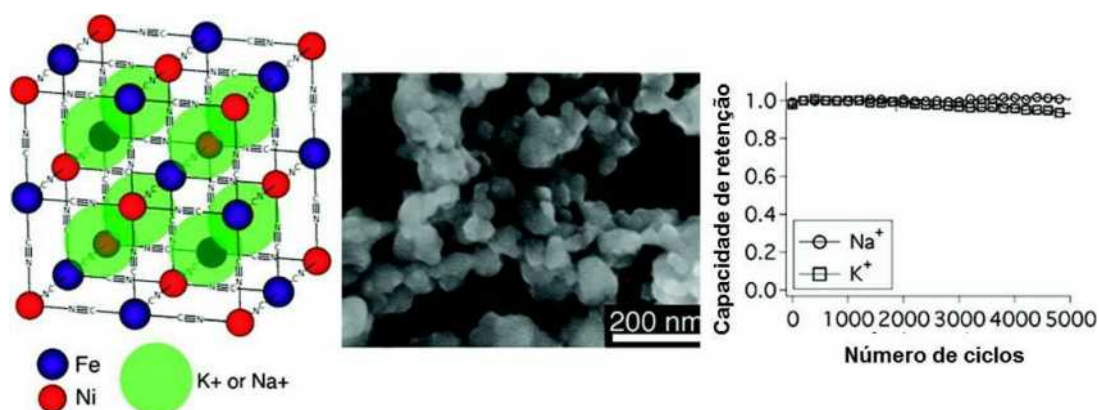


Figura 17. Eletrodo constituído por um hexacianoferrato de níquel apresentando alta estabilidade no processo de entrada/saída de cátions de  $Na^+$  e  $K^+$ .<sup>[143]</sup>

A busca de novos materiais para preparação de células solares sensibilizadas por corante também vem despertando grande interesse na comunidade científica, onde o azul da Prússia surge como material alternativo e promissor na preparação desse tipo de célula, apresentando uma resposta bem definida e reproduzível tanto em eletrólitos sólidos como líquidos.<sup>[145]</sup> A utilização do AP também é justificada em termos termodinâmicos, com o potencial formal desse sistema sendo mais positivo em comparação ao par redox  $I_3^-/I^-$  (comumente utilizado nas células de Grätzel), permanecendo com um potencial mais negativo comparado com o potencial característico do corante N3, por exemplo.<sup>[145]</sup> Porém, com intuito de alcançar aplicações reais, algumas características do AP ainda necessitam ser aperfeiçoadas,

como o controle da morfologia e incremento da estabilidade, ciclo de vida, aumento da cristalinidade e controle de impurezas.<sup>[84, 145, 146]</sup>

Dentre as inúmeras aplicações envolvendo o AP, a confecção de sensores utilizando esse material é sem dúvida a mais explorada. Especificamente, no que diz respeito à aplicação em sensores, o AP tem sido usado como componente ativo em sensores eletroquímicos para determinação de diferentes analitos, como colesterol,<sup>[147]</sup> sacarose,<sup>[148]</sup> hidrazina,<sup>[149]</sup> potássio,<sup>[150]</sup> morfina,<sup>[151]</sup> água,<sup>[152]</sup> vapores de metanol, dicloroetano,<sup>[153]</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.<sup>[124, 154]</sup>

O monitoramento de peróxido de hidrogênio se constitui um importante objetivo analítico relacionado com o controle e avaliação clínica e a proteção ambiental. O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é produto de reações enzimáticas, e está presente nos processos industriais e estações energéticas, bem como é utilizado no tratamento químico em diferentes matrizes ambientais e reconhecido como um dos mais importantes fatores no avanço do combate à diversas doenças. Trabalhos de destaque usando o AP como material eletroativo para detecção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foram desenvolvidos por Mattos e colaboradores,<sup>[155, 156]</sup> com a preparação de eletrodos impressos usando ouro e platina como substratos,<sup>[157]</sup> bem como eletrodos de carbono vítreo modificados com diferentes hexacianoferratos.<sup>[158]</sup>

*Fiorito* e colaboradores sintetizaram nanopartículas de azul da Prússia com tamanho médio de 5 nm, as quais foram imobilizadas em uma estrutura multicamadas para determinação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com uma sensibilidade de 103,5 μA mmol<sup>-1</sup> L cm<sup>-2</sup>.<sup>[159]</sup> Devido à sua alta seletividade e sensibilidade na redução do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a forma reduzida do AP (branco da Prússia) é considerada uma enzima artificial do tipo peroxidase.<sup>[124, 154]</sup> O branco da Prússia pode reduzir o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, de acordo com a equação 4, cataliticamente com uma cinética rápida e utilizando baixo sobrepotencial.<sup>[14]</sup>



Essas características são cruciais visando à aplicação desse material em amostras reais, pois a utilização de baixos sobrepotenciais na redução do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> exclui a interferência de possíveis interferentes que coexistem na amostra.<sup>[160]</sup>



Apesar da redução catalítica de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em eletrodos de AP poder ser atribuída a um simples processo catódico envolvendo dois elétrons,<sup>[161]</sup> essa reação dependerá de três etapas:<sup>[162]</sup>

- i) Difusão do peróxido de hidrogênio até a interface BP/solução;
- ii) Interação química levando a oxidação do BP a AP, a qual pode ocorrer na interface hexacianoferrato/solução ou no interior da camada do electrocatalisador;
- iii) Transporte de carga do substrato utilizado para a camada do AP, tendo com etapa final a redução do AP novamente a BP.

Dessa maneira, a eficiência do curso catalítico dependerá da cinética envolvida em cada etapa.<sup>[163]</sup>

### 1.3 Nanocompósitos nanotubos de carbono/azul da Prússia

A preparação de nanocompósitos do tipo NTC/AP vem despertando muito interesse por parte da comunidade científica. Dentre estas publicações, trabalhos relatam a funcionalização de NTC com azul da Prússia<sup>[164]</sup> e a constatação de efeito de dopagem tipo-p do AP em NTC.<sup>[165]</sup> Além disso, alguns efeitos sinérgicos surpreendentes têm sido recentemente observados em materiais compósitos entre NTC, AP e polímeros condutores,<sup>[166, 167]</sup> principalmente a polianilina.<sup>[168, 169]</sup>

Um método bastante inovador na síntese de compósitos formados por nanotubos de carbono e azul da Prússia foi publicado recentemente na literature.<sup>[170]</sup> Esse método consiste no preenchimento das cavidades dos nanotubos com AP através de um crescimento gradual do AP em nanotubos contendo  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , com inserção dos NTCs em uma solução de  $\text{FeSO}_4$ , e posterior remoção seletiva do AP presente nas paredes externas dos NTCs através da adição de  $\text{NaOH}$  na solução. Esse método gerou NTCs preenchidos com cerca de 30% de AP (razão massa/massa). A Figura 18 ilustra o procedimento experimental para preparação dos compósitos NTCs/AP e posterior modificação enzimática visando a utilização como biosensor. Na Figura 18 são mostradas as imagens de microscopia eletrônica de transmissão de um NTC antes (b) e após (c) a formação do AP, com subsequente remoção do material formado nas paredes externas dos NTCs (d).

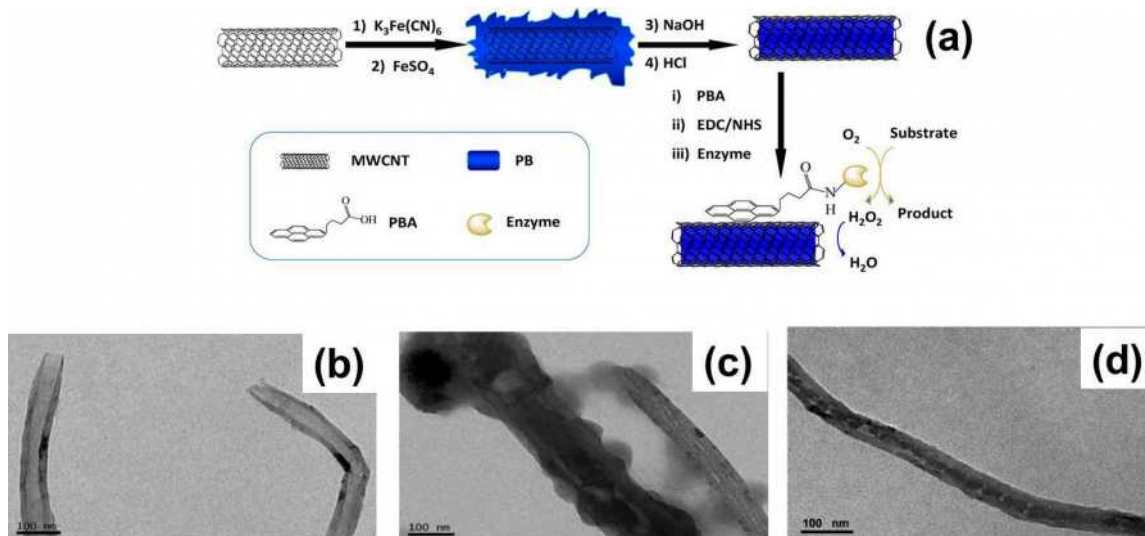


Figura 18. Ilustração do procedimento experimental para preparação dos compósitos NTCs/AP e posterior modificação enzimática visando a utilização como biosensor (a). Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de NTCs antes (b) e após (c) a formação do AP, com subsequente remoção do material formado nas paredes externas do NTC (d).<sup>[170]</sup>

Duas principais rotas de síntese vêm sendo utilizadas para preparação de compósitos envolvendo AP e NTCs. A primeira consiste da mistura entre o AP previamente sintetizado e os NTCs, com posterior obtenção do eletrodo. A Figura 19 mostra um exemplo desse método de preparação, onde através da mistura de nanopartículas de AP e NTCs obteve-se um filme nanoestruturado com multicamadas.<sup>[171]</sup>

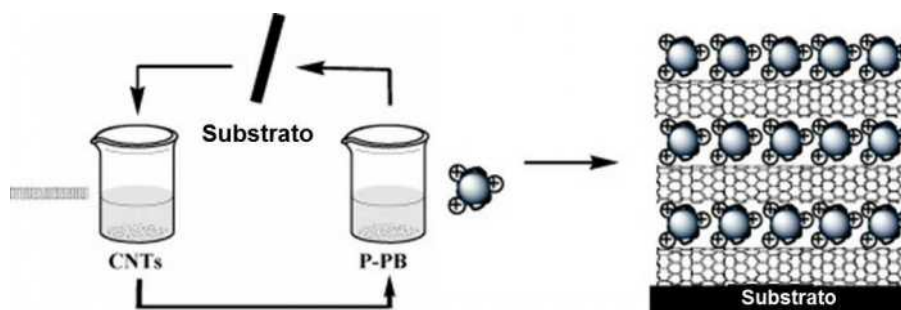


Figura 19. Representação esquemática da preparação de um filme AP/NTCs através da mistura de nanopartículas de AP e NTCs.<sup>[171]</sup>

Uma segunda rota consiste da utilização dos NTCs como substrato, com

posterior síntese do azul da Prússia sobre o mesmo, seja através de ultra-som,<sup>[172]</sup> dissolução do AP através da adição de ácido<sup>[173]</sup> ou eletrodeposição.<sup>[174]</sup> Neste último caso, o processo de eletrodeposição do AP sobre o eletrodo envolve a aplicação fixa ou ciclagem de potencial no eletrodo de NTCs em uma solução eletrolítica contendo simultaneamente os cátions  $\text{Fe}^{3+}$  (normalmente oriundos da dissolução de  $\text{FeCl}_3$ ) e ânions  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,<sup>[174]</sup> que resultará em um filme de AP sobre a superfície do eletrodo de carbono. A Figura 20 ilustra o processo de confecção de um imusensor através da eletrodeposição de AP sobre MWCNTs para determinação de Alfa-fetoproteína.

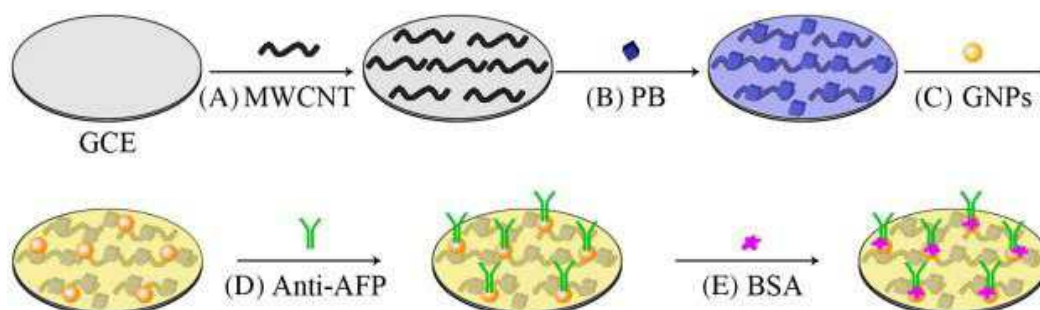


Figura 20. Ilustração do processo de fabricação de um imusensor MWCNTs/AP/nanopartículas de Au/anti- $\alpha$ -fetoproteína/albumina.<sup>[175]</sup>

De um total de 72 trabalhos na literatura explorando o preparo de materiais compósitos contendo nanotubos de carbono e azul da Prússia (segundo acesso em 31/01/2013, no Scifinder, usando as palavras “Prussian blue” and “carbon nanotube”) a grande maioria tem como aplicação para esse material o desenvolvimento de sensores, com a conseqüente determinação de diferentes analitos, como acetilcolinesterase,<sup>[176]</sup> dietilestilbestrol,<sup>[177]</sup> dopamina,<sup>[178]</sup> glicose,<sup>[179]</sup> hidroxilamina<sup>[180]</sup> e peróxido de hidrogênio. Uma segunda aplicação utilizando nanocompósitos do tipo NTC/AP envolve o uso desse material na remoção de césio em águas marinhas e laboratoriais.<sup>[78, 181, 182]</sup>

Nosso grupo de pesquisa desenvolveu uma nova (e absolutamente inédita) rota de preparação de eletrodos de pasta de carbono (EPCs) de nanotubos do tipo multi-paredes modificados com AP.<sup>[183, 184]</sup> A amostra de NTC utilizada foi produzida de acordo com uma rota também desenvolvida pelo grupo, que possui um diferencial com relação às amostras comerciais: devido ao método de preparação, baseado na

decomposição térmica do ferroceno, os NTC possuem sua cavidade interna preenchida por nanofios de ferro metálico ( $\alpha$ -Fe) e óxido de ferro (primordialmente  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ),<sup>[185, 186]</sup> como ilustrado na Figura 21. Este material apresenta propriedades sinérgicas interessantes (entre o NTC e o óxido de ferro), que vem possibilitando sua utilização na confecção de diferentes dispositivos, como dispositivos fotovoltaicos (em nanocompósitos envolvendo polímeros condutores),<sup>[77]</sup> sensores de gases<sup>[187]</sup> e dispositivos de memória.<sup>[187]</sup>

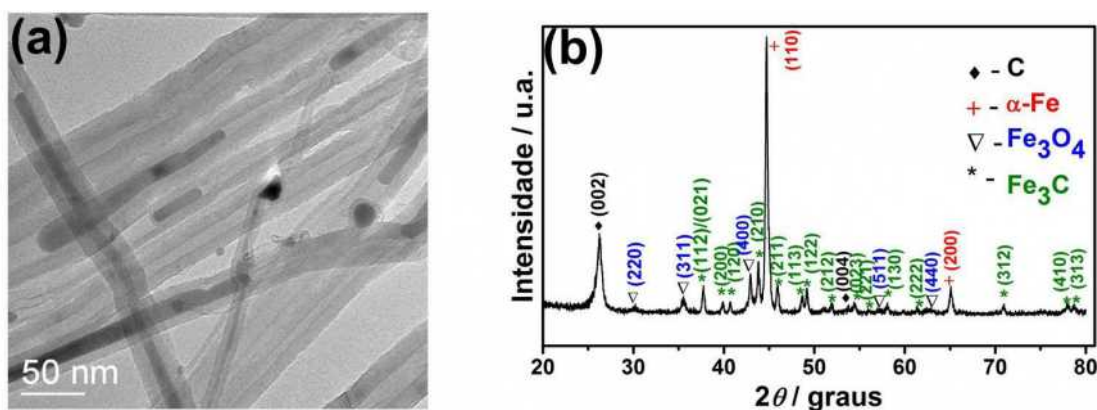


Figura 21. Imagem de MET (a) e difratograma de raios X da amostra de nanotubos de carbono preparada através da decomposição do ferroceno.

O grande resultado obtido com eletrodos de pasta de carbono (EPC) construídos com estes nanotubos foi a verificação da formação de azul da Prússia através da ciclagem deste EPC em uma solução aquosa de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .<sup>[183]</sup> A Figura 22-a mostra os 50 primeiros ciclos referente à eletrodeposição do AP sobre o eletrodo de pasta de carbono contendo os NTCs a partir de uma solução  $1.10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  em KCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, evidenciando claramente que com o aumento do número de ciclos ocorre o aumento da intensidade dos picos catódico e anódico, indicando que o AP é formado de maneira contínua na superfície do eletrodo.

Trata-se da primeira observação da eletrosíntese de AP em EPCs a partir unicamente de uma solução de ânions  $[\text{Fe}(\text{CN})]^{4-}$  (ou  $[\text{Fe}(\text{CN})]^{3-}$ ), sem a presença simultânea de cátions  $\text{Fe}^{3+}$  (ou  $\text{Fe}^{2+}$ ) e sem a alteração de pH do meio. Com o auxílio de diversas técnicas de caracterização, a formação do azul da Prússia foi interpretada como devida a uma reação eletroquímica heterogênea entre os íons  $[\text{Fe}(\text{CN})]^{4-}$  em solução e os óxidos de ferro presentes na amostra de NTC,

acarretando em um material com um contato íntimo entre o NTC e o AP.<sup>[183, 184]</sup> O resultado é uma grande estabilidade do eletrodo, pois não se observa mudança significativa nos voltamogramas após a aplicação de 50 ciclos do eletrodo em uma solução  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  de KCl (Figura 22-b). Outra característica observada foi uma altíssima sensibilidade deste eletrodo frente à detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em baixos sobrepotenciais.<sup>[183, 184]</sup>

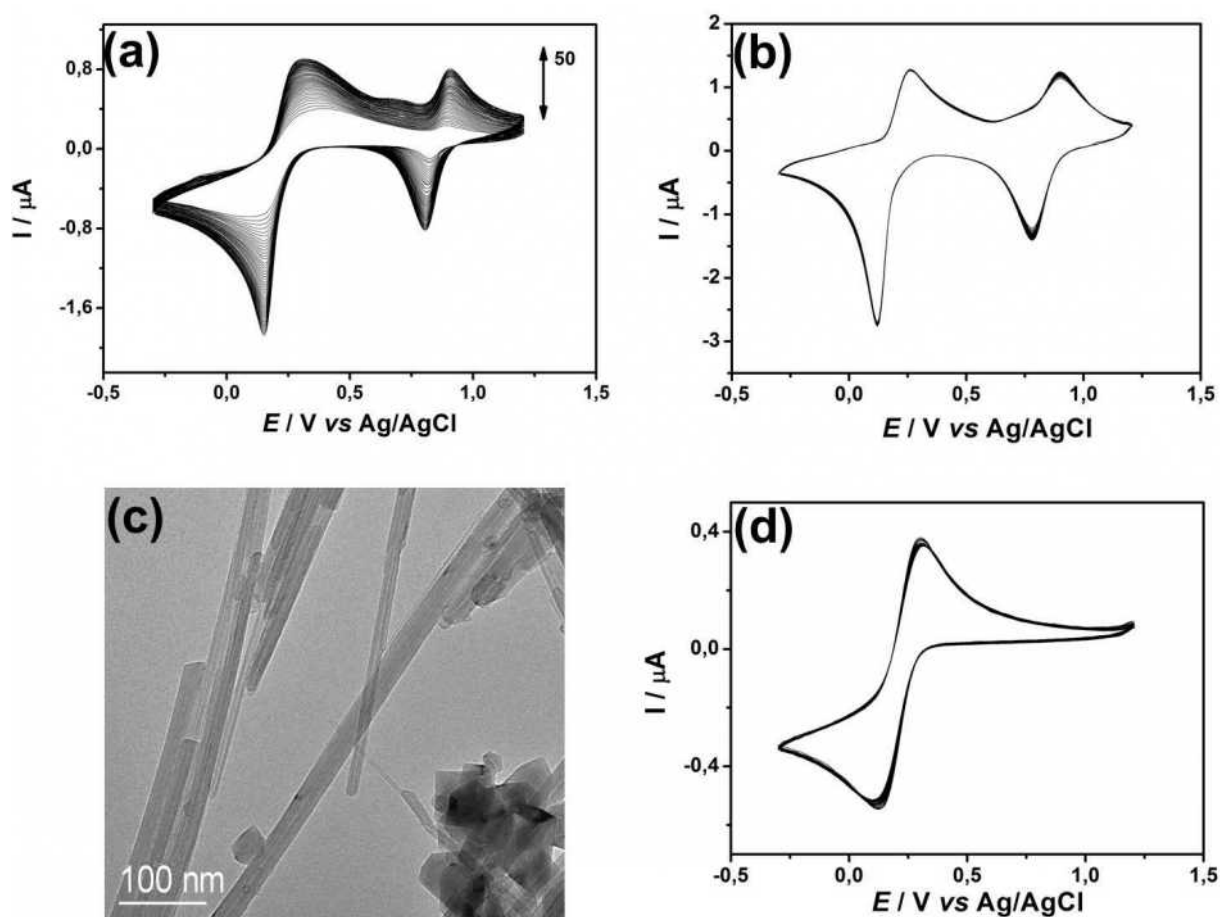


Figura 22. Voltamogramas cíclicos decorrentes da aplicação de 50 ciclos no eletrodo de pasta de NTCs. Eletrólito  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl, velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Potencial:  $-0,3$  a  $1,2 \text{ V}$  (a). Voltamogramas do eletrodo de NTCs modificado com AP em solução  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl (b). Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de nanotubos de carbono com as cavidades internas não preenchidas obtidos pelo método de arco de corrente (c). Voltamogramas cíclicos referente a aplicação de 30 ciclos no eletrodo de NTCs não preenchidos (d) (mesmas condições experimentais do item (a)).<sup>[183, 184]</sup>

Foi realizada a comparação com eletrodos similares construídos com nanotubos de carbono convencionais (ou seja, com as cavidades internas “vazias”), como demonstrado na imagem de microscopia de transmissão apresentada na Figura 22-c. Esse eletrodo passou pelo mesmo processo de ciclagem em solução de ferricianeto. A Figura 22-d apresenta os voltamogramas obtidos durante o processo de ciclagem, os quais não possuem um perfil compatível com eletrodos modificados com AP, o que evidencia que não houve a deposição de AP neste eletrodo, e que as partículas de ferro dos NTCs sintetizados a partir do ferroceno como precursor possuem papel determinante na formação do AP na superfície dos eletrodos dos NTCs preenchidos.

A Figura 23 mostra uma ilustração do processo de formação do AP na superfície dos NTC.

Apesar do sucesso na rota de obtenção de EPCs, o eletrodo não nos permitia estudar as propriedades óticas do AP, além de apresentar problemas de estabilidade e armazenagem característicos dos EPCs. Desta forma, a continuidade natural desta proposta avançaria sobre processos que permitissem a preparação de filmes transparentes e mecanicamente estáveis destes materiais, o que se constitui no principal objetivo deste trabalho.

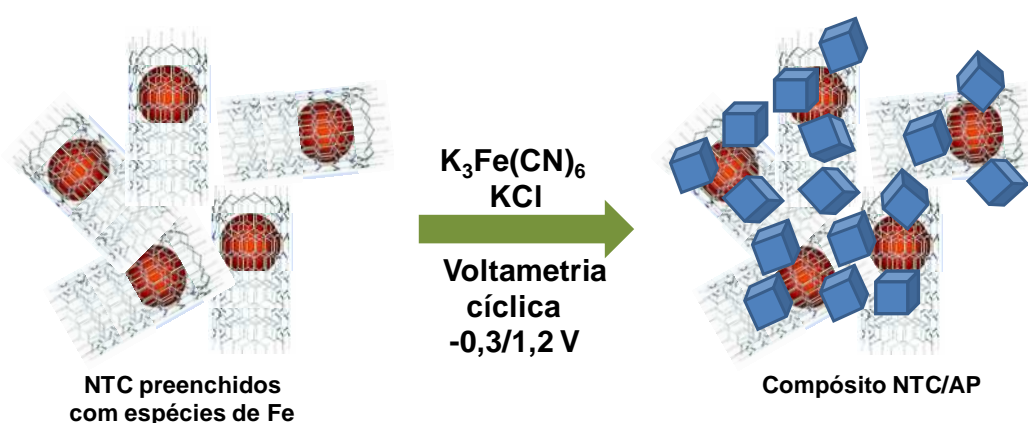


Figura 23. Esquema ilustrando o processo de formação do AP na superfície dos NTC.

## 2 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho consistem na preparação de nanocompósitos entre nanotubos de carbono e azul da Prússia, na forma de filmes finos e transparentes, através de uma reação heterogênea entre espécies contendo ferro encapsulados em nanotubos de carbono e uma solução de íon ferricianeto, visando sua possível aplicação em dispositivos eletrocromáticos, sensores eletroquímicos e eletrocatalisadores

Especificamente, pretende-se alcançar os seguintes objetivos:

i) desenvolvimento de uma sistemática para preparação de filmes finos e transparentes de nanotubos de carbono preenchidos com óxido de ferro (com diferentes espessuras), depositados sobre eletrodos de vidro transparente (cobertos com ITO); estudo das pré-condições de preparo destes filmes (tratamento químico dos NTC para formação de dispersões estáveis, melhores solventes para dispersão, “concentração” da dispersão, melhor técnica de deposição, estudo de espessura do filme, etc.);

ii) estudo da formação do AP, através da técnica de voltametria cíclica, nos filmes obtidos no item anterior em soluções de ferricianeto de potássio; estudo das melhores condições de deposição (concentração da solução, quantidade de nanotubos no filme, velocidade de varredura, etc.);

iii) caracterização estrutural, microscópica, espectroscópica e eletroquímica dos filmes;

iv) estudo da potencialidade de sua aplicação em alguns dispositivos e sistemas.

## 3 PARTE EXPERIMENTAL

### 3.1 Síntese dos nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono foram preparados através da pirólise do ferroceno em atmosfera controlada, de acordo com metodologia já conhecida do grupo.<sup>[185, 186]</sup> Essa rota consiste na pirólise do ferroceno, em atmosfera de argônio, pelo método CVD. O produto obtido desta rota sintética consiste de MWCNT com sua cavidade preenchida por espécies contendo ferro, majoritariamente Fe metálico, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Resumidamente: Aproximadamente 0,7g de ferroceno foi colocado num cadinho e introduzido em um tubo de quartzo sob fluxo de argônio (260 mL min<sup>-1</sup>), na primeira zona de aquecimento de um forno tubular horizontal de dois estágios. A temperatura da primeira zona de aquecimento do forno, contendo o cadinho, foi elevada até 300 °C, para a sublimação do ferroceno. Este foi levado pelo fluxo de argônio até a segunda região do forno pré-aquecida a 900 °C. Após duas horas o sistema foi desligado, e mantido sob fluxo de argônio até o forno chegar à temperatura suficiente.

Os nanotubos de carbono, obtidos de acordo com o descrito anteriormente, foram tratados utilizando-se uma mistura contendo 50 mL de tolueno, 5 mL de ácido trifluoroacético (TFA) e 20 mg de NTC.<sup>[188]</sup> Essa mistura foi submetida a banho ultrassom (154 W, 37 kHz) por 2 horas em banho de gelo. Durante este período, três alíquotas de 0,8 mL de TFA foram adicionadas ao sistema a cada 50 minutos. Ao término, a mistura foi centrifugada a 3000 rpm por 5 minutos, o sólido resultante foi lavado duas vezes com tolueno e posteriormente acetona e seco em estufa a temperatura de 50 °C.

### 3.2 Preparação das dispersões de nanotubos de carbono

Foram preparadas dois tipos diferentes de dispersões de NTC, uma utilizando como solvente 1-metil-2-pirrolidona (NMP) e outra utilizando clorofórmio.



Inicialmente, para a preparação das dispersões de NTC em NMP, foram utilizadas 5 diferentes quantidades de NTC: 0,58, 0,87, 1,18, 1,59 e 1,70 mg. Cada quantidade de NTC, juntamente com 3,0  $\mu\text{L}$  de 1-metil-2-pirrolidona (NMP), foi homogeneizada por 30 minutos em almofariz de ágata. Posteriormente o almofariz foi lavado sucessivas vezes com NMP, com o material resultante sendo transferido para um tubo de vidro (5,0 mL) onde as 5 concentrações finais obtidas foram de: 0,12, 0,17, 0,24, 0,32 e 0,34  $\text{mg mL}^{-1}$ . O tubo foi submetido a banho de ultra-som por 30 minutos, obtendo-se um material visualmente bastante disperso nas diferentes concentrações utilizadas. Para preparação das dispersões em clorofórmio utilizou-se 1,5 mg de NTCs juntamente com 5 mL de clorofórmio, com posterior tratamento da dispersão em banho de ultra-som por 1 hora.

### 3.3 Preparação dos filmes de nanotubos de carbono

Foram preparados 5 filmes de NTC sobre ITO utilizando as diferentes dispersões de NTC em NMP. Utilizando uma micropipeta, 50  $\mu\text{L}$  de cada dispersão previamente preparada, foi depositada sobre o filme através da técnica de “*drop casting*”. As placas permaneceram sobre aquecimento durante 15 minutos, onde três diferentes temperaturas foram estudadas (50, 100 e 200  $^{\circ}\text{C}$ ), até total evaporação do solvente. A seguir, os filmes foram submetidos a tratamento térmico a 200 $^{\circ}\text{C}$  por 1 hora em um forno tipo mufla. Os filmes obtidos através das respectivas dispersões foram designados como F1, F2, F3, F4 e F5.

Na preparação dos filmes utilizados no processo Fenton a técnica empregada foi a de *drop casting*, onde placas de ITO, previamente tratadas, foram colocadas sobre uma placa de Petri, condicionada na temperatura de 100 $^{\circ}\text{C}$ . Utilizando uma micropipeta, foram adicionadas 15 alíquotas de 50  $\mu\text{L}$  da dispersão 0,34  $\text{mg mL}^{-1}$  de NTC em clorofórmio sobre o ITO. As placas permaneceram sobre aquecimento durante 15 minutos, a seguir, com posterior tratamento térmico a 150  $^{\circ}\text{C}$ . A área delimitada do eletrodo foi 1,5  $\text{cm}^2$ .

Os filmes de NTC utilizados nas medidas de microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura foram preparados sobre substrato de ITO, previamente tratados, através da técnica de *dip coating* a partir de uma dispersão 0,34  $\text{mg mL}^{-1}$  de nanotubos de carbono em clorofórmio, com número total de 30

dips. Posteriormente, os filmes foram submetidos a tratamento térmico em estufa por 2 h.

Para as medidas de microscopia eletroquímica de varredura os filmes de NTC utilizados foram preparados através da técnica de *drop casting*, a partir de uma dispersão  $0,3 \text{ mg mL}^{-1}$  de NTC em clorofórmio, sobre um eletrodo de carbono vítreo, com adições sucessivas da dispersão, até um total de  $0,12 \text{ mL}$ .

### 3.4 Formação dos filmes nanotubos de carbono/azul da Prússia

A obtenção dos filmes compósitos NTC/AP ocorreu a partir do método inovador, desenvolvido no Grupo de Química de Materiais,<sup>[183]</sup> que consiste na ciclagem do filme de NTC em uma solução  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl, sem a adição de íons  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , na velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . O intervalo de potencial e o número de ciclos foram ajustados de acordo com as características de cada filme (substrato, método de preparação e técnica de caracterização). Após a ciclagem, os filmes foram lavados com água destilada e passaram por tratamento térmico a uma temperatura de  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.5 Síntese eletroquímica de azul da Prússia sobre eletrodos de ITO

Os filmes de AP sobre ITO, sem a presença de NTCs, foram preparados de acordo com o procedimento descrito na literatura,<sup>[174]</sup> onde utilizou-se um eletrodo de ITO, previamente tratado, o qual foi submetido a ciclagem em potencial de  $0,0$  a  $1,0 \text{ V}$  em uma solução contendo  $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{FeCl}_3$ ,  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl e  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de HCl. Foram aplicados 20 ciclos, com posterior lavagem do eletrodo com água destilada e tratamento térmico a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.6 Técnicas de caracterização

A caracterização das amostras preparadas neste trabalho foi realizada em conjunto através de equipamentos disponíveis na Universidade Federal do Paraná e

na Monash University – Melbourne - Austrália, durante a realização do doutorado sanduíche, sob supervisão do Professor Alan M. Bond. Dentre as técnicas descritas a seguir as utilizadas durante estágio no exterior foram: microscopia de força atômica, microscopia eletrônica de varredura, microbalança a cristal de quartzo, ressonância de superfície acoplada a eletroquímica e microscopia eletroquímica de varredura.

### **3.6.1 Voltametria cíclica e cronoamperometria**

As medidas de voltametria cíclica e cronoamperometria foram obtidas em um potenciostato  $\mu$ AUTOLAB – Tipo III (Eco-Chimie) conectado a um microcomputador controlado pelo programa GPES versão 4.9. As medidas foram realizadas em uma célula de vidro com capacidade para 100 mL. Como eletrodo de trabalho foram utilizados os filmes compósitos NTC/AP depositados sobre ITO, um eletrodo auxiliar de platina e um eletrodo de referência Ag/AgCl 3 mol L<sup>-1</sup> KCl.

### **3.6.2 Difração de raios X de ângulo rasante (GIRXD)**

As medidas de GIXRD dos filmes foram obtidas em um equipamento Shimadzu XRD-7000, com radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), operando com voltagem de 40 KV e corrente de 30 mA. No caso da técnica de DRX de ângulo rasante, o ângulo incidente foi de 1° em relação à superfície do filme e o ângulo de varredura  $2\theta$  de 10–80°.

### **3.6.3 Espectroscopia Raman**

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrofotômetro Renishaw, acoplado a um microscópio óptico com resolução espacial de 1  $\mu\text{m}$ . O laser utilizado foi o de He-Ne (632,8 nm) com potência de incidência de 2 mW, na região de 300 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.6.4 Espectroscopia UV-Vis *in situ*

As medidas de espectroscopia UV-Vis *in situ* foram realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2450, utilizando uma cubeta de vidro com caminho ótico de 2,5 cm, desenvolvida em nosso grupo, e que foi utilizada concomitantemente como célula eletroquímica. O espectrofotômetro foi acoplado à um potenciostato  $\mu$ AUTOLAB – Tipo III (Eco-Chimie) utilizando como eletrodo de trabalho os diferentes filmes preparados, os quais foram posicionados perpendicularmente ao caminho ótico. Um eletrodo de Ag/AgCl foi utilizado como referência e um fio de platina como eletrodo auxiliar.

### 3.6.5 Espectroeletroquímica Raman *in situ*

Os experimentos envolvendo espectroscopia Raman *in situ* foram realizados em uma célula de três eletrodos aberta desenvolvida em nosso laboratório. Um fio de platina e um eletrodo saturado de Ag/AgCl foram usados como eletrodos auxiliar e referência, respectivamente. O eletrólito foi uma solução 0,05 mol L<sup>-1</sup> de KCl.

Os espectros Raman foram coletados utilizando o espectrofotômetro com as características mencionadas anteriormente e os potenciais fixos de -0,3, 0,6, 1,1 e 1,4 V foram aplicados utilizando um potenciostato Microquímica MQPG-01. Para aquisição de espectros de melhor qualidade, o laser foi aproximado o máximo possível do eletrólito. A Figura 24 mostra a representação esquemática do aparato experimental utilizado para realização das medidas.

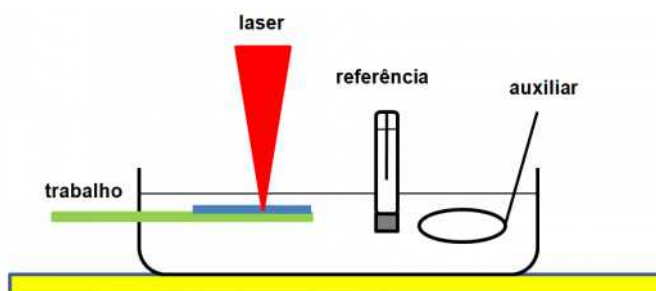


Figura 24. Representação esquemática do aparato experimental para realização das medidas de espectroeletroquímica Raman *in situ*.

### 3.6.6 Microscopia de força atômica

As imagens de AFM foram obtidas no modo semi-contato utilizando um equipamento NT-MDT Ntegra AFM (NT-MDT, Rússia), em temperatura ambiente e atmosfera de ar. Para aquisição das imagens foi utilizado uma ponteira de silício Veeco NanoProbe, frequência 69-88 KHz, com comprimento de 214  $\mu\text{m}$  e raio de curvatura  $<10$  nm.

### 3.6.7 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas diretamente sobre os filmes obtidos, utilizando um equipamento JEOL JSM-6300F FEGSEM. Um filme fino de platina foi depositado sobre a amostra, através de sputtering, antes do início das medidas.

### 3.6.8 Microbalança a cristal de quartzo

Os experimentos foram conduzidos em uma microbalança a cristal de quartzo QSense, modelo E4, acoplada a um potenciostato  $\mu\text{AUTOLAB}$  – Tipo III (Eco-Chimie). Durante as medidas, foi utilizado um cristal de quartzo com frequência de ressonância de 4.95 MHz recoberto com ouro em uma área de 1,54  $\text{cm}^2$ . Previamente, os sensores de quartzo foram limpos com etanol e secos utilizando  $\text{N}_2$ . Posteriormente, o sensor foi tratado em uma solução 1:1:3 de amônia, peróxido de hidrogênio e água destilada, respectivamente, a 75 °C por 20 minutos. Após o tratamento o sensor foi lavado com água, etanol e seco utilizando  $\text{N}_2$ .

