

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais



Dissertação de Mestrado

Raíssa Ribeiro Lima Machado

**DESENVOLVIMENTO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS BASEADOS EM
NANOESTRUTURAS CONDUTORAS**

Belo Horizonte

Outubro de 2021

Raíssa Ribeiro Lima Machado

**DESENVOLVIMENTO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS BASEADOS EM
NANOESTRUTURAS CONDUTORAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Aline Bruna da Silva

Coorientador: Prof. Dr. João Paulo Ferreira Santos

Belo Horizonte
Outubro de 2021

Machado, Raíssa Ribeiro Lima.
M149d Desenvolvimento de sensores eletroquímicos baseados em
 nanoestruturas condutoras / Raíssa Ribeiro Lima Machado. – 2021.
 122 f. : il.
 Orientadora: Aline Bruna da Silva.
 Coorientador: João Paulo Ferreira Santos.

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação
Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2021.
Bibliografia.

1. Nanotubos de carbono. 2. Nanocompósitos (Materiais). 3.
Nanofibras. 4. Poliamidas. 5. Sensores eletroquímicos. I. Da Silva,
Aline Bruna. II. Santos, João Paulo Ferreira. III. Título.

CDD: 620.112



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS - NS



ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO Nº 25 / 2021 - POSMAT (11.52.07)

Nº do Protocolo: 23062.048086/2021-65

Belo Horizonte-MG, 29 de outubro de 2021.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

"DESENVOLVIMENTO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS BASEADOS EM NANOESTRUTURAS CONDUTORAS"

Autora: Raíssa Ribeiro Lima Machado

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Aline Bruna da Silva

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

Prof.^a Dr.^a Aline Bruna da Silva (ORIENTADORA)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. João Paulo Ferreira Santos (COORDENADOR)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Tiago Almeida Silva (MEMBRO INTERNO)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET-MG

Prof.^a Dr.^a Karen Wohnrath (MEMBRO EXTERNO)
Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG

(Assinado digitalmente em 22/11/2021 07:33)
ALINE BRUNA DA SILVA
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO
DEMAT (11.55.06)
Matrícula: 2144062

(Assinado digitalmente em 23/11/2021 10:53)
JOAO PAULO FERREIRA SANTOS
PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO
DEMAT (11.55.06)
Matrícula: 3057920

(Assinado digitalmente em 12/11/2021 09:31)
TIAGO ALMEIDA SILVA
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 084.061.806-92

(Assinado digitalmente em 29/10/2021 17:10)
KAREN WOHNATH
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 097.190.008-64

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sig.cefetmg.br/public/documentos/index.jsp>
informando seu número: **25**, ano: **2021**, tipo: **ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO**, data de emissão:
29/10/2021 e o código de verificação: **187c7f1c37**

VITAE DA CANDIDATA

Bacharel em Engenharia de Materiais pelo CEFET-MG (2017)

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, meus pais Izidoro e Maria de Lourdes, minha irmã Camilla e ao Jonatã, pelo incentivo, apoio incondicional em todas as escolhas, conselhos, ensinamentos e apoio.

À minha orientadora Profa. Dra. Aline Bruna da Silva, pela orientação, paciência, confiança, incentivo, e pela oportunidade de aprender com uma profissional dedicada.

Ao meu coorientador Prof. Dr. João Paulo Ferreira Santos, pelos ensinamentos, colaboração, apoio, confiança, oportunidades, e incentivos durante o mestrado.

Ao Prof. Dr. Tiago Almeida Silva pela disponibilização dos materiais (pó de grafite, óleo mineral, ferricianeto de potássio, e acetaminofeno), e por todo treinamento, paciência e disponibilidade para discussão dos resultados em todo o desenvolvimento da pesquisa.

À Profa. Dra. Glaucia Goulart Silva e ao Prof. Dr. Rodrigo Lassarote Laval (Universidade Federal de Minas Gerais), ao pós doutorando Dr. Alan, e aos pesquisadores do CTNano, Taiza e Vinícius, pela disposição, treinamentos, uso do ultrassom, pelo fornecimento dos nanotubos de carbono funcionalizados, e da lâmina de aço inoxidável.

Aos Professores Prof. Dr. Uttandaraman Sundararaj e Prof. Dr. Mohammad Arjmand pelo fornecimento dos nanotubos de carbono dopados com nitrogênio sintetizados na Universidade de Calgary.

Aos professores do CEFET-MG, Prof. Dr. Marcello Dumont pela atenção e treinamento para utilização do potenciostato no Laboratório de Biomateriais. À Profa. Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patrício, e aluno Jhonatan pela disponibilização do ultrassom e da água miliQ. Ao Prof. Dr. Augusto Bezerra pela atenção, disponibilidade e ensinamentos nos equipamentos de TGA e MEV.

Ao Dr. Dhésmon Lima e às Professoras Dra. Karen Wohnrath e Dra. Christiana Pessoa pelos ensinamentos compartilhados para execução dos ensaios eletroquímicos e pela oportunidade de colaborar em trabalho, que me proporcionou grandes aprendizados.

Ao amigo e técnico Jorge pela ajuda e disposição nos ensaios de MEV e DSC, pelas trocas de conhecimento e pela amizade.

Às amigas dos laboratórios do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG, às alunas Ludimilla, Carolina, Rafaela, Camila, Isabella, e à pós doutoranda Kátia, pelo auxílio nos experimentos, treinamentos, compartilhamento de ideias, conselhos, pela amizade e pelos momentos de descontração.

Às amigas Carine, Keila e Ana Paula pela amizade, conselhos, incentivos, e companheirismo, desde o Colégio Sant'Ana Itaúna. E amigas e amigos de Itaúna e Belo Horizonte ao longo desta jornada.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, ao corpo docente, professores e à secretária Caroline pelo zelo e ajuda nos procedimentos burocráticos.

Ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), pela oportunidade e infraestrutura concedida.

À agência de fomento CAPES pelo apoio financeiro. “O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.”

A todos que direta ou indiretamente colaboraram com este trabalho.

E à Deus por tudo.

“There’s plenty of room at the bottom”

(Richard P. Feynman, 1959)

“I guess you could call it a “failure”, but I prefer the term “learning experience”

(Andy Weier, The Martian, 2011)

“Só se vê bem com o coração, o essencial é invisível aos olhos”

(Antoine de Saint-Exupéry, O Pequeno Príncipe, 1943)

RESUMO

Nanotubos de carbono (CNT) possuem grande potencial em aplicações como sensores eletroquímicos devido às suas propriedades de transferência de elétrons, e atividade eletrocatalítica que podem ser moduladas pela funcionalização química (MWCNT_{COOH}), dopagem com heteroátomos e modificação em matrizes poliméricas. A dopagem com nitrogênio (N-MWCNT) permite a introdução de sítios ativos, influenciando nas propriedades eletroquímicas, e favorece sua dispersão em polímeros polares, como a poliamida 6 (PA6), por estabelecer fortes ligações de hidrogênio. Mantas de nanofibras de PA6 constituem em membranas flexíveis, e porosas, elevando a área superficial para interagir com importantes analitos. Desta forma, esse trabalho propôs a produção de sensor eletroquímico baseado em nanofibras de PA6 decoradas com MWCNT_{COOH} e N-MWCNTs para detecção de acetaminofeno (AC). Os diferentes tipos de nanotubos de carbono foram utilizados para modificar eletrodos de pasta de carbono (CPE/MWCNT_{COOH}, CPE/N-MWCNT₇₅₀ e CPE/N-MWCNT₈₅₀) e foram caracterizados por Voltametria Cíclica (CV). A partir dos resultados de CV em presença da sonda redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, os nanotubos N-MWCNT₈₅₀ demonstraram melhores propriedades eletrocatalíticas e foram escolhidos para etapas posteriores. Mantas de nanofibras de PA6 com diferentes concentrações de MWCNT_{COOH} (3 e 5% (m%)) foram produzidas e caracterizadas por MEV, e a manta com 3% foi selecionada. Foram produzidos eletrodos de aço modificado com nanofibras de PA6 com MWCNT_{COOH} (3% (m%)) modificadas pela imersão por 24h em solução de N-MWCNT₈₅₀ em diferentes tempos de deposição de nanofibras, e o tempo de 20 minutos apresentou maior $I_{pa}=369\mu\text{A}$ e menor $\Delta E_p=444\text{mV}$. Este eletrodo foi empregado na detecção eletroquímica de acetaminofeno (AC), demonstrando $I_{pc}=28,17\mu\text{A}$ de redução de NAPQI em AC. Manta de nanofibras de PA6/MWCNT_{COOH}/N-MWCNT₈₅₀ foi reproduzida e caracterizada por pesagem antes e após imersão em N-MWCNT₈₅₀, MEV, DSC e TGA. Os resultados demonstraram mudança de massa após imersão, aumento do diâmetro, variações na cristalinidade (%) e no teor de solvente residual (R.S.), e influência da estabilidade térmica com adição de MWCNT_{COOH} e após imersão em N-MWCNT₈₅₀.

Palavras-chave: Nanotubos de carbono dopados com nitrogênio, nanotubos de carbono funcionalizados, nanofibras de poliamida, sensores eletroquímicos.

DEVELOPMENT OF ELECTROCHEMICAL SENSORS BASED ON CONDUCTIVE NANOSTRUCTURES

ABSTRACT

Carbon nanotubes (CNT) have great potential in applications as electrochemical sensors due to their electron transfer properties and electrocatalytic activity that can be modulated by chemical functionalization (MWCNT_{COOH}), heteroatom doping and modification in polymeric matrices. Nitrogen doping (N-MWCNT) allows the introduction of active sites, influencing the electrochemical properties, and favors their dispersion in polar polymers, such as polyamide 6 (PA6), by establishing strong hydrogen bonds. PA6 nanofiber mats are flexible and porous membranes, increasing the surface area to interact with important analytes. Hence, this work proposed the production of an electrochemical sensor based on PA6 nanofibers decorated with MWCNT_{COOH} and N-MWCNTs for detection of acetaminophen (AC). Different types of carbon nanotubes were used to modify carbon paste electrodes (CPE/MWCNT_{COOH}, CPE/N-MWCNT₇₅₀ e CPE/N-MWCNT₈₅₀) and were characterized by Cyclic Voltammetry (CV). From CV results in the presence of the redox probe [Fe(CN)₆]⁴⁻/[Fe(CN)₆]³⁻, the N-MWCNT₈₅₀ nanotubes demonstrated better electrocatalytic properties and were chosen for further steps. PA6 nanofiber mats with different concentrations of MWCNT_{COOH} (3 and 5% (m%)) were produced and characterized by SEM, and the mat with 3% was selected. Modified steel electrodes were produced with PA6 nanofibers with MWCNT_{COOH} (3% (m%)) modified by immersion for 24h in N-MWCNT₈₅₀ solution at different nanofiber deposition times, and the time of 20 minutes displayed the highest I_{pa} =369 μ A and smaller ΔE_p =444mV. to be used in the electrochemical detection of acetaminophen (AC), demonstrating I_{pc} =28,17 μ A of NAPQI reduction in well-defined AC. PA6/MWCNT_{COOH}/N-MWCNT₈₅₀ nanofiber mats were reproduced and characterized by weighing before and after immersion in N-MWCNT₈₅₀, SEM, DSC and TGA. The results demonstrated mass change after immersion, diameter increase, variations in crystallinity (%) and residual solvent content (R.S.), and influence of thermal stability with addition of MWCNT_{COOH} and after immersion in N-MWCNT₈₅₀.

Keywords: Nitrogen-doped carbon nanotubes, functionalized carbon nanotubes, polyamide nanofibers, electrochemical sensors.

PUBLICAÇÕES

Artigos:

SOARES, G. O. N.; MACHADO, R. R. L.; DINIZ, M. M.; da SILVA, A. B. Electrospun progesterone-loaded cellulose acetate nanofibers and their drug sustained-release profiles. **Polymer Engineering and Science**, 60, 12, 3231-3243, 2020.

STEINMETZ, M.; LIMA, D.; MACHADO, R. R. L.; SUNDARARAJ, U.; ARJMAND, M.; da SILVA, A. B.; SANTOS, J. P.; PESSÔA, C. A.; WOHNATH, K. Nitrogen-doped carbon nanotubes towards electrochemical sensing: Effect of synthesis temperature. **Diamond and Related Materials**, 110, 2020.

Congresso:

MACHADO, R. R. L.; STEINMETZ, M.; WOHNATH, K.; BRETAS, R.; MELO, G.; ARJMAND, M.; SUNDARARAJ, U.; SILVA, A.; SANTOS, J. Nanoestruturas condutoras baseadas em nanotubos de carbono dopados com nitrogênio para detecção de neurotransmissores. In 15º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol), Bento Gonçalves, RS, 2019.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	18
2. OBJETIVOS	21
2.1 Objetivo Principal	21
2.2 Objetivos Específicos	21
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1 Sensor e biossensor eletroquímico	22
3.1.1 Métodos de detecção eletroquímica.....	23
3.1.2 Eletrodos de trabalho	27
3.2 Nanoestruturas condutoras baseadas em nanofibras poliméricas	35
3.2.1 Eletrofiação	38
3.2.2 Nanofibras de poliamida 6.....	42
3.3 Nanotubos de carbono	44
3.3.1 Funcionalização de nanotubos de carbono.....	46
3.3.2 Nanotubos de carbono dopados com nitrogênio	48
3.4 Acetaminofeno	51
3.5 Conclusões da revisão e proposta de desenvolvimento	53
4. MATERIAIS E MÉTODOS	55
4.1 Materiais	55
4.2 Metodologia.....	57
4.3 Etapa 1: Caracterização inicial dos materiais.....	60
4.4 Etapa 2: Obtenção e caracterização dos eletrodos padrões	62
4.5 Etapa 3: Produção das mantas de nanofibras de PA6 com nanotubos de carbono MWCNT _{COOH}	65
4.6 Etapa 4: Seleção das mantas de nanofibras	67
4.8 Etapa 6: Reprodução do melhor eletrodo e detecção de acetaminofeno.....	69

4.9 Etapa 7: Caracterização das mantas de nanofibras de PA6 pura e modificadas com nanotubos de carbono.....	70
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
5.1 Etapa 1: Caracterização inicial dos materiais.....	71
5.2 Etapa 2: Caracterização dos eletrodos padrões	76
5.3 Etapa 3: Produção das mantas de nanofibras de PA6 com nanotubos de carbono	85
5.4 Etapa 4: Seleção das mantas de nanofibras.....	87
5.5 Etapa 5: Caracterização do eletrodo baseado em nanoestruturas condutoras....	89
5.6 Etapa 6: Reprodução do melhor eletrodo e detecção de acetaminofeno.....	95
5.7 Etapa 7: Caracterização das mantas de PA6 pura e modificadas com nanotubos de carbono	97
6. CONCLUSÃO	106
7. PERSPECTIVAS FUTURAS	107
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	108

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros da eletrofiação para manta eletrofiada de poliamida 6.	67
Tabela 2. Porcentagens (%) dos tipos de ligação de nitrogênio, concentração de nitrogênio, razão I_D/I_G , e condutividade dos N-MWCNTs (750 e 850°C) e MWCNT _{COOH}	73
Tabela 3. Valores de I_{pa} , I_{pc} , I_{pa}/I_{pc} , e ΔE_p calculados para os eletrodos estudados.	78
Tabela 4. Coeficiente angular das retas I_p vs. $v^{1/2}$, e área eletroativa média obtida a partir das retas de corrente de pico anódica e catódica versus $v^{1/2}$	82
Tabela 5. Equação da reta Ψ vs. $32,79v^{1/2}$ e valor do constante de transferência heterogênea dos eletrodos.....	84
Tabela 6. Valores de I_{pa} , I_{pc} , e ΔE_p determinados para os eletrodos estudados.....	94
Tabela 7. Variação da massa e diâmetro médio após imersão em N-MWCNT ₈₅₀	99
Tabela 8. Valores determinados de ΔT , ΔH_v , R.S., $T_{m,1}/T_{m,2}$, ΔH_m , e X_C	101
Tabela 9. Valores determinados de T_{onset} , T_{max} , e porcentagem de resíduo em 600 °C.	103

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Componentes principais de um sensor eletroquímico.....	22
Figura 2. Representação esquemática dos diferentes sinais voltamétricos a partir do reconhecimento do analito.	24
Figura 3. ConFiguração e funcionamento de cela eletroquímica de três eletrodos. .	26
Figura 4. Diferentes morfologias de nanofibras eletrofiadas.	36
Figura 5. Diagrama esquemático do processo de eletrofiação com os parâmetros ambientais, da solução e da eletrofiação.	38
Figura 6. Polimerização da poliamida 6.	43
Figura 7. Representação esquemática de (a) SWCNTs a partir da folha de grafeno; (b) MWCNT.	44
Figura 8. Carboxilação dos CNTs em solução de HNO_3 e H_2SO_4	47
Figura 9. Representação esquemática das ligações tipo n devido a dopagem por nitrogênio.....	49
Figura 10. Microscopia eletrônica de transmissão dos CNTs dopados com N: (a) baixa magnitude e (b) alta magnitude.....	50
Figura 11. Mecanismo redox do acetaminofeno e representação de típico voltamograma Cíclico de 100 μM de AC em 0,1M de PBS (pH 7).	52
Figura 12. Representação esquemática do sensor proposto para detecção de AC.	54
Figura 13. Fluxograma I contendo as etapas 1 e 2.	58
Figura 14. Fluxograma II contendo as etapas 3, 4, 5, 6 e 7.	59
Figura 15. Representação esquemática da modificação da pasta de carbono com os nanotubos de carbono.....	63
Figura 16. Representação esquemática da caracterização eletroquímica dos eletrodos padrões.....	64
Figura 17. Equipamento de eletrofiação contendo: (a) fonte de alta tensão e (b) sistema isolado com o motor contendo o coletor metálico.	66

Figura 18. Representação esquemática da produção do eletrodo com nanofibras de PA6 e MWCNT.....	69
Figura 19. Termogramas do <i>pellet</i> de poliamida 6.	71
Figura 20. Análise termogravimétrica do <i>pellet</i> de poliamida 6.	72
Figura 21. Representação esquemática dos tipos de ligação de nitrogênio encontrados nos N-MWCNTs.....	74
Figura 22. Voltamogramas cíclicos (velocidade de varredura = 50 mV/s) dos eletrodos CPE não modificado(a), CPE/MWCNT _{COOH} (b), CPE/N-MWCNT ₇₅₀ (c), e CPE/N-MWCNT ₈₅₀ (d) em 0,1 mol.L ⁻¹ de KCl.....	76
Figura 23. Voltamograma cíclico ($v = 50\text{mV/s}$) dos eletrodos de pasta de carbono pura (CPE) e modificada com os nanotubos funcionalizados (CPE/MWCNT _{COOH}) e dopados com nitrogênio (CPE/N-MWCNT ₇₅₀) e (CPE/N-MWCNT ₈₅₀) em solução de K ₃ Fe(CN) ₆ 5,0x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ preparada em KCl 0,1mol.L ⁻¹	77
Figura 24. Voltamogramas cíclicos adquiridos em diferentes velocidades de varredura (10 à 150mV/s) para os eletrodos: (a) CPE; (b) CPE/MWCNT _{COOH} , (c) CPE/N-MWCNT ₇₅₀ , (d) CPE/N-MWCNT ₈₅₀ em 5,0x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ de K ₃ Fe(CN) ₆ em 0,1mol.L ⁻¹ de KCl.	80
Figura 25. Gráfico das retas I_p vs. $v^{1/2}$ para correntes de pico anódica (I_{pa}) e catódica (I_{pc}) para os eletrodos estudados.	80
Figura 26. Gráfico de Ψ vs. $32,79 v^{1/2}$ obtido para os eletrodos em solução de 5,0x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ de K ₃ Fe(CN) ₆ em 0,1mol.L ⁻¹ de KCl.....	83
Figura 27. Mantas de nanofibras: (a) PA6 pura, (b) PA6 com 3% de MWCNT _{COOH} , (c) PA6 com 5% de MWCNT _{COOH}	86
Figura 28. Micrografias e respectivas distribuições de diâmetros das mantas de nanofibras: (a) pura; (b) com 3% de MWCNT _{COOH} ; (c) com 5% de MWCNT _{COOH}	87
Figura 29. Voltamogramas cíclicos (velocidade de varredura = 50 mV/s) dos eletrodos: (a) aço em KCl e em Ferri (b), (c) 20 minutos de deposição de nanofibras de PA6 com 3% de MWCNT _{COOH} em KCl e em Ferri (d), (e) 20 minutos de deposição de nanofibras de PA pura em KCl e em Ferri (f).	90

Figura 30. Voltamogramas cíclicos (velocidade de varredura = 50 mV/s) dos eletrodos: (a) 10, (b) 20, (c) 30, (d) 40, (e) 50 e (f) 60 minutos de deposição de nanofibras de PA6 com 3% de MWCNT _{COOH} /N-MWCNT ₈₅₀ em 0,1 mol.L ⁻¹ de KCl. .	92
Figura 31. Voltamogramas cíclicos (velocidade de varredura = 50 mV/s) dos eletrodos modificados (a), CVs ampliados (b), início da formação do azul da Prússia (c), término do ensaio (d), e amostra final recoberta com o azul da Prússia (e). .	93
Figura 32. Voltamogramas cíclicos (velocidade de varredura = 50 mV/s) do eletrodo de aço modificado com 20 minutos de deposição de nanofibras de PA6 com 3% de MWCNT _{COOH} /N-MWCNT ₈₅₀ em solução de tampão-fosfato 0,1M (esquerda) e em 1,0x10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹ de AC em solução tampão PB (0,1M) pH 7,3 (direita).	95
Figura 33. Mantas de nanofibras de PA6 pura, PA6 com 3% de MWCNT _{COOH} , e PA6 com 3% de MWCNT _{COOH} após imersão em N-MWCNT ₈₅₀ .	97
Figura 34. Micrografias e respectiva distribuição de diâmetros da manta de nanofibras de PA6 com 3% de MWCNT _{COOH} imersas em solução de N-MWCNT ₈₅₀ (a) menor e (b) maior ampliação.	98
Figura 35. Termogramas do (a) <i>pellet</i> de PA6, (b) nanofibras de PA6 pura, (c) nanofibras de PA6 com 3% de MWCNT _{COOH} , e (d) de PA6 com 3% de MWCNT _{COOH} após imersão em N-MWCNT ₈₅₀ .	100
Figura 36. Análise termogravimétrica do (a) <i>pellet</i> de PA6, (b) nanofibras de PA6 pura, (c) nanofibras de PA6 com 3% de MWCNT _{COOH} , e (d) de PA6 com 3% de MWCNT _{COOH} após imersão em N-MWCNT ₈₅₀ .	103

LISTA DE ABREVIACÕES

CPE: Eletrodo de pasta de carbono

PA6: Poliamida 6

CNT: Nanotubos de carbono

MWCNT: Nanotubos de carbono de parede múltipla

MWCNT_{COOH}: Nanotubos de carbono de parede múltipla funcionalizados

N-MWCNTs: Nanotubos de carbono de parede múltipla dopados com nitrogênio

N-MWCNT₇₅₀: Nanotubos de carbono de parede múltipla dopados com nitrogênio sintetizados à 750°C

N-MWCNT₈₅₀: Nanotubos de carbono de parede múltipla dopados com nitrogênio sintetizados à 850°C

CVD: Deposição química à vapor

Ferri: Ferricianeto de Potássio

AC: Acetaminofeno

TGA: Análise termogravimétrica

DSC: Análise térmica diferencial

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

XPS: Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X

DC: Condutividade elétrica

CV: Voltametria cíclica

I_D/I_G: Razão das intensidades da banda D e banda G

I_{pa}: Corrente de pico anódico

I_{pc}: Corrente de pico catódico

I_{pa}/I_{pc} : Razão entre a corrente de pico anódico e corrente de pico catódico

E_{pa} : Potencial de pico anódico

E_{pc} : Potencial de pico catódico

n : Número de elétrons

v : Velocidade de varredura

Ψ : Parâmetro cinético da equação de Nicholson

k^0 : Constante de transferência heterogênea de elétrons

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A detecção empregando sensores eletroquímicos tem se mostrado uma técnica eficaz para análise de diversas moléculas. Estes dispositivos adquirem as informações qualitativas e quantitativas do analito a partir dos fenômenos que ocorrem na interface eletrodo/analito, produzindo um sinal mensurável, como a corrente elétrica gerada em ensaios de voltametria cíclica (LIMA *et al.*, 2018). A região da interface é a região mais crítica durante as medidas eletroquímicas, pois é o local onde ocorre a interação entre a superfície do eletrodo e o analito de interesse, levando à sua oxidação ou redução, promovida pela transferência de elétrons (PACHECO *et al.*, 2013). A superfície do eletrodo deve apresentar propriedades físicas e químicas apropriadas de forma a permitir a obtenção de respostas eletroquímicas adequadas (LOWINSOHN; BERTOTTI, 2006). Deste modo, é essencial que estes eletrodos sejam projetados, processados, e se necessário modificados, a fim de se obter propriedades que favoreçam as reações eletroquímicas.

A modificação da superfície de eletrodos constitui uma abordagem estratégica, pois possibilita o controle da reatividade, seletividade e precisão na detecção, limitação de interferências de outras espécies, e elevação na transferência de elétrons, acelerando, assim, as reações de oxirredução. Além disso, a camada do material de modificação eleva a área superficial para ocorrer as interações eletrodo/analito, ampliando sua sensibilidade, além de atuar como barreira à incrustação de produtos oxidado/reduzido em sua superfície, proveniente das reações, viabilizando seu reaproveitamento (SHARMA *et al.*, 2018; SOUZA, 1997; YANG; LI; ZHU, 2019).

A Ciência e Engenharia de Materiais permite o desenvolvimento de novas abordagens, e o emprego de materiais avançados, como nanomateriais, produzindo eletrodos modificados para serem aplicados como sensores eletroquímicos com propriedades superiores (PACHECO *et al.*, 2013). Mantas de nanofibras poliméricas consistem em estruturas flexíveis e maleáveis compostas por nanofibras poliméricas com diâmetro da ordem de nanômetros. Sua elevada porosidade e área superficial proporciona elevação da área de contato, ampliando a sensibilidade, e atua como um suporte para ancoramento de nanomateriais condutores, tais como nanotubos de carbono. A técnica de eletrofiação consiste em um método simples, versátil e de baixo

custo para produção de nanofibras com elevada área superficial (DING *et al.*, 2010; HAIDER; HAIDER; KANG, 2018; MERCANTE *et al.*, 2015). A poliamida 6 (PA6) consiste em um polímero termoplástico de engenharia com excelentes propriedades mecânicas, facilmente eletrofiável, e a presença de grupos polares, permite o estabelecimento de fortes ligações de hidrogênio, por exemplo, com os átomos de nitrogênio dos nanotubos de carbono dopados (N-MWCNTs) (SANTOS *et al.*, 2018). Diversos estudos ressaltam a melhora nas respostas eletroquímicas pelo emprego de nanotubos de carbono para modificação de eletrodos (BRITTO; SANTHANAM; AJAYAN, 1996; MADHUSUDHANA *et al.*, 2020a; STEINMETZ *et al.*, 2020). A introdução de heteroátomos como nitrogênio, permite a criação de sítios quimicamente ativos, influenciando na resposta eletroquímica, devido à modulação de suas propriedades físicas, químicas e estruturais (MITTAL; KUMAR, 2014). Além disso, a dopagem química cria sítios ativos, aumentando a reatividade da superfície, e eleva a transferência de elétrons, melhorando a atividade eletrocatalítica de sensores eletroquímicos de importantes analitos, como medicamentos (SANTOS *et al.*, 2018; STEINMETZ *et al.*, 2020).

O acetaminofeno (AC), comercialmente conhecido como paracetamol, consiste em um medicamento analgésico, anti-inflamatório não-esteroide e antipirético mais prescrito clinicamente (LI; CHEN, 2012; SANGHAVI; SRIVASTAVA, 2011; TEMOÇIN *et al.*, 2017). O AC em doses terapêuticas traz benefícios para alívio de dores fracas à moderadas, no entanto em doses elevadas pode levar a sérias complicações para a saúde (FERNANDES *et al.*, 2015; FESTINGER *et al.*, 2020; SANGHAVI; SRIVASTAVA, 2011). Portanto, sua detecção por métodos sensíveis e seletivos são desejáveis (SANGHAVI; SRIVASTAVA, 2011). A detecção eletroquímica de AC é vantajosa pois além do baixo custo, ela oferece baixos limites de detecção ($2,3\mu\text{mol.L}^{-1}$; $0,83\mu\text{mol.L}^{-1}$), elevada sensibilidade ($0,293\mu\text{A}.\mu\text{mol}^{-1}.\text{L}$; $0,042293\mu\text{A}.\mu\text{mol}^{-1}.\text{L}$) e seletividade, tempos de respostas mais rápidos e precisos, uma vez que esta molécula é eletroativa facilitando sua detecção por técnicas eletroquímicas como a voltametria cíclica (FERNANDES *et al.*, 2015; FESTINGER *et al.*, 2020; MAZLOUM-ARDAKANI *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2014).

Nesta acepção, esse trabalho dedicou-se a produção e caracterização de um eletrodo de aço modificado com nanofibras de poliamida 6 decoradas com nanotubos de carbono funcionalizados e nanotubos de carbono dopados com nitrogênio

(MWCNT_{COOH} e N-MWCNTs), para potencial aplicação como sensor eletroquímico para detecção de acetaminofeno (AC). A combinação de nanofibras de PA6, um polímero não condutor com MWCNT_{COOH} (DA SILVA, 2013; SANTOS *et al.*, 2015) e de nanofibras de PA6 com N-MWCNTs (SANTOS *et al.*, 2018) tem sido descritas na literatura como estratégias promissoras visando criar sistemas poliméricos leves e eletricamente condutores. No entanto, a combinação de nanofibras de PA6 com estes dois tipos de nanotubos (MWCNT_{COOH} e N-MWCNTs), ainda não foi estudada para nenhuma aplicação, constituindo em uma proposta inovadora para desenvolvimento de nanoestrutura condutora contendo sítios ativos de desempenho superior para detecção de AC e outras espécies eletroativas de interesse.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Principal

Obter eletrodos modificados com nanoestruturas baseadas em nanofibras poliméricas e nanotubos de carbono para aplicação como sensor para detecção eletroquímica de acetaminofeno.

2.2 Objetivos Específicos

- Selecionar os nanotubos funcionalizados com melhor performance eletroquímica por CV.
- Selecionar as mantas de nanofibras de poliamida 6 por eletrofiação decoradas com nanotubos de carbono de parede múltipla funcionalizados, por observação durante a eletrofiação e por MEV.
- Modificar a superfície do aço pela incorporação de nanofibras de poliamida 6 decoradas com nanotubos de carbono funcionalizados e tratar com nanotubos de carbono dopados com nitrogênio.
- Selecionar o tempo de deposição das mantas por CV.
- Caracterizar o eletrodo de aço modificado por CV em presença de acetaminofeno.
- Caracterizar as mantas de nanofibras de poliamida 6 modificadas com os nanotubos através das técnicas: pesagem, MEV, DSC e TGA.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

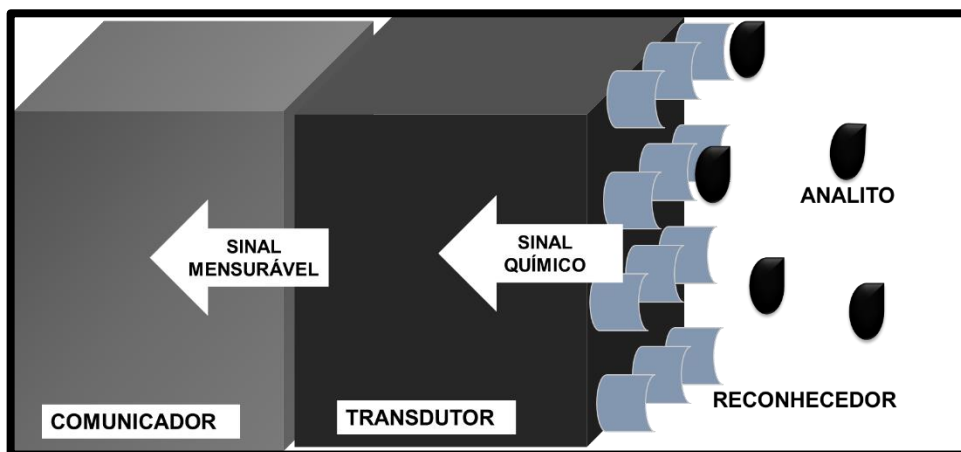
3.1 Sensor e biossensor eletroquímico

Os sensores e biossensores eletroquímicos são dispositivos que permitem, através da coleta de dados, obter informações com manipulação mínima do sistema analisado, fornecendo resultados que podem ser investigados e relacionados com outros parâmetros ambientais em que estão introduzidos (LIMA *et al.*, 2018; LOWINSOHN; BERTOTTI, 2006). A capacidade de interação entre o sensor e o analito é essencial para adquirir as informações analíticas (LIMA *et al.*, 2018).

Os sensores eletroquímicos são constituídos de componentes conectados em série, que são: sistema de reconhecimento químico (receptor molecular), transdutor físico-químico, e comunicador. O primeiro providencia elevada seletividade ao sensor para o analito investigado, o segundo traduz e converte o sinal químico da interação analito-sistema de reconhecimento em um sinal analítico mensurável, na forma de corrente elétrica, capacitância ou potencial, dependendo do transdutor, o qual será analisado por um sistema comunicador obtendo dados quantitativos ou informação analítica semiquantitativa (LIMA *et al.*, 2018; THÉVENOT *et al.*, 2001).

A Figura 1 apresenta os principais componentes de sensor eletroquímico.

Figura 1. Componentes principais de um sensor eletroquímico.



Fonte: Próprio autor.

Biossensores eletroquímicos se diferenciam quanto aos sensores por utilizarem um sistema de reconhecimento baseado em mecanismos bioquímicos, especificamente elementos de reconhecimento biológico, como: sensores baseados em enzimas, tecidos ou DNA, imunossensores, entre outros (MEHROTRA, 2016;

THÉVENOT *et al.*, 2001). O primeiro biossensor foi descrito em 1962 por Clark e Lyons que produziram um eletrodo amperométrico contendo enzimas como elemento de reconhecimento biológico para detecção de glicose (MEHROTRA, 2016).

A superfície do sensor ou biossensor é projetada e posicionada na extremidade do dispositivo com a finalidade de reconhecer e interagir seletivamente com o analito de interesse (LIMA *et al.*, 2018; THÉVENOT *et al.*, 2001). Neste sentido, é essencial que o dispositivo fabricado para atuar como sensor apresente sensibilidade, estabilidade e capacidade em discernir o analito (LOWINSOHN; BERTOTTI, 2006). No entanto, em eletrodos tradicionais a mensuração eletroquímica pode ser prejudicada pela oxidação do eletrodo exposto ao meio eletrolítico, e pela interferência devido à sobreposição de oxidação e redução, na seletividade e reprodutibilidade das medidas. O mesmo pode ser solucionado sendo processado a partir de novos materiais, ou pela modificação de sua superfície visando melhores respostas (HÁKOVÁ *et al.*, 2019).

Os sensores e biossensores eletroquímicos são dispositivos de detecção vantajosos devido ao baixo custo, elevada seletividade e sensibilidade, facilidade de condução dos ensaios, portabilidade e possibilidade de produção em escala (LOWINSOHN; BERTOTTI, 2006). Estes dispositivos são utilizados em técnicas de detecção eletroanalíticas para várias aplicações como monitoramento ambiental, controle de processo industrial e de qualidade de produtos e análises biomédicas (PACHECO *et al.*, 2013).

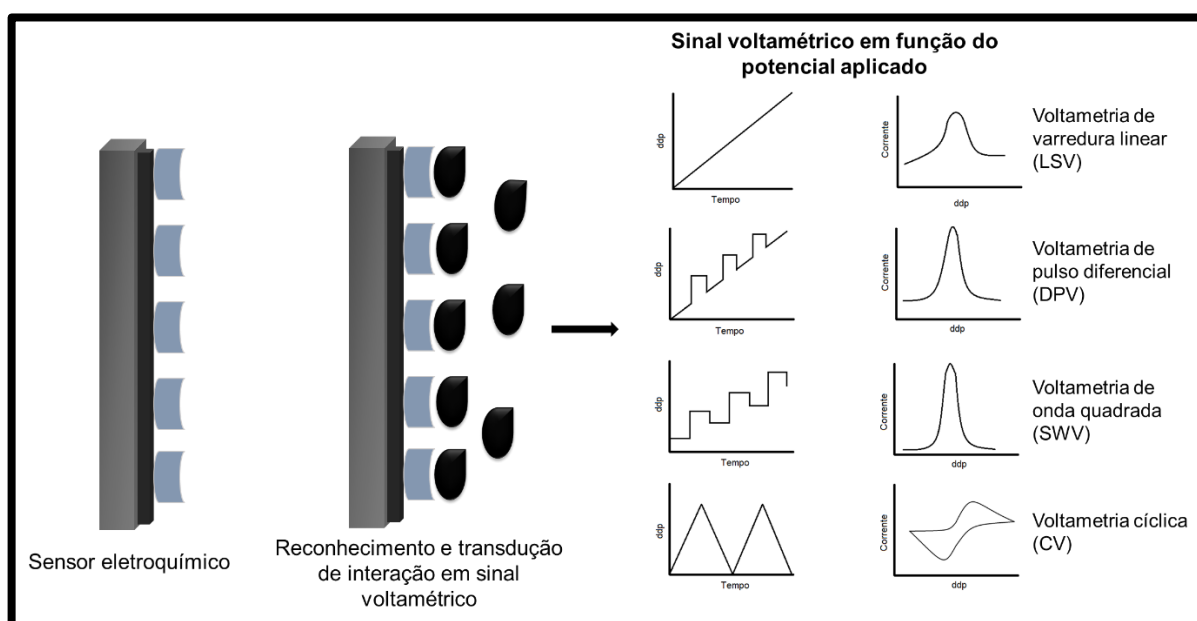
3.1.1 Métodos de detecção eletroquímica

Os métodos eletroquímicos se baseiam no emprego de propriedades elétricas mensuráveis a partir dos fenômenos físicos e químicos na interface entre o analito (que sofre reações de oxirredução) com os componentes do sistema eletroquímico, devido à aplicação controlada de distúrbios, como uma diferença de potencial (PACHECO *et al.*, 2013). Com base nestas medidas, ou sinais eletroanalíticos, as técnicas podem ser classificadas em: (1) corrente (voltametrias (linear, cíclica, de pulso diferencial e de onda quadrada) e amperometria), (2) diferença de potencial (potenciometria) ou (3) impedância (espectroscopia de impedância eletroquímica) (MOON *et al.*, 2018). Estas técnicas têm sido escolhidas em substituição à métodos convencionais de detecção (como cromatografia HPLC, espectroscopia de massa e

UV, eletroforese capilar e polarização por fluorescência) devido às suas vantagens como: simplicidade, baixo custo, portabilidade, grande sensibilidade, baixo limite de detecção, seletividade e especificidade, devido às reações de oxirredução que são intrínsecas para cada espécie (FERNANDES *et al.*, 2015; LOWINSOHN; BERTOTTI, 2006; MOHAMED *et al.*, 2018; PACHECO *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2018b).

