

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

SANTIAGO LIMA STOBBE

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS UTILIZANDO EXTRATOS
VEGETAIS E APLICAÇÃO NA CONSTRUÇÃO DE ELETRODOS MODIFICADOS

PONTA GROSSA
2025

SANTIAGO LIMA STOBBE

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS UTILIZANDO EXTRATOS
VEGETAIS E APLICAÇÃO NA CONSTRUÇÃO DE ELETRODOS MODIFICADOS

Dissertação apresentada à banca examinadora, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Química, do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Profª Drª Christiana Andrade Pessoa

Coorientadora: Profª Drª Cássia Gonçalves Magalhães

PONTA GROSSA
2025

S863 Stobbe, Santiago Lima
Síntese de nanopartículas metálicas utilizando extratos vegetais e aplicação na construção de eletrodos modificados / Santiago Lima Stobbe. Ponta Grossa, 2025.
67 f.

Dissertação (Mestrado em Química - Área de Concentração: Química), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Christiana Andrade Pessôa.
Coorientadora: Profa. Dra. Cássia Gonçalves Magalhães.

1. Extrato vegetal. 2. Síntese verde. 3. Nanopartículas metálicas. 4. Eletroquímica. I. Pessôa, Christiana Andrade. II. Magalhães, Cássia Gonçalves. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Química. IV.T.

CDD: 620.5

TERMO DE APROVAÇÃO

SANTIAGO LIMA STOBBE

“SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS UTILIZANDO EXTRATOS VEGETAIS PARA APLICAÇÃO NA CONSTRUÇÃO DE ELETRODOS MODIFICADOS”

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Documento assinado digitalmente
 **CHRISTIANA ANDRADE PESSOA**
Data: 14/11/2025 12:14:51-0900
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Orientadora Prof.^a Dra. Christiana Andrade Pessoa
UEPG/PR

Documento assinado digitalmente
 **ROBERTA ANTIGO MEDEIROS**
Data: 05/09/2025 08:27:42-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof.^a Dra. Roberta Antigo Medeiros
UEL/PR

Documento assinado digitalmente
 **JAREM RAUL GARCIA**
Data: 25/10/2025 14:04:37 -0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Jarem Raul Garcia
UEPG/PR

Ponta Grossa, 26 de agosto de 2025

RESUMO

A nanotecnologia é uma área em ascensão, com destaque para as nanopartículas metálicas (MNPs) devido à sua elevada área superficial, propriedades condutoras e eletrocatalíticas. Contudo, os métodos sintéticos convencionais são frequentemente prejudiciais ao meio ambiente. Diante disso, este trabalho buscou uma abordagem de síntese verde, utilizando extratos etanólicos das folhas de *Thuja orientalis* (cedrinho - CED) e *Eugenia uniflora* L (pitangueira-PIT). O objetivo principal foi sintetizar nanopartículas de ouro (AuNPs) e prata (AgNPs), utilizando os extratos como agentes redutores e estabilizantes. A síntese das nanopartículas foi otimizada e os materiais caracterizados por diversas técnicas, incluindo UV-Vis, FTIR, MEV, DLS, potencial Zeta, compostos fenólicos totais, flavonoides totais, DPPH e FRAP. As AuNPs-CED e AuNPs-PIT obtidas mostraram-se esféricas, com raios hidrodinâmicos de 24,79 nm e 19,37 nm e estabilidades de -39,9 mV e -36,8 mV, respectivamente. Por outro lado, as AgNPs-CED e AgNPs-PIT apresentaram respectivamente tamanhos de 20,11 nm e 38,51 nm, com estabilidades de -33,5 mV e -30,0 mV. As nanopartículas foram aplicadas na modificação de eletrodos de carbono cerâmico (ECC) e eletrodos de pasta de carbono (EPC). Enquanto nos ECCs a modificação não aumentou as correntes de pico e elevou a resistência à transferência de carga (R_{ct}), a incorporação das AuNPs nos EPCs resultou no aumento das correntes de pico e na redução dos valores de R_{ct} . Os EPCs modificados com AuNPs-CED e AuNPs-PIT foram, então, aplicados na detecção dos analitos dopamina (DOPA) e prometazina (PMTZ). Para a detecção de dopamina, o EPC/AuNPs-PIT apresentou os resultados mais promissores, com limite de detecção (LOD) de 0,006 $\mu\text{mol/L}$ e limite de quantificação (LOQ) de 0,17 $\mu\text{mol/L}$. Na detecção de prometazina, o EPC/AuNPs-CED obteve LOD e LOQ de 0,013 $\mu\text{mol/L}$ e 0,04 $\mu\text{mol/L}$, respectivamente. Os resultados demonstram a eficácia dos extratos de CED e PIT na síntese de nanopartículas, especialmente as AuNPs. A modificação dos eletrodos de pasta de carbono com as AuNPs sintetizadas mostrou-se uma abordagem promissora para a determinação eletroquímica de DOPA e PMTZ com alta sensibilidade.

PALAVRAS-CHAVE: Extrato vegetal; síntese verde; nanopartículas metálicas; eletroquímica; dopamina; prometazina.

ABSTRACT

Nanotechnology is a growing field, with special emphasis on metallic nanoparticles (MNPs) due to their high surface area, conductive properties, and electrocatalytic behavior. However, conventional synthetic methods are often harmful to the environment. In this context, this work aimed at a green synthesis approach using ethanolic extracts from the leaves of *Thuja orientalis* (cedrinho – CED) and *Eugenia uniflora* L. (pitangueira – PIT). The main objective was to synthesize gold nanoparticles (AuNPs) and silver nanoparticles (AgNPs), using the extracts as reducing and stabilizing agents. The nanoparticle synthesis was optimized, and the materials were characterized through several techniques, including UV-Vis, FTIR, SEM, DLS, Zeta potential, total phenolic compounds, total flavonoids, DPPH, and FRAP. The obtained AuNPs-CED and AuNPs-PIT were spherical, with hydrodynamic radii of 24.79 nm and 19.37 nm, and zeta potential values of -39.9 mV and -36.8 mV, respectively. On the other hand, AgNPs-CED and AgNPs-PIT showed sizes of 20.11 nm and 38.51 nm, with zeta potentials of -33.5 mV and -30.0 mV, respectively. The nanoparticles were applied in the modification of ceramic carbon electrodes (CCE) and carbon paste electrodes (CPE). While the modification of the CCEs did not enhance peak currents and increased charge transfer resistance (R_{ct}), the incorporation of AuNPs into the CPEs resulted in an increase in peak currents and a reduction in R_{ct} values. The CPEs modified with AuNPs-CED and AuNPs-PIT were then applied in the detection of the analytes dopamine (DOPA) and promethazine (PMTZ). For dopamine detection, the CPE/AuNPs-PIT electrode yielded the most promising results, with a limit of detection (LOD) of 0.006 $\mu\text{mol/L}$ and a limit of quantification (LOQ) of 0.17 $\mu\text{mol/L}$. In the detection of promethazine, the CPE/AuNPs-CED electrode achieved an LOD of 0.013 $\mu\text{mol/L}$ and an LOQ of 0.04 $\mu\text{mol/L}$. The results demonstrate the effectiveness of the CED and PIT extracts in nanoparticle synthesis, especially for AuNPs. The modification of carbon paste electrodes with the synthesized AuNPs proved to be a promising approach for the electrochemical determination of DOPA and PMTZ with high sensitivity.

