JAQUELINE RUIZ MALUTA

Desenvolvimento de Carbonos Mesoporosos Ordenados para aplicação em
sensores eletroquímicos

SÃO CARLOS,
2017

JAQUELINE RUIZ MALUTA

Desenvolvimento de Carbonos Mesoporosos Ordenados para aplicação em
sensores eletroquímicos

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química de
São Carlos da Universidade de São Paulo para a obtenção
do título de Doutora em Química.

Área de Concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Sergio Antonio Spinola Machado

SÃO CARLOS,
2017

MALUTA, Jaqueline Ruiz. **Desenvolvimento de carbonos mesoporosos ordenados dopados para aplicação em sensores eletroquímicos**. 2017. 75f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Aprovado em: 11/08/2017

Banca Examinadora

Prof. Dr. Doutor Sergio Antonio Spinola Machado

Instituição: IQSC/USP

Julgamento: Aprovada

Profa. Dra. Maria del Pila Taboada Sotomayor

Instituição: UNESP Araraquara

Julgamento: Aprovada

Profa. Dra. Camila Marchetti Maroneze

Instituição: Universidade Presbiteriana Mackenzie

Julgamento: Aprovada

Profa. Dra. Lucia Helena Mascaro

Instituição: UFSCar São Carlos

Julgamento: Aprovada

Prof. Dr. Thiago da Cruz Canevari

Instituição: Universidade Presbiteriana Mackenzie

Julgamento: Aprovada

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, pelo dom da vida e saúde para trabalhar todos os dias.

Aos meus pais, por sempre incentivarem meus estudos e tornarem cada uma destas etapas possíveis.

Ao meu esposo pelo apoio e trocas de experiências durante esses 10 anos e pelo grande presente, nosso filho.

Ao Prof. Dr. Sergio Antonio Spinola Machado pela orientação durante todos esses anos.

Ao grupo GMEME (Camila, Codorna, Diego, Dyovani, Seu João, Livia, Marcelo, Naiza, Paulo, Thiago, Anderson) pela ajuda e amizade.

Ao Prof. Dr. Igor Ivan Slowing e seu grupo de pesquisa (Bosky, Dilini, Nick, Sebastian, Umesh, Park) pela oportunidade, por me receberem muito bem na Iowa State University, por toda ajuda, ensinamento, infra-estrutura, discussões e amizade.

Ao Prof. Dr. Lauro Tatso Kubota e seu grupo de pesquisa LEEDS (Ana Carolina, Camila, Cecília, Dênio, Glauco, José Thiago, Juliana, Lory, Rúbia, Tatiana, Thiago) pela oportunidade de parceria, por me receberem muito bem como aluna visitante na Unicamp, pela ajuda, aprendizagem, discussões e amizade

Ao Douglas e INCT/INOMAT – National Institute of Science, Technology and Innovation in Complex Functional Materials (CNPq-MCTI/Fapesp), pelas imagens de MET. Ao Marcelo, pelas análises de DRX e ao Daniel, pelas imagens de MEV e FEG.

Ao Umesh, que me acompanhou na Iowa State University, e me ensinou muito sobre os materiais mesoporosos.

À CAPES pela concessão da bolsa de doutorado. Ao CNPq pelo financiamento e oportunidade de Doutorado Sanduíche em Ames-Iowa (EUA) na Iowa State University.

À Iowa State University e Ames Laboratory pela estrutura e oportunidade de Doutorado Sanduíche. À UNICAMP e ao LEEDS pela estrutura e oportunidade de parceria no Doutorado.

À Universidade de São Paulo e ao Instituto de Química de São Carlos pela estrutura e oportunidade de Doutorado.

Por fim, à Galinha Pintadinha, sem ela essa Tese ainda estaria sendo escrita.

“I have not failed. I’ve successfully discovered 10.000 things that won’t work”
(THOMAS EDISON)

RESUMO

MALUTA, Jaqueline Ruiz. **Desenvolvimento de carbonos mesoporosos ordenados para aplicação em sensores eletroquímicos**. 2017. 95p. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

O desenvolvimento de novos materiais para a aplicação em eletroanalítica, uma atividade extremamente atraente, visa produzir compostos com condutividade elétrica alta, estabilidade mecânica e química e grandes áreas superficiais. Assim, nesta tese foram desenvolvidos Carbonos Mesoporosos Ordenados, um material carbônico versátil devido às suas propriedades específicas e facilmente manipuláveis. A produção iniciou-se com a síntese do template de sílica, seguida pela impregnação utilizando moléculas que são concomitantemente, fontes de carbono e de um heteroátomo (S, N ou O). Após a polimerização e carbonização em atmosfera não-oxidante, removeu-se o template de sílica, obtendo-se um material altamente organizado de estrutura mesoporosa identificada por adsorção de N₂, MET e DRX em ângulos baixos. Os materiais sintetizados apresentaram área superficial alta e acessível, o que ofereceu uma alta eficiência de pré-concentração de analitos. A fim de garantir um carbono com características gráficas e boa condutividade, partiu-se de fontes carbônicas aromáticas (fenol, tiofenol e anilina) e utilizou-se o óxido de ferro como catalisador da polimerização. Com isso, obteve-se materiais com carácter gráfico, mostrado pelas análises de DRX e Raman, com excelentes propriedades elétricas e transferência eletrônica mais rápida, mostrado pelas análises eletroquímicas (VC e EIE) garantindo um material com excelente atividade eletrocatalítica. Os três diferentes tipos de dopagem geraram três materiais distintos, que diferem na composição química, nas propriedades físicas, elétricas e em sua resposta eletroanalítica. Os materiais sintetizados foram aplicados na detecção do antibiótico cloranfenicol. A metodologia desenvolvida apresentou boa sensibilidade (18,9 A L mol⁻¹) e limites de detecção (7,9 x 10⁻⁹ mol L⁻¹) e quantificação (2,6 x 10⁻⁸ mol L⁻¹), além da capacidade de analisar diretamente leite em pó, sem a necessidade de etapas trabalhosas de preparo de amostra.

Palavras-chaves: Carbono dopado; SBA-15; OMC; sensor; cloranfenicol; eletroanalítica.

ABSTRACT

MALUTA, Jaqueline Ruiz. **Development of ordered mesoporous carbon for electrochemical sensors application**. 2017. 95p. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

The development of new materials for electroanalytical application aims to produce materials with high electric conductivity, mechanical and chemical stability, and high surface areas. So, in this thesis, it was developed Ordered Mesoporous Carbon, a carbonic material recently explored in several applications due its specific plasticity properties. The production starts with the mesoporous silica synthesis. It is used as template, followed by the incipient wetness impregnation using molecules that are both a carbon source and heteroatom precursor (S, N or O). After the polymerization and the non-oxidant atmosphere carbonization, the template was removed, what yielded a highly ordered mesoporous structure, demonstrated by BET, TEM and low-angle XRD analysis. The synthesized materials showed high and accessible surface area, demonstrated by BET, which allowed high pre-concentration efficiency with a fast diffusion process. In order to get a graphitic carbon with good conductivity, it was used aromatic carbon precursors and iron as polymerization catalyst. Consequently, a material with graphitic character was getting, as we can see at XRD and Raman, with excellent electric properties and faster electronic transference, showed by electrochemical analysis (CV and EIS), leading to a material with excellent electrocatalytic activity. The three different doping types leading to three distinct materials, which differ not only at chemical composition, but also at physical, electrical and electroanalytical properties. The materials were applied at chloramphenicol detection, an antibiotic with excellent antibacterial and pharmacokinetics properties. However, it is forbidden in edible products. The developed methodology has good sensibility ($18.9 \text{ A L mol}^{-1}$), and limits of detection ($7.9 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$) and quantification ($2.6 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$). In addition, was possible to analyze powder milk directly, without any other timing consuming procedure of sample preparing.

Keywords: doped carbon; SBA-15; OMC; sensor; chloramphenicol; electroanalytical

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Exemplos de estruturas de alta simetria encontradas na natureza.....	40
Figura 2: Exemplos de materiais sintetizados com alta simetria e organização.....	40
Figura 3: Esquematização do conceito de liberação de drogas e regeneração óssea.	43
Figura 4: Esquematização da aplicação da Pt/MCM-48 como catalisador da oxidação de etileno.....	44
Figura 5: Fotos mostrando a eficiência do material sintetizado na descoloração de águas contaminadas.	44
Figura 6: Esquematização do material mesoporoso aplicado em baterias recarregáveis de íon-lítio.	45
Figura 7: Representação das metodologias gerais de obtenção de materiais mesoporosos.....	46
Figura 8: Esquema de um surfactante	47
Figura 9: Auto-organização do surfactante levando a diferentes estruturas.	48
Figura 10: Diagramas de fase dos plurônicos P 104, mostrando a influência da concentração e temperatura no tipo de cristal líquido formado.	49
Figura 11: Mecanismo de formação da sílica SBA-15.....	50
Figura 12: Síntese de carbonos mesoporosos ordenados	52
Figura 13: Estrutura química do tianfenicol, florfenicol, cloranfenicol e ampicilina ...	61
Figura 14: Esquema do princípio de funcionamento do teste ELISA	62
Figura 15: Esquematização simplificada da síntese dos OMCs.....	70
Figura 16: Isotermas de adsorção física de N ₂ da sílica MCM-48 e o mesmo material modificado com ferro. (A) MCM-48 e (B) SBA-15. Insert: distribuição do tamanho de poro.	74
Figura 17: Espectros de infravermelho no modo de refletâncias atenuada da sílica e da sílica modificada com ferro (A) SBA-15 e (B) MCM-48	75
Figura 18: Isoterma de adsorção física de N ₂ do material obtido utilizando a sílica MCM-48 como template e a) anilina, b) fenol ou c) tiofenol como fonte de carbono.	77
Figura 19: Material S-OMC, suspenso em água, antes e após a influência de um ímã. Os 3 materiais, em pó, sob a influência do ímã.....	79

Figura 20: Espectros de FTIR no modo ATR dos materiais S-OMC, N-OMC e O-OMC	82
Figura 21: Isoterma de adsorção física de N ₂ do material obtido utilizando a sílica SBA-15 como template e a) anilina (N-OMC), b) tiofenol (S-OMC) e c) fenol (O-OMC) como fonte de carbono. Inserção: Distribuição de tamanho de poro dos materiais.	83
Figura 22: Difração de raios-X em ângulos baixos (A) e difração de raios-X em ângulos altos (B) do N-OMC, S-OMC, O-OMC e SBA-15.	86
Figura 23: Espectroscopia Raman dos materiais S-OMC, N-OMC e O-OMC.	87
Figura 24: TEM imagens do (A) S-OMC, (B) N-OMC (b), (C) O-OMC e (D) representação das possíveis imagens obtidas dependendo da relação entre o feixe de elétrons e a partícula.	88
Figura 25: Gráfico de Nyquist obtido em 0,1 mmol L ⁻¹ de KCl com 5 mmol L ⁻¹ de K ₃ Fe(CN) ₆ e 5 mmol L ⁻¹ de K ₄ Fe(CN) ₆ utilizando N-OMC/GC, S-OMC/GC ou O-OMC/GC como eletrodo de trabalho, em frequências de 0,1 Hz a 100 kHz e potencial de OCP. Inserção: circuito equivalente obtido com ZView.	92
Figura 26: Voltamogramas cíclicos obtidos em 0.1 mmol L ⁻¹ de KCl com 5 mmol L ⁻¹ de K ₃ Fe(CN) ₆ e 5 mmol L ⁻¹ de K ₄ Fe(CN) ₆ utilizando N-OMC/GC, S-OMC/GC ou O-OMC/GC como eletrodos de trabalho. Sendo as linhas pontilhadas em ausência de analito e as linhas contínuas em presença do analito.	94
Figura 27: Imagens de MEV-FEG-DBS da SBA-15 e SBA-15-Fe.	94
Figura 28: Fotos do OMC antes de remover a SBA-15 sintetizados utilizando (A) SBA-15-Fe ou (C) SBA-15 a fim de comparar com a SBA-15 pura.	96
Figura 29: Imagens de SEM dos materiais carbonizados antes da remoção da sílica, SBA-15/Tiofenol e SBA-15/Fe/Tiofenol.	97
Figura 30: (A) Análise de adsorção de nitrogênio. Insert: Distribuição de tamanho de poro. (B) Difração de raios-X em ângulos baixos dos materiais sintetizados com 5%, 10% e 15% de ferro.	99
Figura 31: Difração de raios-X (A) e Raman (B) baixos dos materiais sintetizados com 5%, 10% e 15% de ferro.	102
Figura 32: Imagens de MET dos S-OMC sintetizado com 5%, 10% e 15% de ferro a 600 °C e com 5% a 900 °C.	103

Figura 33: (A) Isotermas de adsorção física de N ₂ do S-OMC ₆₀₀ °C e S-OMC ₉₀₀ °C. Insert: Distribuição de diâmetro de poro. (B) Difração de raios-X em baixos ângulos dos materiais S-OMC ₆₀₀ °C e S-OMC ₉₀₀ °C.	108
Figura 34: Difração de raios-X (A) e Raman (B) do S-OMC ₆₀₀ °C e OMC ₉₀₀ °C.	109
Figura 35: Microscopia eletrônica de varredura do S-OMC ₆₀₀ °C e OMC ₉₀₀ °C.	110
Figura 36: Gráfico de Nyquist do S-OMC ₆₀₀ °C e S-OMC ₉₀₀ °C.	112
Figura 37: Voltamogramas cíclicos do S-OMC ₆₀₀ °C e S-OMC ₉₀₀ °C na ausência (....) e presença (___) de e 5 mmol L ⁻¹ de K ₃ Fe(CN) ₆ e 5 mmol L ⁻¹ de K ₄ Fe(CN) ₆ utilizando 0,1 mmol L ⁻¹ KCl como eletrólito.	113
Figura 38: Esquema da modificação do carbono vítreo, cela eletroquímica utilizada na análise de leite e esquematização material poroso sintetizado que permite maior interação eletrodo-analito.	114
Figura 39: VC utilizando S-OMC ₆₀₀ °C/GC ou S-OMC ₉₀₀ °C/GC na ausência (....) e presença (___) de cloranfenicol em 0,1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	115
Figura 40: Reações eletroquímicas do cloranfenicol.	115
Figura 41: VC do cloranfenicol utilizando o S-OMC ₉₀₀ °C/GC como eletrodo de trabalho em 0,1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ . De A a E, utilizando velocidades de varredura de 50, 100, 150, 300, 400 mV s ⁻¹ , respectivamente. Insert: Gráfico de i _{PC} versus velocidade de varredura.	116
Figura 42: Voltametrias lineares em H ₂ SO ₄ 0,1 M, sob agitação, na presença de cloranfenicol com tempos de pré-concentração de 0, 120, 240, 360 ou 480 s.	117
Figura 43: Voltametrias lineares do cloranfenicol utilizando o S-OMC ₉₀₀ °C/GC em PBS, com pH variando de 1,9 a 10,4. Insert: relação entre o pH do eletrólito e o potencial de pico.	118
Figura 44: Gráficos da intensidade do pico de redução versus a concentração de cloranfenicol. Insert: VL utilizando S-OMC ₉₀₀ °C/GC, em 0,1 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ na presença de cloranfenicol (0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,5; 0,6; 0,8; 0,9; 1 µmol L ⁻¹).	119
Figura 45: (A) Dez medidas consecutivas utilizando o mesmo eletrodo. (B) Três eletrodos recentemente preparados.	119
Figura 46: Voltametria cíclica utilizando S-OMC ₉₀₀ °C/GC em 0,1 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ na ausência e presença de ampicilina, florfenicol, tianfenicol e cloranfenicol.	121
Figura 47: Gráficos da intensidade do pico de redução versus a concentração de cloranfenicol. Insert: VL utilizando S-OMC ₉₀₀ °C/GC, em leite em pó reconstituído (1 g /	

10 mL 0,1 mol L⁻¹ de H₂SO₄) na presença de cloranfenicol (de A a F: 0, 50, 100, 150, 200, 250 μmol L⁻¹, respectivamente). 122

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados no presente trabalho.	68
Tabela 2: Composição das soluções tampão PBS, para o preparo de 200 mL de solução aquosa.	69
Tabela 3: Área superficial, volume de poro e diâmetro de poro dos materiais baseado na sílica tipo MCM-48.....	78
Tabela 4: Composição química em porcentagem atômica dos materiais SBA-15, SBA-15-Fe, S-OMC, N-OMC e O-OMC, obtidos por EDS.....	79
Tabela 5: Área superficial, volume de poro e diâmetro de poro do template SBA-15, do template modificado com ferro SBA-15-Fe e do material final S-OMC	83
Tabela 6: Valores obtidos do raios-X em ângulos baixos.....	86
Tabela 7: Valores obtidos do ajuste da EIE utilizando o ZView.....	92
Tabela 8: Composição química por EDS dos materiais carbonizados SBA-15/Tiofenol e SBA-15-Fe/Tiofenol antes da remoção da SBA-15	98
Tabela 9: Valores extraídos das análises de adsorção de N ₂ , composição química, Raman e DRX.	98
Tabela 10: Composição química, superfície e porosidade, dos materiais SBA-15, SBA-15-Fe, S-OMC _{600°C} e S-OMC _{900°C}	106
Tabela 11: Circuito equivalente e dados extraídos do gráfico de Nyquist do S-OMC _{600°C} e S-OMC _{900°C}	112
Tabela 12: Comparação da determinação eletroquímica do cloranfenicol em diferentes eletrodos.....	120

ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SIGLAS

OMC	Carbono Mesoporoso Ordenado (do inglês <i>Ordered Mesoporous Carbon</i>)
MS	Sílica Mesoporosa (do inglês, <i>Mesoporous Silica</i>)
MCM-X	Mobil Crystalline Materials
MCM-48	MS com estrutura cúbica de poros
SBA-X	Santa Barbara Amorphous
SBA-15	MS com simetria estrutural hexagonal P6mm
CAP	Cloranfenicol
S-OMC	Carbono Mesoporoso Ordenado dopado com Enxofre
N-OMC	Carbono Mesoporoso Ordenado dopado com Nitrogênio
O-OMC	Carbono Mesoporoso Ordenado dopado com Oxigênio
P/Po	Pressões Relativas
VL	Voltametria linear
VC	Voltametria cíclica
BET	Brunauer–Emmett–Teller
BJH	Barrett–Joyner–Halenda
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura Acoplada com Canhão de Elétrons
EDS	Espectroscopia de Difração de Elétrons
IR-ATR	Espectroscopia no Infravermelho no modo de Refletância Total Atenuada
DRX	Difração de raios-X
GC	Carbono Vítreo (do inglês glass carbon)
PNCR	Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes em Produtos de Origem Animal
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
OCP	potencial de circuito aberto

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	39
2.	ESTADO DA ARTE	41
2.1	Materiais Mesoporosos Ordenados.....	41
2.1.1	Breve histórico.....	41
2.1.2	Aplicações.....	42
2.1.3	Metodologias de Produção.....	45
2.2	Carbonos Mesoporosos Ordenados.....	51
2.2.1	Metodologias de Produção.....	51
2.2.2	OMC grafíticos	53
2.2.3	OMC dopados	54
2.3	Detecção de cloranfenicol	58
2.3.1	Importância da análise do cloranfenicol	58
2.3.2	Metodologias mais comuns de análise.....	62
2.3.3	Metodologias baseadas em sensores eletroquímicos.....	64
3.	OBJETIVOS.....	67
4.	EXPERIMENTAL	68
4.1	Reagentes e soluções	68
4.2	Metodologias	69
4.2.1	Preparação da Silica Mesoporosa Ordenada.....	69
4.2.2	Preparação do Carbono Mesoporoso Ordenado	70
4.2.3	Caracterização dos OMC-x	71
4.2.4	Estudo do comportamento eletroquímico do cloranfenicol.....	71
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
5.1	Síntese dos templates de Sílica Mesoporosa.....	73
5.2	Síntese dos OMCs utilizando a sílica MCM-48	76
5.3	Sínteses dos OMCs utilizando a sílica SBA-15	78

5.4	Influência do ferro na síntese do S-OMC	94
5.5	Influência da temperatura de carbonização na síntese do S-OMC ..	106
5.6	Aplicação como sensor de cloranfenicol	114
5.6.1	Aplicação em amostra real	121
6.	CONCLUSÃO	122
7.	PERSPECTIVAS FUTURAS	123
8.	REFERÊNCIAS	125

1. INTRODUÇÃO

O sucesso na produção de eletrodos modificados requer a utilização de materiais com condutividade elétrica alta, estabilidade mecânica e química e grandes áreas superficiais.³ Diversos materiais podem ser utilizados na modificação de eletrodos, no entanto, o uso de materiais a base de carbono se tornou popular uma vez que fornece propriedades desejáveis como condutividade, inércia química e baixas correntes de fundo.⁴ Além do mais, a possibilidade de produzir carbonos porosos permite estruturar a superfície dos eletrodos com poros em micro- (< 2 nm), meso- (2-50 nm) e macroescala (> 50 nm) propicia altas razões de área superficial em relação ao volume além de diferentes propriedades. Isso permite aprimorar as interações com os reagentes e/ou a imobilização de grandes quantidades de modificadores, além de garantir transporte de massa rápido.⁵ Como a performance eletroquímica dos materiais é determinada pela estrutura, composição química e funcionalidades superficiais⁶, a produção dos materiais carbônicos com superfície e propriedades eletrônicas controláveis, tais como nanotubos de carbono⁷, óxido de grafeno⁸, nanofibras de carbono⁹ e o recentemente explorado Carbono Mesoporoso Ordenado (OMC, do inglês Ordered Mesoporous Carbon)⁴, vem sendo o grande foco das pesquisas eletroanalíticas atuais.

A natureza possui um controle excelente dos átomos, gerando estruturas altamente organizadas em várias escalas. Tem-se olhos de insetos hexagonais, flores de simetria perfeita, flocos de neve, favos de mel extremamente organizados, escamas de cobras cobiçadas pela moda e teias de aranhas que o mais experiente tecelão teria dificuldade para copiar. (Figura 1)

Figura 1: Exemplos de estruturas de alta simetria encontradas na natureza.

Fonte: Fotos de domínio público encontradas na internet.

Nos dias atuais, a tecnologia desenvolvida na ciência de materiais permite que essa cobiçada organização seja replicada. Temos nanotubos de multicamadas concêntricas¹⁰, nanoesferas fibrosas que parecem ter sido desenhadas por um artista¹¹, sílica mesoporosa em formato de estrela¹² e a SBA-15 que replica perfeitamente um favo de mel (Figura 2).¹³

Figura 2: Exemplos de materiais sintetizados com alta simetria e organização.

Fonte: (a) carbon nanotube probes¹⁰, (b) honey-comb SBA-15¹³, (c) nanoflowers¹⁴, (d) star mesoporous silica¹², (e) fibrous silica nanosphere¹¹ e (f) periodic mesoporous carbon¹⁵.