Dentre as técnicas eletroquímicas, a voltametria permite obter dados qualitativos e quantitativos de determinado analito, a partir dos eventos que se sucedem na interface formada pela superfície do eletrodo e a camada fina da solução adjacente (ALEIXO, 2018; PACHECO *et al.*, 2013). A voltametria é uma técnica dinâmica devido à passagem de corrente elétrica ($i \neq 0$) que é mensurada quando ocorre a aplicação de potencial controlado (PACHECO *et al.*, 2013). O potencial e a corrente são continuamente averiguados, obtendo-se como resultado do ensaio uma curva de corrente vs. diferença de potencial, denominada de voltamograma (ALEIXO, 2018). Os métodos voltamétricos variam de acordo com a forma de programação da aplicação do potencial elétrico (Figura 2), podendo ser dos tipos: voltametria cíclica (CV, do inglês “*Cyclic Voltammetry*”), voltametria de varredura linear (LSV, do inglês “*Linear Sweep Voltammetry*”), voltametria de pulso diferencial (DPV, do inglês “*Differential Pulse Voltammetry*”), voltametria de onda quadrada (SWV, do inglês “*Square Wave Voltammetry*”) (LIMA *et al.*, 2018; MOON *et al.*, 2018).

Figura 2. Representação esquemática dos diferentes sinais voltamétricos a partir do reconhecimento do analito.



Fonte: Próprio autor.

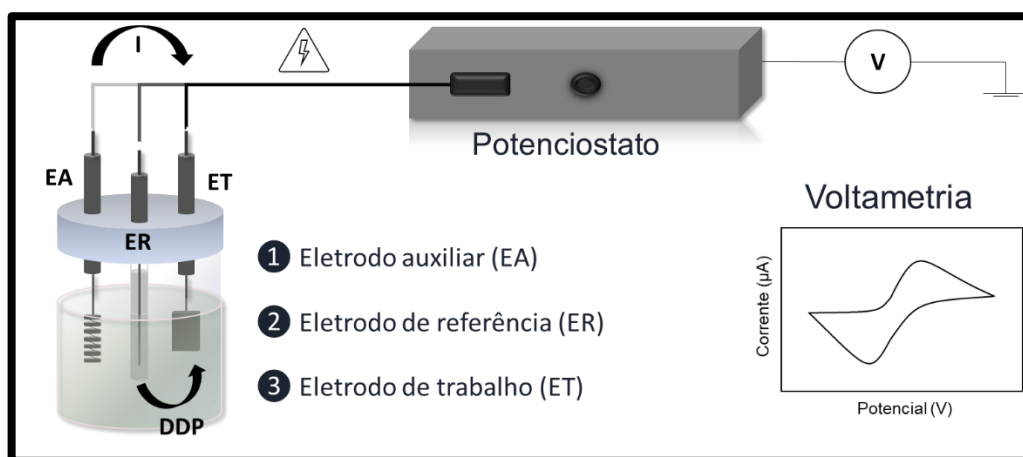
As técnicas de varredura de potencial, ou voltamétricas, são caracterizadas pela aplicação de uma janela de potencial variável com o tempo, e velocidades de varreduras moduláveis, levando ao surgimento de reações de oxirredução (reações faradicas) das espécies eletroativas em solução, conforme ocorre adsorção das espécies com o potencial aplicado e a corrente capacitiva gerada devido a formação de dupla camada elétrica. Em LSV, a varredura do potencial ocorre de forma linear com o tempo em apenas uma direção, sendo negativa ou positiva. Em CV, a direção da varredura é invertida gerando ciclos de diversas varreduras, permitindo visualizar de forma mais exploratória as reações de oxidação e redução. Na DPV ocorre aplicação de pulsos de potencial de amplitude sobre linha de potencial inclinada, apresentando resposta similar a primeira derivada de voltamograma linear (LSV). A voltametria SWV consiste em uma técnica de pulso mais rápida e sensível, com a aplicação de pulso de potencial de amplitude e frequência de aplicação variadas de acordo com o tempo (SIMÕES; XAVIER, 2015).

Na técnica de voltametria faz-se necessário o emprego de uma cela eletroquímica para que ocorra a eletrólise do analito. A cela eletroquímica aplicada na voltametria deve apresentar no mínimo dois eletrodos, sendo a cela mais usual a que emprega três eletrodos, um eletrodo de referência, um contra-eletrodo (eletrodo auxiliar), e um eletrodo de trabalho. O eletrodo auxiliar pode ser de platina, ouro, carbono vítreo, entre outros materiais; e o mesmo foi desenvolvido e introduzido na cela eletroquímica de modo a permitir que o potencial se mantenha constante durante o ensaio, e para diminuir as perturbações que o eletrodo de referência apresentava quando se utilizava a cela de dois eletrodos (ALEIXO, 2018; FATIBELLO-FILHO *et al.*, 2019; PACHECO *et al.*, 2013). Os eletrodos de referência geralmente consistem de um fio de prata recoberto com uma fina camada de cloreto de prata (Ag/AgCl) inserido em um invólucro de vidro contendo solução de cloreto de potássio (KCl) de concentração conhecida (FATIBELLO-FILHO *et al.*, 2019). E o eletrodo de trabalho pode ser de mercúrio, aço, platina, ouro, carbono, materiais compósitos, e pastas (BIMAKR *et al.*, 2018; SHARMA *et al.*, 2018).

O princípio da técnica de voltametria utilizando cela de três eletrodos envolve a aplicação de uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência levando ao surgimento de uma corrente elétrica entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar, e a partir desta corrente se extrai as informações do analito

(Figura 3). A corrente gerada é uma consequência da eletrólise devido às reações de oxirredução. A cela eletroquímica de três eletrodos é a mais empregada pois apresenta as seguintes vantagens: é mais indicada para soluções diluídas, pode ser utilizada com eletrólitos suporte mais diluídos e pode ser aplicada em soluções de alta resistência (solventes orgânicos) (ALEIXO, 2018; MOON *et al.*, 2018; PACHECO *et al.*, 2013).

Figura 3. ConFiguração e funcionamento de cela eletroquímica de três eletrodos.



Fonte: Próprio autor.

A região da interface solução/eletrodo é a região mais importante do sensor, sendo bastante diversificada do restante da solução, pois é o local onde ocorrerá as reações de transferência de elétrons e de oxirredução da espécie redox que está sendo investigada, sendo observado nesta região os maiores valores de diferença de potencial. Deste modo, para este ensaio o analito que será averiguado deve ser eletroativo, ou seja, é necessário que ele reduza ou oxide com a aplicação do potencial elétrico favorecendo a transferência e o fluxo de elétrons. O potencial elétrico aplicado no eletrodo de trabalho atua como força motriz para ocorrência da reação eletroquímica (PACHECO *et al.*, 2013).

Os eletrodos de trabalho mais antigos eram projetados para serem obtidas propriedades como estabilidade química, boa condutividade elétrica e ampla faixa de potencial elétrico de trabalho. No entanto, atualmente, em determinados sistemas químicos há necessidade de eletrodos com superfícies reativas, de modo a se obter resultados mais sensíveis. Deste modo, os eletrodos de trabalho devem ser projetados de forma que sua superfície apresente boas propriedades físicas e químicas proporcionando melhores atividades eletroquímicas (LOWINSOHN;

BERTOTTI, 2006). A Ciência e Engenharia de Materiais permite o desenvolvimento e a modificação de eletrodos produzindo sensores eletroquímicos com propriedades superiores, a partir da seleção e combinação de materiais inovadores, como os nanomateriais (PACHECO *et al.*, 2013).

3.1.2 Eletrodos de trabalho

Diversos eletrodos são empregados para detecção eletroquímica de biomoléculas, sendo os mais utilizados aqueles baseados no carbono (eletrodo de grafite, pasta de carbono (CPE, do inglês “*Carbon paste electrode*”), eletrodo de carbono vítreo (GCE, do inglês “*Glassy carbon electrode*”), eletrodo de carbono impresso em tela, eletrodo de diamante dopado com boro (BDDE, do inglês “*Boron doped diamond electrode*”), eletrodo de fibra de carbono), de papéis e os baseados em metais (eletrodos de ouro, platina, cobre, mercúrio, aço, e eletrodos de materiais semicondutores como óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e óxido de estanho dopado com índio (ITO, do inglês “*Indium tin oxide*”)) (BIMAKR *et al.*, 2018; SHARMA *et al.*, 2018).

Os eletrodos baseados no carbono são os mais utilizados, devido ao baixo custo, boa inércia química, estabilidade, baixa corrente de fundo, ampla faixa de potencial e boa cinética para reações de transferência de elétrons (APETREI *et al.*, 2011). O eletrodo de carbono vítreo é o mais comum, pois apresenta elevada condutividade elétrica, estabilidade mecânica, elevada resistência química e ampla janela de potenciais. O eletrodo de grafite é vantajoso por suas boas propriedades de condutividade elétrica, devido à presença de elétrons deslocalizados. As vantagens dos eletrodos de pasta de carbono se devem à sua fácil preparação baseada na mistura de pó de grafite condutor com líquido orgânico (ex.: óleo de parafina), ao seu reduzido custo, e oferecimento de superfície renovável para que ocorra melhor transferência de elétrons (SHARMA *et al.*, 2018).

O eletrodo de fibra de carbono é constituído de filamentos de carbono elementar, com diâmetro da ordem de micrômetros, e apresenta como vantagens excelentes propriedades físicas e elétricas devido à elevada área superficial e à condutividade elétrica. Características como durabilidade, baixa corrente de fundo, inércia química, e ampla faixa de potencial tornam o eletrodo de diamante dopado com boro um potencial eletrodo para detecção eletroquímica (SOCHR *et al.*, 2014). O

eletrodo de carbono impresso em tela apresenta todos os três eletrodos (eletrodo auxiliar, eletrodo de referência, e de trabalho) combinados. Este eletrodo se diferencia também por sua rugosidade superficial, elevadas resistências mecânica e química, reduzida resistência ôhmica, baixo custo, pouco consumo amostral, portabilidade, descartabilidade e possibilidade de miniaturização (SHARMA *et al.*, 2018).

Os eletrodos de papéis são considerados versáteis como sensores pela simplicidade, baixo custo, abundância, flexibilidade, hidrofiliabilidade, porosidade, biocompatibilidade favorecendo aplicações como biossensores, facilidade de descarte em relação a substratos usuais (como vidros, cerâmicas, polímeros e metais), ação capilar, portabilidade, possibilidade de miniaturização e modificação por deposição (DEROCO *et al.*, 2020).

Entre os eletrodos baseados em metais, os eletrodos ITO e FTO constituem em um condutor elétrico transparente que contém em sua composição proporções variadas de índio, estanho e oxigênio para o ITO, e flúor, oxigênio e estanho para o FTO (OLIVEIRA; PISSETTI; LUCHO, 2016; SHARMA *et al.*, 2018). Estes eletrodos apresentam resistividades elétricas baixas e variáveis, elevada dureza, elevada refletividade no infravermelho e transparência ótica na região do visível, o que os tornam promissores em aplicações como células solares e dispositivos optoeletrônicos, e sua estabilidade eletroquímica permitem que sejam aplicados como sensores eletroquímicos (AOUAJ *et al.*, 2009; KAWASHIMA; MATSUI; TANABE, 2003; SHI; XU, 2017). Apesar das excelentes propriedades tecnológicas de ambos eletrodos, o elevado custo do índio, comparado com o flúor e estanho, torna a produção de eletrodos ITO mais dispendiosa (WAY *et al.*, 2019). Eletrodos de aço inoxidável são metais que apresentam em sua composição o elemento cromo como metal de liga (pelo menos 10,5% em peso) configurando propriedades de resistência à corrosão, e são interessantes devido ao baixo custo, excelente condutividade elétrica, inércia química, e robustez mecânica (BIMAKR *et al.*, 2018; HUO *et al.*, 2020; IVERSEN; LEFFLER, 2010). Neste sentido, o eletrodo de aço inoxidável se torna uma opção viável para aplicação em sensores eletroquímicos.

Os eletrodos aplicados como sensor eletroquímico devem ser projetados, processados, e se necessário modificados, a fim de se obter propriedades que favoreçam as reações eletroquímicas (SOUZA, 1997).

- **Eletrodos modificados com nanomateriais**

A modificação da superfície de eletrodos permite o controle da reatividade e seletividade, precisão na detecção, e obtenção de respostas mais rápidas. O desempenho do eletrodo é beneficiado pois limita interferências de outras espécies, e aumenta a transferência de elétrons acelerando as reações de oxirredução. Além disso, a elevação da área superficial e proteção com a camada do material de modificação promovem maior área de contato para as reações, resultando em maior sensibilidade e redução da incrustação do produto oxidado/reduzido na superfície do eletrodo, permitindo sua reutilização (SHARMA *et al.*, 2018; SOUZA, 1997; YANG; LI; ZHU, 2019).

Segundo Souza (1997) a escolha do substrato do eletrodo que será modificado é essencial para a preparação do eletrodo modificado, pois deve possuir propriedades eletroquímicas para ser empregado como eletrodo e deve viabilizar sua modificação. De acordo com a autora, algumas formas de modificação de eletrodos incluem métodos de adsorção, produção de compósitos, formação de ligação covalente, e recobrimento com membranas poliméricas. No método de adsorção, o eletrodo pode ser imerso em uma solução contendo o agente modificador. Esta técnica embora simples, apresenta a desvantagem de se obter, sem garantias, uma monocamada do modificante, limitando a reprodutibilidade o que reduz a vida útil. Os eletrodos produzidos como compósitos são processados a partir de misturas de componentes. Segundo a autora, esta técnica é usualmente empregada para produzir eletrodos à base de carbono que são processados pela mistura do pó de grafite condutor com solvente orgânico, e a essa mistura é adicionado o material modificador. A modificação de eletrodos a partir de ligações covalentes ocorre através de sua funcionalização por meio da introdução de grupos químicos pela ação de reagentes (ex.: ácidos), processos de abrasão mecânica, decapagem com gases, permitindo ligações covalentes com o material modificador. Esta modificação estabelece ligações químicas sendo, portanto, mais estável. No entanto, juntamente com a adsorção, a modificação será formada por monocamada. Os métodos de modificação são finalizados pelo recobrimento com membranas poliméricas, que permite a imobilização de inúmeras monocamadas do filme polimérico, resultando em elevação da resposta eletroquímica. A desvantagem deste método de modificação consiste na

escolha do polímero, que usualmente deve apresentar condutividade elétrica ou ser permeável à solução eletrolítica e ao analito investigado (SOUZA, 1997).

A modificação de eletrodos empregando nanomateriais tem despertado interesse dos pesquisadores, pois apresentam dimensões em nanoescala, elevando a área superficial para realizar as reações eletroquímicas, elevando o efeito eletrocatalítico da superfície do eletrodo e, conseqüentemente, a sensibilidade e seletividade. Além disso, os eletrodos baseados em nanomateriais podem ter redução dos efeitos de incrustação na superfície (SILVA *et al.*, 2019). E nanomateriais como nanotubos de carbono e grafeno podem contribuir com as respostas eletroquímicas fornecendo elevação da taxa de transferência de elétrons, estabilidade química e área de superfície mais elevada propicia para ocorrência de interações (ANIK, 2017; LIMA *et al.*, 2018; SHARMA *et al.*, 2018; STEINMETZ *et al.*, 2020).

A incorporação de nanomateriais na superfície de eletrodos introduz propriedades interessantes, pois na escala nanométrica (10^{-9}m) a área superficial amplia de modo que o material não mais se comporta como em escalas macroscópicas, resultando em novos fenômenos físicos, como o aumento da condutividade elétrica, que juntamente com a elevada área de contato beneficiam o desempenho do sensor (LIMA *et al.*, 2018; SHARMA *et al.*, 2018). Dentre os nanomateriais empregados como modificadores, pode se citar o uso de nanoestruturas como nanotubos de carbono, grafeno, nanopartículas, nanofibras e nanocompósitos.

Estratégias para realizar a modificação por nanomateriais se assemelham às anteriormente mencionadas, ou seja, podem ocorrer por formação de ligação covalente, adsorção, misturas gerando nanocompósitos e por recobrimento. No primeiro caso, menos usual pela maior complexidade, ocorre o crescimento de nanoestruturas como nanotubos de carbono ou polimerização diretamente na superfície do eletrodo (JACOBS; PEAIRS; VENTON, 2010). Zheng, Ye e Zhang (2008) relatam o crescimento de nanotubos de carbono em substrato de tântalo recoberto de fina camada de 8-50nm de cobalto (catalisador), através de pulverização por magnetron, seguida de sua funcionalização com dodecilsulfato de sódio (SDS) para detecção de dopamina em presença de ácido ascórbico. De acordo com os autores, houve um aumento de 5 vezes na resposta para a dopamina em relação ao

eletrodo funcionalizado com SDS, de voltametria cíclica, e o analito pôde ser seletivamente detectado por voltametria de pulso diferencial em presença de ácido ascórbico, com faixa linear de $20\mu\text{mol.L}^{-1}$ – $0,20\text{mmol.L}^{-1}$, limite de detecção (LOD, do inglês “*Limit of Detection*”) de $3,75\mu\text{mol.L}^{-1}$ e sensibilidade de $0,024\mu\text{A}/\mu\text{mol.L}^{-1}$. Segundo os autores, o surfactante SDS é adsorvido e sofre auto-montagem na superfície dos MWCNT (do inglês “*Multiwalled Carbon Nanotubes*”), alterando a sobretensão do eletrodo e consequentemente a taxa de transferência de elétrons; além de aumentar a concentração de dopamina na interface devido à camada hidrofílica com carga negativa formada.

Wang e colaboradores (2018b) produziram um eletrodo de carbono vítreo modificado pela eletrodeposição de nanotubos de carbono dopados com nitrogênio (N-MWCNTs) e modificados com poli(L-Cisteína) via eletropolimerização de monômero L-Cisteína, para detecção simultânea de teofilina e cafeína. Segundo os autores, a detecção através do eletrodo proposto possibilitou aumento no pico anódico de 495,94% e 465,48%, para teofilina e cafeína respectivamente, comparada com o eletrodo não modificado. E obteve ampla faixa linear de detecção, 0,10 até $70\mu\text{mol.L}^{-1}$ e 0,40 até $140\mu\text{mol.L}^{-1}$, e baixo LOD de $0,033\mu\text{mol.L}^{-1}$ e $0,20\mu\text{mol.L}^{-1}$ para teofilina e cafeína, respectivamente. E isto se deve, de acordo com os autores, à combinação da poli(L-Cisteína) com os N-MWCNTs que ampliam as atividades eletrocatalíticas para a oxidação da teofilina e cafeína.

No segundo caso, a adsorção na superfície ocorre semelhante ao anteriormente mencionado sendo o modificante na escala nano. É um método simples, mas desvantajoso pois o manuseio deve ser feito de forma cuidadosa a fim de evitar a remoção das nanoestruturas aderidas na superfície. Figueiredo-Filho e colaboradores (2014) desenvolveram eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de óxido de níquel (NiONPs) e nanotubos de carbono em filme de dihexadecilfosfato (DHP), para determinação de dopamina (DA) e epinefrina (EP) em amostras de fluido corporal humano. A modificação foi feita a partir da deposição/adsorção de dispersão de MWCNT em DHP na superfície polida e limpa do eletrodo, seguida da evaporação do solvente, e eletrodeposição de NiONPs. A detecção simultânea de DA e EP por CV foi realizada com sucesso utilizando o eletrodo proposto, demonstrando aumento na corrente de oxidação de 70% e na

corrente de redução de 45%, alcançando baixos LOD, $5,0 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ para DA e $8,2 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ para EP; e boa resposta linear, $7,0 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ à $4,8 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ para DA e $3,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ à $9,5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ para EP, e sensibilidade de $1,9 \times 10^6 \mu\text{A.L/mol}$ para DA e de $9,0 \times 10^5 \mu\text{A.L/mol}$ para EP. De acordo com os autores, os resultados satisfatórios se devem à interação entre as nanopartículas e o grupo hidroxila (-OH) dos analitos aumentando sua concentração na superfície do eletrodo.

Trabalho conduzido por Yang, Li e Zhu (2019) relata a detecção seletiva de dopamina e ácido úrico beneficiada pela aplicação de um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono alinhados pré-tratados com acetona. Segundo os autores, a modificação do eletrodo ocorreu em etapas: polimento, seguida de ativação eletroquímica por voltametria cíclica usando H_2SO_4 , oxidação em $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e HNO_3 usando método potencioestático para carboxilação do eletrodo de GCE, imersão em solução de KCl contendo etilenodiamina (EDA), imersão em solução de KCl contendo nanotubos de carbono carboxilados, e por fim sonicação com acetona antes das medições eletroquímicas. O eletrodo proposto demonstrou melhores resultados que os eletrodos não modificados em presença da dopamina, com corrente de pico anódica em +0,15V 8,6 vezes maior, e a presença de um terceiro pico anódico referente à oxidação de 5,6-di-hidroxiindol em indole-5,6-quinona, a componente de resistência R_{ct} (resistência de transferência de carga) mais baixa (770Ω) do que o eletrodo não pré-tratado com acetona (1300Ω). Os autores relatam que tal comportamento é devido a configuração verticalmente alinhada dos nanotubos e ao pré-tratamento com acetona que supostamente remove as impurezas que comprometem a resposta do eletrodo, aumentam a cinética de transferência de elétrons e ao aumento de rugosidade resultando em mais sítios catalíticos de MWCNT expostos.

A modificação de eletrodos de pasta de carbono com nanotubos de carbono para detecção de dopamina, por voltametria cíclica, foi primeiramente descrita por Britto, Santhanam e Ajayan (1996). O eletrodo processado apresentou elevação da sensibilidade em relação ao eletrodo não-modificado, com ampliação da faixa de corrente detectada de 0-6 para 0-100 μA , e este estudo foi o pioneiro no emprego de nanotubos de carbono para detecção eletroquímica (JACOBS; PEAIRS; VENTON, 2010).

Alizadeh e colaboradores (2016) ressaltam a determinação voltamétrica de níveis elevados de cério (III) a partir de eletrodo de pasta de carbono modificado com polímero nano-impresso com cério e MWCNT. Os autores sintetizaram o polímero nano-impresso com cério a partir da polimerização por precipitação utilizando $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ como substrato, vinilpiridina e ácido metacrílico (ambos como monômero funcional e ligante complexante), divinilbenzeno (reticulante), 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN como iniciante de radical), entre outros reagentes. Após a polimerização, separação e lavagens sucessivas do pó resultante, o eletrodo foi preparado pela mistura das nanopartículas resultantes da polimerização com MWCNT e grafite em pó, a mistura foi adicionada à n-eicosano fundido, e a pasta final foi depositada em molde de eletrodo e resfriada. O eletrodo produzido demonstrou sucesso na determinação de Ce (III) em amostras de água potável e água do mar. O eletrodo operado com tensão elétrica de 1,05V (vs. Ag/AgCl) apresentou resposta linear para o analito Ce (III) na faixa de concentração de 25pM à 1,0μM, e LOD de 10pM. Os resultados satisfatórios se devem à alta afinidade do Ce (III) aos sítios seletivos de Ce impresso no eletrodo, e devido ao aumento da taxa de transferência de cargas pelos MWCNT. Dehdashtian, Behbahanian e Mohammadi (2018) também reportam a modificação de eletrodo de pasta de carbono com MWCNT para detecção de dacarbazina (Dac), uma droga anticâncer. De acordo com os autores, o eletrodo foi preparado pela mistura de grafite, óleo de parafina e MWCNT até obter uma mistura homogênea na forma de pasta, sendo em seguida embalada e sua superfície polida com papel manteiga. O eletrodo modificado exibiu aumento considerável (aproximadamente de 2 vezes) no pico de corrente em relação ao eletrodo não modificado, resposta linear para a concentração de Dac variando de 0,4 à 40nM e 40 à 25000nM, e LOD de 0,12nM, e estes resultados se devem à presença dos MWCNT que facilitam a transferência de elétrons no eletrodo e a sensibilidade à oxidação da Dac melhorada na superfície do eletrodo modificado. O autor ainda realizou o método de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) para validar os resultados eletroquímicos por voltametria de pulso diferencial (DPV). Após análise estatística (*F-test*) os resultados obtidos por DPV e HPLC não apresentaram diferenças significativas, indicando que os resultados obtidos por DPV para o sensor proposto são confiáveis.

Nanofibras constituem uma abordagem estratégica para atuarem como sensores devido à elevada porosidade e área superficial (HUSSAIN *et al.*, 2021). Eletrodos de nanofibras de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e nanofibras de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) são reportados por Wang e colaboradores (2018a) para detecção de ácido úrico (UA), ácido ascórbico (AA) e dopamina (AA). As nanofibras foram obtidas a partir da eletrofiação de solução de $\text{FeCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, etanol, ácido nítrico, polietileno glicol (PEG), e poli(4-vinil)piridina (PVP), seguida de calcinação com condições diferentes para obter nanofibras de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e nanofibras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. De acordo com o autor, o eletrodo baseado em nanofibras de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ demonstrou melhor desempenho em relação aos eletrodos de nanofibras de hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e de GCE puro. O primeiro ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) apresentou potenciais bem definidos por CV para a oxidação de AA em -0,06V; foi o único que exibiu: o par redox para oxidação e redução da DA, e o par redox em +0,23V para UA; apresentou melhor sinal para solução contendo o par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; foi o único que apresentou através de voltametria de pulso diferencial os três picos bem definidos característicos em -124mV, 96mV e 268mV para AA, DA e UA respectivamente. E isto indica que este foi o eletrodo com melhores atividades eletrocatalíticas e maior taxa de transferência de elétrons para os analitos, com limites de detecção (LOD) de 5, 50 e $3\mu\text{M}$ para UA, AA e DA, respectivamente, e foi o único eletrodo que pôde realizar a detecção independente de cada molécula.

A modificação de eletrodos através de nanofibras também é relatada por Mercante e colaboradores (2015) que modificaram eletrodo de ITO com blenda de nanofibras de poliamida 6/poli(alilamina hidrocloreada) (PA6/PAH) com nanotubos de carbono funcionalizados ($\text{MWCNT}_{\text{COOH}}$) para detecção de dopamina. A modificação foi realizada por meio da eletrofiação da solução de PA6/PAH em ácido fórmico por 10 minutos sobre o eletrodo de ITO aderido ao coletor metálico do equipamento de eletrofiação, e em seguida foi realizada a imersão do ITO modificado em suspensão contendo os $\text{MWCNT}_{\text{COOH}}$ por diferentes tempos, sendo que 24 horas foi o tempo escolhido para estudos subsequentes. Resultados por CV para os eletrodos ITO puro, ITO com a blenda (ITO/PA6/PAH), ITO com a blenda e os MWCNT (ITO/PA6/PAH/ MWCNT) em solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ demonstraram melhor sinal para o último eletrodo (separação de pico ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) de 122mV, corrente de pico anódico, I_{pa} de $262\mu\text{A}$ e de pico catódico, I_{pc} de $247\mu\text{A}$) em comparação com os outros eletrodos, ITO (ΔE_p de 176mV, I_{pa} de $193\mu\text{A}$ e I_{pc} de $202\mu\text{A}$)

e ITO/PA6/PAH (ΔE_p de 191 mV, I_{pa} de 177 μ A). Resultados por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS, do inglês “*Electrochemical Impedance Spectroscopy*”) demonstraram que o eletrodo ITO/PA6/PAH/MWCNT apresentou menor valor de R_{ct} de 3 Ω em relação ao ITO (55 Ω) e ITO/PA6/PAH (214 Ω). A detecção eletroquímica por CV para a DA foi mais satisfatória com o eletrodo proposto, pois foi o único que demonstrou o par redox no voltamograma cíclico. E através da DPV foi observado um aumento linear na corrente para a DA com a faixa linear de concentração de 1 - 70 μ mol.L⁻¹, e LOD de 0,15 μ mol.L⁻¹. E na presença de interferentes ácido úrico e ácido ascórbico pela técnica DPV foi possível detectar seletivamente a dopamina através da separação dos picos de oxidação. De acordo com os autores, a menor R_{ct} associada com maiores correntes de pico para o eletrodo ITO/PA6/PAH/MWCNT indicam cinéticas de transferência de elétrons mais rápidas e melhor desempenho. A combinação de tais nanoestruturas gerou um nanocompósito com elevada atividade eletrocatalítica para a detecção seletiva de dopamina em presença de interferentes como ácido ascórbico e ácido úrico.

A elevação da área superficial é estratégica para elevar o contato do eletrodo com a espécie eletroativa de interesse, melhorando a interação e ampliando a transferência de elétrons, resultando em melhores respostas eletroquímicas. Neste sentido, nanofibras poliméricas e nanotubos de carbono constituem abordagens de interesse para modificar a superfície de eletrodos.

3.2 Nanoestruturas condutoras baseadas em nanofibras poliméricas

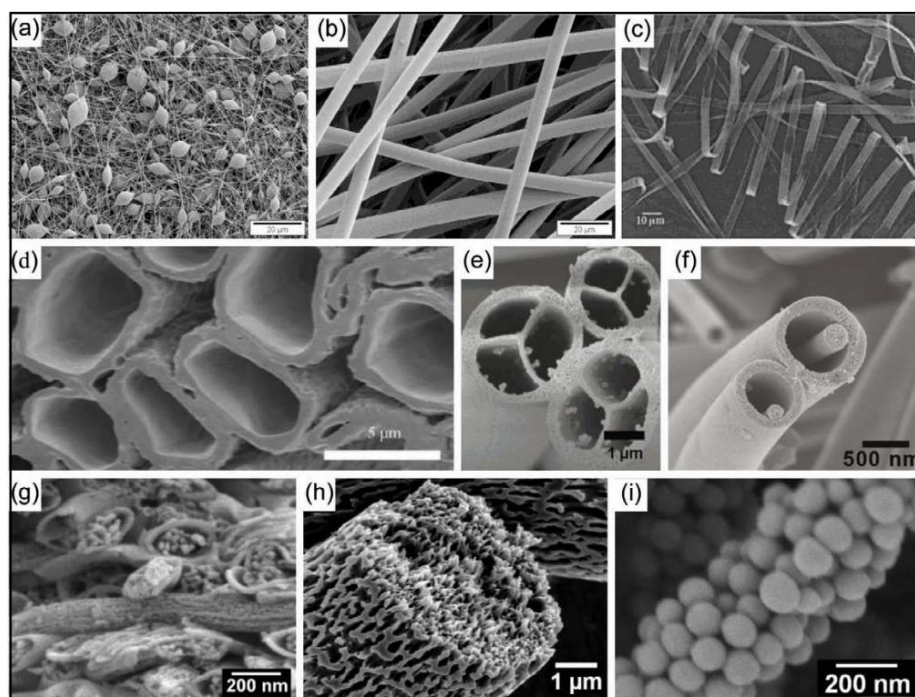
O desenvolvimento da nanotecnologia permite a produção de materiais que apresentam estruturas em escala nanométrica (WANG *et al.*, 2018). A manipulação em nanoescala possibilita modular as propriedades físico-químicas fundamentais do substrato em propriedades intrínsecas e aperfeiçoadas quando comparadas com a do substrato (LONG *et al.*, 2019).

Mantas de nanofibras poliméricas consistem em estruturas finas, flexíveis e longas, constituídas por centenas de milhares de fibras não tecidas, com diâmetro em dimensões da ordem nanométrica (1 nm correspondendo a 10⁻⁹ m), variando de 3 nm até 1 μ m. Possuem elevada área de superfície por unidade de massa e elevada porosidade de pequenas dimensões (DING *et al.*, 2010; HUSSAIN *et al.*, 2021; LONG *et al.*, 2019; RAMAKRISHNA *et al.*, 2005; RENEKER *et al.*, 2000; SOARES *et al.*,

2020). Estes nanomateriais podem ser processados a partir de diversos materiais como cerâmicas, carbono e, principalmente, polímeros, obtendo-se fibras uniformes com tamanhos, composição e morfologias bem controlados. A morfologia das nanofibras depende essencialmente do método de processamento e de seus parâmetros. Existem diversas abordagens para produção de nanofibras poliméricas, como: extrusão de dois componentes, separação de fases, molde estrutural (*template synthesis*), auto-montagem (*self-assembly*), *drawing*, fiação por sopro, fiação por centrifugação, e a mais usual consiste na técnica de eletrofiação (*electrospinning*) (ALMETWALLY *et al.*, 2017; HÁKOVÁ *et al.*, 2019; RAMAKRISHNA *et al.*, 2005).

A Figura 4 ilustra as diversas morfologias que as mantas de nanofibras podem apresentar quando eletrofiadas. A depender da aplicação desejada é possível obter diferentes morfologias variando os parâmetros de processamento, e podem ser reportadas: nanofibras com gotas (“*beads*”) (Figura 4 a), lisas (“*smooth*”) (Figura 4 b), nanofitas (“*nanoribbon*”) (Figura 4 c), nanofibras ocas (“*hollow*”), ou multicanais (“*multichannel*”) fabricadas por técnicas coaxiais (“*core-shell*”) (Figura 4 d-g), e nanofibras porosas (Figura 4 h, i) (DING *et al.*, 2010).

Figura 4. Diferentes morfologias de nanofibras eletrofiadas.



Fonte: DING *et al.* (2010).

As nanoestruturas baseadas em mantas de nanofibras poliméricas apresentam grande potencial para modificar eletrodos aplicáveis como sensores eletroquímicos.

Estas nanoestruturas podem ser projetadas e produzidas de forma a melhorar as interações na interface eletrodo/analito, transferência de elétrons, melhorando o desempenho eletroquímico (DING *et al.*, 2010; HAIDER; HAIDER; KANG, 2018; MERCANTE *et al.*, 2015).

O emprego de nanofibras para produzir eletrodos modificados utiliza principalmente polímeros condutores, como: polianilina, polipirrol, politiofeno, e seus derivados. Estes polímeros possuem propriedades elétricas, magnéticas, químicas e óticas, sendo amplamente empregados como dispositivos eletrônicos. A condutividade, caracterizada pela deslocalização de elétrons tipo π sobre a cadeia polimérica, resulta em potenciais de ionização reduzidos e elevadas afinidades eletrônicas. O emprego de polímeros condutores em sensores eletroquímicos é devido ao seu baixo custo, propriedades eletroquímicas favoráveis, facilidade de processamento, sendo usualmente empregados na forma de filmes ou nanofibras, e propriedades de transferência de elétrons mais acentuadas, melhorando as respostas eletroanalíticas (ATES, 2013).

Apesar das excelentes propriedades que favorecem o emprego dos polímeros condutores, os polímeros não-condutores (isolantes) também podem ser empregados para produzir nanofibras aplicáveis para modificar eletrodos. Estes polímeros podem ser combinados com outros polímeros condutores para produzir nanofibras de blends poliméricas. Da Silva e Bretas (2012) reportam a combinação de poliamida 6 (PA6), um polímero não-condutor facilmente eletrofiável, e polianilina dopada com ácido p-toluenossulfônico (Pani-TSA), polímero condutor dificilmente eletrofiável, para a produção de nanofibras de blenda de PA6/Pani-TSA. Cargas condutoras também podem ser combinadas com estes polímeros não-condutores produzindo nanocompósitos condutores, onde a matriz de nanofibras poliméricas pode ser combinada com estas cargas, que podem ser nanotubos de carbono, nanofios de metal, grafeno, nanopartículas metálicas, ou nanopartículas de óxidos metálicos (DA SILVA, 2013; MERCANTE *et al.*, 2015). Estes nanocompósitos podem apresentar propriedades moduláveis devido às concentrações das fases, e forma de processamento.

Nanoestruturas condutoras baseadas em nanofibras poliméricas podem ser facilmente obtidas a partir da técnica de eletrofiação, obtendo estruturas

extremamente flexíveis, com morfologias e composições variadas, e de diâmetros em escala nanométrica (DING *et al.*, 2010).

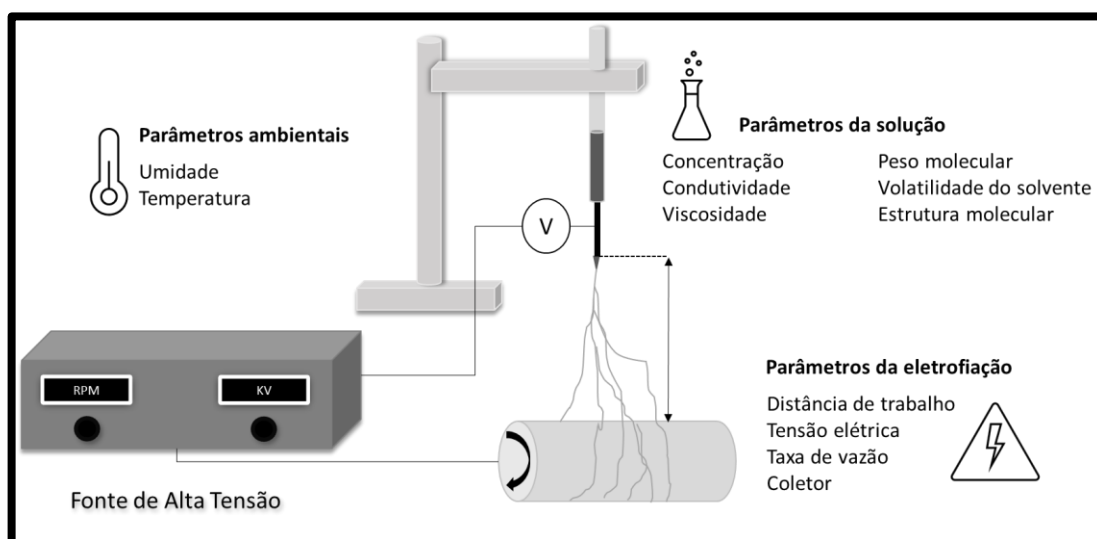
3.2.1 Eletrofiação

A técnica eletrofiação (“*electrospinning*”) consiste em um processo economicamente viável e versátil para produção de fibras longas e contínuas com diâmetro na ordem de nanômetros (LONG *et al.*, 2019). É um método simples de produção de nanofibras, que possibilita o controle preciso do diâmetro, composição, morfologia, e alinhamento espacial entre as nanofibras de forma a obter as propriedades desejadas (HUSSAIN *et al.*, 2021; SOARES *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2018a). Esta técnica vem despertando interesse significativo pois permite obter nanoestruturas com propriedades únicas, como elevada razão entre área e volume e alta porosidade inter/intra fibrosa (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018).

As mantas de nanofibras poliméricas obtidas pela técnica de eletrofiação são inicialmente preparadas a partir de solubilização do polímero em solvente apropriado, sendo a solução submetida em seguida ao processo de eletrofiação (DOLEZ, 2015).

A configuração usual da eletrofiação apresenta como componentes principais uma fonte de alimentação de alta tensão elétrica, coletor metálico aterrado e um sistema de alimentação da solução com a ponta composta por agulha metálica (LONG *et al.*, 2019), conforme esquematizado na Figura 5, com os principais parâmetros.

Figura 5. Diagrama esquemático do processo de eletrofiação com os parâmetros ambientais, da solução e da eletrofiação.



Fonte: Próprio autor.