A modificação do filme com os NTCs ocorreu através da técnica de *dip coating*, onde um total de 10 *dips* foram aplicados, fazendo uso de uma dispersão de NTCs em clorofórmio (0,5  $\text{mg mL}^{-1}$ ). As mudanças na frequência de ressonância foram obtidas para o primeiro, terceiro, quinto, sétimo e nono harmônicos e foram medidas simultaneamente com a ciclagem de potencial do sensor modificado com NTCs em uma solução contendo 1,0  $\text{mmol L}^{-1}$  de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  em 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  de KCl. O sistema eletroquímico foi constituído por um eletrodo auxiliar de platina, um eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 3  $\text{mol L}^{-1}$ ) e o sensor modificado com NTCs como eletrodo de trabalho. Para análise do comportamento eletroquímico do sensor

em diferentes eletrólitos, a solução de ferricianeto de potássio foi removida do sistema e substituída por uma solução de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> ou NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

### 3.6.9 Ressonância de plásmons de superfície (SPR) acoplada à eletroquímica

Os estudos envolvendo a técnica de SPR/eletroquímica *in situ* foram realizados em um equipamento ESPRIT Autolab acoplado a um potenciostato  $\mu$ AUTOLAB – Tipo III (Eco-Chimie). O eletrodo de trabalho foi composto por um filme de NTC (10 mL) depositado através da técnica de drop-casting a partir de uma dispersão 0.3 mg mL<sup>-1</sup> de NTC em clorofórmio, sobre um eletrodo de ouro (50 nm de espessura) depositado sobre substrato de vidro de acordo com a configuração de Kretschmann (Figura 25). Eletrodos de Ag/AgCl KCl (3 mol L<sup>-1</sup>) e platina foram utilizados como referência e auxiliar, respectivamente. Como eletrólito foi utilizado uma solução de K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 1,0 mmol L<sup>-1</sup> em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> com velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>. A janela de potencial escolhida foi de -0,3 a 0,9 V.

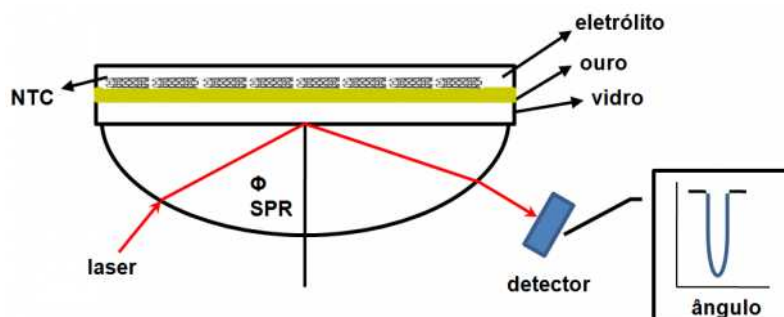


Figura 25. Configuração de Kretschmann utilizada nas medidas de SPR.

### 3.6.10 Microscopia eletroquímica de varredura ("scanning electrochemical microscopy – SECM")

As medidas foram realizadas em um microscópio eletroquímico de varredura modelo CHI910. A configuração de modo-direto foi utilizada, em um arranjo de 4 eletrodos: o filme de NTC/AP sobre o eletrodo de carbono vítreo, como eletrodo de trabalho, um ultramicro-eletrodo de Pt, com diâmetro de 25  $\mu$ m, como sensor ponta, e eletrodos de Ag/AgCl KCl (3 mol.L<sup>-1</sup>) e platina foram utilizados como referência e

auxiliar, respectivamente. Uma solução  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  em  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  foi utilizada como mediador redox para aproximação do sensor ponta sobre o eletrodo substrato NTC/AP, através do método de análise da curva.<sup>[189]</sup> Após o posicionamento do sensor, a solução mediadora redox foi removida, e a célula eletroquímica foi lavada sucessivas vezes com água destilada, com posterior utilização de uma solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{KCl}$  para monitoramento da atividade redox do eletrodo substrato NTC/AP. A Figura 26 mostra uma representação esquemática da configuração utilizada nas medidas de SECM.

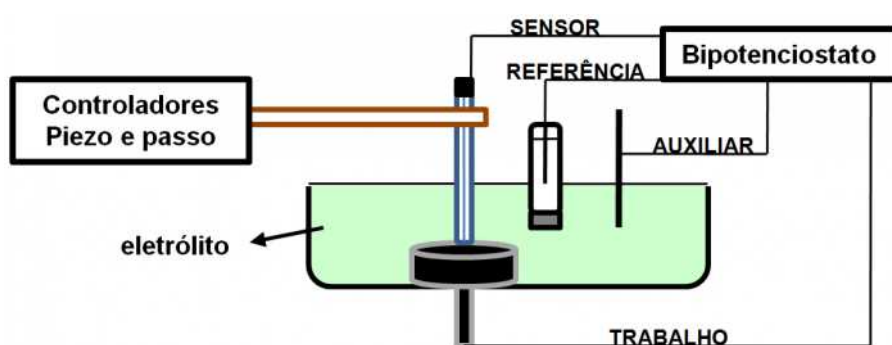


Figura 26. Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado nas medidas de SECM.

### 3.7 Determinação cronoamperométrica de $\text{H}_2\text{O}_2$

As detecções cronoamperométricas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram realizadas em uma célula de três eletrodos, com eletrodo de trabalho sendo constituído dos diferentes filmes ITO/NTC/AP, um fio de platina como contra eletrodo e um eletrodo  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  ( $\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) como referência. O experimento foi realizado utilizando uma concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na faixa de  $5,0 \times 10^{-7}$  a  $30,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ . Para detecção, uma solução estoque de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $20,3 \mu\text{L}$ , concentração de  $9,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) foi adicionada à uma solução tampão  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$  ( $40 \text{ mL}$ ,  $\text{pH } 7,3$ ). As medidas cronoamperométricas foram realizadas em um intervalo total de tempo de 6 minutos, com a solução em constante agitação magnética, temperatura ambiente e potencial de trabalho de  $0,0 \text{ V}$ . As curvas analíticas foram construídas de acordo com os valores das intensidades de corrente obtidos, após a estabilização da mesma, para cada adição  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### 3.8 Caracterização eletrocrômica do dispositivo NTC/AP/PVA/NTC/WO<sub>3</sub>

Os filmes de NTC utilizados para preparação de ambos os eletrodos (AP e WO<sub>3</sub>) foram depositados através de *dip-coating* (30 ciclos) utilizando uma dispersão de NTCs em clorofórmio (0,3 mg mL<sup>-1</sup>). A eletroformação do AP ocorreu de acordo com o método descrito no item 3.4. A deposição do WO<sub>3</sub> sobre o eletrodo de NTC foi realizada através da técnica de cronoamperometria, utilizando-se uma solução equimolar de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 25 mmol L<sup>-1</sup> em meio ácido (pH 1~2) obtido através da adição de HNO<sub>3</sub>, aplicando-se um potencial de -0,5 V por 20 minutos.<sup>[190]</sup> O filme passou por tratamento térmico a 150 °C por 2 h.

O eletrólito polimérico foi preparado através de um método similar ao descrito na literatura.<sup>[191]</sup> Em um balão de fundo redondo foram adicionados 100 mL de água destilada contendo 1,0 mL de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%) e 1,0 g de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; o sistema foi aquecido a 70 °C, sob agitação magnética, com adições sucessivas do polímero álcool polivinílico (PVA) até um total de 4,0 g. O sistema permaneceu sobre agitação magnética por 2,5 h.

As medidas de espectroeletroquímica UV-Vis *in situ*, foram realizadas utilizando-se o dispositivo confeccionado com os filmes compósitos NTC/AP e NTC/WO<sub>3</sub> juntamente como o eletrólito polimérico de PVA. A montagem dos dispositivos consistiu na síntese em separado dos filmes eletrocrômicos, posteriormente os filmes foram unidos através de um separador de aproximadamente 1,0 mm onde se acomodou o eletrólito polimérico. As respostas espectroeletroquímicas foram obtidas conectando-se o cabo do eletrodo de trabalho ao filme NTC/WO<sub>3</sub> e os cabos dos eletrodos de referência e auxiliar no filme compósito NTC/AP.

### 3.9 Processo Fenton

A aplicação do filme NTC/AP como catalisador no processo Fenton foi realizada durante o período do doutorado sanduíche, fazendo uso do parque instrumental disponível na Monash University.

No processo de degradação do corante alaranjado de metila (2,5x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>), através do processo Fenton, os experimentos foram conduzidos em um béquer



aberto com 10 mL de capacidade, equipado com agitação magnética. Os ensaios foram realizados em pH= 6 e na presença do eletrólito KCl na concentração 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

O arranjo eletroquímico constitui-se de um eletrodo Ag/AgCl como referência, um fio de platina como auxiliar e o eletrodo compósito NTC/AP como eletrodo de trabalho. O potencial aplicado durante a degradação foi de 0,0 V.

Nos experimentos utilizando os processos foto-Fenton e foto-eleto-Fenton a radiação foi fornecida por uma fonte portátil Rofin-Polilight PL6 (150 W) compreendendo o intervalo de comprimento de onda de 380 a 650 nm. A fonte foi posicionada a uma distância de 8,0 cm do béquer contendo o corante.

Uma ilustração do aparato experimental durante o processo foto-eleto-Fenton é apresentado na Figura 27. Todos os experimentos foram acondicionados em caixa protetora.

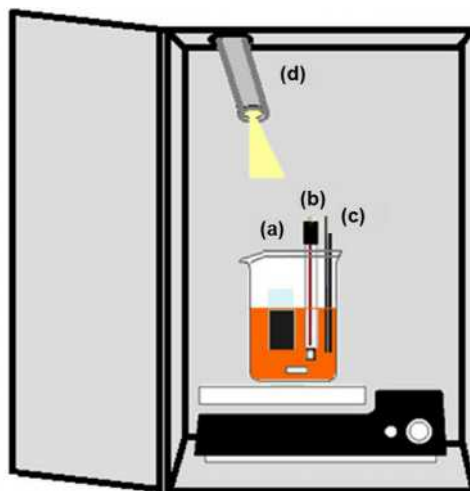


Figura 27. Aparato experimental utilizado no processo foto-eleto-fenton contendo os eletrodos de trabalho NTC/AP (a), referência (b), auxiliar (c) e a fonte de radiação (d).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Estudo da variação da temperatura na formação dos filmes de NTCs

Através do estudo da variação da temperatura no processo de secagem do solvente NMP para a formação dos filmes, objetivou-se a obtenção de um filme homogêneo sobre a placa de ITO. Assim, três temperaturas de aquecimento das placas antes da deposição da dispersão de NTCs foram estudadas: 50, 100 e 200 °C. A Figura 28 apresenta imagens dos filmes formados nas diferentes temperaturas, a partir da mesma dispersão de NTCs ( $0,32 \text{ mg mL}^{-1}$ ). Observou-se que na temperatura de 50 °C (Figura 28-a) ocorreu a aglomeração dos NTCs, principalmente na região inferior do filme, não ocorrendo portanto, a formação de um filme homogêneo. Na temperatura de 200 °C (Figura 28-c) percebe-se uma ruptura do filme, inviabilizando a utilização desta temperatura na formação do mesmo. Quando a placa foi aquecida na temperatura de 100 °C (Figura 28-b) observou-se a formação de um filme bastante homogêneo, sem a aglomeração dos NTCs e ocorrência de rupturas. Desta maneira, fixou-se essa temperatura como a ideal no processo de formação dos filmes, sendo utilizada na preparação de todos os filmes restantes utilizando NMP como solvente.

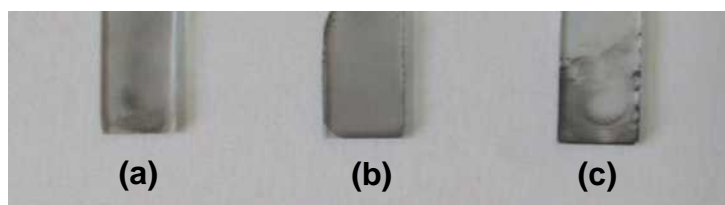


Figura 28. Filmes de NTCs preparadas em três diferentes temperaturas de aquecimento prévio das placas: 50 °C (a), 100 °C (b) e 200 °C (c).

Como mencionado anteriormente, preparou-se então 5 filmes, a partir de 5 dispersões de diferentes quantidades de nanotubos em NMP (vide parte experimental). Os filmes de NTCs preparados foram caracterizados através da técnica de espectroscopia na região do UV-Vis, na faixa de 350 a 800 nm, com os resultados apresentados na Figura 29.

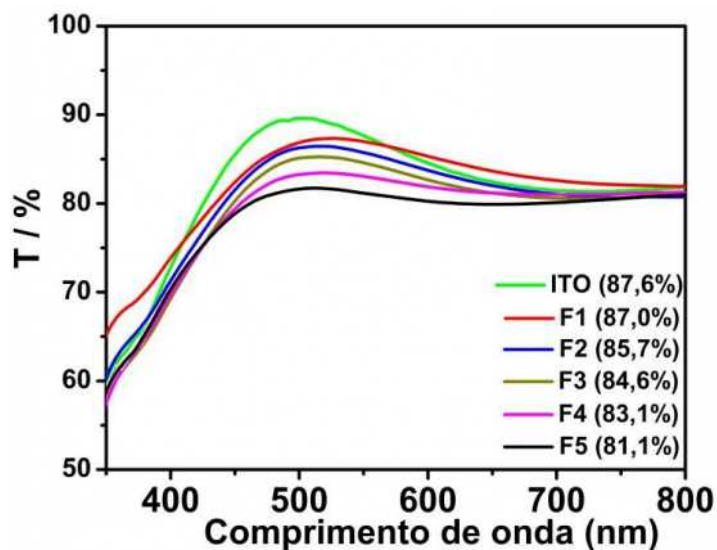


Figura 29. Espectros UV-Vis dos diferentes filmes de NTCs, comparados com o ITO e respectivos valores de transmitância em 550 nm.

Através da técnica observa-se a boa transparência em todos os filmes, quando comparado como o ITO, com altos valores de transmitância em 550 nm (mede-se a transmitância em 550 nm porque este comprimento de onda corresponde à região do visível com maior sensibilidade para o olho humano), conforme apresentado na Figura 29. Nota-se também uma diminuição dos valores de transmitância a medida que aumenta-se a quantidade de NTCs na dispersão utilizada.

#### 4.2 Formação e caracterização dos filmes NTC/AP

Visando a formação do azul da Prússia nos filmes de NTC, voltametrias cíclicas com velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  foram realizadas nos diferentes filmes de NTC em uma solução  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl em uma janela de potencial de de  $-0,3$  a  $1,4 \text{ V}$ . Lembrando que a literatura relata que para a deposição eletroquímica de AP em eletrodos de carbono, a partir de uma solução de ferricianeto, é necessário a presença concomitante de íons  $\text{Fe}^{3+}$  na solução (o que normalmente é efetivado através da adição de  $\text{FeCl}_3$ ),<sup>[192]</sup> e que a deposição de AP, sem a presença de  $\text{Fe}^{3+}$ , somente através de uma solução de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , em eletrodo de pasta de carbono, nas condições adotadas, foi reportada de maneira

inédita pelo nosso grupo de pesquisa.<sup>[183]</sup> A Figura 30 mostra os 50 primeiros ciclos voltamétricos aplicados em cada filme de NTC.

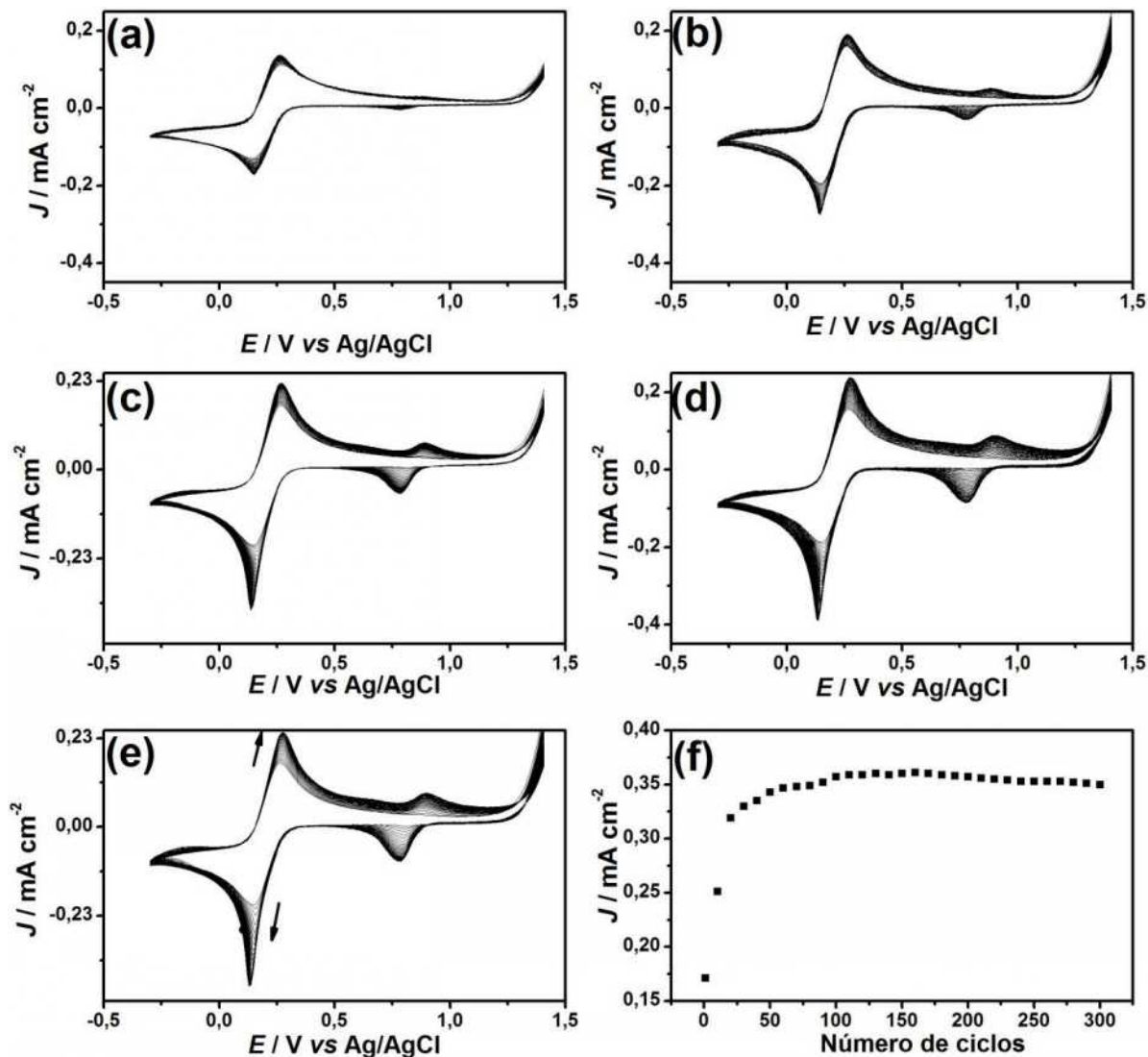


Figura 30. Voltamogramas cíclicos decorrentes da aplicação de 50 ciclos nos diferentes filmes de NTC depositados sobre ITO: F1 (a), F2 (b), F3 (c), F4 (d) e F5 (e). Variação de  $J$  para o pico catódico em 0,13 V do filme F5 de NTC modificado com AP com o número de ciclos (f). Eletrólito  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de  $K_3[Fe(CN)_6]$  em 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de KCl, velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>. Potencial: -0,3 a 1,4 V.

Todos os voltamogramas são característicos do processo de formação do azul da Prússia, com 2 pares redox relativos ao processo BP  $\rightarrow$  AP (0,13/0,27 V) e AP  $\rightarrow$  VB (0,78/0,89 V). Observa-se claramente um aumento de densidade de corrente para os picos catódicos e anódicos com o aumento do número de ciclos,

em todos os filmes, mostrando que o azul da Prússia é formado de maneira contínua na superfície do eletrodo, de forma análoga à anteriormente descrita pelo grupo para eletrodos de pasta de carbono.<sup>[183]</sup> Os voltamogramas também mostram uma diferença na densidade de corrente para os diferentes filmes, decorrente das diferentes concentrações de nanotubos de carbono utilizadas na preparação de cada filme.

No estudo da variação da densidade de corrente ( $J$ ) com o número de ciclos voltamétricos aplicados, utilizando-se o filme F5 como exemplo, a Figura 30 mostra um crescimento mais acentuado até 30 ciclos, seguido de uma mudança na inclinação da reta, ocorrendo uma situação de saturação da superfície do filme entre 100 e 150 ciclos, com um início de queda da densidade de corrente ocorrendo após 160 ciclos. Como esse comportamento foi observado para os demais filmes preparados, fixou-se para todos os filmes a aplicação de 150 ciclos voltamétricos durante o processo de formação do AP.

A Figura 31 apresenta imagens do filme de NTC, obtidos a partir da dispersão de  $0,3 \text{ mg mL}^{-1}$  de NTC em clorofórmio, preparado através do método *dip coating*, antes (a) e após a formação do AP (b).

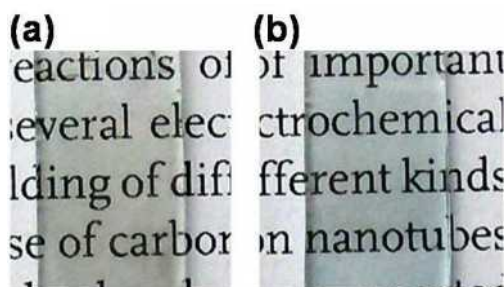


Figura 31. Imagens do filme de NTC antes (a) e após (b) a formação do AP.

É importante mencionar que o mesmo processo eletroquímico foi aplicado a eletrodos de ITO não-modificados e filmes de NTCs multiparedes preparados por rotas não-catalíticas (portanto sem a presença de espécies de Fe), e os voltamogramas estão apresentados na Figura 32. Nota-se claramente que não ocorre a formação efetiva de AP, evidenciando a importância das espécies contendo ferro encapsuladas nos NTCs neste processo.

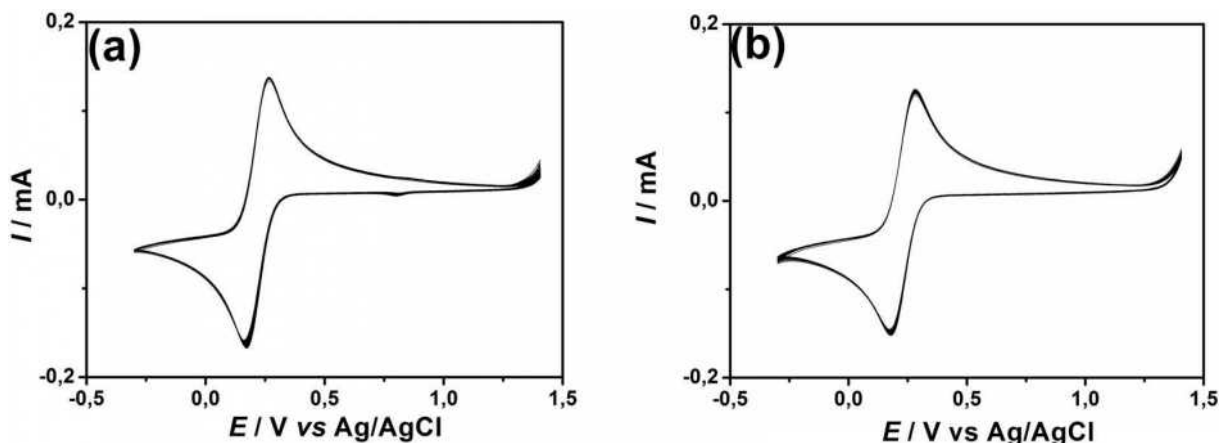


Figura 32. Voltamogramas cíclicos do substrato ITO (a) e de um filme de NTCs preparado pelo método de arco de corrente sem a presença de espécies de Fe (b). Eletrólito  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] em 0,1 mol L<sup>-1</sup> de KCl, velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>. Potencial: -0,3 a 1,4 V.

Estudos do comportamento eletroquímico dos filmes modificados com AP somente na presença do eletrólito de suporte também foram realizados. Neste caso, após a formação do AP (150 ciclos dos filmes de NTC em solução  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] / 0,1 mol L<sup>-1</sup> KCl), os filmes foram lavados com água destilada, passaram por tratamento térmico a 150 °C e posteriormente foram utilizados como eletrodo de trabalho para a realização de voltamogramas cíclicos em uma solução 0,05 mol L<sup>-1</sup> de KCl. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 33. Observa-se claramente os quatro picos referentes aos processos redox envolvendo o azul da Prússia e o branco da Prússia (0,26 e 0,12 V), e o AP e o verde de Berlin (0,90 e 0,78 V) para todos os filmes analisados. São obtidos voltamogramas com a presença de picos extremamente finos. Esse fator pode ser utilizado como um indicador da qualidade do filme de AP formado,<sup>[193]</sup> com a presença de picos finos sendo associada à uma estrutura policristalina inorgânica regular,<sup>[194]</sup> com uma distribuição homogênea de carga e taxas de transferência iônica através do filme.<sup>[193]</sup>

É interessante notar que ocorre uma diferença bastante considerável no formato do pico de redução localizado em 146 mV, com um estreitamento significativo do pico, quando comparado com os outros picos. No processo redox envolvendo o AP (equações 1 e 2), a transferência de elétrons é compensada pela entrada de cátions na estrutura, provenientes do eletrólito de suporte, mantendo assim a eletroneutralidade. A presença do KCl como eletrólito de suporte dificulta a

saída de íons  $K^+$  do  $K_4Fe_4^{II}[Fe^{II}(CN)_6]_3$  (BP). Sendo assim, a redução do  $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$  (AP) se torna mais fácil que a oxidação do  $K_4Fe_4^{II}[Fe^{II}(CN)_6]_3$ .<sup>[195]</sup>

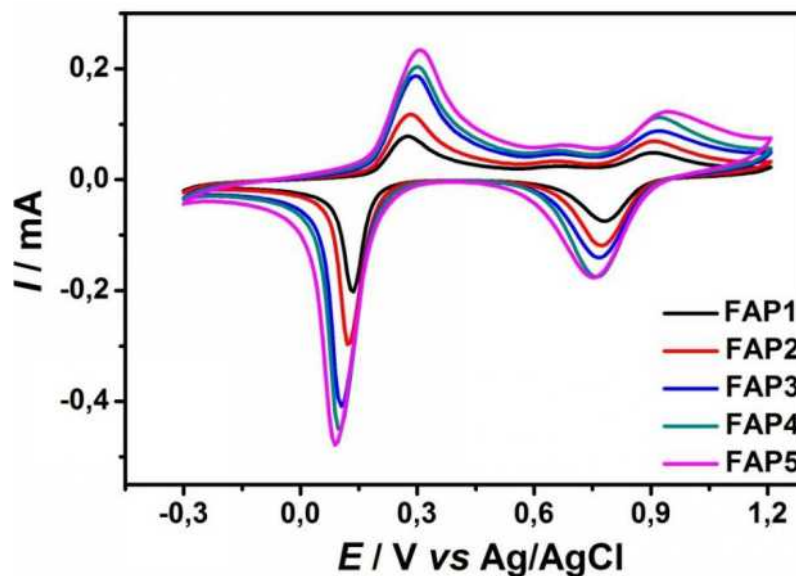


Figura 33. Voltamogramas dos filmes de NTC/AP em solução 0,05 mol L<sup>-1</sup> de KCl.

Nota-se ainda na Figura 33, que com o aumento da espessura do filme ocorre um deslocamento dos potenciais de oxidação e redução, gerando uma maior diferença de potencial entre os picos ( $\Delta E_p$ ), evidenciando uma dificuldade envolvendo tanto os processos de oxidação e redução para filmes com maior espessura.

Através dos voltamogramas apresentados na Figura 33 também foi calculado o valor estimado de concentração superficial ( $\Gamma_T$ ) e espessura ( $l$ ) do filme de azul da Prússia formado no filme de NTC utilizando equações (5) e (6).<sup>[196, 197]</sup>

$$\Gamma_T = \frac{Q}{nFA} \quad (5)$$

$$l = \frac{Q}{nFA} \cdot \frac{d^3 N_A}{4} \quad (6)$$

Onde  $Q$  é a carga (C) equivalente à área do pico de redução em 0,12 V,  $n$  o número de elétrons,  $F$  a constante de Faraday,  $N_A$  o número de Avogadro,  $d$  o parâmetro de cela unitária do azul da Prússia (1,01 nm) e  $A$  é a área do eletrodo (cm<sup>2</sup>). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores estimados de concentração superficial e espessura do AP para cada filme obtido.

Filme	$C_T$ ( $\cdot 10^{-9}$ mol.cm <sup>-2</sup> )	Espessura ( $\mu$ m)
FAP1	2,74	0,43
FAP2	4,00	0,63
FAP3	7,67	1,21
FAP4	9,78	1,55
FAP5	10,74	1,70

A estabilidade dos filmes NTC/AP foi investigada utilizando como eletrólito uma solução de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> (Figura 34-a-e). É observada, para todos os filmes, uma excelente estabilidade após a aplicação de 50 ciclos voltamétricos, com inexpressivo decaimento da intensidade de corrente. Esta estabilidade apresentada pelos filmes compósitos NTC/AP é ainda mais pronunciada levando em conta a ampla janela de potencial empregada nesse estudo (-0,3/1,2 V), atestando sua capacidade tanto para o processo redox BP  $\leftrightarrow$  AP quanto AP  $\leftrightarrow$  VB.

Diferentemente, quando um filme de AP, sintetizado eletroquimicamente, mas sem a presença de NTC é submetido ao processo de ciclagem (Figura 34-f), nota-se uma diminuição drástica da intensidade de corrente ao decorrer de 50 ciclos. A estabilidade do filme ITO/NTC/AP frente ao filme ITO/AP fica mais evidente quando se compara o desempenho de ambos de acordo com as flutuações na intensidade de corrente ao longo dos ciclos voltamétricos, como apresentado na Figura 34-g. A alta estabilidade dos filmes contendo NTCs tem sido associada a um efeito sinérgico entre essas estruturas carbonáceas e o AP. Esse efeito pode ser atribuído à interação  $\pi$ - $\pi$  entre os NTCs, que atuam como doadores de elétrons, e o azul da Prússia, o qual atua como receptor de elétrons. Interações de caráter iônico entre os íons de ferro do AP e os grupos funcionais na superfície dos NTCs também podem contribuir para uma interação forte entre esses materiais.<sup>[198, 199]</sup>



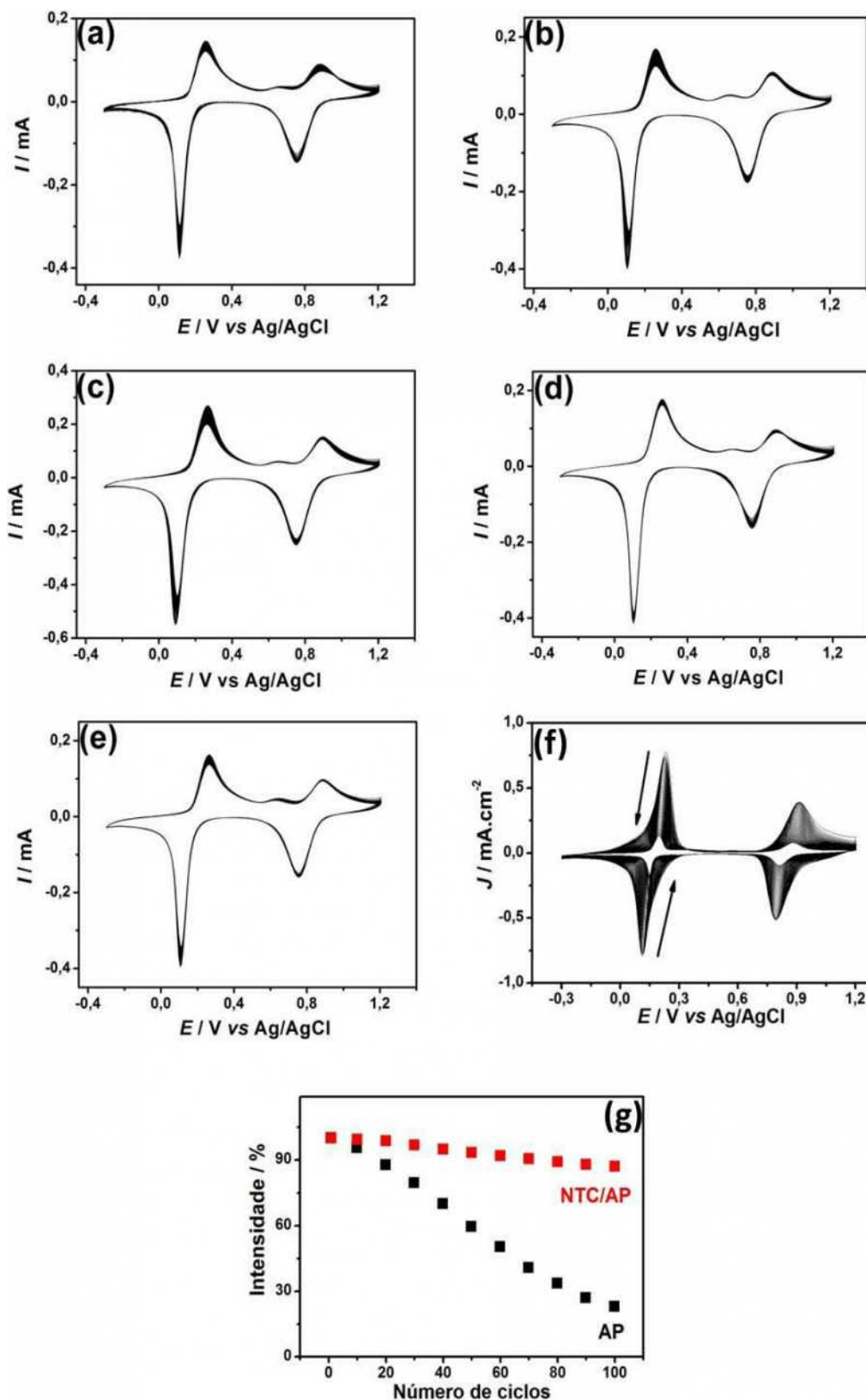


Figura 34. 50 ciclos voltamétricos em solução  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl após deposição do AP sobre os filmes ITO/NTC: FAP1 (a); FAP2 (b); FAP3 (c); FAP4 (d); FAP5 (e) e sobre o substrato ITO (f). Flutuações na intensidade de corrente referente ao FAP5 e o substrato ITO (g).

Após a formação do azul da Prússia nos filmes de NTCs, voltametrias cíclicas foram realizadas nos diferentes filmes em uma solução  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  de KCl em uma janela de potencial de  $-0,3$  a  $1,2 \text{ V}$ , em diferentes velocidades de varredura, visando o estudo do perfil voltamétrico e do processo de transporte de massa dos eletrodos. Para cada filme foram analisadas as seguintes velocidades de varredura:  $10$ - $100$ ,  $200$ ,  $300$ ,  $400$  e  $500 \text{ mV s}^{-1}$  (Figura 35).

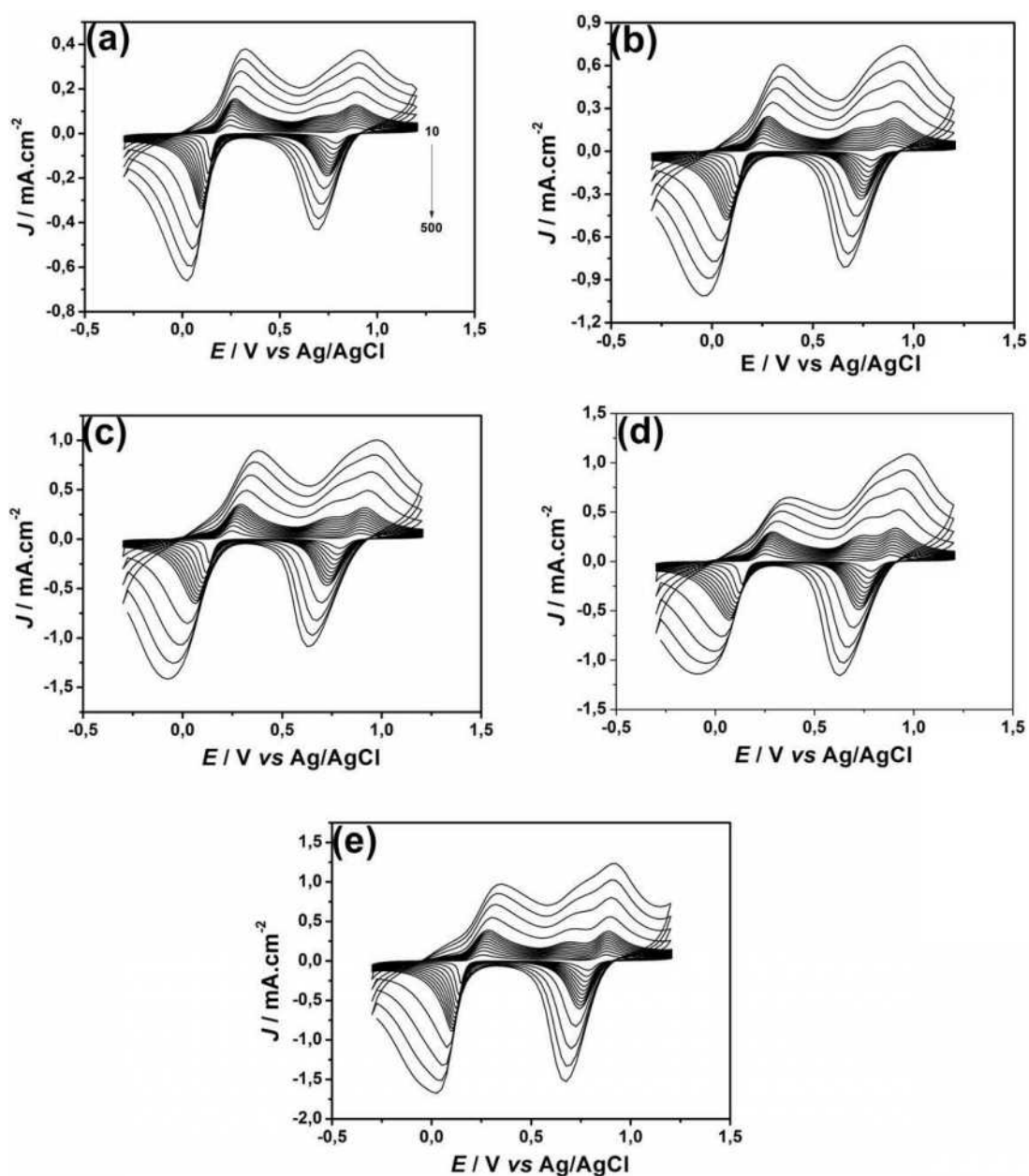


Figura 35. Comportamento voltamétrico dos filmes FAP1 (a), FAP2 (b), FAP3 (c), FAP4 (d) e FAP5 (e) para diferentes velocidades de varredura de potenciais ( $10$ - $100$ ,  $200$ ,  $300$ ,  $400$  e  $500 \text{ mV s}^{-1}$ ) em solução  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl, no intervalo de potencial de  $-0,3$  a  $1,2 \text{ V}$ .