Assim, a motivação desta tese é o desenvolvimento de um material altamente ordenado, dos quais ainda há muito para explorar e dominar sobre suas propriedades e possibilidades de aplicação, investigando e explorando suas propriedades singulares no sensoriamento eletroquímico do antibiótico cloranfenicol, cuja detecção é de interesse econômico, para o meio ambiente e de saúde pública.

2. ESTADO DA ARTE

2.1 Materiais Mesoporosos Ordenados

2.1.1 Breve histórico

Materiais mesoporosos com um arranjo ordenado de poros começaram a chamar a atenção nas pesquisas em 1992, quando os laboratórios Mobil Corporation reportaram uma nova classe de material ordenado mesoporoso, os MCM-X (Mobil Crystalline Materials). Trata-se de uma classe de sílicas mesoporosas, com diferentes estruturas de poros, sintetizada com surfactantes catiônicos, tal como o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), em condições hidrotérmicas básicas. A MCM-41 sintetizada apresentou um arranjo hexagonal regular de canais uniformes e um padrão de difração de elétrons representativa, confirmando a periodicidade da estrutura. Sua versatilidade também vem do fato de que o tamanho do poro formado é facilmente modificado pela alteração do tamanho da cadeia do surfactante utilizado.^{16,17}

Entretanto, o pioneirismo na síntese é controverso, uma vez que em 1971, uma patente francesa demonstrou a produção de uma sílica de baixa densidade, a mesma hoje batizada de MCM-41. No entanto, devido à falta de análises, as notáveis propriedades deste material não foram descobertas, assim o trabalho não teve muita repercussão.¹⁸

Copolímeros de três blocos não iônicos são uma outra classe interessante de agentes organizadores estruturais devido sua característica auto-organizadora. A primeira sílica sintetizada com esse tipo de polímero foi reportada em 1998 por Zhao, D. *et al.* (1998)¹⁹ chamada de SBA-X (Santa Barbara Amorphous). Sendo a SBA-15

um material com simetria estrutural hexagonal $P6mm$, que é o tipo de sílica mais estudado e que aparece com maior frequência em aplicações eletroanalíticas.

Outras famílias de sílicas foram surgindo após a MCM-X e a SBA-X. Por exemplo, a família MSU-X são sílicas esféricas com uma estrutura 3D de “buracos de minhoca”. Estas são obtidas utilizando surfactantes não iônicos e copolímeros de blocos, sendo a condensação da sílica catalisada por fluoreto.²⁰

Após o sucesso das sílicas mesoporosas ordenadas, novos materiais foram surgindo. Um polímero de hidrocarboneto mesoporoso, altamente ordenado com uma estrutura tridimensional interconectada, foi obtido utilizando MCM-48 e SBA-15 como template e divinilbenzeno como polímero precursor, com o material final mantendo a estrutura após a remoção do template.²¹ O desenvolvimento de óxidos metálicos mesoporosos ordenados também tem despertado o interesse nas pesquisas. Suas paredes internas com atividade redox e a rede de poros interconectada, leva a várias propriedades interessantes a serem exploradas em catálise, sensores e adsorção²². Também tem sido explorado a obtenção de cerâmicas mesoporosas ordenadas, por exemplo a MK1/1, material de estrutura hexagonal estável acima de 1500 °C, obtida utilizando um copolímero de dois blocos e o precursor Ceraset.²³ Além dos materiais apresentados acima, os carbonos mesoporosos ordenados se apresentam como materiais promissores com aplicabilidade em diversas áreas, pois possuem propriedades variadas devido às suas diferentes estruturas.²⁴ Esse tipo de material carbônico apresenta alta área superficial, tamanho de poro bem definido, alta estabilidade térmica, composição flexível e inércia química, os quais são foco de pesquisa desta tese.^{25,26,27}

2.1.2 Aplicações

As propriedades únicas dos materiais mesoporosos ordenados veem sendo exploradas em diversas áreas, tais como a medicina, catálise, adsorção e eletroquímica.

A síntese de materiais mesoporosos baseados em $CaO-SiO_2-P_2O_5$ com área superficial e volume de poro ideais, além de excelente cito-compatibilidade, torna os materiais mesoporosos uma importante ferramenta na medicina. Sintetizados utilizando os surfactantes CTAB, F127 e P123, os biovidros mesoporosos possuem

maior eficiência no carregamento de drogas e nos fatores de regeneração óssea, quando comparados com biovidros não-mesoporosos, além de permitir a modulação da liberação das drogas (Figura 3).²⁸

Figura 3: Esquemática do conceito de liberação de drogas e regeneração óssea.

Fonte: Wu, C. e Chang, J. (2012)²⁸

A grande área superficial disponível da sílica MCM-41 foi aproveitada para imobilizar nanopartículas de platina para a produção de um excelente catalisador, o qual foi utilizado na oxidação completa de etileno em baixas temperaturas com alta atividade e durabilidade. As nanopartículas de Pt ancoradas na MCM-41 exibiram a melhor performance catalítica quando comparadas com outros suportes (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 e TiO_2). A melhor atividade do MCM-41, mesmo quando comparada com a SiO_2 , foi atribuída à maior área superficial e ao fato que as nanopartículas geradas na MCM-41 serem menores, com uma maior área superficial e consequente maior atividade catalítica (Figura 4).²⁹

Figura 4: Esquemática da aplicação da Pt/MCM-48 como catalisador da oxidação de etileno

Fonte: Jiang, C. *et al.* (2013) ²⁹

Utilizando o surfactante F127 como template, e uma resina fenólica (fenol e formaldeído pré-polimerizados em condições básicas) como fonte de carbono, foi obtido um material carbônico mesoestruturado com estrutura 2D hexagonal. O material sintetizado apresentou alta área superficial e grande eficiência na adsorção e descolorização de águas com diferentes corantes. A mistura de um precursor de sílica, junto com a resina fenólica, seguida da remoção da sílica, gerou poros secundários, responsáveis pelo aumento significativo da área superficial e da quantidade de corantes adsorvidos. Também foi observado que o material com poros menores é mais eficiente na adsorção de moléculas menores, enquanto poros maiores aumentam a eficiência na adsorção de moléculas maiores (Figura 5).³⁰

Figura 5: Fotos mostrando a eficiência do material sintetizado na descoloração de águas contaminadas.

Fonte: Zhuang, X. *et al.* (2009) ³⁰, 2009.

Também há um número razoável de aplicações eletroquímicas destes materiais, o foco da pesquisa desta tese. A alta área superficial e acessível destes materiais oferece uma alta eficiência de pré-concentração e processo de difusão rápido, o que pode levar a medidas eletroanalíticas muito sensíveis.⁵ Além do mais, devido a habilidade de transferência eletrônica rápida e excelente atividade eletrocatalítica, os OMCs têm sido utilizados como sensores, na construção de biorreatores, armazenamento de energia e em eletrocatalise.³¹ Por exemplo, um nanocompósito ordenado mesoporoso de TiO_2 -C foi sintetizado com sucesso partindo do OMC e $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$. Obteve-se um material mesoporoso hexagonal ordenado composto de óxido de titânio recoberto com uma fina camada de carbono, com uma área superficial de $398 \text{ m}^2/\text{g}$. O material foi utilizado como anodo em uma bateria de alta performance de íons-lítio, a qual apresentou uma alta capacidade de reversão, alta performance e excelente estabilidade. Isso foi atribuído à estrutura ordenada do material que ao mesmo tempo fornece um caminho para o elétron e para o íon lítio, característica essencial em uma bateria recarregável (Figura 6).³²

Figura 6: Esquematização do material mesoporoso aplicado em baterias recarregáveis de íon-lítio.

Fonte: Zeng, L. *et al.* (2013)³²

2.1.3 Metodologias de Produção

A síntese de sólidos mesoporosos ordenados geralmente são divididos em metodologias baseadas em templates macios (*“soft templating”*) e templates rígidos (*“hard templating”*). Os métodos baseados em templates macios baseiam-se na auto-organização de surfactantes, formando cristais líquidos verdadeiros, os quais são

utilizados como molde para o precursor, ou então, uma auto-organização baseada na interação do surfactante e da molécula precursora. O precursor inorgânico deposita-se em torno destas interfaces pré-organizadas (ou auto-organizadas concomitantemente), levando a uma arquitetura mesoscópica organizada, baseada na interação eletrostática entre o surfactante e o precursor utilizado. O material final mesoporoso é obtido após a remoção do surfactante. Já quando templates rígidos são utilizados, uma nanomoldagem é realizada, na qual a molécula precursora (metais, carbonos, óxidos metálicos, polímeros) é restringida a um espaço confinado de um template rígido “verdadeiro”, geralmente sílica mesoporosa. Deve então ser formado uma estrutura rígida contínua, para que a réplica negativa do template ocorra com sucesso (Figura 7).³³

Figura 7: Representação das metodologias gerais de obtenção de materiais mesoporosos.

Auto-organização do surfactante / precursor

Moldagem utilizando cristal líquido verdadeiro

Nanoimpregnação

Fonte: Adaptado de Schüth, F. (2001) ³⁴

2.1.3.1 Auto-Organização do Surfactante

Os surfactantes são compostos de uma região hidrofílica (por exemplo, grupos iônicos, não iônicos e poliméricos), geralmente chamada de “cabeça”, e uma região hidrofóbica (por exemplo, alcanos e cadeias poliméricas), chamada de “cauda” (Figura 8). As sílicas da famílias MCM-X são obtidas em meio básico utilizando surfactantes com o cátion trimetilamônio quartenário ($C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$).³⁵ No caso das SBA-X, utiliza-se surfactantes anfifílicos, como por exemplo copolímeros de três blocos, tais como a família dos plurônicos (poli-óxido de etileno)-(poli-óxido de propileno)-(poli-óxido de etileno) de composição variada (PEOx-PPOy-PEOz).³⁶

Figura 8: Esquema de um surfactante

Fonte: Autoria própria.

Esse carácter anfifílico torna os surfactantes capazes de se organizarem em micelas, nas quais a parte hidrofílica fica em contato com a água enquanto a parte hidrofóbica se agrega no centro da micela. Sendo que, será a concentração do surfactante que irá ditar o formato micelar formado. Em baixíssimas concentrações, o surfactante se apresenta como moléculas livres e quando a concentração micelar crítica é alcançada, forma-se micelas esféricas. Em concentrações maiores, as micelas coalescem, gerando uma estrutura cilíndrica. As estruturas cilíndricas podem, então, se organizar de maneira hexagonal, e com o aumento da concentração irão formar estruturas lamelares (Figura 9).

Figura 9: Auto-organização do surfactante levando a diferentes estruturas.

Fonte: Kronberg, B. e Lindman, B. (2003) ³⁷

As concentrações de transição vão depender do tipo de surfactante e da temperatura utilizada. Assim, é o rígido controle das condições experimentais que determina estrutura em que o surfactante irá se organizar. No caso dos plurônicos, por exemplo, quando a síntese é realizada a 50°C e uma concentração de 50% em massa de P104 é utilizada, uma estrutura hexagonal é obtida. Se a concentração for aumentada para 80%, obtém-se uma estrutura lamelar, tal como pode ser observado nos diagramas de fase apresentados na Figura 10.³⁸

Figura 10: Diagramas de fase dos plurônicos P 104, mostrando a influência da concentração e temperatura no tipo de cristal líquido formado.

Fonte: Wanka, G. *et al.* (1994) ³⁸

2.1.3.2 Formação da sílica mesoporosa

O mecanismo de formação das sílicas mesoporosas baseia-se em templates macios e condições hidrotérmicas, tanto ácidas como básicas.

Tomando como exemplo a SBA-15, tem-se o mecanismo de formação esquematizado na Figura 11. Partindo de condições de temperatura e concentração de surfactante que forme a estrutura hexagonal característica da SBA-15, a primeira etapa é conduzida sob aquecimento em meio ácido. O silicato precursor é adicionado na solução de surfactante e ocorre uma rápida hidrólise da sílica catalisada pelo ácido (1), seguida por uma lenta etapa de condensação para formar a sílica polimérica (2). A sílica polimerizada induz a atração micela-micela e a formação de flocos de N micelas contendo M moléculas de polímeros (3). Estes então se associam em flocos maiores (4), os quais precipitam e sofrem uma reorganização interna, formando agregados cilíndricos que se organizam em uma estrutura hexagonal (5).³⁹ Essa

primeira etapa de síntese é feita sob aquecimento, sendo que a alteração desta temperatura, a qual varia de 30 °C a 60 °C, permite o controle do tamanho do poro.⁴⁰

Figura 11: Mecanismo de formação da sílica SBA-15

Fonte: Adaptação de Flodström, K. *et al.* (2004)³⁹, 2004, p. 681 e Ariga, K. *et al.* (2012)⁴¹, 2012, p. 2

Quando a formação da sílica SBA-15 termina, inicia-se a etapa de tratamento hidrotérmico. Como as propriedades dos plurônicos dependem da temperatura, é possível alterar a porosidade e a área superficial do produto final durante essa etapa. Geralmente a temperatura utilizada está entre 80 e 150°C. O tamanho de poro em materiais mesoporosos depende principalmente dos grupos hidrofóbicos no surfactante. Assim, quando é utilizado copolímeros de três blocos, o tamanho varia de 4 a 20 nm. Também, durante o tratamento hidrotérmico a altas temperaturas, os blocos de PEO se tornam hidrofóbicos e retraem das paredes de silicato. Como resultado, tem-se o aumento do poro e a redução da microporosidade e da área superficial. Além do mais, a adição de etanol como um co-solvente, e a realização de tratamento hidrotérmico acima de 130°C, elimina a microporosidade da SBA-15 e toda a superfície passa a ser composta apenas de mesoporos.⁴²

Para a obtenção da porosidade, o surfactante utilizado como template deve ser removido. O método mais utilizado nesta etapa é a calcinação. Aquecer a sílica recém-sintetizada em uma rampa de 1-2° C /min até 550° C e manter essa temperatura por 4-6 h é o suficiente para remover completamente o template de plurônico.⁴²

2.2 Carbonos Mesoporosos Ordenados

O primeiro OMC foi sintetizado em 1999 por Ryoo, R. *et al.* utilizando sacarose como fonte de carbono, a sílica MCM-48 como template rígido e ácido sulfúrico como catalisador. Após a remoção da sílica, o material mesoporoso obtido foi denominado CMK-1 (Carbon Mesostructure from Korea). O material carbônico obtido apresentou um arranjo regular tridimensional com mesoporos de 3 nm de diâmetro.⁴³

2.2.1 Metodologias de Produção

Os OMCs também podem ser obtidos por templates macios e rígidos, no entanto, devido à dificuldade de obtenção utilizando template macios, os template rígidos são mais comuns.⁴⁴

No caso dos template rígidos, após a síntese da sílica, um precursor de carbono, tal como sacarose⁴⁵, fenol-formaldeído^{46,47}, benzeno⁴⁸, ácido aminobenzoico²⁶ e anilina⁴⁹, é infiltrado nos poros do template de sílica SBA-15. Essa etapa pode ser realizada em solução, de maneira que o precursor de carbono apenas polimerize em contato com a sílica.^{47,50} Ou então, utilizando a impregnação por molhamento incipiente (IWI, do inglês, *incipiente wetness impregnation*),⁵¹ na qual uma solução da fonte de carbono é impregnada no template de sílica de maneira que o volume não exceda o volume do poro do template (Figura 12).⁵²

A fonte de carbono é então polimerizada e convertida a uma estrutura rígida de carbono por pirólise em atmosfera não-oxidante, obtendo-se um composto sílica-carbono. Por fim, após a remoção da sílica utilizando uma solução etanólica de NaOH, a réplica negativa da sílica em carbono é obtida. Como exemplificado na Figura 12, diferentes tipos de sílica, gerarão diferentes tipos de carbono, com estruturas distintas que podem ser averiguadas por MET e DRX em ângulos baixos.⁵³ Sendo que, para

que a síntese do OMC ocorra com sucesso, o precursor deve estar exclusivamente dentro dos poros da sílica e ser convertido a um polímero antes da carbonização.

Figura 12: Síntese de carbonos mesoporosos ordenados

Fonte: Walcarius, A. (2012) ⁵

2.2.2 OMC grafíticos

Uma característica desejável em materiais utilizados em sensores eletroquímicos é a estrutura grafítica.⁵³ No entanto, quando se utiliza a sacarose, o precursor de carbono mais comum nas sínteses de OMC^{54,55,56,57,58}, o carbono final possui pouco ou nenhum caráter grafítico. A fim de se obter OMC grafíticos com condutividade elétrica alta é possível utilizar deposição química de vapor⁵⁹, precursores aromáticos⁴⁸, carbonização sob altas pressões⁵¹ ou ferro como catalisador.^{60,61}

Kim *et al.* reportaram a utilização de precursores aromáticos levando à obtenção de materiais carbônicos com caráter grafítico melhorado e alta condutividade elétrica, quando comparados com OMC sintetizados com precursores não-aromáticos (sacarose). Réplicas em carbono foram obtidas utilizando a sílica MSU-H como template, naftaleno, antraceno, pireno e benzeno como fontes de carbono e ácido sulfúrico como catalisador, gerando materiais com características desejáveis para sensoriamento eletroquímico e aplicações correlatas.⁴⁸

A grafitização também pode ser aperfeiçoada utilizando o ferro como catalisador. Reporta-se que após o processo de impregnação, o ferro localiza-se preferencialmente nos canais do template de sílica, o que promove a deposição de carbono dentro dos canais e respectiva catálise da grafitização.⁶¹ A modificação da sílica com ferro facilita a carbonização, pois o grupo VIII de metais possuem propriedade catalisadora no processo de grafitização. A propriedade catalítica deste grupo vem do fato destes metais possuírem a camada d ocupada por 6 a 10 elétrons, e os níveis de energia com essa configuração tem a capacidade de se alterar um pouco para aceitar os elétrons do carbono (carbono em metais é um cátion).⁶² O carbono amorfo dilui-se dentro das partículas do catalisador, formando um estado intermediário líquido ferro-carbono, seguido pela precipitação de carbono grafítico (componente G).⁶³

As sílicas SBA-15 e xerogel modificadas com FeCl_3 , o pirrol e carbonização a 900°C, foram utilizados com sucesso na produção de carbonos mesoporosos ordenados com estrutura grafítica. O polipirrol foi polimerizado diretamente no template com a ajuda do FeCl_3 como oxidante. O Fe(III) atua não só como oxidante da polimerização, mas também como catalisador durante a carbonização, auxiliando

na formação de estruturas gráficas a partir de carbono amorfo. Parte do carbono amorfo foi grafetizada durante a carbonização, melhorando consideravelmente a condutividade, quando comparado com o OMC amorfo (utilizando álcool furfurílico). A performance dos materiais como capacitores elétricos de dupla-camada foi testada utilizando experimentos de carga e descarga galvanostática. Observou-se que o carbono sintetizado com polipirrol apresentou uma performance superior, com altas densidades de corrente. Esse comportamento foi atribuído à estrutura porosa acessível, que permite uma alta mobilidade iônica, e ao carbono altamente condutor, que permite uma transferência de elétrons mais rápida.⁶³

2.2.3 OMC dopados

A dopagem dos OMCs com diferentes tipos de heteroátomos, tem sido uma manobra recorrente a fim de obter-se materiais com diferentes tipos e graus de dopagem, modificando suas propriedades químicas e eletrônicas.⁶⁴

A obtenção desses materiais pode ser por metodologias pós-síntese, ou então síntese direta, utilizando moléculas fontes de carbono e do heteroátomo desejado. Modificar os OMCs utilizando metodologias pós-síntese é muito difícil devido à falta de grupos ativos a fim de facilitar o ancoramento dos novos grupos. Assim, as modificações acabam sendo pouco uniformes e com bloqueio dos poros. Também, muitas vezes são necessárias condições rigorosas, que podem destruir a mesoestrutura organizada, um importante parâmetro nos OMCs. Além do fato de um procedimento de várias etapas consumir mais tempo e demandar um cuidado rigoroso em cada etapa.^{65,66,67}

Carbonos dopados com nitrogênio têm sido intensamente explorados devido a capacidade do nitrogênio de doar elétrons por conjugação do par de elétrons livres para o sistema π do carbono, modificando o bandgap da estrutura sp^2 .⁶⁸

A utilização da SBA-15 e da molécula aromática N,N'-bis(2,6-diisopropylphenyl)-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide, levou à formação de um material dopado, com alta área superficial, estrutura gráfica, excelente estabilidade e habilidade de evitar reações cruzadas. A excelente atividade eletrocatalítica na reação de redução de oxigênio, foi atribuída à presença de nitrogênios do tipo gráfico associado com o alto grau de grafetização do material.⁶⁸

Por meio da reação em uma única etapa, SBA-15, anilina, persulfato de amônio e nitrato de prata, levaram à formação de N-OMC com nanopartículas de Ag altamente dispersas. O material sintetizado foi utilizado para modificar o eletrodo GC e utilização na detecção de nitrobenzeno. O material apresentou uma boa atividade catalítica, com uma significativa diminuição no sobrepotencial de redução e aumento na corrente de pico, quando comparado com o N-OMC, Ag e GC.⁶⁹

Outro dopante comum para o carbono é o oxigênio, capaz de conferir propriedades ácidas e aumentar a capacitância do carbono dopado.⁷⁰ Altas concentrações de oxigênio podem ser produzidas na estrutura do OMC utilizando moléculas precursoras oxigenadas, sínteses carbônicas hidrotérmicas e posterior oxidação da superfície.⁶⁶

Um carbono com alta concentração de oxigênio foi obtido utilizando formaldeído e fenol previamente convertido a catecol e hidroquinona, seguida pela polimerização em meio ácido utilizando o plurônico F127 como template. Foi obtido um carbono com mesoestrutura ordenada, área superficial de 435 m²/g, volume de poro de 0,41 cm³/g, o qual alcançou altas capacitâncias (231 F/g), quando comparada com carbono mesoporoso normal (151 F/g) e carbono ativado (119 F/g). Assim, a metodologia proposta permite a funcionalização direta do OMC, introduzindo oxigênios pseudocapacitivos em sua estrutura, com promissora aplicação em pseudocapacitores, catalises e adsorções.⁷¹

Um pouco menos explorados são os carbonos dopados com enxofre. Suas propriedades vem do fato da dopagem com enxofre afetar a densidade eletrônica do carbono, levando a um aumento da reatividade local devido a presença do par de elétrons livres.⁷²

Utilizando a SBA-15 como template, a combinação de sacarose e benziltiosulfeto como precursores de carbono e enxofre, ácido sulfúrico como catalisador e carbonização à 900°C, Wang, H. *et al.* obtiveram um OMC com diferentes dopagens de enxofre. Os materiais foram utilizados como catalisador na reação de redução de oxigênio. Quando comparado com o OMC sem enxofre, os S-OMCs apresentaram uma melhor atividade eletrocatalítica na redução de oxigênio, além do fato da atividade ter melhorado com o aumento da concentração de enxofre. Assim, o grupo conseguiu mostrar que o enxofre tem um papel importante na melhora da atividade catalítica na reação de redução de oxigênio. Essa melhora foi atribuída ao fato do

dopante ter a capacidade de quebrar a eletroneutralidade dos materiais grafiticos, devido à diferença de eletronegatividade entre o carbono e o dopante, criando locais carregados positivamente, que favorecem a adsorção de O_2 .⁷³