O processo de eletrofiação inicialmente ocorre com o fornecimento de alta tensão à solução polimérica, promovendo instabilidade devido à indução com consequente mobilidade de cargas dentro da solução através da agulha metálica. Neste instante, uma força de repulsão recíproca entre as cargas se opõe à tensão superficial e a solução polimérica flui no sentido do campo elétrico. A amplificação no campo elétrico estabelece uma quantidade crítica de cargas elétricas dentro da solução levando a deformação da gota esférica na ponta da agulha metálica em uma conformação cônica, resultando no cone de Taylor. Nesta etapa, o equilíbrio das forças se interrompe e um jato carregado eletricamente é ejetado da ponta do polímero cônico, o solvente evapora do jato, levando a formação de nanofibras, que são expelidas e coletadas pelo coletor metálico mantido em distância otimizada. Durante o processo, ocorre açoitamento do jato, devido à ação de forças de carga internas e externas, permitindo o estiramento e deslizamento das cadeias poliméricas dentro da solução, resultando em fibras ultrafinas (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018; LONG *et al.*, 2019; S. RAMAKRISHNA K. FUJIHARA, W.-E. TEO, 2005; SOARES *et al.*, 2020). Os diâmetros destas fibras podem atingir dimensões da ordem sub-micrométrica à nanométrica (HÁKOVÁ *et al.*, 2019).

A produção de nanofibras via eletrofiação consiste em um processo eficaz, mas que pode ser afetada por diversos parâmetros operacionais que geram instabilidade no jato.

- **Parâmetros da solução polimérica**

As propriedades da solução polimérica apresentam maior influência no processo de eletrofiação e na morfologia de nanofibras uniformes. A propriedade de tensão superficial exerce influência no aparecimento de gotas ao longo das fibras (S. RAMAKRISHNA K. FUJIHARA, W.-E. TEO, 2005). A condição ideal para ocorrer a formação das nanofibras por eletrofiação é que o polímero apresente peso molecular suficiente de forma que a solução possua viscosidade adequada para o processo (S. RAMAKRISHNA K. FUJIHARA, W.-E. TEO, 2005). A condutividade da solução polimérica constitui em um fator fundamental para a formação do cone de Taylor, com controle direto no diâmetro das nanofibras (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018; S. RAMAKRISHNA K. FUJIHARA, W.-E. TEO, 2005). Além disto, a investigação do valor crítico de concentração e viscosidade da solução, além do solvente adequado, são

essenciais para a obtenção de nanofibras lisas e sem defeitos (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018).

- **Parâmetros do equipamento**

Os parâmetros inerentes ao processo de eletrofiação exercem influência na morfologia das nanofibras, e os mesmos incluem a tensão elétrica aplicada, a taxa de vazão, coletor, distância de trabalho e diâmetro da agulha (S. RAMAKRISHNA K. FUJIHARA, W.-E. TEO, 2005). A tensão elétrica aplicada constitui um dos principais fatores para ocorrer o processo de eletrofiação, pois o processo somente inicia quando a força eletrostática na solução apresenta um valor suficiente para superar a tensão superficial da solução, e para cada sistema polimérico haverá um valor crítico de tensão a ser aplicado (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018; LONG *et al.*, 2019; S. RAMAKRISHNA K. FUJIHARA, W.-E. TEO, 2005).

A morfologia das nanofibras pode ser facilmente alterada com variações na taxa de vazão da solução que é expelida da ponta da agulha, e é esta taxa que irá definir a quantidade de solução disponível para eletrofiação (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018; LONG *et al.*, 2019; S. RAMAKRISHNA K. FUJIHARA, W.-E. TEO, 2005). A orientação das nanofibras coletadas é influenciada pelo movimento rotativo que o coletor apresenta, sendo que coletores em movimento de rotação haverá maior alinhamento das nanofibras do que em coletores estáticos (LONG *et al.*, 2019; S. RAMAKRISHNA K. FUJIHARA, W.-E. TEO, 2005).

A distância entre a ponta da agulha e o coletor metálico deve possibilitar tempo suficiente para a evaporação do solvente e a deposição de nanofibras secas (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018; LONG *et al.*, 2019). As agulhas de menores diâmetros são as mais indicadas pois reduzem as chances de entupimento por diminuir a exposição da solução à atmosfera. Ainda, possibilitam redução do tamanho da gotícula da solução e assim, formação de nanofibras de menor diâmetro (S. RAMAKRISHNA K. FUJIHARA, W.-E. TEO, 2005).

- **Parâmetros do ambiente**

Além dos efeitos acima mencionados, existem os efeitos relacionados às condições ambientais empregadas durante o processo de eletrofiação, como temperatura e umidade relativa, que influenciam no diâmetro e na morfologia das

nanofibras (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018). A umidade relativa determinará a taxa em que ocorrerá evaporação do solvente, e como consequência provoca alterações nos diâmetros e na morfologia das nanofibras (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018; LONG *et al.*, 2019; S. RAMAKRISHNA K. FUJIHARA, W.-E. TEO, 2005). A temperatura interfere na solução polimérica alterando a taxa de evaporação do solvente e a viscosidade da solução (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018; S. RAMAKRISHNA K. FUJIHARA, W.-E. TEO, 2005).

As nanofibras poliméricas obtidas pelo processo de eletrofiação podem ser produzidas de forma a obter mantas ou membranas com elevada área superficial e porosidade, e podem apresentar vasta gama de aplicações como na engenharia de tecidos, curativos de feridas, sistema de liberação controlada de drogas, filtração, dessalinização, engenharia têxtil, aplicações ópticas, e como sensores e biossensores eletroquímicos (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018; WANG *et al.*, 2018a).

Em determinadas aplicações podem ser requeridas certas propriedades físicas (ex.: condutividade elétrica, magnetismo) que as nanofibras poliméricas em si não apresentam. No entanto, a combinação com outros nanomateriais pode conferir às nanofibras novas propriedades ou melhoria de uma propriedade específica, levando à produção de nanocompósitos.

Nanocompósitos de policaprolactama/grafeno/ Fe_2O_3 eletrofiados foram produzidos por Aydogdu e colaboradores (2018) para aplicações biomédicas e elétricas. Membranas para separação óleo-água a partir de nanocompósitos contendo nanofibras eletrofiadas de poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) (ABS) modificadas por imersão em solução com nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) foram reportadas por Manaf e colaboradores (2019). Nanocompósito híbrido de poli(fluoreto de vinilideno)/MWCNT/Cloisite 30B eletrofiados foram desenvolvidos por Hosseini Yousefi (2017). Ahn e Kang (2012) produziram nanofibras de poli(tereftalato de etileno) (PET) com nanopartículas de óxido de ferro a fim de obter propriedades superparamagnéticas. Um biossensor de glicose baseado em nanofibras de nylon (poliamida) 6,6 com nanotubos de carbono multi-paredes modificado com o polímero condutor PBIBA e com a enzima glicose oxidase foi estudado por Uzun e colaboradores (2014), obtendo valores de corrente máxima de 10,03 e 16,67 μA , para

nylon 6,6/PBIBA e nylon 6,6/4MWCNT/PBIBA, respectivamente na presença de glicose.

Diversos polímeros podem ser fabricados pela técnica de eletrofiação, como: poli(fluoreto de vinilideno), poliacrilonitrila, poli(acetato de vinila), polietileno, poliestireno, poliamidas, poli- ϵ -caprolactama, e variações com polímeros naturais como a quitosana. Dentre eles as poliamidas são consideradas polímeros facilmente eletrofiáveis devido ao comportamento polieletrólítico em soluções ácidas (NAVARRO-PARDO; MARTINEZ-HERNANDEZ; VELASCO-SANTOS, 2016).

3.2.2 Nanofibras de poliamida 6

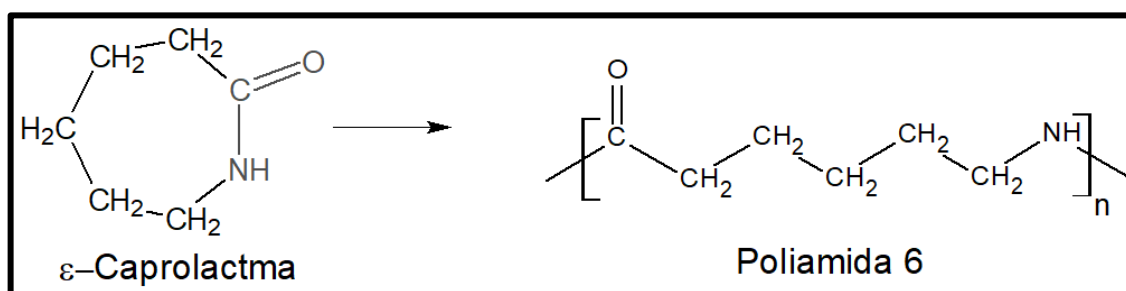
Nanofibras de poliamida obtidas por eletrofiação têm sido amplamente relatadas na literatura para diversas aplicações, como em filtros para osmose (SON *et al.*, 2018), membranas impermeáveis (YANG *et al.*, 2019), curativos de feridas (DIAS *et al.*, 2019), sistema para liberação de drogas (MARKOVIĆ *et al.*, 2018), engenharia de tecidos (PANT *et al.*, 2013). Sua característica polar, alinhada com propriedades como elevada resistência química, biocompatibilidade, e facilidade para ser processada pela eletrofiação, permite obter nanofibras com elevada razão área/volume e elevada porosidade possibilitando sua aplicação em diversos campos de estudo. Além disso, consiste em um dos polímeros mais processados como nanofibras através da eletrofiação devido às suas propriedades mecânicas, como resistência ao impacto e à tração, resistência à abrasão e durabilidade (DA SILVA; BRETAS, 2012; NAVARRO-PARDO; MARTINEZ-HERNANDEZ; VELASCO-SANTOS, 2016).

A poliamida 6 consiste em um polímero termoplástico de engenharia por apresentar elevada resistência mecânica, boa tenacidade e estabilidade dimensional. Sua elevada resistência mecânica é característica das ligações de hidrogênio entre as cadeias através das carbonilas ($-\text{CO}$) e o hidrogênio do grupo amida ($-\text{CONH}$), e sua absorção de água ou capacidade higroscópica é devido ao grupo amida que permite a permeação de moléculas de água entre as cadeias, configurando à este polímero comportamento polar (CANEVAROLO, 2006).

A poliamida 6 é composta por segmentos de polietileno $(\text{CH}_2)_6$ que são separados por unidades de peptídeos $(\text{NH}-\text{CO})$ (COLOMBI, 2017). Este polímero é

obtido através da polimerização por abertura do anel do monômero ϵ -caprolactama quando submetido a elevadas temperaturas e pequenas quantidades de água. A polimerização ocorre a partir da quebra da ligação de mais baixa energia que consiste na ligação amida, representada em cinza na Figura 6 a seguir (CANEVAROLO, 2006).

Figura 6. Polimerização da poliamida 6.



Fonte: Próprio autor.

A poliamida 6 é considerada um polímero semicristalino devido a estrutura linear, proximidade e organização das cadeias, pois apresenta menor quantidade de carbono na unidade de repetição (mero) e pelas ligações de hidrogênio entre as cadeias. Este polímero contém três estruturas cristalinas que coexistem em diversas quantidades, dependendo das condições de processamento: fases α , β e γ . A fase α constitui em uma fase monoclinica que pode ser obtida a partir do resfriamento lento do polímero fundido, sendo em seguida observada à temperatura ambiente, e corresponde a fase predominante. A partir do rápido resfriamento do fundido é obtida a fase γ . E a fase β normalmente é gerada com velocidade de resfriamento controlada (KHANNA, 1992; ZHAO *et al.*, 2007). Portanto, quando submetida ao aquecimento a estrutura da poliamida sofre transição cristalina (RAMESH; BHOJE GOWD, 2001). De acordo com Canevarolo (2006), a temperatura em que ocorre a fusão e desaparecimento das fases cristalinas da poliamida 6, ou temperatura de fusão cristalina (T_m), é de 229°C. Neste sentido, a estrutura cristalina da poliamida irá depender da história térmica anterior e das condições e tipos de processamentos.

Em diversos estudos é verificada a modificação de nanofibras de poliamida 6 a fim de obter propriedades desejadas. Por exemplo, nanofibras de poliamida 6 foram modificadas com lactato de cálcio formando compósito para engenharia de tecidos ósseos (PANT *et al.*, 2013), modificação com nanoestruturas como nanotubos de carbono e grafeno para conferir propriedades mecânicas e elétricas (NAVARRO-PARDO; MARTINEZ-HERNANDEZ; VELASCO-SANTOS, 2016), modificação com

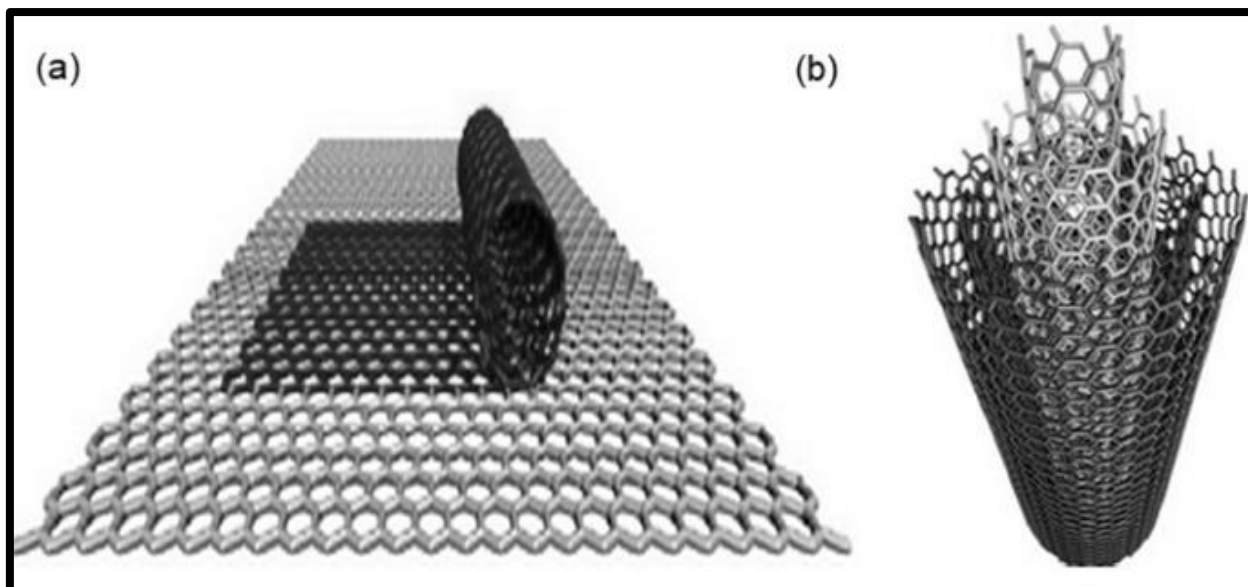
polianilina e nanotubos de carbono dopados com nitrogênio para melhorar a condutividade elétrica (SANTOS *et al.*, 2018).

Neste sentido, as nanofibras de PA6 podem apresentar propriedades elétricas e químicas moduláveis devido à adição de nanoestruturas condutoras, como os nanotubos de carbono (CNTs). Estes últimos atuam como sítios ativos para reações de transferência de elétrons, funcionalizando as nanofibras de poliamida para atuarem como potenciais sensores e biossensores eletroquímicos (MERCANTE *et al.*, 2015).

3.3 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono (CNTs) consistem em tubos ocos de carbono contendo diâmetro da ordem de nanômetros, comprimento em microescala e elevadíssima razão comprimento/diâmetro. São considerados estruturas quase unidimensionais (1D). Sua estrutura é caracterizada por uma folha de grafite (grafeno) que se enrola na forma cilíndrica sem costura com diâmetro em escala nanométrica. Os átomos de carbono se dispõem formando ligações do tipo sp^2 gerando estruturas hexagonais, sendo que cada átomo de carbono está ligado covalentemente à três átomos de carbono vizinhos, como ocorre no grafeno (AQEL *et al.*, 2012; KUMARI *et al.*, 2021; ONYANCHA *et al.*, 2021; ÖZMEN *et al.*, 2021; YANG *et al.*, 2015). A Figura 7 demonstra a estrutura dos nanotubos de carbono de parede simples a partir da folha de grafeno (a) e de parede múltipla (b).

Figura 7. Representação esquemática de (a) SWCNTs a partir da folha de grafeno; (b) MWCNT.



Fonte: Adaptado de YANG *et al.* (2015).

Os CNTs podem ser classificados quanto ao número de paredes em: nanotubos de carbono de parede única (SWCNTs), nanotubos de carbono de parede dupla (DWCNTs) e nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT). Os SWCNTs apresentam excelentes propriedades elétricas, apresentando maior notoriedade aos demais (AQEL *et al.*, 2012; LAWAL, 2015; YANG *et al.*, 2015).

Os CNTs foram primeiramente descobertos e sintetizados pelo cientista japonês Sumio Iijima em 1991. Desde então, estes nanotubos tem sido objeto de estudo, de forma que sua produção seja de melhor qualidade obtendo nanotubos com propriedades eletrônicas, mecânicas e estruturais superiores (AQEL *et al.*, 2012; LAVAGNA *et al.*, 2021; LAWAL, 2015).

As propriedades físico-químicas dos CNTs são moduladas excepcionalmente pelos diferentes processos de síntese dos nanotubos. Os principais métodos constituem nas seguintes técnicas de crescimento direto: descarga de arco, ablação à Laser, e deposição química à vapor (CVD, do inglês “*Chemical vapor deposition*”). Apesar das diferentes técnicas de síntese, as mesmas se baseiam no mesmo princípio de crescimento dos nanotubos, onde o precursor para a formação de CNTs é gerado na superfície da partícula metálica (catalisador), e uma haste de carbono é gerada instantaneamente a partir desta partícula de carboneto metaestável (AQEL *et al.*, 2012; MITTAL; KUMAR, 2014; ONYANCHA *et al.*, 2021).

A síntese de CNTs a partir da descarga de arco ocorre pela deposição de CNTs no eletrodo de grafite, com ou sem catalisador, sob a ação de corrente elétrica em um reator de vácuo, o qual é preenchido com gás inerte. A partir da corrente elétrica, tensão elétrica, temperatura ($> 3000^{\circ}\text{C}$) e pressão controladas, ocorre a vaporização de um dos eletrodos e a deposição e formação dos CNTs no outro eletrodo. Este método de processamento é oneroso, dispendioso e de baixo rendimento, pois necessita de vácuo, envolve a remoção de impurezas (catalisadores de metais e não-nanotubos de carbono), e necessita de mudanças contínuas dos eletrodos (AQEL *et al.*, 2012; VASHIST *et al.*, 2011; YANG *et al.*, 2015).

Na técnica de ablação à Laser, uma quantia de grafite é colocada num forno à vácuo, e este é preenchido com gás (metano, monóxido de carbono) sob elevada temperatura. Em seguida, um feixe de alta energia colide com o volume de carbono e como consequência tem-se a vaporização do grafite em átomos de carbono, e estes

são depositados em um coletor que gera os CNTs. Esta técnica em comparação a anterior é mais simples, recente e efetiva, produzindo CNTs com elevada pureza e poucos defeitos estruturais. No entanto, requer elevado investimento e consumo de energia, sendo dificilmente aplicável em larga escala para comercialização (AQEL *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2015).

A técnica de CVD é a mais empregada para a síntese de CNTs, neste processo a fonte de carbono, geralmente gases (metano, etanol, etileno, acetileno e outros) é decomposta termicamente ($> 600^{\circ}\text{C}$) utilizando catalisador metálico (Co, Fe, Ni, Mo, Cr e outros) produzindo e crescendo os CNTs a partir do catalisador. Esta técnica é vantajosa pelo mecanismo de crescimento direto no substrato, equipamento de fácil manipulação e baixo custo, além de permitir a escalabilidade pela operação contínua, além de produzir CNTs mais homogêneos (AQEL *et al.*, 2012; VASHIST *et al.*, 2011; YANG *et al.*, 2015).

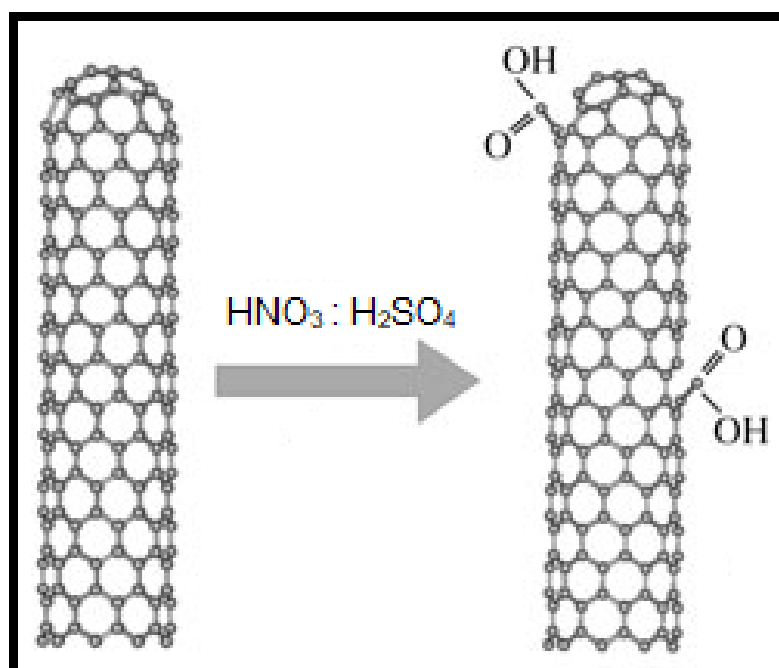
Os CNTs são reconhecidos por suas propriedades elétricas (condutividade elétrica de $10^3 - 10^5 \text{S/cm}$ e mobilidade elétrica de $10^4 - 10^5 \text{cm}^2/(\text{V.s})$), químicas (resistência de transferência de carga $R_{\text{ct}} = 262\Omega$; área eletroativa $A = 0,0782 \text{cm}^2$; cinética de transferência de elétrons $k^0 = (4.2 \pm 0.1) \times 10^{-3} \text{cm.s}^{-1}$), térmicas (condutividade térmica de $2000 \text{W}/(\text{m.K})$), físicas e mecânicas (resistência a tração de 150Mpa e Módulo de Young de $690-1870 \text{GPa}$), e possuem elevada relação área superficial/volume e estrutura porosa. Suas notórias propriedades permitem que estes sejam amplamente investigados para as mais variadas aplicações, como em: dispositivos para armazenamento de energia, baterias, capacitores, célula fotovoltaica, célula de combustível, catalisadores, sensores e biossensores eletroquímicos (APETREI *et al.*, 2011; AQEL *et al.*, 2012; KUMARI *et al.*, 2021; LAVAGNA *et al.*, 2021; LAWAL, 2015; LYONS; KEELEY, 2006; MITTAL; KUMAR, 2014; STEINMETZ *et al.*, 2020).

3.3.1 Funcionalização de nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono apresentam estrutura altamente estável devido à sua elevada energia de atração entre nanotubos, favorecendo a aglomeração. Os CNTs são de natureza hidrofóbica devido as forças físicas de Van der Waals, sendo portanto insolúveis em muitos solventes químicos (MITTAL; KUMAR, 2014; STEINMETZ *et al.*, 2020; YANG *et al.*, 2015).

A solubilidade reduzida dos CNTs em determinados solventes aquosos e orgânicos, e sua compatibilidade limitada com matrizes poliméricas restringem e incapacitam suas aplicações, sendo pontos desvantajosos na escolha destes materiais para determinadas aplicações. A modificação de sua superfície é uma abordagem estratégica para permitir a solubilidade e dispersão dos CNTs. Tal modificação pode ser realizada por funcionalização com diferentes grupos químicos, de forma a aumentar a solubilidade e capacidade de processamento. A funcionalização pode ser obtida por dois métodos: não-covalente e covalente. A funcionalização não-covalente geralmente emprega polímeros conjugados, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e moléculas bioativas. Esta funcionalização mais fraca permite a preservação de propriedades eletrônicas pois mantém as ligações sp^2 , não danificando o sistema mesmo com elevada quantidade de grupos. Já na funcionalização covalente, inicialmente os CNTs são oxidados por ácidos concentrados, normalmente HNO_3 e H_2SO_4 , e são cortados em nanotubos curtos (gerando defeitos de ponta), seguidos da introdução de grupos funcionais nos pontos defeituosos ou na ponta, como observado na Figura 8. Apesar da melhoria de propriedades, esta funcionalização destrói ligações sp^2 , exercendo influência na estabilidade dos CNTs (LAWAL, 2015; MITTAL; KUMAR, 2014; VASHIST *et al.*, 2011).

Figura 8. Carboxilação dos CNTs em solução de HNO_3 e H_2SO_4 .



Fonte: Adaptado de BALASUBRAMANIAN; BURGHARD (2005).

A presença de grupos funcionais nos CNTs determina as propriedades intrínsecas, como propriedades eletrônicas e reatividade química. Os principais grupos químicos introduzidos sobre a superfície dos nanotubos pelo processo de funcionalização são: carbonila ($-\text{C}=\text{O}$), carboxila ($-\text{COOH}$), amina ($-\text{NH}_2$), e hidroxila ($-\text{OH}$). Os CNTs funcionalizados apresentam certas propriedades beneficiadas apesar da deterioração de suas propriedades eletrônicas, como elevação da atividade de superfície, elevação da atividade catalítica, aumento do plano de borda (*edge-plane*) e maior quantidade de grupos funcionais. A introdução de elevada quantidade de grupos funcionais na superfície cria defeitos superficiais e de ponta (*end-caps*), resultando na distribuição diferenciada da energia superficial dos nanotubos, elevando a quantidade de sítios ativos. Com isso, há elevação da sua atividade eletrocatalítica, aumentando seu potencial para ser aplicado como sensor para detecção eletroquímica de moléculas, devido a maior quantidade de sítios ativos para adsorção, levando à maior sensibilidade, respostas mais rápidas e ampliação da faixa de detecção (LAWAL, 2015; MITTAL; KUMAR, 2014; YANG *et al.*, 2015).

Deste modo, grupos funcionais na superfície dos nanotubos é uma estratégia para reduzir a aglomeração dos nanotubos e permitir sua interação com solventes e melhorar sua compatibilidade, como por exemplo, com matrizes poliméricas. Além de grupos funcionais, a presença de heteroátomos, como nitrogênio ou boro, nos nanotubos de carbono em substituição aos átomos de carbono, pode ser também uma abordagem eficaz para solucionar problemas de solubilidade e compatibilidade, além de introduzir novas propriedades nos CNTs (STEINMETZ *et al.*, 2020).

3.3.2 Nanotubos de carbono dopados com nitrogênio

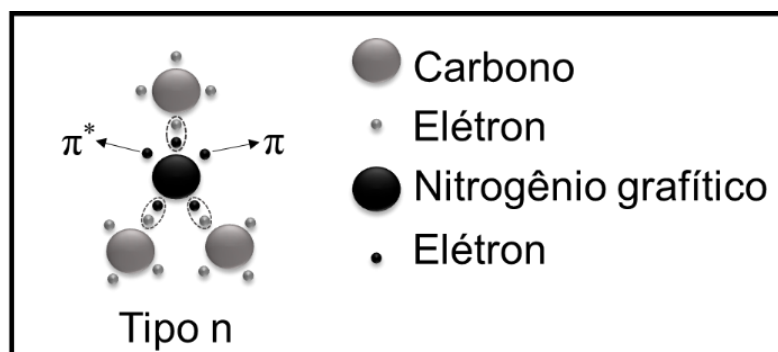
Em determinadas aplicações pode ser necessário o ajuste de propriedades físico-químicas, e uma maneira de alcançar tais propriedades é a modificação química através da dopagem substitucional elementar (PANCHAKARLA; GOVINDARAJ; RAO, 2010).

A dopagem química com heteroátomos tem a vantagem de modificar os materiais modulando suas propriedades físicas, eletrônicas, e químicas, manipulando a reatividade da superfície, modificando a solubilidade e introduzindo variações pontuais na composição elementar do hospedeiro. Para os materiais a base de carbono, a dopagem é uma abordagem estratégica devido a elevação da densidade

de portadores de carga livre, beneficiando as propriedades de condutividade elétrica e térmica do material hospedeiro (ADJIZIAN *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2010).

Os principais heteroátomos empregados em nanoestruturas de carbono são nitrogênio e boro, introduzindo ligações tipo n (Figura 9) e tipo p, respectivamente (PANCHAKARLA; GOVINDARAJ; RAO, 2010). A dopagem com nitrogênio pode ocorrer facilmente em nanoestruturas de carbono como os CNTs, pois este heteroátomo apresenta semelhança no tamanho atômico e por apresentar cinco elétrons de valência disponíveis para se ligarem fortemente aos átomos de carbono, formando ligações do tipo –C–N (WANG *et al.*, 2010). O nitrogênio, um elemento doador de elétrons, possibilita a hibridização de orbitais tipo π dos MWCNT gerando sítios quimicamente ativos, influenciando por exemplo em propriedades eletroquímicas (MITTAL; KUMAR, 2014).

Figura 9. Representação esquemática das ligações tipo n devido a dopagem por nitrogênio.



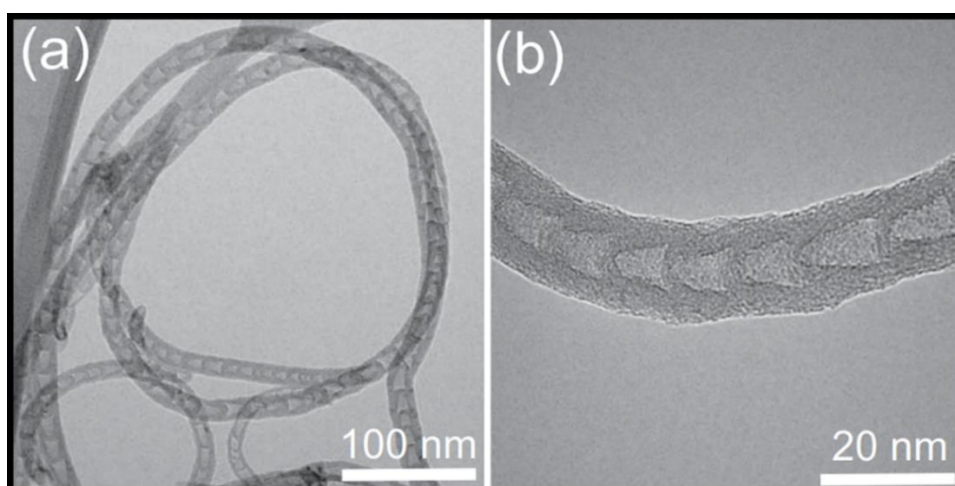
Fonte: Próprio autor.

A dopagem com nitrogênio pode ser realizada por técnicas, como método solvotérmico, descarga de arco, ablação a laser, e pelo processo CVD, sendo este último o mais empregado devido ao potencial de escalabilidade (EWELS; GLERUP, 2005; XU *et al.*, 2016). A síntese de CNTs dopados com N ocorre por CVD através da pirólise de substâncias precursoras de nitrogênio (como: piridina, triazina, gas nitrogênio, amônia, acetronitrila, melamina, dimetilformamida, 2-amino-4,6-dicloro-s-triazina, ftalocianina de níquel, ftalocianina de ferro ou benzilamina) em catalisador metálico (cobalto, ferro, níquel, zinco ou cobre), e atmosfera inerte (Argônio). (CHIZARI *et al.*, 2014; CHIZARI; SUNDARARAJ, 2014; PANCHAKARLA; GOVINDARAJ; RAO, 2010). Inicialmente, os catalizadores são inicialmente preparados por impregnação em um substrato (por exemplo, alumina porosa), seguido pela secagem, calcinação (350°C) e redução em fluxo de hidrogênio (H₂), para obter

o catalisador metálico sob o suporte (CHIZARI *et al.*, 2014). Em seguida, este catalizador é posicionado em um reator de quartzo dentro de um forno com temperaturas elevadas (400 à 950°C), com fluxo de gases precursores de carbono, hidrogênio e nitrogênio; tempo de síntese e massa de catalisador controlados. As propriedades físico-químicas podem ser moduladas variando estes parâmetros de síntese (CHIZARI *et al.*, 2014).

Os nanotubos de carbono dopados com nitrogênio exibem excelentes propriedades de transporte elétrico (aumentando de $9,6 \times 10^{18}$ dos não-dopados para $1,1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ para dopados), apresentando maior condutividade elétrica (4850S/m) em relação aos nanotubos não-dopados (1760S/m). O transporte de elétrons tem sua eficiência elevada com a maior concentração de nitrogênio dopante, aumentando a densidade de corrente (J) de $1,5 \text{A/cm}^2$ em $290 \text{V}/\mu\text{m}$ (MWCNT não-dopados) para 4A/cm^2 em $320 \text{V}/\mu\text{m}$ (MWCNT dopados com N). A morfologia dos CNTs também é afetada com a dopagem química como observado na Figura 10, com curvaturas cônicas na região oca, gerando formatos semelhantes ao bambu (PANCHAKARLA; GOVINDARAJ; RAO, 2010; STEINMETZ *et al.*, 2020; WIGGINS-CAMACHO; STEVENSON, 2009).

Figura 10. Microscopia eletrônica de transmissão dos CNTs dopados com N: (a) baixa magnitude e (b) alta magnitude.



Fonte: Adaptado de SANTOS *et al.* (2018).

A dopagem química de nanotubos de carbono com N é uma estratégia eficaz para aplicações em sensores eletroquímicos, pois além da modulação de propriedades físicas e estruturais, ela possibilita o controle do crescimento dos nanotubos, eleva a transferência de elétrons, aumenta a reatividade da superfície

criando sítios ativos, aumentando a atividade eletrocatalítica para detecções eletroquímicas de importantes analitos, como medicamentos (SANTOS *et al.*, 2018; STEINMETZ *et al.*, 2020).

3.4 Acetaminofeno

O acetaminofeno (AC), comercialmente conhecido como paracetamol ou Tylenol® (N-acetil-*p*-aminofenol), consiste em um medicamento analgésico, anti-inflamatório não-esteroide e antipirético comumente prescrito para alívio de dores menores (como dor de cabeça) à moderadas, como dores pós-cirúrgicas e para cuidados paliativos em pacientes com câncer avançado (LI; CHEN, 2012; SANGHAVI; SRIVASTAVA, 2011). O AC é frequentemente empregado em combinação com outros ingredientes como codeína e medicamentos para tratamento de resfriados e gripe, e como alternativa para pacientes sensíveis à aspirina (LI; CHEN, 2012; MEHRABI *et al.*, 2017; SANGHAVI; SRIVASTAVA, 2011).

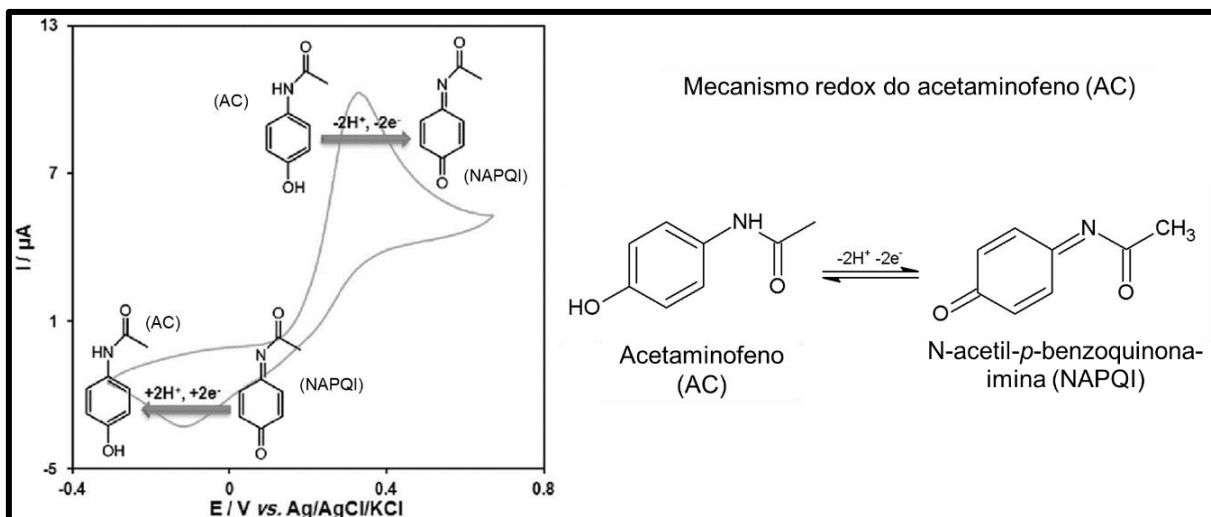
AC tem sido empregado clinicamente a mais de um século, sendo utilizado como um dos medicamentos mais prescritos atualmente. No entanto, seu mecanismo de ação ainda continua a ser investigado. Este medicamento tem sido fonte de pesquisa para averiguar seus efeitos antioxidantes, em doses menores, para proteção do cérebro contra toxicidade cerebral induzida pelo estresse oxidativo e neurodegeneração (TEMOÇIN *et al.*, 2017). Apesar dos benefícios deste medicamento, em doses mais elevadas pode trazer sérias complicações para a saúde, como náusea, tontura, vômito, e acúmulo de metabólitos que podem levar à hepatotoxicidade e nefrotoxicidade fatais, e doenças pancreáticas (FERNANDES *et al.*, 2015; FESTINGER *et al.*, 2020; SANGHAVI; SRIVASTAVA, 2011), devido a reação de decomposição com formação e acúmulo de *p*-aminofenol (4-AP) (DOU; ZHANG; QU, 2019). Em doses terapêuticas, cerca de 60 a 90% do AC é metabolizado em acetaminofeno glucuronídeo e sulfato, cerca de 5 a 10% é oxidado por enzimas (citocromo P-450) para formar o produto altamente reativo N-acetil-*p*-benzoquinonimina, que instantaneamente é conjugado com glutatona e posteriormente expelido como conjugados mercapturato e cisteínas, e cerca de 1 a 4% de AC sendo expelido na urina (LI; CHEN, 2012).

Neste sentido, o desenvolvimento de métodos sensíveis e seletivos para detecção de AC são desejáveis para aplicações farmacêuticas e pesquisas

diagnósticas (SANGHAVI; SRIVASTAVA, 2011). A detecção de AC por sensores eletroquímicos é vantajosa pois oferece elevada sensibilidade e seletividade, baixo custo, necessidade de pequeno volume de amostra, miniaturização de dispositivos, e tempos de respostas mais rápidos (FERNANDES *et al.*, 2015; FESTINGER *et al.*, 2020). Além disso, o AC consiste em uma molécula eletroquimicamente ativa facilitando sua detecção pela voltametria cíclica, devido à presença de grupos hidroxila e -NH em seu anel aromático (MAZLOUM-ARDAKANI *et al.*, 2014).

A atividade eletroquímica de AC é caracterizada por uma reação de oxidação e redução bem definidas, conforme esquematizado na Figura 11. A reação química quase-reversível envolvendo 2 elétrons de oxidação de acetaminofeno (AC) em N-acetil-*p*-benzoquinona-imina (NAPQI) envolve a participação de prótons e pode ser caracterizada no voltamograma cíclico pelo pico anódico (aproximadamente entre 0,2 e 0,4V). Já o pico catódico (aproximadamente entre 0 e -0,4V) representa a reação reversa de redução de NAPQI em AC (BEITOLLAHI *et al.*, 2019).

Figura 11. Mecanismo redox do acetaminofeno e representação de típico voltamograma Cíclico de 100μM de AC em 0,1M de PBS (pH 7).



Fonte: Adaptado de BEITOLLAHI *et al.* (2019).

