

Síntese e caracterização de nanocompósitos entre azul da Prússia e estruturas do tipo óxido de grafeno e nanotubos de carbono

Samuel Carlos Silva

Samuel Carlos Silva

Síntese e caracterização de nanocompósitos entre azul da Prússia e estruturas do tipo óxido de grafeno e nanotubos de carbono

Monografia apresentada ao curso de graduação em Bacharelado em Química Industrial da Universidade Federal de Uberlândia como requisito para a obtenção de créditos na disciplina Trabalho de Conclusão de Curso (GQB056).

Orientador: Prof. Dr. Edson Nossol

Universidade Federal de Uberlândia

Uberlândia

2018

Samuel Carlos Silva

Síntese e caracterização de nanocompósitos entre azul da Prússia e estruturas do tipo óxido de grafeno e nanotubos de carbono

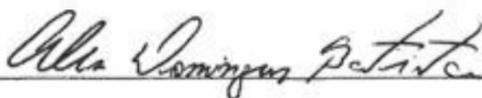
Monografia apresentada ao curso de graduação em Bacharelado em Química Industrial da Universidade Federal de Uberlândia como requisito para a obtenção de créditos na disciplina Trabalho de Conclusão de Curso (GQB056).

Uberlândia, 27 de junha de 2018

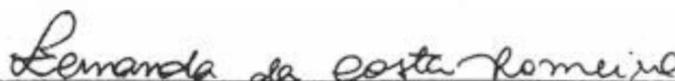
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Edson Nossol



Prof. Dr. Alex Domingues Batista



Msc. Fernanda da Costa Romeiro

*Aos meus pais, Carlos Cezar e Maria Madalena,
pelo esforço, paciência, amor, dedicação e
cuidado.*

*Ao meu irmão, Rafael, meu companheiro, pela
paciência, humor e cumplicidade únicos.*

*A toda minha família e amigos, espalhados por
esse país, que sempre me apoiaram, cada um à sua
forma.*

Agradecimentos

Ao meu pai Carlos Cezar, pelo exemplo eterno que me passa todos os dias, confiança, incentivo, papos de futebol e química que sempre me mantém na direção certa.

A minha mãe Maria Madalena, por todas as orações e mensagens diárias de carinho e preocupação, que nunca me abandonou e sempre cuidou de mim, mesmo de tão longe, fazendo da sua casa o porto seguro que sempre retorno.

Ao meu irmão Rafael, por me entender de maneira única e caminhar do meu lado por boa parte dessa jornada de tantos filmes, jogos e afins.

Ao meu orientador Edson Nossol, pela oportunidade concedida, orientação, conhecimentos, paciência e confiança, amizade e parceria.

Aos meus avós, tios e primos, por todo seu apoio que atravessa o estado e nunca é esquecido.

Aos meus colegas de laboratório, pela paciência e ensinamentos ao longo desses anos de muita pesquisa e bom humor. Nem eu nem esse trabalho estaríamos desse jeito hoje sem nossas colaborações e conversas.

A todos meus amigos de Uberlândia, seja na Química Industrial, Química, Engenharia Química, Geografia e outros. Sem vocês essa jornada não teria chegado ao fim.

Aos meus colegas de curso, por me acolherem e me ajudarem em tantas formas possíveis.

Aos meus amigos de Jataí, que ainda que eu estivesse longe, nunca me deixaram me sentir só e sempre me deram motivos para continuar.

A todos professores do Instituto de Química e também da UFU que me cederam ensinamentos e apoio ao longo dessa graduação.

Ao Instituto de Química da UFU, a CAPES, ao CNPq e à FAPEMIG pelo apoio financeiro.

"Se você não gosta do seu destino, não aceite. Em vez disso, tenha a coragem de muda-lo do jeito que você quer que seja. "

(Naruto Uzumaki)

Sumário

Agradecimentos	V
Lista de Abreviaturas	VII
Lista de Figuras	IX
Lista de Tabelas	X
Lista de Equações	X
Abstract	XI
1 Introdução	1
1.1 Azul da Prússia	1
1.2 Óxido de grafeno	4
1.3 Nanotubos de carbono	6
1.4 Nanocompósitos	8
2 Objetivos	8
3 Parte experimental	8
3.3 Preparação dos compósitos	9
4 Resultados e discussões	12
4.1 Difratomia de raios X	12
4.2 Espectroscopia na região do Infravermelho	14
4.3 Espectroscopia Raman	16
4.4 Microscopia eletrônica de varredura	18
4.5 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva	22
5 Conclusões	24
6 Referências Bibliográficas	25

Lista de abreviaturas e símbolos

- AP = Azul da Prússia
- BP = Branco da Prússia
- VB = Verde de Berlim
- UV= Ultra-violeta
- RMN= Ressonância Magnética Nuclear
- OG = Óxido de grafeno
- NTC = Nanotubos de carbono
- SWNTC = Nanotubos de carbono de parede múltipla, *do inglês single-walled*
- MWNTC = Nanotubos de carbono de parede múltipla, *do inglês multi-walled*
- DRX = Difractometria de raios X
- IV = Infravermelho
- MEV = Microscopia eletrônica de Varredura
- EDS = Espectroscopia de raios X por energia dispersiva, *do inglês energy dispersive X-ray spectroscopy*

Lista de Figuras

Figura 1. Representações da estruturas de célula cúbica do azul da Prússia na forma “solúvel” e “insolúvel”	2
Figura 2. (a) Grafeno como estrutura básica das outras formas de carbono: (b) fulereno, (c) nanotubos e (d) grafite.....	5
Figura 3. Estrutura do óxido de grafeno com os grupos oxigenados distribuídos de acordo com o modelo de Lerf-Klinowski.....	6
Figura 4. Estruturas para o (a)nanotubo de carbono de parede única e (b)nanotubo de carbono de parede múltipla.....	7
Figura 5. Difrátogramas de raios X obtidos para as amostras de AP, OG/AP E NTC/AP, com as setas vermelhas representando a posição dos picos referentes ao OG e NTC.....	13
Figura 6. Espectros de infravermelho obtidos para as amostras de AP, OG/AP E NTC/AP na região do IR. Com δ como deformação angular e ν como estiramento.....	15
Figura 7. Espectros de espalhamento Raman obtidos para as amostras de AP, OG/AP e NTC/AP com laser verde ($\lambda_{exc} = 532nm$).....	17
Figura 8. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para o sólido de AP em diferentes magnificações (a, b e c) e o respectivo histograma (d).....	19
Figura 9. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para o nanocompósito GO/AP em diferentes magnificações (a, b e c) e o respectivo histograma (d).....	20
Figura 10. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para o nanocompósito NTC/AP em diferentes magnificações (a, b e c) e o respectivo histograma (d).....	21
Figura 11. Imagens de espectroscopia de raios X por energia dispersiva para o sólido de AP.....	22
Figura 12. Imagens de espectroscopia de raios X por energia dispersiva para o sólido de OG/AP.....	23
Figura 13. Imagens de espectroscopia de raios X por energia dispersiva para o sólido de NTC/AP.....	23

Lista de Tabelas

Tabela 1. Relação de reagentes utilizados no trabalho com suas respectivas fórmulas, pureza e fabricantes.....	9
Tabela 2. Valores de diâmetro médio das partículas nos três compósitos em relação ao pico em $2\theta=17,5^\circ$	14
Tabela 3. Valores atribuídos as bandas observadas e suas respectivas vibrações para as amostras de AP, OG/AP e NTC/AP na região do IR. Com δ como deformação angular e v como estiramento.....	16
Tabela 4. Valores atribuídos as bandas de espalhamento Raman observadas e seus módulos vibracionais nas amostras de AP, OG/AP e NTC/AP.....	17

Lista de Equações

Equação 1. Processo de redução do azul da Prússia para branco da Prússia.....	2
Equação 2. Processo de oxidação do azul da Prússia para verde de Berlim.....	2
Equação 3. Reações de oxidação e redução da água.....	3
Equação 4. Lei de Scherrer.....	13

Resumo

Esse trabalho apresenta uma nova rota sintética para a preparação de compósitos de azul da Prússia contendo óxido de grafeno e nanotubos de carbon. O tamanho e a morfologia das nanopartículas de azul da Prússia foram controlados utilizando citrato de sódio e adição lenta de ácido no meio reacional. Devido ao caráter hidrofílico do óxido de grafeno e a funcionalização dos nanotubos de carbon, foi possível a preparação dos materiais compósitos em fase aquosa, incorporando essas estruturas carbonáceas com azul da Prússia. As amostras foram caracterizadas por difratometria de raios-X, espectroscopias na região do Infravermelho e Raman, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios-X por energia dispersiva. A rota desenvolvida para as nanopartículas de azul da Prússia se provou efetiva, com grande pureza e controle morfológico. O sistema adotado para o azul da Prússia em compósitos com estruturas de carbono também se mostrou viável e os materiais obtidos possuem potencial para aplicações futuras como sensores, dispositivos de armazenamento de energia, adsorventes e catalizadores.

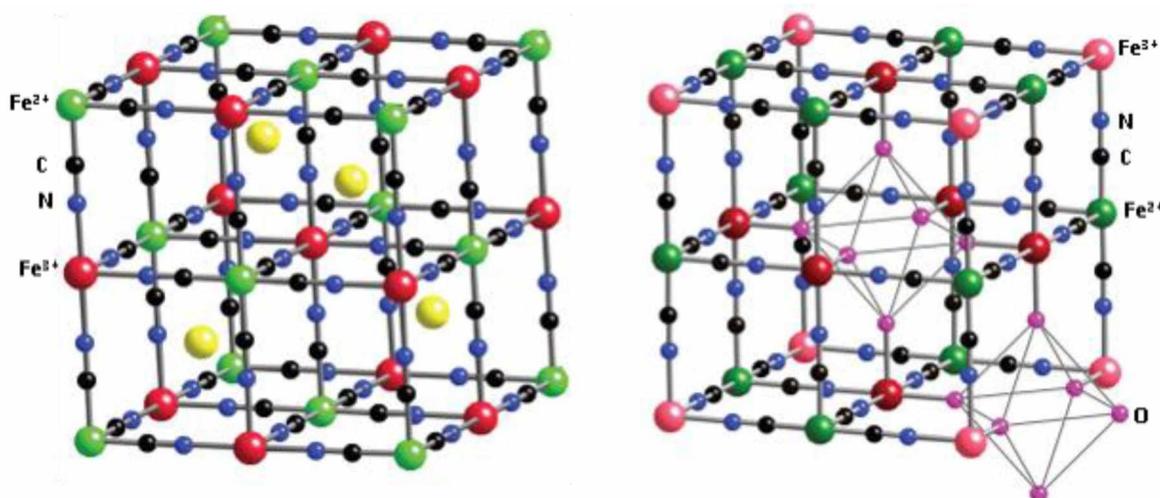
1 Introdução

1.1 Azul da Prússia

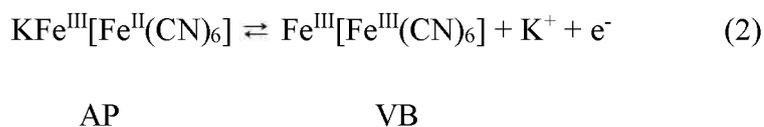
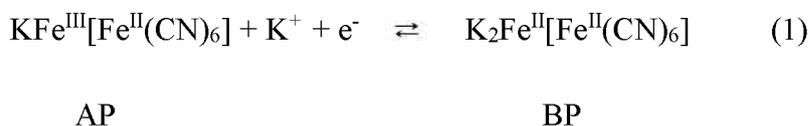
O azul da Prússia (AP) é um composto inorgânico tipicamente sintetizado a partir de uma solução contendo ânions hexacianetos ferrosos e cátions férricos na presença de cátions de metais alcalinos. A cristalização leva a uma estrutura cúbica de face centrada ($a = 10,2 \text{ \AA}$) de sítios de ferro de estados de oxidação regularmente alternados entre ferrosos (Fe^{2+}) e férricos (Fe^{3+}).^{1, 2} Dados experimentais mostram que não há isomerização entre os ligantes de cianeto, além de nenhuma troca interna de valência entre os dois tipos de sítio de ferro. O fato de dois centros de ferro distintos quimicamente ocuparem os sítios cristalinos que contém a mesma simetria local, e serem diferentes apenas pela força do campo ligante, que depende apenas se interagem com os centros de nitrogênio ou carbono dos ligantes de cianeto, torna o AP um material de valência mista com sítios não-intercambiáveis da classe de arquétipo II.³ Medidas de susceptibilidade magnética têm mostrado que os centros de ferro possuem alto spin ($\text{Fe}^{3+} - (t_{2g})^3(e_g)^2$, $S = 5/2$) ou baixo spin ($\text{Fe}^{2+} - (t_{2g})^6(e_g)^0$, $S = 0$) como configurações eletrônicas locais.¹ A neutralidade de carga do cristal é garantida por cátions intersticiais (K^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+) e ou defeitos do tipo vacância, levando a estequiometrias típicas que variam entre $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ e $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, tradicionalmente chamadas de “insolúvel” e “solúvel”, respectivamente, apesar de não serem diretamente relacionadas a solubilidade do sal em água ($K_{ps} = 10^{-41}$).⁴ O caráter de valência mista do AP confere a esse material uma estrutura eletrônica rica em propriedades diferenciadas, exemplificadas por uma excitação promovida por transferência de carga do estado de menor energia atribuído até os estados de alto-spin e baixo-spin $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$.³ Essa excitação via transferência de carga metal-ligante-metal leva a uma banda larga de absorção no espectro de infravermelho próxima de 700 nm, além de prover uma estimativa baixa para o band gap do AP (1,15 eV).⁵ Esse estado de transferência de carga é intrinsecamente relacionado com as propriedades magnéticas, eletrônicas e ópticas do AP.⁶ A Figura 1 mostra as estruturas do tipo solúvel e insolúvel para o azul da Prússia.