Carbonos dopados com enxofre possuem uma interação forte com metais via transferência eletrônica, enquanto os mesoporos são capazes de limitar o crescimento e a aglomeração das nanopartículas metálicas. Assim, Lee, H. I. *et al.* exploraram essas propriedades para produzir nanopartículas de Pt ultraestáveis suportadas em S-OMC. O template de sílica 2D hexagonal MSU-H, o ácido p-toluenosulfônico e carbonização a 900°C foram utilizadas para a produção do S-OMC. Após testes de resistência ao aquecimento, as nanopartículas suportadas no S-OMC não sofreram sinterização, mesmo sob temperaturas acima de 600°C. No caso do material não dopado (OMC), o efeito do confinamento impediu a sinterização até temperaturas de 500°C. Já as nanopartículas imobilizadas em carbono Vulcan, sinterizaram bem mais rápido, mostrando a eficiência do enxofre e da estrutura mesoporosa na estabilização das nanopartículas metálicas.⁷⁴

Além do mais, materiais dopados com enxofre também têm sido associados com a melhora na adsorção do acetaminofen^{75,76}, oxigênio^{77,78} e dibenzotiofeno.^{79,80}

2.2.3.1 Sensores eletroquímicos

Também há um número razoável de aplicações eletroquímicas destes materiais, o foco da pesquisa desta tese. Como já comentado anteriormente, a área superficial grande e acessível destes materiais oferece uma alta eficiência de pré-concentração e processo de difusão rápido, o que pode levar a medidas eletroanalíticas muito sensíveis.⁵ Além do mais, devido a habilidade de transferência eletrônica rápida e excelente atividade eletrocatalítica, os OMCs têm sido utilizados como sensores, na construção de biorreatores, armazenamento de energia e em eletrocatalise.³¹

O trabalho de Jia, N *et al.* foi um dos pioneiros a reportar o uso dos OMC para aplicações eletroanalíticas. O OMC foi preparado utilizando a sílica SBA-15 e a sacarose foi utilizada como fonte de carbono. O material sintetizado apresentou grande área superficial ($1324 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), volume de poro de $1,7 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, e tamanho de poro de 5 nm. O eletrodo de GC modificado com o material sintetizado, foi utilizado na

detecção simultânea de dopamina e ácido ascórbico em pH 7,4 com boa seletividade e sensibilidade.⁵⁴

Utilizando a sílica do tipo SBA-15 e sacarose como fonte de carbono, Ndamanisha, J.C. e colaboradores, prepararam um OMC com área superficial de 1520 m² g⁻¹ o qual foi utilizado com o Náfon para modificar um eletrodo de carbono vítreo. O eletrodo proposto foi utilizado na detecção amperométrica de glutatona, em tampão fosfato pH 7,6, com um limite de detecção de 9,0 x 10⁻⁸ mol L⁻¹. Já é bem estabelecido que a oxidação anódica de materiais carbônicos resulta na destruição do plano basal o que aumenta a velocidade da transferência eletrônica. No entanto, ao fazer a oxidação anódica do eletrodo proposto, os autores observaram uma diminuição da atividade eletroquímica do OMC possivelmente associada à destruição da estrutura do material, o que indica que a mesoestrutura do material é importante para sua atividade eletrocatalítica.⁵⁵

Outras fontes de carbono também podem ser utilizadas além da sacarose, como a glicose,⁸¹ melanina,⁶⁴ tetracloreto de carbono.⁸² Zhang e colaboradores sintetizaram um nitreto de carbono mesoporoso ordenado utilizando SBA-15 como template e melanina como fonte de carbono. Diferentes temperaturas de pirólise foram testadas, o que influenciou na resposta eletroquímica e na quantidade e tipo de nitrogênio presente no material. A temperatura otimizada foi de 800°C, com a qual melhores resposta de corrente foram obtidas e uma maior quantidade de nitrogênio piridínico está presente no material, o que mostrou ser crucial para a melhora da reação eletrocatalítica. O eletrodo proposto apresentou um limite de detecção de 1,52 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ na detecção de H₂O₂ em pH 7,0.⁶⁴

A sílica SBA-15 foi utilizada como template, e tetracloreto de carbono e etilenodiamina como fonte de carbono, para a síntetização do OMC com nitrogênio em sua estrutura. Primeiramente o eletrodo de GC é modificado com L-cisteína para que se ligue com os grupos amino presente no material sintetizado, o que permite a adsorção do material no eletrodo e a formação de um poderoso tunelamento de elétrons, melhorando a condutividade elétrica e reduzindo a impedância do eletrodo. O material sintetizado foi modificado com tirosina para a criação de um biosensor de catecol e fenol com limites de detecção de 10,24 x 10⁻⁹ mol L⁻¹ e 15,00 x 10⁻⁹ mol L⁻¹ respectivamente.⁸²

Com alta área superficial e mesoestrutura aberta e ordenada dos OMC, espera-se que esse tipo de material permita uma eficiência alta de pré-concentração e rápido processo de difusão, o que deve levar a detecções eletroquímicas muito sensíveis.⁴ Com isso, Zang, J. desenvolveram um eletrodo para explosivos nitroaromáticos, com um limite de detecção de 0,2 ppb para o TNT, e uma etapa de pré-concentração de 120 s. Sendo que, sem a etapa de pré-concentração não é possível detectar o TNT em concentrações abaixo de 50 ppb. O eletrodo é baseado em Náfon e OMC sintetizado com SBA-15 e glicose.⁸¹

Os OMCs mostraram-se promissores na detecção eletroquímica de diferentes substâncias como morfina⁵⁶, ácido úrico⁸³ ácido ascórbico⁵⁴, L-cisteína⁵⁷ epinefrina⁵⁸ e glutatona⁵⁵. No entanto, apenas um trabalho foi encontrado na detecção do antibiótico cloranfenicol. Além do mais, os autores seguem a metodologia de síntese do OMC de um trabalho paralelo e nenhuma análise que comprove a obtenção de um material mesoporoso ordenado foi realizada.⁸⁴

2.3 Detecção de cloranfenicol

2.3.1 Importância da análise do cloranfenicol

A ocorrência e o impacto de várias drogas de uso veterinário no meio ambiente e em animais destinados ao consumo humano tem sido foco de preocupação com a saúde pública nos últimos anos.⁸⁵ O uso de drogas no controle de doenças e na promoção do crescimento de animais é de grande importância, a fim de garantir uma produção eficiente de alimentos que seja suficiente para população mundial.⁸⁶ No entanto, muitas dessas substâncias podem deixar resíduos tóxicos e, portanto, são controlados em produtos destinados ao consumo humano.⁸⁷ Com isso, o governo promove iniciativas que estimulam e normatizam a análise de resíduos de medicamentos veterinários em alimentos.

O Brasil conta com dois programas nacionais de análise de resíduos de medicamentos veterinários em alimentos. O Ministério de Agricultura coordena o Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes em Produtos de Origem Animal (PNCR)¹, e a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA)² coordena o

programa nacional de análise de resíduos de medicamentos veterinários em alimentos expostos ao consumo (PAMVet).

Dentre os diversos medicamentos veterinários utilizados, os antimicrobianos representam uma classe importante. Estima-se que mais de 70% dos fármacos utilizados da produção animal mundial são os antimicrobianos⁸⁸ visando aspectos profiláticos e de tratamento de infecções bacterianas. No gado, por exemplo, utiliza-se antimicrobianos no tratamento de inflamações da glândula mamária e também como suplemento alimentar promotor de crescimento.

O PNCRC analisa a presença de diversos antimicrobianos, dentre eles a penicilina, estreptomicina, cloranfenicol, tetraciclina, eritromicina, neomicina, oxitetraciclina, clorotetraciclina, amoxicilina, ampicilina, ceftiofur. Os limites máximos de resíduos (LMR), por exemplo em leite, são: 100 µg /L para as tetraciclina, sulfatiazol, sulfametazina e sulfadimetoxina. Para neomicina o LMR é 500 µg/L, para ampicilina e amoxicilina é 4 µg/L. Para o cloranfenicol, o limite é zero, pois este composto teve seu uso proibido no Brasil.¹ O cloranfenicol também é proibido na União Européia, Estados Unidos, Canadá, e em muitos outros países.⁸⁹

O cloranfenicol (CAP), D(-)-treo-1-(p-nitrofenil)-2,2-dicloroacetamido-1,3propanodiol, é um importante antibiótico, utilizado tanto em animais quanto em pessoas, possui fórmula química $C_{11}H_{11}Cl_2N_2O_5$, massa molar 323,132 g/mol e fórmula estrutural representada na Figura 13. É um antibiótico derivado do ácido dicloroacético, em temperatura ambiente apresenta-se como um pó fino cristalino de cor acinzentada a amarelo pálido. Sua solubilidade em água é 25 g/L (25 °C) e é muito solúvel em metanol, etanol, butanol, clorofórmio e acetona.⁹⁰ A solução estoque de cloranfenicol é estável por 30 dias quando mantida na geladeira a 4 °C.⁹¹

O cloranfenicol é produzido naturalmente pela bactéria *Streptomyces venezuelae*, mas também pode ser produzido por síntese química seguida pela separação dos estéreo-isômeros, já que sua forma biologicamente ativa é o levógiro. O cloranfenicol foi produzido pela primeira vez em 1948 pelos Estados Unidos.⁹⁰

Trata-se de um antimicrobiano de amplo espectro, com excelentes propriedades antibacteriana e farmacocinética.⁸⁹ Ele foi isolado pela primeira vez em 1947, e é eficaz contra uma grande variedade de bactérias Gram-positivas e Gram-negativas.⁹⁰

No entanto, o uso do cloranfenicol deve ser controlado. Além das preocupações como reações alérgicas e desenvolvimento de resistência antibiótica que são comuns a todos os antimicrobianos,⁸⁶ o cloranfenicol também está associado a danos à saúde humana, como as fatais anemia aplástica e síndrome do bebê cinzento, além de disfunções hepáticas e câncer. A anemia aplástica é caracterizada pela produção insuficiente de células sanguíneas na medula óssea, está ligada a uma pré-disposição genética e, teoricamente, pode ocorrer após uma única dose de cloranfenicol.⁹² Já a síndrome do bebê cinzento é reportada quando o cloranfenicol é utilizado durante a gravidez, amamentação ou diretamente ao bebê, causando distensão abdominal, vômitos, cianose, colapso circulatório e morte, devido ao acúmulo sérico do fármaco.⁹³ Portanto, trata-se de uma droga proibida em animais destinados ao consumo humano e o uso clínico em humanos desse antibiótico é limitado ao tratamento de doenças como febre tifóide, meningite bacteriana e conjuntivite⁹⁴. Além do mais, Magalhães, H.M. demonstra que através do efeito do calor (cocção) e do congelamento, muitos dos antibióticos residuais são destruídos, com exceção das penicilinas, cloranfenicol e estreptomicina, o que aumenta ainda mais o interesse na detecção de cloranfenicol.

95

Apesar do conhecimento com relação às reações adversas e da proibição em animais destinados ao consumo humano, o uso ilegal do cloranfenicol ainda é noticiado. Oliveira, R.C.D. e colaboradores reportaram a presença de cloranfenicol em 2,6% de 151 amostras de leite pasteurizado no estado do Paraná utilizando o método ELISA para a análise.⁹⁶ Também reportou-se a presença de cloranfenicol em 5% das amostras de leite comercial analisadas na cidade do México utilizando cromatografia de camada delgada de alta resolução.⁹⁷ O RASFF (Rapid Alert System for Food and Feed), órgão responsável por garantir a segurança alimentar na Europa, fez mais de 80 notificações do uso ilegal do cloranfenicol no período de 2010 a 2017. Isso ocorre pois o cloranfenicol é relativamente barato e um antibiótico bacteriostático altamente efetivo contra uma vasta quantidade de microbianos comumente utilizado na pecuária.⁸⁵ Com isso, detectar o cloranfenicol é de grande importância.

Em animais a forma de administração geralmente é endovenosa, nessa situação a meia-vida da droga varia entre 0,34 a 2,2 horas, esta curta meia-vida é devido à sua rápida eliminação renal pois, em média 30% da droga infundida é excretada pelos rins ⁹⁸ o que viabiliza a detecção do cloranfenicol em urina.

O cloranfenicol é liberado no meio ambiente e pode ser encontrado devido ao uso como medicamento, na pesquisa, como agente antimicrobiano ou em efluentes industriais.⁹⁰ Assim, é de grande interesse uma técnica que identifique o cloranfenicol em águas residuais.

Uma prática comum é administrar o cloranfenicol simultaneamente com a ampicilina. Como ambos são ácidos fracos, competem na secreção pelo epitélio tubular renal, resultando em maior concentração do cloranfenicol, oferecendo assim maior biodisponibilidade para o paciente.⁹⁸ Portanto, é de interesse uma técnica que identifique seletivamente as duas moléculas.

Por ser eficiente, porém com vários efeitos adversos, alterações na estrutura básica do cloranfenicol foram feitas na tentativa de manter as propriedades antibacterianas, porém de maneira menos prejudicial aos pacientes. Surgiram então os antimicrobianos tianfenicol e o florfenicol, com fórmulas estruturais semelhantes ao cloranfenicol e também amplo espectro de ação antibacteriana. No entanto, não apresentam os efeitos colaterais adversos apresentados pelo cloranfenicol. Sendo assim, o uso de ambos antimicrobianos está aprovado na União Europeia para gado, ovelhas, porcos e galinhas.⁸⁷ Portanto, a seletividade da técnica com relação a esses dois antimicrobianos também é muito importante (Figura 13).

Figura 13: Estrutura química do tianfenicol, florfenicol, cloranfenicol e ampicilina

TIANFENICOL	FLORFENICOL
CLORANFENICOL	AMPICILINA

Fonte: Autoria própria, software ADCLab®

2.3.2 Metodologias mais comuns de análise

Como o uso do cloranfenicol é proibido, os métodos de análise devem apresentar um baixo limite de detecção. Sendo que o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, sugere como metodologias para detecção de cloranfenicol a cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrofotometria no ultravioleta (HPLC-UV), aconselhado para músculo, leite e pescado e o ensaio imunoenzimático ELISA (do inglês, *enzyme-linked immunosorbent assay*) para rins, urina, músculo e leite.

Figura 14: Esquema do princípio de funcionamento do teste ELISA

Fonte: IZQUIERDO, A. J.; (Doutorado), Universidade de Barcelona, Barcelona, 2012.¹⁰¹

ELISA é um método bastante utilizado para detecção de compostos químicos em alimentos, pois possui alta sensibilidade e simplicidade de execução. Porém, resultados positivos obtidos por essa metodologia devem ser confirmados por métodos de maior especificidade^{96,99}, o teste demora cerca de 40 min para a obtenção da resposta, além da desvantagem de possuir alto custo e a incapacidade de fazer um único teste por vez (Geralmente a placa possui a capacidade de realizar um grande número de análises simultâneas, e mesmo quando um número menor é

realizado, a placa toda deve ser descartada após o uso). O kit comercial contém tiras recobertas com um anticorpo específico (anti-CAP de coelho) e um frasco de enzima conjugada (chamada de enzima-CAP) e um padrão CAP. Primeiramente todos os reagentes devem ser preparados segundo o manual. A amostra deve ser incubada junto com as tiras, período no qual os anticorpos específicos serão ligados pelos anticorpos imobilizados. Ao mesmo tempo, o CAP presente na amostra e a enzima conjugada-CAP competem pelos sítios ativos dos anticorpos. Após 1 h de incubação, a enzima conjugada-CAP que não se ligou é lavada. Na presença do cromóforo TMB (tetrametilbenzidina), a enzima ligada ao substrato torna-se colorida. A reação é interrompida adicionando-se ácido sulfúrico e a intensidade da cor é medida. A densidade ótica é inversamente proporcional à concentração de CAP na amostra (figura 14).¹⁰⁰

Scortichini, G. *et al.* (2005)¹⁰² reportam a validação de uma metodologia para a detecção de CAP utilizando o kit comercial ELISA do tipo 5091CAP1p fornecido pela Euro-Diagnostica B.V.,¹⁰⁰ o qual utiliza o anticorpo de coelho anti-CAP. Também é necessário um leitor de densidade ótica específico fornecido pela empresa. Seguindo o procedimento padrão fornecido pela empresa, obteve-se um LOD de $3,40 \times 10^{-10}$ mol kg⁻¹ na matriz de leite. Primeiramente a gordura do leite é removida centrifugando a amostra por 15 min a 2000 rpm e 4°C, e posterior remoção da parte superior de gordura. O leite sem gordura deve ser misturado cuidadosamente com acetato de etila por 1 min, esperar 5-10 min. A parte superior de acetato de etila deve ser coletado e evaporado a 50°C com fluxo de nitrogênio. O resíduo é dissolvido em tampão e utilizado na análise.

A HPLC geralmente é utilizada após um resultado positivo obtido no teste ELISA^{99,100}. Para isso, a amostra é coletada e enviada a laboratórios especializados, pois trata-se de um equipamento de alto custo, que necessita de um profissional treinado para correta execução e interpretação de dados, além de demorados processos de pré-tratamento da amostra. A análise de matrizes complexas por cromatografia implica em uma etapa prévia de extração em fase sólida, o que geralmente é pouco específico e caro.

Em cromatografia, estudos são feitos a fim de aprimorar a etapa de pré-tratamento da amostra. Barreiro, R. relatou a utilização de polímero molecularmente impresso para purificação e cromatografia líquida de alta eficiência para a detecção

de cloranfenicol em leite em pó para bebês. Foi possível a detecção com um limite de detecção de $1,86 \times 10^{-10}$ mol L⁻¹ e um método de extração que permitiu a separação do cloranfenicol, florfenicol e tianfenicol.⁸⁵ A fim de tornar a extração mais rápida, reporta-se a utilização de um polímero magnético molecularmente impresso para a extração do CAP de amostras de mel, e posterior análise por cromatografia líquida com um limite de detecção de 0,047 ng g⁻¹.⁹¹ Apesar destas tentativas, as técnicas cromatográficas ainda envolvem a utilização de equipamentos caros, grandes quantidades de solvente e mão de obra especializada.

Ferguson, J. *et al.* (2005)⁸⁹ obtiveram um limite de detecção de $1,24 \times 10^{-10}$ mol kg⁻¹ para o CAP em leite utilizando o biosensor de ressonância de plasma de superfície. Já Tao, X. *et al.* (2014)¹⁰³ reportaram a detecção de CAP utilizando imunoensaio e detecção por quimiluminescência com um limite de detecção de $2,48 \times 10^{-11}$ mol L⁻¹. No entanto, metodologias envolvendo anticorpos, apesar de boa especificidade, são caras e com procedimentos meticulosos a serem seguidos.

2.3.3 Metodologias baseadas em sensores eletroquímicos

Em contraste com as técnicas anteriores, a detecção eletroquímica baseia-se em dispositivos passíveis de miniaturização, baratos e de fácil manipulação, o que possibilita análises *in situ* de fácil execução. Estudos para a escolha de eletrodos de trabalho e outras condições experimentais permitem o desenvolvimento de uma metodologia de detecção com boa seletividade com relação aos principais interferentes, boa sensibilidade, rápida resposta.

Diversos materiais eletródicos são pesquisados a fim de melhorar a resposta analítica do cloranfenicol em análises eletroquímicas. Dentre eles estão os metais, por exemplo, a detecção de CAP em eletrodo de platina foi reportado possuir um limite de detecção na ordem de $\mu\text{g mL}^{-1}$. A metodologia é baseada na reação do CAP com zinco em solução de HCl a 90°C e separação do sobrenadante por centrifugação. O produto formado é então utilizado para detecção eletroquímica por DPV com pico de oxidação em torno de 0,825 V em PBS pH 7.¹⁰⁴ O ouro foi utilizado como eletrodo para detecção de CAP com um limite de detecção de $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ em tampão tris pH 7,6 utilizando SWV. A metodologia proposta não sofre influência do florfenicol e do tianfenicol durante a análise do CAP.¹⁰⁵

Polímeros molecularmente impressos também são uma classe de materiais muito explorada atualmente. Alizadeh, T. *et al.* reportaram um eletrodo em pasta feito com grafite, polímero molecularmente impresso e n-icosano utilizado na detecção do CAP em leite com extração prévia do CAP. O eletrodo é incubado por 10 min em uma solução do CAP em pH 7,0, sob agitação de 500 rpm. Após lavagem, o eletrodo é utilizado para detecção eletroquímica do CAP em tampão fosfato utilizando DPV, apresentando um limite de detecção de $2,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$.¹⁰⁶ Zhao, H. *et al.* também utilizaram polímero molecularmente impresso associado com MWCNT e nanopartículas de ouro na modificação do eletrodo de carbono vítreo. O limite de detecção da metodologia foi de $7,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão PBS pH 7,0 utilizando DPV. O eletrodo foi aplicado em efluente farmacêutico e cultura marinha.¹⁰⁷

Liu, G. e Chai, C. desenvolveram um método de imunoensaio bioeletroquímico para a detecção de CAP em leite com extração prévia. O limite de detecção de $9,3 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$ ($0,03 \text{ ng mL}^{-1}$) foi obtido baseado na medida do pico de oxidação do o-PD remanescente após a imunorreação competitiva com a enzima. No entanto, apesar da seletividade obtida, trabalhar com enzimas e anticorpos é caro e requer procedimentos experimentais cuidadosos principalmente com temperatura e pH.¹⁰⁸

Eletrodos de carbono são largamente utilizados em eletroanálises por apresentarem baixas correntes de fundo, amplas janelas de potencial, baixo custo, serem quimicamente inertes e adequados para detecção de diversas espécies¹⁰⁹. Vários tipos de carbono adequados para determinações eletro-analíticas estão disponíveis, tais como diamante, carbono vítreo, grafite, carbono pirolítico e fulereno. Alemu, H. e Hlalele, L. (2007)¹¹⁰ utilizaram carbono vítreo pré-tratado para a determinação de CAP em colírio com um limite de detecção de $6,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão acetado pH 5,3. Antes das medidas, aplicou-se ao carbono vítreo -1,0 V por 60 s seguido por ciclos de -1 V a + 1 V até estabilizar o sinal. Com esse pré-tratamento, gera-se os grupos funcionais C=O e C-OH , aumentando o número de sítios ativos e melhorando a transferência eletrônica, com um aumento de 2,2 vezes do sinal de corrente.

Agüí, L. *et al.* (2002)¹¹¹ utilizaram a fibra de carbono ativada em tampão fosfato pH 7,8 para detecção de CAP em leite previamente desproteínizado, com um limite de detecção de $4,7 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. O mesmo grupo reportou um procedimento parecido utilizando o mesmo eletrodo, porém o CAP foi pré-concentrado utilizando uma coluna

de polímero molecularmente impresso e extraído com metanol. O procedimento torna a metodologia mais específica, porém o limite de detecção foi o mesmo ($4,7 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$). ¹¹² Chuanuwatanakul, S. *et al.* (2008) ¹¹³ reportaram o limite de detecção de $3,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ com o eletrodo de diamante dopado com boro, utilizando injeção em fluxo com detecção amperométrica.