KEYWORDS: Plant extract; green synthesis; metallic nanoparticles; electrochemistry; dopamine; promethazine.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Moléculas presentes no óleo essencial e extrato de plantas do gênero <i>Thuja</i> . A: tujona; B: fenchona; C: α -pineno; D: robustaflavona; E: catequina.....	19
Figura 2 - Alguns compostos presentes nas folhas de pitangueira. A: antraquinona; B: estradiol (esteroide); C: quercetina (flavonoide).....	20
Figura 3 - Corpo de eletrodo de pasta de carbono.....	29
Figura 4 - Eletrodo de carbono cerâmico.....	30
Figura 5 - Espectros na região do UV-Vis das nanopartículas de ouro (AuNPs) sintetizadas.....	35
Figura 6 - Espectros na região do ultravioleta-visível das nanopartículas de prata (AgNPs) sintetizadas.....	35
Figura 7 - Imagens MEV/FEG realizadas para as AuNPs-CED (A); AuNPs-PIT (B); AgNPs-CED (C) e AgNPs-PIT (D).....	36
Figura 8 - Espectros FTIR das AuNPs sintetizadas.....	37
Figura 9 - Estrutura de algumas das principais moléculas presentes no extrato de cedrinho. A: amentoflavona; B: quercetina; C: ácido ascórbico.....	38
Figura 10 - Espectros de Infravermelho das AgNPs sintetizadas.....	39
Figura 11 - Voltamogramas cíclicos comparativos entre os eletrodos sem modificação (EPC) e modificados com os extratos vegetais de CED e PIT.....	42
Figura 12 - Voltamogramas cíclicos dos EPCs não modificados e modificados com as MNPs (M=Ag e Au) estabilizadas nos extratos de CED e PIT.....	44
Figura 13 - Espectroscopias de impedância eletroquímica (EIE) comparativas entre os EPCs modificados.....	45
Figura 14 - Estudos em diferentes velocidades de varredura realizados com os eletrodos: (A) EPC; (B) EPC/CED; (C) EPC/ PIT; (D) EPC/AuNPs-CED; (E) EPC/AuNPs-PIT; (F) EPC/AgNPs-CED; (G) EPC/AgNPs-PIT.....	46
Figura 15 - Voltamogramas cíclicos dos ECC não modificados e modificados com as MNPs (M=Ag e Au) estabilizadas nos extratos de CED e PIT.....	48
Figura 16 - Espectroscopias de impedância eletroquímica (EIE) comparativas entre os ECCs modificados.....	50
Figura 17 - Estudos de velocidade realizados com os eletrodos: A: ECC; B: ECC/CED; C: ECC/ PIT; D: ECC/AuNPs-CED; E: ECC/AuNPs-PIT; F: ECC/AgNPs-	

CED; G: ECC/AgNPs-PIT.....	52
Figura 18 - Voltamogramas cíclicos da prometazina com os EPC. A: EPC, EPC/CED e EPC/AuNPs-CED; B: EPC, EPC/PIT e EPC/AuNPs-PIT.....	55
Figura 19 - Mecanismo de oxidação da dopamina.....	55
Figura 20 - Estudo de velocidade realizado com os eletrodos EPC/AuNPs-CED e EPC/AuNPs-PIT para dopamina.....	56
Figura 21 - Voltamogramas de pulso diferencial do EPC/AuNPs-CED e EPC/AuNPs-PIT no meio de dopamina e gráfico de $I_p \times [dopamina]$	57
Figura 22 - Voltamogramas cíclicos da prometazina com os EPC. A: EPC, EPC/CED e EPC/AuNPs-CED; B: EPC, EPC/PIT e EPC/AuNPs-PIT.....	58
Figura 23 - Voltamograma cíclico da prometazina destacando as 3 I_p	59
Figura 24 - Mecanismo de oxidação da prometazina.....	59
Figura 25 - Voltamogramas de pulso diferencial do EPC/AuNPs-CED e EPC/AuNPs-PIT no meio de dopamina e gráfico de $I_p \times [prometazina]$	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Ensaios realizados no planejamento fatorial e resultados de tamanho e estabilidade (obtidos a partir de DLS e potencial zeta, respectivamente) de AuNPs nos extratos de cedrinho (C) e pitanga (P).....	32
Tabela 2 - Ensaios realizados no planejamento fatorial e resultados de tamanho e estabilidade (obtidos a partir de DLS e Potencial Zeta, respectivamente) de AgNPs nos extratos de cedrinho (C) e pitanga (P).....	33
Tabela 3 - Principais bandas observadas nos espectros de FTIR dos extratos e NPs estabilizadas com os extratos.....	37
Tabela 4 - Principais bandas observadas nos espectros de FTIR dos extratos e NPs estabilizadas com os extratos.....	40
Tabela 5 - Valores referentes as análises de compostos fenólicos e flavonoides totais, DPPH e FRAP.....	41
Tabela 6 - Comparações de correntes de pico de redução (I_{pc}) e oxidação (I_{pa}), potenciais de pico de redução (E_{pc}) e oxidação (E_{pa}) e resistência a transferência de carga (R_{ct}) dos EPC confeccionados.....	43
Tabela 7 - Relação entre a corrente de pico de redução (I_{pr}) e velocidade de varredura (v) e raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$).....	47
Tabela 8 - Comparações de correntes de pico de redução (I_{pc}) e oxidação (I_{pa}), potenciais de pico de redução (E_{pc}) e oxidação (E_{pa}) e resistência a transferência de carga (R_{ct}) dos ECC confeccionados.....	49
Tabela 9 - Relação observada entre a corrente de pico catódico (I_{pc}) e velocidade de varredura (v) e raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$).....	53
Tabela 10 - Valores de R^2 referentes as retas obtidas utilizando valores de I_p para processos adsorptivos e difusionais e coeficiente angular para processos mistos para os eletrodos EPC/AuNPs-CED e EPC/AuNPs-PIT.....	56
Tabela 11 - Valores comparativos de LOD e LOQ de dopamina de diferentes eletrodos modificados.....	58
Tabela 12 - Valores de R^2 referentes as retas obtidas utilizando valores de I_p para processos adsorptivos e difusionais e coeficiente angular para processos mistos para os eletrodos EPC/AuNPs-CED e EPC/AuNPs-PIT.....	60
Tabela 13 - Valores comparativos de LOD e LOQ de dopamina de diferentes eletrodos modificados.....	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA – Ácido ascórbico

AgNPs – Nanopartículas de prata

AuNPs – Nanopartículas de ouro

CA – Cafeína

CED – Cedrinho

CMC – Carboximetilcelulose

DLS – *Dynamic Light Scattering* (Espalhamento Dinâmico de Luz)