O azul da Prússia pode ser considerado um material multifuncional, com aplicações que se estendem em diversas áreas, como sensores, dispositivos de armazenamento de energia, adsorventes e catalisadores. Os campos de aplicação para o AP se estendem até a nanomedicina, com possibilidades no tratamento do câncer.⁷ Além disso, é um material não-tóxico, de baixo custo e fácil processamento.^{8,9}

Figura 1. Representações da estruturas de célula cúbica do azul da Prússia, na forma “solúvel”, onde o K^+ é representado por esferas amarelas (esquerda), e “insolúvel” (direita), com a presença de moléculas de água nos espaços intersticiais (hidrogênios omitidos).¹⁰



O processo redox do AP pode ser descrito pelas Equações 1 e 2,¹¹ com redução para branco da Prússia (BP) e oxidação para o verde de Berlim (VB):



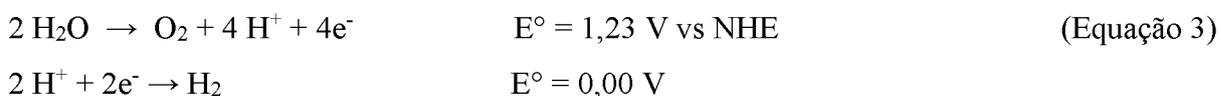
Uma vez que o processo redox envolvendo o AP vem acompanhado por mudanças de cor, a literatura descreve aplicações desse composto como material electrocrômico. O electrocromismo é definido como uma mudança de cor induzida por reações eletroquímicas. É uma propriedade que vem atraindo interesse devido a possibilidade de aplicação em diversos dispositivos, com vantagens na sua função de memória, baixa voltagem de operação e ampla variedade de cores para aplicação. Automóveis tem sido comercializados com “janelas inteligentes” e retrovisores que possuem materiais electrocrômicos, que possibilitam a economia de energia, sendo também aplicáveis em janelas de edifícios. O desenvolvimento de papéis

eletrônicos para construção de displays flexíveis com consumo de energia extremamente baixos, utiliza como princípio básico o eletrocromismo.¹² Quando utilizado como material electrocrômico, o AP proporciona uma resposta rápida de menos de 100 ms e uma vida útil longa, que excede 5×10^6 ciclos de mudança de cor.¹³ Além disso, seus inúmeros análogos (metais de transição, alcalinos e outros ligantes) preparados com diferentes substituintes possibilitam dispositivos mais vantajosos e com uma vasta gama de cores.¹⁴ Aplicações em biosensores ópticos¹⁵ para detecção de glucose¹⁶ e enzimas oxidases também são reportadas.¹

Outra aplicação que merece destaque é na área de sensores. Eletrodos modificados¹⁷ com AP são utilizados como sensores eletroquímicos para detecção de peróxido de hidrogênio,^{18,19, 20} devido sua alta atividade e seletividade atribuída ao uso de potencial baixo para detecção, o que impede a interferência de outras espécies. Com esse potencial baixo, apenas pequenas moléculas como o peróxido são detectadas ao terem sua entrada permitida nos interstícios da estrutura do AP. A literatura também reporta sensores contendo AP para detecção de sulfito²¹, K^+ e Na^+ ,²² pesticidas,²³ colesterol,²⁴ BHT,²⁵ glucose,²⁶ rutina²⁷ e outras espécies.

Os interstícios na estrutura do AP permitem acomodar cátions, metais de transição e pequenas moléculas, graças ao equilíbrio de carga derivado dos diferentes estados de oxidação do ferro.²² Suas propriedades intersticiais permitem a rápida substituição de metais alcalinos em solução, alta capacidade específica e estabilidade cíclica, o que o tornou bastante visado como cátodo em baterias secundárias e componente em supercapacitores.²⁸ A possibilidade de uso para transporte de íons como cátodo em baterias é grande, especialmente em baterias de íon-sódio,^{29,30} íon potássio,³¹ e íon-lítio.³² Um grande número de baterias de íon-lítio vem sendo utilizadas nos mais variados dispositivos. O esgotamento das fontes de lítio pode tornar essa realidade diferente. Logo, uma alternativa seria o uso de baterias íon-sódio e íon-potássio, devido a sua alta densidade de energia e disponibilidade desses metais como matéria-prima.

Outra aplicação estudada para o AP é o uso como eletrocatalisador no processo de *splitting* da água.³³ Nesse processo, a molécula de água é a fonte de elétrons, fornecendo um total de 4 elétrons por mol pela reação de oxidação que leva a formação de O_2 . Os prótons em solução recebem esses elétrons pela reação de redução que leva a formação de H_2 ,³⁴ conforme demonstrado na Equação 3:



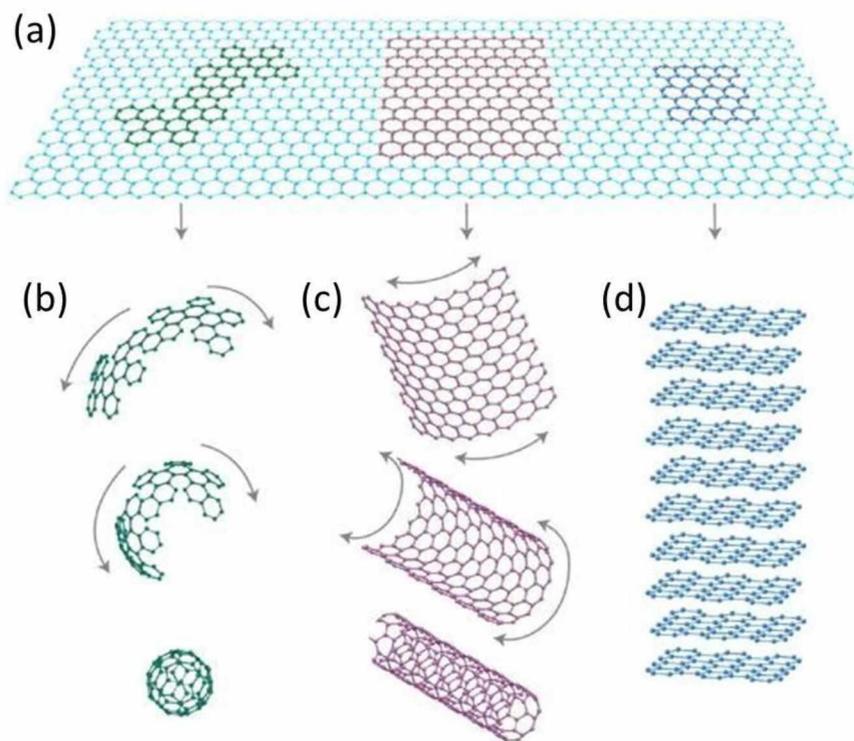
Um dos requisitos do material a ser aplicado como electrocatalisador é atuar em um intervalo de valor de pH bem amplo, característica que não é observada na maioria dos materiais da literatura.³⁵ Trabalhos recentes também investigam o papel do Fe^{3+} no aumento da produção de oxigênio³⁶ e os efeitos da temperatura na cinética e termodinâmica desse mecanismo tão complexo.³⁷

As propriedades e aplicações de nanomateriais são fortemente dependentes dos seus tamanhos e morfologias. O magnetismo de alguns compostos de coordenação pode mudar de ferromagnético para super-paramagnético de acordo com o tamanho da nanopartícula.³⁸ Para obtenção das propriedades desejadas, o controle sistemático e racional do tamanho das partículas é necessário. Esse controle é atingido nas etapas de nucleação e crescimento da partícula. O uso de um agente coordenante dos íons metálicos presentes no meio reacional ajuda a atingir uma taxa de cristalização controlável, o que resulta em um controle preciso do tamanho e morfologia. A literatura demonstra que o citrato de sódio pode servir como agente coordenante de acordo com a quantidade do sal adicionada à síntese.³⁹

1.2 Óxido de grafeno

O grafeno é um dos alótropos do carbono constituído por uma monocamada de átomos de carbono organizados em uma rede do tipo “colméia”, nessa estrutura as ligações carbono-carbono medem aproximadamente 0,142 nm.⁴⁰ Os elétrons no grafeno se comportam como partículas relativísticas sem massa, o que contribui para propriedades peculiares como um efeito quantum Hall anômalo e ausência de localização devido a nuvem π dos carbonos sp^2 . Esses efeitos mecânicos quânticos podem levar a aplicações em dispositivos magnéticos e eletromagnéticos a base de carbono.^{41, 42} Entre suas variadas propriedades diferenciadas estão incluídas a alta mobilidade elétrica em temperatura ambiente ($250.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$),^{43, 44} excepcional condutividade térmica ($5000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)⁴⁵ e propriedades mecânicas superiores, com um módulo de Young de 1 TPa.⁴⁶ A estrutura bidimensional de carbonos sp^2 do grafeno está presente como estrutura básica em outros alótropos do carbono com diferentes dimensionalidades, como no grafite, nos nanotubos de carbono e também nos fulerenos,⁴⁷ como mostrado na Figura 2.

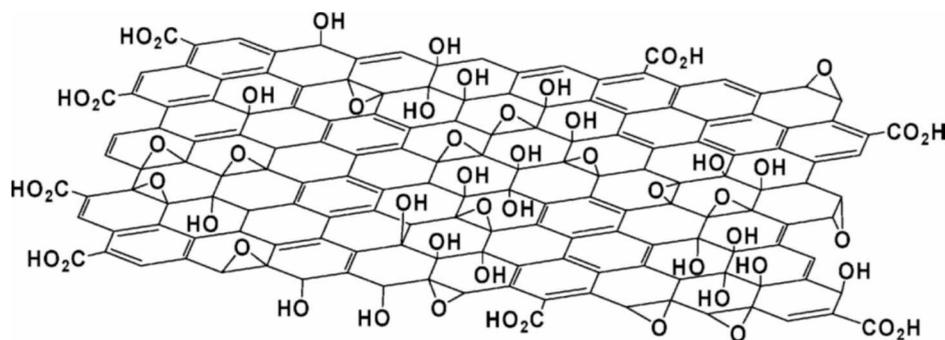
Figura 2. (a) Grafeno como estrutura básica das outras formas de carbono: (b) fulereno, (c) nanotubos e (d) grafite.