A adição de grupos funcionais em materiais carbônicos é feita facilmente através de tratamentos ácidos, ultrassônicos ou eletroquímicos. A presença destes grupos funcionais facilitam o ancoramento de diferentes materiais tais como ftalocianina de cobalto,¹¹⁴ proteínas¹¹⁵ e nanopartículas metálicas,^{116,117,118} formando materiais híbridos com sensibilidade e resposta eletroquímica aprimoradas. Zhai, H. *et al.* (2015) ¹¹⁸ obtiveram um limite de detecção de $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ utilizando grafeno decorado com nanopartículas de prata na detecção de CAP em produtos aquáticos utilizando DPV e tampão citrato pH 4,0.

Borowiec, J. *et al.* (2013) ¹¹⁶ utilizaram carbono vítreo modificado com grafeno dopado com nitrogênio e decorado com nanopartículas de ouro para a detecção de CAP, com um limite de detecção de $5,9 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ após uma pré-concentração de 540 s e utilizando voltametria linear. Xiao, F. *et al.* (2007) ¹¹⁷ utilizaram o compósito SWCNT com nanopartículas de ouro e líquido iônico (OMIMPF₆) para modificar o eletrodo de carbono vítreo. O pico catódico em aproximadamente -0,6 V foi utilizado para a detecção do cloranfenicol em PBS pH 7,0 com um limite de detecção de $5,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$, após uma acumulação de 150 s em circuito aberto. O eletrodo foi utilizado para a determinação de CAP em leite após processo de extração, com uma recuperação de 97% e 100,3%. A melhora devido a presença do líquido iônico foi atribuída ao aumento da hidrofobicidade do filme e consequente maior concentração do CAP no filme.

3. OBJETIVOS

Como a detecção de cloranfenicol está relacionada à saúde pública e também influencia a economia, já que alimentos contaminados são impedidos de serem comercializados e exportados, sua detecção é de grande importância. Além do mais, como as metodologias utilizadas são caras e/ou de difícil execução, é de grande interesse o desenvolvimento de uma metodologia rápida, de fácil execução, de baixo custo e sensível.

Assim, o objetivo geral deste projeto é o desenvolvimento de um novo material carbônico com carácter grafitico, alta área superficial com a presença de heteroátomos a fim de melhorar a detecção e quantificação do antimicrobiano cloranfenicol.

Objetivos específicos:

- 1) Verificar a influência da fonte de carbono no OMC final;
- 2) Verificar a influência do ferro na síntese do OMC final;
- 3) Verificar a influência da temperatura de carbonização no OMC final;
- 4) Aplicação do material sintetizado na detecção eletroquímica do antibiótico cloranfenicol.

4. EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados neste trabalho foram de pureza analítica e encontram-se listados na Tabela 1:

Tabela 1: Reagentes utilizados no presente trabalho.

REAGENTE	PROCEDÊNCIA	FÓRMULA	TEOR (%)
Dimetilformamida	Sigma Aldrich	C_3H_7NO	99,8%
Etanol	Merck	C_2H_5OH	99%
Ácido Sulfúrico	Calecon	H_2SO_4	95-98%
Hexacianoferrato de Potássio	Merck	$K_4[Fe(CN)_6]$	P.A.
Fosfato de Potássio monobásico	Merck	KH_2PO_4	P.A.
Nitrogênio	White Martins	N_2	99,9%
Ácido fosfórico	Mallinckrodt	H_3PO_4	85%
Fosfato de Sódio dibásico	Merck	Na_2HPO_4	P.A.
Plurônico P-104	BASF	$EO_{27}PO_{61}EO_{27}$	P.A.
Ácido Clorídrico	Sigma Aldrich	HCl	37%
Tetrametil ortosilicato	Sigma Aldrich	$Si(OCH_3)_4$	98%
Nitrato de Ferro (III)	Sigma Aldrich	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	98%
Anilina	Sigma Aldrich	$C_6H_5NH_2$	99%
Tiofenol	Sigma Aldrich	C_6H_5SH	97%
Cloranfenicol	Sigma Aldrich	$C_{11}H_{12}Cl_2N_2O_5$	98%
Tianfenicol	Sigma Aldrich	$C_{12}H_{15}Cl_2NO_5S$	98%
Florfenicol	Sigma Aldrich	$C_{12}H_{14}Cl_2FNO_4S$	98%

Todos os procedimentos realizados utilizaram água purificada pelo sistema Milli-Q da Millipore, (resistividade $\geq 18\text{M } \Omega \text{ cm}^{-1}$). Para as medidas eletroquímicas utilizou-se como eletrólito suporte H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e tampão PBS, os quais foram previamente desaerados por 10 minuto com gás N_2 a fim de evitar interferências no O_2 nas medidas eletroquímicas.

As soluções tampão PBS em diversos pH foram preparadas segundo as concentrações da Tabela 2.

Tabela 2: Composição das soluções tampão PBS, para o preparo de 200 mL de solução aquosa.

pH	H_3PO_4 (mL)	$\text{K H}_2\text{PO}_4$ (g)	Na_2HPO_4 (g)
2,00	0,99	5,44	-
3,00	0,27	5,44	-
4,18	-	5,54	-
5,05	-	5,17	0,086
6,00	-	3,68	0,81
7,00	-	0,94	1,57
8,00	-	0,12	1,86

4.2 Metodologias

4.2.1 Preparação da Silica Mesoporosa Ordenada

Para a síntese da SBA-15, 7,0 g de surfactante plurônico P-104 foi dissolvido em 164 mL de água Millipore e 109 mL de HCl $4,0 \text{ mol L}^{-1}$. A solução resultante foi agitada durante 1 h a 52°C . Então, 10,64 g de TMOS (tetrametilortosilicato) foi adicionado e agitou-se durante 24 h a 52°C . Depois disto, a solução foi colocada na autoclave para tratamento hidrotérmico a 150°C durante mais 24 h. O produto foi filtrado, lavado com etanol e seco ao ar. O surfactante foi removido por calcinação ao ar a 550°C durante 6h.¹¹⁹

Para a síntese do MCM-48 0,5 g de CTAB e 2,05 g de F127 foram dissolvidos em 96 mL de água destilada, 34 mL de etanol e 10,05 mL de uma solução de hidróxido de amônio 29 % em peso. Após completa dissolução, 1,8 g de TEOS (tetraetilortosilicato) foi adicionado e agitado por 1 min a 1000 rpm. A mistura foi mantida em repouso por 24 h em temperatura ambiente para a condensação da sílica. O sólido branco foi separado por centrifugação ultrarrápida a 15000 rpm por 20 min,

lavado com água e seco a 70°C no ar. O material final foi obtido após calcinação no ar, a 550°C por 6 h.

4.2.2 Preparação do Carbono Mesoporoso Ordenado

O OMC foi sintetizado utilizando a SBA-15 como template rígido. A SBA-15 foi impregnada com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, a fim de fornecer nanopartículas de ferro para facilitar carbonização na etapa seguinte.⁴⁸ Para isso, uma solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (0,382 g, 0,764 g, ou 1,145 g) em acetona foi adicionada a 1 g de sílica, gota a gota, e homogeneizada com um pistilo até que a acetona evaporasse completamente.¹²⁰ O material foi seco e em seguida calcinado em ar a 350° C durante 6 h. O material final foi denominado SBA-15-Fe.

Anilina, tiofenol ou fenol foram utilizados como fonte de carbono para a produção dos OMC. Foi utilizada a metodologia de impregnação por molhamento incipiente (IW), na qual o volume de solução não excede o volume de poro do suporte.⁵² Para isso, primeiramente foi feita a impregnação na proporção de 1:0,96 (sílica:fonte de carbono), seguida pela secagem ao ar a 70° C e carbonização a 600° C em atmosfera de N_2 durante 7 h.

O template de sílica foi removido em NaOH 1 mol L^{-1} (1 de água: 1 de etanol; v:v) a 80°C, durante a noite. O material foi filtrado, lavado com água Millipore e secou ao ar a 70°C.

Os materiais finais foram denominados N-OMC, S-OMC, e O-OMC (ou seja, dopante - carbono mesoporoso ordenado).

Figura 15: Esquematização simplificada da síntese dos OMCs

Fonte: Autoria própria.

4.2.3 Caracterização dos OMC-x

A determinação da área superficial e porosidade dos materiais foi realizada por isotermas de adsorção física a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ no Analisador Micromeritics TriStar após 6h de pré-tratamento a 100°C em fluxo de N_2 . As áreas superficiais foram calculadas pelo método Brunauer–Emmett–Teller (BET) e a distribuição dos tamanhos dos poros foram calculados por Barrett–Joyner–Halenda (BJH).

A análise estrutural dos materiais foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) utilizando o microscópio de emissão de campo e microscópio eletrônico de transmissão de varredura (STEM) FEI Technai G2 F20 operando a 200 kV.

A microscopia eletrônica de varredura acoplada com canhão de elétrons (SEM-FEG) foi utilizada para avaliar a superfície externa dos materiais utilizando o microscópio Jeol, modelo JSM6340 F.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) por elétrons retro-espalhados e composição química por espectroscopia de difração de elétrons (EDS) dos materiais sintetizados foram realizadas no microscópio Jeol, modelo J6360 LV com EDS acoplado.

Os materiais em pó foram analisados diretamente por espectroscopia no infravermelho no modo de refletância total atenuada (IR-ATR) utilizando o espectrômetro Bruker Vertex 80 FT-IR.

As análises de difração de raios-X ângulos baixos foram obtidos com o difratômetro Rigaku Ultima IV utilizando filamento de Cu a 40 kV e 44 mA. Já as análises de difração de raios-X foram realizadas no difratômetro Shimadzu XRR7000 utilizando filamento de Cu a 40 kV e 30 mA.

Os espectros Raman foram obtidos utilizando o Espectrômetro Raman Confocal Horiba Scientific T64000

4.2.4 Estudo do comportamento eletroquímico do cloranfenicol

Foi feito um estudo do comportamento eletroquímico do cloranfenicol frente aos eletrodos modificados. Para isso, os materiais sintetizados foram imobilizados em eletrodo de carbono vítreo (GC, do inglês glassy carbon) embutido em Teflon® com

uma área geométrica exposta de 3 mm de diâmetro. Inicialmente o eletrodo foi polido com alumina e lavado com água destilada.

No eletrodo limpo foi colocado 7,5 uL de uma suspensão do material x-OMC em dimetilformamida (2 mg / 1 ml). O eletrodo foi seco obtendo-se o eletrodo modificado x/GC.

As medidas eletroquímicas foram realizadas no potenciostato AUTOLAB PGSTAT 128 interfaciado com o software NOVA. Também se utilizou uma cela de vidro, com capacidade de 40 mL com uma tampa de Teflon® com orifícios para borbular N_2 , e para outros 3 eletrodos. Sendo uma folha de platina com 0,25 cm² utilizada como contra-eletrodo e Ag/AgCl (KCl saturado) como eletrodo referência.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese dos templates de Sílica Mesoporosa

A primeira etapa foi a síntese dos templates de MS. Dois tipos de sílica foram sintetizados a SBA-15 e a MCM-48. A área superficial, volume dos poros e distribuição do tamanho dos poros dos materiais foram obtidos utilizando físico-adsorção com gás N₂. A determinação da área superficial específica foi feita por BET e a porosidade do material por BJH.

A sílica MCM-48 sintetizada apresentou isotermas de adsorção de N₂ (Figura 16a) do tipo IV, típica de materiais mesoporosos, com uma inflexão aguda entre as pressões relativas entre 0,9 e 1, que corresponde à condensação capilar nos mesoporos uniformes.¹²¹ O processo de condensação capilar ocorre nos espaços de poros residuais após a adsorção, os quais são preenchidos com líquido separado da fase gasosa.¹²² Observa-se em ambas as curvas um processo de histerese, ou seja, as curvas de adsorção e dessorção desviam uma da outra, processo comumente associado com a condensação capilar em materiais mesoestruturados.¹²² Após a modificação da superfície com ferro, o material apresentou o mesmo padrão de isotermas, indicando que a estrutura ordenada do material não foi perdida. Na inserção da Figura 16A apresenta-se os gráficos da distribuição de diâmetro do poro, nos quais observamos uma distribuição estreita com uma média de diâmetro de poro próximo para os dois materiais, com 2,3 nm e 2,4 nm para o MCM-48 e MCM-48-Fe, respectivamente. Os valores de área superficial e volume de poro também foram similares para os dois materiais. A MCM-48 apresentou uma área superficial de 1236 m²/g e um volume de poro de 1,11 cm³/g, enquanto o material MCM-48-Fe apresentou 1042 m²/g e um volume de poro de 0,894 cm³/g. Todos os valores estão sumarizados na Tabela 3.

As isotermas de adsorção da sílica SBA-15 (Figura 16b) também são típicas desse tipo de material, do tipo IV e loop de histerese devido ao processo de condensação capilar. Também, após a modificação com ferro, o padrão da isotermas não foi alterado, indicando que a estrutura não foi perdida. Na inserção da Figura 16B apresenta-se os gráficos da distribuição de diâmetro do poro, nos quais também se observa uma distribuição estreita com uma média de diâmetro de poro próximo para

os dois materiais, com 7,4 nm e 7,3 nm para a SBA-15 e SBA-15-Fe, respectivamente. Os valores de área superficial e volume de poro também foram similares para os dois materiais. A SBA-15 apresentou uma área superficial de 400 m²/g e um volume de poro de 0,97 cm³/g. E, após a modificação com ferro, o material denominado SBA-15-Fe apresentou 385 m²/g e um volume de poro de 0,87 cm³/g. A diminuição da área superficial e diâmetro de poro observada após a impregnação com ferro, é justificada pelo fato do óxido de ferro formado depositar-se preferencialmente nas paredes internas dos poros. Contudo, trata-se de uma diminuição discreta, a qual não afetou as demais etapas. Todos os valores estão sumarizados na Tabela 5.

Figura 16: Isotermas de adsorção física de N₂ da sílica MCM-48 e o mesmo material modificado com ferro. (A) MCM-48 e (B) SBA-15. Insert: distribuição do tamanho de poro.

Os espectros de ATR-IR de ambas as sílicas (

Figura 17) apresentaram a banda característica em 1078 nm, associada ao grupo siloxano Si-O-Si, indício de que os templates foram sintetizados com sucesso. Após a modificação com ferro, nenhuma alteração foi observada.

Figura 17: Espectros de infravermelho no modo de refletâncias atenuada da sílica e da sílica modificada com ferro (A) SBA-15 e (B) MCM-48

A próxima etapa envolve a impregnação do template com uma fonte de carbono. Foram testados como fonte de carbono as moléculas aromáticas com heteroátomos tiofenol, anilina e fenol, no intuito de obter-se um material com carácter grafítico, dopado e com propriedades elétricas melhoradas.

5.2 Síntese dos OMCs utilizando a sílica MCM-48

As isotermas de adsorção de N₂ do material obtido utilizando a sílica MCM-48 como template e anilina, fenol ou tiofenol como fonte de carbono estão apresentadas na Figura 18.

Os materiais sintetizados não apresentaram isotermas características de materiais mesoporosos. As isotermas apresentaram histereses discretas e estão no intermediário entre o tipo IV e o tipo II, típica de materiais não-porosos, microporosos e macroporosos.¹²² Também, como pode ser visto na Tabela 3, as áreas superficiais e volumes de poro dos materiais finais são significativamente menores do que os valores apresentados pelo template de MCM-48. Esses dados sugerem que a réplica negativa de carbono do template de MCM-48 não foi realizada com sucesso. Provavelmente, a estrutura 3D da MCM-48 dificulta a impregnação completa por IW

resultando em materiais finais sem correspondência com o template original. Com isso, focou-se nos materiais baseados no template SBA-15.

Figura 18: Isoterma de adsorção física de N₂ do material obtido utilizando a sílica MCM-48 como template e a) anilina, b) fenol ou c) tiofenol como fonte de carbono.

Tabela 3: Área superficial, volume de poro e diâmetro de poro dos materiais baseado na sílica tipo MCM-48

	ÁREA SUPERFICIAL	VOLUME DE PORO	DIÂMETRO DE PORO
MCM-48	1236 m ² /g	1,113 cm ³ /g	2,3 nm
MCM-48-Fe	1042 m ² /g	0,895 cm ³ /g	2,4 nm
N-OMC'	364 m ² /g	0,292 cm ³ /g	3,9 nm
S-OMC'	310 m ² /g	0,700 cm ³ /g	3,2 e 5,9 nm
O-OMC'	125 m ² /g	0,048 cm ³ /g	19,0 e 32,1 nm

5.3 Sínteses dos OMCs utilizando a sílica SBA-15

A composição química por EDS apresentada na Tabela 4, mostra que os três x-OMCs retêm pequenas quantidades de silício e ferro após o processo de remoção do template. O O-OMC foi o material que reteve maiores quantidades de Fe e Si, seguido pelo S-OMC e o N-OMC, explicado pelo fato das energias de ligação decrescerem na mesma ordem. Os resíduos da SBA-15 conferem características isolantes, sendo assim, altas quantidades no material final irão prejudicar a

transferência eletrônica em aplicações eletroquímicas.¹²³ Já a presença do ferro confere propriedades magnéticas ao material final (S-OMC, N-OMC e O-OMC são atraídos por ímãs, Figura 19) tornando esses materiais úteis em separações magnéticas.^{124,125} Além do mais, essas partículas de ferro auxiliam em algumas reações eletroquímicas e irão influenciar no comportamento eletroquímico desses materiais.¹²⁶ As análises também confirmam a obtenção de carbonos dopados no final do processo, uma vez que o componente em maior quantidade nos três materiais é o carbono e o heteroátomo utilizado (S, N e O). O oxigênio no N-OMC e S-OMC, materiais nos quais não há oxigênio na fonte de carbono, pode ser explicado pela presença de óxido ferro magnético, resíduos do template de sílica (SiO₂), ar atmosférico adsorvido no material poroso (O₂ e CO₂)^{127,128} e a formação de grupos funcionais terminais como resultado de defeitos na estrutura grafítica. Isso acontece por causa de elétrons não-pareados (radicais-livres), remanescentes após o resfriamento, os quais podem reagir com moléculas de O₂ do ar formando grupos funcionais oxigenados.¹²⁹

Tabela 4: Composição química em porcentagem atômica dos materiais SBA-15, SBA-15-Fe, S-OMC, N-OMC e O-OMC, obtidos por EDS

	SBA15	SBA15-Fe	S-OMC	N-OMC	O-OMC
C	-	-	79,77 ± 2,09	67,74 ± 0,63	63,95 ± 1,83
N	-	-	-	16,65 ± 0,99	-
O	67 ± 1	61,1 ± 6,5	15,92 ± 1,83	14,85 ± 0,26	24,54 ± 1,47
Si	33 ± 1	37,1 ± 6,2	2,37 ± 0,92	0,54 ± 0,09	0,80 ± 0,08
S	-	-	1,48 ± 0,70	-	-
Fe	-	1,9 ± 0,3	0,45 ± 0,11	0,22 ± 0,02	0,80 ± 0,08

Figura 19: Material S-OMC, suspenso em água, antes e após a influência de um ímã. Os 3 materiais, em pó, sob a influência do ímã.

A análise de infravermelho com transformada de Fourier no modo de refletância total atenuada (FTIR-ATR) foi utilizada no estudo dos grupos funcionais na superfície dos materiais, utilizando níveis de energia discretos para as vibrações dos átomos destes grupos (

Figura 20)⁴⁰.

O espectro de FTIR-ATR do O-OMC possui a banda 1367 mais intensa que 1457 cm^{-1} , ambas associadas com o CH no $\text{H}_3\text{C-CO-O}$. As bandas em 1627 e 1569 são relacionadas ao C=C no O-OMC.¹³⁰

As bandas em 1587 e 1447 cm^{-1} presentes no S-OMC são associadas ao estiramento simétrico e anti-simétrico do $-\text{COO}-$. A banda em 1324 cm^{-1} está associada ao grupo S- CH_3 e em 802 cm^{-1} ao estiramento C-S no S-OMC.

O N-OMC possui uma banda em 1600 cm^{-1} associada ao dobramento no plano do N-H no grupo $-\text{NH}_2$. A banda em 1326 cm^{-1} pode ser associada ao estiramento do $\text{C}_{\text{aromático}}-\text{N}$ no Ar-N-RH , enquanto a 1225 cm^{-1} é associada ao R- NH_2 . Já a banda em 828 cm^{-1} é relacionada ao dobramento O-N-O.¹³⁰

A presença das bandas entre 900-690 cm^{-1} nos três materiais confirmam a formação de uma estrutura aromática substituída¹³¹ e a banda em 985 cm^{-1} pode ser associada com a ligação dupla trans em sistemas conjugados.¹³⁰ Assim, em concordância com o EDS, a análise por FTIR-ATR indica a formação de carbonos dopados e justifica a presença do oxigênio. Além do mais, evidencia a presença do carbono sp^2 e formação de estrutura aromática que são características de carbonos com bom comportamento elétrico.

Figura 20: Espectros de FTIR no modo ATR dos materiais S-OMC, N-OMC e O-OMC

As isotermas de adsorção e as respectivas distribuições de tamanho de poro dos materiais sintetizados utilizando como template a sílica SBA-15 são apresentadas na Figura 21. Os três materiais apresentaram isotermas do tipo IV, típica de materiais porosos.^{122 35} As áreas superficiais calculadas por BET, volume de poro calculados por BJH e média de tamanho de poro estão sumarizados na Tabela 5.

A histerese observada ocorre devido a condensação capilar nos mesoporos e ocorre em pressões parciais (P/P_0) menores para poros menores. A histerese no O-OMC começa na pressão relativa $P/P_0 = 0,40$ e corresponde ao menor diâmetro de poro (3,5 nm) e volume de poro (0,327 cm³/g) dos três materiais, com uma área superficial de 498 m²/g. O maior valor de todas as propriedades texturais foi apresentada pelo S-OMC, sua histerese começa em $P/P_0 = 0,5$, fornecendo um diâmetro de 4,8 nm, volume de poro de 0,816 cm³/g e área superficial de 596 m²/g.

Já o material N-OMC possui valores intermediários (volume de poro = 0,725 cm³/g, área superficial = 426 m²/g) e um comportamento levemente diferente. Sua isoterma de adsorção possui dois degraus, o primeiro loop de histerese começa em $P/P_0 = 0,45$ e o segundo em 0,80. A maior parte dos poros possui diâmetros centrados

em 4,4 nm, porém também há uma pequena quantidade de poros com uma distribuição de tamanho mais dispersa entre 7,7 e 19 nm. Esse sistema de poro bimodal, também observado por outros autores^{60,63,132}, pode ser explicado pelos canais da sílica que foram parcialmente não ocupados criando poros maiores que o esperado.

