

UFAL

INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA - IQB

QUÍMICA TECNOLÓGICA E INDUSTRIAL

**DESENVOLVIMENTO DE SENSOR ELETROQUÍMICO
UTILIZANDO ELETRODO DE Au MODIFICADO COM *QUANTUM
DOT* PARA DETERMINAÇÃO DE ÁCIDO ÚRICO**

CAIO CÉSAR LIMA DE FRANÇA

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

Campus A. C. Simões

Tabuleiro dos Martins

57072-970 - Maceió - AL

CAIO CÉSAR LIMA DE FRANÇA

Desenvolvimento de sensor eletroquímico utilizando eletrodo de Au modificado com *Quantum Dot* para determinação de ácido úrico.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica e Industrial.

Orientadora: Prof^a. Dra. Fabiane Caxico de Abreu Galdino

Maceió

2018



Universidade Federal de Alagoas (UFAL)
Instituto de Química e Biotecnologia (IQB)

Av. Lourival de Melo Mota, s/n, Campus A.C. Simões,
Maceió-AL, 57072-970, Brasil.

www.iqb.ufal.br // Tel: (82) 3214-1384/1189



ATA DE APRESENTAÇÃO E DEFESA DE TCC - IQB

1. Data da apresentação do TCC: 29 de outubro de 2018

2. Aluno / matrícula: Caio César Lima de França / 13211664

3. Orientador(es) / Unidade Acadêmica:
Fabiane Cavaco de Abreu Galdino / IQB

4. Banca Examinadora (nome / Unidade Acadêmica):

Fabiane Cavaco de Abreu Galdino	(Presidente)	Nota: 10
Andrea Pires Leunonides	(1º avaliador)	Nota: 9,5
Jose Flavio Tenorio de Oliveira	(2º avaliador)	Nota: 9,5
	(3º avaliador)	Nota:

5. Título do Trabalho: Desenvolvimento de sensor eletroquímico utilizando eletrodo de Au modificado com Quantum Dots para determinação de ácido úrico.

6. Local: Sala do PPGQB / IQB / UFAL

7. Apresentação: Horário início: 10:30 Horário final: 10:40
Arguição: Horário início: 10:45 Horário final: 11:45

8. Nota final: 9,67

9. Justificativa da nota. Em caso de APROVAÇÃO COM RESTRIÇÕES, indicar as principais alterações que devem ser efetuadas no trabalho para que o mesmo venha a ser aprovado.

Em sessão pública, após exposição do seu trabalho de TCC por cerca de 30 minutos, o candidato foi arguido oralmente pelos membros da banca por 1h minutos, tendo como resultado:

APROVADO

APROVADO COM RESTRIÇÕES – mediante modificações no trabalho que foram sugeridas pela banca como condicional para aprovação.

NÃO APROVADO.



Universidade Federal de Alagoas (UFAL)
Instituto de Química e Biotecnologia (IQB)
Av. Lourival de Melo Mota, s/n, Campus A.C. Simões,
Maceió-AL, 57072-970, Brasil.
www.iqb.ufal.br // Tel: (82) 3214-1384/1189



Na forma regulamentar foi lavrada a presente ata que é abaixo assinada pelos membros da banca, na ordem acima determinada, e pelo candidato:

Maceió, 29 de Outubro de 2018

Presidente: Talane Carneiro de Alencar

1º Avaliador: Adriano Reis Fernandes

2º Avaliador: Luiz Carlos de Jesus

3º Avaliador: _____

Candidato: Caio César Leima de França

Nome	Nota
1º Avaliador	
2º Avaliador	
3º Avaliador	

Assinatura do Presidente: _____

Assinatura do 1º Avaliador: _____

Assinatura do 2º Avaliador: _____

Assinatura do 3º Avaliador: _____

Assinatura do Candidato: _____

APROVADO
 APROVADO COM RESTRIÇÕES - mediante modificações no trabalho que foram exigidas para ser aprovado
 NÃO APROVADO

“No dia em que eu clamei tu me atendestes e alentastes a força de minha alma”. Salmos 138. 3.

Dedico este trabalho ao meu DEUS e aos meus pais João Bosco Nascimento de França e Gilcélia Alves Lima de França, pois eles foram e sempre serão o meu alicerce e meu porto seguro.

AGRADECIMENTOS

Agradeço antes de tudo ao meu DEUS, criador dos céus e da terra, por ter me dado o fôlego de vida e por me dar forças para prosseguir esta jornada e condições de finalizar mais um curso. Agradeço aos meus pais, João Bosco e Gilcélia pelo amor incondicional, pelo incentivo, pela criação e formação de meu caráter cristão agradeço também a minha irmã Caroline pela parceria.

Agradeço à professora Dra. Fabiane Caxico pelo acolhimento e boa vontade comigo, mesmo sem me conhecer, abrindo as portas para que este trabalho pudesse ser desenvolvido, ao professor Dr. Diógenes Meneses pelos ensinamentos. Sou grato também ao professor Dr. Marcos Dias Vermelho e à professora Dra. Anielle Christinne por terem cedido a amostra de CdSe/CdS.

Agradeço aos meus colegas de laboratório Emanuelle Gomes, Sara Nascimento, pela amizade ao longo desses anos. Agradeço, também, ao Angladis pela amizade e boas gargalhadas aos sábados. Agradeço também ao Elyson David por me ajudado quando muito precisei. Sou grato também aos amigos André, Rodrigo e Mayanna, foi muito prazeroso pagar matérias junto a vocês.

Agradeço também ao meu amigo do peito que hoje se encontra na UFRJ Rafael Ferreira pelo incentivo e pelas palavras que alimentaram meus ânimos quando estive desanimado. Serei também eternamente grato ao meu amigo do ensino médio Jhones Steffânnny pois durante o 3º ano quando mais precisei de sua ajuda ele me estendeu a mão. Agradeço a Cristina Patriota pelo ombro amigo durante todo o desenvolvimento deste trabalho, por ter me dado suporte quando mais precisei. Sempre serei eternamente grato ao meu amigo José Flávio pela parceria que fizemos ao longo do ano de 2017.

Agradeço à UFAL e ao IQB por manter o curso de Graduação em Química Tecnológica e Industrial.

RESUMO

O objetivo de se modificar a superfície de um eletrodo é aumentar sua estabilidade físico-química e interação com um analito específico, conseqüentemente isso acarreta numa melhor resposta analítica. Sendo assim, sistemas hóspede-hospedeiro são uma boa alternativa para o desenvolvimento de sistemas com tais finalidades. As aplicações de *quantum dots* em sistemas com fundamentação na eletroquímica tem aumentado consideravelmente, em vista às suas propriedades ópticas e eletrônicas. No presente estudo teve-se como meta desenvolver um sensor eletroquímico utilizando eletrodo de ouro modificado com β -ciclodextrina (β -CD) e o *quantum dot* de estrutura núcleo casca, seleneto de cádmio/sulfeto de cádmio (CdSe/CdS). Esse sistema foi caracterizado frente às propriedades eletroquímicas utilizando-se as técnicas de voltametria cíclica, voltametria de pulso diferencial, a tal sensor foi dada uma nova aplicação, resultando no estudo de perfil eletroanalítico para o ácido úrico, esse experimento foi realizado com bastante sucesso, pois o fruto deste trabalho foi publicado em anais de evento acadêmico. Conseguiu-se obter detecção eletroquímica pela técnica de voltametria cíclica na faixa de concentração de $7 \mu\text{molL}^{-1}$ a $300 \mu\text{molL}^{-1}$ de ácido úrico, calculou-se a constante de interação pela derivada da isoterma de Langmuir obtendo-se um valor de $4,14 \times 10^3 \text{ Lmol}^{-1}$. Utilizando a voltametria de pulso diferencial obteve-se detecção na faixa de concentração de $10 \mu\text{molL}^{-1}$ a $300 \mu\text{molL}^{-1}$. Para o limite de detecção obteve-se o valor de $0,0415 \mu\text{molL}^{-1}$, já para o limite de quantificação obteve-se o valor de $0,1383 \mu\text{molL}^{-1}$. Ou seja, o estudo foi finalizado realizando-se tudo ao que foi proposto no início.

Palavras chaves: *Quantum dot*. Ácido Úrico. CdSe/CdS. β -ciclodextrina. Eletrodo. Voltametria.

ABCSTRAT

The purpose of modifying the surface of an electrode is to increase its physico-chemical stability and interaction with a specific analyte, consequently entailing a better analytical response. Therefore, host-host systems are a good alternative for the development of systems with such purposes. The applications of quantum dots in systems with bases in the electrochemistry has increased considerably, due to its optical and electronic properties. In the present study, the goal was to develop an electrochemical sensor using β -cyclodextrin (β -CD) modified gold electrode and the quantum dot core shell, cadmium selenide / cadmium sulfide (CdSe/CdS). This system was characterized against electrochemical properties using cyclic voltammetry, differential pulse voltammetry, to such a sensor was given a new application, resulting in the study of electroanalytical profile for uric acid, this experiment was performed with great success, because the fruit of this work was published in annals of academic event. It was possible to obtain electrochemical detection by the cyclic voltammetry technique in the concentration range of $7 \mu\text{molL}^{-1}$ to $300 \mu\text{molL}^{-1}$ of uric acid. The interaction constant was calculated by the Languimur isotherm derivative, obtaining a value of $4.14 \times 10^3 \text{ Lmol}^{-1}$. Using differential pulse voltammetry, detection was obtained in the concentration range of $10 \mu\text{molL}^{-1}$ to $300 \mu\text{molL}^{-1}$. For the limit of detection, the value of $0.0415 \mu\text{molL}^{-1}$ was obtained, and for the limit of quantification the value of $0.1333 \mu\text{molL}^{-1}$ was obtained. That is, the study was finalized by doing everything that was proposed in the beginning.