DPPH – 2,2-difenil-1-picril-hidrazila

DRX – Difractometria de raios X

ECC – Eletrodo de carbono cerâmico

ECC/AgNPs – Eletrodo de carbono cerâmico modificado com nanopartículas de prata

ECC/AgNPs-CED – Eletrodo de carbono cerâmico modificado com nanopartículas de prata estabilizadas e reduzidas com extrato de cedrinho

ECC/AgNPs-PIT – Eletrodo de carbono cerâmico modificado com nanopartículas de prata estabilizadas e reduzidas com extrato de pitanga

ECC/AuNPs – Eletrodo de carbono cerâmico modificado com nanopartículas de ouro

ECC/AuNPs-CED – Eletrodo de carbono cerâmico modificado com nanopartículas de ouro estabilizadas e reduzidas com extrato de cedrinho

ECC/AuNPs-PIT – Eletrodo de carbono cerâmico modificado com nanopartículas de ouro estabilizadas e reduzidas com extrato de pitanga

ECC/CED – Eletrodo de carbono cerâmico modificado com extrato de cedrinho

ECC/PIT – Eletrodo de carbono cerâmico modificado com extrato de pitanga

ECV – Eletrodo de carbono vítreo

EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica

E_p – Potencial de pico

E_{pa} – Potencial de pico anódico

EPC – Eletrodo de pasta de carbono

E_{pc} – Potencial de pico catódico

EPC/AgNPs – Eletrodo de pasta de carbono modificado com nanopartículas de prata

EPC/AgNPs-CED – Eletrodo de pasta de carbono modificado com nanopartículas de prata estabilizadas e reduzidas com extrato de cedrinho

EPC/AgNPs-PIT – Eletrodo de pasta de carbono modificado com nanopartículas de prata estabilizadas e reduzidas com extrato de pitanga

EPC/AuNPs – Eletrodo de pasta de carbono modificado com nanopartículas de ouro

EPC/AuNPs-CED – Eletrodo de pasta de carbono modificado com nanopartículas de ouro estabilizadas e reduzidas com extrato de cedrinho

EPC/AuNPs-PIT – Eletrodo de pasta de carbono modificado com nanopartículas de ouro estabilizadas e reduzidas com extrato de pitanga

EPC/CED – Eletrodo de pasta de carbono modificado com extrato de cedrinho

EPC/PIT – Eletrodo de pasta de carbono modificado com extrato de pitanga

FRAP – *Ferric reducing antioxidant power* (ensaio de poder antioxidante redutor férrico)

FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier)

i_p – Corrente de pico

i_{pa} – Corrente de pico anódica

i_{pc} – Corrente de pico catódica

LOD – Limite de detecção

LOQ – Limite de quantificação

MEV-FEG (SEM) – *Field Emission Gun - Scanning Electron Microscopy* (Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo)

MNPs – Nanopartículas metálicas

MRSA – *Methicillin-resistant Staphylococcus aureus* (*S. aureus* resistente a meticilina)

MSSA – *Methicillin-sensitive Staphylococcus aureus* (*S. aureus* suscetível à meticilina)

MTMOS – Metiltrimetoxisilano

NPs – Nanopartículas

PBS – *Phosphate buffered saline* (Tampão fosfato-salino)

PIT – Pitanga

R_{ct} – Resistência a transferência de carga

RF – Riboflavina

TEM – Transmission Electron Microscopy (Microscopia eletrônica de transmissão)

TFC – *Total flavonoids compounds* (Teor de flavonoides totais)

TPC – *Total phenolic compounds* (Teor de compostos fenólicos totais)

UA – Ácido úrico

UV-Vis – Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível

VC – Voltametria cíclica

XA – Xantina

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 SÍNTESE VERDE E NANOPARTÍCULAS METÁLICAS	16
2.2 ASPECTOS FITOQUÍMICOS DA <i>Thuja orientalis</i> E <i>Eugenia uniflora</i>	19
2.3 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS PARA A MODIFICAÇÃO DE ELETRODOS A BASE DE CARBONO	21
2.3.1 Eletrodos de pasta de carbono (EPC)	21
2.3.2 Eletrodos de Carbono Cerâmico (ECC)	23
2.4 DOPAMINA E PROMETAZINA	24
3 OBJETIVOS	27
3.1 OBJETIVO GERAL	27
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
4 METODOLOGIA	28
4.1 PREPARO DOS EXTRATOS VEGETAIS	28
4.2 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS METÁLICAS (AuNPs)	28
4.3 CONFECÇÃO DOS ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO (EPC)	29
4.4 CONFECÇÃO DOS ELETRODOS DE CARBONO CERÂMICO (ECC)	29
4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS E EXTRATOS	31
4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS METÁLICAS	32
5.2 ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO	42
5.3 ELETRODOS DE CARBONO CERÂMICO	48
5.4 APLICAÇÃO DOS EPC/AuNPs PARA A DETECÇÃO DE FÁRMACOS	54
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	63
REFERÊNCIAS	64

1 INTRODUÇÃO

Hoje em dia a nanotecnologia é um ramo muito explorado por conta de propriedades ópticas e físico-químicas que não são vistas na escala macro que só podem ser encontradas na escala nanométrica, devido a sua elevada superfície de contato (Alberti *et al.*, 2021; Slepicka *et al.*; 2019). As nanopartículas (NPs) podem assumir diferentes formas que podem afetar diretamente sua aplicação (Slepicka *et al.*; 2019). Devido a sua alta energia superficial, as suspensões coloidais de NPs requerem a presença de um agente estabilizante para impedir sua agregação, podendo ele conferir uma estabilização eletrostática, uma estabilização polimérica ou um tratamento químico da superfície (Ramkumar *et al.*, 2017; Slepicka *et al.*; 2019).

A utilização de métodos verdes para a síntese de NPs traz diversas vantagens para a obtenção desses materiais, já que podem ser obtidos de fontes naturais como as algas marinhas e extratos vegetais, os quais são menos nocivos ao meio ambiente (Carvalho *et al.*, 2018; Cruz; Gallio; Gatto, 2020). Tais substratos podem atuar como agentes redutores e até mesmo estabilizar as nanopartículas metálicas dependendo da sua composição (Rocha, 2010). Por exemplo, Cruz, Gallio e Gatto (2020) realizaram um estudo da capacidade redutora e estabilizadora do extrato etanólico de *Eucalyptus dunnii* para síntese de nanopartículas de ZnO, que apresentaram um diâmetro médio de 32,24 nm. O extrato foi caracterizado, apresentando diversos compostos fenólicos em sua estrutura, assim como ácidos carboxílicos, grupos que podem ter sido responsáveis pelo processo de redução do ZnO, além de auxiliar na estabilização das nanopartículas metálicas pelo volume dos grupos.