Tabela 5: Área superficial, volume de poro e diâmetro de poro do template SBA-15, do template modificado com ferro SBA-15-Fe e do material final S-OMC

	ÁREA _{BET}	VOLUME _{BJH}	DIÂMETRO
SBA-15	400 m ² /g	0,965 cm ³ /g	7,4 nm
SBA15-Fe	385 m ² /g	0,868 cm ³ /g	7,3 nm
O-OMC	498 m ² /g	0,327 cm ³ /g	3,5 nm
N-OMC	426 m ² /g	0,725 cm ³ /g	4,4 / 15,3 nm
S-OMC	596 m ² /g	0,816 cm ³ /g	4,8 nm

Figura 21: Isoterma de adsorção física de N₂ do material obtido utilizando a sílica SBA-15 como template e a) anilina (N-OMC), b) tiofenol (S-OMC) e c) fenol (O-OMC) como fonte de carbono. Inserção: Distribuição de tamanho de poro dos materiais.

A técnica utilizada para avaliar a ordem estrutural dos materiais foi a difração de raios-X. Os picos de difração na DRX ocorrem devido a variação periódica na densidade

eletrônica. O conjunto ordenado de mesoporos e bastões de carbono em tamanho nanométrico correspondem a celas unitárias grandes com picos de difração em ângulos menores (2θ entre 0,5 e 7). Baseando-se na estrutura do template, espera-se uma organização hexagonal 2D de poros, correspondendo ao grupo espacial com simetria $P6mm$. Essa organização é tipicamente caracterizada por quatro picos de difração em baixos ângulos nos quais os valores $1/d$ seguem a relação $1:\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{7}$. Já as difrações em ângulos maiores na DRX estão relacionados à organização atômica e permitem a análise da cristalinidade da rede carbônica.¹³³

Os difratogramas de DRX em ângulos baixos (Figura 22 A) de todos os x-OMC possuem pico de difração em aproximadamente $0,6\ 2\theta^\circ$, o qual pode ser associado com a reflexão (100) da estrutura hexagonal 2D. As difrações (110), (200) e (210) aparecem de $0,8$ a $1,4\ 2\theta^\circ$, no entanto, nos dados obtidos, não foi possível obter uma boa resolução destes picos. Utilizando o ângulo de difração (100), a distância d_{100} pode ser acessada ($\lambda = 2d_{100} \sin \theta_{100}$) e utilizada para calcular o parâmetro de cela unitária ($a_0 = 2/\sqrt{3} d_{100}$)¹³⁴ ($\lambda_{Cu} = 1.54\ \text{\AA}$). Também, utilizando a relação $a_0 = d_{parede} + d_{poro}$ é possível estimar a espessura da parede, 12,4, 11,4 e 13,8 nm para o N-OMC, S-OMC e O-OMC, respectivamente (Tabela 6). Essa espessura de parede deveria ser similar ao diâmetro de poro do template (SBA-15, 7,4 nm). No entanto, os valores calculados são maiores que isso, provavelmente devido a expansão do carbono durante a carbonização.

A DRX em ângulos maiores da SBA-15 e dos três x-OMC foram comparados com as difrações padrão da magnetita (PDF 87-0245) e grafite (PDF 75-1621) (Figura 22B). Todos os materiais apresentaram um pico intenso e largo em torno de $22\ 2\theta^\circ$ atribuídos a estrutura amorfa da sílica¹³⁵ e do carbono.^{49,136,137} Os x-OMC também possuem algumas difrações devido a presença de magnetita, as quais são mais evidentes no O-OMC. A magnetita no O-OMC possui um tamanho médio de 7.7 nm, calculado utilizando o pico de difração (311) e a equação de Scherrer. Os resultados de DRX confirmam as suposições da análise de EDS uma vez que o O-OMC possui a maior quantidade de ferro tornando as difrações no DRX mais evidentes.

Figura 22: Difração de raios-X em ângulos baixos (A) e difração de raios-X em ângulos altos (B) do N-OMC, S-OMC, O-OMC e SBA-15.

Tabela 6: Valores obtidos do raios-X em ângulos baixos.

	2θ	d ₁₀₀ / Å	a ₀ / Å	d _{parede} / Å
SBA-15	0.58	149	172	165
N-OMC	0.60	146	168	124
S-OMC	0.62	141	162	114
O-OMC	0.59	150	173	138

Por outro lado, a espectroscopia Raman (Figura 23) mostra algum carácter gráfico nos x-OMCs. A banda D em 1300 cm⁻¹ e a banda G em 1590 cm⁻¹, características de materiais carbônicos gráficos, são evidentes nos três x-OMCs. A banda D é devido a vibrações dos átomos de carbono nas extremidades de carbonos gráficos desordenados, e pode ser associada aos defeitos presentes nos materiais. Já a banda G, é associada com a estrutura gráfica ordenada.¹³⁸ A razão (intensidade da banda D)/(intensidade da banda G) pode ser utilizada para analisar a grafitação destes materiais. O O-OMC apresentou o menor carácter gráfico com I_D/I_G = 1,289,

seguido pelo S-OMC ($I_D/I_G = 1,199$) e N-OMC ($I_D/I_G = 1,197$). Além do mais, os valores de I_D/I_G maiores que 1 indicam uma concentração alta de defeitos devido a presença de grupos funcionais.¹³⁹ A banda em torno de 1222 cm^{-1} pode ser associada à banda I e está relacionada a presença de impurezas¹⁴⁰, e provavelmente surge devido a presença de heteroátomos os quais criam desordens na estrutura gráfica e ligações $\text{Csp}^2\text{-Csp}^3$ pela presença de grupos funcionais. O ombro em $1490\text{-}1555\text{ cm}^{-1}$ está relacionado com a banda D'' e é associado aos defeitos intersticiais.¹⁴¹ O tamanho de cristalito (L_a) pode ser calculado utilizando a equação $L_a(\text{nm}) = (2.4 \times 10^{-10})\lambda_l^4(I_D/I_G)^{-1}$, sendo o comprimento de onda do laser do Raman utilizado ($\lambda_l = 633\text{ nm}$)^{142,143}. As partículas de grafite no O-OMC apresentaram um tamanho de cristalito de $29,9\text{ nm}$, seguido pelo S-OMC com $32,1\text{ nm}$ e o N-OMC com $32,2\text{ nm}$. Assim, o aumento da razão I_D/I_G corresponde a altas concentrações de defeitos e menores tamanhos de cristalito.¹⁴⁴

Os resultados de DRX em ângulos maiores associados aos resultados de Raman mostram um carácter gráfico pequeno dos materiais. No entanto, a alta concentração de defeitos tem sido associada a um aumento na transferência eletrônica e torna os x-OMC excelentes candidatos a estudos eletroquímicos.^{54,139,145}

Figura 23: Espectroscopia Raman dos materiais S-OMC, N-OMC e O-OMC.

A amplitude de contraste observada em imagens de MET surge da variação na espessura de massa no material poroso obtido, uma vez que os x-OMC possuem poros altamente ordenados, o que altera a espessura específica. As imagens dos OMCs são fortemente dependentes da posição da partícula em relação à direção do feixe de elétrons (Figura 24D(1-3)).¹⁴⁶ A imagem típica de favo-de-mel na parte inferior da Figura 24 (B) representa a posição do feixe-de-elétrons/partícula representado na Figura 24 (D1). Entretanto, essa posição não é tão comum. Devido ao centro de gravidade, a maioria das partículas se posicionam como mostrado nas Figura 24 (D2) e (D3). Consequentemente, o tipo de imagem observado na Figura 24A e na parte superior da Figura 24B é mais frequente. Nestas imagens, é possível visualizar linhas paralelas devidos aos nanobastões empilhados com alta organização, o que leva a diferentes espessuras de massa entre os poros e o carbono. Além do mais, dependendo do ângulo, não há diferença suficiente na espessura de massa (Figura 24 D3), e não é possível visualizar a ordenação dos poros, tal como observado no O-OMC (Figura 24C). A impossibilidade de visualizar a estrutura organizada do O-OMC indicada pelas análises de adsorção de N₂ e DRX em baixos ângulos, também pode ser associada à aglomeração de partículas, o que aumenta a espessura de massa, criando áreas mais escuras. Também, devido à formação de poros menores (3,5 nm, em comparação com 4,8 e 4,4 nm) o que dificulta sua visualização. Outra possibilidade é o crescimento extra de partículas de ferro (esferas mais escuras), facilitado pela alta concentração de oxigênio no material, indicado pelas análises de EDS e DRX em ângulos maiores.

Figura 24: TEM imagens do (A) S-OMC, (B) N-OMC (b), (C) O-OMC e (D) representação das possíveis imagens obtidas dependendo da relação entre o feixe de elétrons e a partícula.

 HV 120 kV Mag 63000 x Energy Loss 0 eV Tilt 0 °
 —100 nm—

 HV 120 kV Mag 50000 x Energy Loss 0 eV Tilt 0 °
 —100 nm—

A espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizada para caracterizar os eletrodos modificados x-OMC/GC. A Figura 25 mostra o gráfico de Nyquist obtido em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl com 5 mol L^{-1} de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ e 5 mol L^{-1} de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ utilizando N-OMC/GC, S-OMC/GC ou O-OMC/GC como eletrodo de trabalho em frequências de 0,1 Hz a 100 kHz em potencial de circuito aberto (OCP). Na inserção está o circuito equivalente utilizado para ajustar o espectro de impedância e obter os parâmetros elétricos de cada material. Os valores obtidos do circuito equivalente estão listados na Tabela 7. A primeira resistência, R1, está relacionada com a resistência não-compensada da solução, enquanto R2 é devida à resistência de transferência de carga. O circuito equivalente é composto de dois componentes de constante de fase (CPE), os quais são representados por dois valores, $\text{CPE} = \text{CPE-T} * \text{CPE-P}$. O CPE-T é o valor de pseudo-capacitância e o CPE-P é a constante de não-homogeneidade. Quando o CPE-P é igual a 1, o CPE possui um comportamento de capacitor. Se o $\text{CPE-P} = 0$, seu comportamento é de resistor e, para o $\text{CPE-P} = 0,5$, o CPE possui um comportamento de Warburg, indicando uma difusão sem restrição a um eletrodo planar. A presença do CPE provavelmente é devida a não-homogeneidade na

interface eletrodo/eletrólito, porosidade, natureza do eletrodo e desordem associada a difusão. O semicírculo que aparece em altas frequências ocorre devido às reações faradaicas na interface eletrodo/eletrólito e foi ajustado utilizando uma resistência de transferência de carga (R_2) em paralelo com CPE_1 . Uma vez que o $CPE-P_1$ do N-OMC e S-OMC possuem valores próximos a 1, o componente possui comportamento próximo a um capacitor ideal, indicando um comportamento pseudo-capacitivo dos materiais. Já o O-OMC possui $CPE-P_1 = 0,47$ indicando um comportamento de Warburg. A maior pseudo-capacitância foi apresentada pelo O-OMC (361 μF), seguido pelo S-OMC com 1,81 μF e N-OMC com 0,81 μF . A corrente capacitiva pode ser associada com a desprotonação dos grupos funcionais da superfície, que são balanceados pelo movimento dos contra-íons do eletrólito em direção a dupla-camada, aumentando a corrente capacitiva.¹³⁹ Assim, o O-OMC possui a maior quantidade de grupos ácidos, seguido pelo S-OMC e N-OMC. A superfície altamente carregada do O-OMC irá favorecer a atração de íons opostos do analito, e o uso como pseudo-capacitor. Também, o O-OMC apresentou a menor resistência de transferência de carga, seguida pelo N-OMC e S-OMC, representado pelo R_2 . A linha reta após o arco corresponde ao processo de difusão, e foi ajustado com CPE_2 . O O-OMC ($CPE-P_2 = 0,489$) possui um comportamento próximo ao de Warburg, enquanto o S-OMC e o N-OMC possuem valores menores que 0,5, indicando um comportamento de Warburg mais resistivo.¹⁴⁷ Assim, o O-OMC apresentou um melhor desempenho na difusão dos íons, seguido pelo S-OMC e o N-OMC. O menor tamanho de poro do O-OMC provavelmente não permite a penetração do analito, o que facilita a difusão do seio da solução em direção a superfície do eletrodo. Por outro lado, o S-OMC e o N-OMC possuem poros maiores permitindo a penetração do analito. Assim, a difusão ocorre do seio da solução em direção aos poros, sendo que os poros maiores do S-OMC facilita o processo quando comparado com o N-OMC.

Figura 25: Gráfico de Nyquist obtido em 0,1 mmol L⁻¹ de KCl com 5 mmol L⁻¹ de K₃Fe(CN)₆ e 5 mmol L⁻¹ de K₄Fe(CN)₆ utilizando N-OMC/GC, S-OMC/GC ou O-OMC/GC como eletrodo de trabalho, em frequências de 0,1 Hz a 100 kHz e potencial de OCP. Inserção: circuito equivalente obtido com ZView.

Tabela 7: Valores obtidos do ajuste da EIE utilizando o ZView.

		O-OMC	S-OMC	N-OMC
OCP		223 mV	239 mV	243 mV
R1 / Ω		104,4 $\pm$ 0,3 Ω	102,2 $\pm$ 0,3 Ω	203 $\pm$ 0,8 Ω
CPE1	τ	361 $\pm$ 0,4 μ F	1,81 $\pm$ 0,09 μ F	0,81 $\pm$ 0,04 μ F
	p	0,470 $\pm$ 0,011	0,885 $\pm$ 0,005	0,873 $\pm$ 0,006
R2		100,8 $\pm$ 4,9 Ω	190,2 $\pm$ 1,6 Ω	413,1 $\pm$ 4,4 Ω
CPE2	τ	1,131 $\pm$ 0,039 mF	1,442 $\pm$ 0,006 mF	1,012 $\pm$ 0,006 mF
	p	0,489 $\pm$ 0,004	0,414 $\pm$ 0,002	0,369 $\pm$ 0,004

O $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ é uma sonda redox de esfera interna carregada negativamente, a qual é sensível a superfície química do eletrodo, mas insensível aos óxidos superficiais¹⁴⁸ e foi utilizada para avaliar os eletrodos modificados. A Figura 26 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos com KCl 0,1 mmol L⁻¹ como eletrólito na presença de 5 mmol L⁻¹ K₃Fe(CN)₆ e 5 mmol L⁻¹ K₄Fe(CN)₆. As maiores correntes de pico foram obtidas utilizando o eletrodo O-OMC/GC (120 / -123 μA), seguido pelo S-OMC/GC (107 / -114 μA) e o N-OMC/GC (69 / -77 μA), respectivamente. Esse comportamento pode ser associado com a quantidade de sítios ativos frente ao par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$. Além do mais, o eletrodo O-OMC/GC não é melhor apenas devido a maior área superficial eletroativa, mas também devido a uma melhora no transporte eletrônico, uma vez que apresentou o menor valor de potencial pico a pico ($\Delta E = 117\text{mV}$), seguido pelo S-OMC/GC ($\Delta E = 144\text{mV}$) e o N-OMC/GC ($\Delta E = 192\text{mV}$), respectivamente. Esse comportamento é confirmado pelos resultados da EIE, nos quais o O-OMC apresentou a menor resistência de transferência de carga e, conseqüentemente, melhor condutividade. Mesmo essa sonda sendo insensível a óxido¹⁴⁸, ainda requer uma interação superficial, no entanto, o tipo de interação ainda não é bem compreendida.¹⁴⁸ Assim, pela análise do EDS, a diferença mais evidente entre os materiais, além da quantidade de oxigênio, é a grande quantidade de ferro no O-OMC, seguida pelo S-OMC e o N-OMC. O óxido de ferro pode atuar como mediador, melhorando o transporte de carga¹⁴⁹, o que explica a melhora na separação pico-a-pico, na mesma ordem em que a quantidade de ferro nos materiais aumenta e a resistência na transferência de carga diminui (resultados da EIE).

Figura 26: Voltamogramas cíclicos obtidos em 0.1 mmol L⁻¹ de KCl com 5 mmol L⁻¹ de K₃Fe(CN)₆ e 5 mmol L⁻¹ de K₄Fe(CN)₆ utilizando N-OMC/GC, S-OMC/GC ou O-OMC/GC como eletrodos de trabalho. Sendo as linhas pontilhadas em ausência de analito e as linhas contínuas em presença do analito.

5.4 Influência do ferro na síntese do S-OMC

Devido ao fato da propriedade catalítica do ferro na produção de polímeros de carbono já ser bem conhecida^{150,151}, este foi usado para auxiliar na síntese dos OMCs. Um experimento controle foi realizado para investigar a influência do ferro na síntese dos OMC, para isso, todas as condições experimentais foram mantidas, exceto a impregnação prévia com ferro. Pelas análises das imagens de MEV-FEG-DBS (Figura 27), não há diferença na superfície externa das partículas de SBA-15 e SBA-15-Fe, o que implica na presença do ferro nos canais do template. Isso ocorre devido à metodologia de molhamento incipiente utilizada para modificar a sílica. Nesta metodologia, ao utilizar um volume de solução do sal de ferro igual ao volume de poros da SBA-15, garante-se que a solução penetre nos poros da SBA-15 por capilaridade, fazendo com que o ferro se localize na parte interna dos poros no final do processo.

Figura 27: Imagens de MEV-FEG-DBS da SBA-15 e SBA-15-Fe

Ambos templates de SBA-15, com e sem a modificação de ferro, foram impregnados por molhamento incipiente utilizando o tiofenol. Na Figura 28 são mostradas fotos dos materiais sintetizados utilizando o template SBA-15, com e sem a modificação de ferro, antes do processo de remoção da SBA-15. Pela observação das cores dos materiais, tem-se um indício de que uma menor quantidade de carbono foi formada utilizando a SBA-15 sem impregnação prévia com ferro. O material preto formado utilizando a SBA-15-Fe é uma evidência de que a síntese foi mais efetiva

formando maiores quantidades de carbono quando comparada com a síntese utilizando a SBA-15 (formação de um material cinza, uma mistura de pequenas quantidades de carbono preto com a SBA-15 branca). Além do mais, após o procedimento de remoção do template SBA-15, a quantidade obtida de carbono foi insignificante, sendo mais um indício de que o ferro auxilia na etapa de polimerização e carbonização. Provavelmente, por não ter formado uma estrutura polimérica estável em tempo suficiente, parte do tiofenol foi eliminado na forma de gás durante a carbonização, gerando uma pequena quantidade de carbono.

Figura 28: Fotos do OMC antes de remover a SBA-15 sintetizados utilizando (A) SBA-15-Fe ou (C) SBA-15 a fim de comparar com a SBA-15 pura.

Pela análise das imagens de MEV dos materiais antes da remoção do template (Figura 29), a SBA-15/Tiofenol mantém a estrutura do template. Já nas imagens do material SBA-15-Fe/Tiofenol não é possível reconhecer o formato hexagonal típico da SBA-15, observando-se partículas maiores que o template utilizado. Isso é atribuído ao fato do ferro tornar o processo de polimerização mais rápido, o que impede a perda de carbono durante o processo de carbonização e faz com que o polímero cresça para fora do template tornando as partículas maiores.

Figura 29: Imagens de SEM dos materiais carbonizados antes da remoção da sílica, SBA-15/Tiofenol e SBA-15/Fe/Tiofenol.

A análise por EDS foi utilizada para explorar a composição química em ambos os processos (Tabela 8). O material SBA-15/Tiofenol apresenta duas áreas distintas (1 e 2), com diferentes quantidades de carbono formadas, enquanto SBA-15-Fe/Tiofenol apresenta-se como uma amostra homogênea (áreas 1 e 2 similares). Além do mais, não há enxofre na SBA-15/Tiofenol enquanto SBA-15-Fe/Tiofenol apresenta 0,67 átomos%, um indício de que o ferro possui um papel importante na impregnação do carbono e na incorporação do enxofre na estrutura carbônica. O ferro é uma

superfície rica em elétrons, que fornece um bom lugar para segurar os radicais de carbono por tempo suficiente para permitir sua polimerização.¹⁵²

Tabela 8: Composição química por EDS dos materiais carbonizados SBA-15/Tiofenol e SBA-15-Fe/Tiofenol antes da remoção da SBA-15

	SBA-15/Tiofenol (átomo %)		SBA-15-Fe/Tiofenol (átomo %)	
	Área 1	Área 2	Área 1	Área 2
C	55,53	28,24	49,01	51,03
O	35,3	49,19	37,68	36,72
Si	9,17	22,57	11,55	10,48
S	-	-	1,05	1,12
Fe	-	-	0,71	0,64
C/Si	6,1	1,3	4,3	4,9

A influência da quantidade de ferro também foi investigada, para isso, 5%, 10% ou 15% m/m de SBA-15/Fe(NO₃)₃ foi utilizado na pré-etapa de impregnação (Tabela 9). Na análise de EDS após a remoção do template de sílica, observa-se a presença de silício e ferro, resíduos da etapa de remoção do template. A concentração de oxigênio aumenta nos materiais com maior quantidade de ferro, sugerindo que o ferro está na forma de óxido, provavelmente um óxido de ferro magnético, uma vez que os materiais sintetizados são atraídos por imã. Este comportamento reforça a análise de DRX, a qual indicou a presença de magnetita nos materiais.

Tabela 9: Valores extraídos das análises de adsorção de N₂, composição química, Raman e DRX.

		S-OMC (5% Fe)	S-OMC (10% Fe)	S-OMC (15% Fe)
Superfície e poros	A _{BET} (m ² /g)	596	291	159
	V _{BJH} (cm ³ /g)	0,82	0,41	0,10
	d (nm)	4,8	4,5	3,7
EDS (Atomo%)	C	79,77±2,0	60,02±1,84	56,85±4,12
	O	15,92±1,83	33,85±0,38	35,05±2,23
	Si	2,37±0,92	3,58±1,35	4,20 ± 0,86
	S	1,48±0,70	0,48 ± 0,08	0,58 ± 0,07
	Fe	0,45±0,11	2,06 ± 0,91	3,32 ± 1,10
Raman	I _D /I _G	1,63	1,55	1,50
XRD	d ₁₀₀ / Å	141	144	150
	a ₀ / Å	162	166	173
	D _{paredes} / Å	114	118	136

As isotermas de adsorção (Figura 30A) dos três materiais são características de materiais mesoporosos¹²¹ e apresentam diferenças significantes com a alteração da quantidade de ferro utilizada. Com o aumento da quantidade de ferro, observa-se uma diminuição na área superficial, volume de poro e diâmetro de poro (Tabela 9). Isso provavelmente ocorre devido ao bloqueio parcial dos mesoporos pelas partículas de óxido de ferro.

A DRX em baixos ângulos dos três materiais (

Figura 30B) possuem um pico de difração em torno de 0,6 graus 2θ associado à reflexão (100) da estrutura hexagonal 2D. Esses valores foram utilizados para calcular o parâmetro de cela unitária¹³⁴ e para estimar a espessura da parede carbônica dos materiais ($a_o = d_{parede} + d_{poro}$) (Tabela 9). Observa-se o aumento da espessura da parede com o aumento da quantidade de ferro. Provavelmente, a parede torna-se mais espessa devido a presença de uma maior quantidade de óxido de ferro junto ao carbono polimerizado.