Keywords: Quantum dot. Uric acid. CdSe / CdS. β -cyclodextrin. Electrode. Voltammetry

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Variação do potencial durante uma varredura cíclica, indo de +0,8 V até -0,15V e retornando até +0,8V.	13
Figura 2. Voltamograma cíclico para o $K_3Fe(CN)_6$ à 6 mmolL^{-1} em KNO_3 à 1 molL^{-1} , entre os potenciais de 0,8V e -0,15V	14
Figura 3. Sinal de excitação versus tempo para a voltametria de pulso diferencial.	15
Figura 4. Voltamograma de pulso diferencial.	16
Figura 5. Estrutura do ácido úrico.	17
Figura 6. Estrutura da β -ciclodextrina.	18
Figura 7: CdSe/CdS.....	20
Figura 8. Sistema eletroquímico, Aminotiol / 11-MUA / CdSe/CdS / β -CDSH.....	27
Figura 9: Sobreposição dos voltamogramas cíclicos com a variação das concentrações de ácido úrico em tampão fosfato pH 6,96 à 50 mVs^{-1}	28
Figura 10: Curva de calibração para os dados de VC em tampão fosfato a pH 6,96 e 50 mVs^{-1}	29
Figura 11: Voltamogramas cíclicos de AU com uma concentração $300 \text{ }\mu\text{molL}^{-1}$ nas velocidades de 20 mVs^{-1} a 200 mVs^{-1} em tampão fosfato à pH 6,96.....	30
Figura 12: Gráfico de I_{pa} vs. $v^{1/2}$, AU a $300 \text{ }\mu\text{molL}^{-1}$ nas variações de velocidade entre 20 e 200 mVs^{-1}	31
Figura 13: Gráfico de $[AU]/I_{pa}$ vs $[AU]$	32
Figura 14: Sobreposição dos voltamogramas cíclicos com a variação das concentrações de ácido úrico em tampão fosfato pH 6,96 à 50 mVs^{-1}	33
Figura 15: Curva de calibração para os dados de VPD em tampão fosfato a pH 6,96 e 50 mVs^{-1}	34

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

K_F = constante de formação/interação

λ = comprimento de onda

μ = micro

nm = nanômetro

AU = Ácido Úrico

CD = ciclodextrina

β -CD = beta ciclodextrina

β -CDSH = beta ciclodextrina tiolada

CdSe/CdS = estrutura núcleo casca de seleneto de cádmio e sulfeto de cádmio

CdTe/CdSe = estrutura núcleo casca de telureto de cádmio e selenito da cádmio

CdSe/CdTe = estrutura núcleo casca de selenito da cádmio e telureto de cádmio

EQMs = eletrodo quimicamente modificado

HOMO = *Highest Occupied Molecular Orbital*

LUMO = *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

MSQDs = magic small quantum dot

MUA = ácido 11-mercaptopundecanóico ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{10}\text{SH}$)

QD = *quantum dot*

SIBEE = Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica

USQDs = ultra small quantum dot

VC = voltametria cíclica

VPD = voltametria de pulso diferencial

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
1.1. ELETROQUÍMICA	11
1.1.1. Voltametria cíclica e Voltametria de pulso diferencial	12
1.2. ÁCIDO ÚRICO	16
1.3. CICLODEXTRINA.....	17
1.4. CdSe/CdS	18
1.5. ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS.....	20
2. OBJETIVOS	23
2.1. GERAIS.....	23
2.2. ESPECÍFICOS	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1. Soluções e reagentes.....	24
3.2. Métodos eletroquímicos	24
4. RESULTADOS	26
4.1. Ácido Úrico	27
4.1.1. Voltametria Cíclica	27
4.1.2. Cálculo da Constante de Formação (K_F) de AU na monocamada auto organizada de Aminotiol / MUA / CdSe/CdS / β -CDSH.....	31
4.1.3. Voltametria de Pulso Diferencial	33
5. CONCLUSÃO	36
6. REFERÊNCIAS.....	37

1. INTRODUÇÃO

Os *quantum dots* (QD) (em livre tradução para o português, pontos quânticos) são nanocristais semicondutores que apresentam suas dimensões na ordem de nanômetros; com isso passam a ter diferentes propriedades ópticoeletrônicas a depender do confinamento quântico da luz e de seus efeitos fotofísicos (ZHAO *et al.*, 2014, DRADRACH, BARTKIEWICZ, MINIEWICZ, 2014; ZENG *et al.*, 2015; JUHO *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2014). Logo, são materiais adequados à utilização em sensores químicos e biológicos, especialmente como carreadores de drogas e imagiologia celular (DROZDOV *et al.*, 2013; ROQUES-CARMES *et al.*, 2011; JIN, HILDEBRANDT, 2012).

A literatura apresenta uma quantidade mais significativa de dados eletroquímicos que aborda em particular para os nanocristais de seleneto de cádmio (CdSe) e telureto de cádmio (CdTe), porém mesmo assim é em menor quantidade se comparado a literatura disponível para as propriedades ópticas. Medidas voltamétricas podem ser utilizadas para avaliar o comportamento mecanístico dos níveis redox disponíveis nos nanocristais, isso é uma informação muito valiosa para entender como estes sistemas estão envolvidos em processos de transferência de elétrons. Análises eletroquímicas também podem favorecer e ser comparadas as análises espectroscópicas, sendo assim pode haver uma comparação das propriedades eletroquímicas e espectroscópicas de tais QDs e fornecer informações detalhadas sobre as suas propriedades, composição e dimensão de superfície. Métodos eletroquímicos constituem uma ferramenta eficaz para investigar a qualidade das amostras de QD em termos de pureza, tamanho e defeitos de superfície (AMELIA *et al.*, 2012; PINWATTANA *et al.*, 2010; DEBGUPTA, SHINDE, PILLAI, 2012).

Métodos eletroquímicos são técnicas sensíveis de detecção, e em combinação com os *quantum dots*, já foram utilizadas em inúmeras aplicações, tais como substrato imobilizado em eletrodos de carbono vítreo (YANG *et al.*, 2015, MAZLOUM-ARDAKANI *et al.*, 2015) e/ou modificação da superfície de eletrodos de ouro (LI *et al.*, 2012).

FRANÇA (2016) desenvolveu um sensor eletroquímico utilizando eletrodo de ouro modificado com β -ciclodextrina (β -CD) e o *quantum dot* de estrutura núcleo casca, seleneto de cádmio/sulfeto de cádmio (CdSe/CdS). Esse sistema foi caracterizado frente às propriedades eletroquímicas utilizando-se as técnicas de voltametria cíclica, voltametria de

pulso diferencial e espectroscopia de impedância eletroquímica, tal sistema foi utilizado para analisar a mangiferina. No presente trabalho buscou-se desenvolver o referido sensor eletroquímico e da-lhe uma nova funcionalidade/aplicação; para tal, fez-se o estudo do perfil eletroanalítico do ácido úrico frente as técnicas de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial. Geralmente, tais sistemas são utilizados com análises em solução ou sistemas moleculares em sanduíche. No presente trabalho, foi desenvolvido um sensor com o QD imobilizado na superfície do eletrodo de ouro sendo assim gasta-se menos nanocristais quando comparado a utilização de outras formas, sendo justamente esta a vantagem de tal sistema eletroquímico.

1.1. ELETROQUÍMICA

A eletroquímica estuda os fenômenos químicos envolvidos na separação das cargas, numa reação de oxidação-redução, há o transporte de elétrons de um reagente para outro; como exemplo temos a oxidação de íons ferro(II) por íons cério(IV).

Eq. (1)



A transferência de carga pode ocorrer homogeneamente em solução ou heterogeneamente na superfície de um eletrodo. Nas reações heterogêneas ocorre a transferência de carga separada no espaço, através de eletrodos diferentes mergulhados na solução em uma célula eletroquímica. Nas reações reversíveis somente os parâmetros termodinâmicos e de transporte de massa podem ser determinados, já as reações quase-reversíveis e irreversíveis tanto os parâmetros cinéticos e termodinâmicos podem ser medidos.

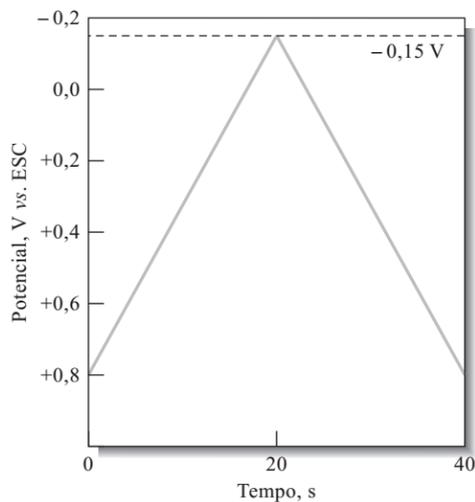
Para realizar estudos de reações com eletrodos devem ser idealizadas condições experimentais reprodutíveis e que venham a evitar a minimização de todos os fatores indesejáveis que possam diminuir a exatidão e precisão das análises que forem realizadas. Para tal objetivo usa-se uma célula eletroquímica com três eletrodos: trabalho, referência e auxiliar. Juntamente com uma solução eletrolítica desejável com as condições de concentração e pH que melhor se adequem ao experimento (BRETT, BRETT, 1996; SKOOG, 2006).

1.1.1. Voltametria cíclica e Voltametria de pulso diferencial

Os métodos eletroanalíticos que dependem da medida da corrente, em função do potencial aplicado, são chamados métodos voltamétricos, tais métodos utilizam condições que favorecem a polarização do eletrodo de trabalho; para favorecer a polarização são utilizados eletrodos pequenos, com áreas superficiais de alguns milímetros quadrados e em algumas aplicações somente alguns micrômetros quadrados. Basicamente a voltametria fundamenta-se na medida da corrente em uma cela eletroquímica sob condições de completa polarização de concentração; a velocidade de oxidação ou redução do analito é limitada pela transferência de massa do analito para a superfície do eletrodo (BRETT, BRETT, 1996; SKOOG, 2006).