Beitollahi e colaboradores (2019) reportam a redução do potencial de pico anódico para eletrodo de grafite de tela impresso (SPE) de 500mV para 330mV para o eletrodo modificado com nanofolhas de óxido de grafeno funcionalizado com nanocompósito de Fe₃O₄@SiO₂, com significativo aumento na corrente de pico anódico. O eletrodo de tela impresso modificado com nanofibras de óxido de cério e bismuto (CeBiO_x) estudado por Cao e colaboradores (2018) resultou em melhora

significativa no processo redox eletroquímico reversível de AC, elevando as correntes de pico anódico e catódico em comparação com o eletrodo não modificado.

A detecção eletroquímica de AC em eletrodos modificados tem sido amplamente investigada empregando eletrodos modificados por diferentes nanomateriais (LOTFI; VEISI, 2019; MAHMOUD *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2014). O emprego de nanofibras poliméricas é inovador e ao mesmo tempo possibilitaria investigar o beneficiamento de respostas eletroquímicas devido às melhores interações entre as nanofibras e os nanotubos de carbono. Neste sentido, eletrodos eletroquímicos baseados na combinação destes materiais, originando nanocompósitos, são alternativas viáveis, mas que exigem investigações mais profundas.

3.5 Conclusões da revisão e proposta de desenvolvimento

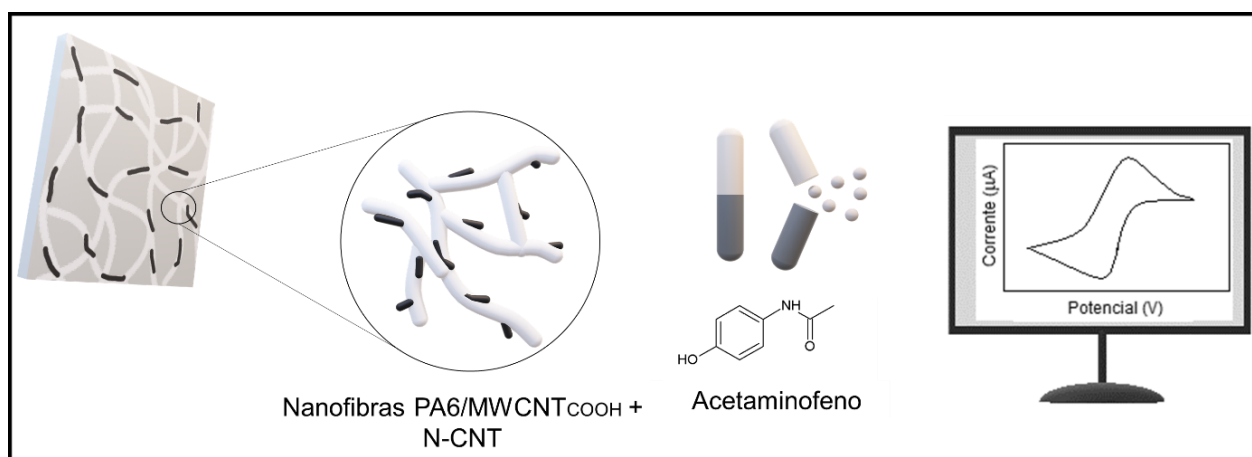
Os sensores eletroquímicos são dispositivos que obtêm informações de uma espécie eletroativa de interesse, através da conversão de um sinal químico em um sinal elétrico (GÖPEL; SCHIERBAUM, 1990; LI *et al.*, 2019). Os métodos eletroquímicos para sensoriamento apresentam vantagens em relação a outros métodos convencionais, por serem simples, sensíveis, apresentam custo mais reduzido, e fornecem respostas mais rápidas, além de se basearem nas reações de oxirredução que são intrínsecas para cada espécie (LOWINSOHN; BERTOTTI, 2006; MOHAMED *et al.*, 2018; PACHECO *et al.*, 2013). Dentre as diversas técnicas eletroquímicas, a voltametria cíclica tem sido amplamente empregada para detecção de espécies a partir de eletrodos modificados. O eletrodo de trabalho deve ser projetado de maneira que facilite e promova as reações de transferência de elétrons para ocorrer a oxirredução do analito. Nanomateriais são candidatos promissores para serem aplicados na modificação de eletrodos, devido a elevada porosidade e elevada área superficial, favorecendo as interações e reações. Mantas de nanofibras flexíveis podem ser combinadas com nanomateriais condutores como nanotubos de carbono, produzindo nanocompósitos condutores.

Eletrodos baseados em metais, como o aço, apresentam baixo custo e facilidade para ser modificado e empregado para aplicações como sensores eletroquímicos, enquanto eletrodos de pasta de carbono apresentam baixo custo, boa cinética para reações de transferência de elétrons, fácil processamento e fácil

reprodutibilidade. Estes eletrodos apresentam boas propriedades para serem estudados em aplicações como sensores eletroquímicos e possuem facilidade para serem modificados com nanomateriais, como nanofibras e nanotubos de carbono. A poliamida 6 consiste em um polímero facilmente eletrofiável, além de ser um polímero polar que possibilita ligações de hidrogênio com os nanotubos de carbono dopados com nitrogênio (SANTOS *et al.*, 2015). A eletrofiação consiste em uma técnica simples para produção de nanofibras, que permite precisão de controle nos diâmetros, composição, morfologia, porosidade, e alinhamento espacial entre nanofibras para alcançar as funcionalidades desejadas (WANG *et al.*, 2018a). A introdução de nanotubos de carbono dopados com nitrogênio eleva a eletrocondutividade e a área superficial, e a presença do heteroátomo de nitrogênio promove deformações localizadas gerando sítios eletroativos propícios para reações de transferência de elétrons com substâncias eletroativas, como o acetaminofeno, possibilitando melhores respostas para sua detecção eletroquímica (XU *et al.*, 2016). A produção de nanofibras de PA6 por eletrofiação combinadas com nanotubos de carbono dopados com nitrogênio constitui numa abordagem de interesse para modificação de eletrodos aplicáveis como sensores para acetaminofeno.

Neste sentido, propõe-se a produção e caracterização físico-química de um eletrodo constituído de aço modificado com nanofibras de PA6 com nanotubos de carbono funcionalizados e nanotubos de carbono dopados com nitrogênio através da eletrofiação para potencial aplicação como sensor eletroquímico para detecção de acetaminofeno (AC), conforme apresentado na Figura 12.

Figura 12. Representação esquemática do sensor proposto para detecção de AC.



Fonte: Próprio autor.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Para as medições eletroquímicas, foram utilizados os compostos químicos cloreto de potássio (KCl) da Jand Química Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda, ferricianeto de potássio ($K_3[Fe(CN)_6]$) e acetaminofeno da Sigma-Aldrich, pó de grafite sintético com tamanho de partícula $<20\mu m$, óleo mineral natural, gentilmente fornecidos pelo Prof. Dr. Tiago Almeida Silva.

A solução estoque de $K_3[Fe(CN)_6]$ em concentração de $0,105 mol.L^{-1}$ foi preparada diariamente, misturando 25mL de solução de KCl, com concentração de $0,1 mol.L^{-1}$, com 0,8643g de $K_3[Fe(CN)_6]$. A solução estoque de KCl ($0,1 mol.L^{-1}$) foi preparada em água.

A solução estoque de acetaminofeno foi preparada em concentração de $0,105 mol.L^{-1}$ empregando solução tampão PB ($0,1 mol.L^{-1}$) como solvente, adicionando 0,0634g de acetaminofeno em 4mL de solução PB. Para o preparo deste tampão fosfato foi utilizado 1000mL de água ultrapura (resistividade elétrica de $18,2 M\Omega.cm$ ou condutividade elétrica de $0,054 \mu S/cm$) fornecida pelo Departamento de Química, adicionando 11,5 g de fosfato dibásico de sódio (NaH_2PO_4) da Cromoline Química Fina®, e 2,5 g de fosfato monobásico de potássio (KH_2PO_4) da Synth®. Após homogeneização da solução de 1000mL, esta foi ajustada em termos de pH utilizando pHmetro HANNA HI 221, e soluções aquosas tampão pH 4 e pH 7 para calibração, atingindo pH 7,3.

Lâmina de aço inoxidável, gentilmente fornecida pelos Prof. Dr Rodrigo Lassarote Laval e pós doutorando Dr. Alan, foi empregada com substrato para caracterização inicial por métodos eletroquímicos.

Para a produção das nanofibras, *pellets* de Poliamida 6 Technyl 402C foram fornecidos pela Rhodia *Engineering Plastics* do Grupo Solvay. De acordo com o fabricante não apresenta reforço, apresenta densidade de $1,14 g/cm^3$, temperatura de fusão (T_m) de $222^\circ C$, temperatura de transição vítrea (T_g) de $58^\circ C$, e temperatura de trabalho que varia de $225^\circ C$ à $255^\circ C$. E o solvente utilizado para eletrofiação, Ácido Fórmico 85% P.A. – ACS Dinâmica®, com fórmula química CH_2O_2 .

Nanotubos de carbono de parede múltipla funcionalizados (MWCNT_{COOH}) foram fornecidos pelo Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno da Universidade Federal de Minas Gerais (CTNano/UFMG). Primeiro, MWCNTs foram sintetizados no CTNano, Belo Horizonte (Brasil), pela técnica CVD, a 750°C, utilizando um catalisador de ferro e cobalto impregnado em um substrato de alumina porosa (Al₂O₃), e etileno como fonte de gás. A funcionalização dos MWCNTs com grupos hidroxila (–OH) e carboxila (–COOH) foi realizada pela adição de 3g de MWCNTs em uma mistura de 33mL de ácido sulfúrico concentrado e 11mL de ácido nítrico concentrado (H₂SO₄:HNO₃ 3:1 v:v), em um frasco de fundo redondo de 250mL acoplado a um condensador e um agitador mecânico (ALVES *et al.*, 2016). Após 50 minutos sob agitação mecânica em um banho de ultrassom (430rpm) aquecido a 70°C (AMARAL *et al.*, 2020; CASTRO *et al.*, 2017), MWCNTs funcionalizados foram filtrados a vácuo e lavados continuamente com água destilada até que o pH da solução fosse neutro (pH ≈ 7). Finalmente, MWCNT_{COOH} foram secados em um forno a vácuo a 100°C por 3 horas. De acordo com o CTNano, os MWCNT_{COOH} foram caracterizados em microscópio eletrônico de transmissão (TEM) (equipamento JEOL 2000 EX-II), funcionando a 160 keV de tensão de aceleração (AMARAL *et al.*, 2020), permitindo medições de diâmetro médio de 20nm, distribuição de diâmetro entre 8 à 45nm, comprimento médio de 4,5µm, distribuição de comprimento de 0,5 à 15 µm, pureza dos nanotubos maior que 90%, presença de contaminantes de aproximadamente de 2% de pó catalisador (ferro, cobalto, alumínio), e grau de oxidação de aproximadamente 9% em massa.

E nanotubos de carbono de parede múltipla dopados com nitrogênio (N-MWCNT) utilizados foram sintetizados no Departamento de Química e Petróleo da Universidade de Calgary (Calgary, Alberta, Canadá). Os nanotubos dopados foram obtidos por deposição química à vapor (CVD), em temperatura de 750°C (N-MWCNT₇₅₀) e em temperatura de 850°C (N-MWCNT₈₅₀), empregando gases argônio, etano e amônia, sendo os dois últimos fontes de carbono e nitrogênio, respectivamente (AMELI *et al.*, 2016; CHIZARI *et al.*, 2014; CHIZARI; SUNDARARAJ, 2014; SANTOS *et al.*, 2018). O ferro foi empregado como catalisador devido à elevada solubilidade e taxa de difusão de carbono neste metal. A impregnação do catalisador metálico em um substrato de alumina porosa foi estabelecida a 20% em peso de carga.

O surfactante não-iônico Triton™ X-100 ($t\text{-Oct-C}_6\text{H}_4\text{-(OCH}_2\text{CH}_2)_x\text{OH}$, $x= 9\text{-}10$) da Sigma Aldrich foi utilizado para auxiliar a dispersão dos nanotubos de carbono.

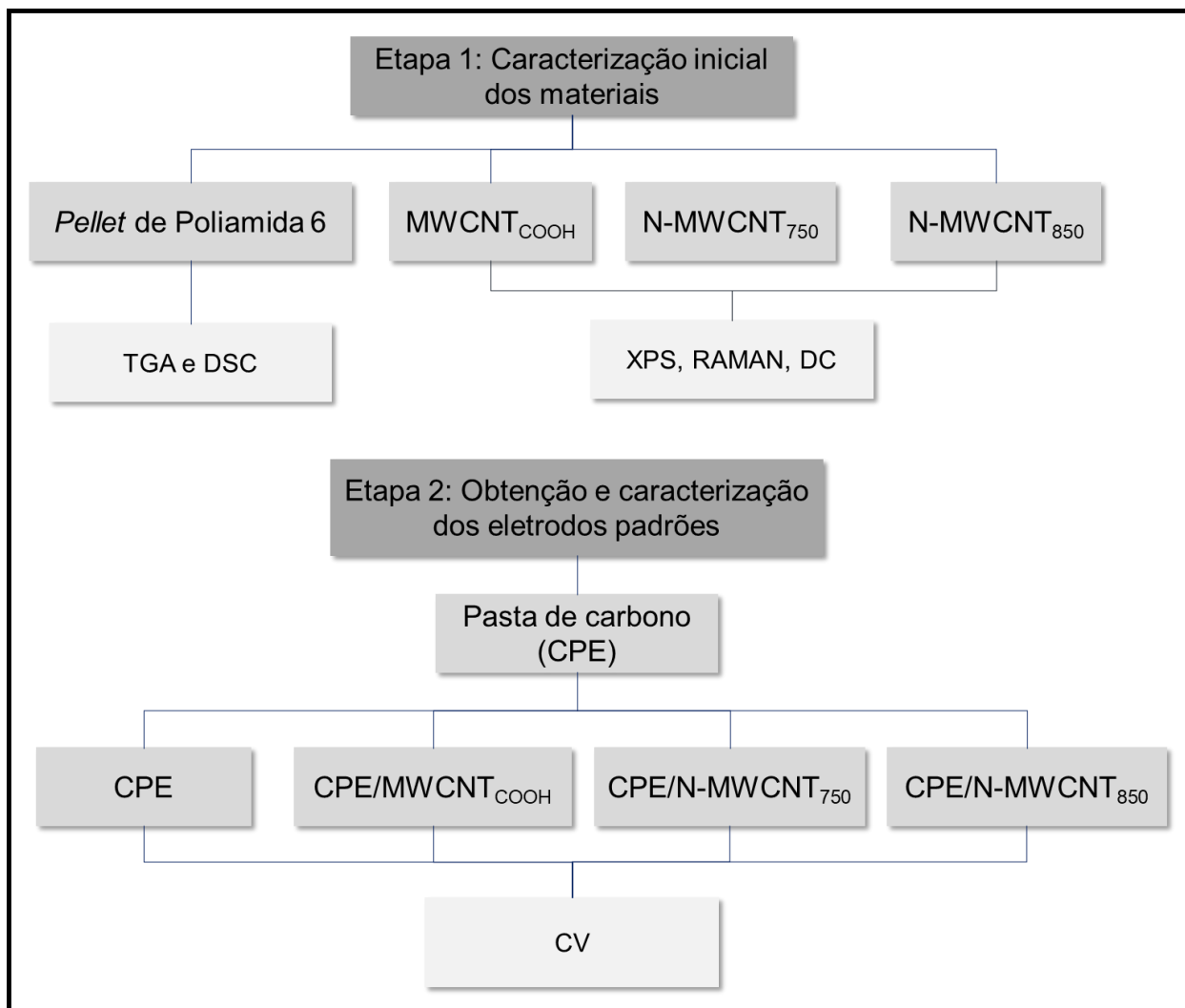
4.2 Metodologia

O presente trabalho foi conduzido em etapas conforme representado pelos fluxogramas I e II:

O fluxograma I (Figura 13) representa as etapas 1 de caracterização inicial das matérias-primas, e etapa 2, obtenção e caracterização dos eletrodos padrões. A partir destes resultados, foram definidos os nanotubos de carbono (MWCNT_{COOH}, N-MWCNT₇₅₀, N-MWCNT₈₅₀) utilizados em etapas posteriores.

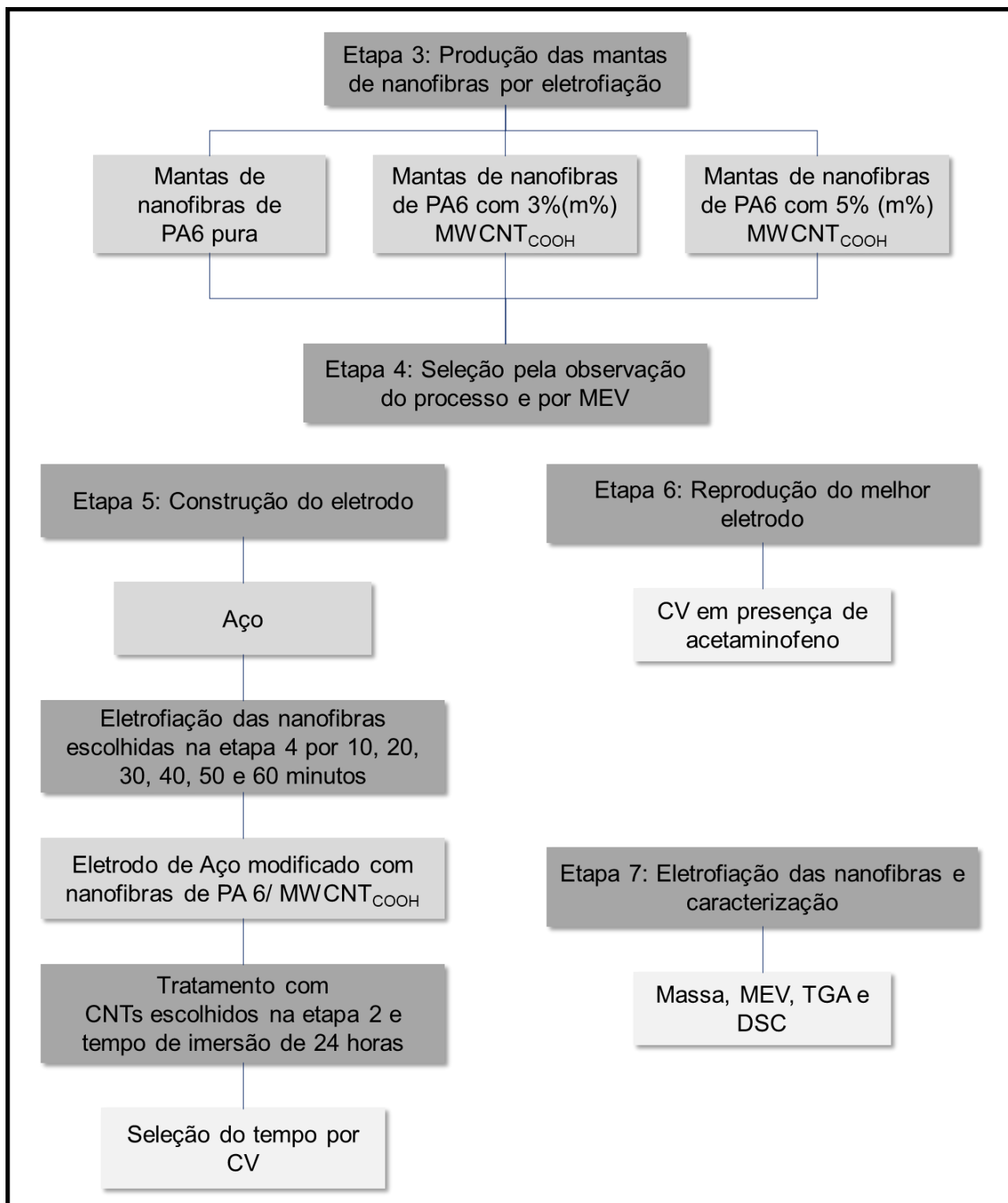
O fluxograma II (Figura 14) demonstra o procedimento para as etapas subsequentes: etapa 3 de produção de mantas de nanofibras de PA6 e nanocompósitos PA6/MWCNT_{COOH}; etapa 4 de seleção das nanofibras da etapa 3; etapa 5 de construção do eletrodo baseado na nanoestrutura condutora determinada na etapa 4; etapa 6 para reprodução do melhor eletrodo e detecção de acetaminofeno; e etapa 7 de reprodução da nanoestrutura condutora para caracterização final.

Figura 13. Fluxograma I contendo as etapas 1 e 2.



Fonte: Próprio autor.

Figura 14. Fluxograma II contendo as etapas 3, 4, 5, 6 e 7.



Fonte: Próprio autor.

4.3 Etapa 1: Caracterização inicial dos materiais

– *Pellets* de poliamida 6

A análise termogravimétrica (TGA) dos *pellets* de poliamida 6 foi executada para avaliar o comportamento de decomposição do polímero em função da temperatura. O ensaio utilizou o equipamento STA7200RV da HITACHI, em uma faixa de temperatura compreendida entre a 25°C até 900°C, com taxa de aquecimento mantida em 20°C.min⁻¹ e fluxo de nitrogênio de 60ml.min⁻¹. Para avaliar o grau de cristalinidade (X_c), temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c), e calor envolvido nas transformações (ΔH) foi realizado ensaio de análise térmica diferencial (DSC) em equipamento DSC-60 da SHIMADZU. Para este ensaio, os *pellets* de poliamida 6 foram submetidos a dois aquecimentos em 250°C, e um ciclo de resfriamento em 30°C, com taxa de aquecimento mantida em 10°C.min⁻¹ e fluxo de nitrogênio de 30ml.min⁻¹. A determinação da porcentagem de cristalinidade foi obtida através da relação:

$$\text{Cristalinidade (\%)} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_0 \cdot (1-w)} \cdot 100 \quad (4.1)$$

Onde:

ΔH_f = Entalpia de fusão (área sob a curva de transição)

ΔH_0 = Entalpia de fusão para amostra de poliamida 6 100% cristalina.

w = Fração em peso de carga, para o caso de nanocompósitos.

As porcentagens de cristalinidade foram calculadas com base no valor de $\Delta H_0 = 190,6 \text{ J/g}$ para a poliamida 6 100% cristalina (DE OLIVEIRA; DE OLIVEIRA; LEITE, 2011; RHEE; WHITE, 2002).

Para os polímeros puros a fração de carga $w = 0$.

A presença de solvente residual (R.S.) nas mantas eletrofiadas foi determinada através da relação:

$$\text{R.S. (\%)} = \frac{m}{m_t} \cdot 100 \quad (4.2)$$

Onde:

m = Massa de solvente vaporizado (kg)

m_t = Massa inicial da amostra utilizada no DSC.

A massa aproximada de solvente vaporizado foi determinada a partir da entalpia de vaporização (ΔH_v):

$$\Delta H_v = m(\bar{c}\Delta T + \bar{L}) \quad (4.3)$$

Onde:

m = Massa de solvente vaporizado (kg)

$\bar{c}$ = Calor específico do solvente (ácido fórmico) no estado líquido

ΔT = Temperatura final menos temperatura inicial de vaporização (K)

$\bar{L}$ = Calor latente de vaporização do solvente (ácido fórmico)

Para valores constantes para ácido fórmico, $\bar{c} = 2169 J/(kg.K)$ e $\bar{L} = 41,46.10^6 J/kg$.

- Nanotubos de carbono

A concentração de nitrogênio e o tipo de ligação de nitrogênio foram obtidos de trabalhos (AMELI *et al.*, 2016; CHIZARI *et al.*, 2014; SANTOS *et al.*, 2018), em que os autores utilizaram espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) (Physical Electronics PHI Versa Probe 5000-XPS). De acordo com os autores, os espectros foram obtidos através de uma fonte monocromática de Al em 1486,6eV e 49,3W com um diâmetro de feixe de 200,0 μ m; e as energias de ligação foram analisadas em relação a C1s em 284,8eV.

Os espectros Raman também obtidos nestes trabalhos foram adquiridos com um microscópio Renishaw in Via TM Raman. A excitação foi gerada pela radiação de um laser de íon argônio com comprimento de onda de 514nm, e todos os espectros foram obtidos com uma objetiva de 5x. Os valores registrados para as intensidades das bandas D e G foram adquiridos a partir de um mínimo de três regiões diferentes no pó de CNTs.

As medidas de condutividade elétrica (DC) obtidas nestes trabalhos foram executadas no Instituto Leibniz de Pesquisa de Polímeros Dresden (Alemanha)

utilizando instrumento especialmente projetado para medir condutividade elétrica de substâncias na forma de pó, PuLeMe (*Pulverleitfähigkeitsmessung*). Foram empregados 40 à 50mg de pó de nanotubos de carbono dopados com nitrogênio para preencher um cilindro (40mm de comprimento e 5mm de diâmetro) e em seguida serem compactados por um pistão sob pressão de 30MPa, através de motor de passo. A resistência elétrica foi medida durante a compressão por meio de dois eletrodos de ouro localizados no topo do pistão e do cilindro, empregando eletrômetro Keithley, e a condutividade elétrica foi estipulada a partir da derivada da resistência medida e da geometria da amostra. A aquisição e análise dos dados foram executados a partir de software personalizado desenvolvido com TestPoint™ (AMELI *et al.*, 2016; KRAUSE *et al.*, 2015).

As caracterizações feitas pelos grupos que sintetizaram os nanotubos de carbono funcionalizados MWCNT_{COOH} foram empregadas para análise dos mesmos (AMARAL *et al.*, 2020; FERREIRA, 2019): espectroscopia Raman (Senterra Raman (Bruker, EUA)), utilizando um detector CCD acoplado a um microscópio óptico Olympus BX51, sendo a excitação gerada pela radiação de laser com comprimento de onda 633nm, 100 varreduras, e potência de 2mW ($2,5 \text{ cm}^{-1}$); e espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) realizada com o equipamento VG-Microtech Multilab 3000 (SPECS, Alemanha), operando com radiação Mg K α (1253,6 eV), e analisador hemisférico de elétrons.

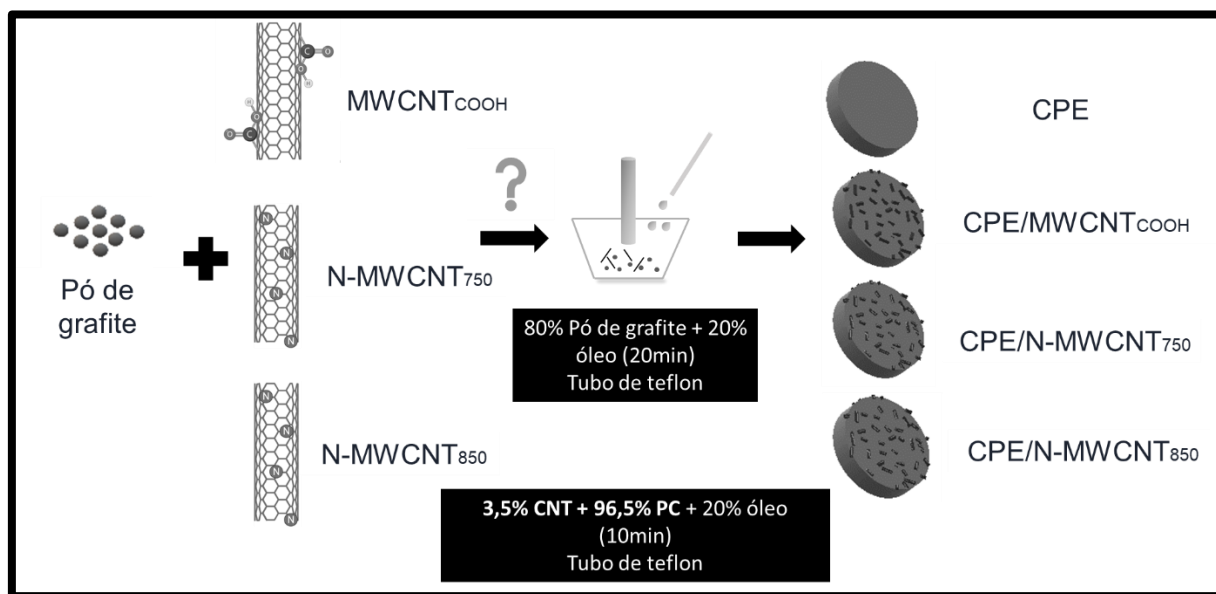
Para realizar as medidas de condutividade elétrica através da condutividade direta (CD), 3 pastilhas de 7mm de diâmetro com aproximadamente 0,6mm de espessura contendo nanotubos de carbono funcionalizados (MWCNT) foram preparadas. As medidas foram avaliadas pela técnica de 4 pontas utilizando equipamento Universal Probe Jandel (Engineering Ltd. Leighton Buzzard) acoplado ao Keithley 238 (Keithley Instrument Co.) no Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno da Universidade Federal de Minas Gerais (CTNano/UFGM). As medições foram realizadas em 3 diferentes pontos de cada pastilha, e as espessuras de cada pastilha mensuradas em cinco regiões diferentes.

4.4 Etapa 2: Obtenção e caracterização dos eletrodos padrões

Para definição de qual nanotubo seria empregado como sensor eletroquímico, medidas eletroquímicas de Voltametria Cíclica (CV) foram realizadas a fim de definir

qual possui melhor desempenho eletroquímico. Deste modo, foi utilizado o eletrodo de pasta de carbono para introduzir os nanotubos como nanomateriais condutores modificantes. A Figura 15 demonstra a modificação da pasta de carbono com os nanotubos estudados.

Figura 15. Representação esquemática da modificação da pasta de carbono com os nanotubos de carbono.



Fonte: Próprio autor.

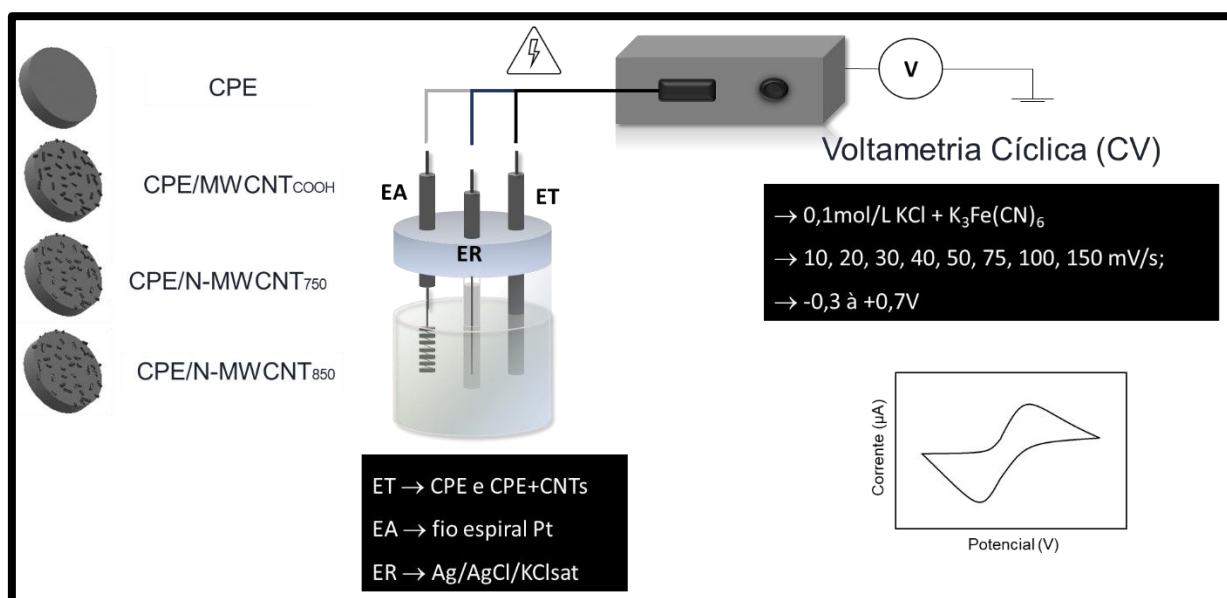
O eletrodo de pasta de carbono (CPE) foi processado a partir da mistura de pó de grafite com óleo mineral, na proporção 80/20% (m/m), respectivamente, e a mistura foi homogeneizada utilizando pistão de ágata e almofariz por 20 minutos aproximadamente. Para realizar a compactação da pasta, um tubo de teflon acoplado a um contato elétrico feito de cobre foi usado para embalar a fração da mistura (DEHDASHTIAN; BEHBAHANIAN; MOHAMMADI, 2018; RUBIANES; RIVAS, 2003).

Para a produção de eletrodos de pasta de carbono modificados com nanotubos de carbono (MWCNT_{COOH} e N-MWCNT), para cada modificação, 3,45% (m/m) de MWCNT_{COOH}, N-MWCNT₇₅₀ e N-MWCNT₈₅₀ foram combinados com o pó de grafite e óleo mineral (80/20% m/m) (STEINMETZ *et al.*, 2020). A compactação, uniformização e embalagem foram realizadas de forma semelhante, conforme mencionado anteriormente. As amostras foram denominadas CPE/MWCNT_{COOH}, CPE/N-MWCNT₇₅₀ e CPE/N-MWCNT₈₅₀ para o eletrodo de pasta de carbono com nanotubos funcionalizados e para os eletrodos de pasta de carbono com nanotubos de carbono dopados com nitrogênio sintetizados à 750 e 850°C, respectivamente. A preparação

para medidas eletroquímicas incluiu o alisamento com um papel branco macio para renovação da superfície (DEHDASHTIAN; BEHBAHANIAN; MOHAMMADI, 2018; RUBIANES; RIVAS, 2003).

As medidas eletroquímicas foram realizadas em temperatura ambiente em cela eletroquímica (40mL) convencional de três eletrodos: fio espiral de platina como eletrodo auxiliar, Ag/AgCl/NaCl_{sat} como eletrodo de referência, e eletrodo de trabalho os eletrodos: CPE, CPE/MWCNT_{COOH}, CPE/N-MWCNT₇₅₀ e CPE/N-MWCNT₈₅₀ (Figura 16), utilizando potenciostato/galvanostato Vertex IVIUM, e o software IviumSoft™.

Figura 16. Representação esquemática da caracterização eletroquímica dos eletrodos padrões.



Fonte: Próprio autor.

As caracterizações eletroquímicas por CV foram conduzidas utilizando solução de 0,1mol.L⁻¹ de KCl como eletrólito de suporte contendo 5,0x10⁻⁶mol.L⁻¹ de K₃Fe(CN)₆. Para execução do ensaio a janela de potencial de -0,3 à +0,7V e velocidade de varredura de potenciais variadas (10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, e 150 mV/s) foram empregadas para determinação das correntes de pico anódica (*I*_{pa}), catódica (*I*_{pc}), diferença entre potenciais de pico (ΔE_p), e área eletroativa (*A*), e os nanotubos com melhores resultados foram selecionados para etapas posteriores. O valor de *A* foi obtido através da equação de Randles-Sevcik (4.4):

$$I_p = \pm(2,69 \times 10^5)n^{3/2}AD^{1/2}Cv^{1/2} \quad (4.4)$$

Onde:

I_p = Corrente de pico anódica ou catódica

n = Número de elétrons

A = Área eletroativa

D = Coeficiente de difusão

C = Concentração da espécie eletroativa

$v^{1/2}$ = Raiz quadrada da velocidade de varredura.

Para valores constantes para a solução de $K_3Fe(CN)_6$, temos que: $n = 1$, $D = 7,6 \times 10^{-6} cm^2 s^{-1}$, e $C = 5,0 \times 10^{-6} mol\ cm^{-3}$ (BARD; FAULKNER, 2001; DA SILVA, 2009; SILVA, 2015).

4.5 Etapa 3: Produção das mantas de nanofibras de PA6 com nanotubos de carbono MWCNT_{COOH}

As mantas de nanofibras de poliamida 6 foram produzidas por eletrofiação da poliamida 6 pura e com nanotubos de carbono funcionalizados (MWCNT_{COOH}) em concentração de 3 e 5% (m%).

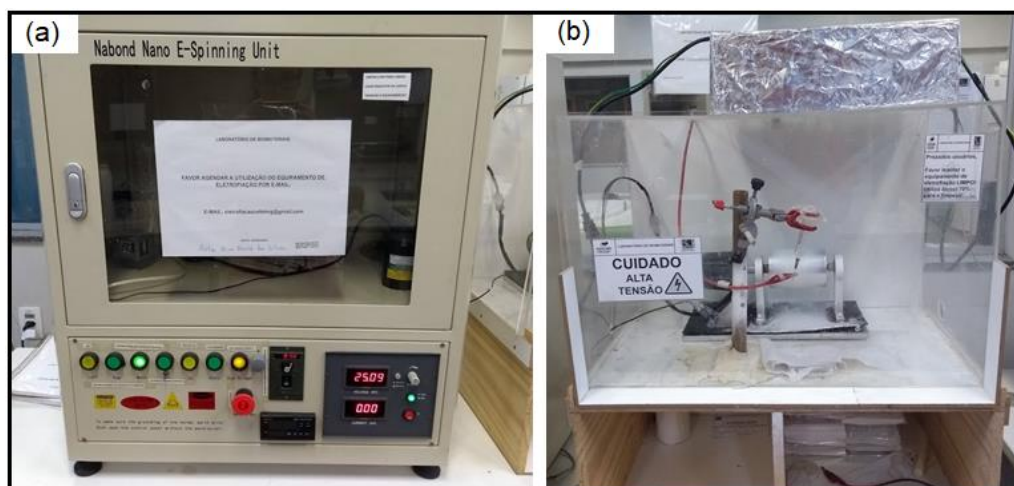
Para a produção das nanofibras puras, uma solução com concentração 0,17g/mL de poliamida 6 foi preparada utilizando ácido fórmico como solvente. Esta solução foi submetida à agitação magnética por 2h à temperatura de 80°C. Após a dissolução completa, a solução foi resfriada até a temperatura ambiente (~24°C), para em seguida ser submetida ao processo de eletrofiação (DA SILVA; BRETAS, 2012; SANTOS *et al.*, 2015, 2018).

Para a produção das nanofibras de poliamida 6 com nanotubos de carbono funcionalizados (MWCNT_{COOH}) foi preparada uma solução em ácido fórmico conforme descrito anteriormente, sendo que neste caso 70% da solução de ácido fórmico foi utilizada para realizar a dissolução da PA6 e o restante de 30% foi utilizada para realizar a dispersão dos MWCNT_{COOH} com o auxílio de ultrassom de banho por 2 horas. Em seguida, as soluções foram misturadas e submetidas à agitação magnética.

Foram produzidas mantas de nanofibras não tecidas, a partir de solução pura de poliamida 6, e a partir de solução de poliamida 6 com nanotubos de carbono funcionalizados ($\text{MWCNT}_{\text{COOH}}$) com 3% em massa, e 5% em massa, empregando a técnica de eletrofiação.

A eletrofiação das nanofibras foi realizada em aparato de eletrofiação NaBond Nano E-spinning Unit (NaBond Technologies Co., Ltd., Shenzhen, China) adaptado, contendo fonte de alta tensão com capacidade máxima de 30kV, sistema isolado eletricamente com o motor contendo o coletor metálico, conforme apresentado na Figura 17.

Figura 17. Equipamento de eletrofiação contendo: (a) fonte de alta tensão e (b) sistema isolado com o motor contendo o coletor metálico.