A Figura 35 mostra os voltamogramas para os filmes, onde observa-se um pequeno aumento da diferença de potencial entre o pico anódico e catódico com o aumento da velocidade de varredura. Observa-se um comportamento linear da intensidade de corrente ( $I_p$ ) com a raiz quadrada da velocidade de varredura ( $v^{1/2}$ ) para os filmes (Figura 36).

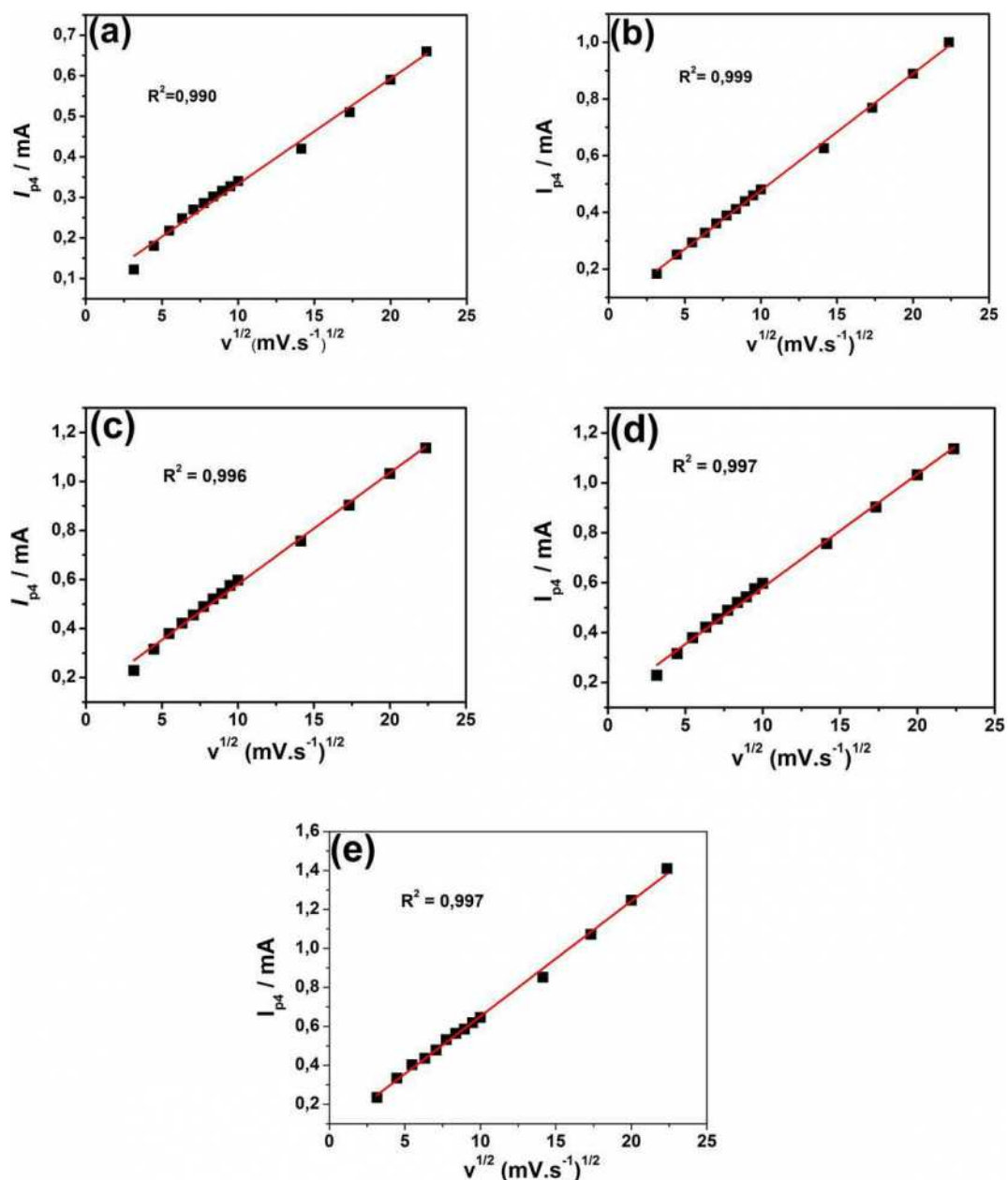


Figura 36. Relação da intensidade de corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para os filmes: FAP1 (a); FAP2 (b); FAP3 (c); FAP4 (d) e FAP5 (e).

Quando o transporte difusional dentro do filme é o fator limitante do processo de percolação (quando a camada de depleção gerada pela reação redox não se estende até a interface filme-eletrólito), então a resposta voltamétrica exibe um comportamento tipicamente difusional no potencial seguido ao pico. Isso se deve ao fato da velocidade do processo ser muito inferior à escala de tempo do experimento,<sup>[200]</sup>

Outro parâmetro interessante e que atesta uma boa reversibilidade é a obtenção do valor unitário para relação  $Q_a$  (carga do pico anódico) /  $Q_c$  (carga do pico catódico) para todos os filmes preparados.<sup>[201]</sup>

Os filmes preparados a partir da dispersão dos NTC em NMP foram caracterizados através da técnica de espectroscopia na região do UV-Vis, na faixa de 350 a 800 nm. A Figura 37 mostra os espectros dos cinco filmes compósitos NTC/AP (c-g) de um filme contendo apenas NTC (b) e do substrato ITO (a). Fica evidente que tanto o substrato quanto os NTC não apresentam bandas de absorção significativas na região do visível. Os filmes compósitos, no entanto, exibem uma banda em 680 nm, característica do AP<sup>[202]</sup>, referente a transições eletrônicas do tipo metal-ligante-metal, denominadas transições de intervalência.<sup>[89]</sup>

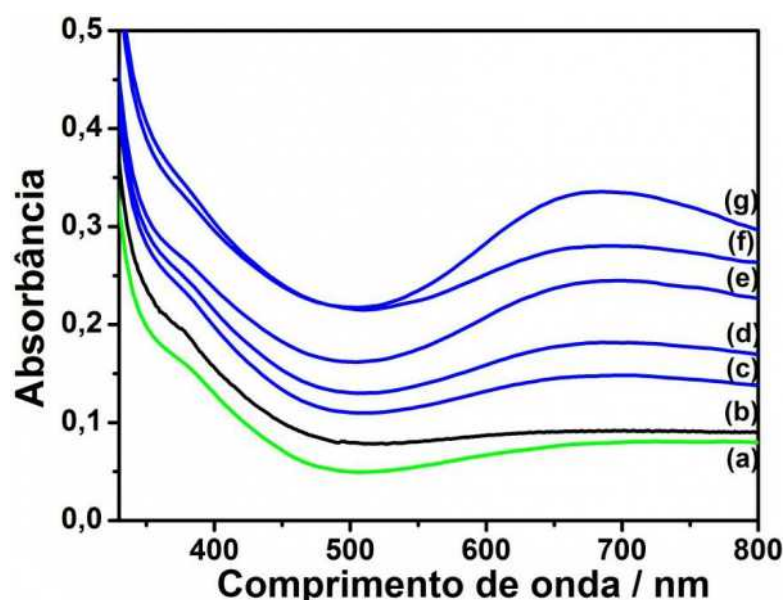


Figura 37. Espectros UV-Vis dos diferentes materiais analisados: ITO (a), NTC (b) FAP1 (c), FAP2 (d), FAP3 (e), FAP4 (f) e FAP5 (g).

Também fica evidente a partir da Figura 37 que a intensidade desta banda aumenta da amostra FAP1 para FAP5, o que indica que a quantidade de AP eletroquimicamente formado é proporcional a quantidade de NTC inicialmente depositado sobre os eletrodos.

Para realização das medidas de espectroeletróquímica UV-Vis in situ, utilizou-se os filmes compósitos NTC/AP preparados a partir da dispersão dos NTC em NMP (FAP1, FAP2, FAP3, FAP4 E FAP5). Foram aplicados os seguintes potenciais em uma solução  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl:  $-0,3$ ,  $-0,2$ ,  $-0,1$ ,  $0,0$ ,  $0,1$ ,  $0,2$ ,  $0,3$ ,  $0,4$ ,  $0,5$ ,  $1,1$ ,  $1,4$  V. Esses potenciais foram escolhidos de acordo com o voltamograma obtido para o AP (Figura 34-a) visando um estudo detalhado da absorvância de acordo com a aplicação de diferentes potenciais.

Os espectros referentes ao filme FAP5 modificados com AP de acordo com os potenciais aplicados estão presentes na Figura 38.

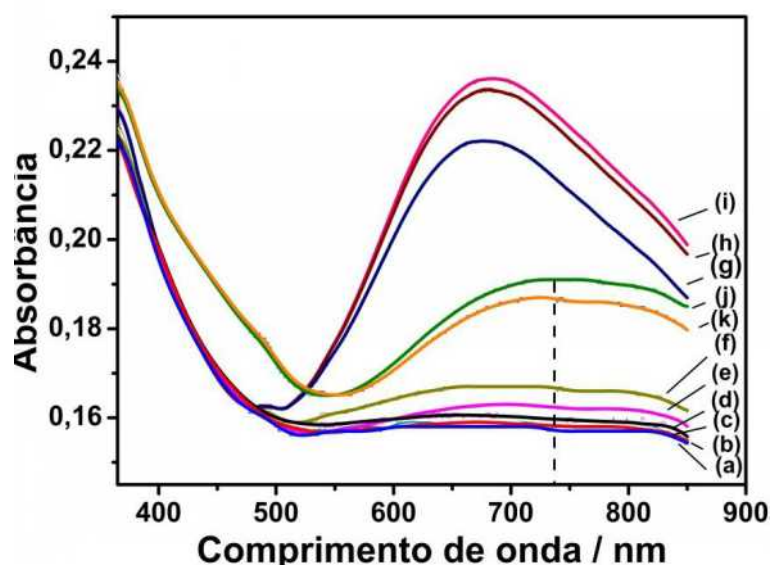


Figura 38. Espectros UV-Vis dos diferentes filmes de NTC modificados com AP em solução de KCl  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  nos seguintes potenciais:  $-0,3$  (a),  $-0,2$  (b),  $-0,1$  (c),  $0,0$  (d),  $0,1$  (e),  $0,2$  (f),  $0,3$  (g),  $0,4$  (h),  $0,5$  (i),  $1,1$  (j),  $1,4$  V (k).

Nos potenciais de  $-0,3$  até  $0,0$  V (Figura 38-a-d), região onde ocorre a presença da forma reduzida do AP, branco da Prússia, não observa-se nenhuma banda na região do visível, sendo esse filme incolor. A partir de  $0,1$  V (Figura 38-e) inicia-se um processo de absorção com  $\lambda=680$  nm, atingindo o valor máximo de absorção no potencial de  $0,5$  V (Figura 38-i), característica da transição de

intervalência do AP, como discutido anteriormente. No potencial de 1,1 V (Figura 38-j), onde ocorre a presença do verde de Berlin, ainda pode ser observada a banda no visível. Esse fato pode ser explicado por não ocorrer a oxidação total do AP, sendo que a literatura reporta que nesse potencial (1,1 V) cerca de 1/3 dos íons  $\text{Fe}^{\text{II}}$  não são oxidados.<sup>[87, 203]</sup>

Um fato bastante interessante é que mesmo em potencial de 1,4 V (Figura 38-k) não ocorre a oxidação total do AP. Nestes potenciais mais positivos também é observado um deslocamento da banda em 680 nm para maiores valores de comprimento de onda (720 e 742 nm, respectivamente) e que pode ser atribuído à perda de energia Coulômbica de desestabilização no processo de transferência eletrônica.<sup>[89]</sup>

Também é observado uma banda em 422 nm nos espectros dos filmes mais oxidados, referente ao processo de transferência de carga ligante metal ( ${}^2T_{1g} \rightarrow {}^2T_{2g}$ ).<sup>[203]</sup> Nota-se ainda a presença de uma banda em 492 nm, a qual pode ser atribuída à presença de óxido de ferro, presente nos NTC, mais especificamente  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .<sup>[204, 205]</sup>

A Figura 39 mostra os difratogramas de raios X para o substrato ITO, o filme de nanotubos de carbono F5 e para o mesmo filme após a formação do AP. A Figura 39-a mostra o difratograma referente ao substrato ITO utilizado, o qual apresenta os picos característicos do mesmo. Após a preparação do filme de NTCs os picos referentes ao substrato não são mais observados (mostrando a eficácia da técnica na caracterização dos filmes), e o difratograma apresenta o pico (002) característico de MWCNT, além do pico (110) do  $\alpha\text{-Fe}$  (Figura 39-b).<sup>[186]</sup> Após a eletrodeposição do AP, além dos picos citados anteriormente, observa-se também o pico (200) do azul da Prússia de estrutura cúbica de face centrada.<sup>[206]</sup>

Os filmes NTC/AP também foram analisados através de espectroscopia Raman. Os espectros foram coletados diretamente no filme, ou seja, exatamente na superfície ativa do mesmo. Antes da aplicação dos ciclos e consequente eletrossíntese do AP, o espectro é característico de NTCs, com a presença das bandas D, G e G' (Figura 40-A-a). A banda D, em  $1333\text{ cm}^{-1}$ , é um modo proibido que se torna ativo no Raman devido à relaxação induzida por defeitos (heteroátomos, vacâncias). A banda G ( $1582\text{ cm}^{-1}$ ) é atribuída a vibrações de estiramento simétrico C=C no plano (modo  $E_{2g}$ ) e a banda G', em  $2663\text{ cm}^{-1}$ , é um

sobretudo da banda D e pode ser relacionada com a organização estrutural no plano bidimensional.<sup>[207, 208]</sup>

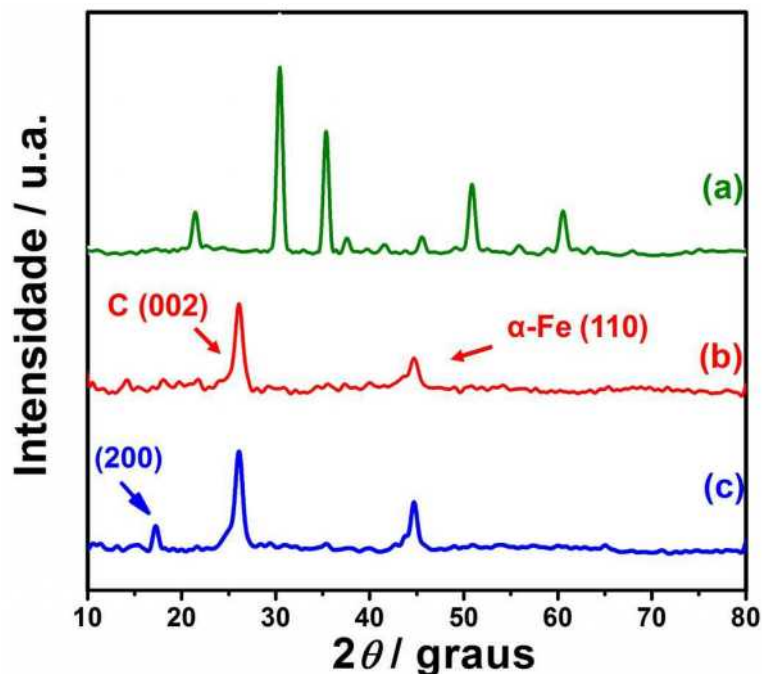


Figura 39. Difrátogramas de raios X do substrato ITO (a), do filme de NTC F5 (b) e do filme de NTC após a formação do AP (c).

Após a aplicação dos ciclos voltamétricos e posterior lavagem da superfície com H<sub>2</sub>O destilada, o espectro (Figura 40-A-b) apresenta, além das bandas características de NTC, mais duas bandas centradas em 2082 e 2153 cm<sup>-1</sup>, características do AP,<sup>[209, 210]</sup> sendo que essas bandas podem ser atribuídas ao estiramento C≡N da estrutura do AP. A frequência do estiramento C≡N é sensível ao ambiente da ligação, sendo governada pela eletronegatividade, estado de oxidação e o número de coordenação do metal ao qual está ligado. O grupo C≡N atua como doador σ, doando elétrons ao metal e também como receptor π, recebendo elétrons do metal. A doação σ tende a aumentar a frequência do estiramento C≡N, pois elétrons são removidos do orbital 5σ, o qual é de caráter antiligante, enquanto a retrodoação π tende a diminuir a frequência do estiramento, pois ocorre a acomodação de elétrons no orbital antiligante 2pπ\*. Portanto, maiores estados de oxidação fortalecem a doação σ, aumentando a frequência do estiramento C≡N. Dessa maneira, pode-se atribuir a banda em 2093 cm<sup>-1</sup> ao estiramento C≡N ligado ao Fe<sup>II</sup> e a banda em 2156 cm<sup>-1</sup> ao estiramento C≡N ligado ao Fe<sup>III</sup>.<sup>[211]</sup>

Outra banda característica do AP está centrada em  $535\text{ cm}^{-1}$  e corresponde ao estiramento Fe-CN.<sup>[211]</sup> Também é observado um ombro em  $2121\text{ cm}^{-1}$ , banda esta que pode ser atribuída à co-precipitação e/ou adsorção de íons ferri ou ferrocianeto.<sup>[203, 210, 212]</sup>

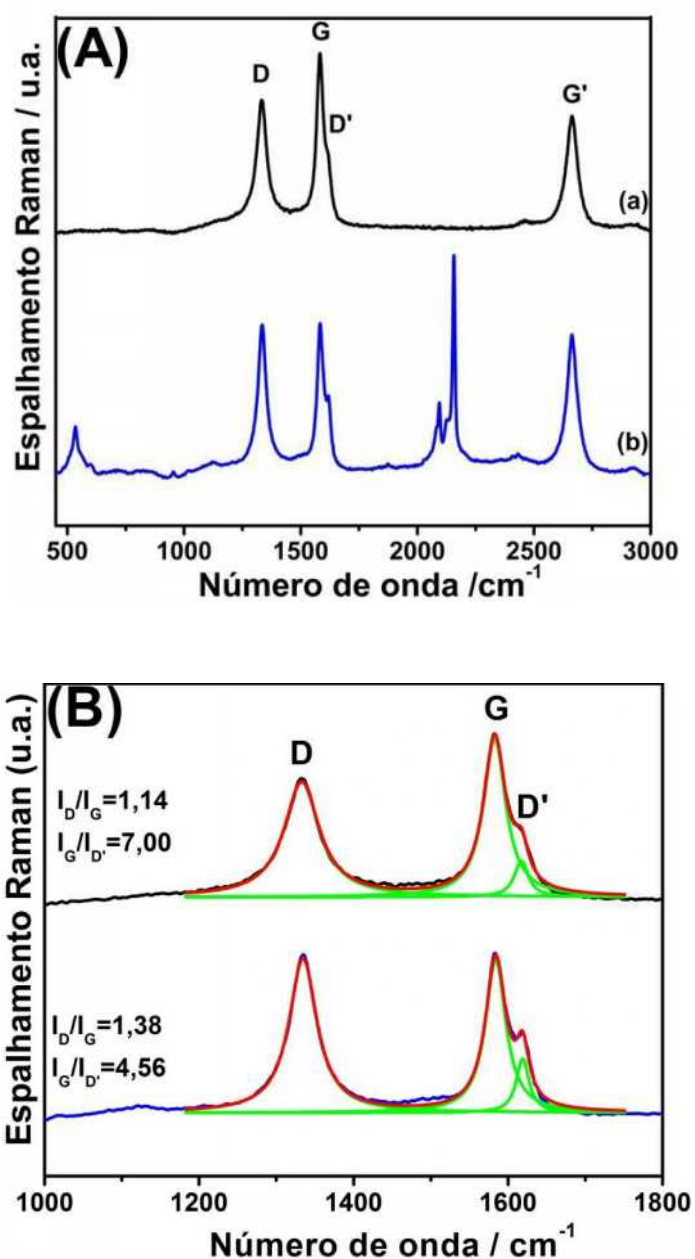


Figura 40. A) Espectros Raman do filme de NTC antes (a) e após (b) varredura de 150 ciclos voltamétricos em solução  $1 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}\text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  /  $0,1\text{ mol L}^{-1}\text{ KCl}$ , em detalhe (B) deconvolução das bandas presentes na região de 1000 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  dos espectros ilustrados em (A).



Quando observa-se em detalhe os espectros mostrados anteriormente, na região onde encontram-se as bandas D e G dos nanotubos, informações de grande importância são extraídas. A Figura 40-B mostra que além das bandas mencionadas anteriormente, ocorre a presença da banda D' em aproximadamente  $1618\text{ cm}^{-1}$ . A presença da banda D', assim como a banda D, está associada a algum tipo de desordem estrutural no NTC, principalmente devido à presença de defeitos na rede hexagonal do grafeno.<sup>[213, 214]</sup> Esta banda estava presente na forma de um ombro na amostra de NTC.

A intensificação da banda D' após a formação do AP pode ser mensurada pela relação de intensidades entre a banda G e banda D' ( $I_G/I_{D'}$ ), valores estes que podem ser obtidos através do cálculo das áreas das respectivas bandas por deconvolução Lorentziana, conforme mostrado na Figura 40-B. É observado que o valor de  $I_G/I_{D'}$  cai de 7,00 no NTC para 4,56 no NTC modificado com AP. O aumento na desordem estrutural do NTC após a formação do AP é indicada também pelo aumento de intensidade da banda D em relação a banda G, expressado pela relação  $I_D/I_G$ , a qual aumenta de 1,14 no NTC para 1,38 no NTC modificado. O aumento de intensidade relativa da banda D após a formação do AP indica que há uma perda de simetria translacional, ou seja, criou-se um momento de dipolo local que é refletido como um defeito estrutural, interrompendo a deslocalização  $\pi$  e aumentando o caráter  $sp^3$ . Estes fatos podem estar associados a uma forte interação entre os NTC e o AP,<sup>[164, 165, 215]</sup>. Estes dados indicam claramente que há uma interação formal entre o NTC e o AP no compósito e não uma simples adsorção física.

A variação na relação de intensidades entre as bandas atribuídas aos nanotubos de carbono poderia estar acontecendo simplesmente devido à aplicação dos 150 ciclos voltamétricos durante o processo de formação do AP. Sendo assim, foram coletados espectros de um filme de NTCs antes e após aplicação de 150 ciclos voltamétricos em KCl, os espectros obtidos estão apresentados na Figura 41. Antes da aplicação dos ciclos, Figura 41-a, o valor da relação  $I_D/I_G$  é 1,00, chegando-se a um valor de 1,16 após aplicação de 150 ciclos, bem inferior ao observado no nanocompósito (1,38). Esse resultado mostra que apesar do processo de ciclagem eletroquímica causar uma certa desorganização no nanotubo, o efeito causado por uma interação formal entre os NTCs e o AP é um fator relevante, e a interpretação da interação NTC/AP discutido anteriormente pode ser considerada correta.

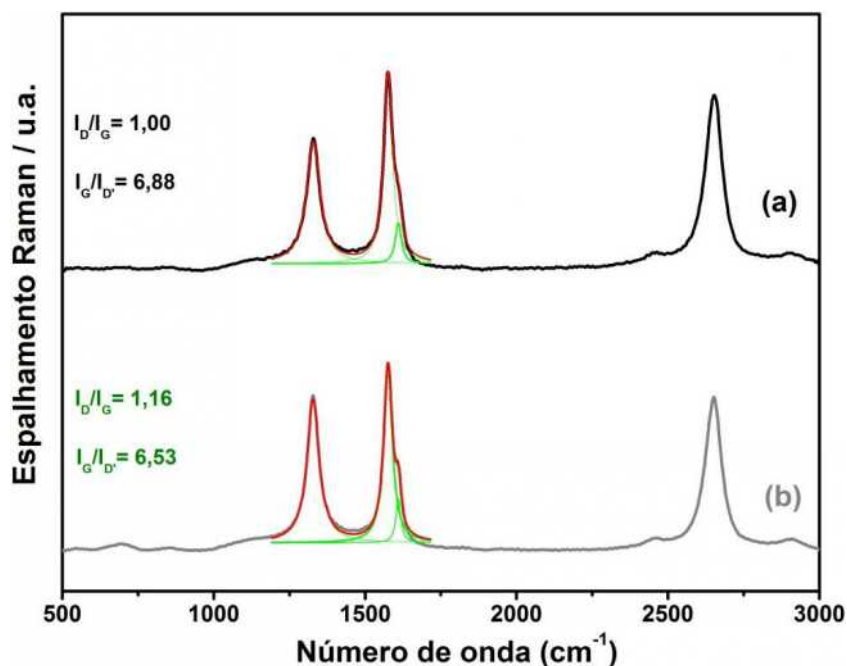


Figura 41. Espectros Raman do filme de NTCs antes (a) e após (b) varredura de 150 ciclos voltamétricos em solução 0,1 mol.L<sup>-1</sup> KCl.

Um resultado bastante revelador também é observado quando são comparados os valores de  $I_G/I_D$ : 6,88 antes da aplicação de 150 ciclos (Figura 41-a) e 6,53 após a ciclagem (Figura 41-b). Esses valores apresentam uma variação muito pequena entre si quando comparados com os valores de pré e pós modificação do filmes de NTCs com AP (Figura 40), constatando assim a grande sensibilidade dessa relação no que diz respeito de defeitos estruturais paredes dos NTCs pelo AP.

A realização de medidas espectroeletróquímicas Raman do eletrodo de NTC modificado com azul da Prússia visou uma melhor elucidção do comportamento voltamétrico do AP formado na superfície do eletrodo, de acordo com os diferentes potenciais aplicados. Para realização desses experimentos, foi utilizado como eletrólito uma solução 0,5 mol.L<sup>-1</sup> de KCl.

Os potenciais aplicados foram correspondentes aos diferentes estados de oxidação do AP de acordo com o voltamograma apresentado na Figura 34, onde se desejou obter a formação do branco da Prússia em -0,1 V, o azul da Prússia em 0,5 V e o verde de Berlin em 1,1 e 1,4 V. A Figura 42 apresenta os espectros Raman utilizando o laser de He-Ne, ( $\lambda=632,8$  nm) do eletrodo de NTC modificado com AP em cada potencial aplicado.

O espectro obtido com potencial aplicado de 0,5 V (AP) é igual ao apresentado anteriormente (Figura 40-A), do eletrodo modificado sem a aplicação de nenhum potencial; no espectro referente ao potencial aplicado de -0,1 V, observa-se somente a banda centrada em  $2091\text{ cm}^{-1}$ , de pequena intensidade, referente ao estiramento  $\text{C}\equiv\text{N}$  associado ao  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , além da banda em  $2128\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento  $\text{C}\equiv\text{N}$  do íon adsorvido. Este espectro indica a ausência de espécies  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (devido à ausência da banda em  $2157\text{ cm}^{-1}$ ), e confirmando que neste potencial o BP é a espécie predominante.

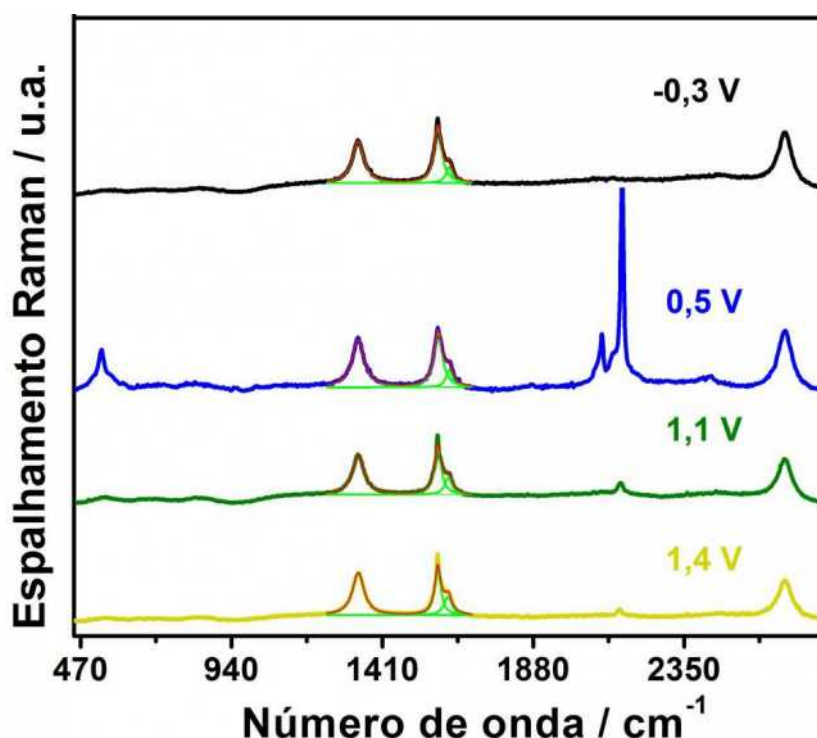


Figura 42. Espectros Raman ( $\lambda=632,8\text{ nm}$ ) do eletrodo de NTC modificado com AP nos diferentes potenciais aplicados: -0,1 V (BP); 0,5 V (AP); 1,1 e 1,4 V (VB).

No espectro onde o potencial aplicado foi de 1,1 V, ocorre a presença apenas da banda em  $2153\text{ cm}^{-1}$ , onde o estiramento  $\text{C}\equiv\text{N}$  está associado ao  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , confirmando a oxidação para o verde de Berlin, e ausência significativa de íons  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (dada a ausência da banda em  $2093\text{ cm}^{-1}$ ).

Um fato interessante é que as bandas do AP, quando da aplicação de 0,5 V, possuem uma intensidade muito maior comparado com os espectros obtidos em outros potenciais. Apesar de, como mencionado anteriormente, a aplicação de diferentes potenciais gerarem diferentes intensidades das bandas atribuídas ao AP,

a intensificação de todas as bandas referente ao AP (0,5 V) é decorrente do efeito chamado Raman ressonante. Quando o comprimento de onda da linha excitante do laser se encontra dentro do contorno das bandas de adsorção do composto ocasiona o efeito Raman ressonante, que resulta numa intensificação das bandas associadas aos cromóforos, modificando o perfil do espectro Raman.<sup>[216, 217]</sup> Este é exatamente o caso do AP, onde o comprimento de onda do laser do experimento (632,8 nm) está próximo ao da banda de absorção do AP (Figura 38).

Mudanças nas bandas relacionadas aos nanotubos também ocorrem nos diferentes potenciais. De acordo com a Tabela 2, observa-se que a medida que são aplicados potenciais mais positivos a relação  $I_D/I_G$  aumenta, e a relação  $I_G/I_{D'}$  diminui, indicando um aumento da desordem estrutural do material, e conseqüente oxidação dos NTCs com a aplicação dos diferentes potenciais.

Tabela 2. Valores de  $I_D/I_G$  e  $I_G/I_{D'}$  obtidos através da deconvolução dos espectros apresentados na Figura 42.

Potencial (V)	$I_D/I_G$	$I_G/I_{D'}$
-0,3	1,13	4,31
0,5	1,28	4,10
1,1	1,44	2,65
1,4	1,70	2,00

A formação do AP sobre os NTC ocorre através de uma reação heterogênea, entre as espécies de ferro presentes no interior dos NTC e o  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  em solução, a qual é conduzida através da aplicação de ciclos voltamétricos, como demonstrado nos estudos anteriores. O acompanhamento das modificações de morfologia do filme neste processo foi realizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o filme preparado utilizando a dispersão de NTCs em clorofórmio, e os resultados estão ilustrados na Figura 43.

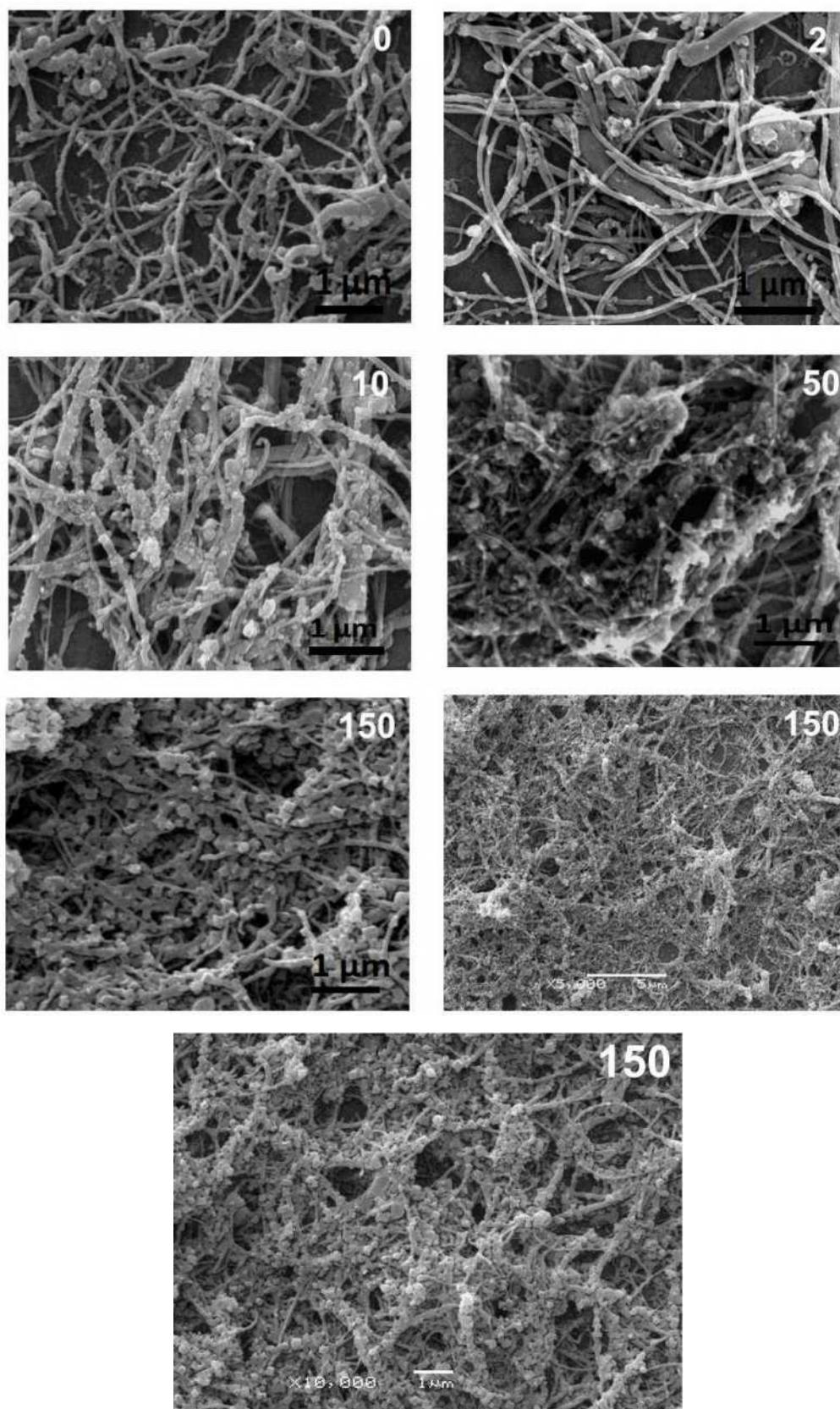


Figura 43. Imagens de microscopia eletrônica de varredura após a formação do AP sobre NTCs com a aplicação dos respectivos ciclos voltamétricos.

Uma grande presença de NTC com um número bastante pequeno de outras formas de carbono, além de uma excelente homogeneidade, é observada no filme de NTC antes da eletrosíntese do AP (Figura 43). Nota-se uma morfologia “spaghetti-like” para os filmes de NTC. Após a aplicação de 2 ciclos voltaméticos, observa-se a presença de algumas nanopartículas depositadas sobre os nanotubos de carbono. Após a aplicação de 10 ciclos, a presença de nanocubos de AP é bastante evidente, os quais já começam o processo de decoração das paredes dos NTC. Este processo é intensificado em 50 ciclos e após a aplicação de 150 ciclos voltaméticos, nanocubos da ordem de 70 nm são obtidos. Esse estudo revela claramente que o AP só se forma sobre os NTC, pois em nenhum momento se observa a presença do AP nas regiões do substrato onde não há NTC. Estes resultados evidenciam novamente que as espécies de Fe de dentro dos nanotubos são fundamentais para a formação do AP, e que o nanocompósito é obtido com uma interação íntima entre o nanotubo e o AP.

O mapeamento elementar utilizando análise dispersiva de raios X (EDS) é apresentado na Figura 44. Esse estudo revela para o filme de NTC antes da formação do AP (Figura 44-a) a presença de picos atribuídos a C e Fe, elementos constituintes dos NTC, além de O e In, elementos presentes no substrato de ITO utilizado nas medidas.