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica eletroanalítica, embora a VC não seja utilizada com frequência para análises quantitativas, ela é muito utilizada em de reações redox, na detecção de intermediários de reação, na observação e no acompanhamento de reações envolvendo produtos depositados nos eletrodos. Na voltametria cíclica a varredura de potencial é feita em uma direção e, em seguida, na direção oposta enquanto a corrente é medida paralelamente, a resposta de corrente do eletrodo estacionário em uma solução mantida em repouso é excitada na forma de uma onda triangular, a onda triangular produz a varredura no sentido direto e depois no sentido inverso, figura 1. Os potenciais de inversão são escolhidos de maneira que possamos observar a oxidação ou redução, controlada por difusão, de uma ou mais espécies.

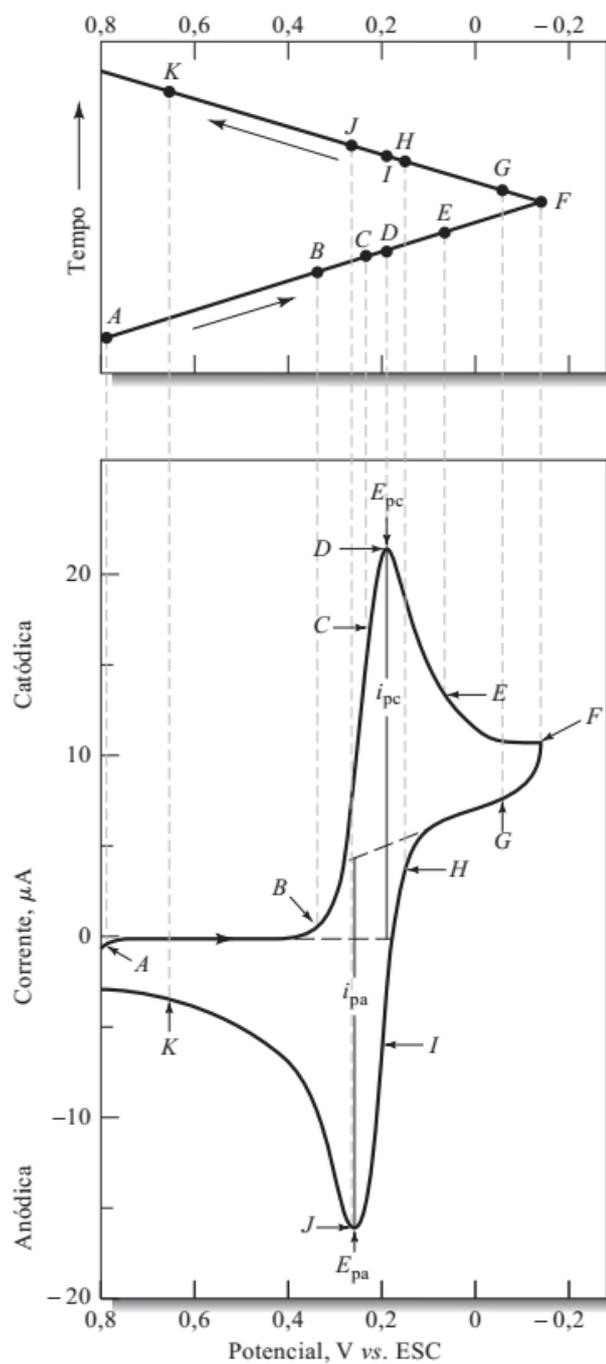
Figura 1. Variação do potencial durante uma varredura cíclica, indo de +0,8 V até -0,15V e retornando até +0,8V.



Fonte: SKOOG, 2006.

A figura 2 fornece a resposta de corrente quando a uma solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 6 mmolL^{-1} em KNO_3 1 molL^{-1} é aplicado uma excitação cíclica de +0,8V a -0,15V, sendo destacados os parâmetros mais importantes, a principal utilização da voltametria cíclica é gerar informações qualitativas sobre processos eletroquímicos de reações redox sob diferentes condições, ou seja, analisar o sistema eletroquímico.

Figura 2. Voltamograma cíclico para o $K_3Fe(CN)_6$ à 6 mmolL^{-1} em KNO_3 à 1 molL^{-1} , entre os potenciais de $0,8\text{V}$ e $-0,15\text{V}$

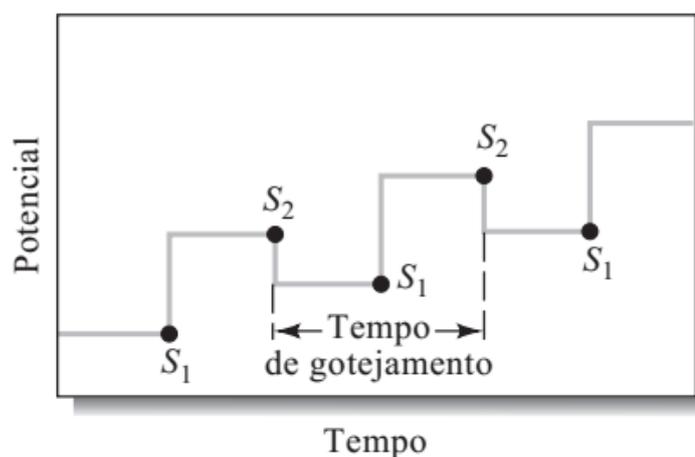


Fonte: SKOOG, 2006.

A voltametria de pulso diferencial utiliza a forma de onda que envolve a combinação da aplicação de um pulso sobre uma varredura em forma de escada; mais precisamente um

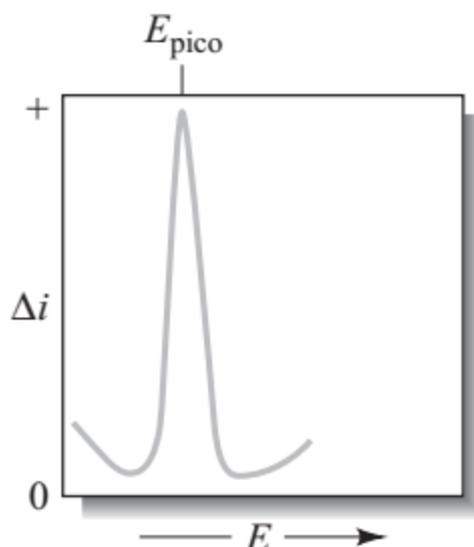
pulso mínimo de 50 mV, é pulsionado durante intervalos de tempos de 50 ms, conforme a figura 3. Então, duas medidas de corrente são feitas sistematicamente/sincronizadamente – uma em S_1 imediatamente antes da aplicação do pulso, e outra em S_2 , imediatamente após o final do pulso. A diferença de corrente por pulso Δi é registrada em função da variação da voltagem, tal experimento gera uma curva diferencial com um pico (Fig. 4); todavia, altura do pico é diretamente proporcional à concentração do analito. A voltametria de pulso diferencial geralmente é mais sensível frente a voltametria cíclica e também apresenta limites de detecção menores. A maior sensibilidade da voltametria de pulso diferencial dar-se por dois motivos: uma melhora da corrente faradaica ou uma diminuição na corrente de carga não-faradaica (BRETT, BRETT, 1996; SKOOG, 2006).

Figura 3. Sinal de excitação versus tempo para a voltametria de pulso diferencial.



Fonte: SKOOG, 2006.

Figura 4. Voltamograma de pulso diferencial.

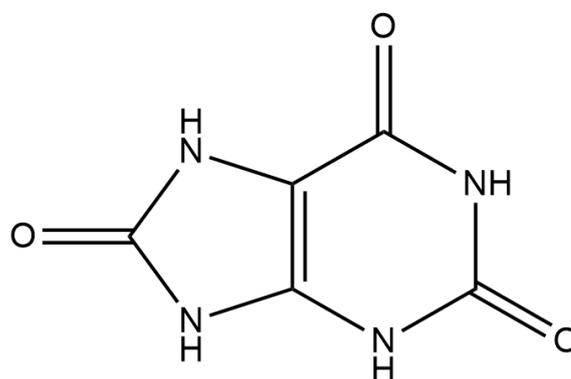


Fonte: SKOOG, 2006.

1.2. ÁCIDO ÚRICO

O ácido úrico (AU) figura 5, é um produto sintetizado pelo metabolismo humano, onde os níveis padrões de normalidade variam de uma concentração de 3,6–8,3 mg/dL no plasma sanguíneo. Uma certa quantidade de AU age no organismo humano como um antioxidante fisiologicamente importante e eliminador de radicais; a quantidade de AU que não reage é expelido através do sistema urinário (WEI *et al* 2017). Sendo que as propriedades elétricas do AU já são conhecidas, pois os grupos funcionais C=O e C=N são determinados como sítios redox efetivos. AU tem até sido estudado para gerar estabilização no desenvolvimento de baterias de Íons-Sódio (MA *et al* 2017).