Fonte: Próprio autor.

A solução polimérica contida na seringa de capacidade de 10mL foi ejetada através de uma agulha metálica de 0,7mm de diâmetro por atuação da gravidade e por atração eletrostática. A agulha conectada com a fonte de alta tensão funciona como eletrodo para direcionar a formação das nanofibras que foram atraídas no coletor metálico aterrado cilíndrico, de 15cm diâmetro, recoberto com folha de alumínio e em velocidade de rotação. Este sistema foi isolado eletricamente para permitir a formação das nanofibras sem ocorrer perturbações do ambiente, e para garantir a segurança do operador.

Os parâmetros de trabalho para a formação das nanofibras foram testados, de acordo com da Silva e Bretas (2012), Santos e colaboradores (2015), (2018). Os parâmetros, as concentrações, e as porcentagens em massa de nanotubos

empregadas para a produção das nanofibras estão descritos na Tabela 1, sendo que para todas as amostras o tempo de deposição foi de 2 horas, a rotação de aproximadamente 1000RPM e a distância de trabalho de 13,5cm, para uniformidade de deposição e orientação das nanofibras.

Tabela 1. Parâmetros da eletrofiação para manta eletrofiada de poliamida 6.

Amostra	MWCNT _{COOH} (m)%	Concentração (g/mL)	Tensão (kV)
PA6 _{pura}	0	0,17	25
PA6/MWCNT _{COOH} (3%)	3	0,1751	25
PA6/MWCNT _{COOH} (5%)	5	0,1785	25

Fonte: Próprio autor.

4.6 Etapa 4: Seleção das mantas de nanofibras

A seleção da manta de nanofibras para etapa posterior foi realizada observando a coleta das nanofibras, avaliando principalmente o gotejamento da solução durante o processamento, e análise da morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando o microscópio eletrônico de varredura Shimadzu modelo SSX-550, com capacidade nominal de amplitude de 30000 vezes. Para as nanofibras de PA6, foi realizado recobrimento com fina camada de ouro, pelo depositador de ouro Sanyu Electron. As imagens foram analisadas utilizando o software ImageJ para realizar a medição dos diâmetros das nanofibras de poliamida 6; e foram feitas 100 medições. E a análise estatística do diâmetro médio das nanofibras foi realizada pelo teste ANOVA através do software Past 4.0, com o nível de significância estabelecido em $p < 0,05$.

4.7 Etapa 5: Construção e caracterização do eletrodo baseado em nanoestruturas condutoras

Após seleção dos nanotubos e das mantas fabricadas, lâmina de aço inoxidável foi empregada como substrato para deposição das nanofibras modificadas e posterior caracterização eletroquímica.

Primeiramente, soluções de poliamida 6 contendo nanotubos de carbono funcionalizados MWCNT_{COOH} foram produzidas conforme descrito no item *Produção das mantas de PA6 com MWCNT_{COOH}* a partir da eletrofiação (capítulo 4.5), obtendo-se a concentração de acordo com a etapa 4.

Para realizar o recobrimento da lâmina de aço, a mesma foi aderida à folha de alumínio que recobre o coletor do equipamento de eletrofiação. E assim, as nanofibras de PA6/MWCNT_{COOH} foram incorporadas através de sua própria formação e deposição no substrato, durante o processo de eletrofiação, diretamente na superfície do aço (MERCANTE *et al.*, 2015). O tempo de deposição das nanofibras foi definido em intervalos: 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos; sendo o de 10 minutos retratado por Mercante e colaboradores (2015), a fim de evitar isolamento e passivação do eletrodo que impediria as reações de transferência de elétrons (MERCANTE *et al.*, 2015). Em seguida, os eletrodos foram imersos em solução aquosa de nanotubos de carbono definidos na etapa 2, com tempo de imersão de 24h.

Para a solução aquosa de nanotubos de carbono, foi preparada solução aquosa com o auxílio do surfactante TritonTM X-100 com concentração 0,003% (v/v), seguida de adição de nanotubos de carbono na concentração final de 0,005 (m/v). Esta solução foi sonicada por 10 minutos (SANTOS *et al.*, 2018), e após a dispersão dos nanotubos, foram realizadas as imersões da lâmina de aço modificadas com a manta obtida no processo anterior (eletrofiação de PA6/MWCNT_{COOH}) em solução de nanotubos N-MWCNT por tempo de imersão de 24h. Após este tempo, foi realizada a lavagem do sistema utilizando água destilada para remover o surfactante e o excesso de nanotubos que não foram aderidos, e por fim a secagem natural em ambiente (MERCANTE *et al.*, 2015; SANTOS *et al.*, 2015, 2018).

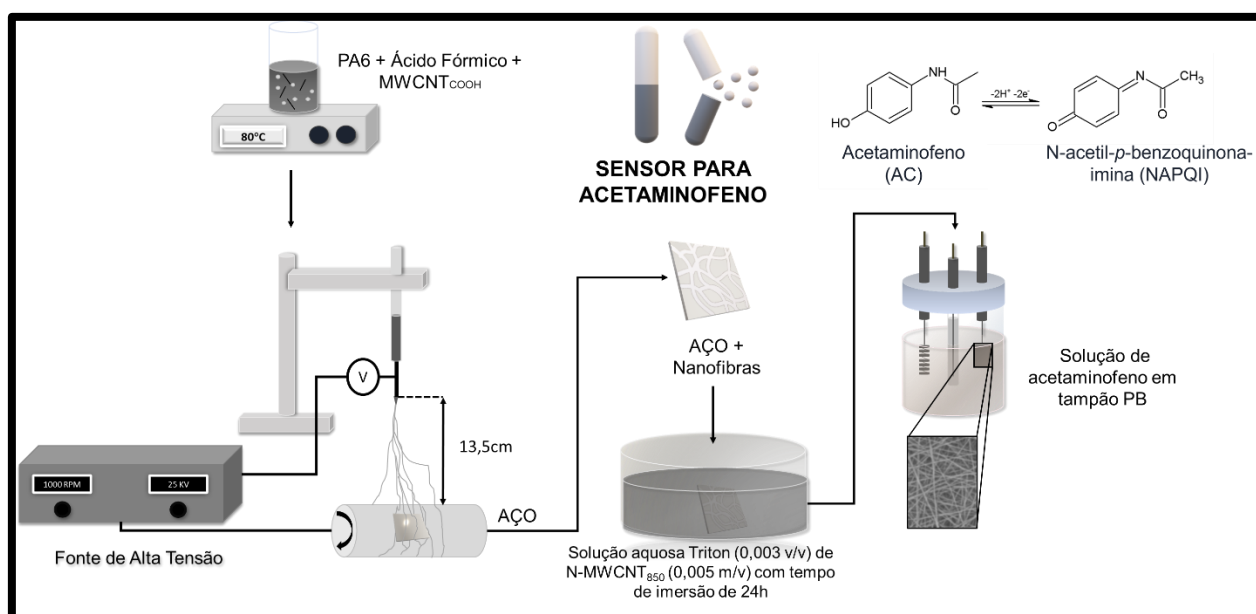
Antes dos experimentos eletroquímicos, estes eletrodos de aço foram preparados aderindo a uma extremidade da ponta do aço, fita adesiva de cobre (5mm de largura), para contato elétrico. No verso do aço, onde não houve deposição das nanofibras, foi aderida uma fita de kapton não condutora para isolar a parte posterior, de modo que somente houvesse contato das nanofibras com a solução. E após prender a garra elétrica na superfície do adesivo de cobre aderido ao eletrodo de aço, houve o recobrimento com fita Teflon veda rosca para isolamento e proteção elétrica da garra e delimitação de área de 1cm² exposta para imersão na solução.

Os experimentos eletroquímicos foram realizados usando um sistema eletroquímico Vertex IVIUM controlado com um software IviumSoft™. O ensaio foi executado em um sistema convencional de células de três eletrodos (40mL) usando Ag/AgCl/NaCl_{sat} como eletrodo de referência, um fio espiral de platina como eletrodo auxiliar e os eletrodos preparados, aço recoberto com nanofibras com diferentes deposições (10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos) imerso em solução de nanotubos por 24h. As medidas de voltametria cíclica (CV) foram conduzidas em uma solução de 0,1mol.L⁻¹ de KCl como eletrólito de suporte adicionando alíquota de 2mL da solução estoque (0,105mol.L⁻¹) de K₃Fe(CN)₆, obtendo a concentração de 5,0x10⁻⁶mol.L⁻¹ na cela eletroquímica. As varreduras de CV foram adquiridas em uma faixa de potencial de -0,3 a +0,7V, a uma taxa de varredura de 50mV/s (STEINMETZ *et al.*, 2020).

4.8 Etapa 6: Reprodução do melhor eletrodo e detecção de acetaminofeno

Após definição do tempo de deposição das nanofibras, o eletrodo foi novamente reproduzido e modificado seguindo as mesmas etapas descritas, utilizando o tempo de deposição de nanofibras definido e seguido de tratamento por imersão em solução de nanotubos, até sua aplicação como eletrodo de trabalho em sensor eletroquímico para detecção de acetaminofeno, conforme esquematizado na Figura 18.

Figura 18. Representação esquemática da produção do eletrodo com nanofibras de PA6 e MWCNT.



Fonte: Próprio autor.

As caracterizações eletroquímicas por CV foram conduzidas utilizando solução de $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de PB. Para a detecção de acetaminofeno, foi realizada caracterização por CV em uma solução de $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de PB adicionando alíquota de 2mL da solução estoque ($0,105\text{mol.L}^{-1}$) de acetaminofeno, obtendo a concentração de $5,0 \times 10^{-6}\text{mol.L}^{-1}$ na cela eletroquímica.

em presença de contendo $1,0 \times 10^{-6}\text{mol.L}^{-1}$ de Acetaminofeno em $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de solução tampão fosfato PB em pH 7,3, usando como parâmetros faixa de potencial de -0,4 a +1,0V e velocidade de varredura de 50mV/s.

4.9 Etapa 7: Caracterização das mantas de nanofibras de PA6 pura e modificadas com nanotubos de carbono

Para caracterização final das nanofibras, observou-se a amostra com melhor desempenho na etapa 5, para reprodução e caracterização. Para fins de comparação, manta pura de nanofibras de poliamida 6 sem nanotubos foram também eletrofiadas. A manta de nanofibras PA6/MWCNT_{COOH} foi pesada em balança analítica BEL ENGINEERING com precisão de 0,1 mg, antes e após o tratamento com solução de nanotubos. A análise da superfície das mantas modificadas com os nanotubos de carbono (N-MWCNT) foi conduzida utilizando o microscópio eletrônico de varredura de bancada HITACHI TM 3000, com capacidade nominal de amplitude de 30000 vezes. Para realizar o ensaio, foi realizado recobrimento com fina camada de ouro, pelo depositador de ouro Sanyu Electron e utilizou-se fita de carbono, devido à não condução de amostras poliméricas. Os diâmetros das nanofibras foram mensurados utilizando o software ImageJ, e a análise estatística empregando teste ANOVA através do software Past 4.0, com o nível de significância estabelecido em $p < 0,05$. As amostras foram caracterizadas por DSC, e TGA nas mesmas condições descritas para os *pellets* de PA6.

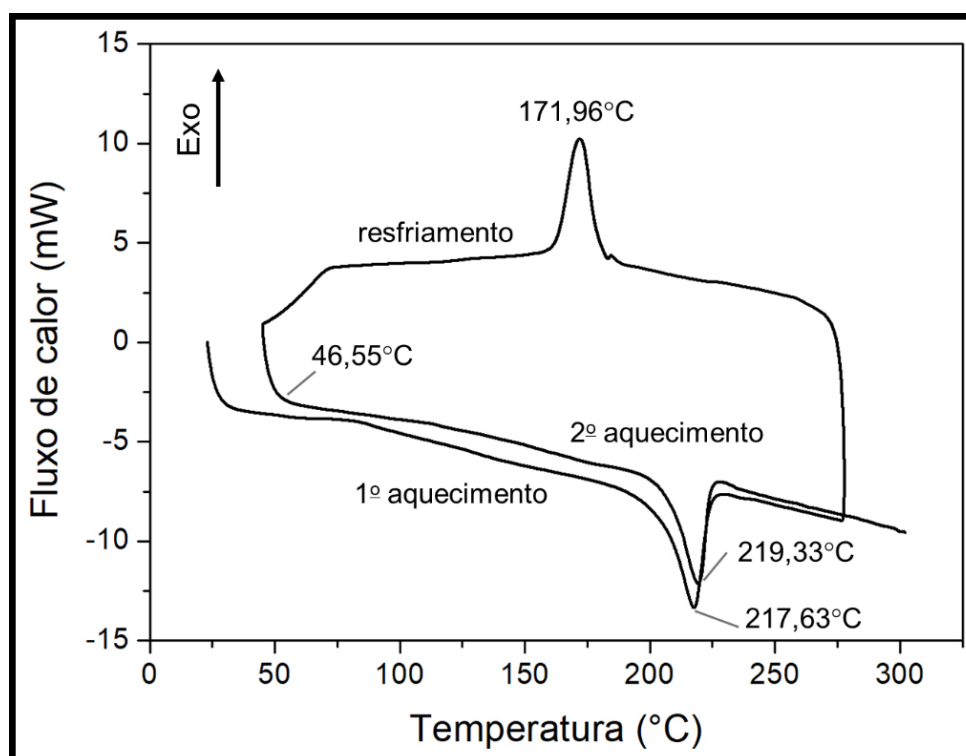
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Etapa 1: Caracterização inicial dos materiais

– Pellets de poliamida 6

As análises térmicas foram realizadas a partir das técnicas de calorimetria diferencial de varredura ou análise térmica diferencial e análise termogravimétrica. O termograma da análise térmica diferencial dos *pellets* de PA6 Technyl 402C obtido a partir de aquecimento, resfriamento e aquecimento, através do software TA – 60 WS encontra-se representado na Figura 19.

Figura 19. Termogramas do *pellet* de poliamida 6.



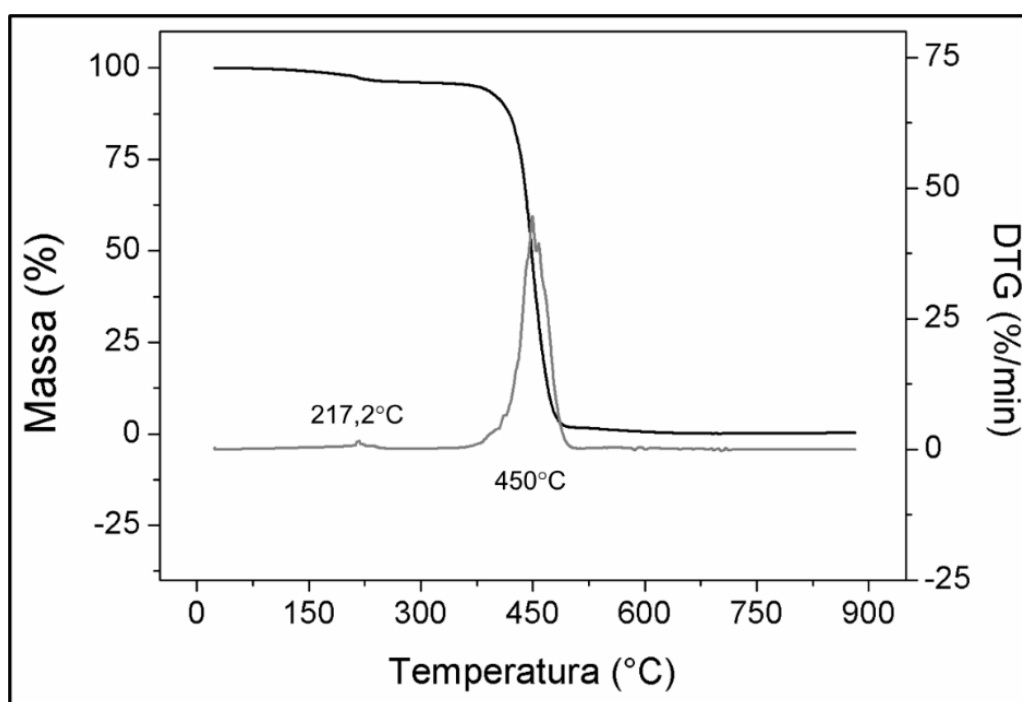
Fonte: Próprio autor.

O fluxo de calor representa a quantidade de calor absorvida ou liberada pelo polímero para ocorrer sua transição de fase. No primeiro aquecimento, foi observado pico endotérmico em 217,63°C com absorção de calor de -68,73J/g devido ao primeiro aquecimento. Durante o resfriamento é verificado pico exotérmico em 171,96°C com liberação de calor de 63,96J/g. No segundo aquecimento foi verificada a temperatura de transição vítrea T_g em 46,55°C, e um pico endotérmico em 219,33°C que apresenta absorção de calor de -49,546J/g. A porcentagem de cristalinidade para poliamida 6

encontrada a partir do $\Delta H_f = 68,73\text{J/g}$, segundo a equação 4.1, foi de 36%. Segundo Canevarolo (2006), a temperatura de fusão cristalina (T_m) da poliamida 6 é de 229°C . Sua elevada temperatura de fusão é função das ligações de hidrogênio entre as cadeias e de sua estrutura cristalina (PALMER, 2001). De acordo com o fabricante deste polímero, Rhodia *Engineering Plastics* do Grupo Solvay, a T_m esperada para este *grade* é de 222°C . Os valores de $T_g = 46,55^\circ\text{C}$, $T_{m1} = 217,63^\circ\text{C}$, $T_{m2} = 219,33^\circ\text{C}$ e $T_c = 171,96^\circ\text{C}$ se encontram próximos do esperado de acordo com os resultados da literatura (DA SILVA; BRETAS, 2012; DE OLIVEIRA; DE OLIVEIRA; LEITE, 2011; FORNES; PAUL, 2003; MARKOVIĆ *et al.*, 2018; RHEE; WHITE, 2002; SADEGHI-KIAKHANI; SAFAPOUR, 2016; YANG *et al.*, 2019).

O comportamento de decomposição térmica do *pellet* de poliamida 6 está representada pela curva de perda de massa em função da temperatura na Figura 20.

Figura 20. Análise termogravimétrica do *pellet* de poliamida 6.



Fonte: Próprio autor.

A partir do termograma é possível afirmar que a poliamida 6 apresenta comportamento estável até 353°C com perda inicial de massa de até 3%, que corresponde a perda de umidade. A decomposição térmica inicia-se em torno de 425°C (T_{onset}). No termograma também é possível verificar a curva da derivada da perda de massa em relação ao tempo (DTG), de acordo com a DTG a temperatura na

qual a velocidade de perda de massa é máxima foi verificado em 450°C ($T_{\text{máx}}$). O valor de resíduo em 600°C foi de 0,5%. As temperaturas encontradas para a perda de massa da poliamida 6 se encontram de acordo com resultados da literatura (BENADUCCI; BRANCIFORTI, 2016; PALMER, 2001; PASHAEI *et al.*, 2011). Foram reportados valores de 1,34% por da Silva e Bretas (2012), de 0,4% por Benaducci e Branciforti (2016), e de 0% por Pashaei e colaboradores (2011).

Apesar de se tratar do mesmo polímero, o ensaio de TGA foi conduzido em equipamento diferente, empregando uma poliamida comercial diferente da empregada por Benaducci e Branciforti (2016) e Pashaei e colaboradores (2011). O ensaio foi realizado utilizando *pellets*, diferentemente de da Silva e Bretas (2012) que utilizou nanofibras.

- Nanotubos de carbono

A Tabela 2 apresenta os resultados de porcentagem dos tipos de ligação de nitrogênio e concentração de nitrogênio dos CNTs dopados obtidos por XPS, a razão entre a intensidade das bandas D e G (I_D/I_G) e condutividade elétrica obtidas por Raman e condutividade DC de todos os CNTs, dopados e funcionalizados.

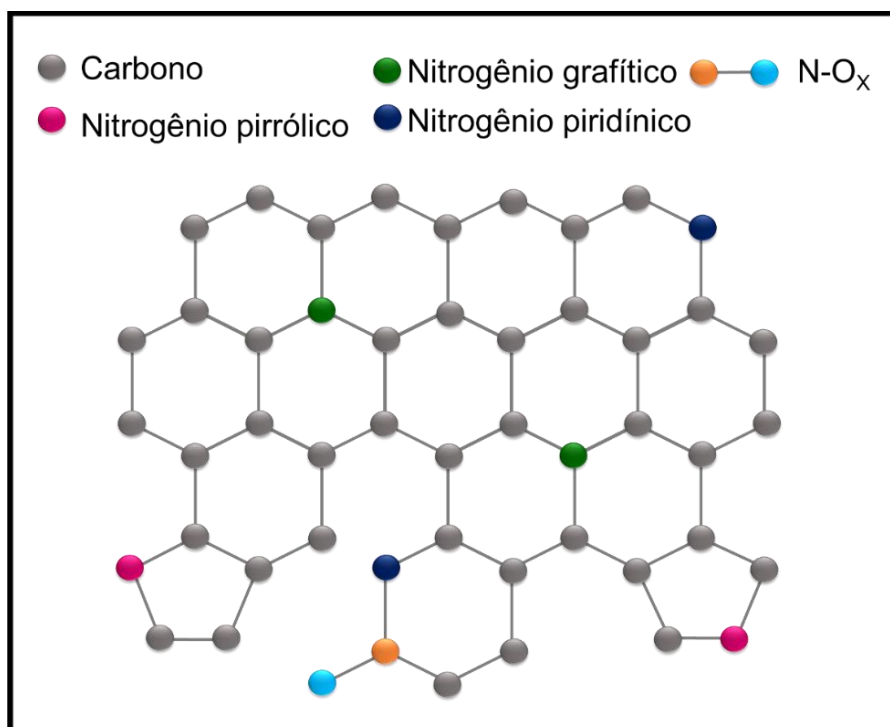
Tabela 2. Porcentagens (%) dos tipos de ligação de nitrogênio, concentração de nitrogênio, razão I_D/I_G , e condutividade dos N-MWCNTs (750 e 850°C) e MWCNT_{COOH}.

	Piridínica	Pirrólica	Grafítica	N-O _x	[N] (at. %)	I_D/I_G	Condutividade (S/m)
N-MWCNT ₇₅₀	18,16	11,61	39,97	30,26	2,3	0,68	2070
N-MWCNT ₈₅₀	24,44	10,33	44,39	20,84	1,8	0,63	3570
MWCNT _{COOH}	-	-	-	-	0,21	1,96	2

Fonte: Adaptado de (AMARAL *et al.*, 2020; CHIZARI *et al.*, 2014; SANTOS *et al.*, 2018; STEINMETZ *et al.*, 2020).

De acordo com os autores que sintetizaram os N-MWCNTs (AMELI *et al.*, 2016; ARJMAND *et al.*, 2016; SANTOS *et al.*, 2018) a dopagem ou substituição do carbono por nitrogênio promove a formação de diferentes tipos de ligação de nitrogênio formadas (piridínica, pirrólica e grafítica) conforme esquematizada na Figura 21.

Figura 21. Representação esquemática dos tipos de ligação de nitrogênio encontrados nos N-MWCNTs.



Fonte: Próprio autor.

Conforme observado na Tabela 2, N-MWCNT₇₅₀ apresentaram maior porcentagem de arranjos pirrólicos e óxidos de nitrogênio N-O_x. Na Figura 21 verifica-se que no arranjo pirrólico um átomo de nitrogênio se liga a dois átomos de carbono por hibridização sp^3 , isto gera vacâncias e o par de elétrons remanescentes são designados para um orbital tipo π formando anel com 5 átomos, deixando a estrutura dos nanotubos mais defeituosas, dobradas, tampadas, e menores pelo impedimento do crescimento dos CNTs devido a obstrução das estruturas tubulares (ARJMAND *et al.*, 2016; ARJMAND; SUNDARARAJ, 2015; SANTOS *et al.*, 2018; STEINMETZ *et al.*, 2020). Óxidos de nitrogênio (N-O_x) também são gerados durante a síntese dos N-MWCNTs e acredita-se que os mesmos são gerados dos arranjos piridínicos (ARJMAND *et al.*, 2016; ARJMAND; SUNDARARAJ, 2015; SANTOS *et al.*, 2018).

Os N-MWCNT₈₅₀ apresentaram maior porcentagem dos arranjos piridínicos e grafíticos. As estruturas piridínicas são caracterizadas pela ligação com hibridização do tipo sp^2 entre um átomo de nitrogênio e dois átomos de carbono, gerando vacâncias e o par remanescente de elétrons preenche um orbital não ligado (ARJMAND *et al.*, 2016; SANTOS *et al.*, 2018; STEINMETZ *et al.*, 2020). Nos arranjos grafíticos ou quaternários três elétrons de valência do nitrogênio se ligam

covalentemente a três átomos de carbono com hibridização sp^2 , e os dois elétrons restantes do nitrogênio preenchem um estado π e π^* da banda de condução, originando a dopagem do tipo n, esquematizada na Figura 9 (ARJMAND *et al.*, 2016; SANTOS *et al.*, 2018; STEINMETZ *et al.*, 2020).

A análise de XPS também revelou um menor conteúdo de nitrogênio para MWCNT_{COOH} (0,21%), e isso era esperado uma vez que esses nanotubos foram sintetizados usando etileno como fonte de gás, enquanto N-MWCNTs foram sintetizados em uma atmosfera de etano e gás amônia (CHIZARI *et al.*, 2014; CHIZARI; SUNDARARAJ, 2014). O menor teor de nitrogênio para os N-MWCNT₈₅₀ em comparação com N-MWCNT₇₅₀ pode ser explicado observando a razão (I_D/I_G). A espectroscopia Raman permite obter a intensidade da banda D que está relacionada aos defeitos estruturais dos CNTs, e banda G atribuída ao estiramento da ligação C-C ou vibração de estruturas ligadas por sp^2 em materiais grafíticos, e sua razão (I_D/I_G) é utilizada para avaliar a grafitização dos CNTs, sendo mais grafítico os CNTs com menor I_D/I_G , e com menos defeitos estruturais: vacâncias, heteroátomos, pares pentágono-hexágono e impurezas (ARJMAND; SUNDARARAJ, 2015; STEINMETZ *et al.*, 2020). Portanto, o teor de nitrogênio mais elevado encontrado para N-MWCNT₇₅₀ pode ser explicado devido a maior razão I_D/I_G , ou seja N-MWCNT₇₅₀ apresenta estrutura menos grafítica e com mais defeitos, tornando esta estrutura mais acessível para os heteroátomos de nitrogênio (STEINMETZ *et al.*, 2020). Além disto foi observada uma elevada razão I_D/I_G para os MWCNT_{COOH}, ou seja, menor grafitização e maior presença de defeitos provocados pela funcionalização com grupos hidroxila ($-OH$) e carboxila ($-COOH$) a partir de tratamento em ácidos fortes (H_2SO_4 e HNO_3). A funcionalização em ácidos constitui em um processo agressivo que gera defeitos pela introdução de grupos polares em sítios defeituosos na estrutura dos CNTs, provocando modificação da hibridização sp^2 para sp^3 (FERREIRA, 2019).

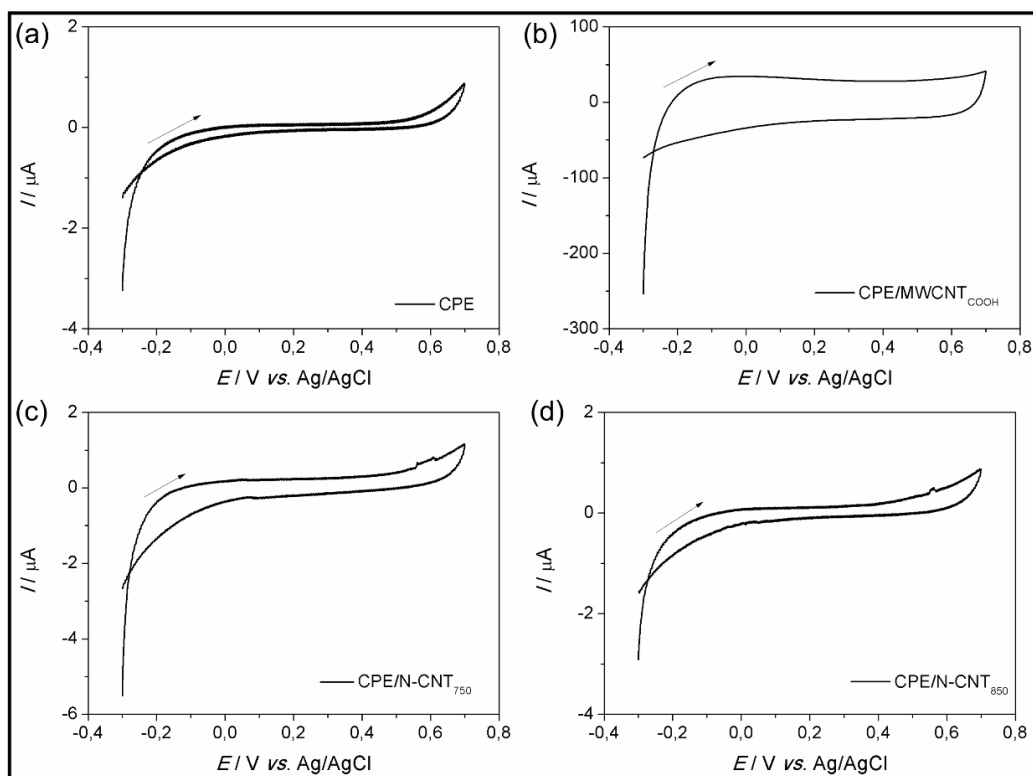
A condutividade elétrica foi maior para os N-MWCNT₈₅₀ devido a maior grafitização desta estrutura em relação aos N-MWCNT₇₅₀. Deve ser ressaltado que apesar da dopagem tipo n favorecer o aumento da condutividade devido a subníveis adicionais de energia nos estados desocupados perto do nível de Fermi, também gera defeitos na estrutura dos CNTs que podem impedir o movimento dos elétrons (CHIZARI; SUNDARARAJ, 2014; STEINMETZ *et al.*, 2020). Para os nanotubos funcionalizados (MWCNT_{COOH}), é verificada uma condutividade mais baixa, de 2S/m,

e era esperado um menor valor, uma vez que a funcionalização ácida insere defeitos na estrutura gráfica destes nanotubos. Van Trinh e colaboradores (2017) relacionam a redução da condutividade para tempos maiores de funcionalização ácida com o aumento da concentração de grupos -COOH , defeitos superficiais e a menores comprimentos.

5.2 Etapa 2: Caracterização dos eletrodos padrões

Primeiro, todos os eletrodos não modificados e modificados com nanotubos de carbono (CPE, CPE/MWCNT_{COOH}, CPE/N-MWCNT₇₅₀, CPE/N-MWCNT₈₅₀) foram analisados usando voltametria cíclica registrada em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ KCl, para confirmar que os eletrodos não apresentam resposta eletroquímica (Figura 22). O eletrodo CPE/MWCNT_{COOH} apresentou um perfil caracterizado pela corrente capacitiva, o que pode ser explicado pela presença de defeitos e impurezas, conforme observado pelos dados Raman, que dificultam a interface para interação e restringem a reversibilidade da reação faradáica, como pode ser observado na presença do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (AMARAL *et al.*, 2020).

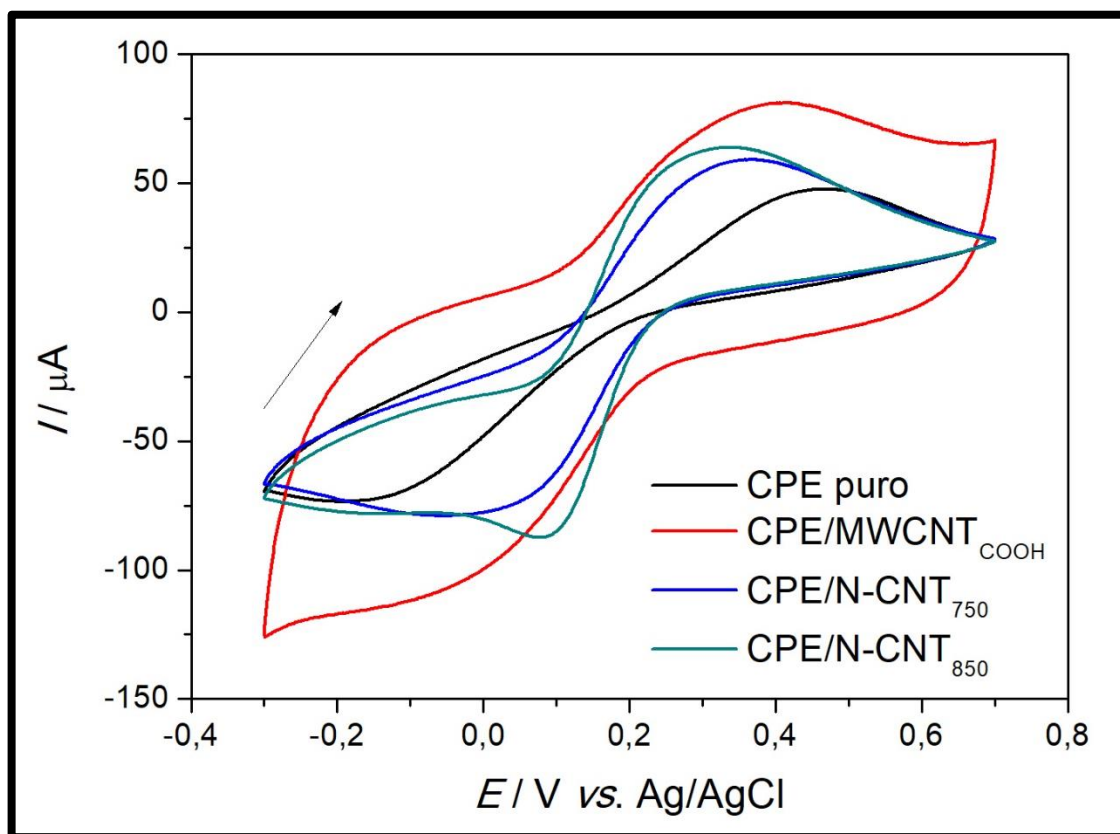
Figura 22. Voltamogramas cíclicos (velocidade de varredura = 50 mV/s) dos eletrodos CPE não modificado(a), CPE/MWCNT_{COOH} (b), CPE/N-MWCNT₇₅₀ (c), e CPE/N-MWCNT₈₅₀ (d) em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl.



Fonte: Próprio autor.

A técnica de voltametria cíclica (CV) foi escolhida para avaliar o comportamento eletroquímico para os nanotubos estudados (MWCNT_{COOH}, N-MWCNT₇₅₀, N-MWCNT₈₅₀) empregando a sonda eletroquímica conhecida, o par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, que apresenta nenhuma ou mínima interação de adsorção com eletrodos baseados no carbono (LYONS; KEELEY, 2006). A Figura 23 apresenta o voltamograma cíclico para os eletrodos de pasta de carbono (CPE), e modificado com os nanotubos estudados: CNTs funcionalizados com grupos polares (CPE/MWCNT_{COOH}), CNTs dopados com nitrogênio sintetizados a 750°C (CPE/N-MWCNT₇₅₀) e a 850°C (CPE/N-MWCNT₈₅₀) em solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ preparada em solução de KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Figura 23. Voltamograma cíclico ($\nu = 50 \text{ mV/s}$) dos eletrodos de pasta de carbono pura (CPE) e modificada com os nanotubos funcionalizados (CPE/MWCNT_{COOH}) e dopados com nitrogênio (CPE/N-MWCNT₇₅₀) e (CPE/N-MWCNT₈₅₀) em solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ preparada em KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.



Fonte: Próprio autor.

A partir desta análise foi observada a presença de picos bem definidos de oxidação entre 0,2 e 0,6V e redução entre 0,2 e -0,3V, ou seja, par redox, para as amostras de CPE, CPE/N-MWCNT₇₅₀, e CPE/N-MWCNT₈₅₀. Para os nanotubos funcionalizados (CPE/MWCNT_{COOH}), foi possível observar pico bem definido para a

reação de oxidação, e o comportamento eletroquímico para estes nanotubos pode ser explicado em razão da funcionalização ácida que introduz defeitos na estrutura gráfica dos CNTs, como corroborado pelos resultados elevados de I_D/I_G , conforme mencionado no capítulo anterior. Os valores de corrente de pico anódica, corrente de pico catódica, a razão entre as correntes (I_{pa}/I_{pc}), e diferença entre os potenciais de pico ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) para as amostras foram determinados e estão representados na Tabela 3.

Tabela 3. Valores de I_{pa} , I_{pc} , I_{pa}/I_{pc} , e ΔE_p calculados para os eletrodos estudados.

Eletrodo	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	I_{pa}/I_{pc}	$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ (mV)
CPE	20,33	-57,14	0,36	546
MWCNT _{COOH}	47,34	-70,58	0,67	378
N-MWCNT ₇₅₀	54,58	-73,57	0,74	327
N-MWCNT ₈₅₀	81,42	-85,74	0,95	216

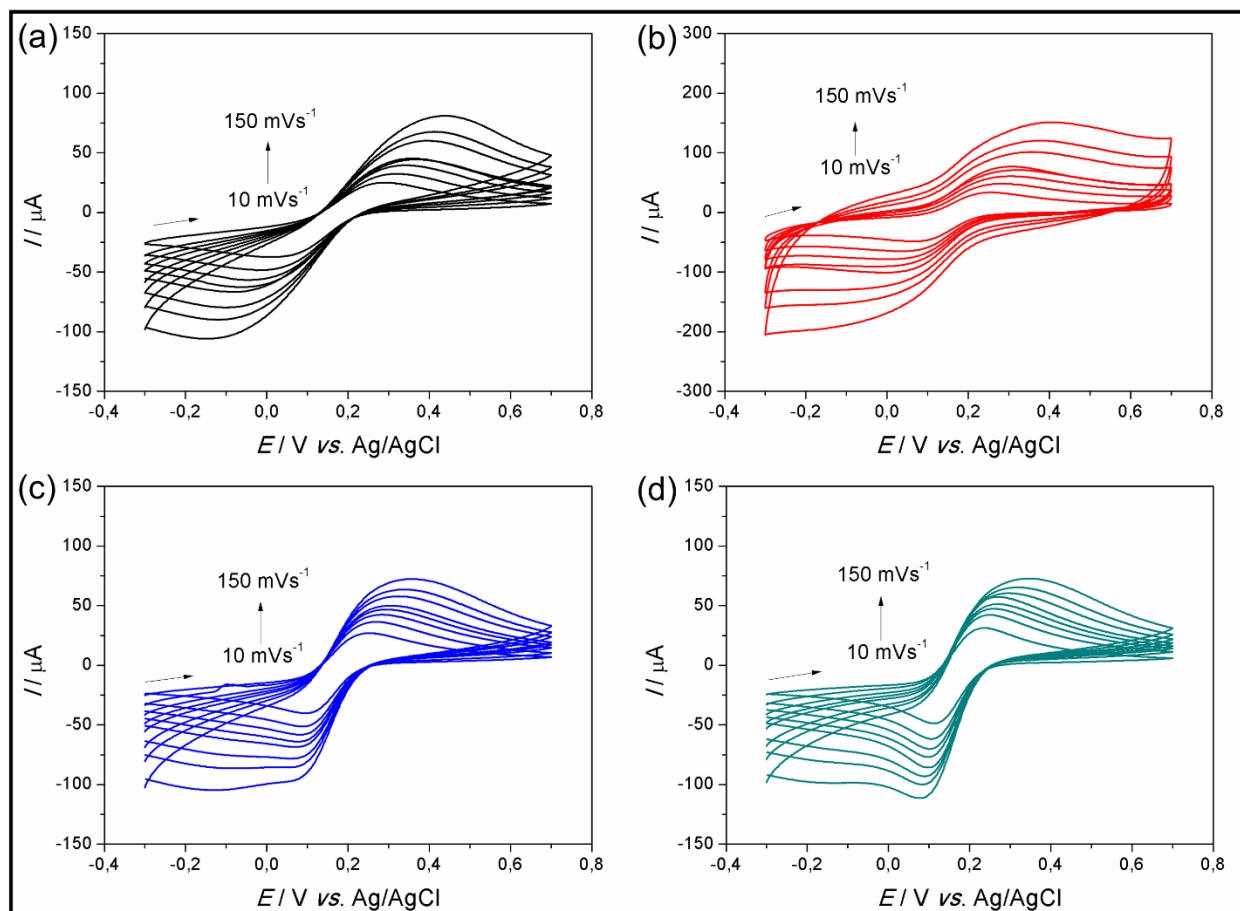
Fonte: Próprio autor.