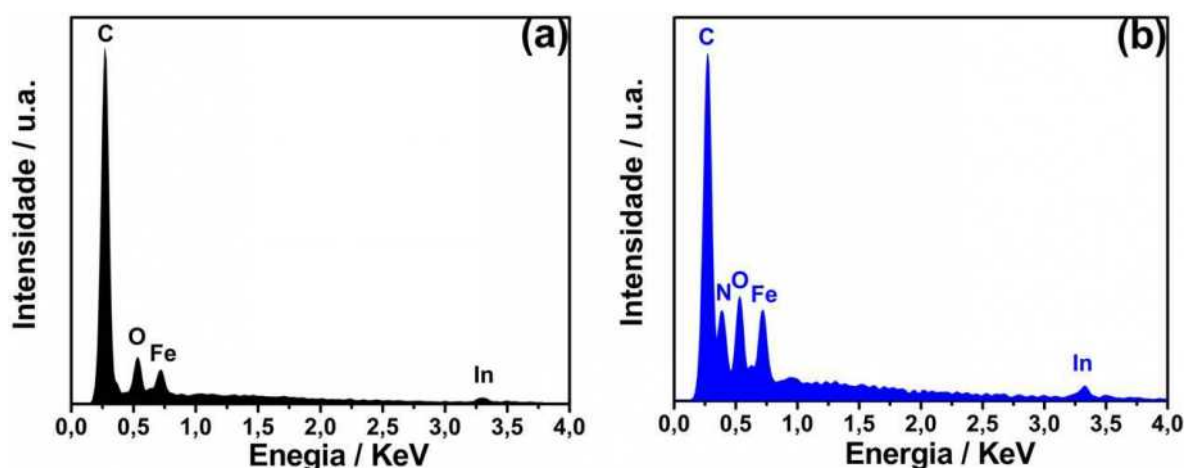


Figura 44. Mapeamento por EDS do filme de NTC antes (a) e após a formação do AP.

Após a formação do AP, observa-se na Figura 44-b, além dos picos relatados anteriormente, o pico atribuído ao nitrogênio, característico do AP.

Nota-se também, após a formação do AP, um aumento na relação de intensidade entre os picos Fe/C, que passa de 0,08 para 0,22. Outra informação importante obtida através do EDX, é a ausência do pico atribuído ao potássio, indicando como fórmula estrutural para o AP  $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ .

A morfologia do AP formado, quando da utilização dos NTCs no substrato, difere significativamente quando comparado com um filme formado somente sobre o substrato ITO (e portanto sem utilização dos NTCs) utilizando o método eletroquímico comumente utilizado na literatura para síntese de material, filme esse que é caracterizado pela formação de um material bulk de característica rugosa, como mostrado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura apresentadas na Figura 45.

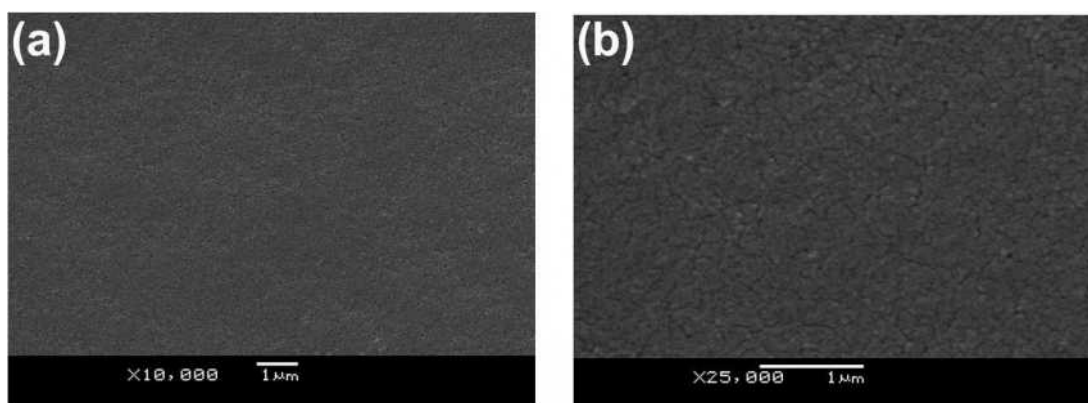


Figura 45. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes de AP sobre ITO. Potencial utilizado: 0,0 a 1,0 V. Foram aplicados 20 ciclos. Solução:  $2,0 \times 10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $2,0 \times 10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{FeCl}_3$ ,  $0,1$  mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{KCl}$  e  $1,0 \times 10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{HCl}$ .

Um filme do nanocompósito NTC/AP foi também analisado por AFM, e o resultado está presente na Figura 46. O resultado topográfico é bastante concordante com os dados coletados MEV, com o típico arranjo tipo espaguete. Nota-se também a presença de nanocubos de AP sobre as paredes dos NTCs (um deles apontado na Figura 46-a). A espessura do filme foi de  $1,0 \mu\text{m}$ , concordando com o valor de  $1,2 \mu\text{m}$  estimado por voltametria cíclica, de acordo com a equação 6.

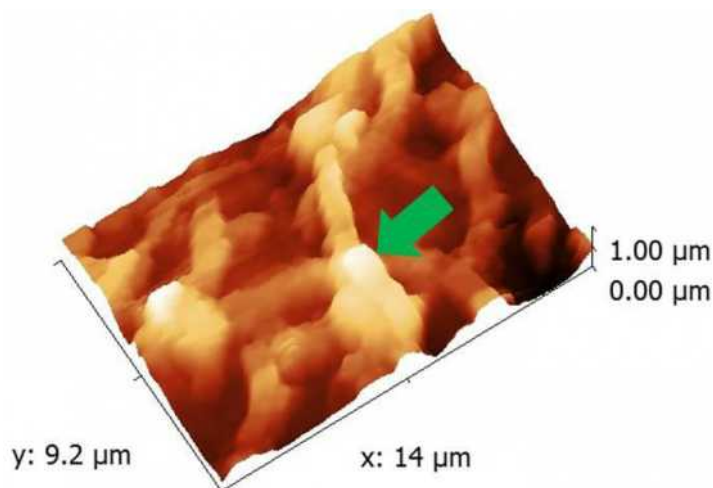


Figura 46. (a) Imagem de AFM do filme compósito NTC/AP após a aplicação de 150 ciclos voltamétricos.

Visando uma melhor compreensão do mecanismo de formação do AP sobre o eletrodo de NTC, empregou-se a técnica de ressonância de plásmons de superfície (SPR – “surface plasmon resonance”) acoplada a eletroquímica. Essa técnica propicia monitorar alterações na interface eletrodo/solução,<sup>[218]</sup> com monitoramento *in-situ* do processo de formação do AP. A técnica de ressonância de plásmons de superfície relaciona-se com propriedades ópticas, e pode ser empregada para estudos de fenômenos de superfície, monitorando a medida da mudança do índice de refração devido, por exemplo, a ligação de uma camada orgânica à superfície de um metal.<sup>[219]</sup> No sistema adotado neste trabalho, ocorre o acoplamento da radiação aos elétrons livres oscilantes do filme, de forma que alterações nas proximidades da interface metal/ambiente leva a uma alteração nas condições de ressonância do sistema, ocorrendo, assim, um deslocamento no ângulo SPR.<sup>[218]</sup>

Dessa maneira, foi verificado o comportamento voltamétrico de um eletrodo de ouro coberto com um filme de nanotubos de carbono, com simultâneo monitoramento *in-situ* da variação do ângulo SPR, utilizando uma solução de  $K_3[Fe(CN)_6]$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  em  $KCl$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  (Figura 47). A janela de potencial escolhida foi de  $-0,3$  a  $0,9 \text{ V}$ , de acordo com o estudo prévio realizado para deposição do AP em eletrodo de Au/NTC.

Durante os ciclos iniciais, Figura 47-a e Figura 47-b, não é observado alteração evidente no voltamograma. Porém, nota-se dois eventos quando analisa-se o sinal de SPR: o primeiro, na região anódica ( $-0,18 \text{ V}$ ), e o segundo na região



catódica, em 0,53 V. Esses dois eventos podem ser relacionados com os processos redox envolvendo a oxidação de espécies de Fe e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , respectivamente, encapsuladas dos NTC,<sup>[220-223]</sup> e/ou à um processo de adsorção de espécies  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  na superfície dos NTCs.<sup>[224]</sup>

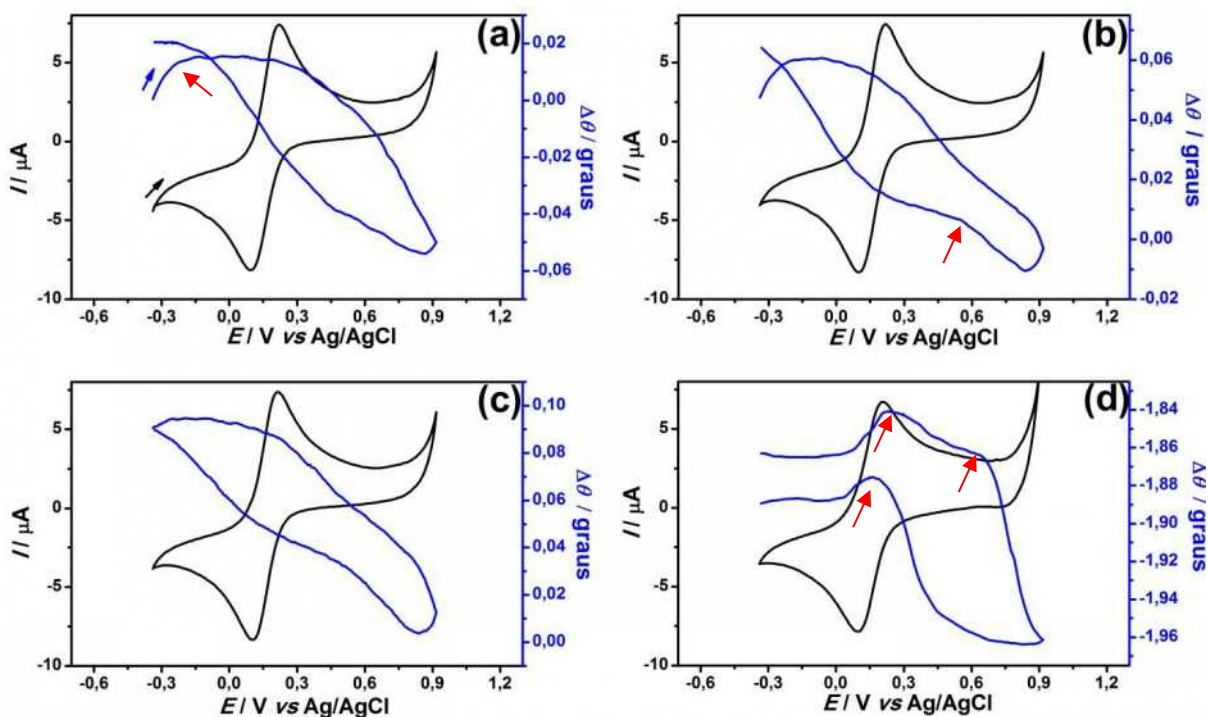


Figura 47. Variação do ângulo SPR em função do número de ciclos voltamétricos para o eletrodo Au/NTC, após (a) 1, (b) 5, (c) 10 e (d) 40 ciclos. Eletrólito:  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  em  $\text{KCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Velocidade de varredura:  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Intervalo de potencial:  $-0,3$  a  $0,9 \text{ V}$ .

Com a aplicação de 40 ciclos voltamétricos (Figura 47-d), três processos intensos no sinal SPR são observados em 0,16, 0,22 e 0,65 V, os quais podem ser atribuídos à diferença no índice de refração entre as formas oxidadas e reduzidas do AP bem como do processo de eletrodeposição do AP nos NTC, além da possibilidade de ocorrência de diferenças nas propriedades óticas do filme, devido a alterações na sua dupla camada elétrica.<sup>[225]</sup>

Os resultados apresentados até aqui, usando a técnica de SPR acoplada à eletroquímica, correspondem a mais uma evidência do mecanismo proposto para a formação do AP, indicando um consumo das espécies de ferro, encapsuladas nos NTC durante a ciclagem de potencial, com uma consequente reação líquido/sólido

entre os íons ferricianeto em solução e as espécies de ferro intrinsecamente presente nas cavidades dos NTC.

A influência das espécies de ferro na formação do azul da Prússia fica mais clara quando o mesmo procedimento descrito anteriormente é aplicado utilizando somente um eletrodo de ouro em comparação ao eletrodo Au/NTC. A Figura 48 mostra o comportamento voltamétrico com medida simultânea da variação no ângulo SPR para o eletrodo de ouro durante a aplicação de 40 ciclos voltamétricos

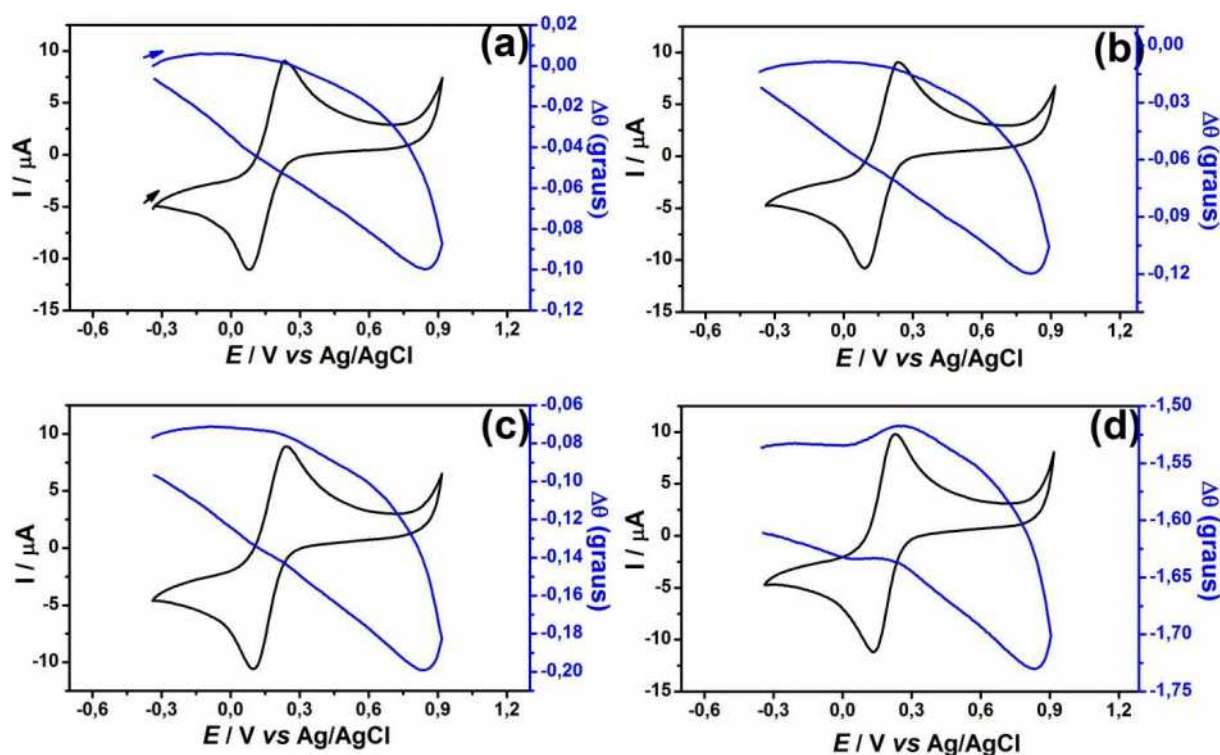


Figura 48. Variação do ângulo SPR em função do número de ciclos voltamétricos para o eletrodo de ouro: (a) 1, (b) 5, (c) 10 e (d) 40 ciclos. Eletrólito:  $K_3[Fe(CN)_6]$  1,0 mmol L<sup>-1</sup> em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Velocidade de varredura: 50 mV s<sup>-1</sup>. Janela de potencial: -0,3 a 0,9 V.

Apesar dos voltamogramas obtidos durante os primeiros ciclos serem similares os observados para o filme Au/CNT, não observa-se a presença de mudanças no sinal SPR até a aplicação de 10 ciclos (Figura 48-a-c). Nos ciclos posteriores (Figura 48-d), o sinal SPR revela a presença de picos, de pequena intensidade, que podem ser associados ao processo de dissociação de íons ferricianeto proporcionada pelo uso do eletrodo de ouro como substrato,<sup>[226, 227]</sup> ao contrário de uma reação heterogênea entre as espécies de ferro que preenchem os

NTCs e o ferricianeto em solução, como proposto quando o eletrodo de ouro com a presença do NTCs é utilizado.

Estudos do comportamento eletroquímico envolvendo o filme nanocompósito NTC/AP em eletrólito inerte revelam que essa espécie é fortemente influenciada pela presença de diferentes cátions contidos no eletrólito.<sup>[88]</sup> Dessa maneira monitorou-se o desempenho eletroquímico do filme modificado na presença de diferentes eletrólitos de suporte, NaCl e KCl, na concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup>, realizando voltametria cíclica na velocidade de varredura de 50 mV.s<sup>-1</sup> com concomitante análise do sinal de SPR. Os resultados estão apresentados na Figura 49.

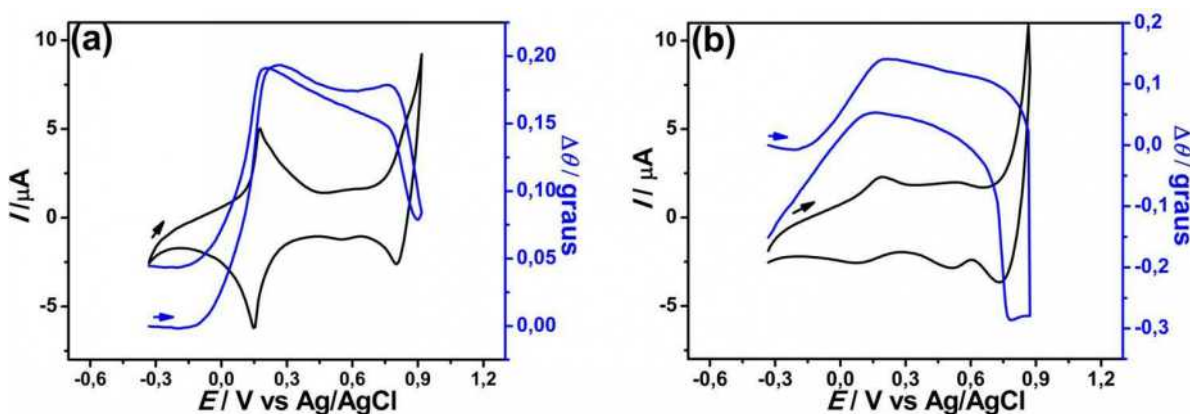


Figura 49. Voltamogramas do filme composto NTC/AP e variação do ângulo SPR utilizando como eletrólito KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>(a) e NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Observa-se claramente na Figura 49, uma variação do ângulo SPR bem mais acentuada quando do uso de KCl (Figura 49-a) comparado com NaCl (Figura 49-b).

De acordo com o processo redox envolvendo o AP (Equações 1 e 2), os diferentes estados de oxidação conferem diferentes colorações à esse material, originando assim, mudanças significativas no ângulo SPR. É evidente pela Figura 49 a abrupta variação no ângulo SPR associada a cada par redox no voltamograma.

Dados da literatura demonstram que a atividade eletroquímica do AP é intensificada na presença de íons K<sup>+</sup>,<sup>[228]</sup> bem como na presença de íons Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Entretanto, na presença de íons Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> e H<sup>+</sup>, bem como todos os cátions do grupo II, a atividade do AP é bloqueada no decorrer do processo de ciclagem voltamétrica. Esse comportamento pode ser explicado através da análise dos raios iônicos hidratados dos cátions em comparação ao raio dos canais na estrutura do

AP. No AP esses canais possuem um raio de aproximadamente 1,6 Å, os quais podem acomodar com facilidade os cátions  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  e  $NH_4^+$ , que possuem raios hidratados de 1,25, 1,18, 1,19 e 1,25 Å, respectivamente.<sup>[87, 229]</sup> Os raios hidratados do  $Li^+$  (2,37 Å) e do  $Na^+$  (1,83 Å),<sup>[87, 229]</sup> entretanto, são maiores que este valor, causando uma dificuldade no processo de inclusão/desinclusão destes cátions na estrutura do AP.

O efeito eletro-óptico observado no filme composto NTC/AP é importante para a modulação da luz e para a comutação de sinais ópticos, amplamente empregadas em sistemas de comunicação óptica, sendo utilizado na aplicação de diferentes componentes e dispositivos.<sup>[230, 231]</sup>

Uma outra técnica utilizada para acompanhar o processo de formação do AP foi a microbalança a cristal de quartzo. O princípio de funcionamento de uma microbalança a cristal de quartzo é baseado no monitoramento da frequência de oscilação de um cristal de quartzo (material piezoelétrico) em função da massa aderida (rígida ou viscosa). Quando ocorre a deposição de massa sobre o cristal ou quando o meio onde ele se encontra muda, ocorre uma variação na frequência de oscilação do cristal de quartzo.<sup>[232, 233]</sup>

A Figura 50 mostra os voltamogramas cíclicos e a concomitante variação da frequência para a formação do AP sobre um eletrodo quartzo/ouro modificado com um filme de NTCs utilizando como eletrólito uma solução 1,0 mmol L<sup>-1</sup> de  $K_3[Fe(CN)_6]$  em 0,1 mol L<sup>-1</sup> de KCl. Os estudos realizados foram expressos utilizando o sétimo harmônico, o qual está relacionado com informações provenientes da superfície do eletrodo, além de proporcionar uma boa relação sinal/ruído.<sup>[234, 235]</sup>

Observa-se no voltamograma apresentado na Figura 50 a presença de dois picos em 0,16 e 0,27 V, atribuídos ao AP, que aumentam de intensidade com o aumento de número de ciclos, indicando que o AP está sendo depositado sobre o eletrodo modificado Au/NTC.<sup>[174]</sup> Também é observado que os gráficos de variação de frequência têm uma diminuição de seus valores de frequência progressivamente a cada ciclo voltamétrico, decorrente do crescimento contínuo do filme de AP sobre os NTCs.

Nota-se na Figura 50, que a medida que potenciais mais positivos são aplicados, correspondendo a oxidação do BP para o AP (Equação1), simultaneamente ocorre um aumento nos valores de frequência é observado. Esse

aumento nos valores de frequência indica uma diminuição da massa na superfície do eletrodo. Esse fato ocorre devido à saída de íons  $K^+$  da estrutura do AP.<sup>[236]</sup> Quando o potencial é varrido na direção catódica, uma diminuição nos valores de frequência é observado, relacionada à entrada de íons  $K^+$  da estrutura zeolítica do AP. Estes resultados estão de acordo com a participação efetiva os íons  $K^+$  nos processo redox que envolvendo o AP, preservando assim, a eletroneutralidade do sistema.<sup>[237]</sup>

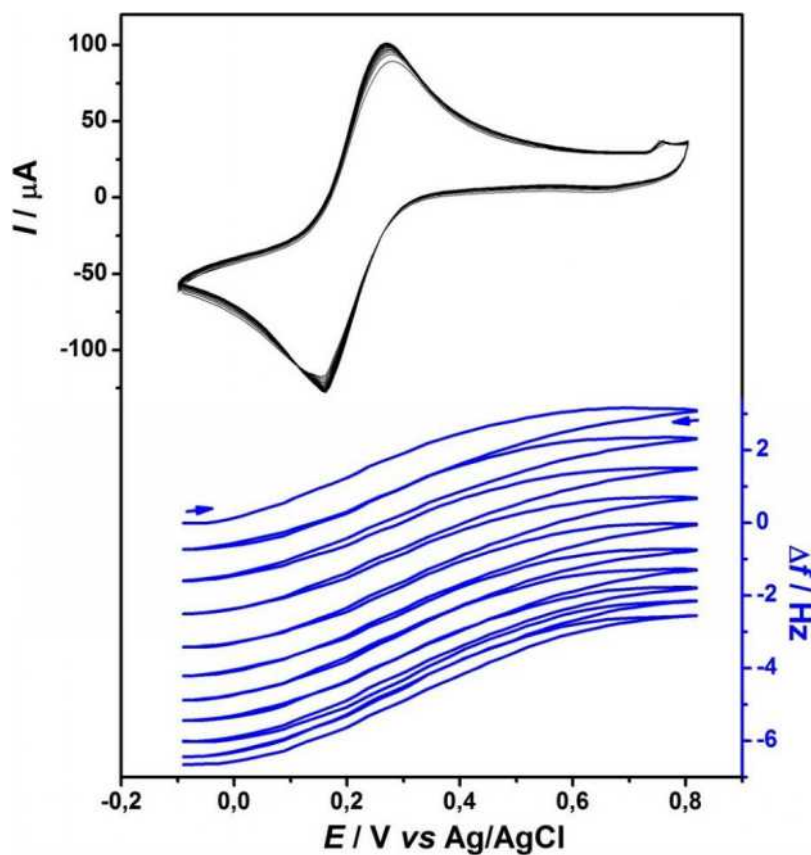


Figura 50. Resposta voltamétrica da corrente ( $I$ ) em função da variação na frequência ( $\Delta f$ ) durante a varredura de potencial para aplicação de 10 ciclos voltamétricos do eletrodo de NTCs durante a formação do AP. Solução  $1,0 \text{ mmol L}^{-1} K_3[Fe(CN)_6]$  em  $0,1 \text{ mol L}^{-1} KCl$ . Velocidade de varredura  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Como explorado nas seções anteriores, o processo redox relacionado ao AP, envolve a entrada e saída de cátions da estrutura, de acordo com o potencial aplicado no processo de ciclagem do mesmo,<sup>[228, 238]</sup> envolvendo as equações 1 e 2.

A influência de diferentes cátions no comportamento redox do AP foi investigada analisando os perfis voltamétrico (na região do primeiro par redox) e a concomitante variação de frequência vs potencial do filme composto NTC/AP em duas soluções diferentes, uma contendo  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl (Figura 51-a) e a segunda contendo  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl (Figura 51-b). Em solução de KCl (Figura 51-a) o processo de oxidação do branco da Prússia a azul da Prússia mostrado no voltamograma é acompanhado por um aumento simultâneo na variação da frequência, referente a uma diminuição de massa no filme, de acordo com a saída dos íons  $\text{K}^+$ , como discutido na seção anterior. Essa diminuição na variação da frequência ocorre de maneira reversível, como evidenciado pelo processo de redução do azul da Prússia a branco da Prússia.<sup>[239]</sup>

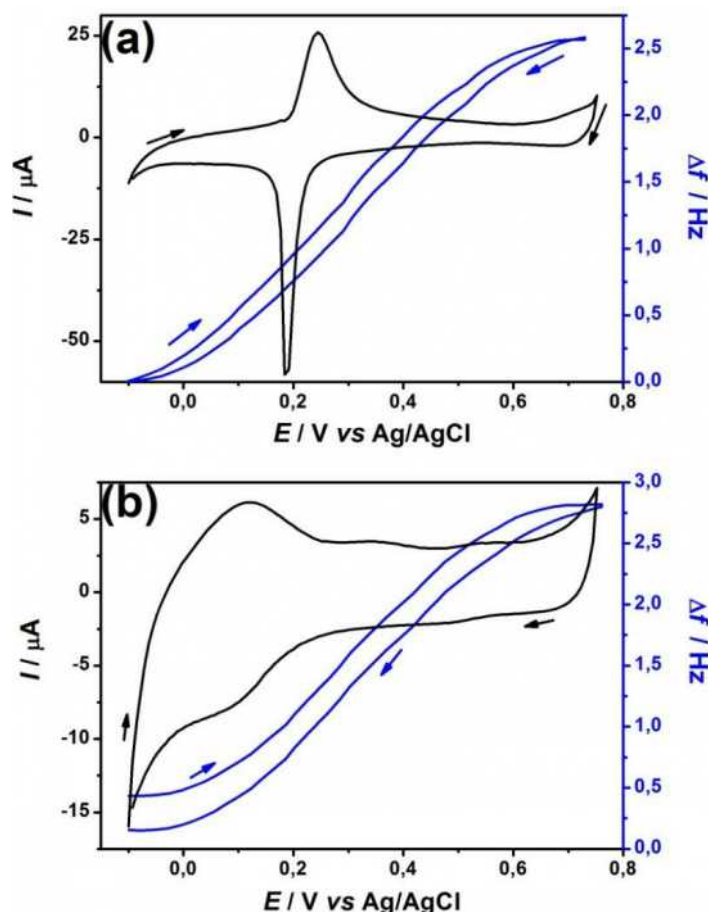


Figura 51. Perfis voltamétrico e variação de frequência/potencial do filme composto NTC/AP em soluções contendo  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl (a) e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl (b).

Um par redox bem definido pode ser observado quando da presença de KCl no sistema (Figura 51-a). O mesmo não ocorre quando o KCl é substituído por NaCl (Figura 51-b), devido à maior facilidade com que os íons  $K^+$  podem entrar e sair da estrutura do AP, como discutido anteriormente.<sup>[240]</sup> Neste caso, embora os íons  $Na^+$  são inseridos/desinseridos com maior dificuldade nas cavidades da estrutura do AP durante o processo redox, mudanças na variação de frequência ainda são observadas (Figura 51-b). No entanto o valor de variação da frequência não retorna ao seu valor inicial. Esse resultado pode ser atribuído a uma dificuldade no processo de saída dos íons  $Na^+$  dos interstícios do AP, devido a irreversibilidade do processo de compensação de carga que ocorre durante o curso de oxidação e redução.<sup>[236]</sup>

A técnica de microscopia eletroquímica de varredura ("Scanning electrochemical microscopy – SECM") foi também utilizada para avaliar os processos redox envolvendo o eletrodo de trabalho compósito NTC/AP formado sobre um eletrodo de carbono vítreo. Essa técnica envolve a medida de corrente através do uso de um microeletrodo (geralmente Pt) que pode ser mantido estático ou movimentado sobre um substrato ou solução. Esse substrato perturba a resposta eletroquímica do microeletrodo, e esta perturbação fornece informações sobre a natureza e as propriedades do substrato.<sup>[189]</sup>

A Figura 52 mostra os voltamogramas cíclicos, com a presença simultânea da corrente gerada, a partir da aplicação de potencial fixo, por um ultramicro-eletrodo de Pt utilizado como sensor ponta, o qual foi mantido estático sobre a superfície do eletrodo NTC/AP. As medidas foram realizadas em uma solução de KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Com o intuito de detectar as reações envolvendo o processo redox do AP, o potencial do sensor ponteira foi ajustado de acordo com os diferentes estados de oxidação do AP através do voltamograma do mesmo. O AP é insolúvel em água e o eletrólito não contém espécies eletroativas, portanto a corrente gerada pelo sensor ponta somente tem início quando o mesmo toca a superfície do eletrodo de trabalho NTC/AP.

A Figura 52-a apresenta o voltamograma cíclico correspondente ao filme compósito NTC/AP e a concomitante resposta gerada pelo sensor ponta em potencial fixo de  $-0,1 \text{ V}$ .

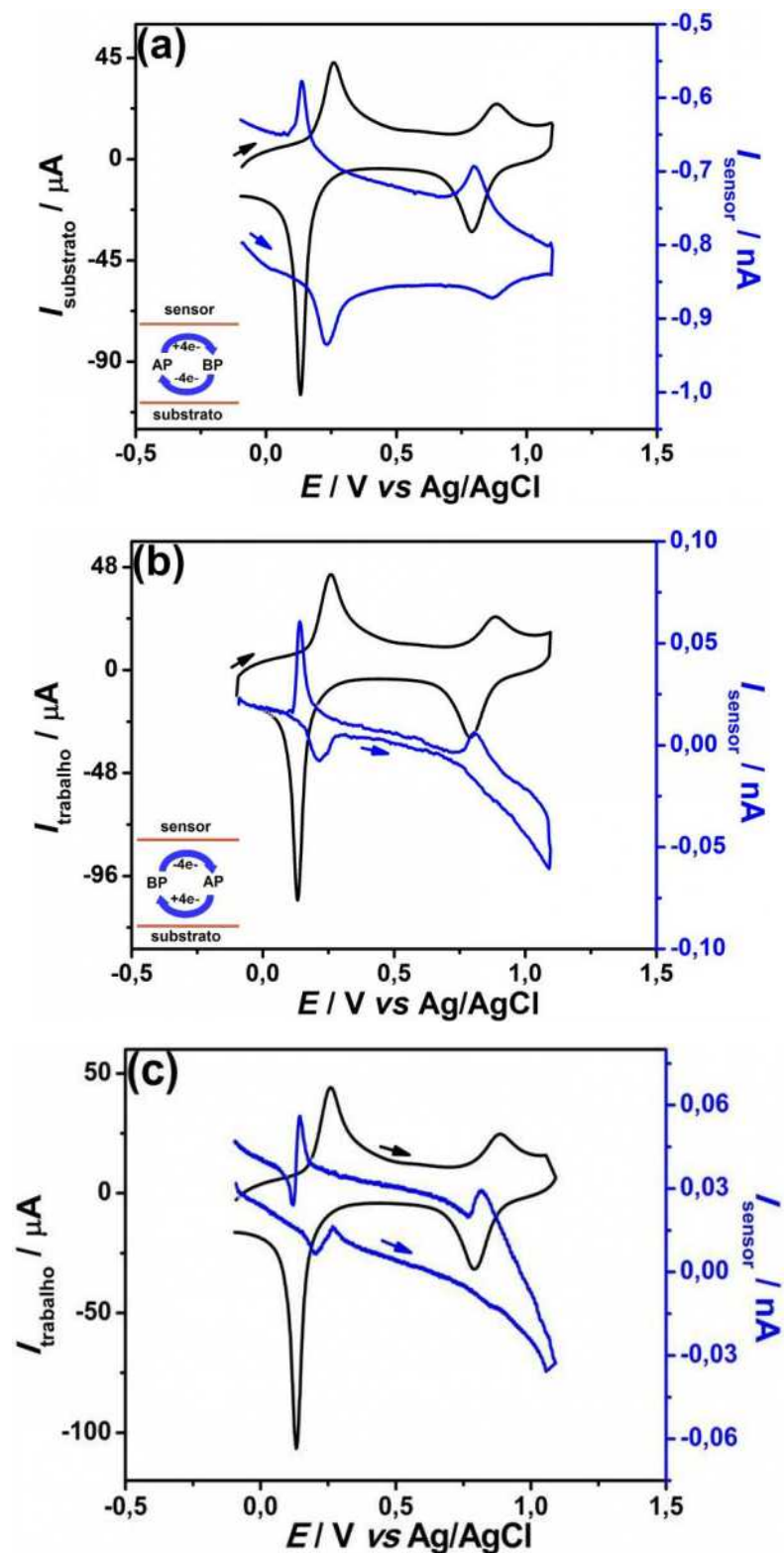


Figura 52. Voltamogramas referentes ao eletrodo compósito NTC/AP sobre carbono vítreo e respectiva resposta gerada pelo sensor ponta no potencial de  $-0,1$  (a),  $1,1$  (b) e  $0,5$  V (c) em KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .



Observa-se inicialmente uma  $I_{\text{sensor}}$  em 0,26 V equivalente às espécies de  $\text{Fe}^{3+}$  geradas durante o processo de oxidação do branco da Prússia  $\text{K}_4\text{Fe}_4^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$  para azul da Prússia  $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ .

A presença de  $\text{Fe}^{3+}$  estende-se para o processo redox azul da Prússia  $\leftrightarrow$  verde de Berlin  $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6\text{Cl}]_3$  com a presença de picos em 0,86 e 0,80 V. Observa-se ainda um pico em 0,13 V, cuja corrente é resultante da redução do AP para o BP no eletrodo de trabalho. A presença desse pico, mesmo com a presença de dois centros metálicos de  $\text{Fe}^{2+}$ , pode ser atribuída à uma redução incompleta do AP durante o processo, levando à presença remanescente de espécies de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , as quais, mesmo em baixa concentração na superfície do eletrodo, podem ser detectadas pelo sensor devido à alta sensibilidade da técnica.

Quando o potencial aplicado no sensor ponta foi de 1,1 V (Figura 52-b), a detecção de  $\text{Fe}^{2+}$  tem preferência, com picos referentes à oxidação do AP (0,22 e 0,80 V), e principalmente com a presença de um pico intenso em 0,14 V, correspondente a oxidação dos dois centros de  $\text{Fe}^{2+}$  do BP.

Resultados interessantes são observados quando o potencial do sensor ponta é ajustado para 0,5 V, onde a Figura 52-c revela a possibilidade de detecção simultânea de ambas as espécies  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , quando o AP é formado no eletrodo de trabalho, como por exemplo a presença de dois picos de corrente em 0,21 e 0,28 V atribuídos ao processo de oxidação do BP para o AP, caracterizado pelo pico em 0,26 V no voltamograma cíclico.

Os resultados mostrados até aqui, utilizando as diferentes técnicas de caracterização, para o processo de formação e propriedades redox do AP sobre os NTCs revelaram uma dependência clara dos NTCs para a formação do AP, resultando em um contato íntimo entre esses componentes. O compósito NTC/AP também apresentou importantes características associadas à modulação das propriedades óticas através da aplicação de diferentes potenciais. Estudos de caráter inédito utilizando as técnicas de ressonância de plásmons de superfície acoplada a eletroquímica e microscopia eletroquímica para esse material forma conduzidos com êxito, abrindo campo para utilização dessas técnicas em outros materiais e aplicação do filme compósito NTC/AP em diferentes áreas.

### 4.3 Aplicações envolvendo os filmes NTC/AP

De acordo com o mencionado na introdução deste trabalho, há várias aplicações em potencial para o AP, que podem ser muito potencializadas quando da preparação de nanocompósitos com nanotubos de carbono. Esta seção apresenta algumas aplicações dos filmes finos e transparentes de NTC/AP preparados neste trabalho, comparando quando possível, os resultados apresentados para o azul da Prússia obtido de forma convencional (sem NTCs).

#### 4.3.1 Aplicação do filme de NTC modificado com azul da Prússia na determinação amperométrica de $\text{H}_2\text{O}_2$

Nesta etapa estudou-se a viabilidade de utilização dos filmes de NTC/AP na determinação de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , tendo em vista que a forma reduzida do AP (branco da Prússia) apresenta alta atividade catalítica para redução de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .<sup>[124, 183]</sup> Através dos voltamogramas presentes na Figura 53, onde é apresentado a resposta do filme FAP5 antes (a) e após (b) a adição de  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , foi definido como potencial fixo de trabalho usado nas medidas cronoamperométricas o valor de 0,0 V (vs Ag/AgCl), tendo como base a maior diferença de intensidade de corrente e possibilidade de minimização de detecção de interferentes.