Figura 5. Estrutura do ácido úrico.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

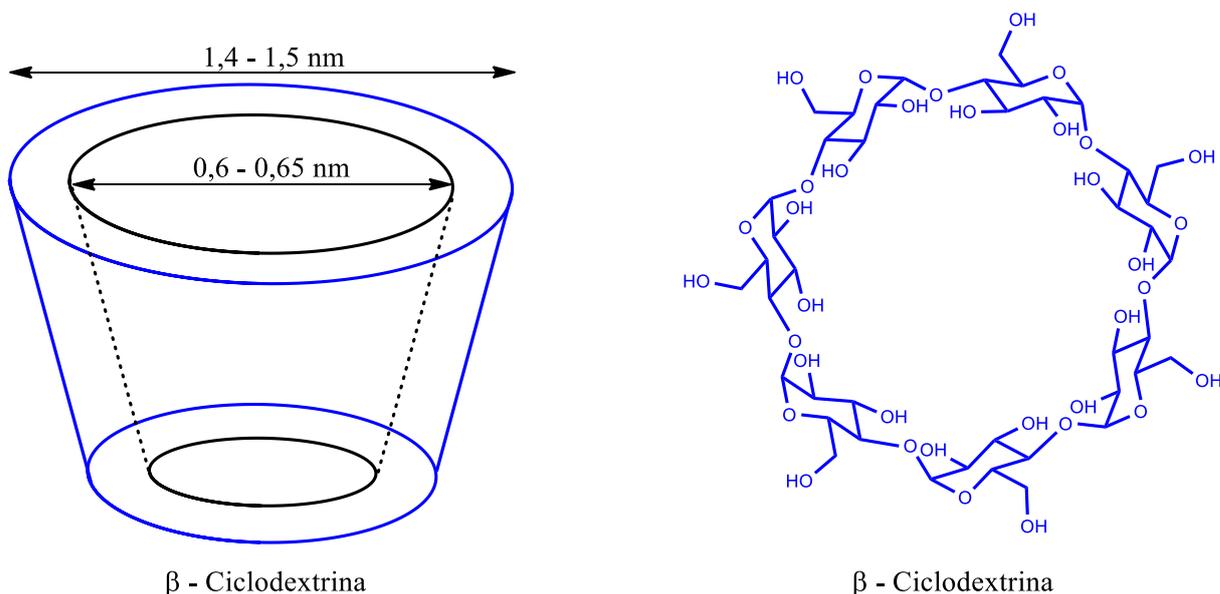
1.3. CICLODEXTRINA

As ciclodextrinas (CDs) são oligossacarídeos cíclicos e geralmente contêm seis (α -CD), sete (β -CD) ou oito (γ -CD) monômeros de glucopiranosídeo, pertencem à família de moléculas de estrutura hospede, tem um grande número de hidroxilas na estrutura externa e por consequência são solúveis em água; a cavidade hidrofóbica é estável e pode aprisionar ou encapsular uma variedade de moléculas para formar complexos de inclusão hospede-hospedeiro não covalentes. A cavidade da ciclodextrina deve ter um tamanho adequado ao tamanho molecular da estrutura, gerando assim uma certa seletividade para as moléculas a serem encapsuladas, no presente trabalho foi utilizada a estrutura β por melhor adequar-se a estrutura do AU, por motivo análogo a figura 6 mostra apenas a estrutura da β -CDSH. O reconhecimento molecular tem um papel crítico e fundamental nos mais variados processos de detecção de analitos; os complexos hóspedes-hospedeiros de ciclodextrina têm sido amplamente utilizados como modelos para o reconhecimento e seleção molecular (YANG, WANG, WANG 2015).

Sabe-se que a automontagem de CDs em nanopartículas atrai essas moléculas em dimensões de nanoescala pela capacidade de manter moléculas hidrofóbicas em suas superfícies; formando assim o sistema hospede-hospedeiro com o analito, logo os *quantum dots* modificados por estes compostos tem a capacidade de serem funcionalizados e vir a

servir como um bom sistema modelo na investigação de interações de compostos hidrofóbicos, podendo ser moléculas químicas ou biológicas e *quantum dots* em meio aquoso (PALANIAPPAN *et al* 2006).

Figura 6. Estrutura da β -ciclodextrina.



Fonte: elaborado pelo autor, 2018.

1.4. CdSe/CdS

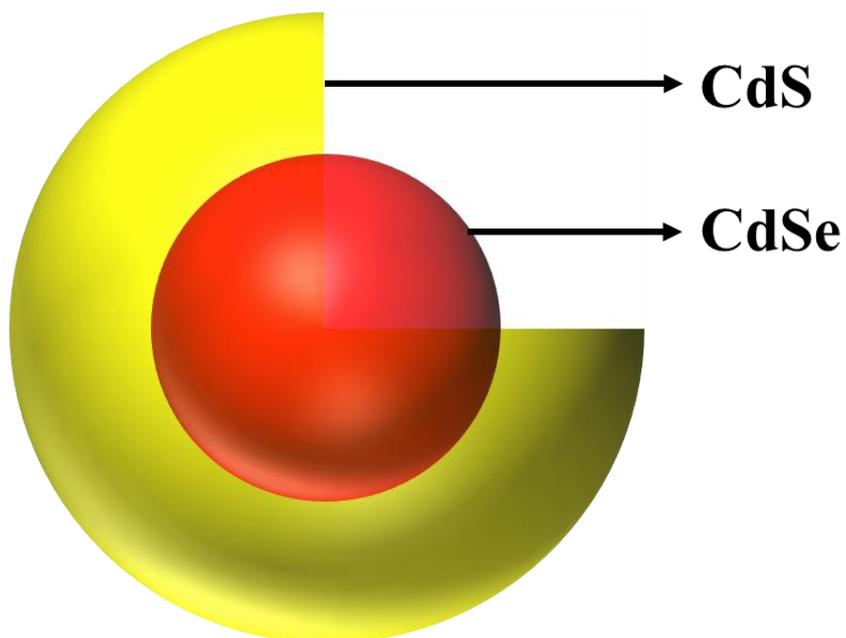
As propriedades físico-químicas de um material em nanoescala alteram-se substancialmente quando comparadas ao mesmo material em escala macroscópica. Como exemplos clássicos deste comportamento é possível citar os parâmetros relacionados com as transformações de fase, pontos de fusão, propriedades espectroscópicas etc. No caso específico de semicondutores em escala de nano partículas a consequência mais visível do efeito do tamanho é a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução, pois isso pode ser controlado/modificado pela variação do tamanho das partículas. Quando a dimensão de uma partícula se aproxima do raio de Bohr as propriedades ópticoeletrônicas do material torna-se dependente de sua dimensão, devido ao confinamento quântico. Logo, a diferença energética entre os orbitais HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e

LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) aumenta quando o tamanho das partículas diminui (AMELIA *et al.* 2012).

Os *quantum dots* tem recebido diversas aplicabilidades nos últimos anos, como carreamento de drogas/fármacos, sondas fluorescentes, biossensores dentre outras. Nas aplicações biológicas apresentam algumas vantagens sobre as proteínas fluorescentes convencionais e grupamentos orgânicos fluoróforos, devido as propriedades de confinamento quântico e por apresentarem uma boa fotoestabilidade (SILVA, *et al.*, 2014). Nanocristais mágicos ou *magics quantum dots ultrasmall* (MSQDs) são *quantum dots* ultra pequenos, são mais estáveis e tem uma quantidade de átomos melhor definida, resultando assim em um controle mais estável do tamanho, sendo assim apresentam melhores propriedades ópticoeletrônicas quando comparados aos *quantum dots* tradicionais. Os MSQDs podem exibir propriedades ainda melhores e mais bem definidas ao variar a composição da estrutura núcleo-casca, controlando também a espessura da casca a interação com a radiação eletromagnética pode ser variável desde a região do visível (480 nm) para a região do infravermelho (820 nm) (SILVA, *et al.*, 2013).

No presente estudo, foi utilizado a estrutura de núcleo-casca CdSe/CdS conforme figura 7, sintetizado conforme o procedimento descrito por SILVA, *et al.* (2013); SILVA, *et al.* (2014). Tal composto foi gentilmente cedido pelo laboratório de materiais semicondutores do instituto de física da Universidade Federal de Uberlândia. Para caracterizar o QD, foram utilizadas as técnicas de espectroscopia de UV-vis, espectroscopia Raman, microscopia de força atômica e difração de raios X. Já existem modelos matemáticos bem definidos que correlacionam o resultado dessas técnicas com o tamanho dos nanocristais (SILVA, *et al.*, 2013; SILVA, *et al.*, 2014). O composto cedido tinha 1,6 nm de diâmetro de CdSe recoberto com uma casca de 0,8 nm de CdS (SILVA, *et al.*, 2013; SILVA, *et al.*, 2014).

Figura 7: *CdSe/CdS*.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

1.5. ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS

A busca por eletrodos quimicamente modificados tem aumentado, esses eletrodos contêm espécies quimicamente ativas imobilizadas na superfície e passam a ser chamados de sensores. Ao modificar a natureza físico-química da superfície de um eletrodo tem-se como foco principal aumentar a reatividade e seletividade para um analito em específico; bem como aumentar a transferência de elétrons entre as espécies envolvidas, ocasionando assim, um sinal de corrente maior e conseqüentemente aumentando a sensibilidade e gerando uma resposta melhor que os eletrodos convencionais, justamente aqueles sem modificação (FERREIRA, 2009; PEREIRA, SANTOS, KUBOTA, 2002). Logo, busca-se desenvolver sensores que além de serem sensíveis, seletivos e confiáveis, também sejam simples, práticos e econômicos em campos biológicos, farmacológicos e toxicológicos (HUANG, *et al.*, 2014).

As ciclodextrinas possuem uma boa estabilidade físico-química e tem uma cavidade muito bem definida que pode acomodar uma variedade de compostos orgânicos e outras moléculas (BOUZITOUN *et al.*, 2007). Sensores desenvolvidos com β -ciclodextrina imobilizada na superfície de eletrodos têm sido relatados, sendo que a grande complexidade deste tipo de experimento é conseguir ancorar com organização as ciclodextrinas, para tanto recorre-se na maioria das vezes ao eletrodo de ouro, visto que o ouro é capaz de formar ligações covalentes com grupos orgânicos. Para tal objetivo modifica-se as ciclodextrinas com grupos organo-tiólicos (SH) (FERREIRA, 2009; FRANÇA, 2016).

As monocamadas auto organizadas são desenvolvidas por imersão do eletrodo em solução, para a formação de tais monocamadas procura-se organizá-las o máximo possível, pois desta maneira obtêm-se uma melhor resposta. Os grupamentos orgânicos tióis e alcanotióis ocasiona/gera estruturas extremamente ordenadas devido a estabilidade da ligação Au-SR, são ideais para interagir na superfície do eletrodo de ouro, e são utilizados para formar camadas auto organizadas (FERREIRA, 2009). Monocamadas auto organizadas funcionalizadas com grupamentos terminais de: CH₃, OH, COOH e NH₂ podem alterar o domínio de ligação e de especificidade (DING *et al.*, 2005).