Devido a suas propriedades únicas, uma área onde as NPs são muito estudadas é a eletroquímica, uma vez que a incorporação desse material no corpo de eletrodos de carbono pode aprimorar a resposta do dispositivo (Baranwal, 2022). A modificação dos eletrodos envolvendo nanopartículas é uma das áreas de investigação mais ativas no campo da ciência moderna, pois elas possuem certas propriedades funcionais que não são possíveis verificar em escala macroscópica. As nanopartículas metálicas possuem tamanho entre 1 e 100 nm, apresentam propriedades ópticas, eletrônicas, magnéticas diferenciadas, além de possuírem biocompatibilidade e elevada área superficial quando comparadas com materiais compostos, impactando diretamente no ramo industrial, eletrônico, químico e da

medicina (Lopes, 2020; Dimas; Facio; Galindo, 2022). Alguns estudos vêm utilizando nanopartículas de platina para modificação de eletrodos compósitos, esses trabalhos evidenciaram uma melhor resposta do eletrodo quando comparado a eletrodos de carbono vítreo e Pt submetidos às mesmas condições, além disso, mostraram uma maior estabilidade e reprodutibilidade durante o estudo (Ciórcero, 2019). Por conta da alta energia superficial das nanopartículas, elas tendem a se agregar, necessitando da utilização de agentes estabilizantes em sua síntese, a fim de que sua agregação seja evitada e para que haja controle em seu tamanho.

Mais recentemente, um dos eletrodos que está em estudo são os de carbono cerâmico (ECC), que são explorados como sensores eletroquímicos por conta da sua superfície porosa, permitindo maior contato ativo dele pode ser renovada a partir de polimento. Além disso, eles apresentam uma alta estabilidade e sua fabricação é simples e versátil. A obtenção dos ECCs é realizada a partir de uma reação inorgânica em duas etapas. Primeiramente ocorre a hidrólise do grupo alcóxido (o mais utilizado é o metiltrimetoxisilano) seguida da condensação do grupo silanol em meio ácido. Após a formação do gel, é adicionado à matriz de sílica um material de carbono (grafite, grafeno, nanotubos de carbono, dentre outros), possibilitando a sua construção em diferentes tamanhos (Skeika, 2010; Habibi *et al.*, 2022). Esses, por sua vez, também podem ser modificados com biomoléculas, complexos e nanopartículas metálicas, de maneira a influenciar nas propriedades condutoras, morfológicas e mecânicas do eletrodo que, consequentemente, estarão refletidas em suas propriedades eletroquímicas (Assis, 2012; Habibi *et al.*, 2022).

Outro tipo de eletrodo de fácil modificação e construção, são baratos e apresentam boa resposta, são os eletrodos de pasta de carbono (EPC), os quais são obtidos a partir da mistura do grafite (ou também outros materiais de carbono) com um líquido hidrofóbico para formação da pasta, que é inserido em um tubo de teflon ou vidro (Tajik *et al.*, 2020; Zamarchi, 2019). Os EPCs ainda são ecologicamente corretos e não tóxicos, em contrapartida alguns problemas eletroquímicos em termos de detecção, como baixa sensibilidade, cinética lenta de transferência de elétrons e menor estabilidade em determinadas soluções sendo necessário utilizar quantidades otimizadas de reagentes para que se reduza as suas limitações (Tajik *et al.*, 2020).

Tesfaye, Negash e Tessema (2022) modificaram EPCs com nanopartículas de ZnO para detecção de vitamina B2 no leite. O eletrodo se mostrou eficiente e seletivo na presença da vitamina analisada. Os mesmos eletrodos modificados com nanopartículas de Fe₂O₃ (Moustafa *et al.*, 2022) também se mostraram eficientes para detecção da vitamina B6, incrementando a sensibilidade do sensor.

Boumya *et al.* (2022) destacam que o ECC, quando modificado, possui correntes de pico maiores que o ECC não modificado, revisando diversas modificações na composição do eletrodo, não somente nanopartículas, como também nanotubos de carbono, grafeno, líquido iônicos, líquidos hidrofóbicos, polímeros impressos molecularmente e receptores biológicos. Os autores enfatizaram que o maior problema nesses eletrodos foi relativo ao tempo de secagem, que variou de 24-72 horas. Em contraponto, sua vida útil é longa, necessitando apenas de polimento para que possa ser utilizado novamente.

Diante do exposto, as amplas aplicações de nanopartículas as tornam um alvo interessante de estudo. De forma geral, a síntese faz uso de agentes redutores nocivos ao meio ambiente (Hacke; Lima; Kuss, 2022; Ying *et al.*, 2019) como o borohidreto de sódio e citrato de sódio (Karimadom; Kornweitz, 2021) fazendo-se necessário buscar alternativas sustentáveis para produzi-las. Uma das medidas é a utilização de extratos vegetais para realizar a redução dos metais, uma vez que as moléculas presentes nas folhas, frutos, raízes e caule de plantas podem atuar tanto como um agente redutor para formação dos nanomateriais e também como agente estabilizador, devido a presença de compostos volumosos e carregados na sua composição (Franzolin *et al.*, 2022; Ying *et al.*, 2022). As biomoléculas presentes nos extratos ainda podem contribuir para outros fins e aplicações dos dispositivos, em que serão utilizadas com o intuito de potencializar propriedades antifúngicas, antivirais e antimicrobianas.

Por fim, destaca-se a importância da presente pesquisa pelo uso de um método ambientalmente amigável para obtenção de nanopartículas de ouro e prata, utilizando extratos etanólicos de *Thuja orientalis* (cedrinho) e *Eugenia uniflora* L. (pitangueira), que são plantas de ampla ocorrência no território brasileiro, e visando a aplicação das nanopartículas em dois tipos de eletrodos de carbono diferentes com futuras aplicações como sensores eletroquímicos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SÍNTESE VERDE E NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

A síntese de nanopartículas metálicas (MNps) por meio de métodos verdes tem se destacado como uma abordagem promissora devido à sua eficiência, baixo custo e impacto ambiental reduzido. A vantagem do uso de extratos vegetais é que esses são ricos em compostos como flavonoides, terpenoides e taninos, os quais podem atuar na redução de íons metálicos, resultando em nanopartículas com tamanho e morfologia controlados (Ying *et al.*, 2020; Franzolin *et al.*, 2022).

Essghaier *et al.* (2022) demonstraram a síntese bem-sucedida de AgNPs utilizando um extrato aquoso de folhas mistas de *Olea europaea* (oliveira) e *Pistacia lentiscus* (lentisco). Neste estudo, o extrato vegetal atuou como agente redutor e estabilizador na formação das AgNPs, resultando em partículas com propriedades antimicrobianas aprimoradas. Além disso, as AgNPs exibiram atividade antioxidante, destacando seu potencial para aplicações biomédicas e farmacêuticas (Essghaier *et al.*, 2022).

A síntese de AgNPs utilizando extrato aquoso de casca de *Picea abies* L. (pinheiro) tem sido objeto de estudo em pesquisas recentes. Tanase *et al.* (2020) exploraram a síntese de AgNPs a partir desse extrato e investigaram sua atividade contra MSSA (*S. aureus* suscetível à meticilina), MRSA (*S. aureus* resistente a meticilina), *E. coli*, *K. pneumoniae* e *P. aeruginosa*. Foi observada uma maior inibição de crescimento promovida pelas AgNPs quando comparadas com o extrato aquoso e a solução de nitrato de prata.