Dentre os derivados do grafeno que têm recebido destaque científico está o óxido de grafeno (OG), que, assim como o grafeno, é constituído por uma camada única de átomos de carbono em uma rede hexagonal, porém, com a presença de grupos funcionais oxigenados ao longo da folha (Figura 3). Estudos utilizando ressonância magnética de carbono 13 elucidaram o tipo e distribuição dos grupos funcionais contendo oxigênio,⁴⁸ sugerindo que o plano basal da folha de OG é decorado com hidroxilas e epóxidos e alguns grupamentos carbonílicos como cetonas, ésteres, álcoois e lactóis nas bordas, como exibido na Figura 3. Esses grupos funcionais produzem sítios reativos para uma variedade de reações para modificação do OG, porém, devido a interrupção da estrutura eletrônica conjugada pela presença dos grupos funcionais, o OG se comporta em parte como isolante elétrico e apresenta defeitos e desordens irreversíveis.⁴⁹ Uma maneira de aumentar a condutividade do OG é realizando a redução química desse material, com restauração parcial da sua condutividade.⁵⁰

Essas propriedades conferem ao OG possibilidade de aplicação em fotodetectores,⁵¹ transistores, supercapacitores, detectores de gás⁵², células solares⁵³ e também como catalisador para reação de redução de oxigênio.⁴

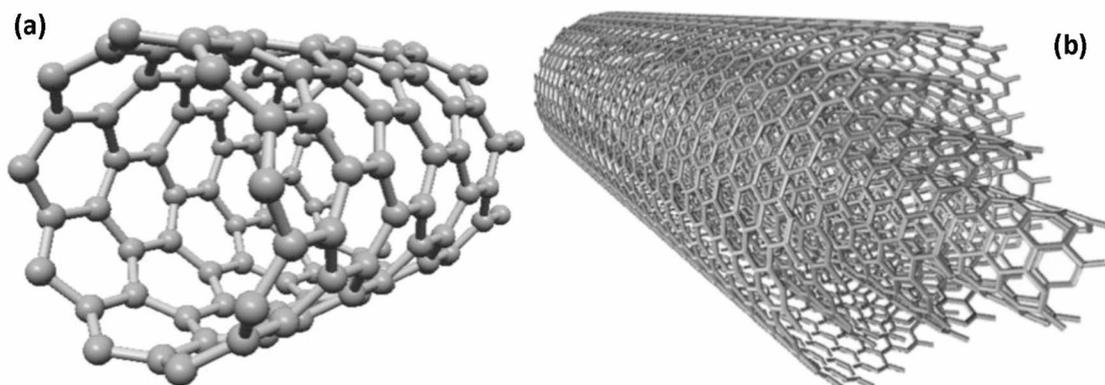
Figura 3. Estrutura do óxido de grafeno com os grupos oxigenados distribuídos de acordo com o modelo de Lerf-Klinowski.⁵⁴



1.3 Nanotubos de carbono

Uma das classes de nanomateriais que grande atenção da literatura são os nanotubos de carbono (NTC).⁵⁵ Esse materiais são formados por uma ou várias folhas concêntricas de grafeno e possuem diâmetro entre 0,4 nm até dezenas de nanômetros,⁵⁶ e comprimentos que podem variar de micrômetros até milímetros. Desde sua descoberta em 1991,⁵⁵ ficou claro que as propriedades mecânicas, eletrônicas⁵⁷ e térmicas⁵⁸ únicas que os NTC possuem iam liderar suas aplicações industriais. Sua produção em larga escala preparou o caminho para integrar os NTC na nanotecnologia moderna.⁵⁹ Os NTC podem ser subdivididos em duas classes: parede única (SWNTC) ou parede múltipla (MWNTC). Os SWNTC, como o nome sugere, consiste em um tubo oco de diâmetro entre 0,4 e 2 nm, enquanto os MWNTC são compostos de nanotubos concêntricos de 0,34 nm cada e os tubos finais apresentam diâmetros de 2 a 100 nm.⁶⁰ A Figura 4 mostra a estrutura de um nanotubo de carbono do tipo SWNT e MWCNT.

Figura 4. Estruturas para o (a) nanotubo de carbono de parede única⁶¹ e (b) nanotubo de carbono de parede múltipla.⁶²



A estrutura única dos NTC os confere alta estabilidade química e elevada proporção superfície-volume, consequentemente os tornando atraentes para fabricação de sensores químicos.⁶³ Recentemente, a integração de NTC e outros materiais como polímeros condutores, mediadores redox e nanopartículas metálicas tem atraído interesse, formando assim compósitos com elevadas propriedades quando comparadas com os componentes individuais.⁶⁴

Devido a sua estrutura quase unidimensional e propriedades eletrônicas únicas, nanotubos de carbono de parede única surgem como candidatos para aplicações em mecânica molecular, possuindo propriedade que os permite atuar tanto como metais como semicondutores, sendo componentes em circuitos eletrônicos, com novas oportunidades de miniaturização de chips,⁶⁵ o que pode melhorar as possibilidades para o desenvolvimento de tecnologias semicondutoras, como transistores e sensores.^{66, 67} Seu desempenho em relação aos transistores convencionais de silício já foi observada, principalmente na capacidade de carregamento de corrente⁶⁸ e mobilidade efetiva em temperatura ambiente.⁶⁹ NTC também são materiais atrativos para construção de supercapacitores devido sua estrutura mesoporosa, alta área superficial específica, baixa resistividade e boa estabilidade química.⁷⁰

Devido a ligação carbono-carbono ser uma das mais fortes da natureza, os NTC são excelentes entre as estruturas mais robustas e rígidas já sintetizadas. Os tubos não se quebram a valores altos de pressão, e essa estabilidade relaciona-se a sua cristalinidade e também quantidade de defeitos.^{71,72}

1.4 Nanocompósitos

Nanomateriais podem ser definidos como materiais que possuem ao menos uma dimensão na faixa de tamanho nanométrico, abaixo do tamanho crítico capaz de alterar alguma de suas propriedades. As propriedades desses materiais são definidas fortemente pelo tamanho de suas nanopartículas, e se manifestam a partir de determinado tamanho, chamado de tamanho crítico. Quando o tamanho das partículas se encontram abaixo desse valor crítico, a propriedade se torna diferenciada.⁷³ Dado essas definições, um nanocompósito é uma material em que pelo menos um de seus componentes está na faixa nanométrica e apresenta propriedades superiores quando comparado com os materiais separados.

Uma das limitações quanto a aplicação do AP envolve a sua baixa estabilidade e condutividade.²⁰ Porém essas restrições podem ser contornados com a preparação de nanocompósitos, entre eles os contendo materiais a base de carbono, os quais elevam a

estabilidade do AP.⁷⁴⁻⁷⁸ A literatura vem reportando como uma maneira de reparar a limitação em pHs neutros e básicos com a preparação nanocompósitos entre AP e NTC.^{11, 79} Outro problema reportado é a baixa aderência do AP na superfície de eletrodos para biosensores, sendo também contornado pela preparação de compósitos.¹⁶ Também são reportadas na literatura dificuldades em separar as partículas de AP usadas em descontaminação de soluções contaminadas com césio. Uma das alternativas para contornar esse problema é a preparação de nanocompósitos do tipo OG/AP.⁸⁰

2 Objetivos

Os objetivos do trabalho foram o uso de uma rota de síntese inédita para preparação de compósitos envolvendo azul da Prússia, óxido de grafeno e nanotubos de carbono, com controle de morfologia e tamanho das nanopartículas através de citrato de sódio e adição lenta de ácido no meio reacional. A caracterização das amostras foi realizada por difratometria de raios X, espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por energia dispersiva.

3 Parte Experimental

3.1 Reagentes

Os reagentes foram utilizados da forma que foram recebidos dos fabricantes, com exceção dos NTC. A água destilada foi obtida de um sistema de purificação Milli-Q-MilliRho e utilizada para preparar todas as soluções aquosas. A Tabela 1 mostra os reagentes utilizados juntamente com suas informações relacionadas a pureza e fornecedor.

Tabela 1. Relação de reagentes utilizados no trabalho com suas respectivas fórmulas, pureza e fabricantes.

Reagente	Fórmula	Pureza (%)	Fabricante
Ferricianeto de potássio	$K_3[Fe(CN)_6]$	99,0	Panreac
Citrato de sódio dihidratado	$C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$	99,0	Panreac
Sulfato de ferro II heptahidratado	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	99,5	Merck
Ácido nítrico	HNO_3	< 65,0	Aldrich
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	95-98	Sigma-Aldrich
Óxido de grafite	-	90	CN Shanghai
Nanotubos de carbono	-	90	Nanocyl NC7000MWCNT
Álcool Etílico	C_2H_6O	99,8	Vetec
Papel Filtro Qualitativo	-	-	J PROLAB

3.2 Funcionalização dos nanotubos de carbono

Para aumentar a dispersabilidade dos MWNTC em água, foi realizado um processo de funcionalização em suas paredes. Misturou-se uma quantidade igual a 1,1 g de MWNTC com 1,2 L de uma solução sulfonítrica ($3 H_2SO_4 : 1 HNO_3$; v/v). Essa mistura foi sonicada por 6 h a $40^\circ C$ em banho de ultrassom para introduzir os grupos de ácido carboxílicos na superfície dos MWNTCs. Após resfriamento a temperatura ambiente, adicionou-se 3,0 L de água deionizada fria, e a suspensão resultante foi então filtrada (filtro com tamanho dos poros menor que 5 nm)

à pressão reduzida. Então o MWNTC retido no filtro foi lavado com água deionizada até o valor de pH igual a 7. A secagem da amostra foi feita em uma estufa a 80°C por 8 h.⁸¹

3.3 Preparação dos materiais

3.3.1 Azul da Prússia

Para a síntese do AP foram preparadas duas soluções: a primeira contendo 10 mL de ferricianeto de potássio 10 mmol L⁻¹, e a segunda contendo 10 mL de sulfato de ferro II 9 mmol L⁻¹ e citrato de sódio 17 mmol L⁻¹. As duas soluções foram transferidas para um balão volumétrico de fundo redondo com capacidade para 50 mL e submetidas à agitação magnética por 4 horas. Posteriormente, foram adicionados 5 µL de ácido nítrico concentrado a cada 12 minutos, durante 4 horas, totalizando 100 µL de HNO₃. A solução foi então centrifugada a 10.000 rpm por 5 minutos. O sobrenadante foi removido e adicionados 20 mL de etanol 99,8%, com o material obtido sendo submetido ao mesmo processo de centrifugação descrito anteriormente. O sobrenadante foi removido, o sólido recolhido e seco a 100 °C por 2 horas em estufa. Foram obtidas aproximadamente 44,5 mg de material.

3.3.2 Azul da Prússia/óxido de grafeno

Para a síntese do nanocompósito OG/AP, foram dispersos 2,0 mg de óxido de grafite em 10 mL de água destilada em um ultrassom de banho, com posterior adição de 10 mL de uma solução de ferricianeto de potássio 10 mmol L⁻¹. Essa solução foi posta sob agitação magnética em um balão volumétrico de fundo redondo com capacidade de 50 mL por 4 horas.

Posteriormente, foi adicionada a solução de sulfato ferroso e citrato de sódio de acordo com as concentrações mencionadas anteriormente. A adição de ácido nítrico e os processos de centrifugação e secagem também foram realizados nas mesmas condições apresentadas para a síntese do AP descrita anteriormente. Foram obtidas aproximadamente 39,2 mg de material.

3.3.3 Azul da Prússia/nanotubos de carbono

Para a síntese do nanocompósito NTC/AP, foram dispersos 0,3 mg de NTC funcionalizados em 10 mL de água destilada utilizando um ultrassom de banho. As adições das soluções de ferricianeto, sulfato de ferro e citrato de sódio foram realizadas de acordo com o mesmo procedimento utilizado para a síntese do nanocompósito GO/AP, bem como os

processos posteriores de separação e secagem do produto formado. Foram obtidas aproximadamente 47,4 mg de material.

3.4 Instrumentação

3.4.1 Difratomia de raios X

Para estudar o tipo de estrutura e o grau de cristalinidade das amostras sintetizadas, medidas de difratometria de raios X(DRX) foram obtidas em um difratômetro modelo Shimadzu XRD 6000, usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) com tensão 40 kV e 30 mA em um intervalo de 10 a 80° no modo 2θ , com passo de $2^\circ/\text{minuto}$ e com acumulação de 1s/ponto. Estas medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuário (LMIQ – UFU) do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

Os difratogramas obtidos foram analisados e comparados com suas fichas cristalográficas padrão JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), disponibilizadas pelo ICDD (International Center for Diffraction Data).

3.4.2 Espectroscopia na região do Infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho(IV) foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro FT-IR Frontier Single Range – MIR da Perkin Elmer, na região compreendida entre 4000 e 300 cm^{-1} . As análises das amostras foram feitas no estado sólido, com a utilização do acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante. O espectrofotômetro utilizado pertence ao Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo (GMIT) localizado no Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (LAFOT-CM) do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

3.4.3 Espectroscopia Raman

O espectros vibracionais de espalhamento Raman foram obtidos em um microscópio LabRAM HR Evolution da Horiba Scientific, a partir do software LabSpec 6. O laser utilizado foi o de Ar^+ (532 nm) com uma incidência de 25% em relação a faixa de 4000 a 200 cm^{-1} . As medidas com as amostras em estado sólido foram realizadas no Laboratório de Novos Materiais

Isolantes e Semicondutores – LNMIS do Instituto de física da Universidade Federal de Uberlândia. O software utilizado para a plotagem dos espectros e cálculo da área das bandas D e G foi o Origin 8.0. A ferramenta de ajuste de curvas não-lineares utilizou o método de Lorentz.