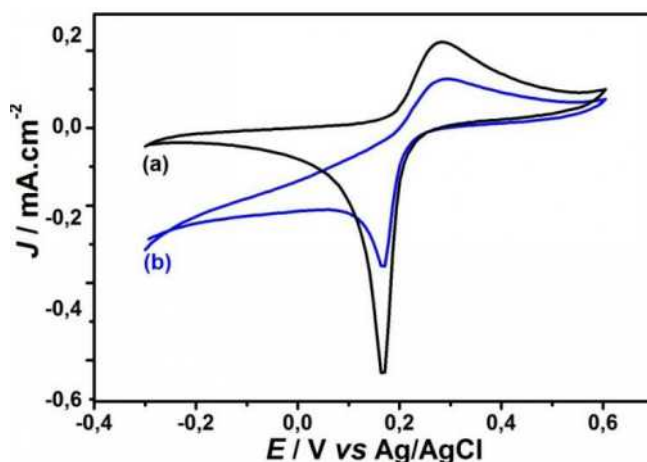


Figura 53. Voltamogramas cíclicos do filme FAP5 antes (a) e após (b) a adição de  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Intervalo de potencial: -0,3 a 0,6 V. Velocidade de varredura  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Na Figura 54 são apresentados os cronoamperogramas dos filmes FAP1 (a), FAP3 (b) e FAP5 (c) referente a 6 adições de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sob agitação constante, utilizando concentrações de trabalho que variaram de  $5,0$  a  $30 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ , partindo-se de uma solução estoque de concentração  $9,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

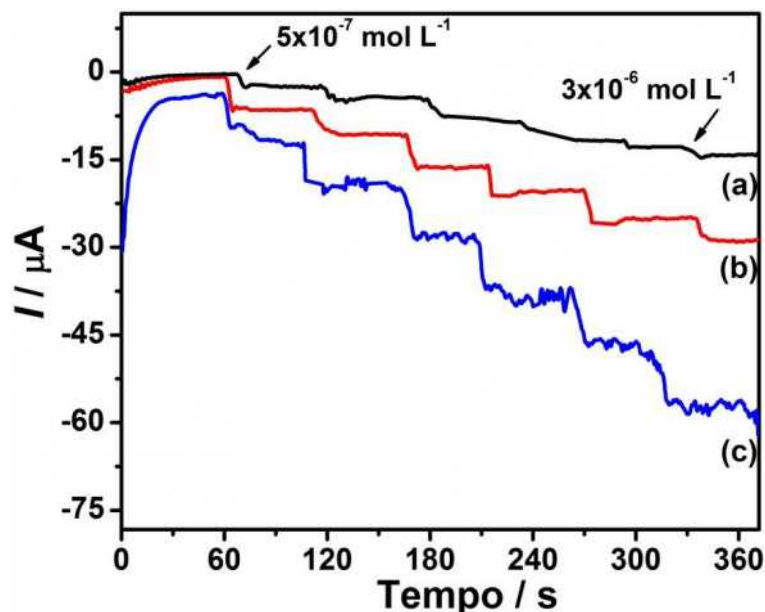


Figura 54. Resposta cronoamperométrica dos filmes FAP1 (a), FAP3 (b) e FAP5 (c) modificados com AP frente a concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em tampão fosfato pH 7,3, no intervalo de concentração variando de  $5,0$  a  $30 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e potencial de trabalho de  $0,0 \text{ V}$  (vs Ag/AgCl).

Observa-se uma diferença bastante significativa entre as correntes obtidas após as adições de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dos três filmes analisados, refletindo a maior concentração de AP presente no filme FAP5 ( $10,7 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ ) em comparação ao FAP1 ( $2,0 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ ). Através dos cronoamperogramas foram confeccionadas as curvas analíticas apresentadas nas Figura 55-a e Figura 55-b, referentes aos filmes FAP1 e FAP5, respectivamente. Ambos os filmes apresentaram ótimos coeficientes de correlação ( $R^2$ ), com valores de  $0,985$  (FAP1) e  $0,997$  (FAP5), além de não ser observado o processo de perda da linearidade durante as adições de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Através das curvas analíticas, Figura 55-a e Figura 55-b, e dos cronoamperogramas, Figura 54, foram obtidos os parâmetros de desempenho analíticos: tempo de detecção (TD), limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e sensibilidade. O valor de LD, que representa a menor concentração da

substância em análise que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, e o valor de LQ, que corresponde ao menor concentração da substância em exame que pode ser medida utilizando um determinado procedimento experimental,<sup>[241, 242]</sup> podem ser calculados através das equações (7) e (8):

$$LD = 3 SD / \text{coeficiente angular da curva} \quad (7)$$

$$LQ = 10 SD / \text{coeficiente angular da curva} \quad (8)$$

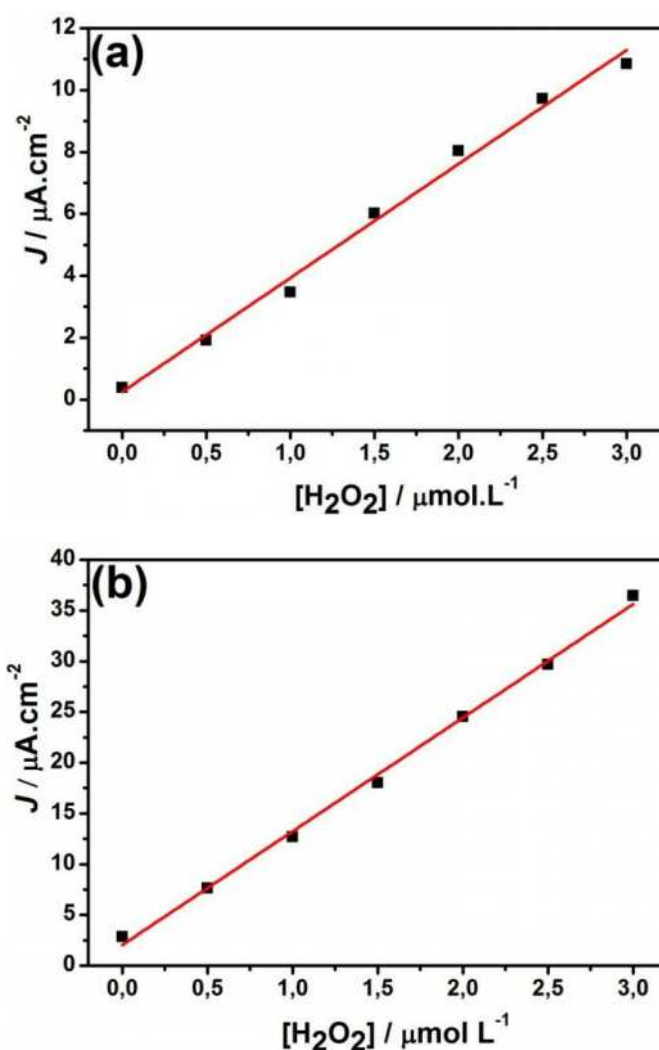


Figura 55. Curvas analíticas construídas a partir do cronoamperogramas referentes aos filmes FAP1 (a) e FAP5 (b).

Onde SD corresponde ao desvio padrão dos valores de corrente referente a 10 medidas do branco (tampão fosfato), determinado de acordo com as recomendações da IUPAC.<sup>[243]</sup> O tempo de detecção corresponde ao tempo

necessário para corrente atingir 90% de sua leitura final após cada adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A Tabela 3 mostra os parâmetros obtidos em comparação aos melhores resultados reportados na literatura, onde observa-se um desempenho extremamente superior, em todos os parâmetros analisados, do filme FAP5 preparado neste trabalho em comparação à trabalhos similares onde o material eletrodico ativo é constituído apenas de nanotubos de carbono e azul da Prússia.

Quando comparado com os melhores resultados apresentados na detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  considerando todos os diferentes materiais eletródicos, o filme FAP5 preparado neste trabalho também demonstrou resultados expressivos (Tabela 3), principalmente no que diz respeito ao tempo de resposta e limite de detecção, além da possibilidade de utilização de potencial de trabalho de 0,0 V, minimizando assim, a possibilidade de detecção de possíveis interferentes.

Os excelentes valores de LD, LQ e sensibilidade encontrados para os filmes de NTC modificados com AP frente à determinação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  podem ser explicados devido a uma forte interação entre os NTC e o AP. Essa interação é proporcionada através do procedimento inovador de modificação do filmes de NTC, que não utiliza a presença concomitante de íons  $\text{Fe}^{3+}$  na solução juntamente com o ferricianeto de potássio para formação do AP, e sim, se utiliza das próprias partículas de ferro/óxido de ferro contidas nos NTC para formação do AP.

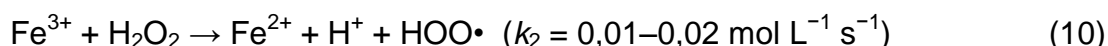
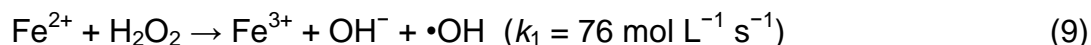
Tabela 3. Relação de parâmetros analíticos para diferentes sensores de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Eletrodo	Potencial (V) vs Ag/AgCl	TD (s)	LD ( $\text{nmol L}^{-1}$ )	LQ ( $\text{nmol L}^{-1}$ )	Sensibilidade ( $\mu\text{A}/\mu\text{mol L}^{-1} \text{cm}^{-2}$ )	Referência
MWCNTs/AP	-0,05	5	1000	-	2,4	[174]
MWCNTs/AP	0,0	-	567	-	0,1	[244]
MWCNTs/AP	0,1		23	-	0,4	[245]
MWCNTs/AP	0,0	4,0	32	-	14,0	[183]
FAP1	0,0	3,5	63	210	49,3	este trab.
FAP5	0,0	2,0	2,8	9,4	180,5	este trab.
MWCNTs/PANI/AP	0,0	5,0	5	-	526,4	[168]

Outro fator importante que deve ser explanado é que os filmes aqui sintetizados, apesar de apresentarem resultados comparáveis e até superiores aos melhores já reportados na literatura, são constituídos apenas de NTC e AP, abrindo assim a possibilidade de elevação do seu desempenho, principalmente de sua sensibilidade, através da incorporação de outros componentes ao filme.

#### 4.3.2 Estudo da aplicação do filme NTC/AP como catalisador no processo Fenton

Uma segunda aplicação estudada nesse trabalho foi o uso desse material como reagente no processo Fenton para degradação de corantes. Essa motivação surge após trabalhos recentes na literatura mostrarem a atividade do AP como reagente no processo Fenton e conseqüente uso na degradação de compostos como azul de metileno,<sup>[246]</sup> verde malaquita, alaranjado de metila e rodamina B.<sup>[247, 248]</sup> De maneira simplificada, o processo Fenton pode ser descrito pelas equações (9), (10) e (11),<sup>[247]</sup> onde os íons  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  reagem com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , originando radicais com alto poder de oxidação na degradação de compostos orgânicos.



Visando a aplicação do filme compósito NTC/AP como reagente Fenton no processo de foto degradação, foi usado como corante modelo o alaranjado de metila (AM), o qual está classificado, de acordo com sua estrutura química, na classe dos corantes tipo mono-azo. A estrutura do AM está mostrada na Figura 56.

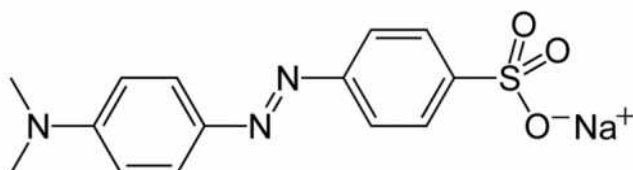


Figura 56. Estrutura química do corante alaranjado de metila.

Em um primeiro momento realizou-se um experimento visando analisar a capacidade do filme compósito NTC/AP na degradação do AM na presença de radiação (processo foto-Fenton), compreendendo o intervalo de comprimento de onda de 380 à 650 nm. Para este fim o filme foi mergulhado em uma solução de AM na concentração de  $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  em KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , com monitoração periódica da absorbância do AM em 464 nm, que é uma transição característica do grupo cromóforo azo (-N=N-). A concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

A Figura 57 apresenta a variação na concentração do corante em função do tempo, para diferentes tipos de tratamento. A Figura 57-c mostra a degradação do corante usando o filme NTC/AP no processo foto-Fenton. Observou-se uma porcentagem de degradação do corante de 37% após 3h, com uma constante aparente de degradação ( $k'$ ) de  $2,4 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ , a qual foi calculada através da análise da regressão linear do *log* da concentração *versus* o tempo, atestando assim a atividade desse material na degradação do corante AM.

Após essa constatação, utilizaram-se as mesmas condições experimentais anteriores, porém ao invés da utilização da radiação, foi aplicado um potencial de 0,0 V, que de acordo com experimentos anteriores realizados nesse trabalho, corresponde ao potencial no qual o azul da Prússia é reduzido à sua forma branco da Prússia, forma essa que apresentou elevada sensibilidade na determinação de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Esse processo, que pode ser descrito como eletro-Fenton, proporcionou uma degradação bastante eficiente do corante durante o tempo, atingindo 96% após 3h ( $k' = 1,6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ), como mostrado na Figura 57-d. Também foi analisada a eficácia do processo Fenton utilizando-se a presença simultânea da radiação e da aplicação de potencial na degradação do corante (Figura 57-e), processo esse chamado de foto-eletro-Fenton, usando-se as mesmas condições experimentais anteriores. Constatou-se que esse processo também é bastante eficaz na degradação do corante, com uma porcentagem de degradação de 98% e  $k' = 2,0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

Esses resultados mostram que a presença da radiação não é uma condição determinante para a degradação do corante, pois para os dois processos utilizados a porcentagem de degradação alcançada é bastante semelhante, com pequena superioridade do processo foto-eletro-Fenton comparado com o eletro-Fenton. Essa observação pode estar relacionada com o fato do AP em sua forma reduzida, branco

da Prússia, apresentar valores baixos de absorvância na região do visível, de acordo com os estudos de espectroeletróquímica UV-Vis (Figura 38).

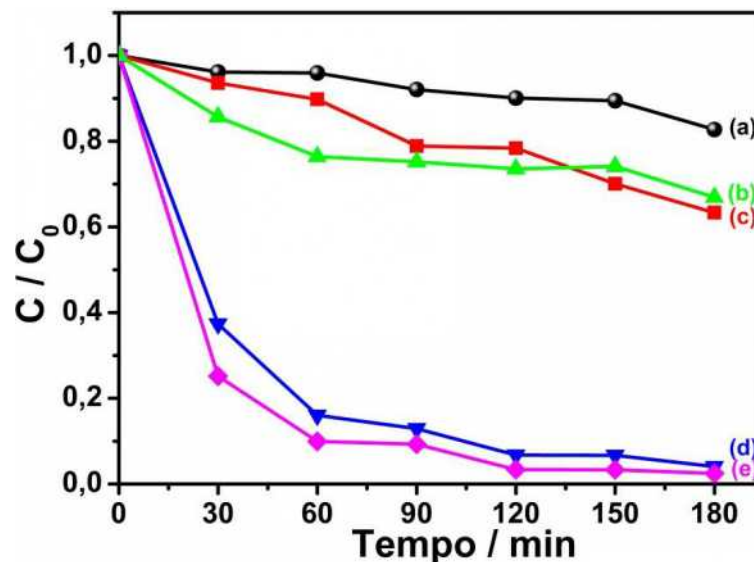


Figura 57. Curvas de degradação referentes ao diferentes processos utilizadas na degradação do AM utilizando o filme de NTC (a) e o filme de AP (b) no processo foto-eleto-Fenton e o filme composto NTC/AP nos processos Fenton (c) eletro-Fenton (d) e foto-eleto-Fenton (e). Estudo baseado na variação no máximo de absorvância da banda em 464 nm.

Como primeiro experimento controle, utilizou-se o filme de NTC sem a presença do AP (Figura 57-a), aplicando o processo foto-eleto-Fenton, alcançando-se uma porcentagem de degradação do corante, após 3 horas de experimento, de 17%, com  $k' = 9,2 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ . Esse estudo mostra que os NTC por si próprios apresentam relativa atividade na degradação do corante, fato este que pode ser atribuído à presença de espécies de ferro que preenchem os nanotubos, e que vai de encontro aos resultados anteriores publicados no grupo,<sup>[183]</sup> que revelam sensibilidade dos NTC na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Em um segundo experimento, foi preparado um filme de AP sem a presença de NTC (Figura 57-b), onde utilizando-se o processo foto-eleto-Fenton, alcançou-se uma degradação de 33% do corante ( $k' = 1,82 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ).

Os resultados obtidos até aqui mostram que a atividade catalítica do filme composto NTC/AP tem origem no efeito sinérgico entre os seus componentes, e não parte somente de uma simples união entre os dois diferentes materiais,



conseqüência do método inovador de síntese utilizado para preparação dos filmes. Sobretudo, os resultados apresentados revelam-se bastante promissores, considerando-se a pouca quantidade de NTC ( $0,12 \text{ mg cm}^{-2}$ ) e AP ( $12,7 \text{ nmol cm}^{-2}$ ) usados na confecção do filme, e em particular o uso de um material suportado, facilitando assim posteriores etapas de separação.

Como a utilização do filme NTC/AP no processo foto-eleto-Fenton apresentou os resultados mais significativos, este sistema foi o escolhido para realização dos estudos a serem realizados posteriormente.

Um dos fatores importantes no processo redox envolvendo o AP é a concentração de KCl. Desta maneira, estudou-se 3 diferentes concentrações ( $0,05$ ,  $0,1$  e  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ) desse eletrólito (Figura 58), usando-se o processo foto-eleto-Fenton.

Como mostrado na Figura 58, o filme compósito NTC/AP, na concentração de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  apresentou uma baixa atividade catalítica, com as concentrações de  $0,1$  e  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  apresentando resultados similares entre si. Dessa maneira a concentração de KCl de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  foi a escolhida como ideal para continuação do trabalho.

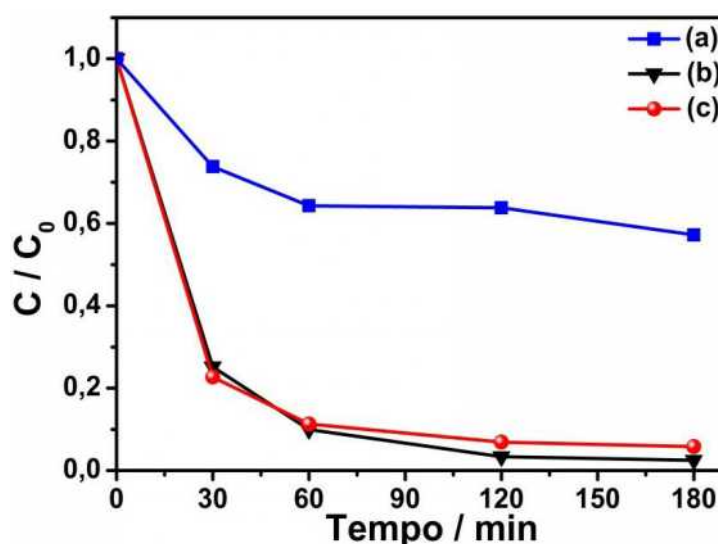


Figura 58. Curvas de degradação do corante AM utilizando-se o filme compósito NTC/AP e o processo foto-eleto-Fenton em diferentes concentrações de KCl: (a)  $0,05$ , (b)  $0,1$  e (c)  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ .

Durante o processo de degradação do corante AM fazendo uso do filme compósito NTC/AP no processo foto-eleto-Fenton, a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o

potencial aplicado ao filme e a interação entre ambos são parâmetros de fundamental importância e devem ser analisados cuidadosamente. Com esse objetivo, um estudo envolvendo a aplicação de planejamento fatorial de experimentos foi implantada na análise da porcentagem de degradação do corante alaranjado de metila ( $AM_{D\%}$ ), visando uma análise criteriosa da concentração de  $H_2O_2$  usada e do potencial aplicado, cada qual estudado em três níveis ( $3^2$ ). A escolha das diferentes concentrações de  $H_2O_2$  foi definida de acordo com experimentos prévios realizados, visando cobrir um intervalo amplo de análise. Os potenciais selecionados foram estabelecidos a partir do processo redox envolvendo o AP, de acordo com o voltamograma apresentado na Figura 46-b. A matriz expressando as variáveis e seus respectivos níveis usados durante o planejamento fatorial estão expressos na Tabela 4.

Tabela 4. Níveis e variáveis analisadas durante o sistema de planejamento fatorial.

Código da variável ( $X_i$ )	Variáveis ( $U_i$ )	Unidade	Níveis		
			Mínimo (-1)	Médio (0)	Máximo (+1)
$X_1$	$U_1$ : concentração de $H_2O_2$	mmol.L <sup>-1</sup>	0,1	1,0	10,0
$X_2$	$U_2$ : potencial aplicado	V	-0,1	0,0	0,5

Empregando-se como resposta o percentual de degradação do corante ( $AM_{D\%}$ ), fazendo uso dos parâmetros especificados na Tabela 4, em um tempo de reação de 3h, foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 5.

Os resultados apresentados na Tabela 5 foram analisados utilizando o software estatístico Minitab 15, com os efeitos principais e interações entre as variáveis, designados pelos respectivos coeficientes expressos na equação 12.

$$R(\%) = 82,7 + 14,4U_1 - 9,8U_2 - 32,9U_1^2 + 12,2U_1U_2 - 5,4U_2^2 \quad (12)$$

Nota-se, analisando a equação 12, que o coeficiente relativo à concentração de  $H_2O_2$  ( $U_1$ ) é maior quando comparado ao coeficiente relacionado ao potencial aplicado ( $U_2$ ), indicando que a concentração de  $H_2O_2$  é uma variável mais impactante durante o processo de degradação do corante.

Tabela 5. Resultados envolvidos o planejamento fatorial  $3^2$  utilizado para avaliar o efeito da concentração de  $H_2O_2$  ( $U_1$ ) e potencial aplicado ( $U_2$ ) na degradação do corante modelo alaranjado de metila por processo foto-eleto-Fenton.

Experimento	Código da variável		Variáveis		AM <sub>D%</sub> / %
	$X_1$	$X_2$	$U_1$	$U_2$	
1	-1	-1	0,1	-0,1	50,8
2	-1	0	0,1	0,0	39,5
3	-1	+1	0,1	0,5	5,3
4	0	-1	1,0	-0,1	79,4
5	0	0	1,0	0,0	95,5
6	0	+1	1,0	0,5	62,9
7	+1	-1	10,0	-0,1	65,6
8	+1	0	10,0	0,0	47,4
9	+1	-1	10,0	0,5	69,0

Ao mesmo tempo, foi possível verificar um significativo efeito de interação ( $U_1U_2$ ), que faz com que o efeito de uma variável seja dependente dos níveis em que a segunda variável se encontra. Analisando os gráficos dos efeitos principais (Figura 59), observa-se um aumento de 47% na degradação do corante quando a concentração de  $H_2O_2$  aumenta de 0,1 para 1,0 mmol L<sup>-1</sup>. Porém quando a concentração de  $H_2O_2$  alcança 10 mmol L<sup>-1</sup> ocorre uma diminuição da resposta. O radical  $\bullet OH$  é a espécie de papel fundamental durante o processo Fenton, sendo assim o aumento na concentração de  $H_2O_2$  facilita a geração de radicais  $\bullet OH$ , tendo como consequência uma maior degradação do corante. O uso de concentrações elevadas de  $H_2O_2$ , entretanto, acarreta em uma diminuição na eficiência do processo, provavelmente em função do caráter sequestrante exercido pelo excesso

de peróxido,<sup>[249]</sup> o qual pode reagir com os radicais  $\cdot\text{OH}$ . Estes, por sua vez, também podem sofrer recombinação,<sup>[250]</sup> diminuindo assim a eficiência na degradação do corante.

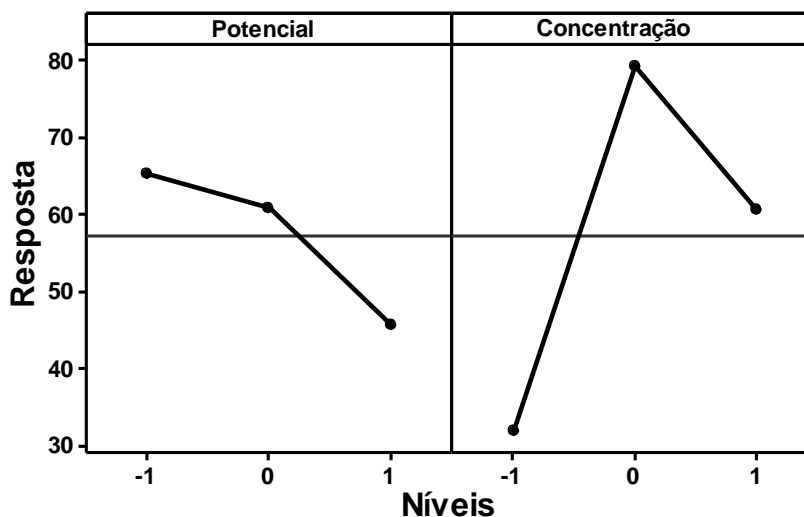
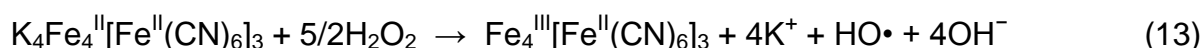
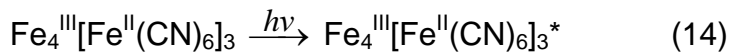


Figura 59. Gráficos de efeitos principais (a) e interação para degradação do corante AM. Potencial aplicado: -0,1 (-1), 0,0 (0) e 0,5 V (+1). Concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ : 0,1 (-1), 1,0 (0) e 10,0  $\text{mmol L}^{-1}$  (+1).

Examinando a Figura 59, observa-se que o potencial aplicado também possui um efeito considerável na resposta. A Figura 59 revela que quando o potencial é variado de 0,5 para 0,0 e -0,1 V ocorre um aumento na resposta de 15,2 e 19,6%, respectivamente. Quando potenciais mais negativos são aplicados, a forma reduzida do AP, branco da Prússia, é alcançada, reagindo com o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , formando radicais hidroxila, de acordo com a equação 13,<sup>[247]</sup> permitindo assim a degradação do corante.



Quando potenciais de 0,0 e -0,1 V são aplicados durante o processo de degradação (juntamente com a presença de irradiação), a aceleração do ciclo  $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 / \text{K}_4\text{Fe}_4^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$  e a geração do radical  $\cdot\text{OH}$  é alcançada. No entanto, quando o potencial de 0,5 V é aplicado, o próprio AP reage com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  na presença de irradiação, como mostrado nas equações 14 e 15:<sup>[248]</sup>



Embora o ciclo  $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6\text{Cl}]_3/\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$  também é acelerado pela aplicação de potencial e irradiação, a reação entre o AP (contendo centros  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ ) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  é significativamente mais lenta do que a reação do BP (contendo centros  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ ), como pode ser deduzido a partir das equações 9 e 10 e suas correspondentes constantes de velocidade.

O gráfico relacionando a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e o potencial aplicado, mostrado na Figura 60, é constituído de linhas não paralelas, indicando interações entre as variáveis. Nota-se na Figura 60, que quando 0,5 V é aplicado, maiores concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  favorecem a degradação. Porém, quando 0,0 ou -0,1 V é aplicado, um valor ideal de  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  apresenta a melhor resposta.

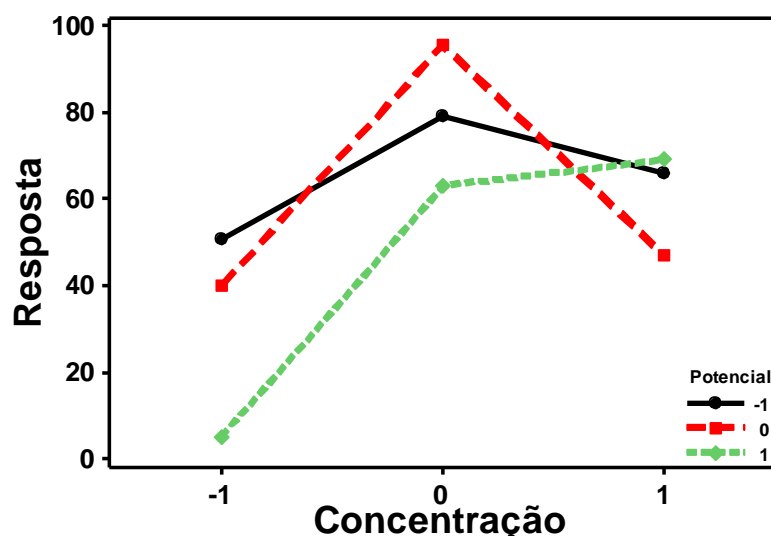


Figura 60. Gráficos de interação para degradação do corante AM. Potencial aplicado: -0,1 (-1), 0,0 (0) e 0,5 V (+1). Concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ : 0,1 (-1), 1,0 (0) e 10,0  $\text{mmol L}^{-1}$  (+1).

Analisando os gráficos de superfície e resposta, mostrados na Figura 61, é evidenciado que potenciais mais negativos aumentam a eficiência de degradação, em conformidade com os resultados apresentados pelos gráficos de efeitos principais (Figura 59). Constata-se ainda nos gráficos presentes na Figura 61, que o

máximo de resposta é observada na região central dos gráficos, referente a concentração de  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e aplicação de  $0,0 \text{ V}$ .

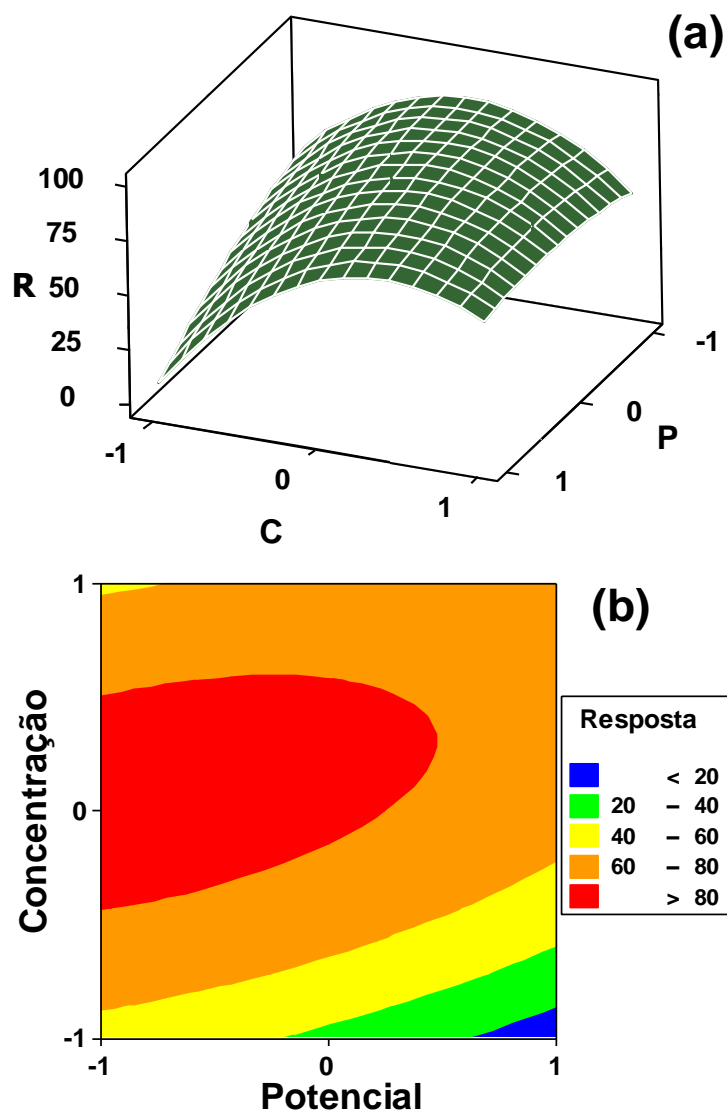


Figura 61. Gráficos de superfície e resposta para as diferentes condições estudadas. Potencial aplicado:  $-0,1$  (-1),  $0,0$  (0) and  $0,5 \text{ V}$  (+1). Concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $0,1$  (-1),  $1,0$  (0) e  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$  (+1).

A alta eficiência de degradação do corante alcançada usando as condições mencionadas acima também pode ser explicada através da análise dos cronoamperogramas referentes aos diferentes experimentos realizados, pois a corrente observada está diretamente relacionada com a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  disponível durante o processo.

O cronoamperograma presente na Figura 62-e, que se refere à condição de maior eficiência de degradação ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $0,0 \text{ V}$ ), mostra um consumo gradual de peróxido de hidrogênio, comparado com as outras condições utilizadas, disponibilizando  $\cdot\text{OH}$  durante grande parte do processo. Esse fato não ocorre nas demais condições utilizadas, onde altas concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  podem gerar  $\text{OH}^-$  em excesso, o qual possui forte interação com os íons  $\text{Fe}^{3+}$ , formando  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , e, tendo como consequência a quebra da ligação  $\text{Fe-CN}$ .<sup>[194, 251, 252]</sup> Outra possibilidade é ocorrência da saturação dos sítios do AP pelas espécies de  $\text{OH}^-$  e  $\cdot\text{OH}$ , em um processo semelhante a uma reação enzimática.<sup>[253]</sup>

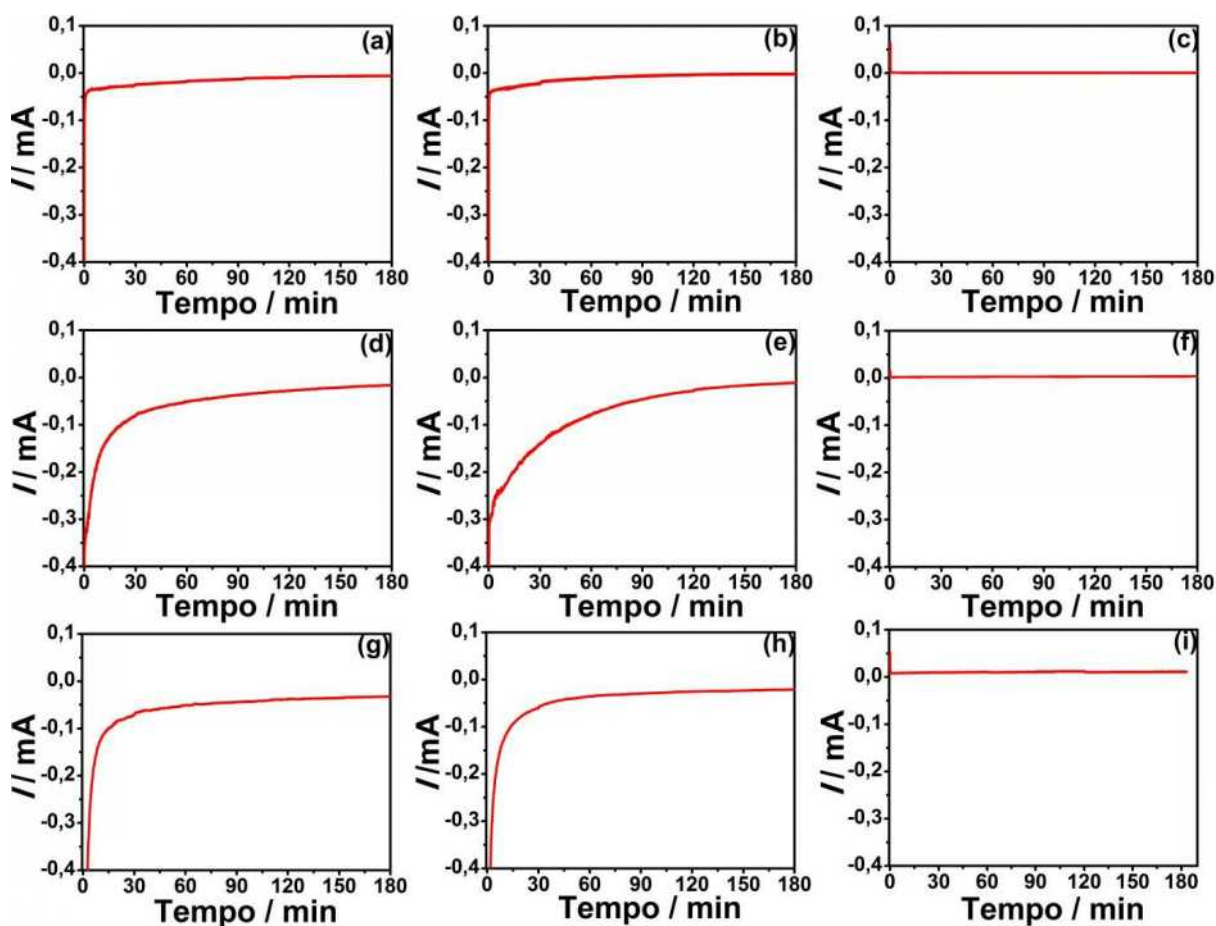


Figura 62. Cronoamperogramas obtidos para os diferentes experimentos realizados para os valores de concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{mmol L}^{-1}$ ) e potencial (V), respectivamente:  $0,1/-0,1$  (a),  $0,1/0,0$  (b),  $0,1/0,5$  (c),  $1,0/-0,1$  (d),  $1,0/0,0$  (e),  $1,0/0,5$  (f),  $10/-0,1$  (g),  $10/0,0$  (h) e  $10/0,5$  (i).

O uso de baixo sobrepotencial nas condições ideais de degradação é outro aspecto que confere uma vantagem adicional ao uso do filme compósito NTC/AP no processo de degradação, acarretando minimização no consumo de energia e geração de calor.<sup>[249, 254, 255]</sup>

Outro fator importante em aplicações reais é a estabilidade do filme frente o seu reuso em consecutivos processos de degradação. Sendo assim, o filme compósito NTC/AP foi avaliado nesse sentido. A Figura 63-A mostra a alta estabilidade e reprodutibilidade do processo após 5 processos de degradação do corante.