Figura 30: (A) Análise de adsorção de nitrogênio. Insert: Distribuição de tamanho de poro. (B) Difração de raios-X em ângulos baixos dos materiais sintetizados com 5%, 10% e 15% de ferro.

O material S-OMC (5% Fe) possui picos de reflexão na DRX (Figura 31A), característicos de carbonos grafíticos. As difrações em 23,46 graus 2θ e em 44,10 graus 2θ podem ser associados às difrações d_{002} e d_{101} do grafite. Quando a quantidade aumenta para 10% m/m, as difrações do grafite ficam menos evidentes e os picos relativos a magnetita¹⁵³ se destacam. Esses mesmo picos se tornam mais evidentes com o aumento da quantidade de ferro para 15% m/m. Nos espectros Raman (Figura 31B), os indícios da formação de carbono grafítico são as bandas D e G, em 1300 cm^{-1} e 1590 cm^{-1} , respectivamente.¹³⁸ A razão (intensidade da banda D)/(intensidade da banda G) permite a análise da influência do ferro no carácter grafítico dos materiais. O aumento da quantidade de ferro foi associado à diminuição na I_D/I_G (Tabela 9), a qual relaciona-se aos defeitos na estrutura grafítica. Assim, observa-se que o aumento na quantidade ferro levou a uma melhora no carácter grafítico, associado à propriedade catalítica do ferro nos processos de grafitização.⁶¹

Figura 31: Difração de raios-X (A) e Raman (B) baixos dos materiais sintetizados com 5%, 10% e 15% de ferro.

Nas imagens de MET (Figura 32), é possível visualizar nanobastões paralelos nas três concentrações de ferro, no entanto a quantidade de pontos escuros aumenta com o aumento da quantidade de ferro, e podem ser associados com óxido de ferro. Também, a estrutura organizada se torna menos evidente com o aumento do ferro. Atribui-se isso à destruição da estrutura devido ao volume adicional gerado com a quantidade extra de óxido de ferro, levando ao colapso da estrutura mesoporosa.

Figura 32: Imagens de MET dos S-OMC sintetizado com 5%, 10% e 15% de ferro a 600 °C e com 5% a 900 °C.

Esses resultados indicam um efeito catalítico do ferro, tornando a polimerização mais rápida. Fazendo parte do grupo VIII, o ferro atua como catalisador no processo de grafitação, devido a presença da camada d semi-ocupada, capaz de se alterar para aceitar elétrons do carbono.⁶² Assim, o ferro presente nos canais do template de sílica, promove a deposição de carbono dentro dos canais e respectiva catálise da grafitação.⁶¹ Para uma síntese com sucesso, sem a utilização do ferro, provavelmente seria necessário a utilização de temperaturas maiores ou substâncias auxiliares, tal como o ácido sulfúrico¹⁵⁴, a fim de facilitar o processo de polimerização. O aumento na quantidade de ferro resultou em materiais com carácter

grafítico melhorado, indicando a importância do ferro para a obtenção de materiais com carácter grafítico. No entanto, quando quantidades maiores de ferro foram utilizadas (S-OMC_{10%Fe} e S-OMC_{15%Fe}), a porosidade e área superficial diminuiram. Portanto, apenas a quantidade de 5% m/m de ferro foi utilizada nos estudos seguintes.

5.5 Influência da temperatura de carbonização na síntese do S-OMC

A carbonização é uma importante etapa na síntese dos OMCs, com influência na porosidade, organização do carbono e presença de heteroátomos. Assim, a influência da temperatura de carbonização na síntese do S-OMC foi explorada comparando-se as temperaturas de 600°C e 900°C.

Pela análise da composição química (Tabela 10), a principal diferença entre os materiais é a quantidade de enxofre. O aumento da temperatura leva à redução da quantidade de enxofre. A presença de silício em ambos materiais é resíduo da etapa de remoção do template de SBA-15. Além do mais, parte do ferro utilizado no template também continua no material final, o que irá afetar as propriedades elétricas dos materiais.

Tabela 10: Composição química, superfície e porosidade, dos materiais SBA-15, SBA-15-Fe, S-OMC_{600°C} e S-OMC_{900°C}.

		SBA-15	SBA-15-Fe	S-OMC _{600 °C}	S-OMC _{900 °C}
Superfície/ porosidade	A _{BET}	400 m ² /g	385 m ² /g	596 m ² /g	388 m ² /g
	V _{BJH}	0,97 cm ³ /g	0,87 cm ³ /g	0,82 cm ³ /g	0,39 cm ³ /g
	d _{poro}	7,4 nm	7,3 nm	4,8 nm	3,7 e 5,1 nm
EDS (At%)	C	-	-	79,77±2,0	67,17±1,29
	O	67 ± 1,5	61 ± 6,5	15,92±1,83	27,10±1,32
	Si	33 ± 1,5	37,1 ± 6,3	2,37±0,92	3,76±0,08
	S	-	-	1,48±0,70	0,50±0,08
	Fe	-	1,9 ± 0,3	0,45±0,11	1,49±0,04
Raman	I _D /I _G	-	-	1,63	1,36
DRX	d ₁₀₀ / Å	-	-	141	149
	a ₀ / Å	-	-		
	d _p / Å	-	-	114	135

As isotermas de adsorção de N₂ em ambas temperaturas são do tipo IV (Figura 33 e Tabela 10), típicas de materiais mesoporosos, com uma histerese entre as

pressões parciais 0,04 e 0,96, devido a condensação capilar nos mesoporos uniformes.¹²¹ No entanto, o S-OMC_{900°C} possui uma histerese menos definida, com uma distribuição de poro mais alargada e dois diferentes tamanhos de poros centrados em 3,7 e 5,1. Já o S-OMC_{600°C} apresentou uma distribuição de tamanho de poro mais estreita, centrada em 4,8 nm. Essas diferenças surgem como consequência da expansão dos nanobastões de carbono durante o processo de carbonização em altas temperaturas (900°C) e ruptura da estrutura de carbono, levando a um material final com perda parcial na mesoestrutura.

No DRX em ângulos baixos (Figura 33B), os dois materiais apresentaram picos associados às reflexões (100), (110) e (200) de organizações hexagonais em duas dimensões, com o (110) e (200) com pouca resolução. Assim como, o espaço- d_{100} basal calculado ($\lambda=2d_{100} \sin\Theta_{100}$) aumenta de 141,9 para 149,3 Å. O d_{100} permite o cálculo do diâmetro da parede ($a_0 = (2/\sqrt{3})d_{100}$ and $a_0 = d_{\text{parede}} + d_{\text{poro}}$). O diâmetro da parede também aumenta em altas temperaturas, sendo o S-OMC_{600°C} com 11,6 nm e S-OMC_{900°C} com 13,5 nm, devido a expansão do polímero quando temperaturas mais altas são utilizadas. O que explica a ruptura e aumento dos poros. Essa expansão também é a razão da parede de carbono ser maior que os poros da SBA-15 utilizada como template (7,3).

Figura 33: (A) Isotermas de adsorção física de N₂ do S-OMC₆₀₀°C e S-OMC₉₀₀°C. Insert: Distribuição de diâmetro de poro. (B) Difração de raios-X em baixos ângulos dos materiais S-OMC₆₀₀°C e S-OMC₉₀₀°C.

O caráter gráfico foi explorado por DRX e Raman (Figura 34, A e B). Ambos materiais possuem dois picos de difração no DRX, os quais podem ser associados com o espaço interplanar d_{002} e d_{101} , característico dos carbonos gráficos. O S-OMC₆₀₀°C possui difrações em 23,46 graus 2θ com d_{002} de 0,379 nm e em 44,10 graus 2θ com d_{101} de 0,205 nm. Enquanto no S-OMC₉₀₀°C, a primeira difração ocorre em 26,13 graus 2θ com d_{002} em 0,341 nm e a segunda difração em 42,76 graus 2θ com d_{101} de 0,211 nm. O d_{002} para carbonos grafíticos obtidos em temperaturas acima de 2800 °C é 0,343 nm¹⁵⁵ e tende a diminuir com a melhora da grafitização¹⁵⁶. Sendo assim, analisando os valores de d_{002} , o S-OMC₆₀₀°C possui algum caráter gráfico, o qual é melhorado quando a temperatura aumenta no S-OMC₉₀₀°C. A banda D em 1300 cm⁻¹ e a banda G em 1590 cm⁻¹ nos espectros Raman dos dois materiais são característicos de carbonos gráficos. Os defeitos na estrutura gráfica podem ser associados à banda D, uma vez que se relaciona com a vibração dos átomos de carbono nas extremidades do grafite desordenado.¹³⁸ A razão (intensidade da Banda D)/(intensidade da Banda G) foi utilizada para analisar o efeito da temperatura de carbonização no caráter gráfico dos materiais. A diminuição da I_D/I_G de 1,63 no S-

OMC_{600°C} para 1,36 no S-OMC_{900°C} pode ser correlacionado com a redução da desordem e consequente aumento no carácter gráfico quando a temperatura de carbonização aumenta de 600°C para 900°C.

Figura 34: Difração de raios-X (A) e Raman (B) do S-OMC_{600°C} e OMC_{900°C}.

Assim, a análise do Raman e da DRX mostra que o uso de altas temperaturas é suficiente para alterar o carbono de amorfo para gráfico, e provavelmente aumenta sua condutividade. No entanto, a investigação da porosidade mostra que o processo a 900°C alarga a distribuição do diâmetro de poro e diminui a área superficial e o tamanho de poro.¹⁵⁷ Além do mais, o aumento na temperatura de carbonização, diminui a quantidade de heteroátomos na estrutura carbônica. Esses eventos podem ser associados com a reação do enxofre com carbonos mal localizados, eliminando o gás CS₂ e levando a uma estrutura carbônica mais organizada e condutiva.¹⁴¹

As imagens de MEV permite a avaliação da superfície externa da partícula (Figura 35). Ambos os materiais retêm a estrutura hexagonal do template e aparentemente a superfície porosa. Já nas imagens de MET (Figura 32), é possível visualizar a mesoestrutura organizada, com nanobastões de carbono interconectados de maneira periódica, formando poros mais claros entre eles. Algumas áreas mais

escuras que as demais podem ser explicadas pela formação de óxido de ferro, indicado pelo EDS e DRX. A impregnação por molhamento incipiente usada para modificar a SBA-15-Fe garante o crescimento das partículas apenas dentro dos canais. Quando a SBA-15-Fe é impregnada com a fonte de carbono, forma-se um polímero interconectado com a ajuda do ferro. Neste processo, as paredes da sílica, juntamente com o polímero de carbono em formação, impedem o crescimento indiscriminado do óxido de ferro. Assim, obtém-se um carbono final compacto, com óxido de ferro embebido em sua estrutura, aparecendo como áreas mais escuras, devido sua maior densidade frente ao carbono.¹⁵³

Figura 35: Microscopia eletrônica de varredura do S-OMC_{600°C} e OMC_{900°C}.

O estudo da interface modificada eletrodo/eletrólito foi realizada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). A Figura 36 mostra o gráfico de Nyquist obtido em 0,1 mmol L⁻¹ de KCl e 5 mmol L⁻¹ de K₃Fe(CN)₆ e 5 mmol L⁻¹ de K₄Fe(CN)₆ em uma janela de frequências de 0,1 Hz a 100 kHz, amplitude de 10 mV, com 239 mV e 218 mV (potencial de OCP) para o for S-OMC₆₀₀°C/GC e S-OMC₉₀₀°C/GC, respectivamente. Na Tabela 11 estão os circuitos equivalentes utilizados para ajustar o espectro de impedância no ZVIEW2 e os valores resumidos da EIE.

O circuito equivalente para ambos os materiais começa com R1, devido à resistência não-compensada da solução, com valores de $102,2 \pm 0,3 \, \Omega$ e $129,6 \pm 0,1 \, \Omega$ para o S-OMC₆₀₀°C e o S-OMC₉₀₀°C, respectivamente. O gráfico de Nyquist do S-OMC₆₀₀°C possui um semicírculo em altas frequências, devido a ocorrência de reações faradaicas na interface eletrodo/eletrólito, seguido por uma linha reta, comumente associada ao controle difusional. O semicírculo foi ajustado utilizando o elemento de constante de fase (CPE1) em paralelo com um resistor (R2), e a janela de controle difusional foi representada por um segundo CPE (CPE2), com um excelente ajuste ($X^2 = 0,60 \times 10^{-3}$). Por outro lado, o S-OMC₉₀₀°C apresentou apenas uma linha reta, a qual foi ajustada utilizando dois CPE em paralelo com um X^2 de $6,4 \times 10^{-4}$.

O CPE é representado por dois componentes, a pseudocapacitância (CPE-T) e a constante de não-homogeneidade (CPE-P). Para ambos os materiais, o valor de CPE-P1 está próximo de 1 e representa a capacitância da dupla camada. O S-OMC₆₀₀°C apresentou uma capacitância com duas ordens de magnitude menor que o S-OMC₉₀₀°C. Além do mais, o S-OMC₆₀₀°C possui uma resistência em paralelo com o CPE-1, devido à resistência na transferência de carga, a qual pode ser considerada desprezível no S-OMC₉₀₀°C, o que implica em uma transferência eletrônica mais rápida quando o S-OMC₉₀₀°C é utilizado.

A janela de controle difusional para ambos os materiais foi ajustada utilizando CPE2, com a CPE-P2 próximo a 0,5, indicando um comportamento de Warburg ¹⁴⁷, o qual representa o movimento do íon no eletrodo poroso. ¹⁵⁸. O S-OMC₆₀₀°C possui um CPE2-P = $0,414 \pm 0,002$, discretamente menor que o S-OMC₉₀₀°C (CPE2-P = $0,452 \pm 0,004$), uma indicação de um comportamento mais resistivo. Também, o maior ângulo de inclinação para o S-OMC₉₀₀°C indica uma difusão dos íons mais rápida, o que implica em uma melhor performance eletroquímica. ¹⁵⁹

Figura 36: Gráfico de Nyquist do S-OMC_{600°C} e S-OMC_{900°C}

Tabela 11: Circuito equivalente e dados extraídos do gráfico de Nyquist do S-OMC_{600°C} e S-OMC_{900°C}

		S-OMC _{600°C}	S-OMC _{900°C}
R1		102,2 ± 0,3 Ω	129,6 ± 0,1 Ω
		(1,81 ± 0,09) x 10 ⁻⁶ F	(3.5 ± 0.2) x 10 ⁻⁴ F
CPE1	T	0,885 ± 0,005	0.79 ± 0.01
	P		
R2		190,2 ± 1,6 Ω	-
CPE2	T	(1,442 ± 0,006) x 10 ⁻³ F	(1.419 ± 0.002) x 10 ⁻³ F
	P	0,414 ± 0,002	0.452 ± 0.004
X ²		6 x 10 ⁻⁴	6,4 x 10 ⁻⁴

Os voltamogramas cíclicos na Figura 37 foram obtidos na ausência (....) e presença (—) de e 5 mmol L⁻¹ de K₃Fe(CN)₆ e 5 mmol L⁻¹ de K₄Fe(CN)₆³, a uma velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹. O par redox [Fe(CN)₆]³⁻ / [Fe(CN)₆]⁴⁻ apresentou um melhor comportamento eletroquímico com o eletrodo modificado S-OMC_{900°C}/GC, com uma transferência eletrônica mais efetiva ($\Delta E = 116$ mV) quando comparado com o S-OMC_{600°C}/GC ($\Delta E = 144$ mV). O OMC_{900°C}/GC também apresentou a maior corrente de pico (132 μ A-133 μ A) quando comparado com o S-OMC_{600°C}/GC (107 μ A-114 μ A). Uma vez que a medida da área superficial por adsorção de N₂ foi menor para o S-OMC_{900°C}, as altas correntes de pico podem ser explicadas pela presença de maiores quantidades de centros ativos no S-OMC_{900°C}. A interação mais efetiva vem do fato do carácter gráfico ter sido melhorado no S-OMC_{900°C} e a maior quantidade de ferro apontada pelo EDS, o qual atua como mediador redox, melhorando o transporte eletrônico.¹⁴⁹

Figura 37: Voltamogramas cíclicos do S-OMC_{600°C} e S-OMC_{900°C} na ausência (....) e presença (—) de e 5 mmol L⁻¹ de K₃Fe(CN)₆ e 5 mmol L⁻¹ de K₄Fe(CN)₆ utilizando 0,1 mmol L⁻¹ KCl como eletrólito.

5.6 Aplicação como sensor de cloranfenicol

Como prova de conceito, devido às propriedades apresentadas anteriormente, os materiais foram utilizados para modificar o eletrodo de GC e aplicados na detecção eletroquímica do antibiótico cloranfenicol (Figura 38).

Figura 38: Esquema da modificação do carbono vítreo, cela eletroquímica utilizada na análise de leite e esquematização material poroso sintetizado que permite maior interação eletrodo-analito.

A Figura 39 mostra os voltamogramas cíclicos (VC) dos x-OMC/GC em H₂SO₄ 0,1 M, característicos das reações típicas com intermediários apresentado pelo cloranfenicol (Figura 40). O pico catódico bem definido que aparece na região de -0,4 V, pode ser relacionado com a redução do cloranfenicol (equação 1). O S-OMC_{900°C} apresentou o comportamento mais catalítico na redução do cloranfenicol, com um potencial de pico de redução em -296 mV e uma corrente de -626 µA, seguido pelo O-OMC (-350 mV e -118 µA), S-OMC (-390 mV e -132 µA) e N-OMC (-420 mV e -69 µA). Sendo que uma melhora significativa é observada quando todos os materiais são comparados com o GC sem modificação (-458 mV e 0,2 µA). Isso pode ser associado com a melhora no carácter grafitico do S-OMC_{900°C} indicado pelo Raman, DRX e a resistência na transferência de carga insignificante indicado pela EIE. Após o processo de redução, um par de picos redox aparece em torno de 325 mV, e pode ser associado à reação reversível apresentada na equação 2.^{107,116}

Figura 39: VC utilizando S-OMC_{600°C}/GC ou S-OMC_{900°C}/GC na ausência (....) e presença (—) de cloranfenicol em 0,1 mol L⁻¹ H₂SO₄.

Figura 40: Reações eletroquímicas do cloranfenicol.

Voltametrias cíclicas na presença de cloranfenicol, utilizando o S-OMC_{900°C}/GC, foram realizadas em diferentes velocidades de varredura (Figura 41). Na inserção do gráfico, observa-se uma relação linear entre as correntes de pico catódicas e as velocidades de varredura. Um indício de que processos de transferência eletrônica limitam a velocidade da reação.

Figura 41: VC do cloranfenicol utilizando o S-OMC_{900°C}/GC como eletrodo de trabalho em 0,1 mol L⁻¹ H₂SO₄. De A a E, utilizando velocidades de varredura de 50, 100, 150, 300, 400 mV s⁻¹, respectivamente. Insert: Gráfico de i_{PC} versus velocidade de varredura.

Como foi mostrado anteriormente, os materiais sintetizados possuem alta área superficial com uma estrutura mesoporosa aberta, o que sugere um potencial em carregar pequenas moléculas.^{5,81} Assim, a influência do tempo de pré-concentração na voltametria de varredura linear (VL) foi explorada para a detecção de cloranfenicol. A Figura 42 mostra as VL na presença de cloranfenicol, utilizando H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito, e uma etapa prévia de acumulação em circuito aberto durante 0, 120, 240, 360 e 480 s. Foi observado um aumento na corrente de pico quando o tempo aumentou de 0 a 360 s. Com um tempo maior (480 s), a corrente de pico foi similar a

360 s. Assim, uma etapa de acumulação durante 360 s foi aplicada antes de cada medida nos próximos experimentos.

Figura 42: Voltametrias lineares em H_2SO_4 0,1 M, sob agitação, na presença de cloranfenicol com tempos de pré-concentração de 0, 120, 240, 360 ou 480 s.

A Figura 43 mostra o estudo da influência do pH na redução do cloranfenicol em PBS com pH variando de 1,9 a 10,4. Com o aumento do pH, o potencial de pico desloca-se linearmente ($R^2 = 0,997$) em direção a potenciais mais negativos. Isso ocorre devido ao H^+ envolvido no processo de redução, o qual é facilitado em pHs mais baixos.⁵⁸ O máximo de corrente de pico é alcançado em torno de 8,3, provavelmente devido a interações eletrostáticas entre o eletrodo e o cloranfenicol. Apesar do aumento observado de aproximadamente $10 \mu\text{A}$ em pH 8,3, o potencial desloca cerca de 300 mV quando pHs ácidos são utilizados, evitando interferências em matrizes complexas.

Figura 43: Voltametrias lineares do cloranfenicol utilizando o S-OMC₉₀₀°C/GC em PBS, com pH variando de 1,9 a 10,4. Insert: relação entre o pH do eletrólito e o potencial de pico.

Uma vez que a reação é facilitada em eletrólitos ácidos, o H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ foi utilizado na detecção de cloranfenicol e na construção da curva analítica da Figura 44. O pico de redução aumenta linearmente ($R^2 = 0.995$) com o aumento da concentração de cloranfenicol (5 a 10 μmol L⁻¹) representada pela equação $i = 1,4 \times 10^{-6} + 10,5c$ (i = corrente em A e c = concentração em mol L⁻¹) com uma sensibilidade de 10.5 A/mol L⁻¹. Em concentrações menores (0,1 a 0,25 μmol L⁻¹), uma melhor sensibilidade é obtida (18,9 A / mol L⁻¹) com boa linearidade ($R^2 = 0,997$) e equação $i = -9,3 \times 10^{-7} + 18,9c$. O limite de detecção calculado foi $7,9 \times 10^{-9}$ mol.L⁻¹ (LOD = 3SD/S), e o limite de quantificação foi de $2,6 \times 10^{-8}$ mol.L⁻¹ (LOQ = 10SD/S), onde SD é o desvio padrão de 10 brancos (5×10^{-8} A) e S é a inclinação da curva (18.9 A / mol L⁻¹). Com valores comparáveis ou melhores do que os encontrados na literatura (Tabela 12)

Figura 44: Gráficos da intensidade do pico de redução versus a concentração de cloranfenicol. Insert: VL utilizando S-OMC₉₀₀°C/GC, em 0,1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ na presença de cloranfenicol (0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,5; 0,6; 0,8; 0,9; 1 μmol L⁻¹)

A metodologia proposta apresentou uma boa repetibilidade, com um desvio padrão relativo de 2,3% para dez medidas consecutivas (Figura 45A). A reprodutibilidade do eletrodo foi estimada para 3 eletrodos recentemente preparados, os quais apresentaram um desvio padrão de 1,8% (Figura 45B).

Figura 45: (A) Dez medidas consecutivas utilizando o mesmo eletrodo. (B) Três eletrodos recentemente preparados.

Tabela 12: Comparação da determinação eletroquímica do cloranfenicol em diferentes eletrodos.