3.4.4 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram adquiridas em um equipamento microscópio Vega 3 TESCAN operado a 20 kV usando um detector de elétrons secundários. Este equipamento está locado no laboratório Multiusuário (LMIQ – UFU) do Instituto de química da Universidade Federal de Uberlândia. As amostras foram dispersas em etanol utilizando um ultrassom de banho da EcoSonics por 5 minutos, aplicadas sobre um substrato de silício, e secas em uma estufa Quimis a 100 °C por 1 hora.

3.4.5 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva

Os espectros de raios X por energia dispersiva (EDS) foram adquiridos em um equipamento modelo INCA X-ACT Oxford acoplado a um microscópio Vega 3 TESCAN operado a 20 kV usando um detector de elétrons secundários. Este equipamento está locado no laboratório Multiusuário (LMIQ – UFU) do Instituto de química da Universidade Federal de Uberlândia. As amostras foram dispersas em etanol utilizando um ultrassom de banho da EcoSonics por 5 minutos e aplicadas sobre um substrato de silício, e secas em uma estufa Quimis a 100 °C por 1 hora.

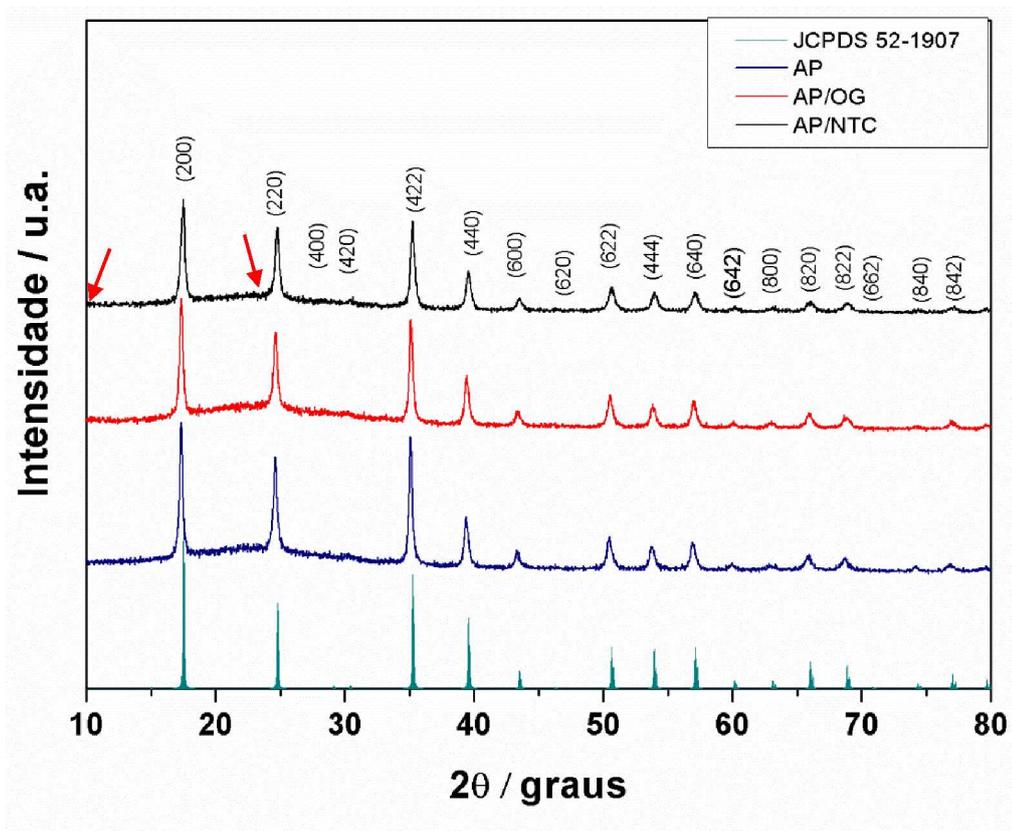
4 Resultados e discussões

Os nanocompósitos foram caracterizados por DRX, espectroscopia na região do Infravermelho, Espectroscopia Raman, MEV e EDS.

4.1 Difratometria de raios X

Após a síntese cada compósito foi submetido a análise por DRX para comparação dos picos da amostra com os catalogados para o AP, OG e NTC. A Figura 6 mostra os padrões de difração semelhantes das três amostras, com picos muito intensos em $2\theta = 17.5^\circ$, 24.7° e 35.1° , além de outros picos de menor intensidade, que são indexados com a fase cúbica de face centrada do AP [JCPDS 52-1907]. O alto grau de cristalinidade da síntese pode ser observado pela largura dos picos referentes ao AP e justificado pelo uso da metodologia envolvendo o citrato de sódio e a adição lenta de ácido.

Figura 5. Difratomogramas de raios X obtidos para as amostras de AP, OG/AP e NTC/AP, com as setas representando a posição dos picos referentes aos OG e NTC.



O tamanho do cristalito de AP foi calculado para todos os materiais através de lei de Scherrer⁸² (Equação 4) e estão apresentados na Tabela 2.

Equação 4. Lei de Scherrer.

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

Onde D é o diâmetro médio das partículas, k é uma constante de forma (0,9 para partículas esféricas), λ é o comprimento de onda dos raios X ($K\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$), β é a largura a meia altura em radiano do pico 100%, θ é o ângulo de Bragg do pico 100%.

Tabela 2. Valores de tamanho de cristalito nos três compósitos em relação ao pico em $2\theta=17,5^\circ$.

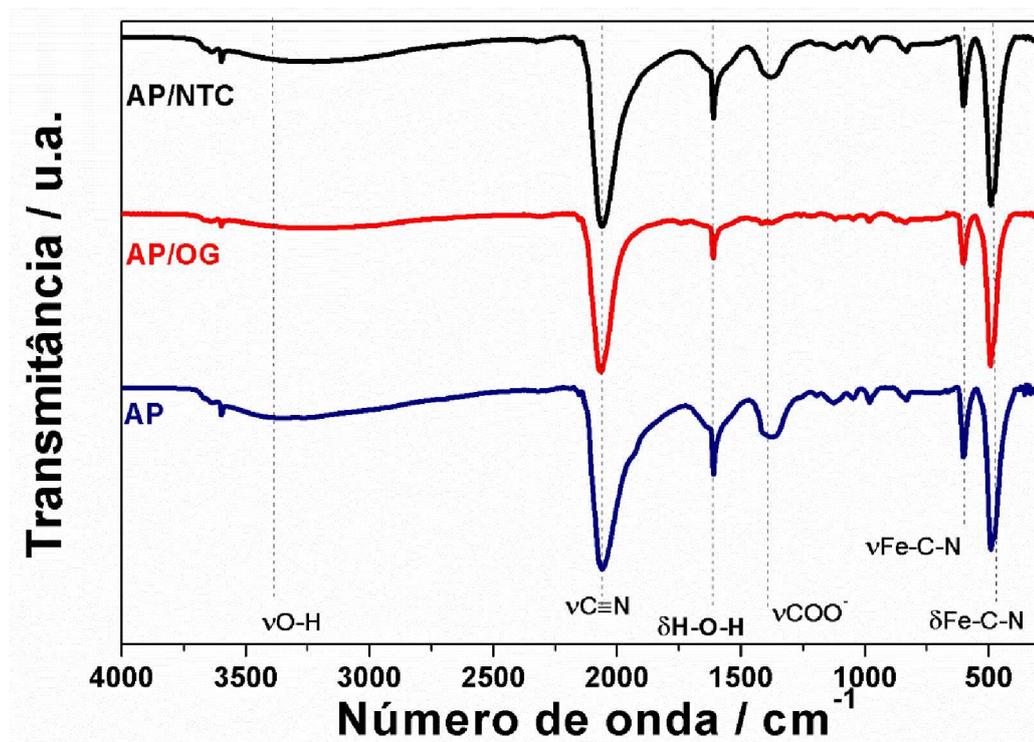
Compósito	Diâmetro médio (nm)
AP	37,8
OG/AP	30,9
NTC/AP	24,6

A diminuição no diâmetro médio das partículas pode estar relacionada com o grau de periodicidade e cristalinidade, como é sugerido pela literatura para análogos do AP.⁸³ Como o tempo de síntese é o mesmo para os três materiais, essa diferença é atribuída a presença dos materiais de carbono. Esses materiais, com altas áreas superficiais e diferentes morfologias, podem minimizar a formação de cristais bem definidos e regulares, interrompendo a rede do AP. É importante evidenciar a ausência de picos intensos para o OG e o NTC, relatados na literatura em aproximadamente $9,8^\circ$ e 25° , respectivamente, representados por setas vermelhas na Figura 5.^{84,85} A ausência desses picos pode ser justificada pela amostra apresentar uma maior quantidade de AP, o que intensifica seus picos em relação aos correspondentes para os materiais de carbono. A literatura reporta esses picos são de baixa intensidade para o SWNTC e inexistentes para o MWNTC, devido ao aumento da distância entre as folhas de grafeno que compõe os MWNTC.⁸⁶ No caso do OG, existe uma necessidade de aumento de escala para a visualização dos picos correspondentes ao OG.⁸⁴ Consequentemente essa caracterização pode atestar a presença apenas do AP.

4.2. Espectroscopia na região do Infravermelho

A Figura 6 apresenta o espectros de infravermelho referentes as amostras preparadas, onde nota-se que os estiramentos característicos do AP estão presentes em todas as amostras. O estiramento vibracional da ligação C≡N é observado em 2072 cm⁻¹, os estiramentos vibracionais da ligação Fe-C≡N em 599 cm⁻¹ e a deformação angular da ligação Fe-C≡N em 494 cm⁻¹.⁸⁷ Estiramentos O-H e deformações angulares H-O-H atribuídos as moléculas de água presentes na estrutura do AP podem ser observadas em 3450 cm⁻¹ e 1602 cm⁻¹, respectivamente.⁸⁸ No processo de síntese, ocorre a troca do ferro pelo próton fornecido pelo ácido e o ácido cítrico formado é desprotonado e gera um grupo carboxilato. Esse processo desloca o estiramento característico do carboxilato e passa a ser observado em 1380 cm⁻¹, descrito em trabalhos sobre complexos ferro-citrato.⁸⁹

Figura 6. Espectros de infravermelho obtidos para as amostras de AP, OG/AP e NTC/AP na região do IR. Com δ como deformação angular e ν como estiramento.



A literatura atribui ao OG os estiramentos O-H (3400 cm⁻¹), C=O (1715 cm⁻¹) e C=C (1580 cm⁻¹).^{90, 91} É difícil atribuir essas bandas nos espectros da amostra, uma vez que o estiramento para o O-H também é presente devido a água e sua deformação axial se apresenta

em número de onda próximo para o C=O. Não são observadas bandas para o C=C, o que pode ser explicado pelo momento dipolo nessa ligação ser baixo, produzindo uma vibração de baixa intensidade, além da baixa concentração de materiais de carbono na amostra, dificultando sua visualização. Além disso, essas ligações sofrem oxidação, mudando a hibridação do carbono para sp^3 . A Tabela 3 apresenta os valores atribuídos as bandas e suas respectivas vibrações para amostras de AP, OG/AP e NTC/AP na região do IR.

Tabela 3. Valores atribuídos as bandas observadas e suas respectivas vibrações para amostras de AP, OG/AP e NTC/AP na região do IR. Com δ como deformação angular e ν como estiramento.