O objetivo de utilizar monocamadas auto organizadas é proporcionar um meio para a sensibilização molecular com funções específicas; técnicas para desenvolver monocamadas auto organizadas sobre eletrodos de ouro é o foco de muitos estudos recentes. Há vários artigos relatando o desenvolvimento de monocamadas auto organizadas com grupamentos orgânicos funcionalizados com alcanotióis terminais em eletrodo de ouro para modular a ligação de células dependente de matriz extracelular e para o neurotransmissor dopamina (DING *et al.*, 2005).

A automontagem é um dos métodos mais utilizados para a funcionalização e aplicação de nanomateriais em substratos condutores, um exemplo disso é a formação de monocamadas de moléculas orgânicas em superfícies. Essas monocamadas automontadas na superfície de um metal ou de um eletrodo semicondutor tem o objetivo de melhorar o potencial eletroquímico dos materiais modificados (MAZLOUM-ARDAKANI *et al.*, 2015).

Sistemas eletroquímicos de sensores baseados em QDs atingiram um nível considerável de sofisticação e são promissores para aplicações em análises com matrizes reais, pelo fato de os QDs possuírem ótimas propriedades ópticas e eletrônicas e também

terem uma boa estabilidade físico-química. Apesar de a maioria dos sistemas estudados operem com base na transdução óptica (DROZDOV *et al.*, 2013; DRADRACH, BARTKIEWICZ, MINIEWICZ, 2014; CHEN, *et al.*, 2014; ZHAO *et al.*, 2014), alguns exemplos com base em sinais eletroquímicos foram também relatados (DU *et al.*, 2008; PINWATTANA *et al.*, 2010; HUANG *et al.*, 2013).

As dificuldades associadas com experimentos eletroquímicos em nanocristais semicondutores como baixa solubilidades, dentre outras; torna raro a existência de sensores com *quantum dots* acoplados diretamente a sua superfície, por isso eles devem estar ancorados a compostos orgânicos (cadeia carbonílica). Nos sensores eletroquímicos os

quantum dots, são um componente integrado, capaz de aumentar o sinal eletroquímico, em vez de explorar a resposta eletroquímica do *quantum dot* isoladamente. Entre outras são normalmente utilizados para detectar moléculas com atividade biológica (DU, *et al.*, 2008; PINWATTANA, *et al.*, 2010; AMELIA, *et al.*, 2012; HUANG, *et al.*, 2013).

2. OBJETIVOS

2.1. GERAIS

Dar uma nova aplicação a um sistema eletroquímico através do desenvolvimento de um sensor com *Quantum Dot* para ser utilizado em compostos encapsulantes nas ciclodextrinas. Testar a molécula modelo de ácido úrico no sensor desenvolvido.

2.2. ESPECÍFICOS

- Aplicar um sensor anteriormente desenvolvido.
- Avaliar o quantum dot como sensor eletroquímico para: ácido úrico.
- Fazer o estudo de caracterização do sensor e do sistema por: voltametria cíclica (VC).
- Construir uma curva analítica para a voltametria cíclica
- Investigação do perfil de transporte de massa por voltametria cíclica
- Quantificar o ácido úrico por: voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial (VPD).
- Construir uma curva analítica para a voltametria de pulso diferencial.
- Determinar a constante de interação por método eletroquímico.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Soluções e reagentes

β -ciclodextrina (β -CD) e ácido úrico (AU) são reagentes comerciais, sendo adquiridos da Sigma-Aldrich. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. A solução tampão fosfato foi preparada utilizando reagentes de grau analítico e água purificada em um sistema Milli-Q da Millipore (condutividade $< 0,1 \mu\text{S cm}^{-1}$). O CdSe/CdS foi sintetizado de acordo com a referência (SILVA *et al.*, 2013; SILVA *et al.*, 2014) e gentilmente cedido pelo grupo de materiais semicondutores do instituto de física da Universidade Federal de Uberlândia. Per-7-tio- β -ciclodextrina (β -CDSH) foi sintetizado em duas fases a partir de β -ciclodextrina (Aldrich) de acordo com o procedimento publicado na literatura (CHOI *et al.*, 2005). Outros reagentes utilizados durante as análises foram:

- Hidróxido de potássio (KOH)
- Tampão fosfato ($\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$)
- Ferricianeto de potássio ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)
- Ferrocianeto de potássio ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4)
- Hidróxido de sódio (NaOH)
- Etanol P.A.

3.2. Métodos eletroquímicos

Voltametria cíclica, e voltametria de pulso diferencial foram realizadas utilizando um Autolab PGSTAT-30 potenciostato de Echo Chemie (Utrecht, Holanda) interfaceado a um computador com software NOVA 1.10 com três eletrodos convencionais na célula. O eletrodo de trabalho é ouro, com ($d = 3 \text{ mm}$) adquirido da Bioanalytical Sistema (BAS). O contra eletrodo era um fio de platina, e o eletrodo de referência de prata em cloreto de prata saturado (Ag/AgCl), todos contidas em uma cela eletroquímica de um compartimento, com uma capacidade volumétrica de 10 mL. O eletrodo de ouro foi polido com alumina de 0,3 e 0,05 μm de alumina sobre uma lixa de polimento de veludo (kit de polimento BAS) e lavou-se com água. Após a limpeza mecânica, o pré-tratamento eletroquímico do eletrodo de ouro envolveu uma sequência de 10 varreduras cíclicas nos potenciais de 0,0 V a -1,2 V em KOH

à $0,5 \text{ molL}^{-1}$, em seguida foi realizada uma sequência de 10 varreduras cíclicas nos potenciais de $-1,0$ a $+1,0 \text{ V}$ em uma solução a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Depois a área foi medida com solução de Ferri/Ferro a $1.10^{-3} \text{ molL}^{-1}$.

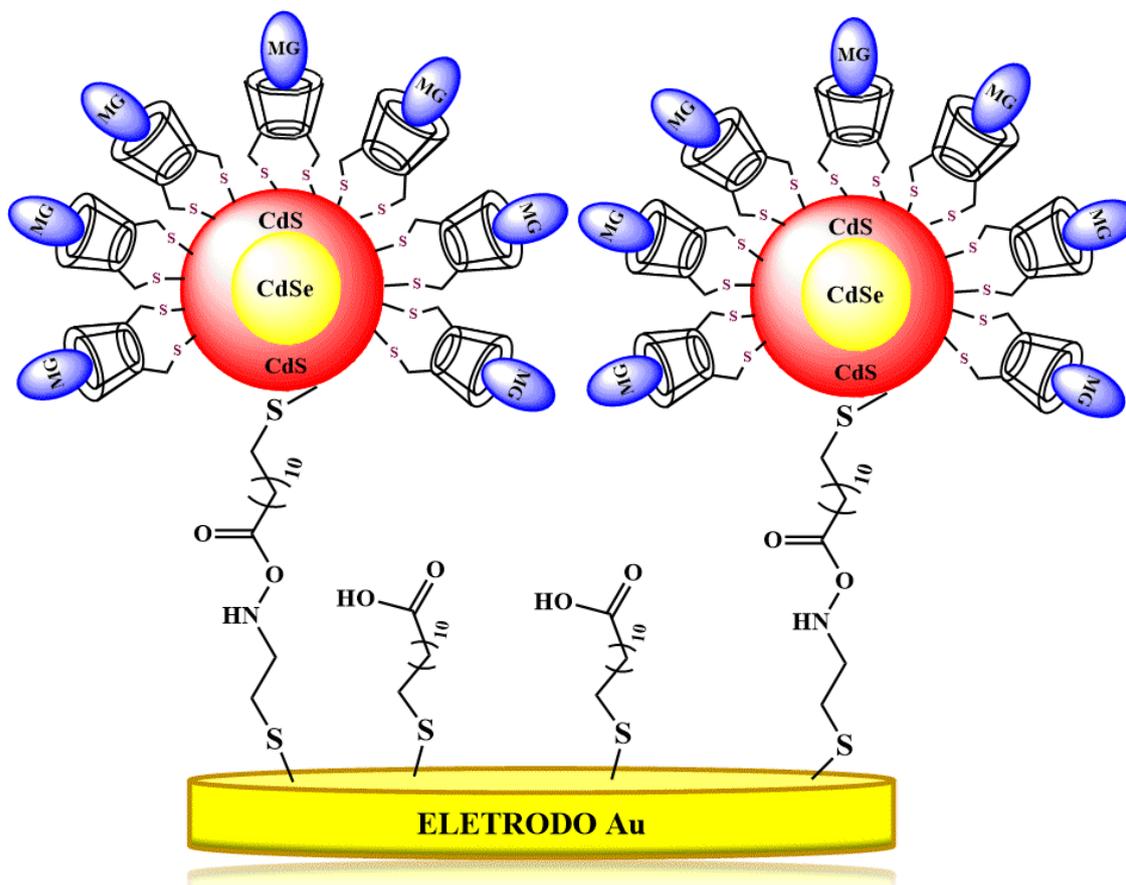
A modificação foi realizada com soluções à 1 mg/mL de etanol P.A. Após a formação do sistema aminotiol / MUA / CdSe/CdS / β -CDSH na superfície do eletrodo de ouro uma cela eletroquímica foi montada com eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, onde foi-se adicionando as concentrações de ácido úrico em ordem crescente. O meio foi tampão fosfato pH 6,96.

Foi realizado o estudo mecanístico de encapsulamento do ácido úrico frente a voltametria cíclica, a varredura inicial foi feita de $0,0 \text{ V}$ até $0,8\text{V}$; então obteve-se um perfil de pico voltamétrico e estabeleceu-se a faixa de trabalho como sendo de $0,2\text{V}$ até $0,7\text{V}$.