Goh, Cheok e Yeap (2022) realizaram um estudo utilizando extrato aquoso cascas de banana para redução de AgNPs e aplicando-las na conservação de pedaços de banana juntamente com carboximetilcelulose (CMC). Os resultados foram analisados por meio da observação diária dos pedaços recobertos com a suspensão e somente com a CMC. A comprovação da formação das nanopartículas foi evidenciada por análises de infravermelho com a banda de 520 nm^{-1} referente ao estiramento vibracional da ligação Ag-O e por análises de imagem de microscopia eletrônica de varredura. Os autores concluíram que o pedaço de banana sem

suspensão de AgNPs desenvolveu mofo com o passar dos dias, enquanto o tratado com as NPs permaneceu inalterado.

Há vários trabalhos que descrevem a utilização de plantas das famílias *Cupressaceae* e *Myrtaceae* na síntese de nanopartículas metálicas. A pesquisa de Srivasta (2012) destacou a importância de propriedades redutoras das folhas de *Thuja orientalis* Linn, que podem ser utilizadas para síntese de nanopartículas.

Para o gênero *Eugenia*, verificou-se a eficiência do extrato metanólico de folhas de *E. roxburghii* para síntese de AgNPs, já que apresentaram tamanho médio de 24 nm e boa estabilidade (-37,8 mV). Os autores utilizaram essa combinação extrato-nanopartícula para avaliar a inibição do crescimento das bactérias *S. aureus*, *E. coli*, *P. aeruginosa* e *V. cholera*, constatando sua eficácia (Giri *et al.*, 2022).

O trabalho de Kumar *et al.* 2016 propôs uma síntese de AgNPs utilizando o extrato aquoso dos frutos de *E. stipitata*, popularmente conhecido como araçá, espécie nativa da Amazônia. As nanopartículas que apresentaram formato esférico e um tamanho que variou de 15 – 45 nm. As AgNPs juntamente com o extrato tiveram seu potencial antioxidante avaliado pelo método de DPPH e evidenciaram expressiva atividade antioxidante.

Lopes *et al.* (2023) estudaram a possibilidade de sintetizar AgNPs fotorreduzidas juntamente com extrato aquoso misto de folhas e frutas de pitangueira e avaliaram a sua capacidade de atuarem como um sensor de identificação e quantificação de cisteína no leite. Os pesquisadores obtiveram sucesso na síntese, que levou a AgNPs esféricas com tamanho médio de 21 nm e estabilidade de -15,1 mV, ainda apresentando uma boa sensibilidade e seletividade na presença da cisteína, com limite de detecção de 3,8 nmol.L⁻¹.

A síntese verde de nanopartículas metálicas e a avaliação de seus efeitos em organismos-alvo representam uma área de pesquisa promissora com amplas aplicações potenciais em diversas áreas, desde a medicina até o controle de vetores (Gusmão; Albuquerque; Correia, 2024).

A pesquisa de Karamaj *et al.* (2022) investigou os efeitos da exposição de larvas de *Aedes aegypti* a um extrato aquoso de *Gracilaria crassa* (alga vermelha) e nanopartículas de ouro (AuNPs) sintetizadas com formato triangular e esférico que

apresentaram diâmetro de 18,7 a 93,7 nm. Os resultados revelaram que a mortalidade das larvas foi influenciada não apenas pelo estágio larval, mas também pela concentração do composto, evidenciando a importância da interação desses fatores na eficácia do tratamento. Além disso, análises estatísticas detalhadas foram realizadas para avaliar os efeitos dos compostos adicionados no meio de exposição, fornecendo evidências relevantes para futuras pesquisas no campo do controle de vetores (Karamaj *et al.*, 2022).

Nanopartículas têm desempenhado um papel significativo no desenvolvimento de materiais avançados e aplicações inovadoras. O estudo realizado por Ying *et al.* (2020) demonstrou a síntese bem-sucedida de AuNPs utilizando extrato de folha de *Lycoris aurea* (lírio aranha dourada), com um tamanho médio de 24,1 nm. Ademais, as AuNPs sintetizadas foram aplicadas com sucesso na modificação da superfície do eletrodo para a determinação eletroquímica de aspirina, com um limite de detecção de 11,3 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. A integração de AuNPs em biossensores têm demonstrado incremento significativo na sensibilidade, estabilidade e tempo de detecção destes dispositivos. As AuNPs são amplamente utilizadas devido a sua fácil preparação, excelente biocompatibilidade e capacidade de modificação de superfície (Ying *et al.*, 2020).

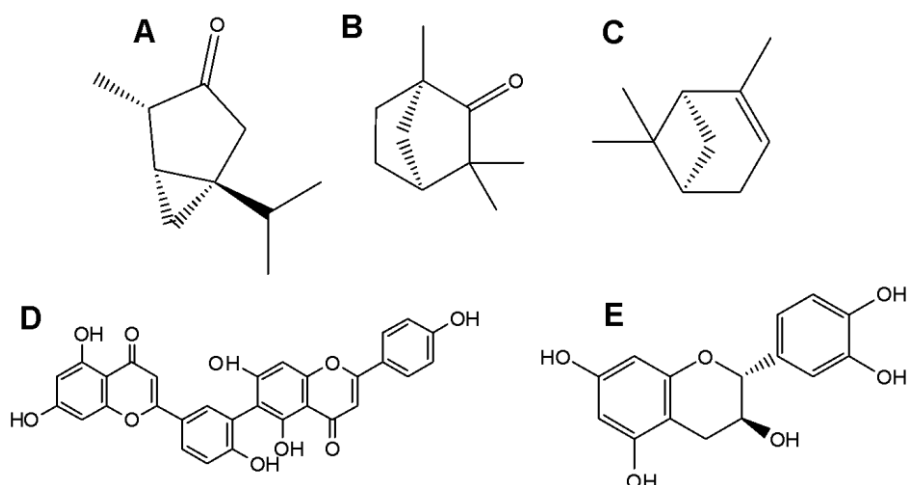
A síntese de nanopartículas utilizando extratos vegetais representa uma abordagem promissora para o desenvolvimento de novos materiais e aplicações em diversas áreas, incluindo a medicina e a eletrônica (Hacke; Lima; Kuss, 2022; Soliman *et al.*, 2022), evidenciando a importância da inovação e sustentabilidade na produção de nanomateriais com propriedades específicas e potencial terapêutico. Essa abordagem não apenas valoriza o uso de recursos naturais, mas também destaca o potencial terapêutico das nanopartículas obtidas por métodos verdes, especialmente no que se refere às suas propriedades antimicrobianas e antioxidantes que podem ser potencializadas quando utilizadas em conjunto, permitindo novas possibilidades para o desenvolvimento de estratégias sustentáveis e eficazes no combate a doenças infecciosas. Esses estudos estimulam o desenvolvimento de novas aplicações de nanopartículas em diversas áreas, incluindo medicina, cosméticos e indústria alimentícia.

2.2 ASPECTOS FITOQUÍMICOS DA *Thuja orientalis* E *Eugenia uniflora*

Thuja orientalis, conhecida popularmente como cedrinho, é uma planta exótica, pertencente à família Cupressaceae (Gupta; Sharma, 2021; Pradhan; Sarangdevot; Vyas, 2021). A espécie estudada é endêmica da região leste da América do Norte e é cultivada no norte da Europa, Brasil, China, Coreia, Japão e Índia como um arbusto ornamental (Pradhan; Sarangdevot; Vyas, 2021).