	Técnica	Limite de detecção (mol L ⁻¹)	Eletrodo
116	LSV (540 s)	5,9 x 10 ⁻⁷	N-grafeno / AuNP
107	DPV	7,4 x 10 ⁻⁸	MIP/MWNT-AuNP
110	SWV	6 x 10 ⁻⁹	Pretreated GC
106	DPV	2 x 10 ⁻⁹	MIP-Pasta de Carbono
160	DPV	1,5 x 10 ⁻⁵	3D-rGO
111	SWV	4,7 x 10 ⁻⁸	Fibra de carbono ativada
112	SWV	4,7 x 10 ⁻⁸	Fibra de carbono
161	LSV (210 s)	2 x 10 ⁻⁸	óxido de grafeno reduzido
84	LSV (240 s)	8,5 x 10 ⁻⁹	Nafion/OMC
Este	LSV (360 s)	7,9 x 10 ⁻⁹	S-OMC

Para avaliar a seletividade do sensor, o tianfenicol (THF), florfenicol (FLF), dois tipos de antibióticos permitidos em animais destinados ao consumo humano com estrutura similar ao CAP, foram utilizados como controle. Também, a ampicilina (AMP), normalmente administrada junto com o CAP, e que também não deve influenciar em uma metodologia confiável, também foi testada. Na figura 46, não se observa processos redox quando 150 µL de AMP, FLF e THF foram adicionados sucessivamente na cela eletroquímica. Além do mais, quando 150 µL de CAP foi adicionado, o comportamento reportado anteriormente foi observado. Assim, não há interferência dos antibióticos relatados quando a metodologia proposta é utilizada.

Figura 46: Voltametria cíclica utilizando S-OMC_{900°C}/GC em 0,1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ na ausência e presença de ampicilina, florfenicol, tianfenicol e cloranfenicol.

5.6.1 Aplicação em amostra real

A aplicabilidade do eletrodo modificado S-OMC_{900°C}/GC na detecção de cloranfenicol foi testada em leite em pó comercial. As determinações foram realizadas utilizando o método de adição padrão. Para isso, o leite em pó foi dissolvido diretamente em 0,1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ na proporção indicada na embalagem para o preparo em água (1 mg de leite / 10 mL de H₂SO₄) e analisada diretamente, sem nenhum pré-tratamento. A Figura 47 mostra as VL obtidas em leite puro reconstituído e na presença de CAP. Não há picos interferentes na região de detecção do CAP quando o leite é analisado. Com adições sucessivas de CAP, variando as concentrações de 50 a 250 μmol L⁻¹, uma curva analítica linear ($R^2 = 0,9996$) foi obtida com boa sensibilidade 0,11 A / mol L⁻¹, porém duas ordens de grandeza menor que em H₂SO₄ puro. Contudo, a análise mostra a aplicabilidade da metodologia proposta na determinação de cloranfenicol em amostras reais diretamente, sem a necessidade de nenhuma preparação da amostra. A extração do cloranfenicol do leite antes da

medida eletroanalítica é o procedimento padrão encontrado na literatura^{106 111 112}, sendo assim, essa metodologia torna esse procedimento desnecessário.

Figura 47: Gráficos da intensidade do pico de redução versus a concentração de cloranfenicol. Insert: VL utilizando S-OMC_{900°C}/GC, em leite em pó reconstituído (1 g / 10 mL 0,1 mol L⁻¹ de H₂SO₄) na presença de cloranfenicol (de A a F: 0, 50, 100, 150, 200, 250 μmol L⁻¹, respectivamente).

6. CONCLUSÃO

Os template de sílica mesoporosa SBA-15 e MCM-48 foram sintetizados com sucesso. No entanto, pela metodologia de molhamento incipiente, apenas a SBA-15 gerou réplicas negativas em carbono de maneira satisfatória.

Obteve-se OMCs dopados de maneira satisfatória utilizando moléculas aromáticas com heteroátomos (fenol, tiofenol e anilina). As moléculas utilizadas são, concomitantemente, fontes de carbono e do heteroátomo, permitindo a obtenção de materiais dopados sem a necessidade de etapas posteriores de dopagem. Além disso, partir de moléculas aromáticas e a utilização do ferro permitiu a obtenção de materiais com caráter grafítico e excelentes propriedades elétricas. Os materiais sintetizados

também apresentaram propriedades de superfície e porosidade satisfatórias, exclusivas de materiais mesoporosos ordenados. Os três diferentes tipos de dopagem geraram três materiais distintos, que diferem não apenas na composição química, mas também nas propriedades físicas, elétricas e em sua resposta eletroanalítica.

A modificação do template com ferro não destrói a estrutura mesoporosa e gera magnetita, um óxido de ferro que conferiu propriedades magnéticas ao material final, e mostrou ser eficaz para auxiliar no processo de polimerização e carbonização, já que gerou uma maior quantidade de material carbônico. O ferro presente nos canais do template de sílica, promove a deposição de carbono dentro dos canais e respectiva catálise da grafitação. O aumento na quantidade de ferro resultou em materiais com carácter grafítico melhorado. No entanto, quando quantidades superiores a 5% de ferro foram utilizadas a porosidade e área superficial diminuem.

Também, o aumento da temperatura de carbonização levou a um aumento do carácter grafítico e melhora na condutividade. No entanto, deve ser utilizado com parcimônia, uma vez que diminui a área superficial e a quantidade de heteroátomos no material final.

A utilização de 900°C nesta etapa permitiu o equilíbrio entre a quantidade de heteroátomos mantidos na estrutura carbônica e o ganho devido ao carácter grafítico melhorado. Esse material foi então aplicado como sensor modificado na detecção de cloranfenicol, utilizando uma etapa prévia de pré-acumulação (360 s), seguida de uma voltametria linear a 100 mV s⁻¹ em 0,1 mol L⁻¹ de ácido sulfúrico. Obteve-se uma sensibilidade de 18,9 A / mol L⁻¹, limite de detecção de 7,9 x 10⁻⁹ mol.L⁻¹ e o limite de quantificação de 2,6 x 10⁻⁸ mol.L⁻¹, sem a interferência dos antibióticos tianfenicol, florfenicol e ampicilina. Além do mais, a propriedade adsorvente deste material permitiu a análise direta de leite em pó reconstituído, sendo desnecessário etapas prévias de pré-tratamento da amostra real.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Por ser um material recente, ainda há muito para entender sobre suas propriedades e como estas influenciam sua aplicação em sensores.

As dopagens utilizadas mostram ser interessantes para o uso com metais pesados. Assim, a interação OMC-dopado com diferentes metais pesados será estudada, explorando a extração e sensoriamento de maneira concomitante.

Uma vez que se mostrou a aplicabilidade destes materiais como sensores eletroquímicos, uma próxima etapa será a produção de eletrodos descartáveis para a utilização em campo, de maneira rápida e barata.

Também, a presença do enxofre no S-OMC deve facilitar o ancoramento de nanopartículas de ouro. Assim, essa propriedade será explorada e um novo material híbrido AuNP-S-OMC estará disponível para uma vasta gama de aplicações.

8. REFERÊNCIAS

- 1 SECRETARIA DE DEFESA AGROPECUÁRIA DO MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO **Plano Nacional de Controle de Resíduos em Produtos de Origem Animal - PNCR** Brasil, 1999. p. 1.
- 2 Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) **Monitoramento de resíduos em leite exposto ao consumo**. Brasília, 2006. p. 7.
- 3 MAGDESIEVA, T. V.; SHVETS, P. V.; NIKITIN, O. M.; OBRAZTSOVA, E. A.; TUYAKOVA, F. T.; SERGEYEV, V. G.; KHOKHLOV, A. R..OBRAZTSOV, A. N. Electrochemical characterization of mesoporous nanographite films. **Carbon**, v. 105, p. 96-102, 2016.
- 4 NDAMANISHA, J. C..GUO, L.-P. Ordered mesoporous carbon for electrochemical sensing: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 747, p. 19-28, 2012.
- 5 WALCARIUS, A. Electrocatalysis, sensors and biosensors in analytical chemistry based on ordered mesoporous and macroporous carbon-modified electrodes. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 38, p. 79-97, 2012.
- 6 XUE, H.; WANG, T.; ZHAO, J.; GONG, H.; TANG, J.; GUO, H.; FAN, X..HE, J. Constructing a multicomponent ordered mesoporous carbon for improved electrochemical performance induced by in-situ doping phosphorus. **Carbon**, v. 104, p. 10-19, 2016.
- 7 GAO, C.; GUO, Z.; LIU, J.-H..HUANG, X.-J. The new age of carbon nanotubes: An updated review of functionalized carbon nanotubes in electrochemical sensors. **Nanoscale**, v. 4, p. 1948-1963, 2012.
- 8 TIMM, R. A.; KISNER, A.; BASSETTO, V. C..KUBOTA, L. T. Critical view on graphene oxide production and its transfer to surfaces aiming electrochemical applications. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 14, p. 6478-6496, 2014.
- 9 ZOU, G.; ZHANG, D.; DONG, C.; LI, H.; XIONG, K.; FEI, L..QIAN, Y. Carbon nanofibers: synthesis, characterization, and electrochemical properties. **Carbon**, v. 44, p. 828-832, 2006.
- 10 SHU-CHENG, C.; YUAN-CHIH, C..CHIA-SENG, C. The fabrication of carbon nanotube probes utilizing ultra-high vacuum transmission electron microscopy. **Nanotechnology**, v. 20, p. 285-307, 2009.
- 11 POLSHETTIWAR, V.; CHA, D.; ZHANG, X..BASSET, J. M. High-Surface-Area Silica Nanospheres (KCC-1) with a Fibrous Morphology. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, p. 9652-9656, 2010.
- 12 SUN, Y.; SAI, H.; SPOTH, K. A.; TAN, K. W.; WERNER-ZWANZIGER, U.; ZWANZIGER, J.; GRUNER, S. M.; KOURKOUTIS, L. F..WIESNER, U. Stimuli-

- responsive shapeshifting mesoporous silica nanoparticles. **Nano letters**, v. 16, p. 651-655, 2015.
- 13 KJELLMAN, T.; XIA, X.; ALFREDSSON, V..GARCIA-BENNETT, A. E. Influence of microporosity in SBA-15 on the release properties of anticancer drug dasatinib. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 2, p. 5265-5271, 2014.
  - 14 YIN, Y.; XIAO, Y.; LIN, G.; XIAO, Q.; LIN, Z..CAI, Z. An enzyme-inorganic hybrid nanoflower based immobilized enzyme reactor with enhanced enzymatic activity. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 3, p. 2295-2300, 2015.
  - 15 YANG, Z.; XIA, Y..MOKAYA, R. Periodic mesoporous organosilica mesophases are versatile precursors for the direct preparation of mesoporous silica/carbon composites, carbon and silicon carbide materials. **Journal of Materials chemistry**, v. 16, p. 3417-3425, 2006.
  - 16 KRESGE, C.; LEONOWICZ, M.; ROTH, W.; VARTULI, J..BECK, J. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **nature**, v. 359, p. 710-712, 1992.
  - 17 BECK, J.; VARTULI, J.; ROTH, W.; LEONOWICZ, M.; KRESGE, C.; SCHMITT, K.; CHU, C.; OLSON, D. H..SHEPPARD, E. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, p. 10834-10843, 1992.
  - 18 CHIOLA VINCENT, R. J. E., VANDERPOOL CLARENCE D. **Process for producing low-bulk density silica**. US3556725 A, 1971.
  - 19 ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F..STUCKY, G. D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, p. 6024-6036, 1998.
  - 20 PROUZET, É..BOISSIÈRE, C. A review on the synthesis, structure and applications in separation processes of mesoporous MSU-X silica obtained with the two-step process. **Comptes Rendus Chimie**, v. 8, p. 579-596, 2005.
  - 21 YEONÁKIM, J..BONÁYOON, S. Synthesis of highly ordered mesoporous polymer networks. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, p. 2912-2914, 2001.
  - 22 REN, Y.; MA, Z..BRUCE, P. G. Ordered mesoporous metal oxides: synthesis and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 41, p. 4909-4927, 2012.
  - 23 KAMPERMAN, M.; GARCIA, C. B.; DU, P.; OW, H..WIESNER, U. Ordered mesoporous ceramics stable up to 1500 C from diblock copolymer mesophases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p. 14708-14709, 2004.
  - 24 LAU, A. K.-T..HUI, D. The revolutionary creation of new advanced materials—carbon nanotube composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 33, p. 263-277, 2002.

- 25 HUANG, X.; WU, S..DU, X. Gated mesoporous carbon nanoparticles as drug delivery system for stimuli-responsive controlled release. **Carbon**, v. 101, p. 135-142, 2016.
- 26 SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, Á.; SUÁREZ-GARCÍA, F.; MARTÍNEZ-ALONSO, A..TASCÓN, J. pH-responsive ordered mesoporous carbons for controlled ibuprofen release. **Carbon**, v. 94, p. 152-159, 2015.
- 27 LI, Y.; ZHAI, X.; LIU, X.; WANG, L.; LIU, H..WANG, H. Electrochemical determination of bisphenol A at ordered mesoporous carbon modified nano-carbon ionic liquid paste electrode. **Talanta**, v. 148, p. 362-369, 2016.
- 28 WU, C..CHANG, J. Mesoporous bioactive glasses: structure characteristics, drug/growth factor delivery and bone regeneration application. **Interface Focus**, v. 1, p. 15, 2012.
- 29 JIANG, C.; HARA, K..FUKUOKA, A. Low-Temperature Oxidation of Ethylene over Platinum Nanoparticles Supported on Mesoporous Silica. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, p. 6265-6268, 2013.
- 30 ZHUANG, X.; WAN, Y.; FENG, C.; SHEN, Y..ZHAO, D. Highly efficient adsorption of bulky dye molecules in wastewater on ordered mesoporous carbons. **Chemistry of Materials**, v. 21, p. 706-716, 2009.
- 31 RAOOF, J. B.; CHEKIN, F.; OJANI, R.; BARARI, S.; ANBIA, M..MANDEGARZAD, S. Synthesis and characterization of ordered mesoporous carbon as electrocatalyst for simultaneous determination of epinephrine and acetaminophen. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 16, p. 8, 2012.
- 32 ZENG, L.; ZHENG, C.; XIA, L.; WANG, Y..WEI, M. Ordered mesoporous TiO₂-C nanocomposite as an anode material for long-term performance lithium-ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, p. 4293-4299, 2013.
- 33 KLEITZ, F. Ordered mesoporous materials. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**, v. 1, p. 178-219, 2008.
- 34 SCHÜTH, F. Non-siliceous mesostructured and mesoporous materials. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 3184-3195, 2001.
- 35 SOLER-ILLIA, G. J. D. A.; SANCHEZ, C.; LEBEAU, B..PATARIN, J. Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. **Chemical Reviews**, v. 102, p. 4093-4138, 2002.
- 36 BECK, J.; VARTULI, J.; ROTH, W.; LEONOWICZ, M.; KRESGE, C.; SCHMITT, K.; CHU, C.; OLSON, D..SHEPPARD, E. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, p. 10834-10843, 1992.
- 37 KRONBERG, B..LINDMAN, B. **Surfactants and Polymers in aqueous Solution**. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2003.

- 38 WANKA, G.; HOFFMANN, H..ULBRICHT, W. Phase-diagrams and aggregation behavior of poly (oxyethylene)-poly (oxypropylene)-poly (oxyethylene) triblock copolymers in aqueous-solutions. **Macromolecules**, v. 27, p. 4145-4159, 1994.
- 39 FLODSTRÖM, K.; WENNERSTRÖM, H..ALFREDSSON, V. Mechanism of mesoporous silica formation. A time-resolved NMR and TEM study of silica-block copolymer aggregation. **Langmuir**, v. 20, p. 680-688, 2004.
- 40 JOHANSSON, E. M. **Controlling the pore size and morphology of mesoporous silica**. (doutorado) - Linköping University Suíça, 2010.
- 41 ARIGA, K.; VINU, A.; YAMAUCHI, Y.; JI, Q..HILL, J. P. Nanoarchitectonics for mesoporous materials. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 85, p. 1-32, 2012.
- 42 WAN, Y..ZHAO, D. On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates. **Chemical Reviews**, v. 107, p. 2821-2860, 2007.
- 43 RYOO, R.; JOO, S. H..JUN, S. Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p. 7743-7746, 1999.
- 44 LIANG, C.; LI, Z..DAI, S. Mesoporous carbon materials: synthesis and modification. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, p. 3696-3717, 2008.
- 45 REGIART, M.; MAGALLANES, J. L.; BARRERA, D.; VILLARROEL-ROCHA, J.; SAPAG, K.; RABA, J..BERTOLINO, F. A. An ordered mesoporous carbon modified electrochemical sensor for solid-phase microextraction and determination of triclosan in environmental samples. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 232, p. 765-772, 2016.
- 46 OH, S..KIM, K. Synthesis of a new mesoporous carbon and its application to electrochemical double-layer capacitors. **Chemical Communications**, v. 21, p. 2177-2178, 1999.
- 47 LIU, H.-Y.; WANG, K.-P..TENG, H. A simplified preparation of mesoporous carbon and the examination of the carbon accessibility for electric double layer formation. **Carbon**, v. 43, p. 559-566, 2005.
- 48 KIM, C. H.; LEE, D.-K..PINNAVAIA, T. J. Graphitic mesostructured carbon prepared from aromatic precursors. **Langmuir**, v. 20, p. 5157-5159, 2004.
- 49 WAN, K.; LONG, G.-F.; LIU, M.-Y.; DU, L.; LIANG, Z.-X..TSIAKARAS, P. Nitrogen-doped ordered mesoporous carbon: synthesis and active sites for electrocatalysis of oxygen reduction reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 566-571, 2015.

- 50 VINU, A.; SRINIVASU, P.; MORI, T.; SASAKI, T.; ASTHANA, A.; ARIGA, K..HISHITA, S. Novel hexagonally ordered nitrogen-doped mesoporous carbon from SBA-15/polyaniline nanocomposite. **Chemistry Letters**, v. 36, p. 770-771, 2007.
- 51 KIM, T.-W.; PARK, I.-S..RYOO, R. A Synthetic Route to Ordered Mesoporous Carbon Materials with Graphitic Pore Walls. **Angewandte Chemie**, v. 115, p. 4511-4515, 2003.
- 52 PRATI, L..VILLA, A. The art of manufacturing gold catalysts. **Catalysts**, v. 2, p. 24-37, 2011.
- 53 CHANG, H.; JOO, S. H..PAK, C. Synthesis and characterization of mesoporous carbon for fuel cell applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, p. 3078-3088, 2007.
- 54 JIA, N.; WANG, Z.; YANG, G.; SHEN, H..ZHU, L. Electrochemical properties of ordered mesoporous carbon and its electroanalytical application for selective determination of dopamine. **Electrochemistry Communications**, v. 9, p. 233-238, 2007.
- 55 NDAMANISHA, J. C.; BAI, J.; QI, B..GUO, L. Application of electrochemical properties of ordered mesoporous carbon to the determination of glutathione and cysteine. **Analytical Biochemistry**, v. 386, p. 79-84, 2009.
- 56 LI, F.; SONG, J.; SHAN, C.; GAO, D.; XU, X..NIU, L. Electrochemical determination of morphine at ordered mesoporous carbon modified glassy carbon electrode. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 25, p. 1408-1413, 2010.
- 57 ZHOU, M.; DING, J.; GUO, L.-P..SHANG, Q.-K. Electrochemical behavior of L-cysteine and its detection at ordered mesoporous carbon-modified glassy carbon electrode. **Analytical Chemistry**, v. 79, p. 5328-5335, 2007.
- 58 ZHOU, M.; GUO, L.-P.; HOU, Y..PENG, X.-J. Immobilization of Nafion-ordered mesoporous carbon on a glassy carbon electrode: Application to the detection of epinephrine. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 4176-4184, 2008.
- 59 XIA, Y..MOKAYA, R. Synthesis of ordered mesoporous carbon and nitrogen-doped carbon materials with graphitic pore walls via a simple chemical vapor deposition method. **Advanced Materials**, v. 16, p. 1553-1558, 2004.
- 60 GAO, W.; WAN, Y.; DOU, Y..ZHAO, D. Synthesis of partially graphitic ordered mesoporous carbons with high surface areas. **Advanced Energy Materials**, v. 1, p. 115-123, 2011.
- 61 WU, Z.; YANG, Y.; GU, D.; ZHAI, Y.; FENG, D.; LI, Q.; TU, B.; WEBLEY, P. A..ZHAO, D. Y. Synthesis of ordered mesoporous carbon materials with semi-graphitized walls via direct in-situ silica-confined thermal decomposition of CH₄ and their hydrogen storage properties. **Topics in Catalysis**, v. 52, p. 12-26, 2009.
- 62 ŌYA, A..MARSH, H. Phenomena of catalytic graphitization. **Journal of Materials Science**, v. 17, p. 309-322, 1982.

- 63 FUERTES, A. B.CENTENO, T. A. Mesoporous carbons with graphitic structures fabricated by using porous silica materials as templates and iron-impregnated polypyrrole as precursor. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 1079-1083, 2005.
- 64 ZHANG, Y.; BO, X.; NSABIMANA, A.; LUHANA, C.; WANG, G.; WANG, H.; LI, M..GUO, L. Fabrication of 2D ordered mesoporous carbon nitride and its use as electrochemical sensing platform for H₂ O₂, nitrobenzene, and NADH detection. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 53, p. 7, 2014.
- 65 MORITZ, M..GESZKE-MORITZ, M. Mesoporous materials as multifunctional tools in biosciences: Principles and applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 49, p. 114-151, 2015.
- 66 STEIN, A.; WANG, Z..FIERKE, M. A. Functionalization of porous carbon materials with designed pore architecture. **Advanced Materials**, v. 21, p. 28, 2009.
- 67 WU, Z.; WEBLEY, P. A..ZHAO, D. Comprehensive study of pore evolution, mesostructural stability, and simultaneous surface functionalization of ordered mesoporous carbon (FDU-15) by wet oxidation as a promising adsorbent. **Langmuir**, v. 26, p. 10277-10286, 2010.
- 68 LIU, R.; WU, D.; FENG, X..MÜLLEN, K. Nitrogen-doped ordered mesoporous graphitic arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction. **Angewandte Chemie**, v. 122, p. 5, 2010.
- 69 XUE, Z.; ZHANG, F.; QIN, D.; WANG, Y.; ZHANG, J.; LIU, J.; FENG, Y..LU, X. One-pot synthesis of silver nanoparticle catalysts supported on N-doped ordered mesoporous carbon and application in the detection of nitrobenzene. **Carbon**, v. 69, p. 9, 2014.
- 70 ZHAO, L.; FAN, L. Z.; ZHOU, M. Q.; GUAN, H.; QIAO, S.; ANTONIETTI, M..TITIRICI, M. M. Nitrogen-Containing Hydrothermal Carbons with Superior Performance in Supercapacitors. **Advanced Materials**, v. 22, p. 5202-5206, 2010.
- 71 XIE, M.; FANG, K.; SHEN, Y.; WANG, Y.; LIANG, J.; PENG, L.; GUO, X..DING, W. Catalytic hydroxylation enables phenol to efficient assembly of ordered mesoporous carbon under highly acidic conditions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 223, p. 114-120, 2016.
- 72 KICIŃSKI, W.; SZALA, M..BYSTRZEJEWSKI, M. Sulfur-doped porous carbons: synthesis and applications. **Carbon**, v. 68, p. 1-32, 2014.
- 73 WANG, H.; BO, X.; ZHANG, Y..GUO, L. Sulfur-doped ordered mesoporous carbon with high electrocatalytic activity for oxygen reduction. **Electrochimica Acta**, v. 108, p. 404-411, 2013.
- 74 LEE, H. I.; JOO, S. H.; KIM, J. H.; YOU, D. J.; KIM, J. M.; PARK, J.-N.; CHANG, H..PAK, C. Ultrastable Pt nanoparticles supported on sulfur-containing ordered

mesoporous carbon via strong metal-support interaction. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, p. 5934-5939, 2009.