Vibração	Número de onda / cm^{-1}
$\delta Fe-C\equiv N$	494
$\nu Fe-C\equiv N$	599
νCOO^-	1380
$\delta H-O-H$	1602
$\nu C\equiv N$	2072
$\nu O-H$	3450

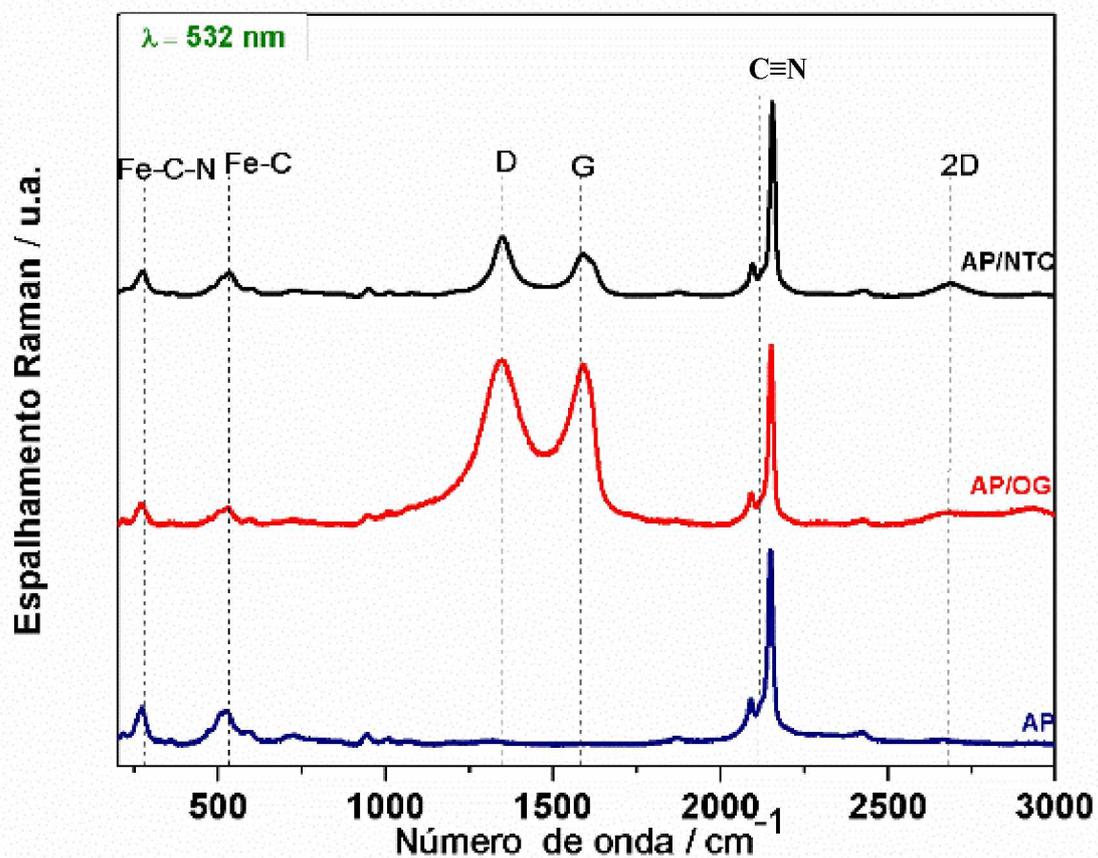
4.3. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva muito poderosa que oferece grande resolução, informação estrutural a curta distância e eletrônica junto a um controle de qualidade, uma vez que defeitos, danos estruturais, grupos funcionais e modificações químicas induzidas são demonstradas no espectro.

A análise por Raman é especialmente útil em materiais carbonáceos como os estudados pois permite cálculos futuros relacionados a densidade de defeitos na amostra e também estudar processos de dopagens. Diferentemente das outras técnicas utilizadas até aqui para a caracterização dos diferentes materiais preparados, os espectros Raman mostrados na Figura 7 confirmam a presença das estruturas carbonáceas. Os materiais de carbono que contem sítios sp^2 apresentam uma banda chamada D, que no espectro é observada em torno de 1350 cm^{-1} , e

que se relaciona com a desordem na rede de carbonos. Também é observada a banda G na região de 1593 cm^{-1} , que é atribuída ao estiramento C=C de hibridização sp^2 . A razão entre as áreas das bandas D e G, chamada de I_D/I_G , fornece informações relacionadas com a organização estrutural de estruturas a base carbono. Para o OG/AP, o valor de I_D/I_G observado foi igual a 4,58. Já no NTC/AP, o valor de I_D/I_G observado foi igual a 1,61. Essa razão indica que o OG apresenta uma densidade de defeitos provenientes do processo de oxidação maior que o MWNTC, mesmo funcionalizado. Também é observado nos espectros a presença de banda 2D em aproximadamente 2680 cm^{-1} . Essa banda é atribuída às dispersões Raman de segunda ordem e relacionadas com a organização no plano bidimensional.⁴⁷ Nota-se uma baixa intensidade dessa banda tanto para o nanocompósito contendo GO quanto NTC. No caso dos nanotubos de carbono, esse fato pode estar relacionado com o processo de funcionalização das paredes dos NTCs, o qual pode aumentar a desorganização estrutural. Para o composto contendo GO, o processo de oxidação das folhas pode reduzir sua organização, gerar defeitos na estrutura e nas interações entre folhas.

Figura 7. Espectros de espalhamento Raman obtidos para as amostras de AP, OG/AP e NTC/AP com laser verde ($\lambda_{exc} = 532\text{nm}$).



O espectro também mostra, além das bandas D, G e 2D, a presença de bandas características do AP, encontradas na região entre 250 a 600 cm^{-1} , atribuídas aos modos vibracionais Fe-C \equiv N e Fe-C, respectivamente.¹⁸ Adicionalmente, nota-se na Figura 7 duas bandas em 2092 e 2156 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento C \equiv N ligado ao Fe^{II} e Fe^{III}, respectivamente,⁹² confirmando a formação do AP. A Tabela 4 apresenta os valores atribuídos as bandas observadas e seus respectivos módulos vibracionais para as amostras de AP, OG/AP e NTC/AP em relação ao espalhamento Raman.

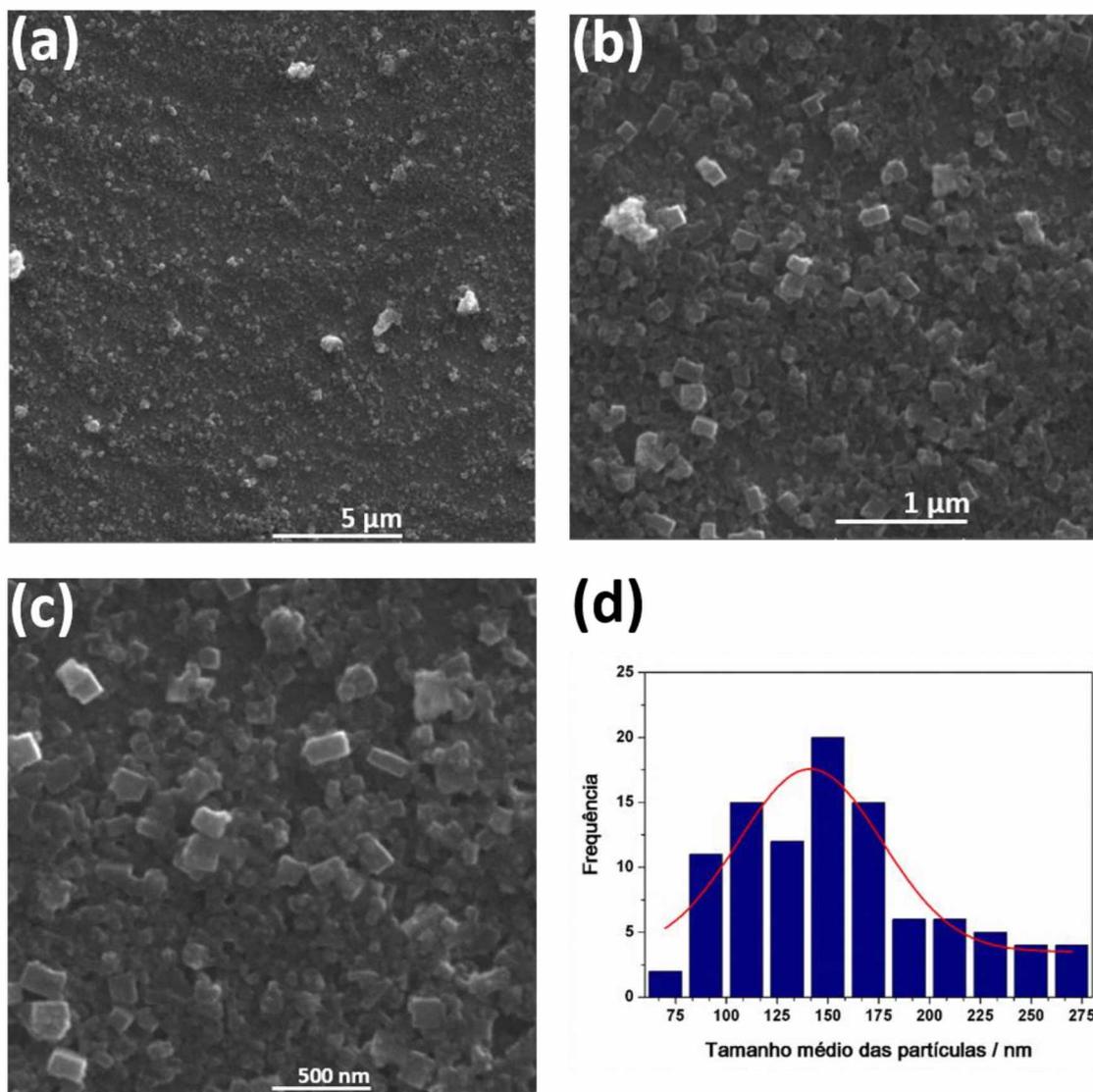
Tabela 4. Valores atribuídos as bandas de espalhamento Raman observadas e seus módulos vibracionais nas amostras de AP, OG/AP e NTC/OG.

Vibração	Número de onda / cm^{-1}
Fe-C-N	276
Fe-C	534
D	1350
G	1593
N \equiv C-Fe ²⁺	2092
C \equiv N-Fe ³⁺	2156
2D	2680

4.4. Microscopia eletrônica de varredura

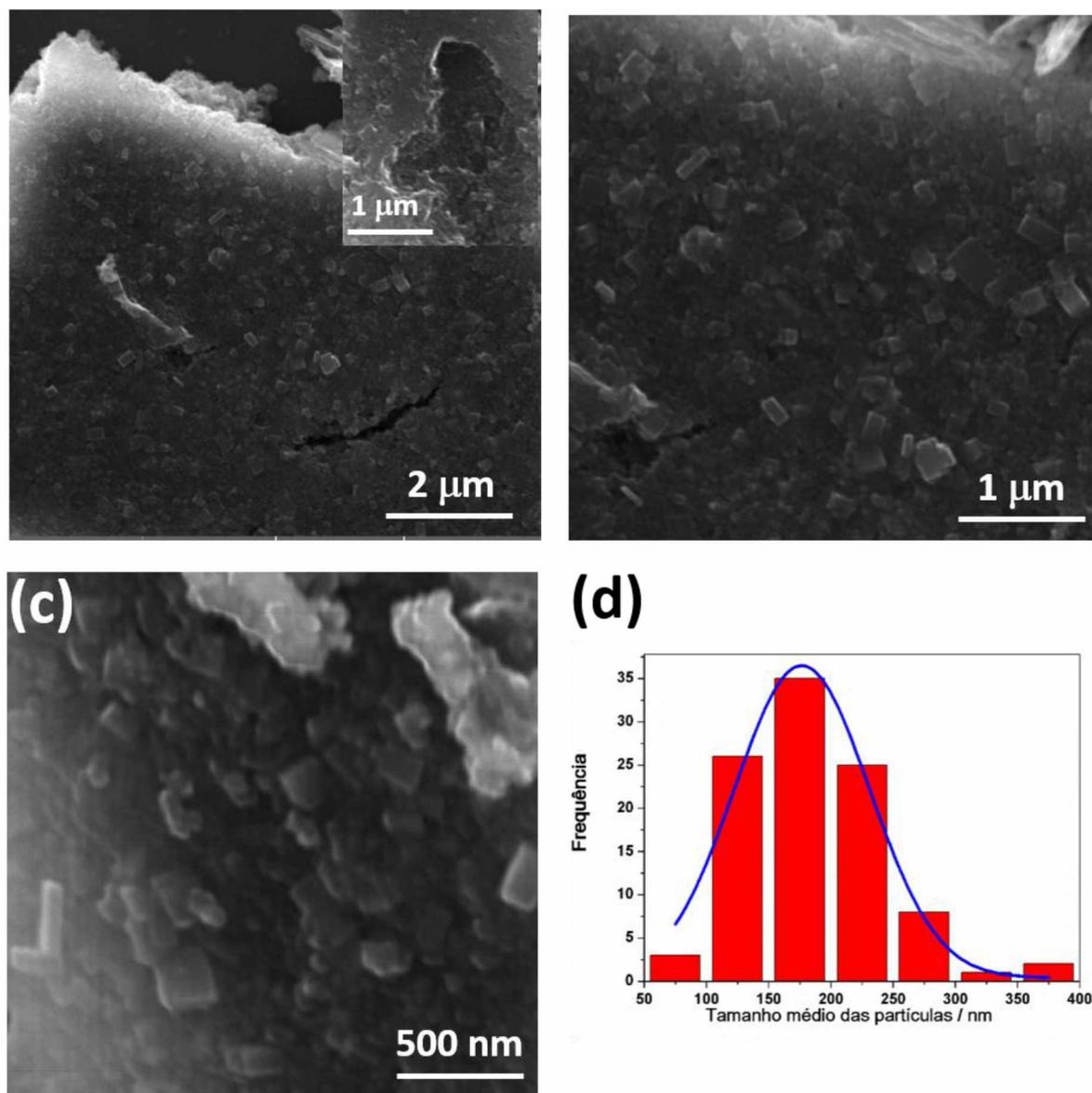
A Figura 8 mostra as imagens referentes ao AP em diferentes magnificações, além do respectivo histograma (Figura 8-d). É possível observar um grande número de nanopartículas de morfologia cúbica, com tamanho médio de 141 nm, de acordo com o histograma referente a contagem de 100 partículas.