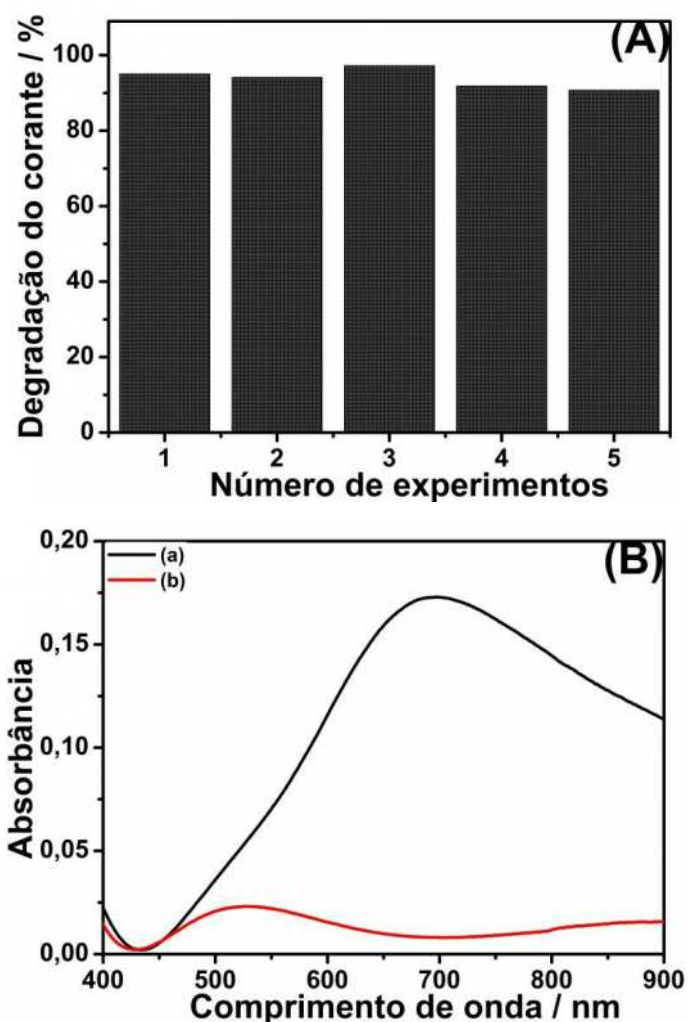


Figura 63. (A) Degradação do corante AM versus número de experimentos para o filme compósito NTC/AP. (B) Espectros UV-Vis do filme de AP (sem a presença de NTC) antes (a) e após o processo de degradação do corante (b).



O mesmo desempenho não é observado quando se utiliza um filme contendo apenas AP (sem a presença dos NTC), o qual apresentou baixíssima estabilidade, e não apresentou resposta significativa já no segundo experimento, perdendo praticamente toda a atividade catalítica. Este resultado pode ser devido à degradação e/ou desprendimento do filme durante o processo, como pode ser verificado pelos espectros UV-Vis do filme antes e após o experimento de degradação (Figura 63-B).

#### **4.3.3 Estudo do filme de NTC modificado com azul da Prússia na aplicação como dispositivo eletrocromático**

Além das aplicações apresentadas anteriormente, relacionadas ao uso dos filmes compósitos NTC/AP como sensor eletroquímico para  $\text{H}_2\text{O}_2$  e eletrodo no processo Fenton, também se vislumbrou a aplicação dos filmes preparados em dispositivos eletrocromáticos. Com esse intuito, cada filme foi submetido a uma variação de potencial de -0,1 a 0,5 V (vs Ag/AgCl), sendo que cada filme permaneceu por 40 segundos em cada potencial aplicado. Esses potenciais foram escolhidos de acordo com as medidas espectroeletroquímicas UV-Vis realizadas anteriormente (Figura 38), e correspondem aos estados de oxidação onde o branco da Prússia (-0,1 V) e o azul da Prússia (0,5 V) são os estados de oxidação predominantes. No total foram realizados 500 ciclos para cada filme, em um comprimento de onda fixo de 680 nm, o qual apresentou as maiores variações de transmitância, de acordo com os estudos de espectroeletroquímica UV-Vis (Figura 38). Um fato importante nesse tipo de estudo é que não existem trabalhos relatados na literatura envolvendo dispositivos eletrocromáticos constituídos apenas por NTC e AP. A Figura 64 mostra os saltos duplos de potencial para cada filme, relacionando a transmitância ao decorrer do tempo.

Um fator importante na avaliação de desempenho de um material eletrocromático é a eficiência coulômbica (EC), que é dada pela razão entre as densidades de cargas anódica ( $Q_o$ ) e catódica ( $Q_r$ ), as quais foram calculadas através das medidas de cronoamperometria utilizadas no salto de potencial.

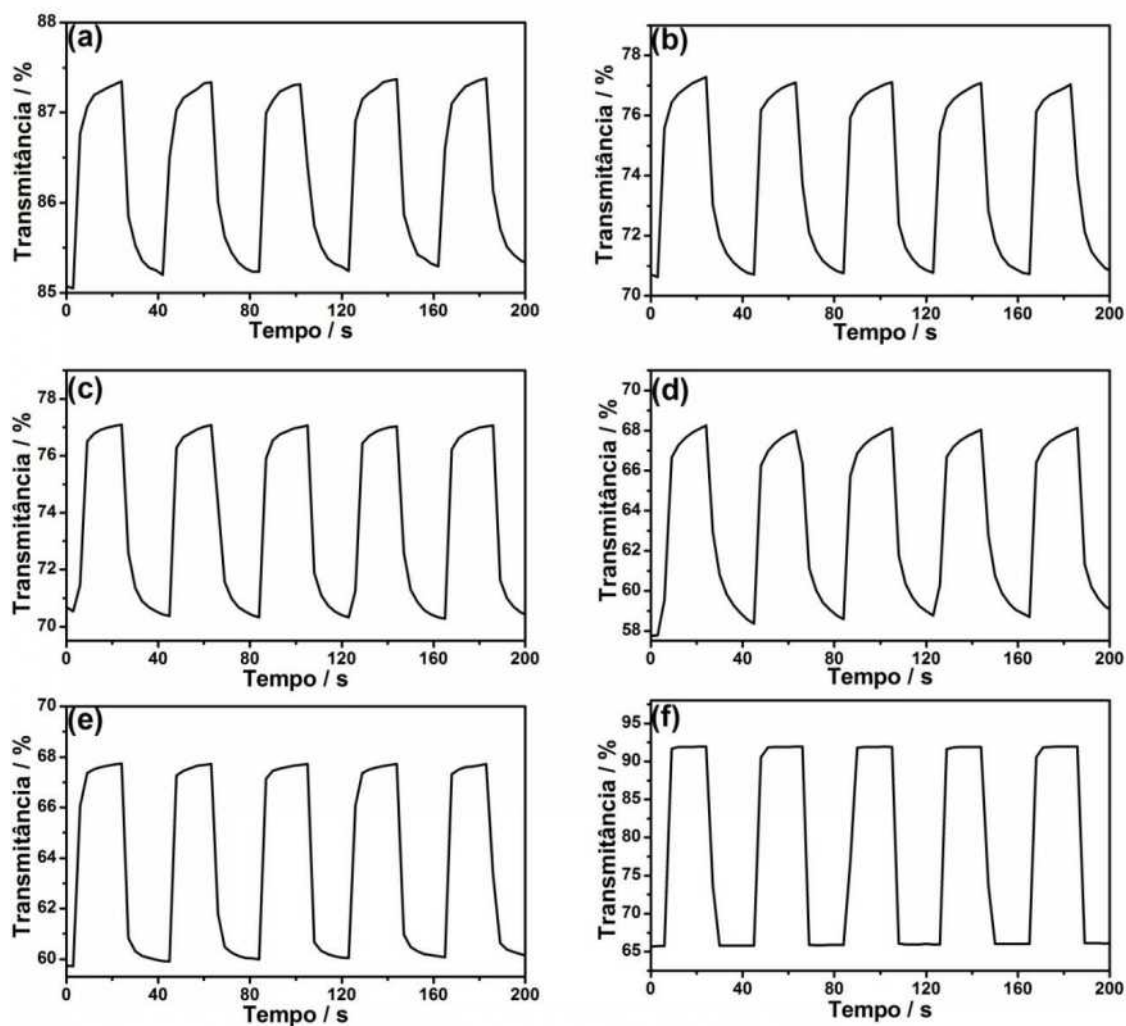


Figura 64. Saltos duplos de potencial para cada filme preparado. Eletrólito: KCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>,  $\lambda = 680$  nm. Potencial -0,1/0,5 V. (a) FAP1, (b) FAP2, (c) FAP3, (d) FAP4, (e) FAP5 e (f) ITO/AP.

A EC foi calculada para cada um dos filmes de acordo com a equação 16:

$$EC = \frac{Q_o}{Q_r} \times 100 \quad (16)$$

Os valores das densidades de carga e da EC dos filmes estão apresentados na Tabela 6.

O comportamento ideal que se espera para um material eletroativo é EC = uma eficiência Coulombica de 100 %, ou seja, que toda carga utilizada durante o processo de oxidação seja igual à carga utilizada no processo de redução,

garantindo deste modo total reversibilidade de todo o processo. Para todos os filmes analisados esse valor é superior a 90 %, indicando uma ótima reversibilidade, e portanto, excelentes valores de EC, com os filmes FAP2 e FAP3 apresentando os melhores resultados. O fato dos valores de carga catódica serem maiores que os da carga anódica, podem indicar que uma pequena fração dos íons  $K^+$  (envolvidos no processo redox) ficam retidos na estrutura do AP.

Tabela 6. Valores de  $Q_o$  (carga anódica),  $Q_r$  (catódica), EC (eficiência coulômbica),  $\eta_{esc}$  (eficiência eletrocromica de escurecimento),  $\eta_{cla}$  (eficiência eletrocromica de clareamento),  $t_{esc}$  (tempo de resposta de escurecimento) e  $t_{cla}$  (tempo de resposta de clareamento).

Filme	$Q_o$ (mC cm <sup>-2</sup> )	$Q_r$ (mC cm <sup>-2</sup> )	EC (%)	$\Delta DO$ (680 nm)	$\eta_{esc}$ (cm <sup>2</sup> C <sup>-1</sup> )	$\eta_{cla}$ (cm <sup>2</sup> C <sup>-1</sup> )	$t_{esc}$ (s)	$t_{cla}$ (s)
FAP1	0,17	0,18	94	0,011	64,7	61,1	3,2	3,0
FAP2	0,39	0,40	97	0,037	94,9	92,5	2,7	2,2
FAP3	0,44	0,46	96	0,040	90,7	87,0	2,5	1,0
FAP4	0,44	0,47	94	0,061	138,6	129,8	3,0	1,1
FAP5	0,63	0,69	91	0,052	82,5	75,4	2,2	2,1
ITO/AP	1,71	1,79	95	0,146	85,4	81,6	3,3	4,4

Outra característica importante a ser estudada em um material eletrocromico antes de utilizá-lo como componente ativo em um dispositivo é o tempo de resposta (t), ou seja, o tempo em que ele leva para alterar sua coloração após o estímulo elétrico. O tempo de resposta foi definido como o tempo em que a amostra leva para alterar a sua coloração em 2/3 da variação total de transmitância depois de aplicado um potencial.<sup>[256]</sup> Esse valor de 2/3 é utilizado com o objetivo de ter uma maior precisão nos valores de tempo de resposta obtidos quando é feita a comparação entre diferentes materiais.

O tempo de resposta ideal varia de acordo com a aplicação desejada,<sup>[257]</sup> sendo que os valores obtidos nos nossos materiais e mostrados na Tabela 6 estão inseridos dentro da aplicação desse material em janelas eletrocromicas<sup>[258]</sup> e outras aplicações ópticas.<sup>[259]</sup> O tempo de resposta de um material depende

fundamentalmente da espessura do filme, sendo que a literatura reporta tempos de resposta envolvendo materiais a base de AP na faixa de 10 a 500 ms até 5-10 s.<sup>[139]</sup> No que diz respeito à utilização de NTC juntamente com outros materiais eletrocromicos, os melhores tempos de resposta variam de 2,8 a 10 s utilizando-se potenciais moderados e substratos rígidos,<sup>[260, 261]</sup> até 0,14 s utilizando potenciais elevados e diferentes substratos.<sup>[262-264]</sup>

A eficiência eletrocromica é outro parâmetro de fundamental importância, e é definida pela razão entre a variação óptica em um dado comprimento de onda ( $\lambda$ ), e a variação de carga, e é dada através da equação 17:<sup>[265]</sup>

$$\eta(\lambda) = \frac{\Delta A(\lambda)}{Q} \quad (17)$$

onde Q é a densidade de carga injetada no material ou dispositivo eletrocromico, a qual corresponde à variação da densidade óptica ou variação de absorvância,  $\Delta A$ . Esta por sua vez é dada pela equação 18:

$$\Delta A = -\log \frac{T_c}{T_d} \quad (18)$$

onde,  $T_d$  é a transmitância no estado descolorido e  $T_c$  é a transmitância no estado colorido. Nos dispositivos estudados neste trabalho,  $T_d$  e  $T_c$  correspondem às transmitâncias no estado incolor e azul, respectivamente.

Observa-se na Tabela 6 que o filme FAP4 apresentou os melhores valores de eficiência eletrocromica, sendo estes valores de mesma magnitude ou até superiores aos observados para materiais a base de NTC operando em potenciais mais elevados.<sup>[260, 262]</sup> Estes resultados conferem uma vantagem significativa dos filmes confeccionados neste trabalho, pois a utilização de potenciais de operação baixos, confere vantagens operacionais relacionadas a futuras construções de protótipos de dispositivos eletrocromicos.<sup>[260]</sup>

A estabilidade dos filmes também foi avaliada, onde aplicou-se um total de 500 saltos duplos de potencial para cada filme e monitorou-se a transmitância tanto

do processo de escurecimento quanto clareamento do material. Como pode ser visto na Figura 65, os filmes compósitos NTC/AP apresentaram excelente estabilidade. Para comparação, um filme de AP convencional (sem NTCs de carbono) também foi analisado (Figura 65-f), e a diferença de estabilidade é notável.

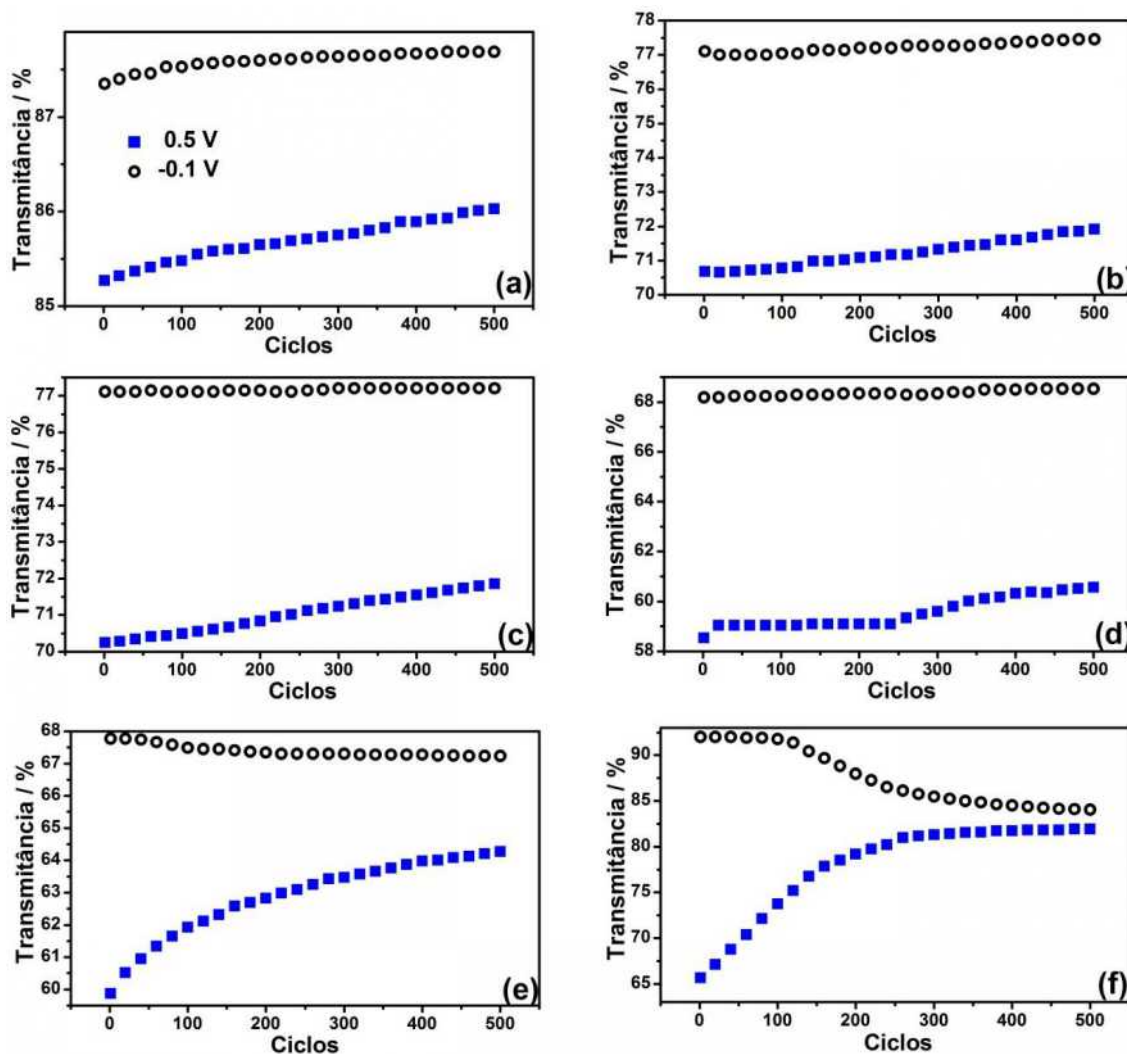


Figura 65. Avaliação da estabilidade dos filmes frente a 500 ciclos aplicados de acordo com os parâmetros utilizados na Figura 64.

Dentre os nanocompósitos, o filme FAP4 apresentou as melhores estabilidades, seguido dos filmes FAP2 e FAP3.

Uma limitação encontrada é o baixo contraste ótico apresentado pelos filmes, com valor máximo de 10%. Esse tipo de limitação, entretanto, pode ser superado na utilização de materiais electrocrômicos complementares na confecção dos filmes.<sup>[266]</sup>

Uma vez estudadas as propriedades electrocromicas dos filmes NTC/AP, e atestada sua viabilidade, partiu-se para a construçao de um dispositivo real utilizando este material. Optou-se por um filme composto NTC/ $\text{WO}_3$  como eletrodo suplementar, tendo em vista a caracteristica complementar do  $\text{WO}_3$ , comparado com o AP, em apresentar a coloraçao azul quando em seu estado reduzido e ser incolor no estado oxidado.<sup>[267]</sup> O filme de NTC foi depositado atraves de dip-coating (30 ciclos) utilizando uma dispersao de NTCs em cloroformio ( $0,3 \text{ mg mL}^{-1}$ ). A deposiçao do  $\text{WO}_3$  sobre o eletrodo de NTC foi realizada atraves da tecnica de cronoamperometria, utilizando-se uma soluçao equimolar de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$   $25 \text{ mmol.L}^{-1}$  em meio acido (pH 1~2) obtido atraves da adiçao de  $\text{HNO}_3$ , aplicando-se um potencial de  $-0,5 \text{ V}$  por 20 minutos.<sup>[190]</sup>

O filme passou por tratamento termico a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h. A Figura 66-a mostra a imagem do filme de  $\text{WO}_3$  formado sobre os NTCs. Na Figura 66-b e apresentado a imagem de um filme de  $\text{WO}_3$  obtido nas mesmas condiçoes do anterior, mas sem a presenca dos NTCs.



Figura 66. Imagem do filme de NTC após a eletroformaçao do  $\text{WO}_3$  (a) e imagem de um filme de  $\text{WO}_3$  obtido nas mesmas condiçoes do filme anterior, mas sem a presenca dos NTCs.

Após a formaçao do  $\text{WO}_3$  sobre os NTCs, o filme foi lavado com água destilada e analisado atraves de voltametria ciclica em uma soluçao  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . O voltamograma apresentado na Figura 67 revela a presenca de picos largos, com a intercalaçao de  $\text{H}^+$  e a formaçao do bronze de tungstenio ( $\text{H}_x\text{WO}_3$ ) de acordo com a equaçao 19, onde a carga e balanceada pela reduçao de  $\text{W}^{\text{VI}}$  para  $\text{W}^{\text{V}}$ .<sup>[268, 269]</sup>

No  $\text{H}_x\text{WO}_3$  o valor de  $x$  pode variar de 0,09 a 0,18. Na varredura reversa ocorre a desintercalaçao de  $\text{H}^+$  acompanhado do processo de eletroformaçao de  $\text{H}_2$  (Equaçao 20).<sup>[268, 269]</sup> A presenca de picos largos e uma caracteristica de filmes

amorfos, tendo em vista que filmes com essa característica possuem uma distribuição heterogênea de sítios de intercalação na estrutura.<sup>[270]</sup>

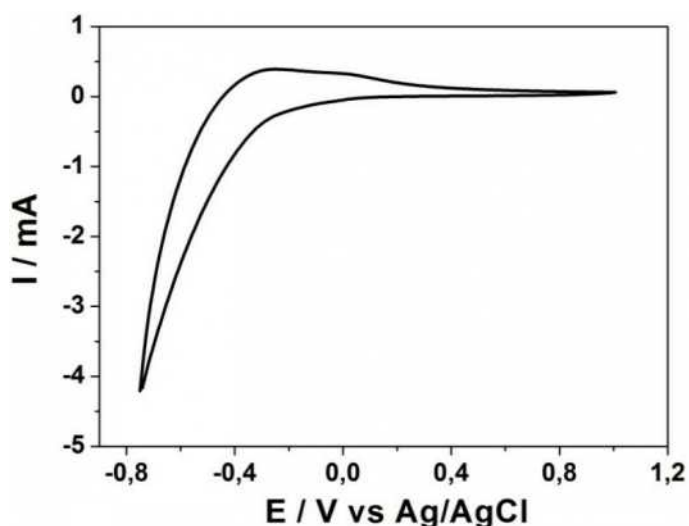
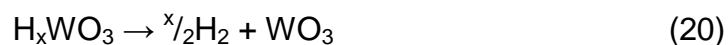
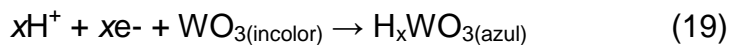


Figura 67. Voltamograma cíclico referente ao filme composto NTC/AP. Eletrólito:  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Velocidade de varredura:  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

O espectro Raman ( $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ), mostrado na Figura 68, do filme composto NTC/ $\text{WO}_3$  mostra, além das bandas referentes aos NTCs (discutidas anteriormente), duas bandas em  $739$  e  $996 \text{ cm}^{-1}$  atribuídas aos modos  $\nu(\text{W}=\text{O})$  e  $\nu(\text{O}-\text{W}-\text{O})$  do  $\text{WO}_3$ , respectivamente.<sup>[271, 272]</sup>

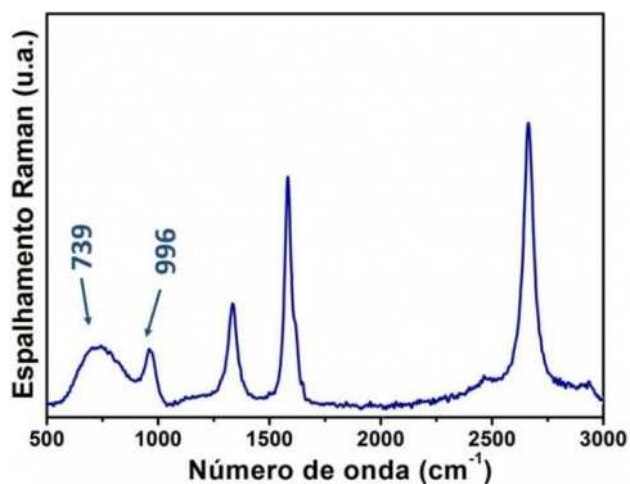


Figura 68. Espectro Raman do filme nanocomposto NTC/ $\text{WO}_3$ .

A presença de bandas largas atribuídas ao  $\text{WO}_3$  são características de um material amorfo,<sup>[271, 272]</sup> consequência do processo de síntese e da baixa temperatura de tratamento térmico utilizada (150 °C) na preparação do filme. Experimentos de difratometria de raios X serão realizados para confirmação da característica amorfa do filme, como observado pelos dados de voltametria cíclica e espectroscopia Raman.

Através da técnica de microscopia eletrônica de varredura foi possível elucidar as características morfológicas do filme. A Figura 69 mostra imagens, em diferentes ampliações, do filme de  $\text{WO}_3$  preparado sobre o substrato ITO sem a presença dos NTCs, onde o que se observa é a formação de um filme rugoso, com a presença de algumas fissuras presentes na continuidade do mesmo.

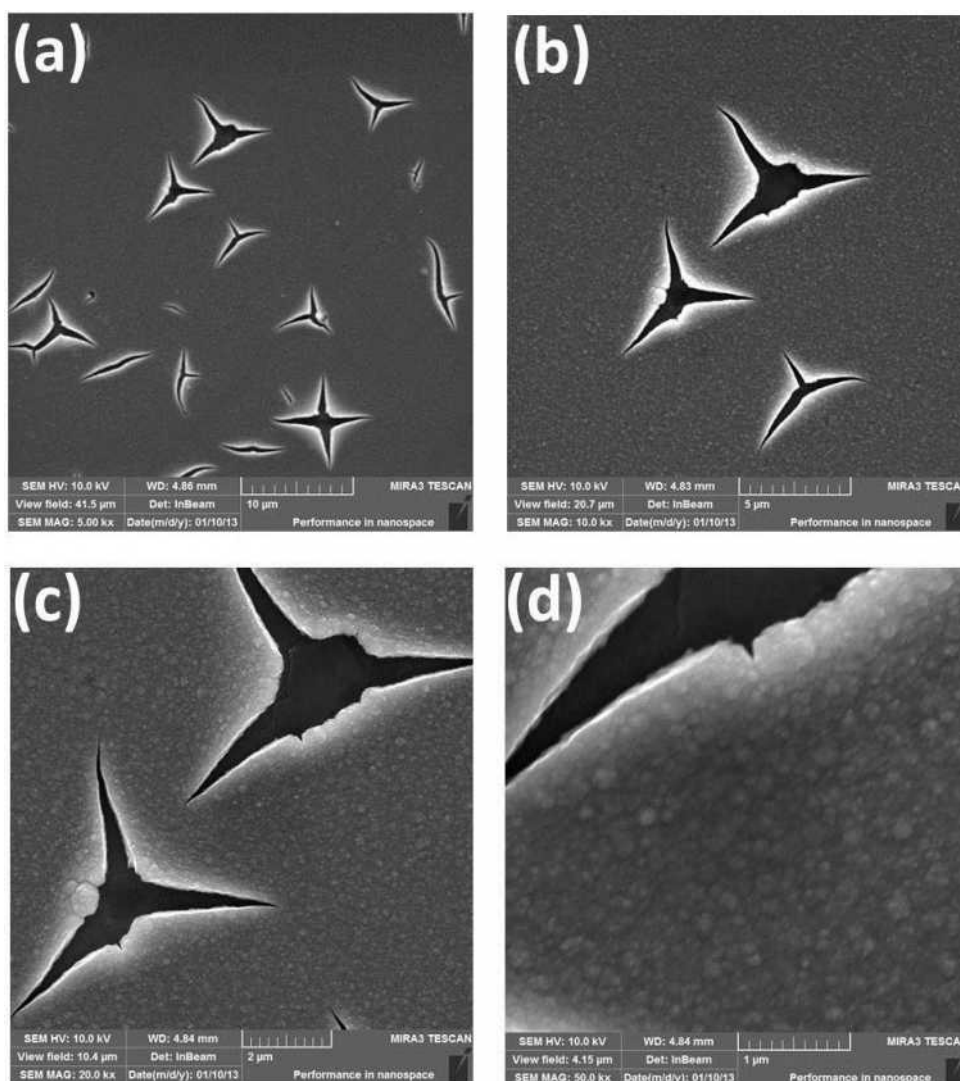


Figura 69. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do filme de  $\text{WO}_3$  sobre o substrato ITO em diferentes ampliações.



Por outro lado, quando é utilizado o filme de nanotubos de carbono como substrato para formação do  $\text{WO}_3$ , além de uma presença maior de fissuras, nota-se um recobrimento dos NTCs pelo filme de  $\text{WO}_3$  (Figura 70), característico da preparação de filmes compósitos preparados através de técnicas eletroquímicas.

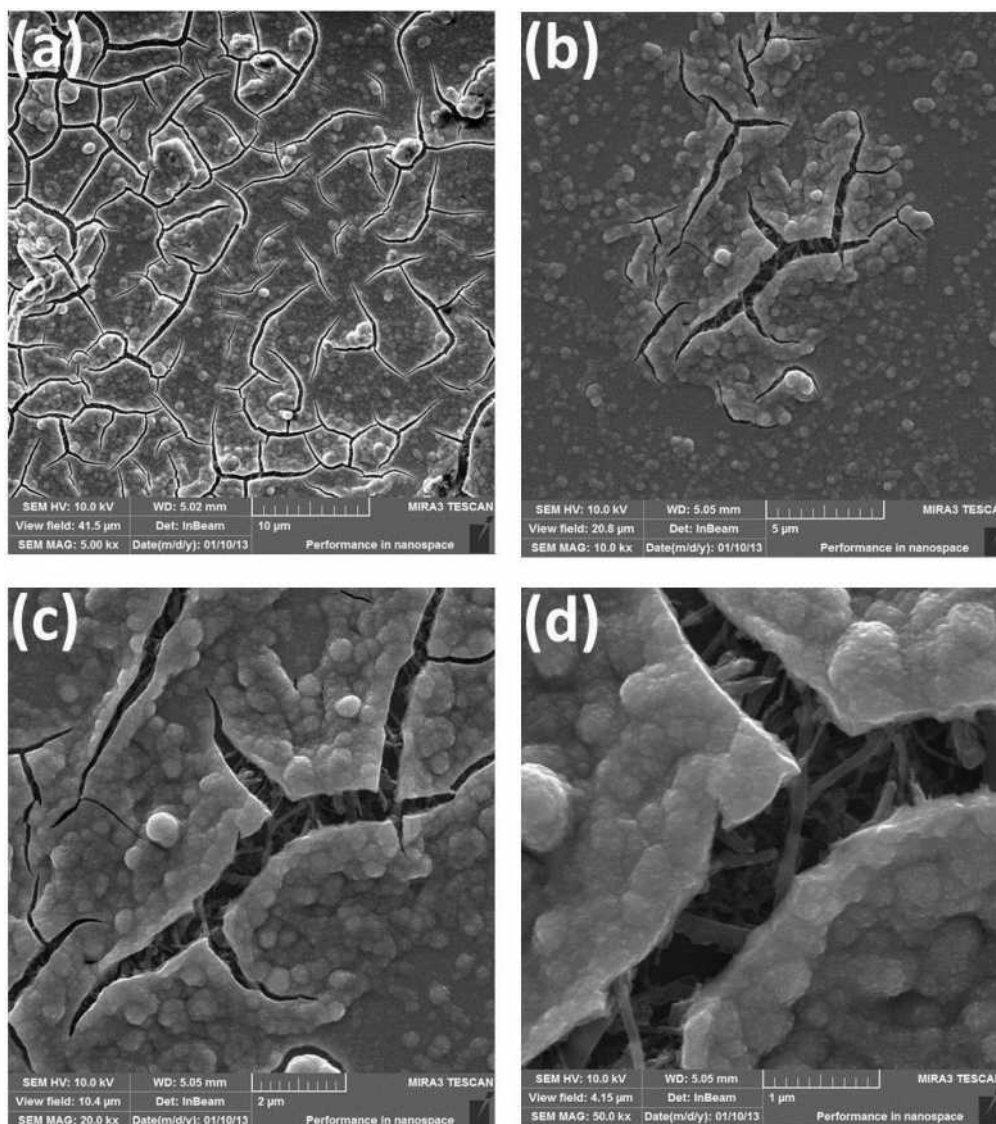


Figura 70. Imagens de microscopia eletrônica de varredura, em diferentes magnificações, referentes ao filme compósito NTC/ $\text{WO}_3$ .

A análise por EDX (Figura 71) confirma a presença do  $\text{WO}_3$  no filme, com o picos característicos do tungstênio em 1,38 e 1,79 keV,<sup>[273]</sup> além do picos correspondentes ao carbono (0,28 keV) e ao ferro (0,69 keV) atribuídos à presença dos nanotubos de carbono no filme.

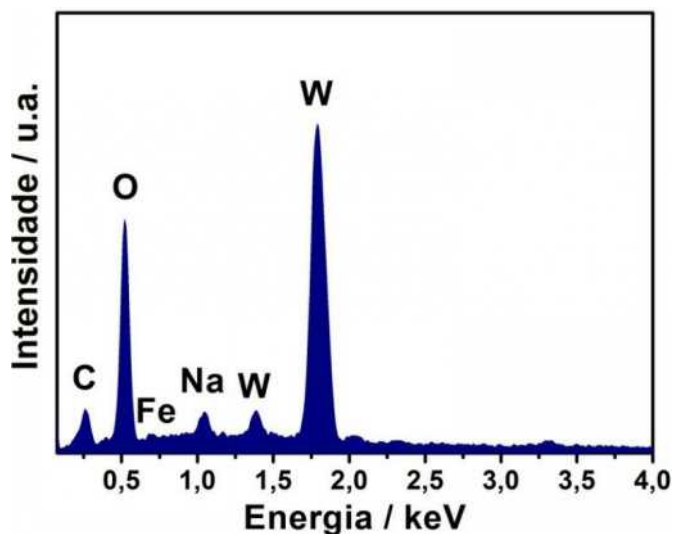


Figura 71. Mapeamento por EDX do filme composto NTC/ $\text{WO}_3$ .

Nesta etapa foram realizadas as medidas de espectroeletróquímica UV-Vis in situ, diretamente no dispositivo confeccionado com os filmes compostos NTC/AP e NTC/ $\text{WO}_3$  juntamente como o eletrólito polimérico de PVA. A montagem dos dispositivos consistiu na síntese em separado dos filmes electrocrômicos, seguidos de sua união através de um separador de aproximadamente 1,0 mm, onde se acomodou o eletrólito polimérico (Figura 72).

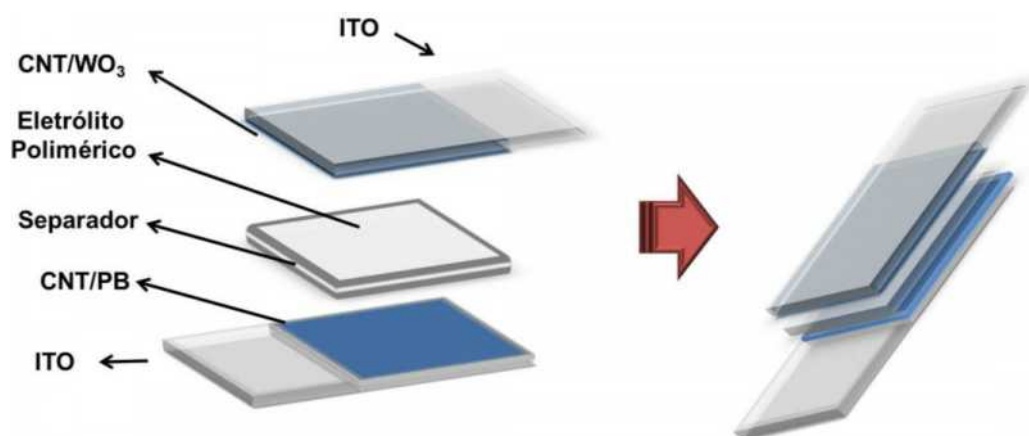


Figura 72. Esquema do dispositivo NTC/AP/PVA/NTC/ $\text{WO}_3$ .

As respostas espectroeletróquímicas foram obtidas conectando-se o cabo do eletrodo de trabalho ao filme NTC/ $\text{WO}_3$  e os cabos dos eletrodos de referência e auxiliar no filme composto NTC/AP. Foram aplicados os potenciais de 2,5, 2,0, 1,5,

1,0, 0,5, 0,0, -0,5, -1,0, -1,5, -2,0, -2,5, -2,75, -3,0 e -3,25 V, visando um estudo detalhado da absorbância de acordo com a aplicação de diferentes potenciais.

Os espectros referentes ao estudo espectroeletróquímico UV-Vis do dispositivo estão presentes na Figura 73. Nos potenciais de 2,5 até 0,0 V (Figura 73-A-a), região onde ocorre a presença da forma reduzida do AP, branco da Prússia, e oxidada do  $\text{WO}_3$  não observa-se nenhuma banda na região do visível. A partir de -0,5 V (Figura 73-A-b) iniciam-se processos de absorção, atribuídos a presença do azul da Prússia em seu estado oxidado e à redução do  $\text{WO}_3$ , com um máximo de absorção ocorrendo no potencial de -3 V (Figura 73-A-h), com uma variação de transmitância de aproximadamente 35% em 770 nm (Figura 73-B) para o dispositivo nos potenciais de 0 a -3 V.