Gupta e Sharma (2020) destacam que as espécies de *Thuja* possuem a tujona (Figura 1A), isotujona, fenchona (Figura 1B), sabinas e α -pinenos (Figura 1C), presentes no óleo essencial, além de robustaflavona (Figura 1D) e catequina (Figura 1E), presentes nos extratos (Tech *et al.*, 2022).

Figura 1 - Moléculas presentes no óleo essencial e extrato de plantas do gênero *Thuja*. A: tujona; B: fenchona; C: α -pineno; D: robustaflavona; E: catequina.



Fonte: O autor.

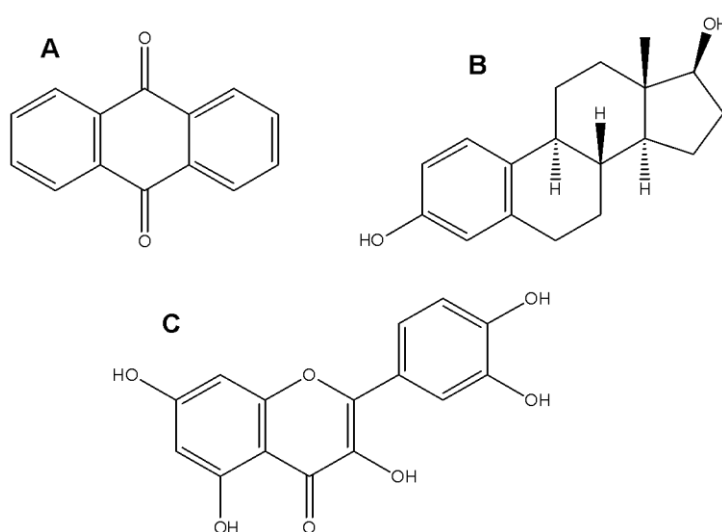
Algumas das aplicações da *Thuja sp.* estão relacionadas com o tratamento de doenças como asma, psoríase, carcinomas uterinos. Essas plantas ainda apresentam extensas aplicações biológicas, como estimulante do crescimento de cabelo, atividades antivirais, antialérgicas, bactericidas, antioxidantes, inseticida, nematicida e moluscicida (Gupta; Sharma, 2021; Pradhan; Sarangdevot; Vyas, 2021).

A *Eugenia uniflora* L. (pitangueira) pertence à família Myrtaceae, que é uma das principais famílias de árvores frutíferas de importância comercial no mundo, compreendendo aproximadamente 121 gêneros (Fidelis *et al.*, 2022). O gênero *Eugenia* abrange cerca de 500 espécies nativas da América do Sul, amplamente

distribuídas em regiões de clima tropical e subtropical, sendo a pitangueira a mais explorada cientificamente (Magalhães et al., 2025; Da Cunha *et al.*, 2016).

O potencial biológico reportado para *E. uniflora* está relacionado às atividades antiparasitária, antirreumática, anti-inflamatória e anti-cinetoplastídeos, atribuídas a constituintes químicos presentes nas folhas da planta. Tais compostos (Figura 2) incluem antraquinonas, esteroides, triterpenos, flavonoides, cineol, fenóis, heterosídeos de saponinas e taninos (Da Cunha *et al.*, 2016; Fidelis *et al.*, 2022).

Figura 2 - Alguns compostos presentes nas folhas de pitangueira. A: antraquinona; B: estradiol (esteroide); C: quercetina (flavonoide).



Fonte: O autor.

A presente pesquisa utilizando o extrato etanólico das folhas de *T. orientalis* e *E. uniflora* para síntese das nanopartículas metálicas se justifica, uma vez que a presença de moléculas químicas redutoras, como flavonoides e compostos fenólicos, em ambas as plantas pode favorecer a formação dos nanocompósitos. Há estudos descrevendo a síntese de AgNPs e ouro utilizando extratos vegetais, principalmente relacionados à família *Myrtaceae*, mas poucos trabalhos envolvendo o cedrinho e visando a aplicação em sensores eletroquímicos.

2.3 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS PARA A MODIFICAÇÃO DE ELETRODOS A BASE DE CARBONO

A pesquisa no desenvolvimento de eletrodos a base de carbono para a construção de sensores eletroquímicos têm avançado rapidamente devido a sua alta

demanda e melhorias tecnológicas constantes (Baranwal *et al.*, 2022). Os eletrodos de carbono oferecem uma solução de baixo custo e conveniente para a detecção de diversos analitos, podendo ser amplamente utilizados na agricultura e em diversas indústrias, sejam elas de alimentos, petróleo e farmacêuticas (Baranwal *et al.*, 2022). A popularidade dos sensores eletroquímicos advém de duas principais vantagens: a variabilidade dos sinais de medição, como voltagem, corrente, potência total ou impedância eletroquímica, e os baixos limites teóricos de detecção que resultam das diferenças entre correntes Faradaicas e não-Faradaicas (Baranwal *et al.*, 2022). A integração de nanomateriais e tecnologias avançadas têm contribuído significativamente para o desenvolvimento de sensores mais sensíveis e seletivos, abrindo novas possibilidades para aplicações futuras (Baranwal *et al.*, 2022).

Desta forma, a nanotecnologia desempenha um papel crucial no desenvolvimento de sensores eletroquímicos avançados, com um foco especial na síntese de nanopartículas metálicas, que visam melhorar o desempenho e a sensibilidade desses dispositivos. Em particular, a utilização de extratos de plantas como fonte para a síntese de AgNPs e AuNPs despertaram interesse por se tratar de uma abordagem verde e sustentável (Chelly *et al.*, 2021).

2.3.1 Eletrodos de pasta de carbono (EPC)

Dentre os métodos de construção de sensores eletroquímicos, os eletrodos a base de pasta de carbono, chamados EPC, têm sido utilizados há bastante tempo (Švancara *et al.*, 2009), promovendo a obtenção de dispositivos com alta seletividade e sensibilidade, além da sua facilidade de modificação. Os EPCs são construídos a partir da mistura de materiais de carbono, tais como grafite, nanotubos de carbono, carbono vítreo, dentre outros misturados a um líquido hidrofóbico como óleo mineral. A inclusão das MNPs tem como objetivo aprimorar a sensibilidade, seletividade e estabilidade desses dispositivos. Dois estudos recentes destacam-se nesse contexto: um sobre a detecção de metronidazol usando eletrodos de pasta de carbono modificados com AgNPs (Zoubir *et al.* 2022) e outro sobre a determinação simultânea de tirosina e ácido úrico utilizando eletrodos de pasta de carbono decorados com óxido de grafeno e nanopartículas de ouro (GO/AuNPs) (Garazhian; Bojdi; Behbahani, 2023).