- 75 TERZYK, A. P..RYCHLICKI, G. The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro: the temperature dependence of adsorption at the neutral pH. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 163, p. 135-150, 2000.
- 76 TERZYK, A. P. The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro: Part II. TG, FTIR, and XPS analysis of carbons and the temperature dependence of adsorption kinetics at the neutral pH. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 177, p. 23-45, 2001.
- 77 SEREDYCH, M.; LÁSZLÓ, K..BANDOSZ, T. J. Sulfur-Doped Carbon Aerogel as a Metal-Free Oxygen Reduction Catalyst. **ChemCatChem**, v. 7, p. 2924-2931, 2015.
- 78 YANG, R.; SUN, Y.; YANG, Z..WU, J. **Facile Synthesis and Electrocatalytic Activity of Sulfur Doped Carbon for Oxygen Reduction**. Meeting Abstracts: The Electrochemical Society, 2015. p. 736-736.
- 79 SEREDYCH, M..BANDOSZ, T. J. Investigation of the enhancing effects of sulfur and/or oxygen functional groups of nanoporous carbons on adsorption of dibenzothiophenes. **Carbon**, v. 49, p. 1216-1224, 2011.
- 80 SEREDYCH, M.; KHINE, M..BANDOSZ, T. J. Enhancement in dibenzothiophene reactive adsorption from liquid fuel via incorporation of sulfur heteroatoms into the nanoporous carbon matrix. **ChemSusChem**, v. 4, p. 139-147, 2011.
- 81 ZANG, J.; GUO, C. X.; HU, F.; YU, L..LI, C. M. Electrochemical detection of ultratrace nitroaromatic explosives using ordered mesoporous carbon. **Analytica Chimica Acta**, v. 683, p. 187-191, 2011.
- 82 ZHOU, Y.; TANG, L.; ZENG, G.; CHEN, J.; CAI, Y.; ZHANG, Y.; YANG, G.; LIU, Y.; ZHANG, C..TANG, W. Mesoporous carbon nitride based biosensor for highly sensitive and selective analysis of phenol and catechol in compost bioremediation. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 61, p. 519-525, 2014.
- 83 NDAMANISHA, J. C..GUO, L. Electrochemical determination of uric acid at ordered mesoporous carbon functionalized with ferrocenecarboxylic acid-modified electrode. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 23, p. 1680-1685, 2008.
- 84 ZHU, M.; ZHANG, Y.; YE, J..DU, H. Sensitive and Selective Determination of Chloramphenicol on Ordered Mesoporous Carbon/Nafion Composite Film. **INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SCIENCE**, v. 10, p. 8263-8275, 2015.
- 85 BARREIRO, R.; DÍAZ-BAO, M.; REGAL, P.; MIRANDA, J. M..CEPEDA, A. Development of a HPLC-MS/MS confirmatory method for the simultaneous

- determination of amphenicols in baby formulas using molecularly imprinted polymers. **Analytical Methods**, v. 5, p. 3970-3976, 2013.
- 86 LEE, M.; LEE, H..RYU, P. Public health risks: Chemical and antibiotic residues-review. **Asian-Australasian Journal of Animal Sciences**, v. 14, p. 402-413, 2001.
  - 87 FODEY, T. L.; GEORGE, S. E.; TRAYNOR, I. M.; DELAHAUT, P.; KENNEDY, D. G.; ELLIOTT, C. T..CROOKS, S. R. H. Approaches for the simultaneous detection of thiamphenicol, florfenicol and florfenicol amine using immunochemical techniques. **Journal of Immunological Methods**, v. 393, p. 30-37, 2013.
  - 88 REGITANO, J. B..LEAL, R. M. P. Comportamento e impacto ambiental de antibióticos usados na produção animal brasileira. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, p. 601-616, 2010.
  - 89 FERGUSON, J.; BAXTER, A.; YOUNG, P.; KENNEDY, G.; ELLIOTT, C.; WEIGEL, S.; GATERMANN, R.; ASHWIN, H.; STEAD, S..SHARMAN, M. Detection of chloramphenicol and chloramphenicol glucuronide residues in poultry muscle, honey, prawn and milk using a surface plasmon resonance biosensor and Qflex® kit chloramphenicol. **Analytica Chimica Acta**, v. 529, p. 109-113, 2005.
  - 90 U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, National Toxicology Program. **13th Report on Carcinogens (RoC) - Chloramphenicol**. U.S.A., 2014. p. 3.
  - 91 CHEN, L..LI, B. Magnetic molecularly imprinted polymer extraction of chloramphenicol from honey. **Food Chemistry**, v. 141, p. 23-28, 2013.
  - 92 FRAUNFELDER, F. T.; BAGBY, G. C..KELLY, D. J. Fatal Aplastic Anemia Following Topical Administration of Ophthalmic Chloramphenicol. **American Journal of Ophthalmology**, v. 93, p. 356-360, 1982.
  - 93 KRASINSKI, K.; PERKIN, R..RUTLEDGE, J. C. Gray baby syndrome revisited. **Clinical pediatrics**, v. 21, p. 571-572, 1982.
  - 94 DEL FIOL, F. D. S..AVALLONE, A. D. M. Uso de cloranfenicol na gestação. **Revista Eletrônica de Farmácia**, v. 2, p. 31-37, 2005.
  - 95 MAGALHÃES, H. M. **Farmacologia veterinária: temas escolhidos II**. Agropecuária, 1999.
  - 96 OLIVEIRA, R. C. D.; BANDO, É..MACHINSKI JUNIOR, M. Ocorrência de cloranfenicol em leite pasteurizado comercializado no Estado do Paraná, Brasil. **Acta Scientiarum. Health Science**, v. 29, p. 59-62, 2007.
  - 97 RAMÍREZ, A.; GUTIÉRREZ, R.; GONZÁLEZ, C.; ESCOBAR, I.; CASTRO, G.; DÍAZ, G..NOA, M. Detección de antibióticos en leche comercializada en la ciudad de México. **Revista de Salud Animal** v. 23, p. 37-41, 2001.

- 98 MARONDE, R. F. **Topics in Clinical Pharmacology and Therapeutics**. Springer New York, 2012.
- 99 RAMOS, M.; MUÑOZ, P.; ARANDA, A.; RODRIGUEZ, I.; DIAZ, R..BLANCA, J. Determination of chloramphenicol residues in shrimps by liquid chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography B**, v. 791, p. 31-38, 2003.
- 100 EURO-DIAGNOSTICA-BV. **A microtiter plate based competitive enzyme immunoassay for screening and quantitative analysis of Chloramphenicol in various matrices**. The Netherlands, 2015. Disponível em: <<http://www.cultek.com/inf/otros/soluciones/CAP1P%5B18%5D06.pdf>>. Acesso em: 06/06/2015.
- 101 ADRIÁN IZQUIERDO, J. **Novel Specific Receptor-based Techniques for Antibiotic Residue Analysis**. (Doutorado) - Universidade de Barcelona, Barcelona, 2012.
- 102 SCORTICHINI, G.; ANNUNZIATA, L.; HAOUET, M. N.; BENEDETTI, F.; KRUSTEVA, I.GALARINI, R. ELISA qualitative screening of chloramphenicol in muscle, eggs, honey and milk: method validation according to the Commission Decision 2002/657/EC criteria. **Analytica Chimica Acta**, v. 535, p. 43-48, 2005.
- 103 TAO, X.; SHEN, J.; CAO, X.; WANG, Z.; WU, X..JIANG, H. Simultaneous determination of chloramphenicol and clenbuterol in milk with hybrid chemiluminescence immunoassays. **Analytical Methods**, v. 6, p. 1021-1027, 2014.
- 104 ZHUANG, Y.; CAI, L..CAO, G. Determination of Chloramphenicol by Voltammetric Method. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 161, p. H129-H132, 2014.
- 105 PILEHVAR, S.; DARDENNE, F.; BLUST, R..DE WAEL, K. Electrochemical Sensing of Phenicol Antibiotics at Gold. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 12, 2012.
- 106 ALIZADEH, T.; GANJALI, M. R.; ZARE, M..NOROUZI, P. Selective determination of chloramphenicol at trace level in milk samples by the electrode modified with molecularly imprinted polymer. **Food Chemistry**, v. 130, p. 1108-1114, 2012.
- 107 ZHAO, H.; CHEN, Y.; TIAN, J.; YU, H..QUAN, X. Selectively Electrochemical Determination of Chloramphenicol in Aqueous Solution Using Molecularly Imprinted Polymer-Carbon Nanotubes-Gold Nanoparticles Modified Electrode. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 159, p. 6, 2012.
- 108 LIU, G..CHAI, C. Towards the development of a sensitive electrochemical sensor for the determination of chloramphenicol residues in milk. **Analytical Methods**, v. p. 2015.
- 109 VALENTINI, F.; AMINE, A.; ORLANDUCCI, S.; TERRANOVA, M. L..PALLESCHI, G. Carbon Nanotube Purification: Preparation and Characterization of Carbon Nanotube Paste Electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 75, p. 5413-5421, 2003.

- 110 ALEMU, H..HLALELE, L. Voltammetric determination of chloramphenicol at electrochemically pretreated glassy carbon electrode. **Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia**, v. 21, p. 12, 2007.
- 111 AGÜİ, L.; GUZMÁN, A.; YÁÑEZ-SEDEÑO, P..PINGARRÓN, J. M. Voltammetric determination of chloramphenicol in milk at electrochemically activated carbon fibre microelectrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 461, p. 65-73, 2002.
- 112 MENA, M. L.; AGÜİ, L.; MARTINEZ-RUIZ, P.; YÁÑEZ-SEDEÑO, P.; REVIEJO, A. J..PINGARRÓN, J. M. Molecularly imprinted polymers for on-line clean up and preconcentration of chloramphenicol prior to its voltammetric determination. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 376, p. 18-25, 2003.
- 113 CHUANUWATANAKUL, S.; CHAILAPAKUL, O..MOTOMIZU, S. Electrochemical analysis of chloramphenicol using boron-doped diamond electrode applied to a flow-injection system. **Analytical Sciences**, v. 24, p. 493-498, 2008.
- 114 WANG, H.; BU, Y.; DAI, W.; LI, K.; WANG, H..ZUO, X. Well-dispersed cobalt phthalocyanine nanorods on graphene for the electrochemical detection of hydrogen peroxide and glucose sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 216, p. 9, 2015.
- 115 SHENG, M.; GAO, Y.; SUN, J..GAO, F. Carbon nanodots–chitosan composite film: A platform for protein immobilization, direct electrochemistry and bioelectrocatalysis. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 58, p. 351-358, 2014.
- 116 BOROWIEC, J.; WANG, R.; ZHU, L..ZHANG, J. Synthesis of nitrogen-doped graphene nanosheets decorated with gold nanoparticles as an improved sensor for electrochemical determination of chloramphenicol. **Electrochimica Acta**, v. 99, p. 138-144, 2013.
- 117 XIAO, F.; ZHAO, F.; LI, J.; YAN, R.; YU, J..ZENG, B. Sensitive voltammetric determination of chloramphenicol by using single-wall carbon nanotube–gold nanoparticle–ionic liquid composite film modified glassy carbon electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 596, p. 79-85, 2007.
- 118 ZHAI, H.; LIANG, Z.; CHEN, Z.; WANG, H.; LIU, Z.; SU, Z..ZHOU, Q. Simultaneous detection of metronidazole and chloramphenicol by differential pulse stripping voltammetry using a silver nanoparticles/sulfonate functionalized graphene modified glassy carbon electrode. **Electrochimica Acta**, v. 171, p. 105-113, 2015.
- 119 LINTON, P..ALFREDSSON, V. Growth and morphology of mesoporous SBA-15 particles. **Chemistry of Materials**, v. 20, p. 2878-2880, 2008.
- 120 KIM, T.-W.; CHUNG, P.-W.; SLOWING, I. I.; TSUNODA, M.; YEUNG, E. S..LIN, V. S.-Y. Structurally ordered mesoporous carbon nanoparticles as transmembrane delivery vehicle in human cancer cells. **Nano Letters**, v. 8, p. 3724-3727, 2008.
- 121 XU, J.; LUAN, Z.; HE, H.; ZHOU, W..KEVAN, L. A reliable synthesis of cubic mesoporous MCM-48 molecular sieve. **Chemistry of Materials**, v. 10, p. 3690-3698, 1998.

- 122 SING, K. S. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and applied chemistry**, v. 57, p. 603-619, 1985.
- 123 ZHANG, X.; DUAN, S.; XU, X.; XU, S.; ZHOU, C. Electrochemical behavior and simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers at a functionalized SBA-15 mesoporous silica modified carbon paste electrode. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 1981-1987, 2011.
- 124 LIN, V. S.-Y.; TREWYN, B. G.; KANDEL, K.; SLOWING, I. I. **Magnetic mesoporous material for the sequestration of algae**. 2014.
- 125 YANG, G.; TANG, L.; ZENG, G.; CAI, Y.; TANG, J.; PANG, Y.; ZHOU, Y.; LIU, Y.; WANG, J.; ZHANG, S. Simultaneous removal of lead and phenol contamination from water by nitrogen-functionalized magnetic ordered mesoporous carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 259, p. 854-864, 2015.
- 126 KRUUSMA, J.; MOULD, N.; JURKSCHAT, K.; CROSSLEY, A.; BANKS, C. E. Single walled carbon nanotubes contain residual iron oxide impurities which can dominate their electrochemical activity. **Electrochemistry Communications**, v. 9, p. 2330-2333, 2007.
- 127 LIU, N.; YIN, L.; WANG, C.; ZHANG, L.; LUN, N.; XIANG, D.; QI, Y.; GAO, R. Adjusting the texture and nitrogen content of ordered mesoporous nitrogen-doped carbon materials prepared using SBA-15 silica as a template. **Carbon**, v. 48, p. 3579-3591, 2010.
- 128 MANE, G. P.; TALAPANENI, S. N.; ANAND, C.; VARGHESE, S.; IWAI, H.; JI, Q.; ARIGA, K.; MORI, T.; VINU, A. Preparation of Highly Ordered Nitrogen-Containing Mesoporous Carbon from a Gelatin Biomolecule and its Excellent Sensing of Acetic Acid. **Advanced Functional Materials**, v. 22, p. 3596-3604, 2012.
- 129 STRELKO, V.; KARTEL, N.; DUKHNO, I.; KUTS, V.; CLARKSON, R.; ODINTSOV, B. Mechanism of reductive oxygen adsorption on active carbons with various surface chemistry. **Surface science**, v. 548, p. 281-290, 2004.
- 130 NAKANISHI, K. **Infrared absorption spectroscopy, practical**. Holden-Day, 1962.
- 131 PAVIA, D.; LAMPMAN, G.; KRIZ, G.; VYVYAN, J. **Introduction to Spectroscopy**. Cengage Learning, 2008.
- 132 ZHAO, Z.; DAI, Y.; LIN, J.; WANG, G. Highly-ordered mesoporous carbon nitride with ultrahigh surface area and pore volume as a superior dehydrogenation catalyst. **Chemistry of Materials**, v. 26, p. 3151-3161, 2014.
- 133 ZHAO, D.; WAN, Y.; ZHOU, W. **Ordered mesoporous materials**. John Wiley & Sons, 2012.

- 134 FENELONOV, V.; ROMANNIKOV, V..DEREVYANKIN, A. Y. Mesopore size and surface area calculations for hexagonal mesophases (types MCM-41, FSM-16, etc.) using low-angle XRD and adsorption data. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 28, p. 57-72, 1999.
- 135 YAO, Q.; LU, Z.-H.; YANG, K.; CHEN, X..ZHU, M. Ruthenium nanoparticles confined in SBA-15 as highly efficient catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane and hydrazine borane. **Scientific reports**, v. 5, p. 2015.
- 136 LING, X.; LI, J.; ZHU, W.; ZHU, Y.; SUN, X.; SHEN, J.; HAN, W..WANG, L. Synthesis of nanoscale zero-valent iron/ordered mesoporous carbon for adsorption and synergistic reduction of nitrobenzene. **Chemosphere**, v. 87, p. 655-660, 2012.
- 137 WALKERY JR, P.; RAKSZAWSKI, J..AMINGTON, A. Determination of Graphitic and Amorphous Carbon. **Chemistry**, v. 46, p. 1620-1624, 1954.
- 138 SU, F.; ZENG, J.; BAO, X.; YU, Y.; LEE, J. Y..ZHAO, X. Preparation and characterization of highly ordered graphitic mesoporous carbon as a Pt catalyst support for direct methanol fuel cells. **Chemistry of Materials**, v. 17, p. 3960-3967, 2005.
- 139 HOLLOWAY, A. F.; WILDGOOSE, G. G.; COMPTON, R. G.; SHAO, L..GREEN, M. L. The influence of edge-plane defects and oxygen-containing surface groups on the voltammetry of acid-treated, annealed and “super-annealed” multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 12, p. 1337-1348, 2008.
- 140 CUESTA, A.; DHAMELIN COURT, P.; LAUREYNS, J.; MARTINEZ-ALONSO, A..TASCÓN, J. D. Raman microprobe studies on carbon materials. **Carbon**, v. 32, p. 1523-1532, 1994.
- 141 ZHOU, Y.; CANDELARIA, S. L.; LIU, Q.; HUANG, Y.; UCHAKER, E..CAO, G. Sulfur-rich carbon cryogels for supercapacitors with improved conductivity and wettability. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, p. 8472-8482, 2014.
- 142 CANCADO, L.; TAKAI, K.; ENOKI, T.; ENDO, M.; KIM, Y.; MIZUSAKI, H.; JORIO, A.; COELHO, L.; MAGALHAES-PANIAGO, R..PIMENTA, M. General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy. **Applied Physics Letters**, v. 88, p. 1-4, 2006.
- 143 ZICKLER, G. A.; SMARSLY, B.; GIERLINGER, N.; PETERLIK, H..PARIS, O. A reconsideration of the relationship between the crystallite size L_a of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. **Carbon**, v. 44, p. 3239-3246, 2006.
- 144 TUINSTRAL, F..KOENIG, J. L. Raman spectrum of graphite. **The Journal of Chemical Physics**, v. 53, p. 1126-1130, 1970.
- 145 PUMERA, M. The electrochemistry of carbon nanotubes: fundamentals and applications. **Chemistry—A European Journal**, v. 15, p. 4970-4978, 2009.

- 146 HUDSON, S.; TANNER, D.; REDINGTON, W.; MAGNER, E.; HODNETT, K..NAKAHARA, S. Quantitative TEM analysis of a hexagonal mesoporous silicate structure. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 8, p. 3467-3474, 2006.
- 147 GIRIJA, T. C..SANGARANARAYANAN, M. V. Analysis of polyaniline-based nickel electrodes for electrochemical supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 156, p. 705-711, 2006.
- 148 CHEN, P..MCCREERY, R. L. Control of electron transfer kinetics at glassy carbon electrodes by specific surface modification. **Analytical Chemistry**, v. 68, p. 3958-3965, 1996.
- 149 LIM, W. Q..GAO, Z. Metal oxide nanoparticles in electroanalysis. **Electroanalysis**, v. 27, p. 2074-2090, 2015.
- 150 LI, W.; XIE, S.; QIAN, L..CHANG, B. Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes. **Science**, v. 274, p. 1701, 1996.
- 151 LI, S.; MEITZNER, G. D..IGLESIA, E. Structure and site evolution of iron oxide catalyst precursors during the Fischer-Tropsch synthesis. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 5743-5750, 2001.
- 152 IN, J. B. **Reliable Growth of Vertically Aligned Carbon Nanotube Arrays by Chemical Vapor Deposition and In-situ Measurement of Fundamental Growth Kinetics in Oxygen-free Conditions**. - University of California, Berkeley, 2011.
- 153 DONG, X.; CHEN, H.; ZHAO, W.; LI, X..SHI, J. Synthesis and magnetic properties of mesostructured γ -Fe₂O₃/carbon composites by a co-casting method. **Chemistry of Materials**, v. 19, p. 3484-3490, 2007.
- 154 VISWANATHAN, P..VASUDEVAN, P. Studies on polymers prepared from thiophenol: An electroanalytical approach. I. Studies on poly (phenylene sulphides). **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, v. 102, p. 17-28, 1982.
- 155 YANG, H. F.; YAN, Y.; LIU, Y.; ZHANG, F. Q.; ZHANG, R. Y.; MENG, Y.; LI, M.; XIE, S. H.; TU, B..ZHAO, D. Y. A simple melt impregnation method to synthesize ordered mesoporous carbon and carbon nanofiber bundles with graphitized structure from pitches. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 17320-17328, 2004.
- 156 JENKINS, G.; KAWAMURA, K..BAN, L. **Formation and structure of polymeric carbons**. Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences: The Royal Society, 1972. p. 501-517.
- 157 WANG, X.; LIANG, C..DAI, S. Facile synthesis of ordered mesoporous carbons with high thermal stability by self-assembly of resorcinol- formaldehyde and block copolymers under highly acidic conditions. **Langmuir**, v. 24, p. 7500-7505, 2008.
- 158 HU, J.; NOKED, M.; GILLETTE, E.; GUI, Z..LEE, S. B. Capacitance behavior of ordered mesoporous carbon/Fe₂O₃ composites: Comparison between 1D cylindrical, 2D hexagonal, and 3D bicontinuous mesostructures. **Carbon**, v. 93, p. 903-914, 2015.

- 159 CHAN, P..MAJID, S. Layer by Layer Ex-Situ Deposited Cobalt-Manganese Oxide as Composite Electrode Material for Electrochemical Capacitor. **PloS one**, v. 10, p. e0129780, 2015.
- 160 ZHANG, X.; ZHANG, Y.-C..ZHANG, J.-W. A highly selective electrochemical sensor for chloramphenicol based on three-dimensional reduced graphene oxide architectures. **Talanta**, v. 161, p. 567-573, 2016.
- 161 KONG, F.-Y.; CHEN, T.-T.; WANG, J.-Y.; FANG, H.-L.; FAN, D.-H..WANG, W. UV-assisted synthesis of tetrapods-like titanium nitride-reduced graphene oxide nanohybrids for electrochemical determination of chloramphenicol. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 225, p. 298-304, 2016.