Figura 8. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para o sólido de AP em diferentes magnificações (a, b e c) e o respectivo histograma (d).



As imagens referentes ao nanocompósito GO/AP (Figura 9) mostram um grande número de nanocubos de azul da Prússia recobrendo as folhas de GO. É possível observar uma morfologia mais definida em algumas nanopartículas, fato esse que pode ser atribuído a presença das folhas de OG como suporte para um processo de cristalização mais eficiente. O tamanho médio dos nanocubos de AP, apresentado no histograma (Figura 9-d), é da ordem de 176 nm.

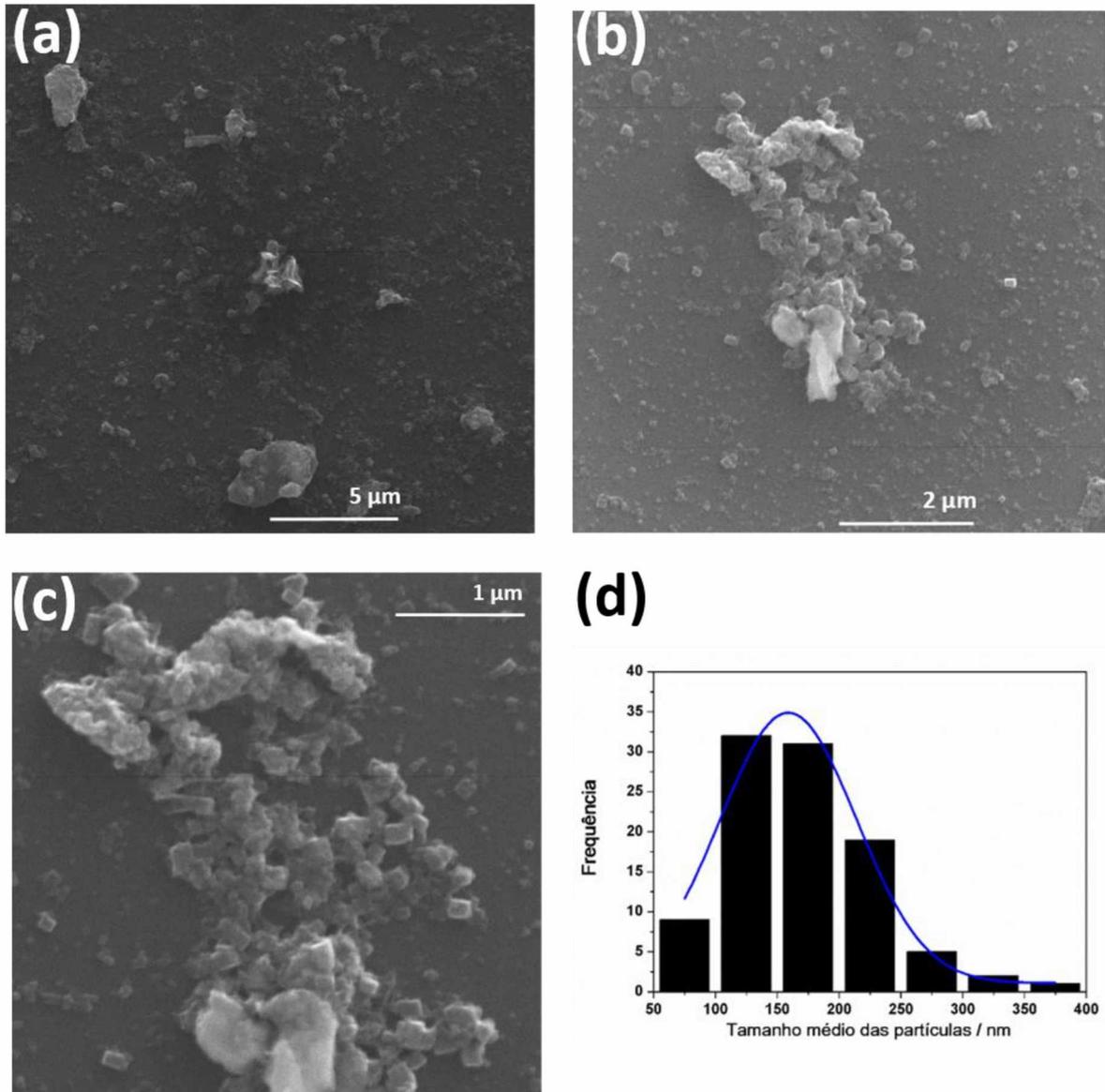
Figura 9. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para o nanocompósito OG/AP em diferentes magnificações (a, b e c) e o respectivo histograma (d).



As imagens comprovam a síntese do AP sobre as folhas de OG, com as nanopartículas distribuídas de forma mais regular, uma vez que é difícil encontrar o OG na amostra, devido à baixa massa utilizada e também ao recobrimento causado pelo AP.

Nas imagens referentes ao nanocompósito NTC/AP (Figura 10) é observado a presença das nanopartículas de AP em recobrimento sobre os NTC, o que dificulta sua identificação ao longo das imagens, além da menor quantidade de material de carbono em relação ao AP na amostra. O tamanho médio dos nanocubos de AP, apresentado no histograma (Figura 9-d), é da ordem de 159 nm.

Figura 10. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para o nanocompósito NTC/AP em diferentes magnificações (a, b e c) e o respectivo histograma (d).

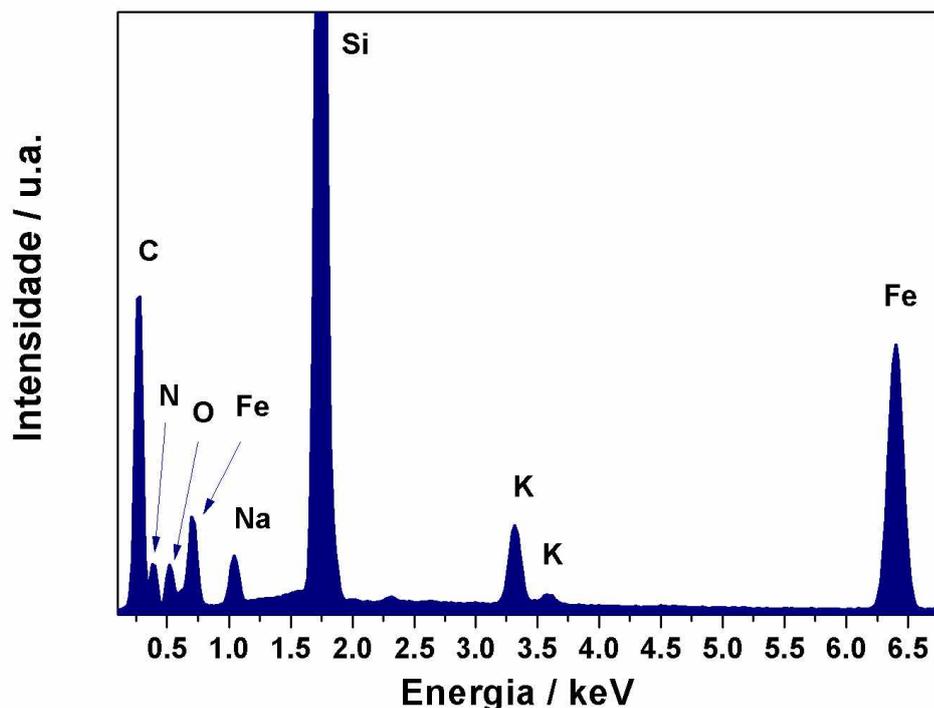


As imagens comprovam a síntese de uma grande quantidade de AP sobre os NTC e uma síntese de distribuição mais regular do AP em relação a amostra pura, uma vez que é difícil encontrar tubos descobertos na amostra. O tamanho encontrado para as partículas de AP é menor que o compósito OG/AP, porém maior que o tamanho da síntese de AP puro, o que torna possível aferir que os NTC também auxiliam em um processo de cristalização mais eficiente.

4.5. Espectroscopia de raios X por energia dispersiva

A análise elementar promovida pelo acessório de espectroscopia de raios X por energia dispersiva acoplado ao microscópio eletrônico de varredura apresentou os picos correspondentes a todos os elementos presentes na composição esperada para o AP (K, Fe, C, N), os quais estão dispostos na Figura 11. Os picos de sódio e oxigênio podem ser atribuídos ao citrato remanescente na amostra, confirmando os resultados obtidos por espectroscopia na região do infravermelho. O pico correspondente ao oxigênio também pode ser atribuído a presença de água ligada à estrutura do AP. O pico referente ao silício pode ser atribuído ao substrato utilizado para realização das medidas.

Figura 11. Imagens de espectroscopia de raios X por energia dispersiva para o sólido de AP.



A análise elementar para os nanocompósitos OG/AP e NTC/AP também apresentou os picos atribuídos a presença do hexacianoferrato (K, Fe, C, N), além de picos de Na e O atribuídos ao citrato remanescente na amostra, conforme observado nas Figuras 12 e 13. Como os nanomateriais utilizados para a preparação dos nanocompósitos são constituídos apenas por oxigênio e carbono, não foi possível através dessa técnica a diferenciação dos mesmos no espectro.

Figura 12. Imagens de espectroscopia de raios X por energia dispersiva para o sólido de OG/AP.