O estudo de Zoubir *et al.* (2022) apresentou um método simples, rápido e de baixo custo para a detecção de metronidazol, utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com nanopartículas de prata (AgNPs/CPE). A caracterização morfológica e estrutural do eletrodo foi realizada por técnicas como difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (SEM) a fim de confirmar a incorporação das AgNPs no corpo do eletrodo. O sensor demonstrou uma ampla faixa linear de resposta (1,0 a 100,0 $\mu\text{mol.L}^{-1}$) e um limite de detecção (LOD) de 0,206 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. Além disso, o AgNPs/CPE evidenciou uma boa reprodutibilidade e estabilidade durante as medições voltamétricas, sendo eficaz na detecção de metronidazol em amostras de água e leite comercial.

Outro estudo, conduzido por Garazhian, Bojdi e Behbahani (2023), descreveu um método eficiente para a determinação simultânea de tirosina e ácido úrico (diferença de picos de 0,348 mV) utilizando um eletrodo de pasta de carbono decorado com óxido de grafeno e nanopartículas de ouro (GO/AuNPs/MCPE). As propriedades morfológicas e eletroquímicas do eletrodo foram analisadas por técnicas como XRD, TEM, espalhamento dinâmico de luz (DLS), potencial zeta, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e voltametria. O sensor mostrou uma ampla faixa linear de concentração para tirosina (0,14 - 340,00 $\mu\text{mol.L}^{-1}$) e ácido úrico (0,06 - 141,00 $\mu\text{mol.L}^{-1}$), com limites de detecção de 0,0060 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ e 0,0037 $\mu\text{mol.L}^{-1}$, respectivamente. A modificação do eletrodo proporciona alta estabilidade, sensibilidade e reprodutibilidade aceitável nas medições voltamétricas.

Ainda relacionada as AuNPs juntamente com o EPC, Harsini *et al.* (2024) realizaram a confecção do EPC e o modificaram com AuNPs e polimelanina através das técnicas de eletrodeposição e eletropolimerização para detecção simultânea de dopamina, ácido ascórbico e ácido úrico. O eletrodo modificado apresentou propriedades aprimoradas em relação ao EPC sem modificação, com uma alta superfície de contato e atividade eletrocatalítica, apresentando limites de detecção de 0,817 μM para dopamina, 0,246 μM para ácido ascórbico e 1,233 μM para ácido úrico.

A síntese e estabilização de nanopartículas frequentemente emprega reagentes tóxicos ou de alto custo. Por isso, a busca por métodos alternativos e mais sustentáveis, como o uso de extratos e compostos naturais, tem se mostrado uma

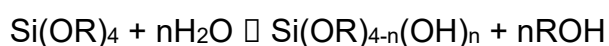
abordagem promissora para obter e estabilizar nanopartículas metálicas (MNPs) de forma mais acessível.

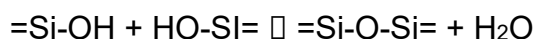
Lopes *et al.* (2021) realizaram a pesquisa de eletrodos de pasta de carbono modificados com AuNPs sintetizadas com polissacarídeos extraídos da goma de abacaxi, avaliando suas propriedades eletroquímicas como um sensor e a hemocompatibilidade das NPs. Os nanocompósitos apresentaram formato esférico com tamanho médio de 10,3 nm e estabilidade de -31 mV. Sua incorporação em EPCs incrementou sua resposta eletroquímica dos mesmos, sendo observados picos maiores de corrente quando comparados ao eletrodo sem modificação e com limites de detecção e quantificação da prometazina de 1,33 e 3,62 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ respectivamente. Quanto a sua hemocompatibilidade, observou-se que os nanomateriais não apresentaram efeitos tóxicos para glóbulos vermelhos e brancos.

Há estudos utilizando eletrodos de carbono vítreo modificados com nanopartículas de Ag e Au sintetizadas a partir do extrato da planta *Rumex roseus*, que apresentaram diâmetro de 70 nm e 85 nm respectivamente. Eles foram avaliados em testes eletroquímicos para a detecção de analitos específicos, como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e a riboflavina (RF). O eletrodo modificado com AgNPs e óxido de grafeno reduzido (rGO) demonstrou um desempenho aprimorado, aumentando a corrente de pico de redução, sendo mais sensível que o eletrodo não modificado na detecção de H_2O_2 , enquanto o sensor de AuNPs foi eficaz na detecção de RF (Chelly *et al.*, 2021).

2.3.2 Eletrodos de Carbono Cerâmico (ECC)

Um outro método de preparação de eletrodos são os chamados eletrodos de carbono cerâmico (ECC). O estudo desses dispositivos é devido à sua alta resistência mecânica, superfície renovável através de polimento e alta estabilidade (Machado *et al.*, 2017). Sua confecção é feita a partir do processo sol-gel, em que a reação é realizada com um alcóxido de silício e solvente orgânico, com o auxílio de um catalisador conforme mostrado na reação abaixo. Ainda nessa mistura, adiciona-se um material de carbono, tais como o grafite, nanotubos de carbono, grafeno, óxido de grafeno, dentre outros (Ciórcero, 2019).





Ferrag, Noroozifar e Kerman (2019) utilizaram uma abordagem inovadora no desenvolvimento de um ECC funcionalizado com tiol, modificado com nanotubos de carbono de parede múltipla e AuNPs para a determinação simultânea de derivados de purina, tais como ácido úrico (UA), xantina (XA) e cafeína (CA) em amostras complexas, como soro humano e urina, demonstrando a robustez e a sensibilidade do eletrodo modificado. A caracterização detalhada do eletrodo por meio de microscopia eletrônica de varredura, análise por dispersão de energia de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier evidenciou a estrutura e a composição do material modificado, validando sua eficácia para aplicações analíticas. Além disso, a linearidade das respostas (2,5 - 275 μmolL^{-1} para UA; 2,5 - 300 μmolL^{-1} para a XA e 10 - 1500 μmolL^{-1} para a CA) e os limites de detecção alcançados para cada composto purínico (50 n molL^{-1} para UA, 63 n molL^{-1} para XA e 354 n molL^{-1} para CA) destacaram a precisão e a capacidade de quantificação do eletrodo modificado, tornando-o uma ferramenta promissora para futuros desenvolvimentos de sensores eletroquímicos sensíveis e seletivos na detecção de derivados de purina em amostras reais (Ferrag; Noroozifar; Kerman, 2019).

Para os ECCs, destaca-se que estudos utilizando MNPs sintetizadas e estabilizadas com extratos vegetais são escassos na literatura, justificando, então, a escolha desses eletrodos como objeto deste estudo.

2.4 DOPAMINA E PROMETAZINA

Em relação aos fármacos que foram avaliados no presente trabalho, a dopamina e a prometazina são objetos de estudo eletroquímicos devido à possibilidade de serem detectados por meio de técnicas como voltametria cíclica, voltametria de pulso diferencial, voltametria de onda quadrada e amperometria (Harsini *et al.*, 2024; Ciórcero, 2019). A modificação de eletrodos torna essa detecção e quantificação mais sensível, mostrando-se vantajosa para incorporação em biossensores e construção de sensores portáteis e de baixo custo para análises rápidas.