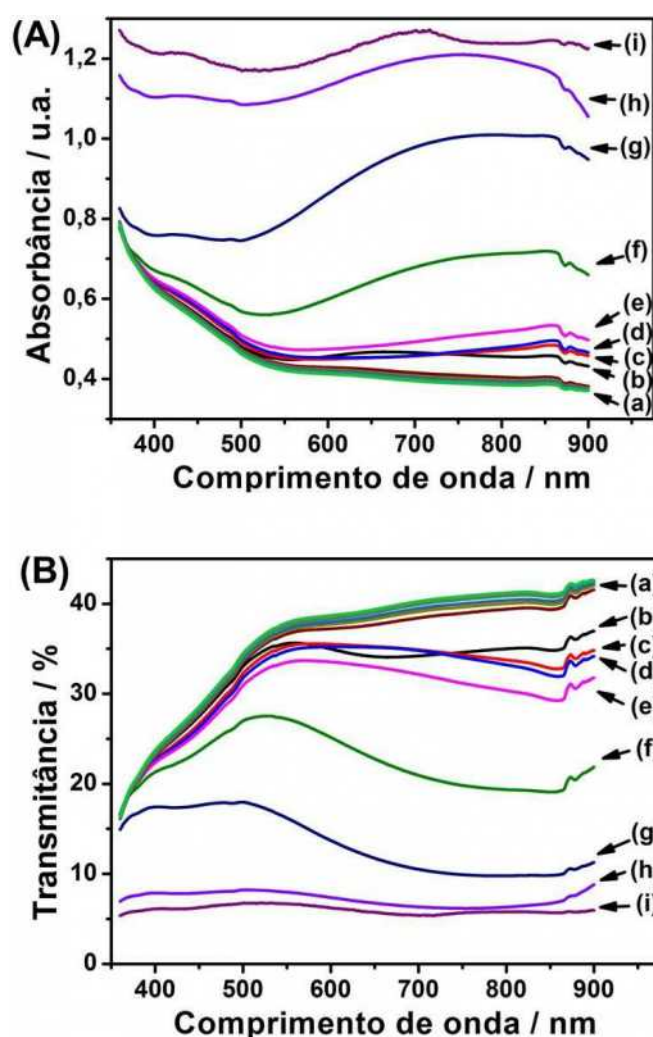


Figura 73. Espectros UV-Vis do dispositivo NTC/AP/PVA/NTC/ $\text{WO}_3$  em (A) absorbância e (B) transmitância nos seguintes potenciais (V): 2,5 a 0,0 (a), -0,5 (b), -1,0 (c), -1,5 (d), -2,0 (e), -2,5 (f), -2,75 (g), -3,0 (h), -3,25 (i).

Apesar de ainda ocorrer um aumento da absorção quando da aplicação de um potencial de -3,25 V, o mesmo pode causar deterioração dos filmes e eletrólitos utilizados, não sendo viável portanto o uso desse potencial em análises futuras.

O presente estudo demonstrou, além da viabilidade da utilização de eletrólito polimérico, o sucesso na montagem do dispositivo. Estudos de salto duplo de potencial e avaliação da estabilidade do dispositivo serão realizados visando à caracterização ampla do dispositivo.

## 5. CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido cumpriu com êxito os objetivos almejados para síntese, caracterização e aplicação de filmes compósitos NTC/AP, com a análise detalhada do processo de formação do mesmo, bem como de suas propriedades, além da obtenção de um material de caráter multifuncional.

Através das técnicas utilizadas para caracterização dos filmes compósitos nanotubos de carbono/azul da Prússia foi possível atingir uma elucidação bastante consistente do AP formado, determinando tanto sua morfologia, caracterizada por nanocubos da ordem de 70 nm, quanto sua estrutura cúbica de face centrada. Através de voltametria cíclica estimou-se a espessura do filme, a qual veio de encontro ao valor observado nas imagens de AFM. O estudo do processo de formação do AP através de microscopia eletrônica de varredura também revelou resultados interessantes, mostrando a formação dos nanocubos, bem como uma clara preferência de formação do AP sobre os NTC.

Investigações pioneiras relacionadas ao comportamento espectral dos filmes foram realizadas *in situ* através do monitoramento do espectro Raman de acordo com aplicação de diferentes potenciais e revelaram um comportamento bastante interessante, relacionado principalmente com a dependência das bandas atribuídas ao estiramento  $C\equiv N$  de acordo com os potenciais aplicados. As interações e transferência de carga entre os NTCs e o AP também puderam ser esclarecidos por espectroscopia Raman, onde se comprovou a interação efetiva entre os dois componentes.

Estudos espectroeletrouímicos *in situ* utilizando espectroscopia UV-Vis elucidaram o comportamento dos filmes durante a aplicação de vários potenciais, com mudanças significativas nos espectros, abrindo espaço para aplicação dos mesmos, em dispositivos eletrocromáticos, aplicação essa de caráter inédito para esse tipo de material e que revelou resultados bastante promissores.

A técnica de SPR acoplada à eletroquímica também foi empregada com sucesso, confirmando a importância incontestável da presença dos NTC para formação do filme de AP. Essa técnica também apresentou grande sensibilidade à presença de diferentes cátions no processo redox envolvendo o AP, com distinção clara entre os cátions  $K^+$  e  $Na^+$ .

A caracterização do processo redox do filme NTC/AP através da técnica de microscopia eletroquímica, novamente de caráter inédito na literatura, também propiciou a obtenção de informações importantes sobre esse material, principalmente com a possibilidade de ajuste para detecção específica ou simultânea de ambas as espécies de ferro durante a voltametria cíclica

A utilização dos filmes como sensor para  $H_2O_2$  apresentou resultados muito expressivos, com limites de detecção e quantificação extremamente baixos, baixos tempos de resposta e excelente sensibilidade, resultados estes situados entre os melhores já apresentados na literatura para determinação deste analito.

Também foram realizados neste trabalho estudos envolvendo a aplicação do filme NTC/AP na degradação do corante alaranjado de metila, com planejamento e análise detalhada dos experimentos através de planejamento fatorial, levando a altas porcentagens de degradação utilizando os processos eletro-Fenton e foto-eletro-Fenton, demonstrando uma nova funcionalidade para o filme.

A caracterização eletrocromática do filme revelou uma alta estabilidade do filme compósito NTC/AP frente a diversos ciclos clareamento/escurecimento, a construção do dispositivo eletrocromático baseado nos filmes NTC/AP e NTC/ $WO_3$  foi realizada com êxito, com o mesmo apresentando resultados promissores visando aplicações reais.

## 6. ETAPAS FUTURAS

Os resultados apresentados neste trabalho abrem espaço para exploração de novas possibilidades envolvendo os novos materiais preparados, como na preparação de filmes finos compósitos entre nanotubos de carbono e azul da Prússia (com a possibilidade de incorporação de polianilina), visando a aplicação desses materiais em baterias secundárias de íon potássio.

Outra aplicação dos materiais preparados envolverá a utilização do filme compósito NTC/AP em células solares de Grätzel, fazendo uso do próprio AP como semicondutor e sensibilizador, com a utilização de eletrólitos sólidos e líquidos e análise das propriedades elétricas e fotovoltaicas de células solares sensibilizadas por corante.

## 7. REFERÊNCIAS

- [1] REIBOLD, M., PAUFLER, P., LEVIN, A. A., KOCHMANN, W., PATZKE, N., MEYER, D. C., Materials: carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre. **Nature**, v. 444, p.286, 2006.
- [2] HUGHES, T. V., CHAMBERS, C. R. 1889. Manufacture of Carbon Filaments. Pp. 480. *USA Patent 405*. USA.
- [3] MONTHIOUX, M., KUZNETSOV, V. L., Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? **Carbon**, v. 44, p.1621-1623, 2006.
- [4] IJIMA, S., Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p.56-58, 1991.
- [5] AJAYAN, P. M., Nanotubes from Carbon. **Chemical Reviews**, v. 99, p.1787-1800, 1999.
- [6] THIEN-NGA, L., BONARD, J.-M., GAAL, R., FORRO, L., HERNADI, K., Comparison of catalytically grown and arc-discharge carbon nanotube tips. **Applied Physics Letters**, v. 80, p.850-852, 2002.
- [7] SILVA JR, A. M. D., JUNQUEIRA, G. M. A., SANTOS, H. F. D., CARVALHO, A. C. M., Estudo teórico de propriedades ópticas não-lineares de nanotubos de carbono de parede única quimicamente modificados. **Quimica Nova**, v. 32, p.315-321, 2009.
- [8] DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., SAITO, R., Physics of carbon nanotubes. **Carbon**, v. 33, p.883-891, 1995.
- [9] HODGE, S. A., BAYAZIT, M. K., COLEMAN, K. S., SHAFFER, M. S. P., Unweaving the rainbow: a review of the relationship between single-walled carbon nanotube molecular structures and their chemical reactivity. **Chemical Society Reviews**, v. 41, p.4409-4429, 2012.
- [10] HATA, K., FUTABA, D. N., MIZUNO, K., NAMAI, T., YUMURA, M., IJIMA, S., Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes. **Science**, v. 306, p.1362-1364, 2004.
- [11] REILLY, R. M., Carbon Nanotubes: Potential Benefits and Risks of Nanotechnology in Nuclear Medicine. **Journal of Nuclear Medicine**, v. 48, p.1039-1042, 2007.



- [12] ISHAQ, A., SOBIA, A. R., YAN, L., Effect of ion irradiation on the properties of carbon nanotube buckypapers. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 5, p.213 - 220, 2010.
- [13] [cnx.org/content/m22963/1.5/](http://cnx.org/content/m22963/1.5/) (último acesso em 13/08/2012).
- [14] SOUZA FILHO, A. G. D., FAGAN, S. B., Funcionalização de nanotubos de Carbono. **Quimica Nova**, v. 30, p.1695-1703, 2007.
- [15] PRASEK, J., DRBOHLAVOVA, J., CHOMOUCKA, J., HUBALEK, J., JASEK, O., ADAM, V., KIZEK, R., Methods for carbon nanotubes synthesis-review. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p.15872-15884, 2011.
- [16] NESSIM, G. D., Properties, synthesis, and growth mechanisms of carbon nanotubes with special focus on thermal chemical vapor deposition. **Nanoscale**, v. 2, p.1306-1323, 2010.
- [17] XU, Z., BAI, X., WANG, Z. L., WANG, E., Multiwall Carbon Nanotubes Made of Monochirality Graphite Shells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, p.1052-1053, 2006.
- [18] KOZIOL, K. K. K., DUCATI, C., WINDLE, A. H., Carbon Nanotubes with Catalyst Controlled Chiral Angle. **Chemistry of Materials**, v. 22, p.4904-4911, 2010.
- [19] DEMCZYK, B. G., WANG, Y. M., CUMINGS, J., HETMAN, M., HAN, W., ZETTL, A., RITCHIE, R. O., Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes. **Materials Science and Engineering A**, v. 334, p.173-178, 2002.
- [20] PENG, B., LOCASCIO, M., ZAPOL, P., LI, S., MIELKE, S. L., SCHATZ, G. C., ESPINOSA, H. D., Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements. **Nature Nanotechnology**, v. 3, p.626-631, 2008.
- [21] FRANK, S., PONCHARAL, P., WANG, Z. L., HEER, W. A. D., Carbon Nanotube Quantum Resistors. **Science**, v. 280, p.1744-1746, 1998.
- [22] HONG, S., MYUNG, S., Nanotube Electronics: A flexible approach to mobility. **Nature Nanotechnology**, v. 2, p.207-208, 2007.
- [23] POP, E., MANN, D., WANG, Q., GOODSON, K., DAI, H., Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature. **Nano Letters**, v. 6, p.96-100, 2006.

- [24] ZAMORA-LEDEZMA, C., BLANC, C., PUECH, N., MAUGEY, M., ZAKRI, C., ANGLARET, E., POULIN, P., Conductivity anisotropy of assembled and oriented carbon nanotubes. **Physical Review E**, v. 84, p.062701, 2011.
- [25] BERBER, S., KWON, Y.-K., TOMÁNEK, D., Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes. **Physical Review Letters**, v. 84, p.4613, 2000.
- [26] YI, W., LU, L., DIAN-LIN, Z., PAN, Z. W., XIE, S. S., Linear specific heat of carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 59, p.R9015-R9018, 1999.
- [27] PUMERA, M., The Electrochemistry of Carbon Nanotubes: Fundamentals and Applications. **Chemistry – A European Journal**, v. 15, p.4970-4978, 2009.
- [28] PUMERA, M., SASAKI, T., IWAI, H., Relationship between Carbon Nanotube Structure and Electrochemical Behavior: Heterogeneous Electron Transfer at Electrochemically Activated Carbon Nanotubes. **Chemistry – An Asian Journal**, v. 3, p.2046-2055, 2008.
- [29] BANKS, C. E., CROSSLEY, A., SALTER, C., WILKINS, S. J., COMPTON, R. G., Carbon Nanotubes Contain Metal Impurities Which Are Responsible for the “Electrocatalysis” Seen at Some Nanotube-Modified Electrodes. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, p.2533-2537, 2006.
- [30] LIU, J., CHOU, A., RAHMAT, W., PADDON-ROW, M. N., GOODING, J. J., Achieving Direct Electrical Connection to Glucose Oxidase Using Aligned Single Walled Carbon Nanotube Arrays. **Electroanalysis**, v. 17, p.38-46, 2005.
- [31] GOODING, J. J., Nanostructuring electrodes with carbon nanotubes: A review on electrochemistry and applications for sensing. **Electrochimica Acta**, v. 50, p.3049-3060, 2005.
- [32] LI, J., NG, H. T., CASSELL, A., FAN, W., CHEN, H., YE, Q., KOEHNE, J., HAN, J., MEYYAPPAN, M., Carbon Nanotube Nanoelectrode Array for Ultrasensitive DNA Detection. **Nano Letters**, v. 3, p.597-602, 2003.
- [33] STULÍK, K., AMATORE, C., HOLUB, K., MARECEK, V., KUTNER, W., Microelectrodes. Definitions, characterization, and applications (Technical report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 72, p.1483-1492, 2000.
- [34] PAIXÃO, T. R. L. C. D., Fabricação e utilização de microeletrodos para determinações amperométricas em microambientes, **Tese de doutorado**, Instituto de Química, 2007.

- [35] BORGES, H. K., Utilização de esponja de lã de aço comercial como catalisador para a síntese de nanotubos de carbono, **Dissertação de Mestrado**, GQM-UFPR, 2007.
- [36] HOU, P.-X., LIU, C., CHENG, H.-M., Purification of carbon nanotubes. **Carbon**, v. 46, p.2003-2025, 2008.
- [37] STRONG, K. L., ANDERSON, D. P., LAFFDI, K., KUHN, J. N., Purification process for single-wall carbon nanotubes. **Carbon**, v. 41, p.1477-1488, 2003.
- [38] MORAES, R. A., MATOS, C. F., CASTRO, E. G., SCHREINER, W. H., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., The effect of different chemical treatments on the structure and stability of aqueous dispersion of iron- and iron oxide-filled multi-walled carbon nanotubes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, p.2191-2201, 2011.
- [39] HOU, P. X., BAI, S., YANG, Q. H., LIU, C., CHENG, H. M., Multi-step purification of carbon nanotubes. **Carbon**, v. 40, p.81-85, 2002.
- [40] SLOAN, J., KIRKLAND, A. I., HUTCHISON, J. L., GREEN, M. L. H., Integral atomic layer architectures of 1D crystals inserted into single walled carbon nanotubes. **Chemical Communications**, v., p.1319-1332, 2002.
- [41] SUN, Z., O'CONNOR, I., BERGIN, S. D., COLEMAN, J. N., Effects of Ambient Conditions on Solvent-Nanotube Dispersions: Exposure to Water and Temperature Variation). **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p.1260-1266, 2009.
- [42] VAISMAN, L., WAGNER, H. D., MAROM, G., The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 128-130, p.37-46, 2006.
- [43] O'CONNELL, M. J., BOUL, P., ERICSON, L. M., HUFFMAN, C., WANG, Y., HAROZ, E., KUPER, C., TOUR, J., AUSMAN, K. D., SMALLEY, R. E., Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping. **Chemical Physics Letters**, v. 342, p.265-271, 2001.
- [44] GIORDANI, S., BERGIN, S. D., NICOLOSI, V., LEBEDKIN, S., KAPPES, M. M., BLAU, W. J., COLEMAN, J. N., Debundling of Single-Walled Nanotubes by Dilution: Observation of Large Populations of Individual Nanotubes in Amide Solvent Dispersions. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p.15708-15718, 2006.
- [45] LIU, J., CASAVANT, M. J., COX, M., WALTERS, D. A., BOUL, P., LU, W., RIMBERG, A. J., SMITH, K. A., COLBERT, D. T., SMALLEY, R. E., Controlled

deposition of individual single-walled carbon nanotubes on chemically functionalized templates. **Chemical Physics Letters**, v. 303, p.125-129, 1999.

[46] BRANDÃO, S. D. F., ANDRADA, D., MESQUITA, A. F., SANTOS, A. P., GORGULHO, H. F., PANIAGO, R., PIMENTA, M. A., FANTINI, C., FURTADO, C. A., The influence of oxygen-containing functional groups on the dispersion of single-walled carbon nanotubes in amide solvents. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 22, p.334222, 2010.

[47] AUSMAN, K. D., PINER, R., LOURIE, O., RUOFF, R. S., KOROBV, M., Organic Solvent Dispersions of Single-Walled Carbon Nanotubes: Toward Solutions of Pristine Nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p.8911-8915, 2000.

[48] SCHNORR, J. M., SWAGER, T. M., Emerging Applications of Carbon Nanotubes†. **Chemistry of Materials**, v. 23, p.646-657, 2010.

[49] <http://www.zyvexmarine.com/piranha-usv/> (último acesso em 29/01/2013).

[50] <http://www.materialscience.bayer.com/Challenges%20and%20Solutions/Climate%20and%20Energy/Solutions> (último acesso em 29/01/2013).

[51] <http://www.materialscience.bayer.com/Sustainability/Product%20Responsibility/Nanotechnology> (último acesso em 29/01/2013).

[52] <http://www.europeanplasticsnews.com/subscriber/headlines2.html?cat=1&id=1267781513> (último acesso em 29/01/2013).

[53] JENSEN, K., WELDON, J., GARCIA, H., ZETTL, A., Nanotube Radio. **Nano Letters**, v. 7, p.3508-3511, 2007.

[54] SIGNORELLI, R., KU, D. C., KASSAKIAN, J. G., SCHINDALL, J. E., Electrochemical Double-Layer Capacitors Using Carbon Nanotube Electrode Structures. **Proceedings of the IEEE**, v. 97, p.1837-1847, 2009.

[55] HSIEH, C.-T., HUNG, W.-M., CHEN, W.-Y., Electrochemical activity and stability of Pt catalysts on carbon nanotube/carbon paper composite electrodes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p.8425-8432, 2010.

[56] CAVA, C. E., SALVATIERRA, R. V., ALVES, D. C. B., FERLAUTO, A. S., ZARBIN, A. J. G., ROMAN, L. S., Self-assembled films of multi-wall carbon nanotubes used in gas sensors to increase the sensitivity limit for oxygen detection. **Carbon**, v. 50, p.1953-1958, 2012.

- [57] VARGHESE, S. H., NAIR, R., NAIR, B. G., HANAJIRI, T., MAEKAWA, T., YOSHIDA, Y., KUMAR, D. S., Sensors based on carbon nanotubes and their applications: a review. **Current Nanoscience**, v. 6, p.331-346, 2010.
- [58] GOLDSMITH, B. R., MITALA, J. J., JOSUE, J., CASTRO, A., LERNER, M. B., BAYBURT, T. H., KHAMIS, S. M., JONES, R. A., BRAND, J. G., SLIGAR, S. G., LUETJE, C. W., GELPERIN, A., RHODES, P. A., DISCHER, B. M., JOHNSON, A. T. C., Biomimetic Chemical Sensors Using Nanoelectronic Readout of Olfactory Receptor Proteins. **ACS Nano**, v. 5, p.5408-5416, 2011.
- [59] SALVATIERRA, R. V., CAVA, C. E., ROMAN, L. S., ZARBIN, A. J. G., ITO-free and Flexible Organic Photovoltaic Device Based on High Transparent and Conductive Polyaniline/Carbon Nanotube Thin Films. **Advanced Functional Materials**, v., 2012.
- [60] SGOBBA, V., GULDI, D. M., Carbon nanotubes as integrative materials for organic photovoltaic devices. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, p.153-157, 2008.
- [61] HU, L., HECHT, D. S., GRUÑER, G., Carbon Nanotube Thin Films: Fabrication, Properties, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 110, p.5790-5844, 2010.
- [62] BARNES, T. M., VAN DE LAGEMAAT, J., LEVI, D., RUMBLES, G., COUTTS, T. J., WEEKS, C. L., BRITZ, D. A., LEVITSKY, I., PELTOLA, J., GLATKOWSKI, P., Optical characterization of highly conductive single-wall carbon-nanotube transparent electrodes. **Physical Review B**, v. 75, p.235410, 2007.
- [63] AGO, H., PETRITSCH, K., SHAFFER, M. S. P., WINDLE, A. H., FRIEND, R. H., Composites of Carbon Nanotubes and Conjugated Polymers for Photovoltaic Devices. **Advanced Materials**, v. 11, p.1281-1285, 1999.
- [64] DAN, B., IRVIN, G. C., PASQUALI, M., Continuous and Scalable Fabrication of Transparent Conducting Carbon Nanotube Films. **ACS Nano**, v. 3, p.835-843, 2009.
- [65] SREEKUMAR, T. V., LIU, T., KUMAR, S., ERICSON, L. M., HAUGE, R. H., SMALLEY, R. E., Single-Wall Carbon Nanotube Films. **Chemistry of Materials**, v. 15, p.175-178, 2002.
- [66] MAMEDOV, A. A., KOTOV, N. A., PRATO, M., GULDI, D. M., WICKSTED, J. P., HIRSCH, A., Molecular design of strong single-wall carbon nanotube/polyelectrolyte multilayer composites. **Nature Materials**, v. 1, p.190-194, 2002.

- [67] LI, X., ZHANG, L., WANG, X., SHIMOYAMA, I., SUN, X., SEO, W.-S., DAI, H., Langmuir-Blodgett Assembly of Densely Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes from Bulk Materials. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, p.4890-4891, 2007.
- [68] HU, L., HECHT, D. S., GRUNER, G., Percolation in Transparent and Conducting Carbon Nanotube Networks. **Nano Letters**, v. 4, p.2513-2517, 2004.
- [69] CAO, Q., HUR, S.-H., ZHU, Z.-T., SUN, Y. G., WANG, C.-J., MEITL, M. A., SHIM, M., ROGERS, J. A., Highly Bendable, Transparent Thin-Film Transistors That Use Carbon-Nanotube-Based Conductors and Semiconductors with Elastomeric Dielectrics. **Advanced Materials (Weinheim, Germany)**, v. 18, p.304-309, 2006.
- [70] ZHANG, D., RYU, K., LIU, X., POLIKARPOV, E., LY, J., TOMPSON, M. E., ZHOU, C., Transparent, Conductive, and Flexible Carbon Nanotube Films and Their Application in Organic Light-Emitting Diodes. **Nano Letters**, v. 6, p.1880-1886, 2006.
- [71] SARAN, N., PARIKH, K., SUH, D.-S., MUNOZ, E., KOLLA, H., MANOHAR, S. K., Fabrication and Characterization of Thin Films of Single-Walled Carbon Nanotube Bundles on Flexible Plastic Substrates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p.4462-4463, 2004.
- [72] SHARMA, P., AHUJA, P., Recent advances in carbon nanotube-based electronics. **Materials Research Bulletin**, v. 43, p.2517-2526, 2008.
- [73] RIVAS, G. A., RUBIANES, M. D., RODRÍGUEZ, M. C., FERREYRA, N. F., LUQUE, G. L., PEDANO, M. L., MISCORIA, S. A., PARRADO, C., Carbon nanotubes for electrochemical biosensing. **Talanta**, v. 74, p.291-307, 2007.
- [74] NASCIMENTO, M., MARTELLI, P., FURTADO, C., SANTOS, A., OLIVEIRA, L., GORGULHO, H., Determination of lead(II) in aqueous solution using carbon nanotubes paste electrodes modified with Amberlite IR-120. **Microchimica Acta**, v. 173, p.485-493, 2011.
- [75] SOUZA, L. P., CALEGARI, F., ZARBIN, A. J. G., MARCOLINO-JÚNIOR, L. H., BERGAMINI, M. R. F., Voltammetric Determination of the Antioxidant Capacity in Wine Samples Using a Carbon Nanotube Modified Electrode. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p.7620-7625, 2011.
- [76] JANG, I. Y., LEE, S. H., PARK, K. C., WONGWIRIYAPAN, W., KIM, C., TESHIMA, K., OISHI, S., KIM, Y. J., ENDO, M., Effect of photochemically oxidized

carbon nanotubes on the deposition of platinum nanoparticles for fuel cell catalysts. **Electrochemistry Communications**, v. 11, p.1472-1475, 2009.

[77] CANESTRARO, C. D., SCHNITZLER, M. C., ZARBIN, A. J. G., DA LUZ, M. G. E., ROMAN, L. S., Carbon nanotubes based nanocomposites for photocurrent improvement. **Applied Surface Science**, v. 252, p.5575-5578, 2006.

[78] LIN, Y., CUI, X., Electrosynthesis, characterization, and application of novel hybrid materials based on carbon nanotube-polyaniline-nickel hexacyanoferrate nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, p.585-592, 2006.

[79] FENG, M., HAN, H., ZHANG, J., TACHIKAWA, H., **Electrochemical Sensors, Biosensors and their Biomedical Applications**, Academic Press, San Diego, 2008.

[80] KRAFT, A., On the discovery and history of Prussian blue. **Bulletin for the history of Chemistry** v. 33, p.61-67, 2008.

[81] WOODWARD, J., Praeparatio Caerulei Prussiaci Ex Germania Missa ad Johannem Woodward, M. D. Prof. Med. Gresh. R. S. S. **Philosophical Transactions**, v. 33, p.15-17, 1724.

[82] BROWN, J., Observations and experiments upon the foregoing preparation. **Philosophical Transactions**, v. 33, p.17-24, 1724.

[83] KEGGIN, J. F., MILES, F. D., Structures and formula of the Prussian Blues and related compounds. **Nature**, v. 137, p.577-578, 1936.

[84] BUSER, H. J., SCHWARZENBACH, D., PETTER, W., LUDI, A., The crystal structure of Prussian Blue:  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . **Inorganic Chemistry**, v. 16, p.2704-2710, 1977.

[85] WARE, M., Prussian blue: Artists' pigment and chemists' sponge. **Journal of Chemical Education**, v. 85, p.612-621, 2008.

[86] NEFF, V. D., Electrochemical Oxidation and Reduction of Thin Films of Prussian Blue. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 125, p.886-887, 1978.

[87] ITAYA, K., ATAKA, T., TOSHIMA, S., Spectroelectrochemistry and electrochemical preparation method of Prussian blue modified electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 104, p.4767-4772, 1982.

[88] RICCI, F., PALLESCHI, G., Sensor and biosensor preparation, optimisation and applications of Prussian Blue modified electrodes. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 21, p.389-407, 2005.

- [89] ITAYA, K., UCHIDA, I., Nature of intervalence charge-transfer bands in Prussian blues. **Inorganic Chemistry**, v. 25, p.389-392, 1986.
- [90] ROBIN, M. B., DAY, P. 1968. Mixed Valence Chemistry-A Survey and Classification. p. 247-422 in Emeléus, H. J. & Sharpe, A. G. (eds.). **Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry**. Academic Press.
- [91] ROCHA, R. C., TOMA, H. E., Transferência de elétrons em sistemas inorgânicos de valência mista. **Quimica Nova**, v. 25, p.624-638, 2002.
- [92] SCHULTE, M., FRANK, I., Car-Parrinello Simulations of Prussian Blue: Structure, Dynamics, and Electronic Properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p.13560-13565, 2011.
- [93] GIMÉNEZ-ROMERO, D., BUENO, P. R., GARCÍA-JAREÑO, J. J., GABRIELLI, C., PERROT, H., VICENTE, F., Mechanism for Interplay between Electron and Ionic Fluxes in  $\text{KxFe}_k[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{1-x}\cdot m\text{H}_2\text{O}$  Compounds. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p.2715-2722, 2006.
- [94] BUENO, P. R., GIMÉNEZ-ROMERO, D., GABRIELLI, C., GARCÍA-JAREÑO, J. J., PERROT, H., VICENTE, F., Changeover during in Situ Compositional Modulation of Hexacyanoferrate (Prussian Blue) Material. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, p.17146-17152, 2006.
- [95] BUENO, P. R., GIMÉNEZ-ROMERO, D., FERREIRA, F. F., SETTI, G. O., GARCIA-JAREÑO, J. J., AGRISUELAS, J. N., VICENTE, F., Electrochromic Switching Mechanism of Iron Hexacyanoferrates Molecular Compounds: The Role of  $\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6$  Vacancies. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p.9916-9920, 2009.
- [96] DE TACCONI, N. R., RAJESHWAR, K., LEZNA, R. O., Metal Hexacyanoferrates:Electrosynthesis, in Situ Characterization, and Applications. **Chemistry of Materials**, v. 15, p.3046-3062, 2003.
- [97] LE GUENNIC, B., BORSHCH, S., ROBERT, V., Prussian Blue Analogue  $\text{CsFe}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$  as a Matrix for the Fe(II) Spin-Crossover. **Inorganic Chemistry**, v. 46, p.11106-11111, 2007.
- [98] BUSCHMANN, W. E., MILLER, J. S., Magnetic Ordering and Spin-Glass Behavior in First-Row Transition Metal Hexacyanomanganate(IV) Prussian Blue Analogues. **Inorganic Chemistry**, v. 39, p.2411-2421, 2000.



- [99] VERDAGUER, M., GIROLAMI, G. S. 2005. Magnetic Prussian Blue Analogs. p. 283-346. **Magnetism: Molecules to Materials V**. Wiley.
- [100] HOLMES, S. M., GIROLAMI, G. S., Sol-Gel Synthesis of  $\text{KVII}[\text{CrIII}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : A Crystalline Molecule-Based Magnet with a Magnetic Ordering Temperature above 100 °C. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, p.5593-5594, 1999.
- [101] AGNIHOTRY, S. A., SINGH, P., JOSHI, A. G., SINGH, D. P., SOOD, K. N., SHIVAPRASAD, S. M., Electrodeposited Prussian blue films: Annealing effect. **Electrochimica Acta**, v. 51, p.4291-4301, 2006.
- [102] GADET, V., MALLAH, T., CASTRO, I., VERDAGUER, M., VEILLET, P., High-TC molecular-based magnets: a ferromagnetic bimetallic chromium(III)-nickel(II) cyanide with TC = 90 K. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, p.9213-9214, 1992.
- [103] LARIONOVA, J., GUARI, Y., SANGREGORIO, C., GUERIN, C., Cyano-bridged coordination polymer nanoparticles. **New Journal of Chemistry**, v. 33, p.1177-1190, 2009.
- [104] MING, H., TORAD, N. L. K., CHIANG, Y.-D., WU, K. C. W., YAMAUCHI, Y., Size- and shape-controlled synthesis of Prussian Blue nanoparticles by a polyvinylpyrrolidone-assisted crystallization process. **CrystEngComm**, v. 14, p.3387-3396, 2012.
- [105] HU, M., FURUKAWA, S., OHTANI, R., SUKEGAWA, H., NEMOTO, Y., REBOUL, J., KITAGAWA, S., YAMAUCHI, Y., Synthesis of Prussian Blue Nanoparticles with a Hollow Interior by Controlled Chemical Etching. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, p.984-988, 2012.
- [106] CATALA, L., VOLATRON, F., BRINZEI, D., MALLAH, T., Functional Coordination Nanoparticles. **Inorganic Chemistry**, v. 48, p.3360-3370, 2009.
- [107] CATALA, L., GACOIN, T., BOILOT, J. P., RIVIÈRE, É., PAULSEN, C., LHOTEL, E., MALLAH, T., Cyanide-Bridged CrIII-NiII Superparamagnetic Nanoparticles. **Advanced Materials**, v. 15, p.826-829, 2003.
- [108] UEMURA, T., OHBA, M., KITAGAWA, S., Size and Surface Effects of Prussian Blue Nanoparticles Protected by Organic Polymers. **Inorganic Chemistry**, v. 43, p.7339-7345, 2004.

- [109] CHELEBAEVA, E., GUARI, Y., LARIONOVA, J., TRIFONOV, A., GUÉRIN, C., Soluble Ligand-Stabilized Cyano-Bridged Coordination Polymer Nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 20, p.1367-1375, 2008.
- [110] LARIONOVA, J., GUARI, Y., TOKAREV, A., CHELEBAEVA, E., LUNA, C., SANGREGORIO, C., CANESCHI, A., GUÉRIN, C., Coordination polymer nano-objects into ionic liquids: Nanoparticles and superstructures. **Inorganica Chimica Acta**, v. 361, p.3988-3996, 2008.
- [111] TOKAREV, A., AGULHON, P., LONG, J., QUIGNARD, F., ROBITZER, M., FERREIRA, R. A. S., CARLOS, L. D., LARIONOVA, J., GUERIN, C., GUARI, Y., Synthesis and study of Prussian blue type nanoparticles in an alginate matrix. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p.20232-20242, 2012.
- [112] JOHANSSON, A., WIDENKVIST, E., LU, J., BOMAN, M., JANSSON, U., Fabrication of High-Aspect-Ratio Prussian Blue Nanotubes Using a Porous Alumina Template. **Nano Letters**, v. 5, p.1603-1606, 2005.
- [113] FOLCH, B., GUARI, Y., LARIONOVA, J., LUNA, C., SANGREGORIO, C., INNOCENTI, C., CANESCHI, A., GUERIN, C., Synthesis and behaviour of size controlled cyano-bridged coordination polymer nanoparticles within hybrid mesoporous silica. **New Journal of Chemistry**, v. 32, p.273-282, 2008.
- [114] DELCHET, C., TOKAREV, A., DUMAIL, X., TOQUER, G., BARRE, Y., GUARI, Y., GUERIN, C., LARIONOVA, J., GRANDJEAN, A., Extraction of radioactive cesium using innovative functionalized porous materials. **RSC Advances**, v. 2, p.5707-5716, 2012.
- [115] TORRES, G. R., DUPART, E., MINGOTAUD, C., RAVAINÉ, S., Electrochemical and Photoelectrochemical Properties of New Hybrid Langmuir-Blodgett Films Containing Prussian Blue and a Tris(Bipyridine) Ruthenium Derivative. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p.9487-9490, 2000.
- [116] MUÑOZ, E., CÓRDOVA, R., HENRÍQUEZ, R., SCHREBLER, R., CISTERNAS, R., MAROTTI, R., Electrochemical synthesis and nucleation and growth mechanism of Prussian blue films on p-Si(100) electrodes. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 16, p.93-100, 2012.
- [117] WU, S., LIU, Y., WU, J., JU, H., Prussian blue nanoparticles doped nanocage for controllable immobilization and selective biosensing of enzyme. **Electrochemistry Communications**, v. 10, p.397-401, 2008.

- [118] WANG, Q., ZHANG, L., QIU, L., SUN, J., SHEN, J., Fabrication and Electrochemical Investigation of Layer-by-Layer Deposited Titanium Phosphate/Prussian Blue Composite Films. **Langmuir**, v. 23, p.6084-6090, 2007.
- [119] CAO, L., LIU, Y., ZHANG, B., LU, L., In situ Controllable Growth of Prussian Blue Nanocubes on Reduced Graphene Oxide: Facile Synthesis and Their Application as Enhanced Nanoelectrocatalyst for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Reduction. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 2, p.2339-2346, 2010.
- [120] SHEN, X. P., WU, S. K., LIU, Y., WANG, K., XU, Z., LIU, W., Morphology syntheses and properties of well-defined Prussian Blue nanocrystals by a facile solution approach. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 329, p.188-195, 2009.
- [121] PAN, Q. T., HUANG, K., NI, S. B., YANG, F., HE, D. Y., Synthesis of two-dimensional micron-size single-crystalline Prussian blue nanosheets by hydrothermal methods assisted by glucose. **Materials Research Bulletin**, v. 44, p.388-392, 2009.
- [122] ORELLANA, M., DEL RÍO, R., SCHREBLER, R., CORDOVA, R., A Potentiostatic and Atomic Force Microscopy Study of the Nucleation and Growth Mechanisms of Certain Metallic Cyanometalates. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p.17541-17550, 2007.
- [123] KULESZA, P. J., Solid-state electrochemistry of iron hexacyanoferrate (Prussian Blue type) powders : Evidence for redox transitions in mixed-valence ionically conducting microstructures. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 289, p.103-116, 1990.
- [124] MOSCONE, D., D'OTTAVI, D., COMPAGNONE, D., PALLESCI, G., AMINE, A., Construction and Analytical Characterization of Prussian Blue-Based Carbon Paste Electrodes and Their Assembly as Oxidase Enzyme Sensors. **Analytical Chemistry**, v. 73, p.2529-2535, 2001.
- [125] TACCONI, N. R., RAJESHWAR, K., LEZNA, R. O., Metal Hexacyanoferrates: Electrosynthesis, in Situ Characterization, and Applications. **Chemistry of Materials**, v. 15, p.3046-3062, 2003.
- [126] EFTEKHARI, A., Potassium secondary cell based on Prussian blue cathode. **Journal of Power Sources**, v. 126, p.221-228, 2004.
- [127] DEEPA, M., AWADHIA, A., BHANDARI, S., AGRAWAL, S. L., Electrochromic performance of a poly(3,4-ethylenedioxythiophene) - Prussian blue device

encompassing a free standing proton electrolyte film. **Electrochimica Acta**, v. 53, p.7266-7275, 2008.

[128] NELSON, K. J., MILLER, J. S., Incorporation of Substitutionally Labile [VIII(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> into Prussian Blue Type Magnetic Materials. **Inorganic Chemistry**, v. 47, p.2526-2533, 2008.

[129] KAYE, S. S., LONG, J. R., Hydrogen Storage in the Dehydrated Prussian Blue Analogues M<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p.6506-6507, 2005.

[130] OHKOSHI, S.-I., TOKORO, H., Photomagnetism in Cyano-Bridged Bimetal Assemblies. **Accounts of Chemical Research**, v. 45, p.1749-1758, 2012.

[131] CORONADO, E., GIMÉNEZ-LÓPEZ, M. C., LEVCHENKO, G., ROMERO, F. M., GARCÍA-BAONZA, V., MILNER, A., PAZ-PASTERNAK, M., Pressure-Tuning of Magnetism and Linkage Isomerism in Iron(II) Hexacyanochromate. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p.4580-4581, 2005.

[132] FERLAY, S., MALLAH, T., OUAHES, R., VEILLET, P., VERDAGUER, M., A room-temperature organometallic magnet based on Prussian blue. **Nature**, v. 378, p.701-703, 1995.

[133] GARDE, R., HERRERA, J. M., VILLAIN, F., VERDAGUER, M., Molecule-based magnets with T-C above room temperature: Improved synthesis of vanadium-chromium Prussian blue analogues with inserted alkali cations. **Inorganica Chimica Acta**, v. 361, p.3597-3602, 2008.