Para a amostra de CPE os valores de I_{pa} , I_{pc} foram os menores, e o valor de ΔE_p foi o mais elevado em relação as outras amostras modificadas. Com a adição de MWCNT_{COOH} em CPE foi possível observar o aumento de 2,3x da corrente I_{pa} , aumento de 1,2x da corrente I_{pc} , e redução de 1,4x na separação dos picos ΔE_p , sugerindo que a adição deste nanomaterial condutor favorece a resposta eletroquímica de transferência de elétrons em relação ao CPE. A adição de N-MWCNT₇₅₀ resultou em aumento de 2,7x da corrente I_{pa} , 1,3x na corrente I_{pc} , e redução de 1,7x no valor de ΔE_p em relação à CPE, ou seja, uma melhor resposta para reação anódica de oxidação e resposta mais rápida de transferência de elétrons em relação à modificação com MWCNT_{COOH}. Já para a modificação com N-MWCNT₈₅₀, foram obtidos os maiores valores em relação à CPE, observando aumento de 4x na corrente I_{pa} , 1,5x na corrente I_{pc} de -87,38, e redução de 2,5x no valor de ΔE_p , indicando uma melhor resposta em relação as demais amostras modificadas com CNTs. Os valores se encontram próximos do esperado de acordo com os resultados obtidos em trabalho anterior empregando estes nanotubos dopados

com nitrogênio (STEINMETZ *et al.*, 2020), as pequenas diferenças nos valores da resposta eletroquímica são devido as diferentes pastas empregadas, que neste trabalho foram empregadas pasta de carbono, e pasta de carbono vítreo GCPE (do inglês “*glassy carbon paste electrode*”) foram utilizadas por Steinmetz e colaboradores (2020). A partir destes dados preliminares é possível observar uma melhora na resposta eletroquímica com a introdução dos nanotubos para o par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, sugerindo que a introdução de CNTs favorece a transferência de elétrons, eletrocatalisando o processo redox (STEINMETZ *et al.*, 2020). Neste estudo também foi observado que os nanotubos N-MWCNT₈₅₀ demonstraram resultados mais satisfatórios para esta sonda eletroquímica com a razão I_{pa}/I_{pc} mais próxima do ideal ($I_{pa}/I_{pc}=1$), indicando uma maior reversibilidade do processo (NKUNU Z. N. *et al.*, 2017). Além disso, conforme observado no capítulo anterior tanto a condutividade elétrica mais elevada como a estrutura menos defeituosa, ou seja, mais grafitica, podem ter contribuído para a melhor resposta eletroquímica destes nanotubos.

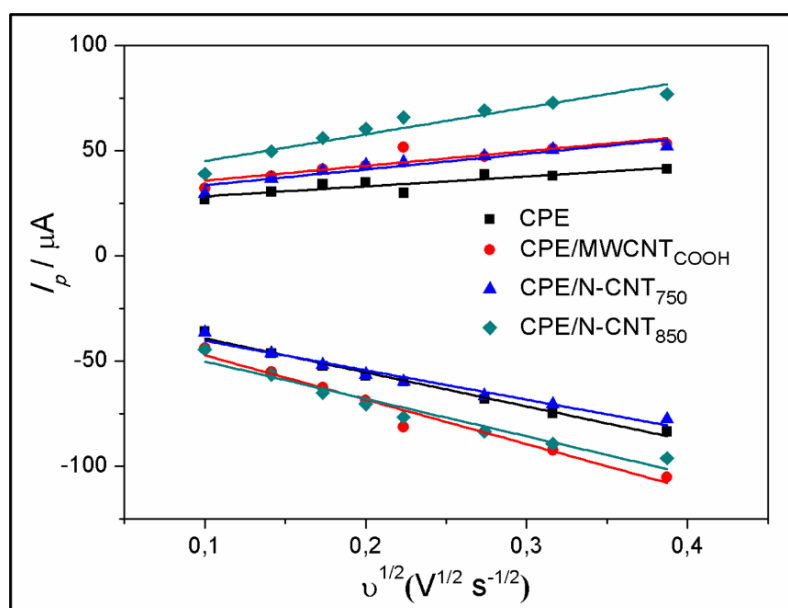
Estudos complementares de voltametria cíclica para corroborar a seleção dos CNTs para etapas posteriores também foram executados a fim de determinar os valores de área eletroativa (A) utilizando a equação de Randles-Sevcik (4.4), e a constante de transferência heterógena de elétrons (k^0) para os eletrodos. Assim, para determinar a área eletroativa destes, foram executados experimentos de voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura (10 a 150mV/s), empregando solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ $5,0 \times 10^{-3} \text{mol.L}^{-1}$ em solução de KCl $0,1 \text{mol.L}^{-1}$, (Figura 24). E verificar a relação entre as correntes de pico anódica e catódica e a raiz quadrada da velocidade de varredura de cada eletrodo estudado (Figura 25).

Figura 24. Voltamogramas cíclicos adquiridos em diferentes velocidades de varredura (10 à 150mV/s) para os eletrodos: (a) CPE; (b) CPE/MWCNT_{COOH}, (c) CPE/N-MWCNT₇₅₀, (d) CPE/N-MWCNT₈₅₀ em $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl.



Fonte: Próprio autor.

Figura 25. Gráfico das retas I_p vs. $v^{1/2}$ para correntes de pico anódica (I_{pa}) e catódica (I_{pc}) para os eletrodos estudados.



Fonte: Próprio autor.

Através do ciclo de varreduras foi possível observar que com o aumento da velocidade de varredura de 10 para 150mV/s, as correntes de pico anódica e catódica de todos os eletrodos variaram de forma linear com a raiz quadrada da velocidade de varredura, sugerindo que o processo de transferência de massa foi controlado por difusão (SILVA, 2015; SILVA, 2009). Além disso, foi observado o deslocamento dos potenciais de pico anódico para valores mais positivos e dos potenciais de pico catódico para valores mais negativos com o aumento da velocidade de varredura, gerando maiores valores de separações de pico (ΔE_p). Por fim, verificou-se para todas as amostras um $\Delta E_p > 59\text{mV}$ independente da velocidade de varredura, e isto sugere que todas as amostras tendiam para um comportamento quase-reversível (CALAÇA, 2015; SILVA, 2015; WANG, 2001).

De modo a confirmar as contribuições dos nanotubos utilizados (MWCNT_{COOH}, N-MWCNT₇₅₀ e N-MWCNT₈₅₀) nos resultados, foi realizada a análise estatística por ANOVA de todos os dados de todas as varreduras (10 a 150mV/s) das amostras, e comparando as correntes de pico anódica de todas as amostras contendo CNTs com a amostra de pasta CPE, a diferença foi significativa ($p < 0,05$), já para as correntes de pico catódica não foi observada diferença significativa ($p > 0,05$) para nenhuma amostra em relação ao eletrodo CPE, e para a diferença entre os potenciais de pico (ΔE_p) foi observada diferença significativa ($p < 0,05$) somente para as amostras CPE/N-MWCNT₇₅₀ e CPE/N-MWCNT₈₅₀ em relação à CPE. A diferença significativa observada para ΔE_p é importante uma vez que este parâmetro está diretamente correlacionado com a cinética de transferência de elétrons heterogênea (k^0), que fornece a informação sobre quão rápido a reação eletroquímica da sonda redox ocorre no eletrodo (LYONS; KEELEY, 2006).

A Tabela 4 apresenta os valores obtidos de coeficiente angular das retas obtidas dos dados de corrente anódica e catódica, e as áreas eletroativas anódica e catódica foram obtidas para os eletrodos.

Tabela 4. Coeficiente angular das retas I_p vs. $v^{1/2}$, e área eletroativa média obtida a partir das retas de corrente de pico anódica e catódica versus $v^{1/2}$.

Eletrodo	Coeficiente angular I_p vs. $v^{1/2}$ (A.V ^{-1/2} .S ^{1/2})				Área eletroativa (cm ²)	
	I_{pa} vs. $v^{1/2}$	R ²	I_{pc} vs. $v^{1/2}$	R ²	Anódica	Catódica
CPE	4,71x10 ⁻⁵	0,765	1,62x10 ⁻⁴	0,985	0,013±0,003	0,0436±0,0004
MWCNT _{COOH}	7,02x10 ⁻⁵	0,780	2,11x10 ⁻⁴	0,966	0,019±0,006*	0,057±0,002*
N-MWCNT ₇₅₀	7,48x10 ⁻⁵	0,89	1,40x10 ⁻⁴	0,966	0,02±0,01 ⁺	0,04±0,01 ⁺
N-MWCNT ₈₅₀	1,27x10 ⁻⁴	0,899	1,78x10 ⁻⁴	0,946	0,034±0,005*	0,049±0,008*

*0,25 0,06; *0,57 0,65; *0,16 0,49

Fonte: Próprio autor.

Os dados obtidos foram tratados estatisticamente por teste *t*-student, e ANOVA, e apesar dos eletrodos modificados demonstrarem aumento tanto na área eletroativa anódica como catódica, pela análise estatística, as diferenças das áreas eletroativas anódica e catódica destes eletrodos em relação ao CPE não foram significativas ($p > 0,05$). Apetrei e colaboradores (2011) evidencia área superficial eletroativa de $7,82 \times 10^{-2} \text{cm}^2$ para eletrodo de CPE contendo nanotubos de carbono. Trabalho mais recente reportado por Madhusudhana e colaboradores (2020) ressalta a elevação da área eletroativa de CPE de $4,7 \times 10^{-2} \text{cm}^2$ para $9,0 \times 10^{-2} \text{cm}^2$ com a introdução de nanotubos de carbono decorados com nanopartículas de bismuto em CPE.

Considerando os resultados mais satisfatórios de ΔE_p do CPE/N-MWCNT₈₅₀ e de forma a confirmar sua escolha para a próxima etapa neste estudo, foi realizada a análise e cálculo da constante de transferência heterogênea de elétrons (k^0) para todos os eletrodos a partir dos dados obtidos nos ciclos de varredura da Figura 25. Para a análise dos eletrodos foi empregado o método de Nicholson (1965) que determina a constante k^0 para sistemas quase-reversíveis controlados por processos difusivos. O valor desta constante pode ser obtido através da equação 5.1:

$$\Psi = k^0 [\pi D n v F / (RT)]^{-1/2} \quad (5.1)$$

Onde:

Ψ = Parâmetro cinético

D = Coeficiente de difusão

n = Número de elétrons

v = Velocidade de varredura

F = Constante de Faraday

R = Constante universal dos gases

T = Temperatura em Kelvin.

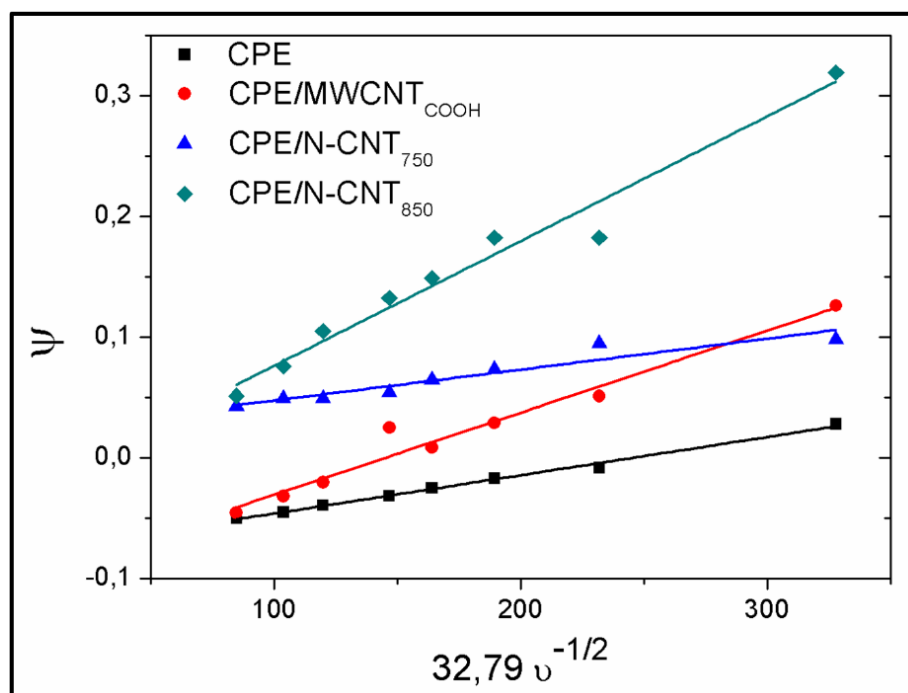
Considerando os valores constantes para a solução de $K_3Fe(CN)_6$, temos que: $n = 1$, $D = 7,6 \times 10^{-6} cm^2 s^{-1}$, $F = 96485 C/mol$, $R = 8,314 J/K.mol$ e $T = 298,15 K$. E assim, o fator $[\pi D n v F / (RT)]^{-1/2}$ resulta em 32,79.

Os valores de Ψ foram determinados empregando a equação 5.2 postulada por Lavagnini e colaboradores (2004) que propõe a relação entre Ψ e ΔE_p para cada velocidade de varredura:

$$\Psi = (-0,6288 + 0,0021n\Delta E_p) / (1 - 0,017n\Delta E_p) \quad (5.2)$$

A partir dos valores obtidos de Ψ foi construído o gráfico com as retas Ψ versus $32,79 v^{1/2}$, como mostrado na Figura 26.

Figura 26. Gráfico de Ψ vs. $32,79 v^{1/2}$ obtido para os eletrodos em solução de $5,0 \times 10^{-3} mol.L^{-1}$ de $K_3Fe(CN)_6$ em $0,1 mol.L^{-1}$ de KCl.



Fonte: Próprio autor.

A partir do gráfico Ψ versus $32,79 v^{1/2}$ (Figura 26) obteve-se as equações das retas de cada eletrodo analisado, assim como a constante de transferência de elétrons (k^0) e o coeficiente de correlação (R^2) dos mesmos. A Tabela 5 apresenta as equações das retas obtidas no gráfico Ψ versus $32,79 v^{1/2}$ e os dados calculados para todos os eletrodos.

Tabela 5. Equação da reta Ψ vs. $32,79v^{1/2}$ e valor do constante de transferência heterogênea dos eletrodos.

Eletrodo	Equação da reta	k^0 (cm/s)	R^2	Aumento
CPE	$\Psi = -0,078 + 3,165 \times 10^{-4}(32,79v^{-1/2})$	$3,165 \times 10^{-4}$	0,994	-
MWCNT _{COOH}	$\Psi = -0,099 + 6,799 \times 10^{-4}(32,79v^{-1/2})$	$6,799 \times 10^{-4}$	0,961	2,15x
N-MWCNT ₇₅₀	$\Psi = +0,022 + 2,559 \times 10^{-4}(32,79v^{-1/2})$	$2,559 \times 10^{-4}$	0,893	0,81x
N-MWCNT ₈₅₀	$\Psi = -0,027 + 1,03 \times 10^{-3}(32,79v^{-1/2})$	$1,03 \times 10^{-3}$	0,966	3,25x

Fonte: Próprio autor.

Como o fator $[\pi D n \nu F / (RT)]^{-1/2}$ da equação 5.1 foi considerado, o valor de k^0 corresponde ao coeficiente angular das equações das retas obtidas para todos os eletrodos. Portanto, através da Tabela 5 pode ser evidenciado que a introdução de CNTs elevou o valor de k^0 do CPE ($k^0 = 3,165 \times 10^{-4}$ cm/s), sendo que para MWCNT_{COOH} o valor de k^0 obtido foi 2,15 vezes maior em relação à CPE, e o valor mais elevado de k^0 foi obtido para o eletrodo CPE/N-MWCNT₈₅₀ ($1,03 \times 10^{-3}$ cm/s), ou seja, um valor 3,25 vezes maior que o CPE. Já para o eletrodo modificado com N-MWCNT₇₅₀ foi observada a redução em 0,81 vezes o valor de k^0 em relação ao CPE, sugerindo que para este eletrodo a transferência de elétrons não foi favorável inclusive em relação ao eletrodo não modificado. Lyons & Keeley (2006) reportam um aumento de 1,6 vezes na constante k^0 de $(2,7 \pm 0,6) \times 10^{-3}$ cm/s para $(4,2 \pm 0,1) \times 10^{-3}$ cm/s com a introdução de nanotubos de carbono de parede única (SWCNTs) em eletrodo de carbono vítreo (GCE).

Neste estudo, os nanotubos N-MWCNT₈₅₀ apresentaram resultados mais satisfatórios para a sonda eletroquímica $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Além disso,

conforme exposto anteriormente, sua maior condutividade elétrica e menos estrutura defeituosa (ou seja, mais gráfica) são características que devem ser consideradas para sua melhor resposta eletroquímica. Além disso, os nanotubos de carbono apresentam diâmetros na faixa dos nanômetros, e um aumento na área superficial específica deve melhorar a atividade eletrocatalítica, uma vez que uma área superficial maior com maior quantidade de sítios ativos é mais propensa à ocorrência de reações redox (LU *et al.*, 2016; PEIGNEY *et al.*, 2001), e CNTs de comprimento maior são mais propensos a se conectar entre si, formando uma rede condutora, conforme reportado em estudos com estes nanotubos (SANTOS *et al.*, 2018).

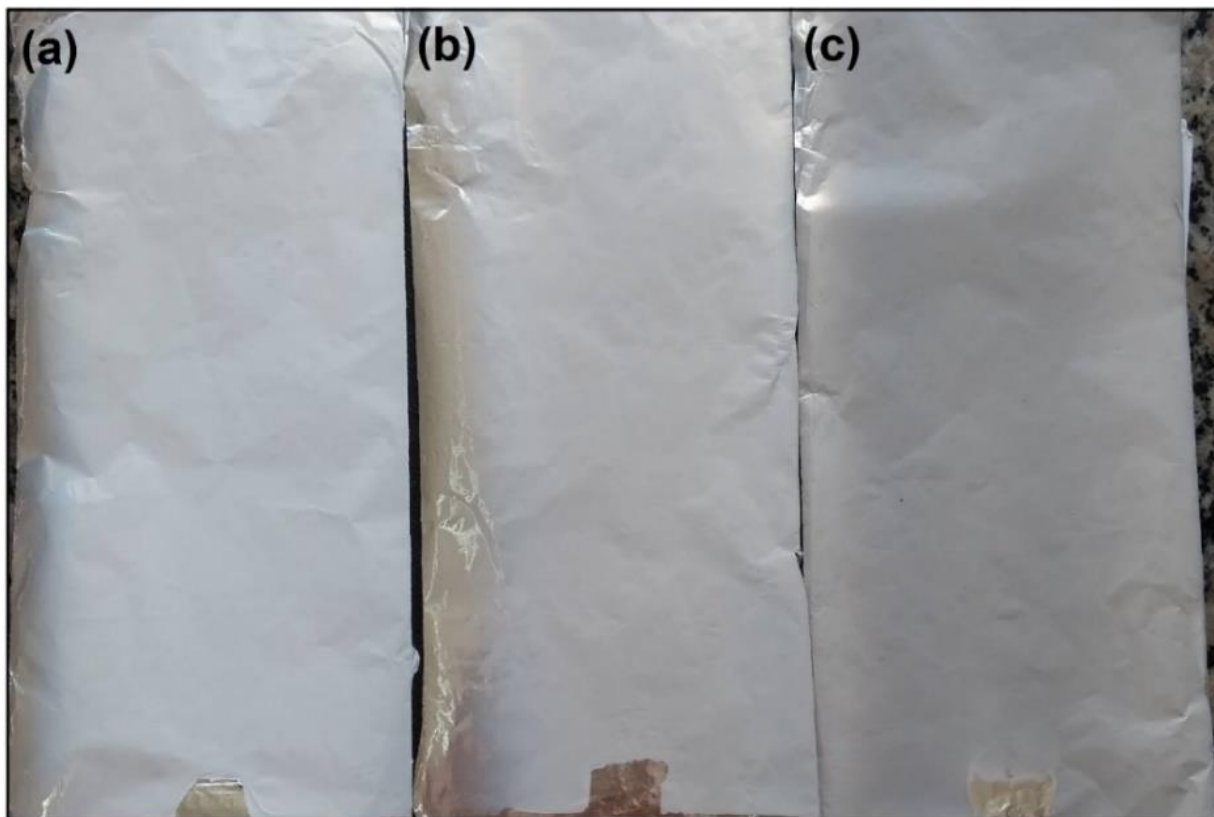
Neste sentido, estas análises permitiram verificar o comportamento eletroquímico dos nanotubos avaliados em presença de uma sonda redox com perfil conhecido, ou seja, a reação de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ que envolve a transferência de um elétron e que exibe perfil quase-reversível ideal (LYONS; KEELEY, 2006). E assim, devido às melhores respostas observadas, os nanotubos de carbono dopados com nitrogênio sintetizados à 850°C (N-MWCNT₈₅₀) foram selecionados para serem empregados na etapa posterior para modificar as nanofibras de poliamida 6 através de tratamento por imersão em solução.

5.3 Etapa 3: Produção das mantas de nanofibras de PA6 com nanotubos de carbono

Para a seleção das mantas de nanofibras, foi realizada a observação durante o processamento por eletrofiação, verificando principalmente a estabilidade do processo. Deste modo, foi observada a estabilidade do cone de Taylor e se haveria gotejamentos da solução sendo expelida na ponta da agulha, e a deposição final da manta na folha de alumínio.

As mantas de nanofibras de poliamida 6 pura e mantas de nanofibras de poliamida 6 com nanotubos de carbono contendo frações de 3% e 5% foram produzidas a partir do processo de eletrofiação, e foram obtidas mantas depositadas em folha de alumínio com dimensão de 11cm de largura por 45cm de altura, conforme pode ser observada na Figura 27.

Figura 27. Mantas de nanofibras: (a) PA6 pura, (b) PA6 com 3% de MWCNT_{COOH}, (c) PA6 com 5% de MWCNT_{COOH}.



Fonte: Próprio autor.

O processo de eletrofiação permitiu a produção das mantas de nanofibras de PA6 pura e modificadas com nanotubos de carbono funcionalizados (MWCNT_{COOH}). Durante a produção da manta de nanofibras de PA6 pura pela eletrofiação foi verificado a estabilidade do cone de Taylor na ponta da agulha, sendo que houve pouca ou quase nula a ocorrência de respingo, e após 2hr foi obtida uma manta branca e densa recobrindo quase toda a totalidade do papel alumínio, como pode ser visualizado na Figura 27 (a).

Durante a produção da manta de nanofibras de PA6 contendo 3% de MWCNT_{COOH} foi observada maior instabilidade no cone de Taylor e consequentemente, maior ocorrência de respingos durante o processo. Esperava-se que a introdução de nanotubos na solução de PA6 gerasse um aumento da viscosidade da solução que poderia levar ao secamento da solução na ponta da agulha. No entanto, a introdução de nanomateriais condutores como os nanotubos de carbono gera um aumento na condutividade elétrica elevando a atração da solução para o coletor e com isso ocorrendo os respingos pela maior atração eletrostática.

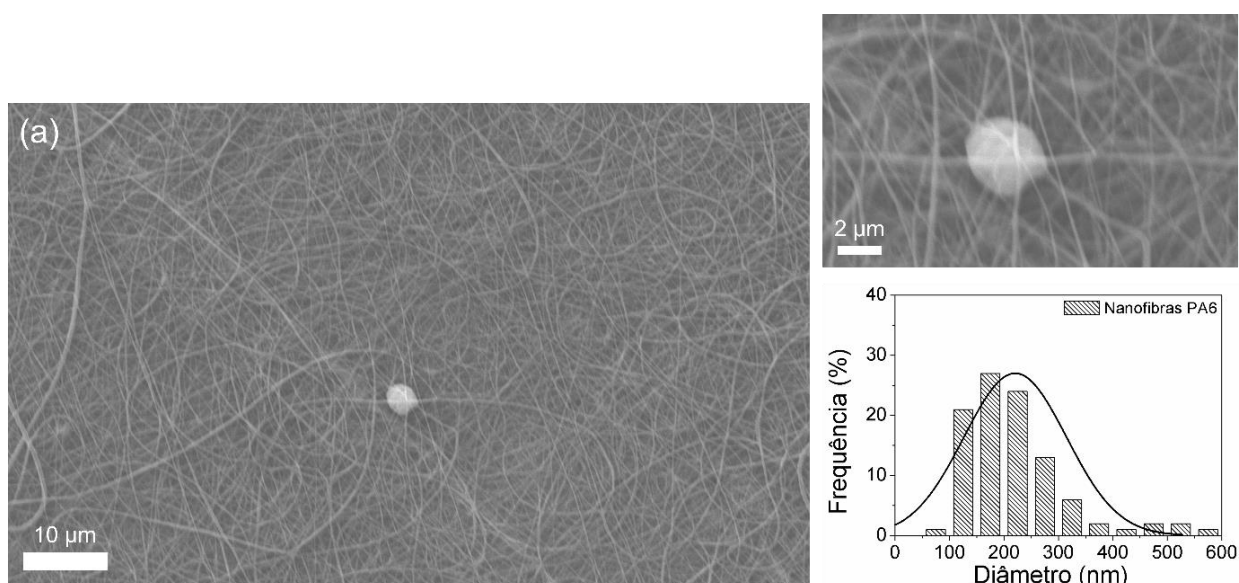
Após 2hr, foi produzida uma manta menos densa e com leve coloração acinzentada conforme representada na Figura 27 (b); e isto se deve à maior instabilidade durante o processo coletando menor quantidade de nanofibras, e a presença dos nanotubos que possuem coloração preta modifica a coloração das nanofibras produzidas, respectivamente.

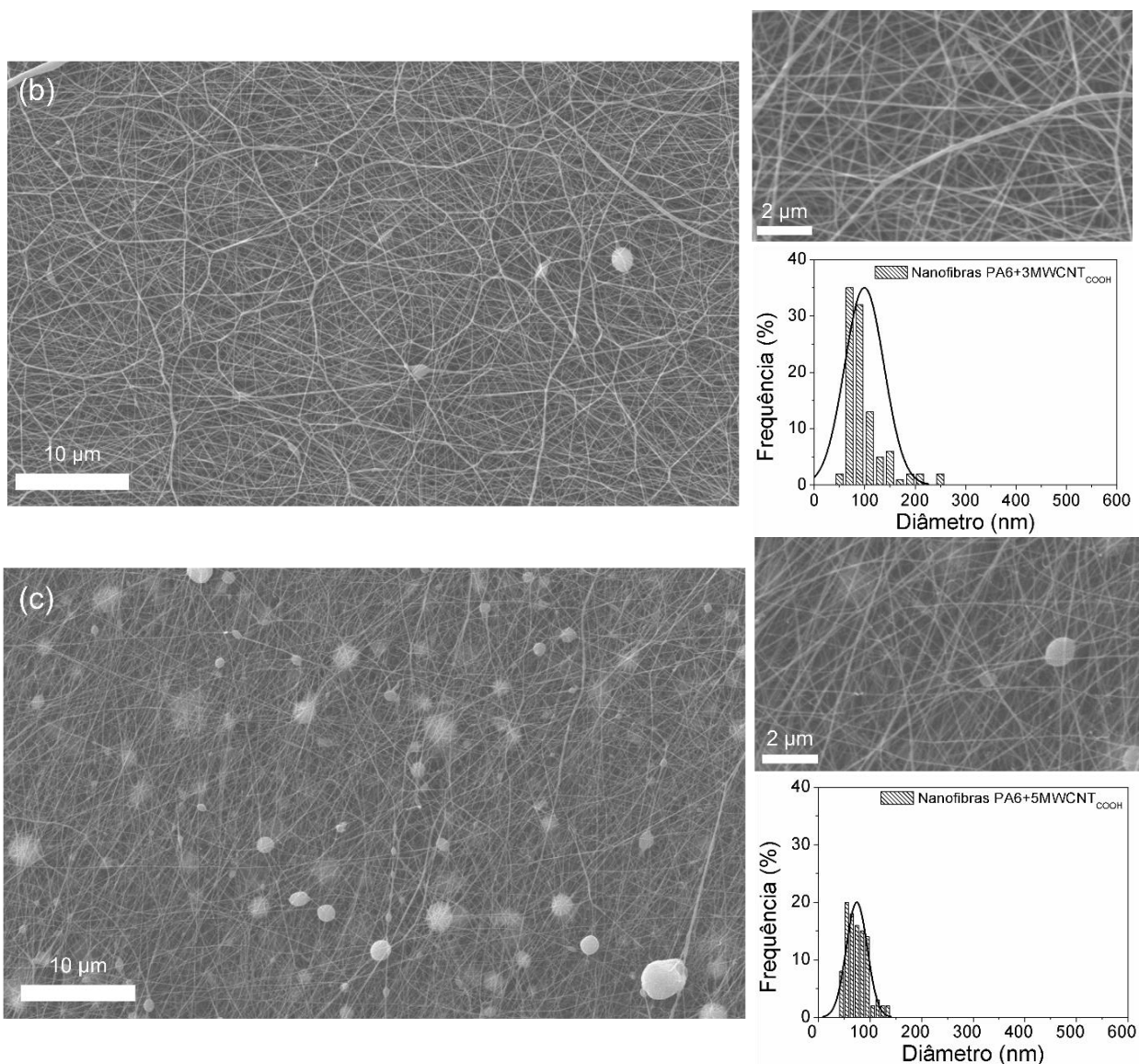
A produção da manta de nanofibras de PA6 com 5% de MWCNT_{COOH} apresentou problemas semelhantes às das nanofibras de PA6 com 3% de MWCNT_{COOH} durante sua produção, ou seja, a instabilidade do cone de Taylor e uma maior ocorrência de respingos. Portanto, pode-se afirmar que a introdução de nanomateriais condutores como nanotubos de carbono alteram a condutividade elétrica da solução, influenciando diretamente na estabilidade da solução durante a eletrofiação. Ao fim do processo, obteve-se uma manta com aspecto acinzentado e menos densa quando comparada com a manta de nanofibras de PA6 pura (Figura 27 (c)).

5.4 Etapa 4: Seleção das mantas de nanofibras

A morfologia das mantas de nanofibras de PA6 pura, com 3% e com 5% de MWCNT_{COOH} foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 28 apresenta as micrografias eletrônicas destas nanofibras e suas respectivas distribuições de diâmetros.

Figura 28. Micrografias e respectivas distribuições de diâmetros das mantas de nanofibras: (a) pura; (b) com 3% de MWCNT_{COOH}; (c) com 5% de MWCNT_{COOH}.





Fonte: Próprio autor.

Manta de nanofibras de poliamida 6 pura foram obtidas, conforme observado pela Figura 28 (a) sendo obtidas mantas de nanofibras densas, composta por nanofibras uniformes. Além disso, a estrutura das mantas é porosa, e com poucas gotas (*beads*). Durante o processamento, foi observada boa estabilidade do cone de Taylor, e homogeneidade da deposição da manta no coletor. O diâmetro médio e desvio padrão dos diâmetros foi de 221 ± 94 nm, e uma distribuição de diâmetros mais larga, de 90 nm a 575 nm, foi observada. O diâmetro médio se encontra de acordo com os resultados da literatura, sendo que Pavliňák e colaboradores (2014) reporta um valor de 250 ± 70 nm, Dias e colaboradores (2019) verificou formação de nanofibras de PA6 com diâmetro médio de 171 ± 11 nm, e diâmetro médio de $80,3 \pm 13,4$ nm foi encontrado por Yang e colaboradores (2019).

A manta de nanofibras de PA6 com 3% de MWCNT_{COOH} foi obtida pela eletrofiação, e a partir da micrografia foi possível verificar manta densa de nanofibras relativamente orientadas, com diferentes diâmetros, porosidade entre as mesmas e a presença de poucas gotas (*beads*). Durante a eletrofiação, foi observada instabilidade do cone de Taylor e a ocorrência de respingos que geram as gotas (*beads*). O diâmetro médio e o desvio padrão dos diâmetros das nanofibras foi de $99 \pm 39\text{nm}$. Através da distribuição de diâmetros é possível observar ampla distribuição de diâmetros, de 54nm a 251nm. E através da análise estatística por ANOVA, foi observada diferença significativa entre os diâmetros das nanofibras puras e nanofibras com 3% de MWCNT_{COOH} ($p < 0,05$).

Através da micrografia das nanofibras de PA6 com 5% de MWCNT_{COOH} foi observada maior presença de defeitos do tipo gotas (*beads*), e isto corrobora com a observação realizada durante sua eletrofiação, a qual apresentou maior gotejamento e instabilidade do jato em relação a nanofibra com 3%. O diâmetro médio e o desvio padrão dos diâmetros destas nanofibras foi de $75 \pm 20\text{nm}$, e a distribuição de diâmetros mais estreita, de 42nm a 133nm com relação a amostra anterior. A redução no diâmetro das nanofibras com o aumento na concentração de nanotubos (de 3 para 5%) também foi observada por da Silva (2013) (reduziu de 108 ± 11 para $83 \pm 11\text{nm}$) e Önal e Dinçer (2018) (redução de 330,3nm para 241,75nm). Ghane e colaboradores (2019) ressaltam que o aumento da concentração de nanotubos leva ao aumento da condutividade elétrica da solução, aumentando a atração e estiramento das cadeias, reduzindo o diâmetro médio das nanofibras finais.

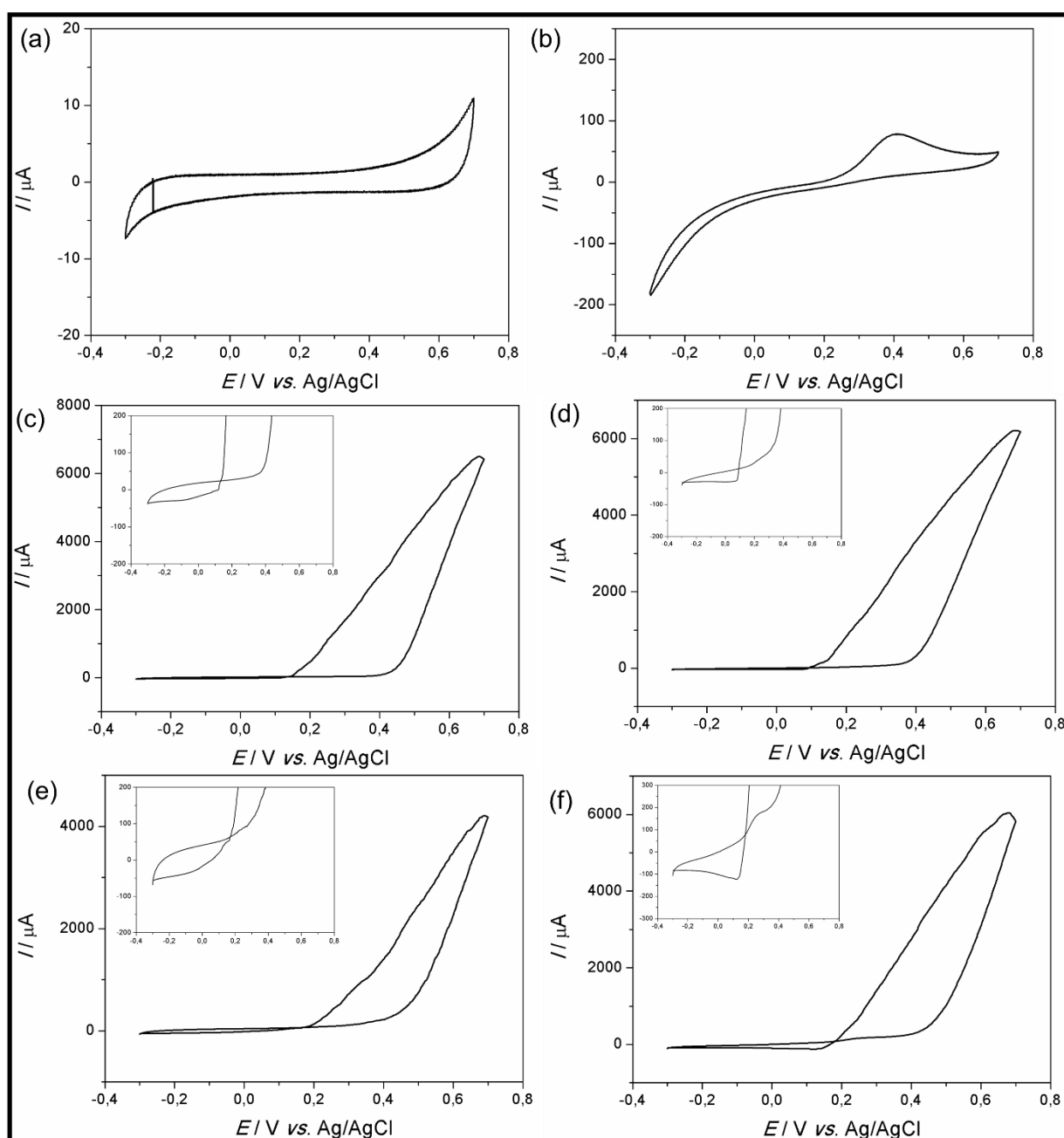
Através da análise estatística por ANOVA, foi observada diferença significativa entre os diâmetros das nanofibras puras e nanofibras com 5% de MWCNT_{COOH} ($p < 0,05$). Neste sentido, as nanofibras com 3% de MWCNT_{COOH} foram escolhidas para os estudos posteriores devido a maior estabilidade durante a eletrofiação, possibilidade de eletrofiar com nanotubos, maior homogeneidade, além de exibir nanofibras mais contínuas e menor presença de defeitos do tipo gotas em relação as nanofibras com 5%.

5.5 Etapa 5: Caracterização do eletrodo baseado em nanoestruturas condutoras

Primeiro, os eletrodos de aço não modificado e modificados com nanofibras de PA6 com 3% de MWCNT_{COOH} (deposição de 20 minutos durante eletrofiação) sem

imersão e modificados com nanofibras de PA6 pura (deposição de 20 minutos durante eletrofação) sem imersão, foram caracterizados eletroquimicamente através de Voltametria Cíclica (CV). As medidas de CV foram conduzidas em uma solução de $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de KCl como eletrólito de suporte contendo $5,0 \times 10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$ de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, e parâmetros de varredura: faixa de potencial de $-0,3$ a $+0,7\text{V}$, a uma taxa de varredura de 50mV/s , conforme pode ser observado na Figura 29.