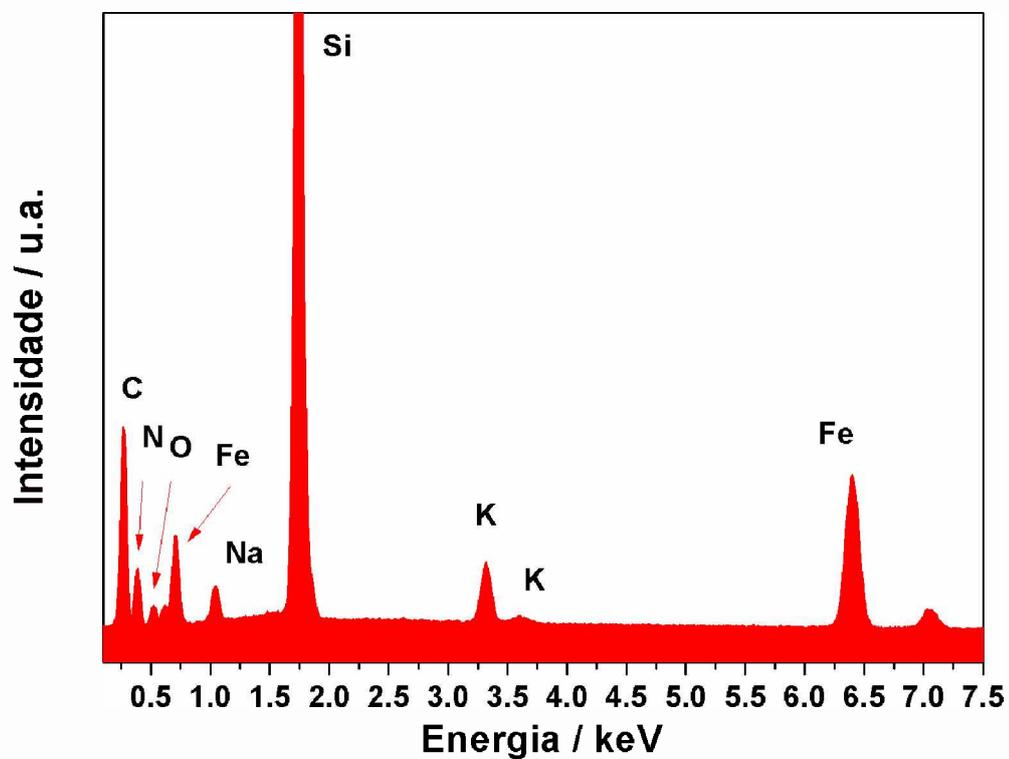
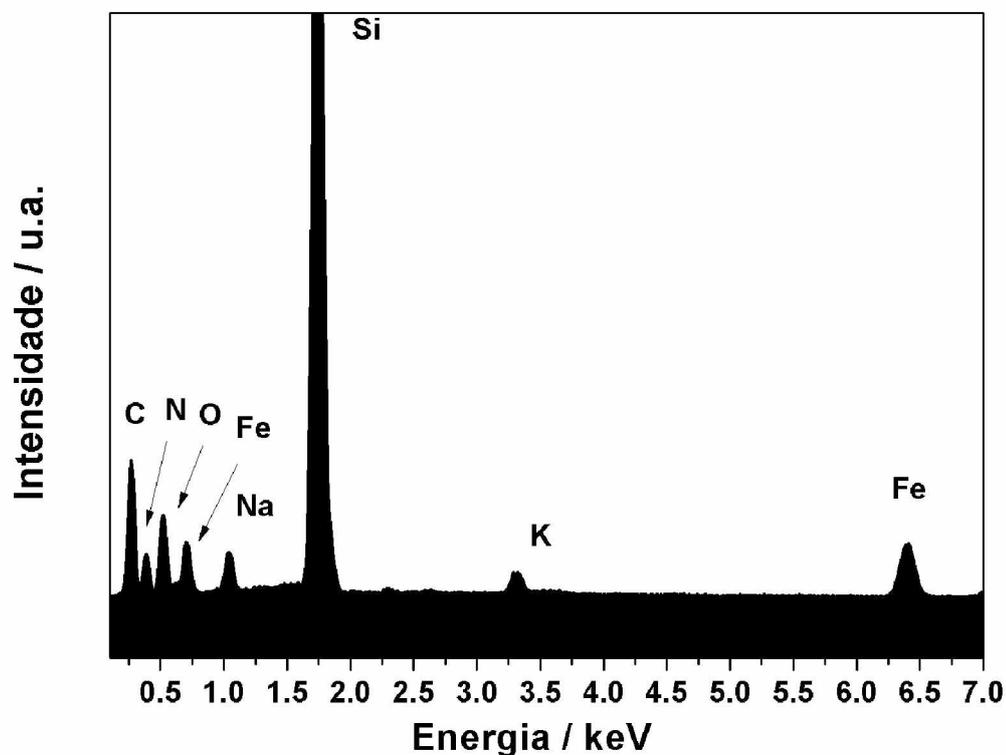


Figura 13. Imagens de espectroscopia de raios X por energia dispersiva para o sólido de NTC/AP.



5. Conclusões

A rota de síntese desenvolvida para o controle das partículas de AP utilizando citrato e a adição lenta de ácido se provou efetiva, com bom nível de nível de pureza. É necessário promover um estudo futuro para quantificar as diferenças de rendimento modificando variáveis no tempo de adição de ácido e também monitorar a morfologia das nanopartículas.

O sistema adotado para os compósitos de OG/AP e NTC/AP se mostrou um método viável, exibindo um aumento no tamanho da nanopartícula dos compósitos em relação ao AP puro, caracterizado por MEV. A espectroscopia Raman tornou possível aferir uma maior densidade de defeitos na estrutura do OG em relação aos MWNTC funcionalizados. É necessário estabelecer os efeitos na estrutura do AP com refinamentos nos difratograma.

Os materiais obtidos se apresentam promissores para diferentes aplicações, sendo que testes futuros serão definidos e realizados buscando esse objetivo.

6. Referências Bibliográficas

- ¹ WARD, M. D. Metal-metal interactions in binuclear complexes exhibiting mixed valency; molecular wires and switches. **Chem Soc Rev**, v. 24, n. 2, p. 121, 1995.10.1039/cs9952400121
- ² Chemistry of Transition Metal Cyanide Compounds: Modern Perspectives. In: (Ed.). **Progress in Inorganic Chemistry** ISBN doi:10.1002/9780470166468.ch4
- ³ ROBIN, M. B. The Color and Electronic Configurations of Prussian Blue. **Inorg Chem**, v. 1, n. 2, p. 337-342, 1962.10.1021/ic50002a028
- ⁴ WEN, C. et al. Reduced graphene oxide supported chromium oxide hybrid as high efficient catalyst for oxygen reduction reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 26, p. 11099-11107, 2016.10.1016/j.ijhydene.2016.05.051
- ⁵ WOJDEŁ, J. C.; BROMLEY, S. T. Band Gap Variation in Prussian Blue via Cation-Induced Structural Distortion. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 48, p. 24294-24298, 2006.10.1021/jp064517u
- ⁶ WOJDEŁ, J. C. et al. On the prediction of the crystal and electronic structure of mixed-valence materials by periodic density functional calculations: the case of Prussian Blue. **J Chem Phys**, v. 128, n. 4, p. 044713, 2008.10.1063/1.2824966
- ⁷ PATRA, C. R. 2016. Prussian blue nanoparticles and their analogues for application to cancer theranostics. *Future Medicine*,
- ⁸ KARYAKIN, A. A. Prussian Blue and Its Analogues: Electrochemistry and Analytical Applications. **Electroanalysis**, v. 13, n. 10, p. 813-819, 2001.10.1002/1521-4109(200106)13:10<813::aid-elan813>3.0.co;2-z
- ⁹ WU, X. et al. Single-crystal FeFe(CN)₆ nanoparticles: a high capacity and high rate cathode for Na-ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 35, p. 10130-10134, 2013.10.1039/c3ta12036h
- ¹⁰ GRANDJEAN, F.; SAMAIN, L.; LONG, G. J. Characterization and utilization of Prussian blue and its pigments. **Dalton Trans**, v. 45, n. 45, p. 18018-18044, 2016.10.1039/c6dt03351b
- ¹¹ GIMENES, D. T.; NOSSOL, E. Effect of light source and applied potential in the electrochemical synthesis of Prussian blue on carbon nanotubes. **Electrochimica Acta**, v. 251, n. Supplement C, p. 513-521, 2017.https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.08.142

- ¹² HARA, S. et al. Electrochromic Thin Film of Prussian Blue Nanoparticles Fabricated using Wet Process. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 46, n. No. 38, p. L945-L947, 2007.10.1143/jjap.46.l945
- ¹³ ITAYA, K. et al. Prussian-blue-modified electrodes: An application for a stable electrochromic display device. **Journal of Applied Physics**, v. 53, n. 1, p. 804-805, 1982.10.1063/1.329997
- ¹⁴ CHEN, L.-C.; HUANG, Y.-H.; HO, K.-C. A complementary electrochromic system based on Prussian blue and indium hexacyanoferrate. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 7, n. 1, p. 6-10, 2002.10.1007/s10008-002-0272-9
- ¹⁵ KONCKI, R. L., T.; GLĄB, S. Optical sensing schemes for Prussian Blue/Prussian White film system. **Analytica Chimica Acta**, v. 424, p. 8, 2000.
- ¹⁶ CHE, X. et al. Amperometric glucose biosensor based on Prussian blue–multiwall carbon nanotubes composite and hollow PtCo nanochains. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 19, p. 5420-5427, 2010.10.1016/j.electacta.2010.04.091
- ¹⁷ NAKAYAMA, M.; IINO, M.; OGURA, K. In situ FTIR studies on Prussian blue (PB), polyaniline (PAn) and inner PB / outer PAn film-modified electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 440, p. 6, 1997.
- ¹⁸ MAŽEIKIENĖ, R.; NIAURA, G.; MALINAUSKAS, A. Electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide at Prussian blue modified electrode: An in situ Raman spectroelectrochemical study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 660, n. 1, p. 140-146, 2011.10.1016/j.jelechem.2011.06.022
- ¹⁹ PANDEY, P. C.; PANDEY, A. K. Novel synthesis of Prussian blue nanoparticles and nanocomposite sol: Electro-analytical application in hydrogen peroxide sensing. **Electrochimica Acta**, v. 87, p. 1-8, 2013.10.1016/j.electacta.2012.08.069
- ²⁰ TUO, X. et al. Facile assembly of polypyrrole/Prussian blue aerogels for hydrogen peroxide reduction. **Synthetic Metals**, v. 213, p. 73-77, 2016.10.1016/j.synthmet.2016.01.006
- ²¹ YANG, Y. et al. Investigation of a Polyaniline-Coated Copper Hexacyanoferrate Modified Glassy Carbon Electrode as a Sulfite Sensor. **Electrocatalysis**, v. 5, n. 4, p. 344-353, 2014.10.1007/s12678-014-0199-9
- ²² ANG, J. Q.; NGUYEN, B. T. T.; TOH, C. S. A dual K⁺–Na⁺ selective Prussian blue nanotubes sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 157, n. 2, p. 417-423, 2011.10.1016/j.snb.2011.04.076

- ²³ YANG, Y. et al. Prussian blue mediated amplification combined with signal enhancement of ordered mesoporous carbon for ultrasensitive and specific quantification of metolcarb by a three-dimensional molecularly imprinted electrochemical sensor. **Biosens Bioelectron**, v. 64, p. 247-254, 2015.10.1016/j.bios.2014.09.009
- ²⁴ CINTI, S. et al. Cholesterol biosensor based on inkjet-printed Prussian blue nanoparticle-modified screen-printed electrodes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 221, p. 187-190, 2015.10.1016/j.snb.2015.06.054
- ²⁵ EMAM, S. et al. A Molecularly Imprinted Electrochemical Gas Sensor to Sense Butylated Hydroxytoluene in Air. **Journal of Sensors**, v. 2018, p. 1-9, 2018.10.1155/2018/3437149
- ²⁶ CINTI, S. et al. Paper-based synthesis of Prussian Blue Nanoparticles for the development of whole blood glucose electrochemical biosensor. **Talanta**, v. 187, p. 59-64, 2018.10.1016/j.talanta.2018.05.015
- ²⁷ NAGLES, E. et al. Determination of Rutin in Drinks Using an Electrode Modified with Carbon Nanotubes-Prussian Blue. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 73, n. 5, p. 504-511, 2018.10.1134/s1061934818050064
- ²⁸ XU, Y. et al. Prussian blue and its derivatives as electrode materials for electrochemical energy storage. **Energy Storage Materials**, v. 9, p. 11-30, 2017.10.1016/j.ensm.2017.06.002
- ²⁹ XIE, M. et al. Sodium titanium hexacyanoferrate as an environmentally friendly and low-cost cathode material for sodium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 302, p. 7-12, 2016.10.1016/j.jpowsour.2015.10.042
- ³⁰ MINOWA, H. et al. Characterization of Prussian blue as positive electrode materials for sodium-ion batteries. **Solid State Ionics**, v. 262, p. 216-219, 2014.10.1016/j.ssi.2013.12.024
- ³¹ EFTEKHARI, A. Potassium secondary cell based on Prussian blue cathode. **Journal of Power Sources**, v. 126, n. 1-2, p. 221-228, 2004.10.1016/j.jpowsour.2003.08.007
- ³² SHEN, L.; WANG, Z.; CHEN, L. Prussian Blues as a Cathode Material for Lithium Ion Batteries. **Chemistry - A European Journal**, v. 20, n. 39, p. 12559-12562, 2014.10.1002/chem.201403061
- ³³ XU, Y.; KRAFT, M.; XU, R. Metal-free carbonaceous electrocatalysts and photocatalysts for water splitting. **Chem Soc Rev**, v. 45, n. 11, p. 3039-3052, 2016.10.1039/c5cs00729a
- ³⁴ PARACCHINO, A. et al. Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction. **Nat Mater**, v. 10, n. 6, p. 456-461, 2011.10.1038/nmat3017

