UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Química de São Carlos
Departamento de Físico Química

Thiago Serafim Martins

**Desenvolvimento de um sensor eletroquímico para furosemida
baseado em superfície de grafite de lápis modificada com filme
polimérico de Ni-Salen e nanopartículas de $\text{Ni(OH)}_2/\text{C}$**

São Carlos

2018

Thiago Serafim Martins

Desenvolvimento de um sensor eletroquímico para furosemida baseado em superfície de grafite de lápis modificada com filme polimérico de Ni-Salen e nanopartículas de Ni(OH)₂/C

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Sergio Antonio Spinola Machado

São Carlos

2018

Dedico este trabalho aos meus avós, Oswaldo Alves Martins e Ruth Tassinari Alves Martins por acreditarem em mim e pelo incentivo à sabedoria desde sempre.

AGRADECIMENTOS

Aos meus avós, Ruth e Oswaldo, pelo carinho, compreensão e por estarem sempre ao meu lado. Não tenho palavras para descrever a importância dos dois em minha formação pessoal e profissional.

Ao meu amigo, Sergio Antonio Marques de Lima pelo carinho e incentivo a minha formação.

Ao José Luiz Bott Neto pelas contribuições e enriquecimento deste projeto, além do companheirismo e apoio nessa fase tão importante em minha vida.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Sergio Antonio Spinola Machado, pela oportunidade, pelo apoio, por fornecer suporte e pelas discussões que me ajudaram a enriquecer este trabalho.

Ao Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli por fornecer suporte e pelas discussões que me ajudaram a enriquecer este trabalho.

Aos colegas e amigos de laboratório que conheci durante estes dois anos de mestrado.

Ao Instituto de Química de São Carlos por todo suporte estrutural (biblioteca, salas, Central de Análises Químicas Instrumentais - CAQI, oficinas de mecânica e vidraria) e pessoal (corpo docente, funcionários e técnicos) que juntos proporcionaram auxílio na realização deste projeto.

Muito Obrigado!

RESUMO

Neste trabalho, um sensor eletroquímico baseado em grafite de lápis modificado via eletropolimerização do monômero de N , N' - bis(salicilideno)etilenodiaminoníquel (II) na presença de nanopartículas de Ni(OH)₂ suportadas em carbono (chamado aqui de [Ni(salen)] e Ni(OH)₂/C) foi desenvolvido e investigado para quantificação de furosemida (FUR) em meio alcalino. O sensor eletroquímico e seus componentes foram caracterizados por técnicas físico-químicas, enquanto que o processo de oxidação da FUR foi investigado por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier *in situ* (FTIV *in situ*). Estes resultados indicam que a oxidação da FUR nestas condições leva à formação de 2-amino-4-cloro-5-sulfamoilbenzoato e 5-hidroxi-furano-2-carboxilato. A resposta eletroquímica do eletrodo de grafite modificado (EGM) para a determinação de FUR foi medida por voltametria cíclica (VC). A curva analítica (mudança de corrente de pico voltamétrico versus concentração de FUR) apresentou uma faixa linear de $2,5 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ a $2,7 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ com um limite de detecção calculado tão baixo quanto $1,4 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ nas condições otimizadas, que é menor do que os valores relatados na literatura. A sensibilidade ultrabaixa obtida com sensor desenvolvido foi atribuída a um efeito sinérgico entre o filme de poli[Ni(salen)] e as nanopartículas de Ni(OH)₂/C.

Palavras-chave: furosemida, sensor eletroquímico, polímero condutor, [Ni(salen)], nanopartículas de Ni(OH)₂.

Capítulo 2 — Objetivos

2 OBJETIVO

O objetivo principal do trabalho foi desenvolver um sensor eletroquímico baseado em grafite de lápis modificado via eletropolimerização do monômero [Ni(salen)] na presença de nanopartículas de Ni(OH)₂/C para a quantificação de furosemida.

Para isso, foi necessário a realização das seguintes etapas:

- Sintetizar o monômero [Ni(salen)] e as nanopartículas de Ni(OH)₂ suportadas em carbono;
- Caracterizar os eletrodos modificados e seus constituintes por difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia de ultravioleta-visíveis (UV-Vis), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de alta resolução (AR-MET), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIV) *ex-situ* e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS, do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*).
- Investigar o desempenho do eletrodo de grafite modificado para detecção da furosemida, bem como sua reprodutibilidade e estabilidade em meio alcalino por voltametria cíclica;
- Investigar o mecanismo da reação de oxidação da furosemida por espectroscopia de FTIV *in situ*.

Capítulo 5 — Conclusões

5 CONCLUSÕES

A síntese elaborada de um eletrodo de grafite de lápis modificado por eletropolimerização do monômero [Ni(salen)] na presença de uma mistura de nanopartículas de α e β -Ni(OH)₂ com tamanho médio de 2 nm em carbono resultou em um sensor muito sensível para quantificação da FUR, o que possibilita seu emprego também no controle do *doping* esportivo. As superfícies nanoestruturadas apresentaram um comportamento bastante catalítico por meio da oxidação da molécula orgânica, gerando a detecção eletroanalítica com o menor limite de detecção disponível na literatura ($1,4 \times 10^{-10}$ mol L⁻¹). Isso foi associado ao mecanismo de eletro-oxidação, conforme determinado por medidas espectroscopia de FTIV *in situ*. Estes estudos indicaram que as espécies oxigenadas de níquel são ativas para oxidação em meio alcalino da FUR conduzindo a formação de 2-amino-4-cloro-5-sulfamoilbenzoato e 5-hidroxi-furano-2-carboxilato. O sensor eletroquímico mostrou excelente estabilidade e baixa sensibilidade para moléculas interferentes selecionadas de interesse.