4. RESULTADOS

Os grupamentos orgânicos de funcionalização/ancoragem reativos à superfície dos *quantum dots* mais utilizados e estudados para tais nanocristais são os tiois (–SH) (ZHAO *et al* 2014). Os grupamentos de ácidos carboxílicos demonstraram probabilidade de reagir com a superfície dos *quantum dots*, podendo ocasionar solubilidade em água e alta luminescência (ZHAO *et al* 2014). Com o intuito de detectar mangiferina através das técnicas de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial FRANÇA e colaboradores (2016) desenvolveu um sensor eletroquímico, conforme figura 8, com uma monocamada auto organizada sobre a superfície de um eletrodo de ouro, aminotiol / 11-MUA / CdSe/CdS / β -CDSH, a monocada auto organizada foi caracterizada por espectroscopia de impedância e voltametria cíclica. Tal sensor foi novamente desenvolvido e testado para analisar e quantificar ácido úrico, ou seja, deu-se uma nova aplicação. Visto que a o sistema hospede/hospedeiro tem potencial para interagir com outras moléculas, e tais sistemas são interessantes por ter uma especificidade a depender das condições de análise.

Figura 8. Sistema eletroquímico, Aminotiol / 11-MUA / CdSe/CdS / β -CDSH.



Fonte: elaborado pelo autor, 2018.

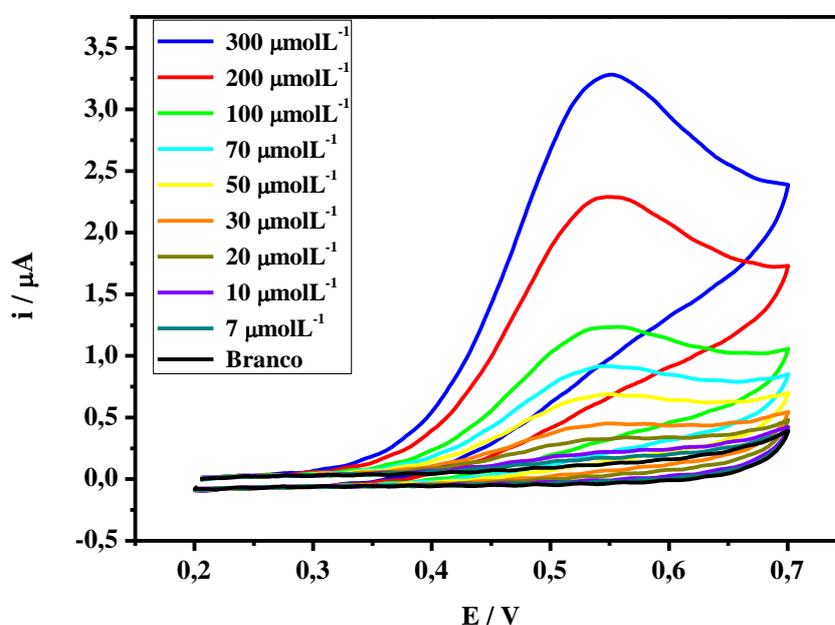
4.1. Ácido Úrico

4.1.1. Voltametria Cíclica

No gráfico de I_{pa} vs E obteve-se picos crescentes e lineares conforme a figura 9. O pico de corrente foi de $2,28 \mu\text{A}$ em um potencial de $+0,55 \text{ V}$ para uma concentração de $200 \mu\text{molL}^{-1}$, já JÚNIOR (2016) obteve um pico de corrente de aproximadamente $2,5 \mu\text{A}$ em um potencial de aproximadamente $+0,27 \text{ V}$, no entanto a metodologia em questão necessita de aquecimento e sendo assim ocasiona um desgaste maior e mais rápido do eletrodo. ENSIFA e colaboradores (2010) quantificaram $300 \mu\text{molL}^{-1}$ de ácido úrico e obtiveram um pico de aproximadamente $8 \mu\text{A}$ porém o sinal saiu em aproximadamente $+0,60 \text{ V}$, além disso utilizaram a metodologia de eletrodeposição que torna-se um pouco mais trabalhosa.

Na figura 9 pode-se observar a presença apenas de um pico catódico, a ausência de um pico anódico deixa caracterizado o sistema com sendo irreversível. Pois para o sistema ser caracterizado como reversível os potenciais de pico catódico e anódico devem ter valor absoluto semelhantes, mas com sinais opostos. Em uma reação eletrodica reversível o módulo da diferença de entre os picos anódico e catódico deve ser $0,059/n$, sendo que n é a quantidade de elétrons envolvido na semi-reação (SKOOG, 2006).

Figura 9: Sobreposição dos voltamogramas cíclicos com a variação das concentrações de ácido úrico em tampão fosfato pH 6,96 à 50 mVs^{-1} .

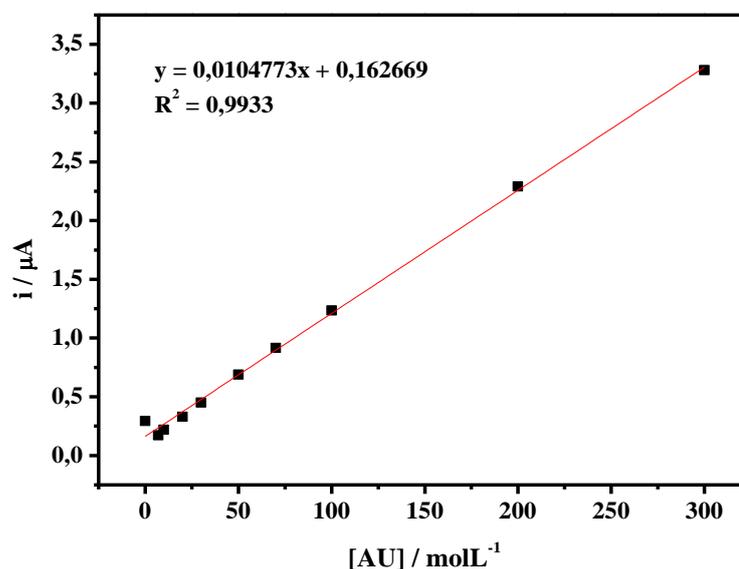


Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Para analisar a correlação entre a corrente de pico e a concentração de ácido úrico foi feito o gráfico I_{pa} vs $[AU]$. Pode-se analisar no gráfico e afirmar que o aumento da corrente de pico é linear pois a função $F(x)$ obtida tem um coeficiente de correlação de R^2 igual a 0,9933 o que deixa claro que o sistema foi eficiente na faixa de concentração trabalhada, conforme figura 10. Pois ao plotar os pontos sobre uma reta, os mesmos ficaram linearmente distribuídos, bem como quanto mais próximo de 1 for o coeficiente de

correlação melhor será a curva de calibração, o que novamente comprova que o sistema foi eficiente para o intervalo de concentrações trabalhadas.

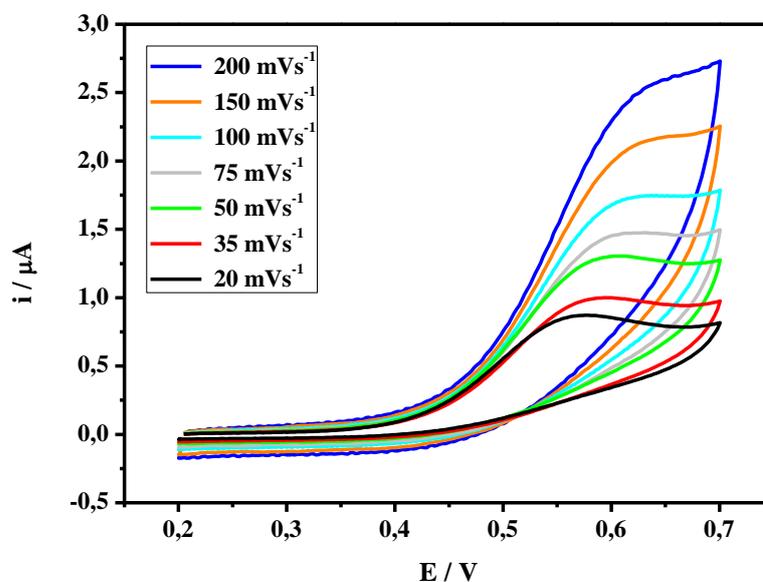
Figura 10: Curva de calibração para os dados de VC em tampão fostato a pH 6,96 e 50 mVs^{-1} .



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Foi realizado o estudo do perfil dos voltamogramas com a variação da velocidade conforme a figura 11, sendo assim obteve-se o gráfico de I_{pa} vs E variando a velocidade entre 20 e 200 mVs^{-1} com uma concentração fixa de $300 \mu\text{molL}^{-1}$ de ácido úrico. Isso é importante para obtermos dados para construção de um gráfico de I_{pa} vs. $v^{1/2}$, pois tal gráfico mostra como o sistema interage na superfície do eletrodo.

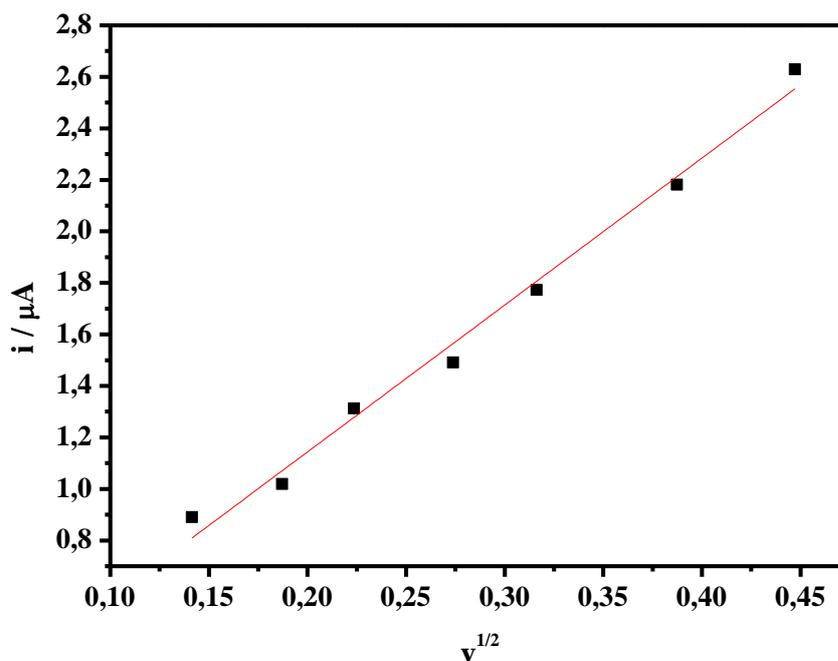
Figura 11: Voltamogramas cíclicos de AU com uma concentração $300 \mu\text{molL}^{-1}$ nas velocidades de 20 mVs^{-1} a 200 mVs^{-1} em tampão fosfato à pH 6,96.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Analisando a distribuição dos pontos no gráfico de I_{pa} vs $v^{1/2}$ na figura 12 pode-se chegar à conclusão de que o processo envolvido na interação do sistema automontado na superfície do eletrodo de ouro com o ácido úrico é difusional pois a distribuição dos pontos do gráficos tendem a ficar sobrepostos em uma reta, conforme mostrado no gráfico, daí o fato de as relações matemáticas de $F(x)$ anteriormente discutidas serem bastante lineares (SKOOG, 2006; FERREIRA, 2009). O deslocamento do potencial de pico para valores mais positivos paralelamente ao aumento da velocidade de varredura é um outro indicativo de irreversibilidade do sistema (SKOOG, 2006; FERREIRA, 2009).