- ³⁵ KANAN, M. W.; NOCERA, D. G. In situ formation of an oxygen-evolving catalyst in neutral water containing phosphate and Co²⁺. **Science**, v. 321, n. 5892, p. 1072-1075, 2008.
- ³⁶ YU, X. et al. A high-performance three-dimensional Ni-Fe layered double hydroxide/graphene electrode for water oxidation. **J. Mater. Chem. A**, v. 3, n. 13, p. 6921-6928, 2015.10.1039/c5ta01034a
- ³⁷ NURLAELA, E. et al. Temperature Dependence of Electrocatalytic and Photocatalytic Oxygen Evolution Reaction Rates Using NiFe Oxide. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 3, p. 1713-1722, 2016.10.1021/acscatal.5b02804
- ³⁸ UEMURA, T.; KITAGAWA, S. Prussian blue nanoparticles protected by poly (vinylpyrrolidone). **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 26, p. 7814-7815, 2003.
- ³⁹ CHIANG, Y.-D. et al. Rational Design and Synthesis of Cyano-Bridged Coordination Polymers with Precise- Control of Particle Size from 20 to 500 nm. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2013, n. 18, p. 3141-3145, 2013.10.1002/ejic.201300112
- ⁴⁰ SLONCZEWSKI, J. C.; WEISS, P. R. Band Structure of Graphite. **Physical Review**, v. 109, n. 2, p. 272-279, 1958.10.1103/PhysRev.109.272
- ⁴¹ ZHANG, Y. et al. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. **Nature**, v. 438, n. 7065, p. 201-204, 2005.10.1038/nature04235
- ⁴² NOVOSELOV, K. S. et al. Room-temperature quantum Hall effect in graphene. **Science**, v. 315, n. 5817, p. 1379-1379, 2007.
- ⁴³ NOVOSELOV, K. S. et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. **Nature**, v. 438, n. 7065, p. 197-200, 2005.10.1038/nature04233
- ⁴⁴ NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004.10.1126/science.1102896
- ⁴⁵ BALANDIN, A. A. et al. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. **Nano Letters**, v. 8, n. 3, p. 902-907, 2008.10.1021/nl0731872
- ⁴⁶ LEE, C. et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. **Science**, v. 321, n. 5887, p. 385-388, 2008.10.1126/science.1157996
- ⁴⁷ FERRARI, A. C.; BASKO, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. **Nat Nanotechnol**, v. 8, n. 4, p. 235, 2013.
- ⁴⁸ CAI, W. et al. Synthesis and Solid-State NMR Structural Characterization of ¹³C-Labeled Graphite Oxide. **Science**, v. 321, n. 5897, p. 1815-1817, 2008.10.1126/science.1162369

- ⁴⁹ STANKOVICH, S. et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, v. 45, n. 7, p. 1558-1565, 2007.10.1016/j.carbon.2007.02.034
- ⁵⁰ BOURLINOS, A. B. et al. Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids. **Langmuir**, v. 19, n. 15, p. 6050-6055, 2003.10.1021/la026525h
- ⁵¹ GHOSH, S. et al. Position dependent photodetector from large area reduced graphene oxide thin films. **Applied Physics Letters**, v. 96, n. 16, p. 163109, 2010.10.1063/1.3415499
- ⁵² SINGH, V. et al. Graphene based materials: Past, present and future. **Progress in Materials Science**, v. 56, n. 8, p. 1178-1271, 2011.10.1016/j.pmatsci.2011.03.003
- ⁵³ LI, S.-S. et al. Solution-Processable Graphene Oxide as an Efficient Hole Transport Layer in Polymer Solar Cells. **ACS Nano**, v. 4, n. 6, p. 3169-3174, 2010.10.1021/nn100551j
- ⁵⁴ DREYER, D. R. et al. Graphite oxide: a selective and highly efficient oxidant of thiols and sulfides. **Org Biomol Chem**, v. 9, n. 21, p. 7292-7295, 2011.10.1039/c1ob06102j
- ⁵⁵ IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.
- ⁵⁶ YANG, J. et al. Contact thermal resistance between individual multiwall carbon nanotubes. **Applied Physics Letters**, v. 96, n. 2, p. 023109, 2010.10.1063/1.3292203
- ⁵⁷ DAI, L. **Intelligent Macromolecules for Smart Devices: From Materials Synthesis to Device Applications**. Springer, 2004. ISBN 9781852335106.
- ⁵⁸ FUJII, M. et al. Measuring the thermal conductivity of a single carbon nanotube. **Phys Rev Lett**, v. 95, n. 6, p. 065502, 2005.10.1103/PhysRevLett.95.065502
- ⁵⁹ CAPEK, I. Dispersions, novel nanomaterial sensors and nanoconjugates based on carbon nanotubes. **Advances in colloid and interface science**, v. 150, n. 2, p. 63-89, 2009.10.1016/j.cis.2009.05.006
- ⁶⁰ GOODING, J. J. Nanostructuring electrodes with carbon nanotubes: A review on electrochemistry and applications for sensing. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 15, p. 3049-3060, 2005.10.1016/j.electacta.2004.08.052
- ⁶¹ AKBARI, E. et al. Analytical calculation of sensing parameters on carbon nanotube based gas sensors. **Sensors (Basel)**, v. 14, n. 3, p. 5502-5515, 2014.10.3390/s140305502
- ⁶² ZANNOTTI, M. et al. Spectroscopic studies of porphyrin functionalized multiwalled carbon nanotubes and their interaction with TiO(2) nanoparticles surface. **Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc**, v. 153, p. 22-29, 2016.10.1016/j.saa.2015.07.111

- ⁶³ KUANG, Y. et al. One-pot synthesis of highly dispersed palladium nanoparticles on acetylenic ionic liquid polymer functionalized carbon nanotubes for electrocatalytic oxidation of glucose. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 16, n. 2, p. 759-766, 2011.10.1007/s10008-011-1430-8
- ⁶⁴ CHEN, W. et al. Recent advances in electrochemical sensing for hydrogen peroxide: a review. **Analyst**, v. 137, n. 1, p. 49-58, 2012.10.1039/c1an15738h
- ⁶⁵ AVOURIS, P. Molecular Electronics with Carbon Nanotubes. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 12, p. 1026-1034, 2002.10.1021/ar010152e
- ⁶⁶ TANS, S. J.; VERSCHUEREN, A. R. M.; DEKKER, C. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. **Nature**, v. 393, p. 49, 1998.10.1038/29954
- ⁶⁷ KONG, J. et al. Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors. **Science**, v. 287, n. 5453, p. 622-625, 2000.10.1126/science.287.5453.622
- ⁶⁸ FRANK, S. S.; Poncharal, P.; Wang, ZL; de Heer, WA. **Science**, v. 280, p. 1744-1746, 1998.
- ⁶⁹ DÜRKOP, T.; KIM, B. M.; FUHRER, M. S. Properties and applications of high-mobility semiconducting nanotubes. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, n. 18, p. R553-R580, 2004.10.1088/0953-8984/16/18/r01
- ⁷⁰ DU, C.; PAN, N. High power density supercapacitor electrodes of carbon nanotube films by electrophoretic deposition. **Nanotechnology**, v. 17, n. 21, p. 5314-5318, 2006.10.1088/0957-4484/17/21/005
- ⁷¹ TERRONES, M. SCIENCE AND TECHNOLOGY OF THE TWENTY-FIRST CENTURY: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes. **Annual Review of Materials Research**, v. 33, n. 1, p. 419-501, 2003.10.1146/annurev.matsci.33.012802.100255
- ⁷² YAKOBSON, B. I.; AVOURIS, P. Mechanical Properties of Carbon Nanotubes. In: Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. & Avouris, P. (Ed.). **Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2001. p.287-327. ISBN 10.1007/3-540-39947-x_12
- ⁷³ ZARBIN, A. J. Química de (nano) materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469, 2007.
- ⁷⁴ BAI, X.; CHEN, G.; SHIU, K.-K. Electrochemical biosensor based on reduced graphene oxide modified electrode with Prussian blue and poly(toluidine blue O) coating. **Electrochimica Acta**, v. 89, p. 454-460, 2013.10.1016/j.electacta.2012.11.086

- ⁷⁵ BENCHIROUF, A.; MÜLLER, C.; KANOUN, O. Electromechanical Behavior of Chemically Reduced Graphene Oxide and Multi-walled Carbon Nanotube Hybrid Material. **Nanoscale Research Letters**, v. 11, n. 1, 2016.10.1186/s11671-015-1216-5
- ⁷⁶ CAO, L. et al. In situ controllable growth of Prussian blue nanocubes on reduced graphene oxide: facile synthesis and their application as enhanced nanoelectrocatalyst for H₂O₂ reduction. **ACS Appl Mater Interfaces**, v. 2, n. 8, p. 2339-2346, 2010.10.1021/am100372m
- ⁷⁷ HAN, L. et al. Prussian blue @ platinum nanoparticles/graphite felt nanocomposite electrodes: application as hydrogen peroxide sensor. **Biosens Bioelectron**, v. 43, p. 120-124, 2013.10.1016/j.bios.2012.12.003
- ⁷⁸ ZHAI, J. et al. Prussian Blue/Multiwalled Carbon Nanotube Hybrids: Synthesis, Assembly and Electrochemical Behavior. **Electroanalysis**, v. 21, n. 20, p. 2207-2212, 2009.10.1002/elan.200904680
- ⁷⁹ HUSMANN, S.; NOSSOL, E.; ZARBIN, A. J. G. Carbon nanotube/Prussian blue paste electrodes: Characterization and study of key parameters for application as sensors for determination of low concentration of hydrogen peroxide. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 192, p. 782-790, 2014.10.1016/j.snb.2013.10.074
- ⁸⁰ KADAM, A. A.; JANG, J.; LEE, D. S. Facile synthesis of pectin-stabilized magnetic graphene oxide Prussian blue nanocomposites for selective cesium removal from aqueous solution. **Bioresour Technol**, v. 216, p. 391-398, 2016.10.1016/j.biortech.2016.05.103
- ⁸¹ VUKOVIĆ, G. et al. Synthesis, characterization and cytotoxicity of surface amino-functionalized water-dispersible multi-walled carbon nanotubes. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 18, p. 8067-8075, 2009.10.1016/j.apsusc.2009.05.016
- ⁸² HOLZWARTH, U.; GIBSON, N. The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'. **Nat Nanotechnol**, v. 6, n. 9, p. 534, 2011.10.1038/nano.2011.145
- ⁸³ YUE, Y. et al. Mesoporous Prussian blue analogues: template-free synthesis and sodium-ion battery applications. **Angew Chem Int Ed Engl**, v. 53, n. 12, p. 3134-3137, 2014.10.1002/anie.201310679
- ⁸⁴ MARCANO, D. C. et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide. **ACS Nano**, v. 4, n. 8, p. 4806-4814, 2010.10.1021/nn1006368
- ⁸⁵ CAO, A. et al. X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 344, n. 1, p. 13-17, 2001.https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00671-6

- ⁸⁶ RAYMUNDO-PIÑERO, E. et al. KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organisation. **Carbon**, v. 43, n. 4, p. 786-795, 2005.10.1016/j.carbon.2004.11.005
- ⁸⁷ ELLIS, D.; ECKHOFF, M.; NEFF, V. D. Electrochromism in the mixed-valence hexacyanides. 1. Voltammetric and spectral studies of the oxidation and reduction of thin films of Prussian blue. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 85, n. 9, p. 1225-1231, 1981.10.1021/j150609a026
- ⁸⁸ ZHAO, G. et al. Synthesis and characterization of Prussian blue modified magnetite nanoparticles and its application to the electrocatalytic reduction of H₂O₂. **Chemistry of materials**, v. 17, n. 12, p. 3154-3159, 2005.
- ⁸⁹ OU, X. et al. Photocatalytic reaction by Fe(III)-citrate complex and its effect on the photodegradation of atrazine in aqueous solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 197, n. 2-3, p. 382-388, 2008.10.1016/j.jphotochem.2008.02.001
- ⁹⁰ SUN, X. et al. Nano-Graphene Oxide for Cellular Imaging and Drug Delivery. **Nano Res**, v. 1, n. 3, p. 203-212, 2008.10.1007/s12274-008-8021-8
- ⁹¹ KASTNER, J. et al. Resonance Raman and infrared spectroscopy of carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 221, n. 1, p. 53-58, 1994.https://doi.org/10.1016/0009-2614(94)87015-2
- ⁹² SAMAIN, L. et al. Redox reactions in Prussian blue containing paint layers as a result of light exposure. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 28, n. 4, p. 524, 2013.10.1039/c3ja30359d