[134] ZANOTTO, A., MATASSA, R., SALADINO, M. L., BERRETTONI, M., GIORGETTI, M., ZAMPONI, S., CAPONETTI, E., Cobalt hexacyanoferrate-poly(methyl methacrylate) composite: Synthesis and characterization. **Materials Chemistry and Physics**, v. 120, p.118-122, 2010.

[135] CHENG, K.-C., CHEN, F.-R., KAI, J.-J., Electrochromic property of nano-composite Prussian Blue based thin film. **Electrochimica Acta**, v. 52, p.3330-3335, 2007.

[136] KULESZA, P. J., MALIK, M. A., BERRETTONI, M., GIORGETTI, M., ZAMPONI, S., SCHMIDT, R., MARASSI, R., Electrochemical Charging, Countercation Accommodation, and Spectrochemical Identity of Microcrystalline Solid Cobalt Hexacyanoferrate. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, p.1870-1876, 1998.

- [137] DE TACCONI, N. R., CARMONA, J., RAJESHWAR, K., Chemically Modified Ni/TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Films: Charge Transfer from Photoexcited TiO<sub>2</sub> Particles to Hexacyanoferrate Redox Centers within the Film and Unusual Photoelectrochemical Behavior. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, p.10151-10154, 1997.
- [138] NISHIZAWA, M., KUWABATA, S., YONEYAMA, H., Photoimage Formation in a TiO<sub>2</sub> Particle-Incorporated Prussian Blue Film. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, p.3462-3465, 1996.
- [139] DELONGCHAMP, D. M., HAMMOND, P. T., High-Contrast Electrochromism and Controllable Dissolution of Assembled Prussian Blue/Polymer Nanocomposites. **Advanced Functional Materials**, v. 14, p.224-232, 2004.
- [140] HONG, S.-F., CHEN, L.-C., Nano-Prussian blue analogue/PEDOT:PSS composites for electrochromic windows. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 104, p.64-74, 2012.
- [141] KULESZA, P. J., MALIK, M. A., ZAMPONI, S., BERRETTONI, M., MARASSI, R., Electrolyte-cation-dependent coloring, electrochromism and thermochromism of cobalt(II) hexacyanoferrate(III, II) films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 397, p.287-292, 1995.
- [142] WESSELLS, C. D., MCDOWELL, M. T., PEDDADA, S. V., PASTA, M., HUGGINS, R. A., CUI, Y., Tunable Reaction Potentials in Open Framework Nanoparticle Battery Electrodes for Grid-Scale Energy Storage. **ACS Nano**, v. 6, p.1688-1694, 2012.
- [143] WESSELLS, C. D., PEDDADA, S. V., HUGGINS, R. A., CUI, Y., Nickel Hexacyanoferrate Nanoparticle Electrodes For Aqueous Sodium and Potassium Ion Batteries. **Nano Letters**, v. 11, p.5421-5425, 2011.
- [144] WESSELLS, C. D., PEDDADA, S. V., MCDOWELL, M. T., HUGGINS, R. A., CUI, Y., The Effect of Insertion Species on Nanostructured Open Framework Hexacyanoferrate Battery Electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 159, p.A98-A103, 2012.
- [145] RUTKOWSKA, I., ANDREARCZYK, A., ZOLADEK, S., GORAL, M., DAROWICKI, K., KULESZA, P., Electrochemical characterization of Prussian blue type nickel hexacyanoferrate redox mediator for potential application as charge relay in dye-sensitized solar cells. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 15, p.2545-2552, 2011.

- [146] STILWELL, D. E., PARK, K. H., MILES, M. H., Electrochemical studies of the factors influencing the cycle stability of Prussian Blue films. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 22, p.325-331, 1992.
- [147] VIDAL, J.-C., ESPUELAS, J., GARCIA-RUIZ, E., CASTILLO, J.-R., Amperometric cholesterol biosensors based on the electropolymerization of pyrrole and the electrocatalytic effect of Prussian-Blue layers helped with self-assembled monolayers. **Talanta**, v. 64, p.655-664, 2004.
- [148] HAGHIGHI, B., VARMA, S., ALIZADEH SH, F. M., YIGZAW, Y., GORTON, L., Prussian blue modified glassy carbon electrodes--study on operational stability and its application as a sucrose biosensor. **Talanta**, v. 64, p.3-12, 2004.
- [149] WANG, C., ZHANG, L., GUO, Z., XU, J., WANG, H., SHI, H., ZHAI, K., ZHUO, X., A New Amperometric Hydrazine Sensor Based on Prussian Blue/Single-walled Carbon Nanotube Nanocomposites. **Electroanalysis**, v. 22, p.1867-1872, 2010.
- [150] NGUYEN, B. T. T., ANG, J. Q., TOH, C.-S., Sensitive detection of potassium ion using Prussian blue nanotube sensor. **Electrochemistry Communications**, v. 11, p.1861-1864, 2009.
- [151] HO, K.-C., CHEN, C.-Y., HSU, H.-C., CHEN, L.-C., SHIESH, S.-C., LIN, X.-Z., Amperometric detection of morphine at a Prussian blue-modified indium tin oxide electrode. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 20, p.3-8, 2004.
- [152] OHKOSHI, S.-I., ARAI, K.-I., SATO, Y., HASHIMOTO, K., Humidity-induced magnetization and magnetic pole inversion in a cyano-bridged metal assembly. **Nature Materials**, v. 3, p.857-861, 2004.
- [153] MCCORMAC, T., CASSIDY, J., CAMERON, D., Electrochemical deposition of prussian blue films across interdigital array electrodes and their use in gas sensing. **Electroanalysis**, v. 8, p.195-198, 1996.
- [154] ZHANG, W., WANG, L., ZHANG, N., WANG, G., FANG, B., Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with Cubic Prussian Blue and Its Application for Amperometric Sensing. **Electroanalysis**, v. 21, p.2325-2330, 2009.
- [155] MATTOS, I. L. D., SHIRAISHI, K. A., BRAZ, A. D., FERNANDES, J. R., Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. **Química Nova**, v. 26, p.373-380, 2003.
- [156] MATTOS, I. L. D., GORTON, L., Filmes de metal-hexacianoferrato: uma ferramenta em química analítica. **Química Nova**, v. 24, p.200-205, 2001.

- [157] DE MATTOS, I. L., GORTON, L., RUZGAS, T., Sensor and biosensor based on Prussian Blue modified gold and platinum screen printed electrodes. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 18, p.193-200, 2003.
- [158] DE MATTOS, I. L., GORTON, L., LAURELL, T., MALINAUSKAS, A., KARYAKIN, A. A., Development of biosensors based on hexacyanoferrates. **Talanta**, v. 52, p.791-799, 2000.
- [159] FIORITO, P. A., GONCALES, V. R., PONZIO, E. A., DE TORRESI, S. I. C., Synthesis, characterization and immobilization of Prussian blue nanoparticles. A potential tool for biosensing devices. **Chemical Communications**, v., p.366-368, 2005.
- [160] CHE, X., YUAN, R., CHAI, Y., LI, J., SONG, Z., LI, W., Amperometric glucose biosensor based on Prussian blue-multiwall carbon nanotubes composite and hollow PtCo nanochains. **Electrochimica Acta**, v. 55, p.5420-5427, 2010.
- [161] KARYAKIN, A. A., KARYAKINA, E. E., GORTON, L., On the mechanism of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reduction at Prussian Blue modified electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 1, p.78-82, 1999.
- [162] MAŽEIKIENĖ, R., NIAURA, G., MALINAUSKAS, A., Electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide at Prussian blue modified electrode: An in situ Raman spectroelectrochemical study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 660, p.140-146, 2011.
- [163] NAUJIKAS, R., MALINAUSKAS, A., IVANAUSKAS, F., Modeling of electrocatalytic processes at conducting polymer modified electrodes. **Journal of Mathematical Chemistry**, v. 42, p.1069-1084, 2007.
- [164] ZHANG, Y., WEN, Y., LIU, Y., LI, D., LI, J., Functionalization of single-walled carbon nanotubes with Prussian blue. **Electrochemistry Communications**, v. 6, p.1180-1184, 2004.
- [165] FORMENT-ALIAGA, A., WEITZ, R. T., SAGAR, A. S., LEE, E. J. H., KONUMA, M., BURGHARD, M., KERN, K., Strong p-Type Doping of Individual Carbon Nanotubes by Prussian Blue Functionalization. **Small**, v. 4, p.1671-1675, 2008.
- [166] ZENG, J., WEI, W., LIU, X., WANG, Y., LUO, G., A simple method to fabricate a Prussian Blue nanoparticles/carbon nanotubes/poly(1,2-diaminobenzene) based glucose biosensor. **Microchimica Acta**, v. 160, p.261-267, 2008.

- [167] CHIU, J.-Y., YU, C.-M., YEN, M.-J., CHEN, L.-C., Glucose sensing electrodes based on a poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Prussian blue bilayer and multi-walled carbon nanotubes. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 24, p.2015-2020, 2009.
- [168] ZOU, Y., SUN, L., XU, F., Prussian Blue electrodeposited on MWNTs-PANI hybrid composites for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> detection. **Talanta**, v. 72, p.437-442, 2007.
- [169] ZOU, Y., SUN, L.-X., XU, F., Biosensor based on polyaniline-Prussian Blue/multi-walled carbon nanotubes hybrid composites. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 22, p.2669-2674, 2007.
- [170] WANG, T., FU, Y., BU, L., QIN, C., MENG, Y., CHEN, C., MA, M., XIE, Q., YAO, S., Facile Synthesis of Prussian Blue-Filled Multiwalled Carbon Nanotubes Nanocomposites: Exploring Filling/Electrochemistry/Mass-Transfer in Nanochannels and Cooperative Biosensing Mode. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p.20908-20917, 2012.
- [171] WANG, L., GUO, S., HU, X., DONG, S., Layer-by-layer assembly of carbon nanotubes and Prussian blue nanoparticles: A potential tool for biosensing devices. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 317, p.394-399, 2008.
- [172] NOROOZIFAR, M., KHORASANI-MOTLAGH, M., TAHERI, A., Preparation of silver hexacyanoferrate nanoparticles and its application for the simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid. **Talanta**, v. 80, p.1657-1664, 2010.
- [173] ZHANG, J., LI, J., YANG, F., ZHANG, B., YANG, X., Pt nanoparticles-assisted electroless deposition of Prussian blue on the electrode: Detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with tunable sensitivity. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 638, p.173-177, 2010.
- [174] LI, Z., CHEN, J., LI, W., CHEN, K., NIE, L., YAO, S., Improved electrochemical properties of prussian blue by multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 603, p.59-66, 2007.
- [175] JIANG, W., YUAN, R., CHAI, Y.-Q., YIN, B., Amperometric immunosensor based on multiwalled carbon nanotubes/Prussian blue/nanogold-modified electrode for determination of [alpha]-fetoprotein. **Analytical Biochemistry**, v. 407, p.65-71, 2010.



- [176] ZHAI, C., SUN, X., ZHAO, W., GONG, Z., WANG, X., Acetylcholinesterase biosensor based on chitosan/prussian blue/multiwall carbon nanotubes/hollow gold nanospheres nanocomposite film by one-step electrodeposition. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 42, p.124-130, 2013.
- [177] LIU, S., LIN, Q., ZHANG, X., HE, X., XING, X., LIAN, W., LI, J., CUI, M., HUANG, J., Electrochemical immunosensor based on mesoporous nanocomposites and HRP-functionalized nanoparticles bioconjugates for sensitivity enhanced detection of diethylstilbestrol. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 166–167, p.562-568, 2012.
- [178] ADEKUNLE, A. S., FARAH, A. M., PILLAY, J., OZOEMENA, K. I., MAMBA, B. B., AGBOOLA, B. O., Electrocatalytic properties of prussian blue nanoparticles supported on poly(m-aminobenzenesulphonic acid)-functionalised single-walled carbon nanotubes towards the detection of dopamine. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 95, p.186-194, 2012.
- [179] FU, G., YUE, X., DAI, Z., Glucose biosensor based on covalent immobilization of enzyme in sol–gel composite film combined with Prussian blue/carbon nanotubes hybrid. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 26, p.3973-3976, 2011.
- [180] ZHANG, N., WANG, G., GU, A., FENG, Y., FANG, B., Fabrication of prussian blue/multi-walled carbon nanotubes modified electrode for electrochemical sensing of hydroxylamine. **Microchimica Acta**, v. 168, p.129-134, 2010.
- [181] LIN, Y., CUI, X., Novel hybrid materials with high stability for electrically switched ion exchange: carbon nanotube-polyaniline-nickel hexacyanoferrate nanocomposites. **Chemical Communications**, v., p.2226-2228, 2005.
- [182] HU, B., FUGETSU, B., YU, H., ABE, Y., Prussian blue caged in spongiform adsorbents using diatomite and carbon nanotubes for elimination of cesium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 217–218, p.85-91, 2012.
- [183] NOSSOL, E., ZARBIN, A. J. G., A Simple and Innovative Route to Prepare a Novel Carbon Nanotube/Prussian Blue Electrode and its Utilization as a Highly Sensitive H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Amperometric Sensor. **Advanced Functional Materials**, v. 19, p.3980-3986, 2009.
- [184] NOSSOL, E., Novos eletrodos construídos a partir de diferentes nanoestruturas de carbono, **Dissertação de Mestrado**, DQ-UFPR, 2009.

- [185] SCHNITZLER, M., Síntese e caracterização de nanotubos de carbono utilizando precursores organometálicos, **Tese de Doutorado**, DQ-UFPR, 2007.
- [186] SCHNITZLER, M. C., OLIVEIRA, M. M., UGARTE, D., ZARBIN, A. J. G., One-step route to iron oxide-filled carbon nanotubes and bucky-onions based on the pyrolysis of organometallic precursors. **Chemical Physics Letters**, v. 381, p.541-548, 2003.
- [187] CAVA, C. E., POSSAGNO, R., SCHNITZLER, M. C., ROMAN, P. C., OLIVEIRA, M. M., LEPIENSKY, C. M., ZARBIN, A. J. G., ROMAN, L. S., Iron- and iron oxide-filled multi-walled carbon nanotubes: Electrical properties and memory devices. **Chemical Physics Letters**, v. 444, p.304-308, 2007.
- [188] SALVATIERRA, R. V., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., One-Pot Synthesis and Processing of Transparent, Conducting, and Freestanding Carbon Nanotubes/Polyaniline Composite Films. **Chemistry of Materials**, v. 22, p.5222-5234, 2010.
- [189] BARD, A. J., FAULKNER, L. R., **Electrochemical Methods**, John Wiley and Sons, New York, 2000.
- [190] DE TACCONI, N. R., CHENTHAMARAKSHAN, C. R., WOUTERS, K. L., MACDONNELL, F. M., RAJESHWAR, K., Composite WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> films prepared by pulsed electrodeposition: morphological aspects and electrochromic behavior. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 566, p.249-256, 2004.
- [191] HABIB, M. A., MAHESWARI, S. P., CARPENTER, M. K., A tungsten-trioxide/prussian blue complementary electrochromic cell with a polymer electrolyte. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, p.203-207, 1991.
- [192] GARJONYTE, R., MALINAUSKAS, A., Operational stability of amperometric hydrogen peroxide sensors, based on ferrous and copper hexacyanoferrates. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 56, p.93-97, 1999.
- [193] KARYAKIN, A. A., Prussian Blue and Its Analogues: Electrochemistry and Analytical Applications. **Electroanalysis**, v. 13, p.813-819, 2001.
- [194] KARYAKIN, A. A., KARYAKINA, E. E., Prussian Blue-based "artificial peroxidase" as a transducer for hydrogen peroxide detection. Application to biosensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 57, p.268-273, 1999.

- [195] MIAO, Y., LIU, J., Assembly and electroanalytical performance of Prussian blue/polypyrrole composite nanoparticles synthesized by the reverse micelle method. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 10, p.025001, 2009.
- [196] YU, H., SHENG, Q.-L., LI, L., ZHENG, J.-B., Rapid electrochemical preparation of a compact and thick Prussian blue film on composite ceramic carbon electrode from single ferricyanide solution in the presence of H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 606, p.55-62, 2007.
- [197] MALIK, M. A., KULESZA, P. J., WLODARCZYK, R., WITTSTOCK, G., SZARGAN, R., BALA, H., GALUS, Z., Formation of ultra-thin prussian blue layer on carbon steel that promotes adherence of hybrid polypyrrole based protective coating **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 9, p.403-411, 2005.
- [198] ZHAI, X., GAO, Z., Prussian Blue Electrodeposited on Nano Ag-coated Multiwalled Carbon Nanotubes Composite for the Determination of Hydrogen Peroxide. **Analytical Sciences**, v. 26, p.343-347, 2010.
- [199] ZHANG, J., LEE, J. K., WU, Y., MURRAY, R. W., Photoluminescence and Electronic Interaction of Anthracene Derivatives Adsorbed on Sidewalls of Single-Walled Carbon Nanotubes. **Nano Letters**, v. 3, p.403-407, 2003.
- [200] WINNISCHOFER, H., Interfaces e dispositivos baseados em porfirinas supramoleculares, **Tese de doutorado**, 2004.
- [201] RAZMI, H., MOHAMMAD-REZAEI, R., HEIDARI, H., Self-Assembled Prussian Blue Nanoparticles Based Electrochemical Sensor for High Sensitive Determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Acidic Media. **Electroanalysis**, v. 21, p.2355-2362, 2009.
- [202] VAUCHER, S., LI, M., MANN, S., Synthesis of Prussian Blue Nanoparticles and Nanocrystal Superlattices in Reverse Microemulsions. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 39, p.1793-1796, 2000.
- [203] ELLIS, D., ECKHOFF, M., NEFF, V. D., Electrochromism in the mixed-valence hexacyanides. 1. Voltammetric and spectral studies of the oxidation and reduction of thin films of Prussian blue. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 85, p.1225-1231, 1981.
- [204] PONCE-CASTAÑEDA, S., MARTÍNEZ, J. R., RUIZ, F., PALOMARES-SÁNCHEZ, S., DOMÍNGUEZ, O., Synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Species Embedded in a Silica Xerogel Matrix: A Comparative Study. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 25, p.29-36, 2002.

- [205] ZHANG, X.-Q., GONG, S.-W., ZHANG, Y., YANG, T., WANG, C.-Y., GU, N., Prussian blue modified iron oxide magnetic nanoparticles and their high peroxidase-like activity. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p.5110-5116, 2010.
- [206] JIN, E., LU, X., CUI, L., CHAO, D., WANG, C., Fabrication of graphene/prussian blue composite nanosheets and their electrocatalytic reduction of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Electrochimica Acta**, v. 55, p.7230-7234, 2010.
- [207] DRESSELHAUS, M. S., JORIO, A., HOFMANN, M., DRESSELHAUS, G., SAITO, R., Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy. **Nano Letters**, v. 10, p.751-758, 2010.
- [208] DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., SAITO, R., JORIO, A., Raman spectroscopy of carbon nanotubes. **Physics Reports**, v. 409, p.47-99, 2005.
- [209] OLIVEIRA, L. F. C. D., BOSCAN, J. D. C. R. P., SANTOS, P. S., TEMPERINI, M. L. A., Identificação por microscopia Raman de pigmentos da pintura a óleo "Retrato de Murilo Mendes" de Cândido Portinari. **Química Nova**, v. 21, p.172-175, 1998.
- [210] ZHAO, J., ZHANG, Y., SHI, C., CHEN, H., TONG, L., ZHU, T., LIU, Z., Electrochemical deposition of Prussian blue on hydrogen terminated silicon(111). **Thin Solid Films**, v. 515, p.1847-1850, 2006.
- [211] NAKAMOTO, K., **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, John Wiley & Sons, New York, 1986.
- [212] KORZENIEWSKI, C., SEVERSON, M. W., SCHMIDT, P. P., PONS, S., FLEISCHMANN, M., Theoretical analysis of the vibrational spectra of ferricyanide and ferrocyanide adsorbed on metal electrodes. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 91, p.5568-5573, 1987.
- [213] BARROS, E. B., DEMIR, N. S., SOUZA FILHO, A. G., MENDES FILHO, J., JORIO, A., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., Raman spectroscopy of graphitic foams. **Physical Review B**, v. 71, p.165422, 2005.
- [214] TAN, P., HU, C., DONG, J., SHEN, W., ZHANG, B., Polarization properties, high-order Raman spectra, and frequency asymmetry between Stokes and anti-Stokes scattering of Raman modes in a graphite whisker. **Physical Review B**, v. 64, p.214301, 2001.

- [215] CHRISTOPHER A. DYKE, J. M. T., Overcoming the Insolubility of Carbon Nanotubes Through High Degrees of Sidewall Functionalization. **Chemistry - A European Journal**, v. 10, p.812-817, 2004.
- [216] ASHER, S. A., UV resonance Raman spectroscopy for analytical, physical, and biophysical chemistry. Part 1. **Analytical Chemistry**, v. 65, p.59A-66A, 1993.
- [217] ASHER, S. A., UV resonance Raman spectroscopy for analytical, physical, and biophysical chemistry. Part 2. **Analytical Chemistry**, v. 65, p.201A-210A, 1993.
- [218] DAMOS, F. S., MENDES, R. K., KUBOTA, L. T., Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores. **Química Nova**, v. 27, p.970-979, 2004.
- [219] CARVALHO, R. M. D., RATH, S., KUBOTA, L. T., SPR: Uma nova ferramenta para biossensores. **Química Nova**, v. 26, p.97-104, 2003.
- [220] LYON, J. L., STEVENSON, K. J., Anomalous Electrochemical Dissolution and Passivation of Iron Growth Catalysts in Carbon Nanotubes. **Langmuir**, v. 23, p.11311-11318, 2007.
- [221] OBLONSKY, L. J., RYAN, M. P., ISAACS, H. S., In situ XANES study of the formation and reduction of the passive film formed on Fe in acetate solution. **Corrosion Science**, v. 42, p.229-241, 2000.
- [222] FANG, H.-T., LIU, C.-G., LIU, C., LI, F., LIU, M., CHENG, H.-M., Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Electrochemical Oxidation. **Chemistry of Materials**, v. 16, p.5744-5750, 2004.
- [223] LIU, H., WANG, G., WANG, J., WEXLER, D., Magnetite/carbon core-shell nanorods as anode materials for lithium-ion batteries. **Electrochemistry Communications**, v. 10, p.1879-1882, 2008.
- [224] OSLONOVITCH, J., LI, Y.-J., DONNER, C., KRISCHER, K., The  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  charge transfer reaction on Au(111) revisited in the presence and absence of a two-dimensional, condensed organic film. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 541, p.163-174, 2003.
- [225] ANDERSSON, O., ULRICH, C., BJÖREFORS, F., LIEDBERG, B., Imaging SPR for detection of local electrochemical processes on patterned surfaces. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 134, p.545-550, 2008.

- [226] ABBASPOUR, A., KAMYABI, M. A., Electrochemical formation of Prussian blue films with a single ferricyanide solution on gold electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 584, p.117-123, 2005.
- [227] YANG, R., QIAN, Z., DENG, J., Electrochemical Deposition of Prussian Blue from a Single Ferricyanide Solution. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, p.2231-2236, 1998.
- [228] GARCÍA-JAREÑO, J. J., SANMATÍAS, A., NAVARRO-LABOULAIS, J., VICENTE, F., The role of potassium and hydrogen ions in the Prussian Blue Everitt's Salt process. **Electrochimica Acta**, v. 44, p.395-405, 1998.
- [229] ITAYA, K., AKAHOSHI, H., TOSHIMA, S., Electrochemistry of Prussian Blue Modified Electrodes: An Electrochemical Preparation Method. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 129, p.1498-1500, 1982.
- [230] FOKINE, M., NILSSON, L. E., CLAEISSON, Å., BERLEMONT, D., KJELLBERG, L., KRUMMENACHER, L., MARGULIS, W., Integrated fiber Mach-Zehnder interferometer for electro-optic switching. **Optics Letters**, v. 27, p.1643-1645, 2002.
- [231] NUIDA, T., MATSUDA, T., TOKORO, H., SAKURAI, S., HASHIMOTO, K., OHKOSHI, S.-I., Nonlinear Magneto-optical Effects Caused by Piezoelectric Ferromagnetism in F43m-type Prussian Blue Analogues. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p.11604-11605, 2005.
- [232] WATANABE, A. M., Admitância/Impedância eletroacústica aplicada ao estudo da formação de monocamadas automontadas e da afinidade proteínas/carboidratos, **Tese de doutorado**, USP-Ribeirão Preto, **2006**.
- [233] VARELA, H., MALTA, M., TORRESI, R. M., Técnicas in situ de baixo custo em eletroquímica: a microbalança a cristal de quartzo. **Química Nova**, v. 23, p.664-679, 2000.
- [234] RODAHL, M., KASEMO, B., On the measurement of thin liquid overlayers with the quartz-crystal microbalance. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 54, p.448-456, 1996.
- [235] MCCUBBIN, G., PRAPORSKI, S., PIANTAVIGNA, S., KNAPPE, D., HOFFMANN, R., BOWIE, J., SEPAROVIC, F., MARTIN, L., QCM-D fingerprinting of membrane-active peptides. **European Biophysics Journal**, v. 40, p.437-446, 2011.

- [236] OGURA, K., NAKAYAMA, M., NAKAOKA, K., Electrochemical quartz crystal microbalance and in situ infrared spectroscopic studies on the redox reaction of Prussian blue. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 474, p.101-106, 1999.
- [237] ZHANG, D., WANG, K., SUN, D., XIA, X., CHEN, H., Potentiodynamic deposition of Prussian blue from a solution containing single component of ferricyanide and its mechanism investigation. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 7, p.561-566, 2003.
- [238] CRUMBLISS, A. L., LUGG, P. S., MOROSOFF, N., Alkali metal cation effects in a Prussian blue surface modified electrode. **Inorganic Chemistry**, v. 23, p.4701-4708, 1984.
- [239] FELDMAN, B. J., MELROY, O. R., Ion flux during electrochemical charging of Prussian Blue films. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 234, p.213-227, 1987.
- [240] KULESZA, P. J., ZAMPONI, S., MALIK, M. A., MIECZNIKOWSKI, K., BERRETTONI, M., MARASSI, R., Spectroelectrochemical identity of Prussian blue films in various electrolytes: comparison of time-derivative voltabsorptometric responses with conventional cyclic voltammetry. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 1, p.88-93, 1997.
- [241] INMETRO, Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos. v. DOQ-CGCRE-008, 2003.
- [242] RIBANI, M., BOTTOLI, C. B. G., COLLINS, C. H., JARDIM, I. C. S. F., MELO, L. F. C., Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, p.771-780, 2004.
- [243] ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, Recommendations for the definition, estimation and use of the detection limit. **Analyst**, v. 112, p.199-204, 1987.
- [244] ZHAI, J., ZHAI, Y., WEN, D., DONG, S., Prussian Blue/Multiwalled Carbon Nanotube Hybrids: Synthesis, Assembly and Electrochemical Behavior. **Electroanalysis**, v. 9999, p.NA, 2009.
- [245] DU, D., WANG, M., QIN, Y., LIN, Y., One-step electrochemical deposition of Prussian Blue-multiwalled carbon nanotube nanocomposite thin-film: preparation, characterization and evaluation for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensing. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p.1532-1537, 2010.

- [246] WANG, H., HUANG, Y., Prussian-blue-modified iron oxide magnetic nanoparticles as effective peroxidase-like catalysts to degrade methylene blue with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Journal of Hazardous Materials**, v. 191, p.163-169, 2011.
- [247] LIU, S.-Q., CHENG, S., FENG, L.-R., WANG, X.-M., CHEN, Z.-G., Effect of alkali cations on heterogeneous photo-Fenton process mediated by Prussian blue colloids. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, p.665-671, 2010.
- [248] LIU, S.-Q., CHENG, S., LUO, L., CHENG, H.-Y., WANG, S.-J., LOU, S., Degradation of dye rhodamine B under visible irradiation with Prussian blue as a photo-Fenton reagent. **Environmental Chemistry Letters**, v. 9, p.31-35, 2011.
- [249] BABUPONNUSAMI, A., MUTHUKUMAR, K., Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p.1-9, 2011.
- [250] SAUER, T., CESCONE NETO, G., JOSÉ, H. J., MOREIRA, R. F. P. M., Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO<sub>2</sub> slurry reactor. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 149, p.147-154, 2002.
- [251] ARAMINAITĖ, R., GARJONYTĖ, R., MALINAUSKAS, A., Kinetic study of the decomposition of Prussian Blue electrocatalytic layer during cathodic reduction of hydrogen peroxide. **Central European Journal of Chemistry**, v. 6, p.175-179, 2008.
- [252] MALINAUSKAS, A., ARAMINAITE, R., MICKEVICIUTE, G., GARJONYTE, R., Evaluation of operational stability of Prussian blue- and cobalt hexacyanoferrate-based amperometric hydrogen peroxide sensors for biosensing application. **Materials Science and Engineering: C**, v. 24, p.513-519, 2004.
- [253] DEEBLE, D. J., SCHULZ, D., VON SONNTAG, C., Reactions of OH Radicals with Poly(U) in Deoxygenated Solutions: Sites of OH Radical Attack and the Kinetics of Base Release. **International Journal of Radiation Biology**, v. 49, p.915-926, 1986.
- [254] BERNAL-MARTÍNEZ, L. A., BARRERA-DÍAZ, C., SOLÍS-MORELOS, C., NATIVIDAD, R., Synergy of electrochemical and ozonation processes in industrial wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, p.71-77, 2010.
- [255] PANIZZA, M., CERISOLA, G., Electrocatalytic materials for the electrochemical oxidation of synthetic dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 75, p.95-101, 2007.



- [256] CUMMINS, D., BOSCHLOO, G., RYAN, M., CORR, D., RAO, S. N., FITZMAURICE, D., Ultrafast Electrochromic Windows Based on Redox-Chromophore Modified Nanostructured Semiconducting and Conducting Films. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p.11449-11459, 2000.
- [257] P M S MONK, R J MORTIMER, ROSSEINSKY, D. R., **Electrochromism and Electrochromic Devices**, Cambridge University Press, Cambridge, 2007.
- [258] KUO, T.-H., HSU, C.-Y., LEE, K.-M., HO, K.-C., All-solid-state electrochromic device based on poly(butyl viologen), Prussian blue, and succinonitrile. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 93, p.1755-1760, 2009.
- [259] KANG, J.-H., PAEK, S.-M., HWANG, S.-J., CHOY, J.-H., Optical iris application of electrochromic thin films. **Electrochemistry Communications**, v. 10, p.1785-1787, 2008.
- [260] BHANDARI, S., DEEPA, M., SRIVASTAVA, A. K., JOSHI, A. G., KANT, R., Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Multiwalled Carbon Nanotube Composite Films: Structure-Directed Amplified Electrochromic Response and Improved Redox Activity. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, p.9416-9428, 2009.
- [261] HU, L., GRUNER, G., LI, D., KANER, R. B., CECH, J., Patternable transparent carbon nanotube films for electrochromic devices. **Journal of Applied Physics**, v. 101, p.016102, 2007.
- [262] MALAVÉ• OSUNA, R., HERNÁNDEZ, V., LÓPEZ NAVARRETE, J. T., KAUPPINEN, E. I., RUIZ, V., Ultrafast and High-Contrast Electrochromism on Bendable Transparent Carbon Nanotube Electrodes. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, p.1367-1371, 2010.
- [263] VASILYEVA, S. V., UNUR, E., WALCZAK, R. M., DONOGHUE, E. P., RINZLER, A. G., REYNOLDS, J. R., Color Purity in Polymer Electrochromic Window Devices on Indium -Tin Oxide and Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 1, p.2288-2297, 2009.
- [264] KÖSEMEN, A., SAN, S. E., YERLI, Y., OKUTAN, M., UYGUN, M., YILMAZ, F., CELIK, A., Dual-type electrochromic device with single wall carbon nano tube employment in gel electrolyte. **Polymer Engineering and Science**, v. 49, p.1311-1315, 2009.
- [265] ARGUN, A. A., AUBERT, P.-H., THOMPSON, B. C., SCHWENDEMAN, I., GAUPP, C. L., HWANG, J., PINTO, N. J., TANNER, D. B., MACDIARMID, A. G.,

REYNOLDS, J. R., Multicolored Electrochromism in Polymers: Structures and Devices. **Chemistry of Materials**, v. 16, p.4401-4412, 2004.

[266] SAPP, S. A., SOTZING, G. A., REYNOLDS, J. R., High Contrast Ratio and Fast-Switching Dual Polymer Electrochromic Devices. **Chemistry of Materials**, v. 10, p.2101-2108, 1998.

[267] WANG, J., KHOO, E., LEE, P. S., MA, J., Controlled Synthesis of WO<sub>3</sub> Nanorods and Their Electrochromic Properties in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Electrolyte. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p.9655-9658, 2009.

[268] RAJESWARI, J., KISHORE, P., VISWANATHAN, B., VARADARAJAN, T., Facile Hydrogen Evolution Reaction on WO<sub>3</sub> Nanorods. **Nanoscale Research Letters**, v. 2, p.496 - 503, 2007.

[269] SHIYANOVSKAYA, I., HEPEL, M., TEWKSBURRY, E., Electrochromism in electrodeposited nanocrystalline WO<sub>3</sub> films I. Electrochemical and optical properties. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v. 3, p.241-247, 2000.

[270] BESSIÈRE, A., BADOT, J. C., CERTIAT, M. C., LIVAGE, J., LUCAS, V., BAFFIER, N., Sol-gel deposition of electrochromic WO<sub>3</sub> thin film on flexible ITO/PET substrate. **Electrochimica Acta**, v. 46, p.2251-2256, 2001.

[271] CREMONESI, A., DJAOUED, Y., BERSANI, D., LOTTICI, P. P., Micro-Raman spectroscopy on polyethylene-glycol assisted sol-gel meso and macroporous WO<sub>3</sub> thin films for electrochromic applications. **Thin Solid Films**, v. 516, p.4128-4132, 2008.

[272] LEE, S.-H., CHEONG, H. M., EDWIN TRACY, C., MASCARENHAS, A., PITTS, R., JORGENSEN, G., DEB, S. K., Influence of microstructure on the chemical diffusion of lithium ions in amorphous lithiated tungsten oxide films. **Electrochimica Acta**, v. 46, p.3415-3419, 2001.

[273] ZOU, B.-X., LIU, X.-X., DIAMOND, D., LAU, K.-T., Electrochemical synthesis of WO<sub>3</sub>/PANI composite for electrocatalytic reduction of iodate. **Electrochimica Acta**, v. 55, p.3915-3920, 2010.

## ANEXOS

### Anexo 1

#### Informações Acadêmicas

##### 1º Semestre/2009

CQ 824 Métodos eletroquímicos de análise, 60 h (créditos 4) conceito A.

CQ 736 Tópicos especiais em química II - Métodos avançados em espectroscopia de EPR, 60 h (créditos 4) conceito A.

##### 1º Semestre/2010

CQ 836 - Métodos físicos de análise orgânica I, 60 h (créditos 4) conceito B.

##### 2º Semestre/2010

CQ 829 - Métodos eletroquímicos aplicados à sistemas inorgânicos, 60 h (créditos 4) conceito A.

CQ 735 - Tópicos especiais em química I – Modificação superficial de eletrodos: rotas sintéticas, caracterização e aplicações, 30 h (créditos 2) conceito A.

##### 2º Semestre/2012

CQ 794 – Seminários C, 15 h (créditos 1) – conceito A.

CQ 795 – Seminários D, 15 h (créditos 1) – conceito A.

## Anexo 2

### Produção científica durante a realização do doutorado

#### Congressos

- 4ª Escola de eletroquímica – USP – São Paulo, 2009.
- IV Encontro da Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos de Carbono e I Encontro do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia – Niterói – RJ, 2009.
- International Conference on Advanced Materials (ICAM) – Rio de Janeiro – RJ, 2009.
- V Encontro da Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos de Carbono e II Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono – Fortaleza – CE, 2010.
- IX Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais – Ouro Preto – MG, 2010.
- XI International Conference on Science and Application of Nanotubes – Montreal – Canada, 2010.
- Inorganic Chemistry Symposium – RACI – Melbourne – Austrália, 2011.
- AM-TCP Graphene mini-symposium – Melbourne – Austrália, 2012.
- XIII International Conference on Science and Application of Nanotubes – Brisbane – Australia, 2012.
- Synchrotron and Neutron New Users Symposium, Melbourne Australia, 2012.
- XIV International Conference on Science and Application of Nanotubes, 2013, Helsink - Finlândia
- 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013.

#### Artigos

NOSSOL, E., ZARBIN, A. J. G., Transparent films from carbon nanotubes/Prussian blue nanocomposites: preparation, characterization, and application as electrochemical sensors. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p.1824-1833, 2012.

NOSSOL, E., ZARBIN, A. J. G., Electrochromic properties of carbon nanotubes/Prussian blue nanocomposite films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 109, p. 40-43, 2013.

NOSSOL, E., NOSSOL, A. B. S., ZARBIN, A. J. G., BOND, A. M., Carbon Nanotube/Prussian Blue nanocomposite film as a new electrode material for environmental treatment of water samples. **RSC Advances**. v. 3, p.5393-5400, 2013.

NOSSOL, E., NOSSOL, A. B. S., FANG, X., ZARBIN, A. J. G., ZHANG, J., BOND, A. M., Synthesis, characterization and morphology of reduced graphene oxide-metal-TCNQ nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, p. 870-878, 2014.

HUSMANN, S., NOSSOL, E., ZARBIN, A. J. G., Carbon Nanotube/Prussian Blue Paste Electrodes: Characterization and Study of Key Parameters for Application as Sensors for Determination of Low Concentration of Hydrogen Peroxide. **Sensors and Actuators B, Chemical**. v. 192, p.782-790, 2014.

NOSSOL, E., NOSSOL, A. B. S., ABDELHAMID, M., MARTIN, L. L., ZARBIN, A. J. G., BOND, A. M., Study of Prussian blue properties and formation on carbon nanotubes using *in situ* electrochemical techniques. *Submetido*.