Figura 29. Voltamogramas cíclicos (velocidade de varredura = 50 mV/s) dos eletrodos: (a) aço em KCl e em Ferri (b), (c) 20 minutos de deposição de nanofibras de PA6 com 3% de $\text{MWCNT}_{\text{COOH}}$ em KCl e em Ferri (d), (e) 20 minutos de deposição de nanofibras de PA pura em KCl e em Ferri (f).



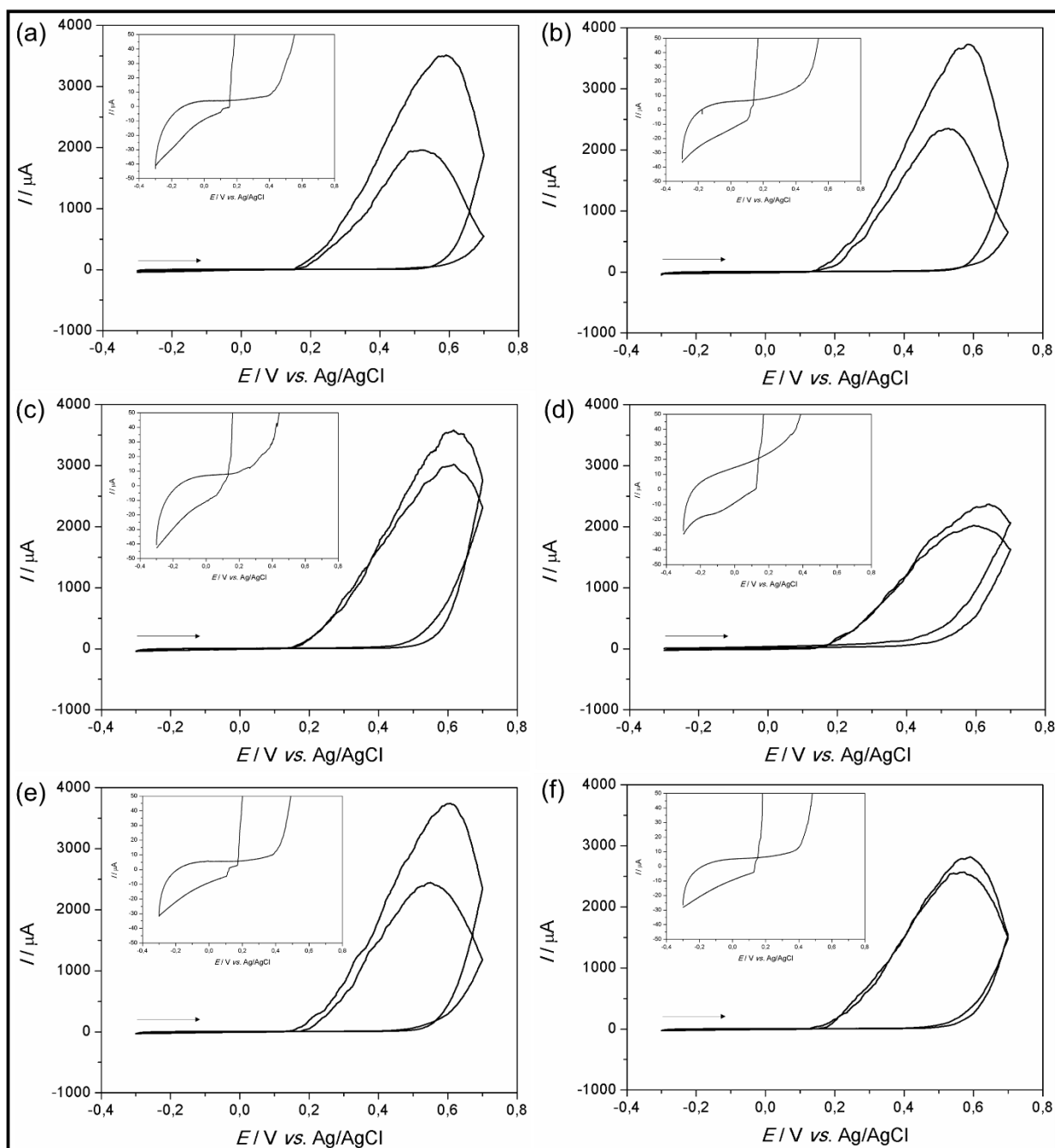
Fonte: Próprio autor.

Com esta análise foi possível verificar que o eletrodo de aço não modificado não apresentou resposta eletroquímica em solução de KCl, e foi visualizada a corrente de pico anódica ($66,89 \mu\text{A}$ em 403mV) no voltamograma deste eletrodo em presença de ferricianeto de potássio. Deve ser mencionado que este aço apesar de inoxidável, quando em presença de íons cloreto (KCl) pode sofrer corrosão agressiva como por fenda ou por pite na sua superfície em soluções estagnadas devido à quebra da camada de passividade pela oxidação do cromo que protege o aço inoxidável de corrosão em ambientes agressivos, por exemplo, pelos íons cloreto (IVERSEN; LEFFLER, 2010; MCGUIRE, 2008). Já para a amostra modificada com nanofibras de PA6 com 3% de $\text{MWCNT}_{\text{COOH}}$ (deposição de 20 minutos durante eletrofiação), foi observado que a partir da varredura de reversão do sinal positivo em $0,7\text{V}$ até aproximadamente o potencial 0V , um sinal com corrente anódica mais elevada em presença de KCl, do que em presença de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. E para as nanofibras de PA6 também foi observado sinal similar, no entanto com corrente anódica mais elevada em presença $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, em relação a KCl. E isto sugere que a presença de $\text{MWCNT}_{\text{COOH}}$ influencia o comportamento eletroquímico. Durante a execução deste ensaio também foi observado que no momento da reversão do sinal havia a formação de pequenas bolhas azuis na superfície da amostra, conforme também evidenciado para as amostras de aço modificados com nanofibras de PA6 com 3% de $\text{MWCNT}_{\text{COOH}}$ após imersão em solução de N- MWCNT_{850} . No entanto, tanto este sinal como a formação de bolhas azuis não foram observados para as amostras de pasta de carbono.

Para definição do tempo de deposição de nanofibras, foram produzidos eletrodos de aço modificados com nanofibras de PA6 com 3% de $\text{MWCNT}_{\text{COOH}}$ (tempos de deposição durante a eletrofiação de 10, 20, 30, 40, 50, 60 minutos) e estes eletrodos foram em seguida imersos por 24h em solução aquosa de nanotubos selecionados na etapa 2 (capítulo 5.2), ou seja, os nanotubos de carbono de parede múltipla dopados com nitrogênio sintetizados à 850°C . Após imersão, estes eletrodos foram limpos em água destilada cuidadosamente para não retirar a camada de nanofibras aderidas, e para remover o surfactante e o excesso de nanotubos que não foram aderidos. Em seguida, os eletrodos foram deixados para secar em ambiente, e foram preparados para caracterização através de CV. As medidas de CV também foram conduzidas em uma solução de $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de KCl como eletrólito de suporte

contendo $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, e os parâmetros de varredura foram os mesmos (faixa de potencial de -0,3 a +0,7V, a uma taxa de varredura de 50mV/s). A Figura 30 apresenta os voltamogramas cíclicos dos eletrodos produzidos em solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl, assim como as imagens inseridas aproximadas.

Figura 30. Voltamogramas cíclicos (velocidade de varredura = 50 mV/s) dos eletrodos: (a) 10, (b) 20, (c) 30, (d) 40, (e) 50 e (f) 60 minutos de deposição de nanofibras de PA6 com 3% de $\text{MWCNT}_{\text{COOH}}/\text{N-MWCNT}_{850}$ em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl.

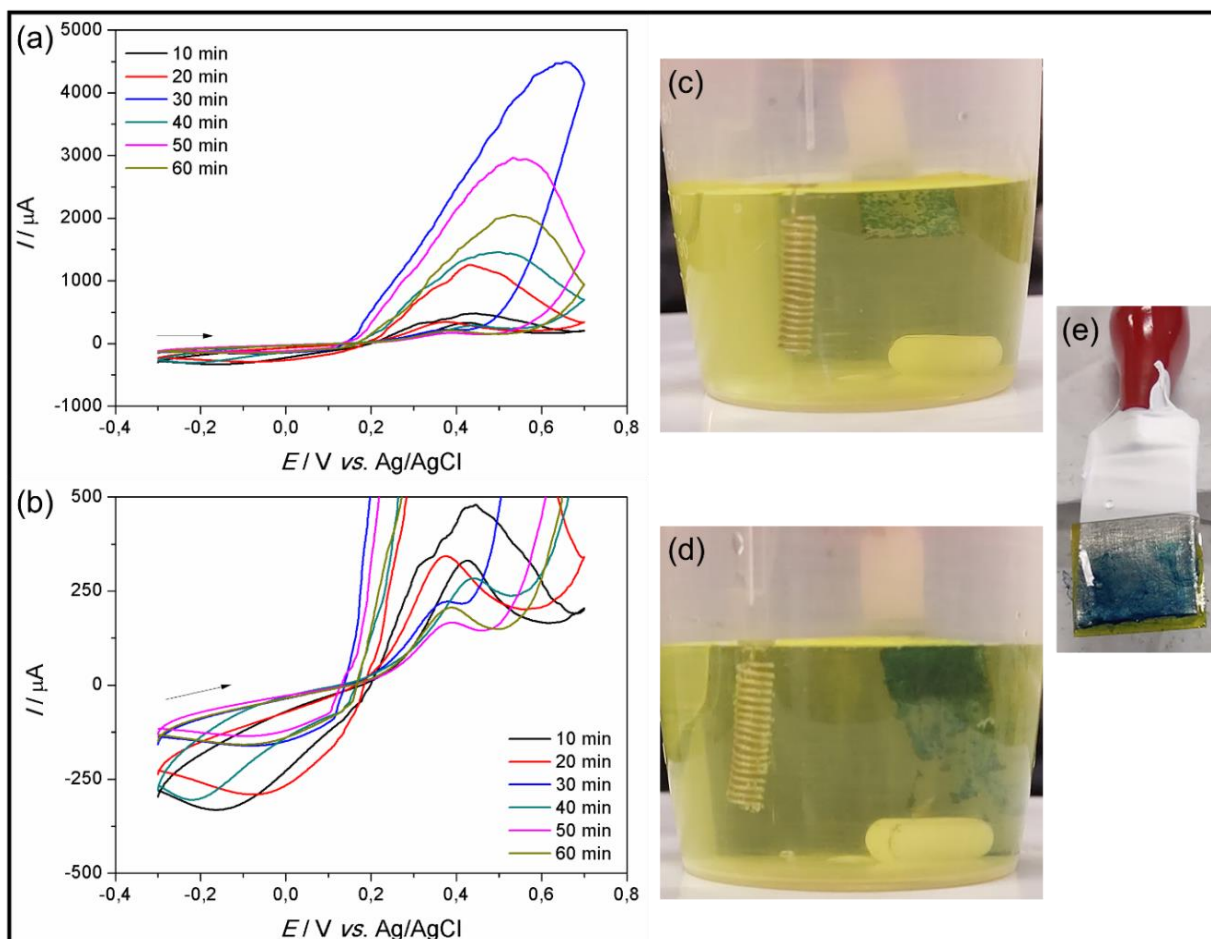


Fonte: Próprio autor.

A partir desta análise também foi observado um sinal para todas as amostras a partir da varredura de reversão do sinal positivo em 0,7V até aproximadamente o

potencial 0V, em presença de KCl. De modo a verificar o comportamento eletroquímico das nanofibras e selecionar o melhor tempo de deposição, foram realizadas medidas em presença de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (Figura 31).

Figura 31. Voltamogramas cíclicos (velocidade de varredura = 50 mV/s) dos eletrodos modificados (a), CVs ampliados (b), início da formação do azul da Prússia (c), término do ensaio (d), e amostra final recoberta com o azul da Prússia (e).



Fonte: Próprio autor.

A partir desta análise foi observada a presença de picos bem definidos de oxidação entre 0,2 e 0,6V e redução entre 0,1 e -0,3V, ou seja, par redox, para as amostras produzidas. No entanto, também foi observado que no momento que ocorria a reversão da do sinal positivo em 0,7V até aproximadamente o potencial 0V, um sinal para todas as amostras, ou seja, o mesmo sinal em presença apenas de solução de KCl. Durante a execução deste ensaio também foi observado que no momento da reversão do sinal havia a formação de pequenas bolhas azuis na superfície da amostra conforme mostrado na Figura 31 (c), e ao final do ensaio, após formação do filme azul, o seu desprendimento da amostra (Figura 31 (d)), e a amostra apresentou a formação de filme azul em sua superfície (Figura 31 (e)).

A formação de coloração azul na superfície de amostras em presença de solução de ferricianeto de potássio tem sido reportada na literatura (NKUNU Z. N. *et al.*, 2017; WINKLER, 1995), recebendo o nome de Azul da Prússia, um pigmento azul redutor químico empregado para processamento fotográfico e como peroxidase artificial de sensores eletroquímicos (NIU *et al.*, 2018). De acordo com Winkler (1995) o excesso de íons CN^- previne a formação deste filme. Conforme foi observado que somente para as amostras modificadas com uma manta de nanofibras porosa apresentaram este sinal, é possível que a elevada área superficial devido a elevada porosidade das nanofibras favorece a penetração de íons Fe^{3+} para sofrerem o processo eletroquímico de redução em Fe^{4+} e formarem o azul da Prússia (DUNBAR; HEINTZ, 1996).

Devido ao sinal gerado na varredura reversa, somente os valores de corrente de pico anódico (I_{pa}) foram determinados para as amostras de aço, e aço modificados com nanofibras de PA6 com 3% de $\text{MWCNT}_{\text{COOH}}$ (deposição de 10, 20, 30, 40, 50, 60 minutos), subtraindo a linha de base e os valores de potencial de pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}) foram determinados para calcular ΔE_p e estão representados na Tabela 6.

Tabela 6. Valores de I_{pa} , I_{pc} , e ΔE_p determinados para os eletrodos estudados.

Eletrodo	I_{pa} (μA)	E_{pa} (mV)	I_{pc}^* (μA)	E_{pc} (mV)	ΔE_p (mV)
Aço	66,89	403	-	-	-
10 min	246,78	419	-331,87*	-163	582
20 min	279,54	369	-291,15*	-75	444
30 min	171,24	370	-161,36*	-83	453
40 min	225,63	433	-305,13*	-220	653
50 min	128,29	372	-135,12*	-104	476

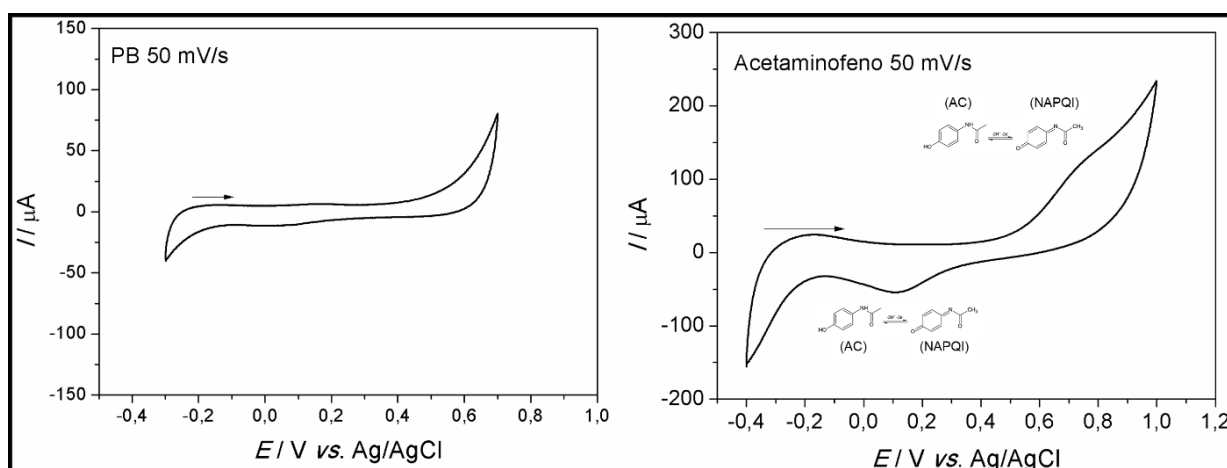
60 min	155,38	382	-158,41*	-96	478
I_{pc} sem subtrair a linha de base			Fonte: Próprio autor.		

A partir dos dados calculados foi observado o aumento significativo na corrente de pico de todas as amostras em relação ao aço não modificado, que apresentou um perfil irreversível, sendo que as amostras apresentaram perfil quase-reversível apesar do sinal detectado. As amostras 10, 20, 30, 40, 50, e 60 apresentaram aumento de 3,7x; 4,2x; 2,6x; 3,4x; 1,9x; 2,3x no valor de I_{pa} , respectivamente. Também deve ser observado o menor valor de ΔE_p para a amostra de 20 minutos, sugerindo que esta manta de nanofibras condutoras flexíveis, contendo dois tipos de nanotubos de carbono, favoreceu a resposta eletroquímica de transferência de elétrons, melhorando a atividade eletrocatalítica em relação ao aço, e as demais amostras. Portanto, esta amostra foi selecionada para verificar seu comportamento em presença do medicamento anti-inflamatório, acetaminofeno.

5.6 Etapa 6: Reprodução do melhor eletrodo e detecção de acetaminofeno

Após a seleção da manta de nanofibras depositadas por 20 minutos. Este eletrodo foi reproduzido e caracterizado eletroquimicamente através de CV, em solução de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de acetaminofeno (AC) em solução tampão-fosfato PB 0,1M pH 7,3. A Figura 32 apresenta o voltamograma cíclico do eletrodo modificado com a manta de nanofibras de PA6 com 3% de $\text{MWCNT}_{\text{COOH}}/\text{N-MWCNT}_{850}$.

Figura 32. Voltamogramas cíclicos (velocidade de varredura = 50 mV/s) do eletrodo de aço modificado com 20 minutos de deposição de nanofibras de PA6 com 3% de $\text{MWCNT}_{\text{COOH}}/\text{N-MWCNT}_{850}$ em solução de tampão-fosfato 0,1M (esquerda) e em $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de AC em solução tampão PB (0,1M) pH 7,3 (direita).



Fonte: Próprio autor.

Através do voltamograma foi observado indício de pico a ser formado entre +0,6 e +0,8V, que se refere à reação de oxidação de acetaminofeno (AC) em N-acetil-*p*-benzoquinona-imina (NAPQI) que envolve a participação de prótons e 2 elétrons (BEITOLLAHI *et al.*, 2019). O pico catódico em 125mV com uma corrente de pico catódica I_{pc} de 28,17 μ A se refere ao processo reverso de redução de NAPQI em AC. Esta faixa de potencial referente a redução se encontra próximo de valores encontrados na literatura (CAO *et al.*, 2018; SHAFIEI *et al.*, 2008; SILVA *et al.*, 2014). Li e Chen (2012) verificaram a influência do pH no perfil eletroquímico de AC, e para um pH 13 foi observado pico catódico em -172mV, um valor próximo do encontrado no presente estudo apesar de condições experimentais diferentes. Fernandes e colaboradores (2015) fabricaram um eletrodo de carbono vítreo (MnFe₂O₄@CNT-N/GCE) modificado com nanotubos de carbono dopados com nitrogênio (CNT-N) funcionalizados com nanopartículas de ferrita de manganês (II) (MnFe₂O₄), observando pico anódico de oxidação em 636mV e catódico de redução em 589mV. Por fim, a detecção de AC utilizando um eletrodo de GCE modificado com nanofibras de carbono dopadas com óxido de estanho (SnO₂) providenciou aumento de 7 vezes na resposta eletroquímica de AC, e segundo os autores esta melhora está associada as fibras de carbono dopadas com metal que apresentam sítios ativos mais propícios para a atividade catalítica de AC (HU *et al.*, 2019).

Para o AC é reportado (CAO *et al.*, 2018; LI; CHEN, 2012) um perfil quase-reversível. Apesar dos dados preliminares apresentados, o presente eletrodo apresenta potencial para ser otimizado e estudado para obter melhores respostas para este e outros importantes analitos. A produção de nanofibras condutoras produzidas a partir da combinação de diferentes nanocompósitos, ou seja, polímeros condutores, grafeno, nanopartículas, e outros nanomateriais, é também promissora a fim de investigar e obter materiais com melhores respostas eletroquímicas. Além disso, estudos complementares de sensibilidade e reprodutibilidade, assim como determinação de importantes parâmetros eletroquímicos, como área eletroativa e a constante de transferência heterógena de elétrons (k^0), podem providenciar respostas mais específicas sobre o comportamento deste eletrodo.

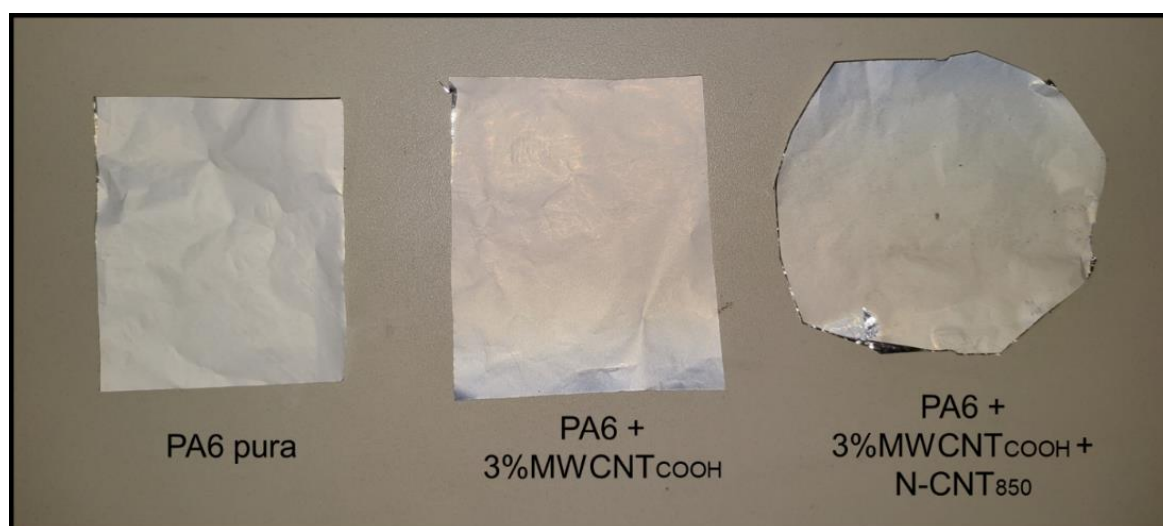
Apesar de ser descrito na literatura a combinação de nanofibras de PA6 com MWCNT_{COOH} (DA SILVA, 2013; SANTOS *et al.*, 2015) e de nanofibras de PA6 com N-MWCNTs (SANTOS *et al.*, 2018) como abordagens para obter sistemas poliméricos

leves e eletricamente condutores. É importante ressaltar que o estudo de um eletrodo contendo mantas de nanofibras de um polímero não condutor, como a PA6, contendo dois diferentes tipos de nanotubos de carbono, funcionalizados e dopados com nitrogênio, é de interesse, uma vez que não existem relatos na literatura deste tipo de nanocompósito tanto para aplicação como sensor eletroquímico como para nenhuma outra aplicação. Além disso, com os dados obtidos vale ressaltar que é possível produzir um nanomaterial com potenciais propriedades de transferência de elétrons e atividade eletrocatalítica em aplicações como sensor eletroquímico ou que tem como requisito tais propriedades, a partir da modificação de um polímero não condutor com nanomateriais condutores como nanotubos de carbono.

5.7 Etapa 7: Caracterização das mantas de PA6 pura e modificadas com nanotubos de carbono

As nanofibras de PA6 pura, PA6 com 3% de $\text{MWCNT}_{\text{COOH}}$ e PA6 com 3% de $\text{MWCNT}_{\text{COOH}}$ imersas em solução de N-MWCNT_{850} foram produzidas através da eletrofiação (Figura 33).

Figura 33. Mantas de nanofibras de PA6 pura, PA6 com 3% de $\text{MWCNT}_{\text{COOH}}$, e PA6 com 3% de $\text{MWCNT}_{\text{COOH}}$ após imersão em N-MWCNT_{850} .

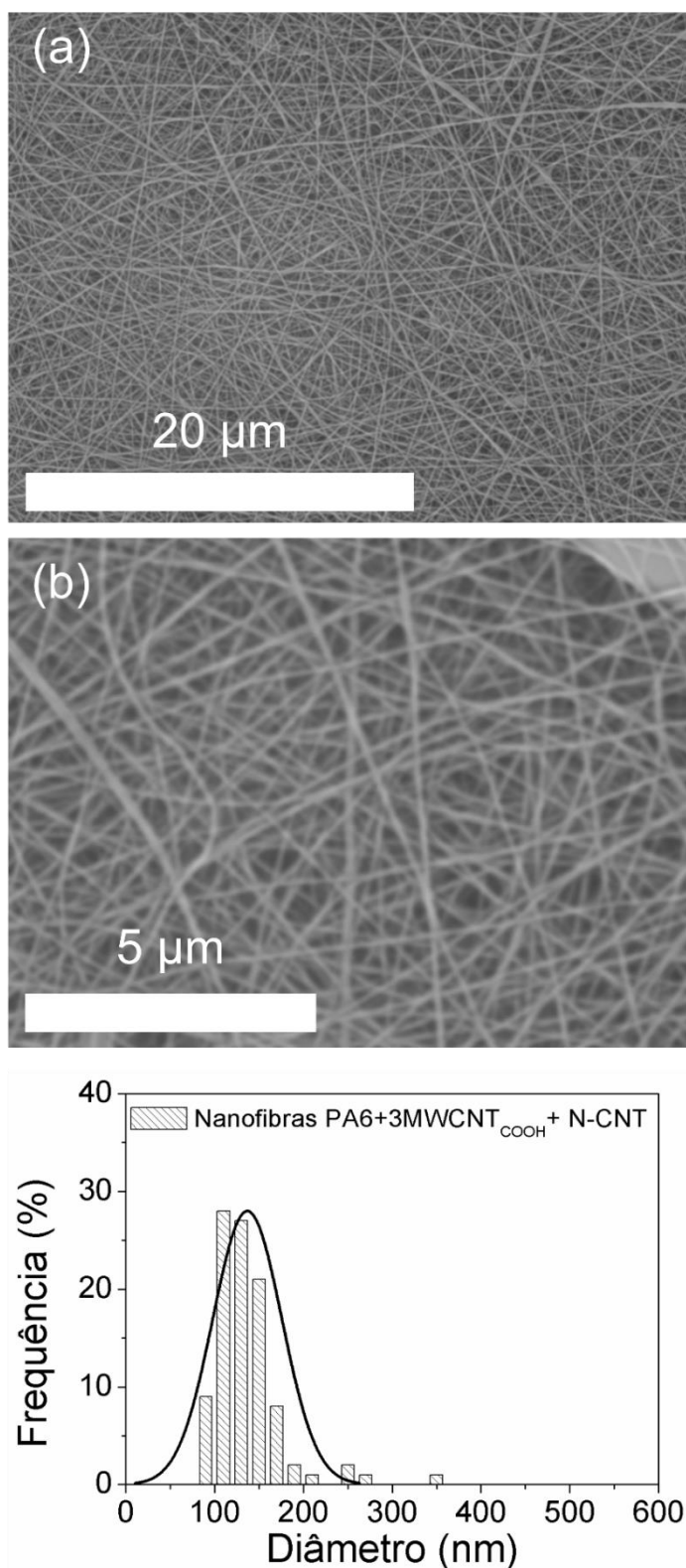


Fonte: Próprio autor.

Através da comparação entre as amostras foi observada a mudança de coloração em relação a manta de nanofibra de PA6 pura. Para a manta contendo 3% de $\text{MWCNT}_{\text{COOH}}$, e PA6 com 3% de $\text{MWCNT}_{\text{COOH}}$ imersas em solução de N-MWCNT_{850} foi observada coloração cinzenta devido a presença dos nanotubos que

possuem coloração preta. A morfologia das mantas de nanofibras de PA6 com 3% de MWCNT_{COOH} imersas em solução de N-MWCNT₈₅₀ está representada na Figura 34.

Figura 34. Micrografias e respectiva distribuição de diâmetros da manta de nanofibras de PA6 com 3% de MWCNT_{COOH} imersas em solução de N-MWCNT₈₅₀ (a) menor e (b) maior ampliação.



Fonte: Próprio autor.

Através da micrografia das nanofibras de PA6 com 3% de MWCNT_{COOH} após a imersão em N-MWCNT₈₅₀ foi observada uma manta com nanofibras densa, porosa, e com pouco ou ausência de defeitos do tipo gotas (*beads*), mesmo após imersão, indicando que a limpeza em água destilada foi eficaz para remover agregados superficiais. Além disto, foi observada maior proximidade entres as nanofibras, provavelmente devido a imersão em N-MWCNTs. O diâmetro médio e desvio padrão dos diâmetros foi de $137 \pm 39\text{nm}$ (Tabela 7), e uma distribuição de diâmetros mais estreita, de 82nm a 349nm, foi observada em relação as nanofibras de PA6 pura. O aumento do diâmetro médio após imersão em solução de N-MWCNTs pode ser devido a adesão dos N-MWCNTs na superfície das nanofibras de PA6 com 3% de MWCNT_{COOH}. Além da provável formação de ligações de hidrogênio entre os átomos de nitrogênio dos N-MWCNTs com os grupos carbonila ($-\text{C}=\text{O}$) na estrutura da PA6, os N-MWCNTs podem se ancorar mecanicamente por interagir com partes dos MWCNT_{COOH} que podem ficar expostas na superfície das nanofibras (DA SILVA, 2013; SANTOS *et al.*, 2018). Através da análise estatística por ANOVA, foi observada diferença significativa entre os diâmetros das nanofibras puras e nanofibras com 3% de MWCNT_{COOH} após a imersão em N-MWCNT₈₅₀ ($p < 0,05$), e diferença significativa entre os diâmetros das nanofibras com 3% de MWCNT_{COOH} e as nanofibras com 3% de MWCNT_{COOH} após a imersão em N-MWCNT₈₅₀ ($p < 0,05$).

Apesar de não ser verificada a presença de agregados superficiais que poderiam sugerir a presença dos N-MWCNTs, uma análise morfológica utilizando microscópicos eletrônicos de varredura com maiores ampliações poderia providenciar informações mais precisas sobre a adesão dos N-MWCNTs nas nanofibras de PA6 com 3% de MWCNT_{COOH}.

A fim de investigar a incorporação de N-MWCNT₈₅₀ após imersão, as mantas de PA6 com 3% de MWCNT_{COOH} antes e após imersão foram pesadas e houve um aumento de 2,27% na massa após a imersão conforme detalhado na Tabela 7.

Tabela 7. Variação da massa e diâmetro médio após imersão em N-MWCNT₈₅₀.

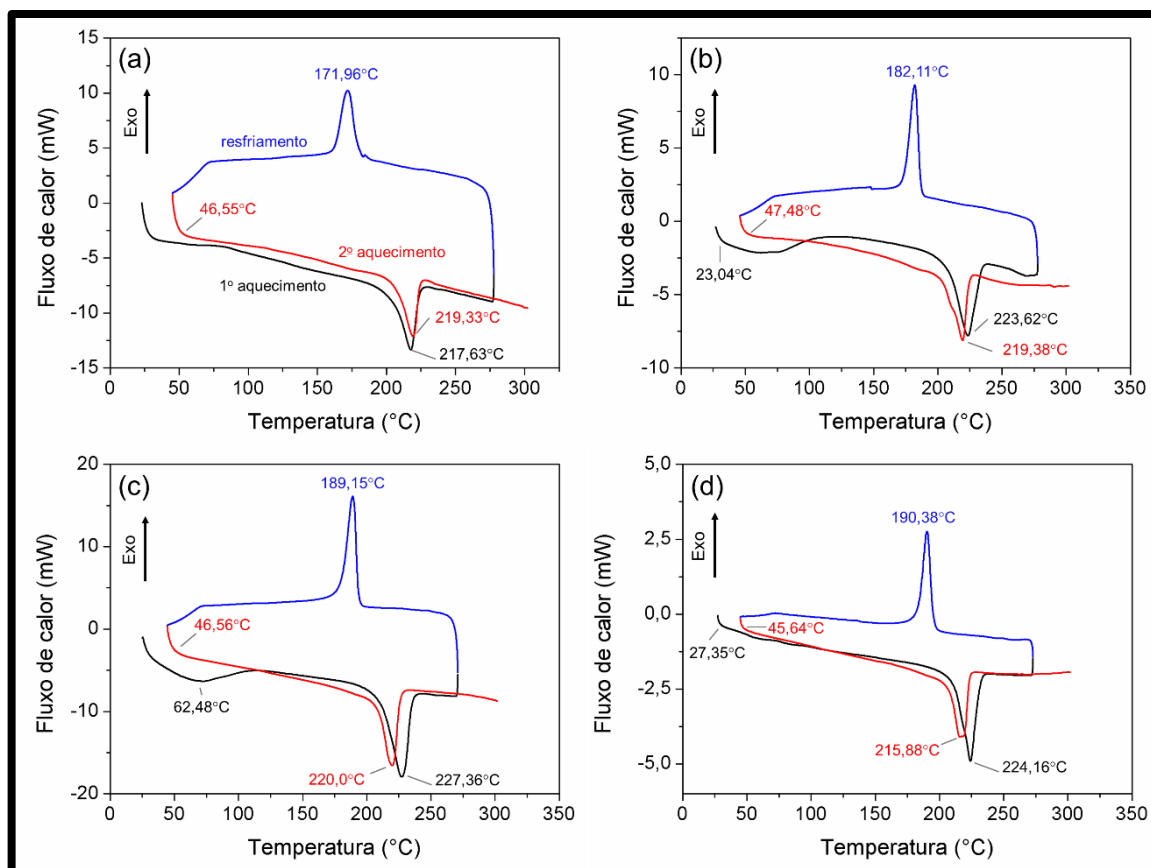
Amostras	Massa (mg)	Mudança de massa (%)	Diâmetro médio (nm)
----------	------------	----------------------	---------------------

PA6	-	-	221 ± 94
PA6/MWCNT _{COOH}	52,9	-	99 ± 39
PA6/MWCNT _{COOH} /N-MWCNT	54,1	2,27	137 ± 39

Fonte: Próprio autor.

As nanofibras produzidas também foram caracterizadas por análise calorimétrica DSC e TGA. O termograma da análise térmica diferencial (DSC) de todas as amostras está representado na Figura 35, e a Tabela 8 apresenta os resultados calculados a partir dos termogramas.

Figura 35. Termogramas do (a) *pellet* de PA6, (b) nanofibras de PA6 pura, (c) nanofibras de PA6 com 3% de MWCNT_{COOH}, e (d) de PA6 com 3% de MWCNT_{COOH} após imersão em N-MWCNT₈₅₀.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 8. Valores determinados de ΔT , ΔH_v , R.S., $T_{m,1}/T_{m,2}$, ΔH_m , e X_c .

Amostras	ΔT (K)	ΔH_v (J/g)	R.S. (%)	$T_{m,1}/T_{m,2}$ (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
<i>Pellets</i> de PA6	-	-	-	217,6/219,6	68,7	36
Nanofibras PA6	355,4	82,5	28,3	223,6/219,4	78,6	41
PA6/MWCNT _{COOH}	360,7	135,3	25,0	227,4/220,0	84,2	46
PA6/MWCNT _{COOH} /N-MWCNT	283,9	2,1	0,6	224,2/215,9	28,0	15

Fonte: Próprio autor.

No termograma das nanofibras de PA6 pura pode ser verificado no primeiro aquecimento uma endoterma em 23,04°C com absorção de calor de -79,31J/g, que representa a temperatura para ocorrer absorção de calor para evaporação de solvente residual, ou seja, o ácido fórmico empregado para a solubilização da PA6. De acordo com da Silva e Bretas (2012) a presença da endoterma neste ponto pode ocorrer também devido à presença e relaxação de fase rígida amorfa. Em 223,62°C no primeiro aquecimento, é verificado pico endotérmico com absorção de calor de -78,61J/g. Durante o resfriamento é observado pico exotérmico em 182,11°C com liberação de calor de 62,59J/g. No segundo aquecimento pode ser verificada temperatura de transição vítrea T_g em 47,48°C, e pico endotérmico em 219,38°C com absorção de calor de -56,39J/g. A porcentagem de cristalinidade para as nanofibras de PA6 encontrada a partir do $\Delta H_f = 78,61\text{J/g}$, segundo a equação 4.1, foi de 41%. Houve aumento de quase 14% na cristalinidade, indicando que a formação das nanofibras leva a uma maior organização das cadeias devido ao estiramento das mesmas provocado pelo processo de eletrofiação (DA SILVA; BRETAS, 2012). A partir da Tabela 7, foi observado uma maior porcentagem de solvente residual (28,3%) calculada pela equação 4.2 para esta amostra em relação as demais.