Figura 12: Gráfico de i_p vs. $v^{1/2}$, AU a $300 \mu\text{molL}^{-1}$ nas variações de velocidade entre 20 e 200 mVs^{-1} .



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

4.1.2. Cálculo da Constante de Formação (K_F) de AU na monocamada auto organizada de Aminotiol / MUA / CdSe/CdS / β -CDSH

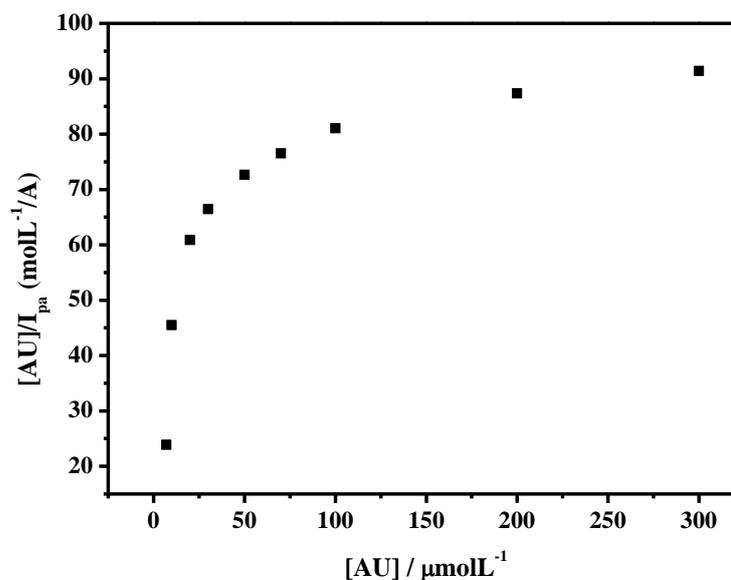
Foi possível construir uma curva para o complexo AU: β -CDSH na monocamada auto organizada de aminotiol / 11-MUA / CdSe/CdS / β -CDSH utilizando a técnica de voltametria cíclica, na faixa de concentração entre $7 \mu\text{molL}^{-1}$ e $300 \mu\text{molL}^{-1}$; uma vez que no aumento da concentração de ácido úrico paralelamente ocorre um aumento linear para a corrente de pico, como já foi relatado, tal fato leva-nos a conclusão de que não houve adsorção do analito na superfície do eletrodo, em concentrações acima de $300 \mu\text{molL}^{-1}$, observa-se uma diminuição da corrente de pico significando que toda a β -CDSH da monocamada auto organizada na superfície do eletrodo foi quase que totalmente encapsulada com ácido úrico. Quando a corrente de pico começa a saturar é possível determinar a constante de formação (K_F) do ácido ascórbico na monocamada auto organizada, utilizando uma derivada da isoterma de Langmuir (MAEDA, *et al.*, 1997; FERREIRA, 2009) cujo os cálculos são realizados mediante a equação 2:

Eq (2).

$$\frac{[H\acute{o}s\acute{p}e\acute{d}e]_0}{I} = \frac{1}{K_{H\acute{o}s\acute{p}e\acute{d}e} I_{m\acute{a}x}} + \frac{[H\acute{o}s\acute{p}e\acute{d}e]_0}{I_{m\acute{a}x}}$$

onde em [Hóspede] ocorre a concentração da espécie eletroativa, que na presente análise é o ácido ascórbico, I é a intensidade da corrente de pico medida para cada uma das concentrações do ácido ascórbico que neste caso em específico é a molécula hóspede, $I_{m\acute{a}x}$ é a corrente de pico máxima, e $K_{H\acute{o}s\acute{p}e\acute{d}e}$ é a constante de formação da molécula hospedeira com β -CDSH imobilizada na superfície do eletrodo de ouro (MAEDA, *et al.*, 1997; DAMOS, 2007; FERREIRA, 2009, FRANÇA, 2016). O gráfico de $[H\acute{o}s\acute{p}e\acute{d}e] / I_{pa}$ vs. $[H\acute{o}s\acute{p}e\acute{d}e]$ para o ácido ascórbico obedece à derivada da isoterma de Langmuir, tal fato pode ser observado na figura 13. O valor da constante de formação (K_F) foi de $4,14 \times 10^3$, mostrando que o referido sistema tem alta interação pelo analito em questão, pois quanto maior for o valor da constante maior é a interação com o sistema eletroquímico.

Figura 13: Gráfico de $[AU]/I_{pa}$ vs $[AU]$.

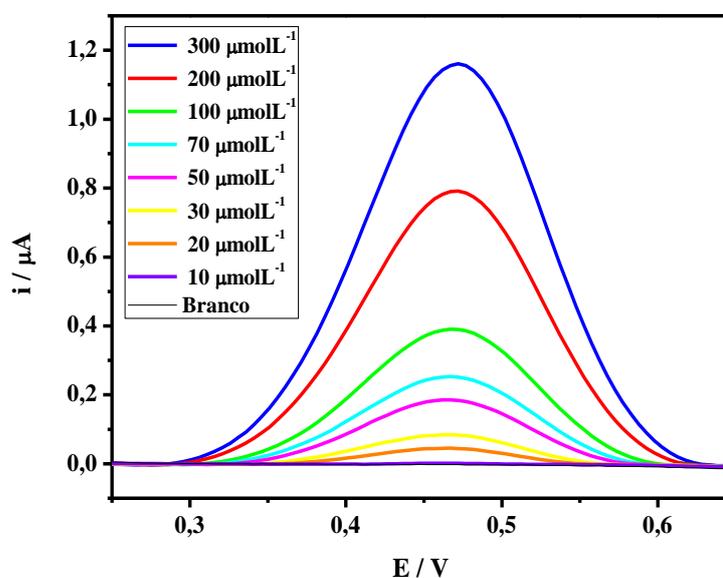


Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

4.1.3. Voltametria de Pulso Diferencial

Terminado o estudo eletroquímico mecanístico, foi realizado as análises eletroanalíticas para avaliar a resposta frente a uma técnica com fundamentos matemáticos diferentes. Obteve-se um gráfico com picos crescentes e lineares, conforme figura 14, isso já era esperado pois na análise do gráfico de I_{pa} vs V o processo ficou caracterizado como sendo difusional. Para uma concentração de $300 \mu\text{molL}^{-1}$ obteve-se um pico de $1,16 \mu\text{A}$ em um potencial de $+0,47 \text{ V}$.

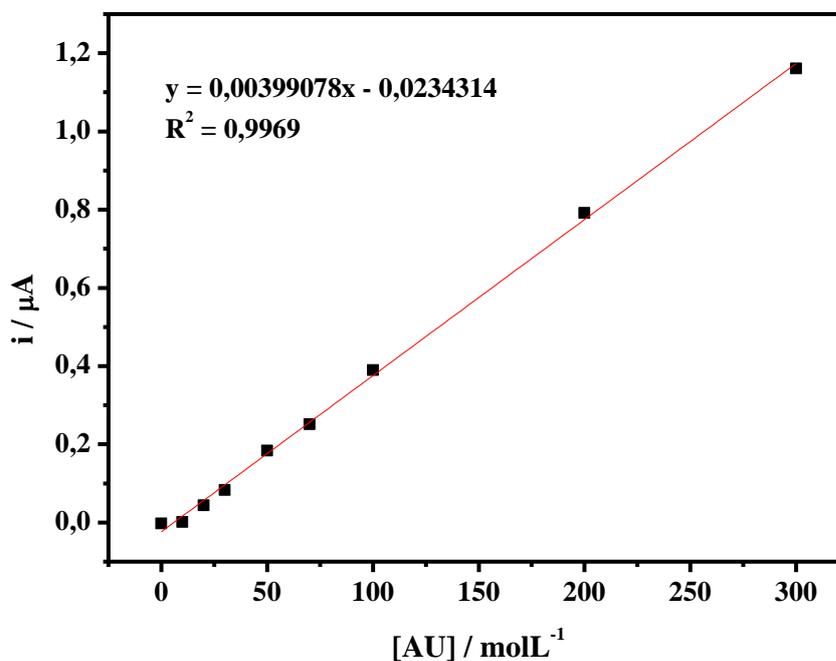
Figura 14: Sobreposição dos voltamogramas cíclicos com a variação das concentrações de ácido úrico em tampão fosfato pH 6,96 à 50 mVs^{-1} .



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Com os dados obtidos no voltamograma de pulso diferencial foi construído o gráfico de I_{pa} vs $[AU]$, e pode-se afirmar que a relação do aumento de pico de corrente com a variação da concentração é linear pois foi obtido um fator de correlação R^2 igual a 0,9969; conforme a figura 15, é sabido que quanto mais próximo de 1 for o coeficiente de correlação melhor é a curva de calibração. Isto mais uma vez corrobora com os resultados obtidos e apresentados anteriormente.

Figura 15: Curva de calibração para os dados de VPD em tampão fosfato a pH 6,96 e 50 mVs⁻¹.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Determinou-se o limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) pelas equações:

Eq (3).

$$LD = \frac{3 \times S_B}{S}$$

Eq (4).

$$LQ = \frac{10 \times S_B}{S}$$

onde LD é o limite de detecção, LQ é o limite de quantificação, S_B é o desvio padrão do coeficiente angular da curva de calibração e S é o coeficiente angular da curva de calibração.

Fez-se os cálculos com a curva de calibração para as correntes de voltametria de pulso diferencial. Obteve-se os valores de $0,0415 \mu\text{molL}^{-1}$ e $0,1383 \mu\text{molL}^{-1}$ para o limite de detecção e limite de quantificação respectivamente.

5. CONCLUSÃO

Ficou comprovado por técnicas eletroquímicas que o sistema Aminotiol / MUA / CdSe/CdS / β -CDSH apresentou boa resposta de interação, ficando evidente que há o encapsulamento de ácido úrico em β -CDSH. Houve uma correlação nas respostas das duas técnicas utilizadas.

Conseguiu-se realizar os objetivos iniciais propostos na elaboração do projeto caracterizar o sistema por voltametria cíclica, foi possível quantificar o ácido úrico no sistema pelas técnicas de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial. Na voltametria cíclica analisou-se os picos de corrente nas concentrações de $7 \mu\text{molL}^{-1}$ a $300 \mu\text{molL}^{-1}$ de ácido úrico, já na voltametria de pulso diferencial analisou-se os picos de corrente nas concentrações entre $10 \mu\text{molL}^{-1}$ e $300 \mu\text{molL}^{-1}$ de ácido úrico. O valor da constante de formação (K_F) do sistema 1 foi igual a $4,14 \times 10^3 \text{ Lmol}^{-1}$. Com os valores de correntes da voltametria de pulso diferencial também foi possível calcular-se os valores de LD e LQ, que foram de $0,0415 \mu\text{molL}^{-1}$ e $0,1383 \mu\text{molL}^{-1}$ respectivamente.

Os objetivos propostos na elaboração da proposta inicial foram concluídos com sucesso, os dados foram apresentados no Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE) de 2017. O presente trabalho também apresenta a possibilidade de novas propostas de estudos embasadas nessa linha de pesquisa desenvolvida.

6. REFERÊNCIAS

AMELIA, M. *et al.* *Electrochemical properties of CdSe and CdTe quantum dots.* **Chemical Society Review**, v. 41, 5728–5743, 2012.

BOUZITON, M. *et al.* *Electrical and sensing properties of partially benzylated - cyclodextrin: Effect of benzyl chain length.* **Sensors and Actuators B**, v. 126, 91–96, 2007.

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações.** Oxford University Press, 1996, v.5.

BRUICE, P. Y. **Química Orgânica.** 4. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. v. 1.

DEBGUPTA, J., SHINDE, D. B., PILLAI, V. K., *In situ electrochemical organization of CdSe nanoclusters on grapheme during unzipping of carbon nanotubes.* **Chemistry. Communications**, v. 48, 3088–3090, 2012.

DING, S. J. *et al.* *Impedance spectral studies of self-assembly of alkanethiols with diferente chain lengths using different immobilization strategies on Au electrodes.* **Analytica Chimica Acta**, v. 554, 43–51, 2005.

Du, D. *et al.* *CdTe nanocrystal-based electrochemical biosensor for the recognition of neutravidin by anodic stripping voltammetry at electrodeposited bismuth film.* **Biosensors and Bioelectronics**, v. 24: 863–868, 2008.

CHEN, X. *et al.* *Synthesis and Unique Photoluminescence Properties of Nitrogen-Rich Quantum Dots and Their Applications.* **Angewandte Chemie**, v.126, 12750–12755, 2014.

CHOI, S-W. *et al.* *Characterization of self assembled thiolated β -cyclodextrin and tolane thioacetate mixed monolayer.* **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 31 257–258, 2005.

DAMOS, F. S.; LUZ, R. C. S.; KUBOTA, L. T. *Electrochemical properties of self-assembled monolayer based on mono-(6-deoxy-6-mercapto)- β -cyclodextrin toward controlled molecular recognition.* **Electrochimica Acta**, v. 53, 1945–1953, 2007.

DEBGUPTA, J., SHINDE, D. B., PILLAI, V. K., *In situ electrochemical organization of CdSe nanoclusters on grapheme during unzipping of carbon nanotubes.* **Chemistry. Communications**, v. 48, 3088–3090, 2012.

DRADRACH, K.; S. BARTKIEWICZ, S.; MINIEWICZ, A.. *Electrooptical properties of hybrid liquid crystalline systems containing CdSe quantum dots.* **Applied Physics Letters**, v. 105, 231903, 2014.

DROZDOV, K. A. *et al.* *Photoconductivity of structures based on the SnO₂ porous matrix coupled with core-shell CdSe/CdS quantum dots.* **Applied Physics Letters**, v. 103, 133115, 2013.

Du, D. *et al.* CdTe nanocrystal-based electrochemical biosensor for the recognition of neutravidin by anodic stripping voltammetry at electrodeposited bismuth film. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 24: 863–868, 2008.

ENSIFA, A. A.; TAEI, M.; KHAYAMIAN, T.; ARABZADEH, A. Highly selective determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid by differential pulse voltammetry using poly(sulfonazo III) modified glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators B*, v.147, 213–221, 2010.

FERREIRA, F. R. **Estudo do encapsulamento de compostos antioxidantes em β -ciclodextrina por métodos eletroquímicos e espectroscópicos.** 2009. 98 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

FRANÇA, C. C. L. 2016. 69 f. **Desenvolvimento de plataforma funcionalizada com CdSe/CdS: associando quantum dots com eletroquímica.** Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

HUANG, Q. *et al.* A sensitive and reliable dopamine biosensor was developed based on the Au@carbon dots–chitosan composite film. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 52, 277–280, 2014.

JIN, Z; HILDEBRANDT, N., Semiconductor quantum dots for in vitro diagnostics and cellular imaging. *Trends in Biotechnology*, v. 30, 394-403, 2012.

JUHO, O. *et al.* Tetrahedral chalcopyrite quantum dots for solar-cell applications. *Applied Physics Letters*, v. 99, 111907-111909, 2011.

JUNIOR, W. P. **Eletrodos quimicamente modificados a partir de nanotubos de carbono e nitroanilinas e sua aplicação na determinação de antioxidantes de importância biológica.** 2016, 96 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

LI, Y. *et al.* Simple and sensitive aptasensor based on quantum dot coated silica nanospheres and the gold screen-printed electrode. *Talanta* v. 99, 637-642, 2012.

MA, C.; *et al.* Uric Acid as an Electrochemically Active Compound for Sodium-Ion Batteries: Stepwise Na⁺-Storage Mechanisms of π -Conjugation and Stabilized Carbon Anion. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 9, 33934-33940, 2017.

MAEDA, W. *et al.* Regio- and stereoselective complexation by a self-assembled monolayer of thiolated cyclodextrin on a gold electrode. *Langmuir*, v. 13, n. 16, 4187-4189, 1997.

MAZLOUM-ARDAKANI, M. *et al.* Fabrication of modified glassy carbon electrode using graphene quantum dot, gold nanoparticles and 4-(((4-mercaptophenyl)imino)methyl)benzene-1,2-diol by self-assembly method and investigation of their electrocatalytic activities. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 738, 113–122, 2015.

PALANIAPPAN, K. *et al.* Water-Soluble, Cyclodextrin-Modified CdSe-CdS Core-Shell Structured Quantum Dots. *Chemistry Materials*, v. 18, N. 5, 2006.

PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. S.; KUBOTA, L. T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química Nova**, v. 25, n. 6, 1012-1021, 2002.

PINWATTANA, K. *et al.* CdSe/ZnS quantum dots based electrochemical immunoassay for the detection of phosphorylated bovine serum albumin. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 26: 1109–1113, 2010.

ROQUES-CARMES T. *et al.* Aqueous dispersions of core/shell CdSe/CdS quantum dots as nanofluids for electrowetting. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** v. 377, 269-277, 2011.

SILVA, A. C. A. *et al.* Controlling the Cytotoxicity of CdSe Magic-Sized Quantum Dots as a Function of Surface Defect Density. **Nano Letters**, v. 14, 5452–5457, 2014.

SILVA, A. C. A. *et al.* Modified Phonon Confinement Model and Its Application to CdSe/CdS Core–Shell Magic-Sized Quantum Dots Synthesized in Aqueous Solution by a New Route. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, 1904–1914, 2013.

SILVA, A. C. A. *et al.* Highly stable luminescence of CdSe magic-sized quantum dots in HeLa cells. **Sensors and Actuators B**, v. 191, 108 – 114, 2013.

SKOOG, D. A. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2006.

WEI, D.; *et al.* Catalytic Mechanisms for Cofactor-Free Oxidase-Catalyzed Reactions: Reaction Pathways of Uricase-Catalyzed Oxidation and Hydration of Uric Acid. **ACS Catalysis**, v. 7, 4623-4636, 2017.

YANG, M.; WANG, Y; WANG, H. *b*-cyclodextrin functionalized CdTe quantum dots for electrochemiluminescent detection of benzo[a]pyrene. **Electrochimica Acta**, v.169, 7–12, 2015.

YANG, R., *et al.* Ultrasensitive electrochemical sensor based on CdTe quantum dots-decorated poly(diallyldimethylammonium chloride)- functionalized graphene nanocomposite modified glassy carbon electrode for the determination of puerarin in biological samples. **Electrochimica Acta** v. 173, 839–846, 2015.

ZHAO, J. *et al.* Chlorine doped graphene quantum dots: Preparation, properties, and photovoltaic detectors. **Applied Physics Letters**, v. 105, 111116, 2014.

ZENG, Zaiping *et al.* Excitonic optical properties of wurtzite ZnS quantum dots under pressure. **The Journal of chemical physics**, v. 42, 114305, 2015.