Para a manta de nanofibras PA6 com 3% de MWCNT_{COOH} foi verificado endoterma no primeiro aquecimento em 62,48°C com absorção de calor de -82,51J/g,

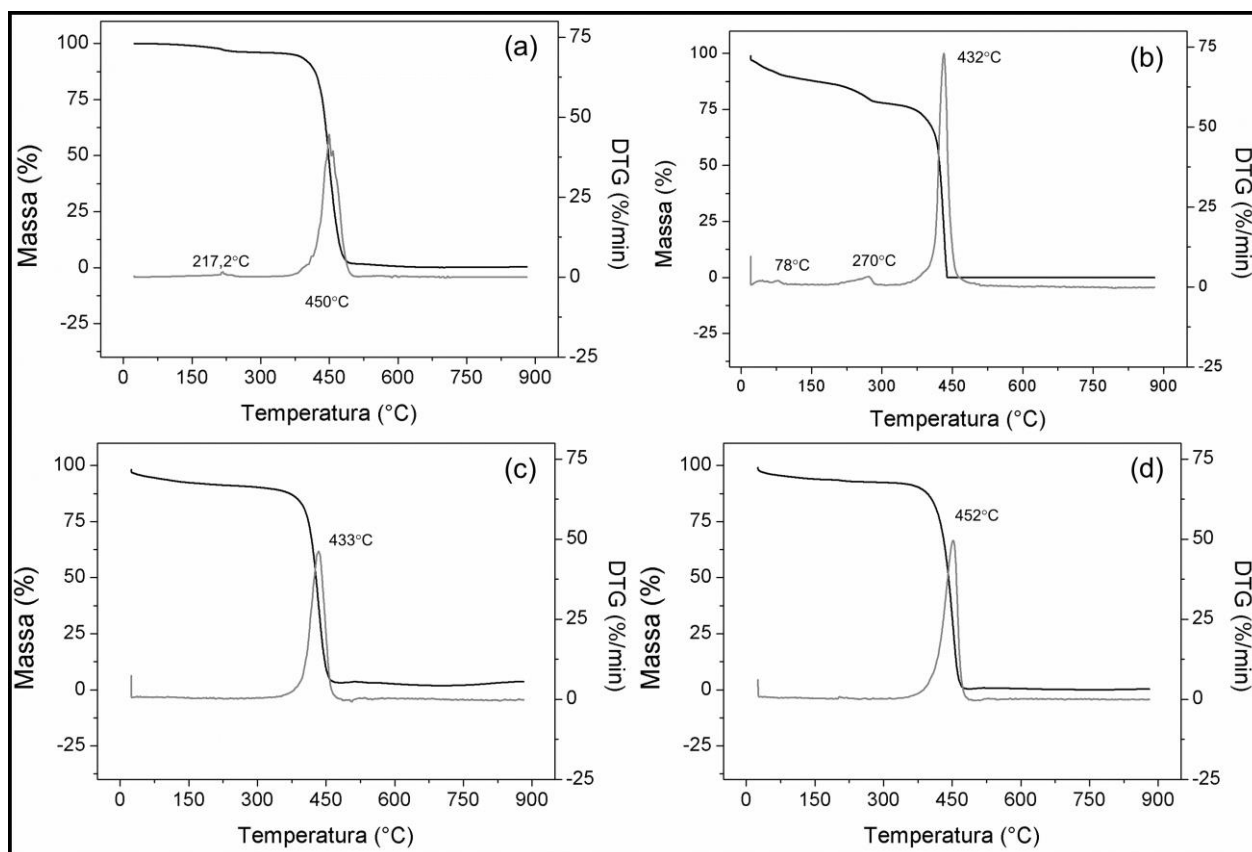
representando a evaporação de solvente residual, sendo a porcentagem também elevada de 25%. Em 227,36°C no primeiro aquecimento, é observado pico endotérmico com absorção de calor de -84,16J/g. No resfriamento é observado pico exotérmico em 189,15°C com liberação de calor de 68,81J/g. E no segundo aquecimento pode ser verificada temperatura de transição vítrea T_g em 46,56°C, e pico endotérmico em 220°C com absorção de calor de -67,63J/g. A porcentagem de cristalinidade calculada ($\Delta H_f = 84,16\text{J/g}$) aumentou quase 28% em relação a manta de nanofibras PA6 pura e de 12% em relação a PA6 com 3% de MWCNT_{COOH}, e isto sugere que os nanotubos provavelmente atuam como agente nucleante orientando as cadeias poliméricas da PA6 durante a eletrofiação. Ghane e colaboradores (2019) estudaram a influência da concentração de nanotubos no comportamento térmico de nanofibras de PA6, e de acordo com os autores estes nanotubos exercem grande influência na nucleação e organização das cadeias poliméricas ao longo do eixo dos nanotubos. Da Silva (2013) reporta que para concentrações maiores de MWCNT_{COOH}, a cristalinidade pode reduzir devido a formação de aglomerados de nanotubos.

Para a amostra imersa em N-MWCNT₈₅₀ foi observado endoterma em 27,35°C com absorção de calor de -10J/g, representando a evaporação de solvente residual, com menor porcentagem (0,6%). Ainda no primeiro aquecimento foi observada a endoterma em 224,16°C com absorção de calor de -28,02J/g. No resfriamento é observado pico exotérmico em 190,38°C com liberação de calor de 20,62J/g. E no segundo aquecimento pode ser verificada temperatura de transição vítrea T_g em 45,64°C, e pico endotérmico em 215,88°C com absorção de calor de -20,48J/g. A porcentagem de cristalinidade calculada ($\Delta H_f = 28,02\text{J/g}$) para esta amostra foi aproximadamente 140% menor em relação aos *pellets*, 173% menor em relação a manta de nanofibras PA6 pura e de 206% menor em relação a PA6 com 3% de MWCNT_{COOH}. A redução da cristalinidade para esta amostra pode ser devido a formação de aglomerados de nanotubos na superfície das nanofibras.

As temperaturas de evaporação do solvente, de transição vítrea T_g , T_{m1} , T_{m2} e T_c encontradas para as amostras estão de acordo com resultados da literatura (DA SILVA; BRETAS, 2012; GHANE; MAZINANI; GHAREHAGHAJI, 2019; MERCANTE *et al.*, 2015).

A análise termogravimétrica das mantas pode ser visualizada na Figura 36 e a Tabela 9 apresenta os resultados esperados.

Figura 36. Análise termogravimétrica do (a) pellet de PA6, (b) nanofibras de PA6 pura, (c) nanofibras de PA6 com 3% de MWCNT_{COOH}, e (d) de PA6 com 3% de MWCNT_{COOH} após imersão em N-MWCNT₈₅₀.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 9. Valores determinados de T_{onset} , T_{max} , e porcentagem de resíduo em 600 °C.

Amostras	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	Resíduo (% em 600 °C)
Pellets de PA6	425	450	0,5
Nanofibras PA6	421	432	0
PA6/MWCNT _{COOH}	409	433	2,5
PA6/MWCNT _{COOH} /N-MWCNT	417	452	0,4

Fonte: Próprio autor.

A partir da análise termogravimétrica da manta de nanofibras PA6 pura (b) pode ser visualizada perda de massa em 78°C (8,95%), e em 270°C (20,1%) correspondendo a solvente residual. Conforme verificada na análise por DSC, esta amostra apresentou considerável porcentagem de solvente residual (28,3%). A decomposição térmica inicia-se em torno de 421°C (T_{onset}), e pela curva da derivada da perda de massa em relação ao tempo (DTG), o pico com maior perda de massa é verificado em 432°C ($T_{\text{máx}}$). O valor de resíduo em 600°C não determinado indica que esta amostra se decompôs antes desta temperatura.

Para a manta de nanofibras com 3% de MWCNT_{COOH} (c) foi verificada que a decomposição térmica se iniciou em torno de 409°C (T_{onset}), e pela curva da derivada da perda de massa em relação ao tempo (DTG), o pico com maior perda de massa é verificado em 433°C ($T_{\text{máx}}$), ou seja, valores próximos ao da manta de nanofibras pura. Para esta amostra não foi verificada considerável perda de massa conforme observado para a nanofibra de PA6 pura, sugerindo que a presença dos CNTs melhora a estabilidade térmica destas nanofibras devido as interações de hidrogênio entre a poliamida e os grupos polares dos MWCNT_{COOH} (SANTOS *et al.*, 2015). O valor de resíduo em 600°C foi de 2,5, um valor mais elevado em relação as demais mantas.

Com a imersão em N-MWCNT₈₅₀ (d) foi observado que a decomposição térmica se iniciou em torno de 417°C (T_{onset}), e o pico com maior perda de massa é verificado em 452°C ($T_{\text{máx}}$). Uma temperatura mais alta em relação as demais amostras, indicando que a presença de dois tipos de nanotubos desloca a temperatura de degradação máxima das nanofibras para valores mais elevados. O valor de resíduo em 600°C encontrado foi de 0,4, um valor próximo do encontrado para os *pellets* de PA6, e maior do que para as nanofibras puras indicando que há presença de resíduos que suportam temperaturas elevadas de até 600°C.

Cai e colaboradores (2012) estudaram a influência da concentração de nanotubos na estabilidade térmica de nanofibras de PA6. Os autores observaram aumento da porcentagem de resíduo, e aumento na $T_{\text{máx}}$ com o aumento da concentração de nanotubos nas nanofibras, indicando que a presença de nanomateriais com excelentes propriedades de estabilidade térmica melhoraram a

estabilidade térmica das nanofibras, através da migração dos nanotubos para a superfície das nanofibras atuando como barreira de proteção e isolante térmico.

6. CONCLUSÃO

O presente trabalho apresentou a produção de uma nova nanoestrutura nanocondutora baseada em nanofibras de poliamida 6 modificadas com nanotubos de carbono funcionalizados e dopados (MWCNT_{COOH} e N-MWCNTs) para detecção eletroquímica de acetaminofeno. A nanoestrutura desenvolvida neste estudo baseou-se em trabalhos preliminares enfatizando a eficiência da incorporação de nanotubos de carbono tanto dopados como funcionalizados em mantas de nanofibras.

A produção da nanoestrutura foi conduzida em etapas. Primeiro, foi possível estudar o comportamento eletroquímico de 3 diferentes nanotubos (MWCNT_{COOH}, N-MWCNT₇₅₀, e N-MWCNT₈₅₀) em presença de uma sonda eletroquímica conhecida, [Fe(CN)₆]⁴⁻/[Fe(CN)₆]³⁻. Os nanotubos N-MWCNT₈₅₀ demonstraram melhor comportamento eletroquímico, e maior constante de transferência heterógena de elétrons (k^0), sendo selecionado para as etapas posteriores.

A partir de observação por MEV da produção de diferentes mantas de nanofibras de PA6 contendo MWCNT_{COOH} foi possível selecionar a manta contendo 3% desta nanomaterial. A produção de um eletrodo de aço modificado com mantas de nanofibras de PA6 com 3% de MWCNT_{COOH} com diferentes tempos de deposição de nanofibras, e após imersão em N-MWCNT₈₅₀ foi relatada, assim como o estudo de seu comportamento eletroquímico em [Fe(CN)₆]⁴⁻/[Fe(CN)₆]³⁻. Devido a maior valor de I_{pa} e menor valor de ΔE_p , a amostra de 20 minutos de deposição de nanofibras foi selecionada para a detecção eletroquímica de acetaminofeno, demonstrando I_{pc} bem definida.

A partir da pesagem das nanofibras, verificou-se o aumento da massa após a imersão em N-MWCNT₈₅₀. A micrografia das nanofibras após imersão revelou aumento no diâmetro após imersão. A análise térmica por DSC permitiu verificar aumento da cristalinidade e teor de solvente residual (R.S.) para amostras eletrofiadas e redução após imersão em N-MWCNT₈₅₀. E através da análise termogravimétrica, foi verificada que a estabilidade térmica da manta de nanofibras é influenciada pela presença de uma nanomaterial com excelentes propriedades de estabilidade térmica, como os nanotubos de carbono.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

A produção de eletrodos baseados em nanoestruturas condutoras como nanofibras poliméricas contendo nanotubos de carbono é promissora para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos para diversos analitos de interesse. A produção destas nanoestruturas em substratos (como ITO ou FTO) comumente empregados em análises eletroquímicas é fortemente recomendada para melhorar as respostas eletroquímicas.

Análises eletroquímicas por espectroscopia de impedancia eletroquímica EIS, para verificar a resistência e como a presença de uma membrana poderia passivar ou melhorar a resposta eletroquímica são recomendadas. Estudos complementares para determinar a sensibilidade, assim como a área eletroativa e a constante de transferência heterogênea de elétrons (k^0), podem providenciar respostas importantes sobre o comportamento deste eletrodo.

Além disso, a modificação da manta de nanofibras de PA6/MWCNT_{COOH} com imersão em N-MWCNTs deve ser analisada morfologicamente empregando microscópicos eletrônicos de varredura com maiores ampliações a fim de verificar a adesão destes nanotubos nas nanofibras.

O presente estudo é promissor para aplicações em outros analitos, assim como serve de base para a produção de eletrodos contendo outras combinações de nanocompósitos como polímeros condutores, e diferentes nanomateriais condutores, como o grafeno.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

ADJIZIAN, J. *et al.* Boron- and nitrogen-doped multi-wall carbon nanotubes for gas detection. **Carbon**, v. 66, p. 662–673, 2013.

AHN, B. W.; KANG, T. J. Preparation and characterization of magnetic nanofibers with iron oxide nanoparticles and poly(ethylene terephthalate). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, n. 2, p. 1567–1575, 15 jul. 2012.

ALEIXO, L. M. VOLTAMETRIA: CONCEITOS E TÉCNICAS. **Revista Chemkeys**, v. 3, p. 1–21, 2018.

ALIZADEH, T. *et al.* Voltammetric determination of ultratrace levels of cerium (III) using a carbon paste electrode modified with nano-sized cerium-imprinted polymer and multiwalled carbon nanotubes. **Microchim Acta**, v. 183, n. 3, p. 1123–1130, 2016.

ALMETWALLY, A. A. *et al.* Technology of nano-fibers: Production techniques and properties - Critical review. **Journal of the Textile Association**, v. 78, n. 1, p. 5–14, 2017.

ALVES, A. P. P. *et al.* Poly(3-hexylthiophene)-multi-walled carbon nanotube (1:1) hybrids: Structure and electrochemical properties. **Electrochimica Acta**, v. 209, p. 111–120, 10 ago. 2016.

AMARAL, T. K. M. *et al.* The effect of debris on the adsorption and electron-transfer capacity at the interface of oxidized carbon nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, v. 388, n. November 2019, p. 124379, 2020.

AMELI, A. *et al.* Effects of synthesis catalyst and temperature on broadband dielectric properties of nitrogen-doped carbon nanotube/polyvinylidene fluoride nanocomposites. **Carbon**, v. 106, p. 260–278, 2016.

ANIK, U. Electrochemical medical biosensors for POC applications. In: **Medical Biosensors for Point of Care (POC) Applications**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2017. p. 275–292.

AOUAJ, M. A. *et al.* Comparative study of ITO and FTO thin films grown by spray pyrolysis. **Materials Research Bulletin**, v. 44, n. 7, p. 1458–1461, jul. 2009.

APETREI, C. *et al.* Carbon paste electrodes made from different carbonaceous materials: Application in the study of antioxidants. **Sensors**, v. 11, n. 2, p. 1328–1344, 2011.

AQEL, A. *et al.* Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 5, n. 1, p. 1–23, 2012.

ARJMAND, M. *et al.* Effect of synthesis catalyst on structure of nitrogen-doped carbon nanotubes and electrical conductivity and electromagnetic interference shielding of their polymeric nanocomposites. **Carbon**, v. 98, p. 358–372, 2016.

ARJMAND, M.; SUNDARARAJ, U. Electromagnetic interference shielding of Nitrogen-doped and Undoped carbon nanotube/polyvinylidene fluoride nanocomposites: A comparative study. **Composites Science and Technology**, v. 118, p. 257–263, 2015.

ATES, M. A review study of (bio)sensor systems based on conducting polymers. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, n. 4, p. 1853–1859, 2013.

AYDOGDU, M. O. *et al.* Novel electrospun polycaprolactone/graphene oxide/Fe₃O₄ nanocomposites for biomedical applications. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 172, p. 718–727, 2018.

BALASUBRAMANIAN, K.; BURGHARD, M. Chemically Functionalized Carbon Nanotubes. **Small**, v. 2, p. 180–192, 2005.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. [s.l.] John Wiley & Sons Inc: New York, 2001.

BEITOLLAHI, H. *et al.* Voltammetric determination of acetaminophen and tryptophan using a graphite screen printed electrode modified with functionalized graphene oxide nanosheets within a Fe₃O₄@SiO₂ nanocomposite. **Iranian Journal of Pharmaceutical Research**, v. 18, n. 1, p. 80–90, 2019.

BENADUCCI, D.; BRANCIFORTI, M. C. Estudo da estabilidade térmica e propriedades mecânicas de nanocompósitos de poliamida 6,6 com nanofibras de celulose. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 21, n. 4, p. 898–905, 2016.

BIMAKR, F. *et al.* Assessing graphite and stainless-steel for electrochemical sensing of biofilm growth in chlorinated drinking water systems. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 277, p. 526–534, 2018.

BRITTO, P. J.; SANTHANAM, K. S. V.; AJAYAN, P. M. Carbon nanotube electrode for oxidation of dopamine. **Bioelectrochemistry and Bioenergetics**, v. 41, n. 1, p. 121–125, 1996.

CAI, Y. *et al.* Effects of carbon nanotubes on morphological structure, thermal and flammability properties of electrospun composite fibers consisting of lauric acid and polyamide 6 as thermal energy storage materials. **Fibers and Polymers**, v. 13, n. 7, p. 837–845, 2012.

CALAÇA, G. N. **Desenvolvimento de métodos voltamétricos utilizando planejamento fatorial para determinações simultâneas de associações farmacêuticas e cosméticas**. [s.l.] Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2015.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros**. 1. ed. [s.l.] Artliber, 2006. v. 1

CAO, F. *et al.* Electrochemical sensor for detecting pain reliever/fever reducer drug acetaminophen based on electrospun CeBiOx nanofibers modified screen-printed electrode. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 256, p. 143–150, 2018.

CASTRO, V. G. *et al.* Tailored degree of functionalization and length preservation of multiwalled carbon nanotubes by an Optimized Acid Treatment Process. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 7, p. 1158–1166, 2017.

CHIZARI, K. *et al.* The effect of temperature on the morphology and chemical surface properties of nitrogen-doped carbon nanotubes. **Carbon**, v. 68, p. 369–379, 2014.

CHIZARI, K.; SUNDARARAJ, U. The effects of catalyst on the morphology and physicochemical properties of nitrogen-doped carbon nanotubes. **Materials Letters**, v. 116, p. 289–292, 2014.

COLOMBI, B. L. Polimerização da Poliamida 6 , 6 : Uma Breve Revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, n. 2016, p. 121–129, 2017.

DA SILVA, A. B. **Sistemas nanoestruturados condutores baseados em**

nanocompósitos poliméricos condutores e mantas eletrofiadas condutoras. [s.l.] Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR), São Carlos, São Paulo, 2013.

DA SILVA, A. B.; BRETAS, R. E. S. Preparation and characterization of PA6/PAni-TSA nanofibers. **Synthetic Metals**, v. 162, n. 17–18, p. 1537–1545, 2012.

DA SILVA, R. A. B. **Construção e caracterização de micro-células voltamétricas para análises em volumes reduzidos.** [s.l.] Universidade Federal de Uberlândia, 2009.

DE OLIVEIRA, M. F. L.; DE OLIVEIRA, M. G.; LEITE, M. C. A. M. Nanocompósitos de poliamida 6 e argila organofílica: Estudo da cristalinidade e propriedades mecânicas. **Polimeros**, v. 21, n. 1, p. 78–82, 2011.

DEHDASHTIAN, S.; BEHBAHANIAN, N.; MOHAMMADI, K. An ultrasensitive electrochemical sensor for direct determination of anticancer drug dacarbazine based on multiwall carbon nanotube - modified carbon paste electrode and application in pharmaceutical sample. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 15, n. 4, p. 931–941, 2018.

DEROCO, P. B. *et al.* Paper-based electrochemical sensing devices. In: **Comprehensive Analytical Chemistry.** [s.l.] Elsevier B.V, 2020. p. 91–137.

DIAS, F. T. G. *et al.* Soybean-modified polyamide-6 mats as a long-term cutaneous wound covering. **Materials Science and Engineering C**, v. 99, p. 957–968, 2019.

DING, B. *et al.* Electrospun nanomaterials for ultrasensitive sensors. **Materials Today**, v. 13, n. 11, p. 16–27, 2010.

DOLEZ, P. I. Nanomaterials Definitions, Classifications, and Applications. In: **Nanoengineering.** [s.l.] Elsevier, 2015. p. 3–40.

DOU, N.; ZHANG, S.; QU, J. Simultaneous detection of acetaminophen and 4-aminophenol with an electrochemical sensor based on silver–palladium bimetal nanoparticles and reduced graphene oxide. **RSC Advances**, v. 9, n. 54, p. 31440–31446, 2019.

DUNBAR, K. R.; HEINTZ, R. A. **Progress in Inorganic Chemistry.** Hoboken,

NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 1996. v. 45

EWELS, C. P.; GLERUP, M. Nitrogen Doping in Carbon Nanotubes. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 5, n. 9, p. 1345–1363, 1 set. 2005.

FATIBELLO-FILHO, O. *et al.* **Potenciometria: Aspectos teóricos e práticos**. 1. ed. São Carlos: EdUFSCar, 2019.

FERNANDES, D. M. *et al.* MnFe₂O₄@CNT-N as novel electrochemical nanosensor for determination of caffeine, acetaminophen and ascorbic acid. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 218, n. September 2017, p. 128–136, 2015.

FERREIRA, L. D. L. **Preparação e caracterização de nanocompósitos poliméricos para aplicação em camada ativa de dispositivos optoeletrônicos**. [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2019.

FESTINGER, N. *et al.* Comparative electroanalytical studies of graphite flake and multilayer graphene paste electrodes. **Sensors**, v. 20, n. 6, p. 1–15, 2020.

FIGUEIREDO-FILHO, L. C. S. *et al.* Simultaneous voltammetric determination of dopamine and epinephrine in human body fluid samples using a glassy carbon electrode modified with nickel oxide nanoparticles and carbon nanotubes within a dihexadecylphosphate film. **Analyst**, v. 139, p. 2842–2849, 2014.

FORNES, T. D.; PAUL, D. R. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites. **Polymer**, v. 44, n. 14, p. 3945–3961, 2003.

GHANE, N.; MAZINANI, S.; GHAREHAGHAJI, A. A. Comparing the performance of electrospun and cast nanocomposite film of polyamide-6 reinforced with multi-wall carbon nanotubes. **Journal of Plastic Film and Sheeting**, v. 35, n. 1, p. 45–64, 2019.

GÖPEL, W.; SCHIERBAUM, K.-D. Definitions and typical examples. In: GÖPEL, W. *et al.* (Eds.). **Sensors, A Comprehensive Survey**. Volume 2, ed. Weinheim: VCH, 1990. p. 2–27.

HAIDER, A.; HAIDER, S.; KANG, I. K. A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 11, n. 8, p. 1165–

1188, 2018.

HÁKOVÁ, M. *et al.* Electrospun nanofiber polymers as extraction phases in analytical chemistry – The advances of the last decade. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 110, p. 81–96, 2019.

HOSSEINI, S. M.; YOUSEFI, A. A. Piezoelectric sensor based on electrospun PVDF-MWCNT-Cloisite 30B hybrid nanocomposites. **Organic Electronics**, v. 50, p. 121–129, 2017.

HU, W. *et al.* Preparation of electrospun SnO₂ carbon nanofiber composite for ultra-sensitive detection of APAP and p-Hydroxyacetophenone. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 299, n. August, 2019.

HUO, X. L. *et al.* Stainless steel sheets as the substrate of disposable electrochemical sensors for analysis of heavy metals or biomolecules. **Analytica Chimica Acta**, v. 1124, p. 32–39, 2020.

HUSSAIN, M. H. *et al.* Advances on ultra-sensitive electrospun nanostructured electrochemical and colorimetric sensors for diabetes mellitus detection. **Nano Materials Science**, n. March, maio 2021.

IVERSEN, A.; LEFFLER, B. Aqueous Corrosion of Stainless Steels. In: **Shreir's Corrosion**. [s.l.] Elsevier, 2010. p. 1802–1878.

JACOBS, C. B.; PEAIRS, M. J.; VENTON, B. J. Review: Carbon nanotube based electrochemical sensors for biomolecules. **Analytica Chimica Acta**, v. 662, n. 2, p. 105–127, 2010.

KAWASHIMA, T.; MATSUI, H.; TANABE, N. New transparent conductive films: FTO coated ITO. **Thin Solid Films**, v. 445, n. 2, p. 241–244, dez. 2003.

KHANNA, Y. P. Overview of Transition Phenomenon in Nylon 6. **Macromolecules**, v. 25, p. 3298–3300, 1992.

KRAUSE, B. *et al.* Ultralow percolation threshold in polyamide 6.6/MWCNT composites. **Composites Science and Technology**, v. 114, p. 119–125, 2015.

KUMARI, A. *et al.* Recent advances in carbon nanotubes-based biocatalysts

and their applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 297, n. October, p. 102542, 2021.

LAVAGNA, L. *et al.* Functionalization as a way to enhance dispersion of carbon nanotubes in matrices: a review. **Materials Today Chemistry**, v. 20, 2021.

LAVAGNINI, I.; ANTIOCHIA, R.; MAGNO, F. An extended method for the practical evaluation of the standard rate constant from cyclic voltammetric data. **Electroanalysis**, v. 16, n. 6, p. 505–506, 2004.

LAWAL, A. T. Synthesis and utilization of carbon nanotubes for fabrication of electrochemical biosensors. **Materials Research Bulletin**, v. 73, p. 308–350, 2015.

LI, Y. *et al.* Electrospun Nanofibers for Sensors. In: **Electrospinning: Nanofabrication and Applications**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 571–601.

LI, Y.; CHEN, S. M. The electrochemical properties of acetaminophen on bare glassy carbon electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, n. 3, p. 2175–2187, 2012.

LIMA, H. R. S. *et al.* Electrochemical sensors and biosensors for the analysis of antineoplastic drugs. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 108, n. November 2017, p. 27–37, 2018.

LONG, Y. *et al.* Electrospinning. In: **Electrospinning: Nanofabrication and Applications**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 21–52.

LOTFI, S.; VEISI, H. Pd nanoparticles decorated poly-methyldopa@GO/Fe₃O₄ nanocomposite modified glassy carbon electrode as a new electrochemical sensor for simultaneous determination of acetaminophen and phenylephrine. **Materials Science and Engineering C**, v. 105, n. June, 2019.

LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. Electrochemical sensors: fundamentals and applications in microenvironments. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1318–1325, 2006.

LU, X. *et al.* Macroporous Carbon/Nitrogen-doped Carbon Nanotubes/Polyaniline Nanocomposites and Their Application in Supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 189, p. 158–165, 2016.

LYONS, M. E. G.; KEELEY, G. P. The redox behaviour of randomly dispersed single walled carbon nanotubes both in the absence and in the presence of adsorbed glucose oxidase. **Sensors**, v. 6, n. 12, p. 1791–1826, 2006.

MADHUSUDHANA *et al.* Bismuth-nanoparticles decorated multi-wall-carbon-nanotubes cast-coated on carbon paste electrode; an electrochemical sensor for sensitive determination of Gallic Acid at neutral pH. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 3, p. 174–182, 2020a.

MADHUSUDHANA *et al.* Bismuth-nanoparticles decorated multi-wall-carbon-nanotubes cast-coated on carbon paste electrode; an electrochemical sensor for sensitive determination of Gallic Acid at neutral pH. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 3, p. 174–182, 2020b.

MAHMOUD, B. G. *et al.* Simultaneous Voltammetric Determination of Acetaminophen and Isoniazid (Hepatotoxicity-Related Drugs) Utilizing Bismuth Oxide Nanorod Modified Screen-Printed Electrochemical Sensing Platforms. **Analytical Chemistry**, v. 89, n. 3, p. 2170–2178, 2017.

MANAF, O. *et al.* ZnO decorated anti-bacterial electrospun ABS nanocomposite membrane for oil-water separation. **Materials Letters**, v. 256, p. 1–4, 2019.

MARKOVIĆ, D. *et al.* Development of material with strong antimicrobial activity by high pressure CO₂ impregnation of polyamide nanofibers with thymol. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 26, n. January, p. 19–27, 2018.

MAZLOUM-ARDAKANI, M. *et al.* Simultaneous determination of isoproterenol, acetaminophen and folic acid using nanostructured electrochemical sensor based on benzofuran derivative and carbon nanotubes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 9, p. 1630–1637, 2014.

MCGUIRE, M. F. Corrosion Kinetics. In: **Stainless Steels for Design Engineers**. [s.l.] ASM International, 2008. p. 19–25.

MEHRABI, F. *et al.* Synthesis of cellulose acetate nanofibers and its application in the release of some drugs. **Nanomedicine Research Journal**, v. 2, n. 3, p. 199–207, 2017.

MEHROTRA, P. Biosensors and their applications – A review. **Journal of Oral Biology and Craniofacial Research**, v. 6, n. 2, p. 153–159, maio 2016.

MERCANTE, L. A. *et al.* Electrospun polyamide 6/poly(allylamine hydrochloride) nanofibers functionalized with carbon nanotubes for electrochemical detection of dopamine. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 8, p. 4784–4790, 2015.

MITTAL, M.; KUMAR, A. Carbon nanotube (CNT) gas sensors for emissions from fossil fuel burning. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 203, p. 349–362, 2014.

MOHAMED, M. A. *et al.* Smart bi-metallic perovskite nanofibers as selective and reusable sensors of nano-level concentrations of non-steroidal anti-inflammatory drugs. **Talanta**, v. 185, n. February, p. 344–351, 2018.

MOON, J. M. *et al.* Conducting polymer-based electrochemical biosensors for neurotransmitters: A review. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 102, n. September 2017, p. 540–552, 2018.

NAVARRO-PARDO, F.; MARTINEZ-HERNANDEZ, A. L.; VELASCO-SANTOS, C. Carbon nanotube and graphene based polyamide electrospun nanocomposites: A Review. **Journal of Nanomaterials**, v. 2016, p. 1–16, 2016.

NICHOLSON, R. S. Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics. **Analytical Chemistry**, v. 37, n. 11, p. 1351–1355, 1 out. 1965.

NIU, X. *et al.* Elimination of background color interference by immobilizing Prussian blue on carbon cloth: A monolithic peroxidase mimic for on-demand photometric sensing. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 256, p. 151–159, 2018.

NKUNU Z. N. *et al.* Electrochemical Studies of Potassium Ferricyanide in Acetonitrile-Water Media (1:1) using Cyclic Voltammetry Method. **International Journal of Scientific Research and Innovative Technology**, v. 4, n. 5, p. 2313–3759, 2017.

OLIVEIRA, R. DE; PISSETTI, F. L.; LUCHO, A. M. S. Fto Modified Electrodes By Direct Gold Electrodeposition: Production, Characterization and Electrochemical Sensor Application. **Química Nova**, v. 39, n. 2, p. 146–155, 2016.

ÖNAL, G.; DINÇER, K. Investigation of the effect of diameters of polyacrylonitrile nano fiber with carbon nanotube on mechanical properties. **INTERNATIONAL SCIENTIFIC JOURNAL “MACHINES. TECHNOLOGIES. MATERIALS.”**, v. 12, n. 7, p. 298–301, 2018.

ONYANCHA, R. B. *et al.* A systematic review on the detection and monitoring of toxic gases using carbon nanotube-based biosensors. **Sensing and Bio-Sensing Research**, v. 34, p. 100463, 2021.

ÖZMEN, E. N. *et al.* Graphene and carbon nanotubes interfaced electrochemical nanobiosensors for the detection of SARS-CoV-2 (COVID-19) and other respiratory viral infections: A review. **Materials Science and Engineering C**, v. 129, n. June, 2021.

PACHECO, W. F. *et al.* Artigo Voltametrias : Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos Voltammetry : A Brief Review About Concepts Voltametrias : Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. v. 5, n. 4, p. 516–537, 2013.

PALMER, R. J. Polyamides, Plastics. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, v. 3, p. 618–643, 2001.

PANCHAKARLA, L. S.; GOVINDARAJ, A.; RAO, C. N. R. Boron- and nitrogen-doped carbon nanotubes and graphene. **Inorganica Chimica Acta**, v. 363, p. 4163–4174, 2010.

PANT, H. R. *et al.* Synthesis, characterization, and mineralization of polyamide-6/calcium lactate composite nanofibers for bone tissue engineering. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 102, p. 152–157, 2013.

PASHAEI, S. *et al.* Thermal degradation kinetics of nylon6/GF/crysnano nanoclay nanocomposites by TGA. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, v. 17, n. 2, p. 141–151, 2011.

PAVLIŇÁK, D. *et al.* Functionalisation and pore size control of electrospun PA6

nanofibres using a microwave jet plasma. **Polymer Degradation and Stability**, v. 108, p. 48–55, 2014.

PEIGNEY, A. *et al.* Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. **Carbon**, v. 39, n. 4, p. 507–514, 2001.

RAMAKRISHNA, S. *et al.* **An Introduction to Electrospinning and Nanofibers**. Singapore: World Scientific, 2005.

RAMESH, C.; BHOJE GOWD, E. High-temperature X-ray diffraction studies on the crystalline transitions in the α - and γ -forms of nylon-6. **Macromolecules**, v. 34, n. 10, p. 3308–3313, 2001.

RENEKER, D. H. *et al.* Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning. **Journal of Applied Physics**, v. 87, n. 9 I, p. 4531–4547, 2000.

RHEE, S.; WHITE, J. L. Crystal structure, morphology, orientation, and mechanical properties of biaxially oriented polyamide 6 films. **Polymer**, v. 43, n. 22, p. 5903–5914, 2002.

RUBIANES, M. D.; RIVAS, G. A. Carbon nanotubes paste electrode. **Electrochemistry Communications**, v. 5, p. 689–694, 2003.

S. RAMAKRISHNA K. FUJIHARA, W.-E. TEO, T.-C. L. AND Z. M. Electrospinning Process. In: **An Introduction to Electrospinning and Nanofibers**. [s.l.] WORLD SCIENTIFIC, 2005. v. 35p. 90–154.

SADEGHI-KIAKHANI, M.; SAFAPOUR, S. Improvement of dyeing and antimicrobial properties of nylon fabrics modified using chitosan-poly(propylene imine) dendreimer hybrid. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 33, p. 170–177, 2016.

SANGHAVI, B. J.; SRIVASTAVA, A. K. Simultaneous voltammetric determination of acetaminophen and tramadol using Dowex50wx2 and gold nanoparticles modified glassy carbon paste electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 706, n. 2, p. 246–254, 2011.

SANTOS, J. P. F. *et al.* Novel Electrical Conductive Hybrid Nanostructures

Based on PA 6/MWCNTCOOH Electrospun Nanofibers and Anchored MWCNTCOOH. **Polymer Engineering and Science**, v. 55, n. 6, p. 1–5, 2015.

SANTOS, J. P. F. *et al.* Electrical conductivity of electrospun nanofiber mats of polyamide 6/polyaniline coated with nitrogen-doped carbon nanotubes. **Materials and Design**, v. 141, p. 333–341, 2018.

SHAFIEI, H. *et al.* An experimental and computational study on the rate constant of electrochemically generated N-acetyl-p- quinoneimine with dimethylamine. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 3, n. 10, p. 1092–1107, 2008.

SHARMA, S. *et al.* A review on electrochemical detection of serotonin based on surface modified electrodes. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 107, n. February, p. 76–93, 2018.

SHI, X. H.; XU, K. J. Properties of fluorine-doped tin oxide films prepared by an improved sol-gel process. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 58, n. June 2016, p. 1–7, fev. 2017.

SILVA, T. A. *et al.* Electrochemical Performance of Porous Diamond-like Carbon Electrodes for Sensing Hormones, Neurotransmitters, and Endocrine Disruptors. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 23, p. 21086–21092, 10 dez. 2014.

SILVA, T. A. **Eletrodos voltamétricos à base de nanotubos de carbono verticalmente alinhados aplicados na determinação de estatinas em formulações farmacêuticas e fluidos biológicos.** [s.l.] Universidade Federal de São Carlos, 2015.

SILVA, T. A. *et al.* Simultaneous electrochemical sensing of ascorbic acid and uric acid under biofouling conditions using nanoporous gold electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 846, n. May, p. 1–9, 2019.

SIMÕES, F. R.; XAVIER, M. G. Sensores Eletroquímicos. In: **Grandes Áreas da Nanociência - Princípios e Aplicações: Volume 2.** 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2015.

SOARES, G. O. DO N. *et al.* Electrospun progesterone-loaded cellulose acetate nanofibers and their drug sustained-release profiles. **Polymer Engineering &**

Science, v. 60, n. 12, p. 3231–3243, 22 dez. 2020.

SOCHR, J. *et al.* Electrochemical determination of adrenaline in human urine using a boron-doped diamond film electrode. **Diamond and Related Materials**, v. 43, p. 5–11, 2014.

SON, M. *et al.* Continuous thermal-rolling of electrospun nanofiber for polyamide layer deposition and its detection by engineered osmosis. **Polymer**, v. 145, p. 281–285, 2018.

SOUZA, M. DE F. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: Uma breve abordagem. **Química Nova**, v. 20, n. 2, p. 191–195, 1997.

STEINMETZ, M. *et al.* Nitrogen-doped carbon nanotubes towards electrochemical sensing: Effect of synthesis temperature. **Diamond and Related Materials**, v. 110, n. July, p. 108093, dez. 2020.

TEMOÇIN, Z. *et al.* The Analgesic Acetaminophen and the Antipsychotic Clozapine Can Each Redox-Cycle with Melanin. **ACS Chemical Neuroscience**, v. 8, n. 12, p. 2766–2777, 2017.

THÉVENOT, D. R. *et al.* Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification¹International Union of Pure and Applied Chemistry: Physical Chemistry Division, Commission I.7 (Biophysical Chemistry); Analytical Chemistry Division, Commission V.5 (Electroanalytical. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 16, n. 1–2, p. 121–131, jan. 2001.

UZUN, S. D. *et al.* Bioactive surface design based on functional composite electrospun nanofibers for biomolecule immobilization and biosensor applications. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 7, p. 5235–5243, 2014.

VAN TRINH, P. *et al.* Influence of defects induced by chemical treatment on the electrical and thermal conductivity of nanofluids containing carboxyl-functionalized multi-walled carbon nanotubes. **RSC Adv.**, v. 7, n. 79, p. 49937–49946, 2017.

VASHIST, S. K. *et al.* Advances in carbon nanotube based electrochemical sensors for bioanalytical applications. **Biotechnology Advances**, v. 29, p. 169–188, 2011.

WANG, J. **Analytical electrochemistry**. 2nd. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.

WANG, Q. *et al.* Electrospun γ -Fe₂O₃ nanofibers as bioelectrochemical sensors for simultaneous determination of small biomolecules. **Analytica Chimica Acta**, v. 1026, p. 125–132, 2018a.

WANG, Y. *et al.* Nitrogen-Doped Graphene and Its Biosensing. **ACS nano**, v. 4, n. 4, p. 1790–1798, 2010.

WANG, Y. *et al.* Nitrogen-doped carbon nanotubes decorated poly (L-Cysteine) as a novel, ultrasensitive electrochemical sensor for simultaneous determination of theophylline and caffeine. **Talanta**, v. 178, n. August 2017, p. 449–457, 2018b.

WAY, A. *et al.* Fluorine doped tin oxide as an alternative of indium tin oxide for bottom electrode of semi-transparent organic photovoltaic devices. **AIP Advances**, v. 9, n. 8, 2019.

WIGGINS-CAMACHO, J. D.; STEVENSON, K. J. Effect of Nitrogen Concentration on Capacitance, Density of States, Electronic Conductivity, and Morphology of N-Doped Carbon Nanotube Electrodes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 44, p. 19082–19090, nov. 2009.

WINKLER, K. The kinetics of electron transfer in Fe(CN)₆⁴⁻/3- redox system on platinum standard-size and ultramicroelectrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 388, n. 1–2, p. 151–159, 1995.

XU, J. *et al.* Preparation of nitrogen-doped few-wall carbon nanotubes for facile and sensitive determination of dopamine. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, n. 2, p. 944–952, 2016.

YANG, N. *et al.* Carbon nanotube based biosensors. **Sensors and Actuators B : Chemical**, v. 207, p. 690–715, 2015.

YANG, W. *et al.* Surface modification of polyamide nanofiber membranes by polyurethane to simultaneously improve their mechanical strength and hydrophobicity for breathable and waterproof applications. **Progress in Organic Coatings**, v. 131, n. April 2018, p. 67–72, 2019.

YANG, Y.; LI, M.; ZHU, Z. A novel electrochemical sensor based on carbon nanotubes array for selective detection of dopamine or uric acid. **Talanta**, v. 201, p. 295–300, 2019.

ZHAO, Z. *et al.* Crystallization behaviors of secondarily quenched Nylon 6. **Materials Letters**, v. 61, n. 3, p. 925–928, 2007.

ZHENG, D.; YE, J.; ZHANG, W. Some properties of sodium dodecyl sulfate functionalized multiwalled carbon nanotubes electrode and its application on detection of dopamine in the presence of ascorbic acid. **Electroanalysis**, v. 20, n. 16, p. 1811–1818, 2008.