A dopamina é um neurotransmissor essencial para funções cognitivas, como memória e controle de processos neurofisiológicos. Níveis desequilibrados podem causar sérios problemas: a sua falta está associada a doenças como o Parkinson, que tem como sintomas os tremores e rigidez muscular, enquanto o excesso pode levar a quadros de esquizofrenia e comportamentos viciantes. Assim, o controle preciso desse composto, que pode ser realizado por métodos eletroquímicos, é de extrema importância (Devoe; Andreescu, 2024). Recentemente, Madadi *et al.* (2025) desenvolveram um EPC modificado com CuCo_2O_4 e quantum dots de grafeno, com a finalidade de detectar e quantificar a dopamina. O sensor eletroquímico desenvolvido se tornou mais sensível com as modificações, apresentando LOD e LOQ da molécula estudada de $0,004 \mu\text{M}$ e $0,013 \mu\text{M}$, respectivamente, ao utilizar a técnica de voltametria de pulso diferencial, observou-se um pico próximo à $0,2 \text{ V}$ referente à oxidação da dopamina para dopamina quinona. O dispositivo ainda foi capaz de detectar a dopamina em amostras reais.

Quanto a prometazina, ela é um fármaco vital muito utilizado como anti-histamínico e analgésico sedativo, uma superdosagem desse composto pode causar problemas cardíacos e variações endócrinas para o indivíduo, dessa maneira, mostra-se necessária a sua detecção e controle (Purushothama *et al.*, 2025).

Um sensor baseado em um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados com polietilenimina (fMWCNT-PEI/GCE) foi desenvolvido para a detecção de cloridrato de prometazina (PMZ) em amostras farmacêuticas. A caracterização morfológica da superfície do sensor revelou uma camada homogênea, com distribuição de diâmetros de $22\text{--}47 \text{ nm}$ para os PEI-fMWCNT. A análise do comportamento eletroquímico sugeriu que a oxidação irreversível da PMZ no fMWCNT-PEI/GCE envolve o mesmo número de elétrons e prótons. A curva analítica para determinação de PMZ foi obtida com sensibilidade de $3.21 \times 10^{-3} \text{ A mol}^{-1} \text{ L}$. A metodologia foi validada com sucesso em amostras farmacêuticas por comparação com o método padrão da Farmacopeia, demonstrando o alto potencial de aplicabilidade do eletrodo fMWCNT-PEI/GCE (Oliveira *et al.*, 2020).

Estudos com eletrodos modificados com nanopartículas utilizando síntese verde são importantes, pois a obtenção desses compósitos de forma convencional

utiliza, em sua maioria, reagentes tóxicos e caros para sua obtenção, necessitando meios alternativos para baratear a rota de síntese e torná-la ecologicamente amigável. Destaca-se, ainda, que sensores eletroquímicos possuem várias aplicações e que a incorporação das NPs na sua estrutura torna o eletrodo mais sensível.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O presente projeto visou a síntese e caracterização das AuNPs e AgNPs utilizando os extratos etanólicos de folhas de pitanga (*Eugenia uniflora* L.) e cedrinho (*Thuja orientalis*) e a confecção de eletrodos de carbono cerâmico (ECC) e de pasta de carbono (EPC) modificados com as NPs, assim como sua a caracterização por técnicas voltamétricas e possível aplicação no desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar por meio da utilização da rota de síntese verde as AuNPs e AgNPs estabilizadas em extratos de folhas de pitanga e *Thuja orientalis*, em condições otimizadas;
- Incorporar estas AuNPs e AgNPs em eletrodos de carbono cerâmico (ECC) e eletrodos de pasta de carbono (EPC), obtendo-se o ECC/AuNPs, EPC/AuNPs, ECC/AgNPs e EPC/AgNPs;
- Caracterizar as AuNPs, AgNPs, ECC/AuNPs, EPC/AuNPs, ECC/AgNPs e EPC/AgNPs por técnicas eletroquímicas (voltametrias cíclica, de pulso diferencial e onda quadrada), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), técnicas espectroscópicas (UV/Vis e FTIR) além de técnicas morfológicas (MEV/FEG);
- Investigar possíveis aplicações destes ECC/AuNPs, EPC/AuNPs, ECC/AgNPs e EPC/AgNPs no desenvolvimento de sensores, a partir de estudos eletroquímicos na presença de diferentes moléculas de interesse farmacêutico e ambiental.

4 METODOLOGIA

4.1 PREPARO DOS EXTRATOS VEGETAIS

As folhas de *Thuja orientalis* (cedrinho) e *Eugenia uniflora* (pitangueira) foram colhidas de árvores localizadas no campus da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) expostas a uma quantidade significativa de sol em abril de 2023, selecionando as folhas mais saudáveis para obtenção dos extratos.

Com relação a pitangueira, uma exsicata está depositada no herbário da Universidade Estadual de Ponta Grossa (HUPG) sob o número de registro 22452 e a pesquisa registrada pelo código A23FAEE do Sistema Nacional de Gestão do Patrimônio Genético e do Conhecimento Tradicional Associado (SISGEN). Para o cedrinho, a exsicata está registrada sob o número 18472 do HUPG. As amostras coletadas foram armazenadas por 3 dias na estufa em temperatura ambiente para retirar a umidade. Após o período de secagem, cerca de 30 g de folhas picotadas foram inseridas em um frasco de vidro junto com aproximadamente 900 mL de álcool etílico. O frasco foi armazenado por 15 dias e agitado esporadicamente para obtenção dos extratos vegetais etanólicos de cedrinho (CED) e pitangueira (PIT).

4.2 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS METÁLICAS (AuNPs)

Para a obtenção das suspensões coloidais de nanopartículas metálicas estabilizadas com extratos vegetais, foram utilizados procedimentos semelhantes tanto para as AuNPs quanto para as AgNPs. Realizou-se um planejamento fatorial para otimização das sínteses variando-se os valores de concentração do sal precursor (1 mmol.L^{-1} e $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$), pH do meio de síntese (10 e 12) e volume de extrato (20 μL e 10 μL). Na síntese das AuNPs estabilizadas com extrato de cedrinho (AuNPs-CED) e de pitangueira (AuNPs-PIT), empregaram-se 10 mL da solução precursora de HAuCl_4 a 1 mmol L^{-1} , com o pH ajustado para 12 por meio da adição de $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$, seguida da introdução de 10 μL do respectivo extrato vegetal. De modo análogo, a síntese das AgNPs estabilizadas com os mesmos extratos (AgNPs-CED e AgNPs-PIT) foi realizada utilizando 10 mL da solução de AgNO_3 a $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$. O pH foi ajustado para 10 no caso das AgNPs-CED e para 12 nas AgNPs-PIT, também por meio da adição de $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$, sendo posteriormente adicionados 10 μL do extrato vegetal correspondente.

4.3 CONFECÇÃO DOS ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO (EPC)

Para confecção do eletrodo de pasta de carbono branco (EPC) misturam-se 50 mg de grafite com aproximadamente 15 μL de Nujol®. Essa mistura foi inserida em um corpo de eletrodo (Figura 3), que foi colocado na estufa a 70°C para secagem e posterior análise.

Figura 3 - Corpo de eletrodo de pasta de carbono.



Fonte: O autor.

Os eletrodos de pasta de carbono modificados foram preparados por meio da incorporação de extratos vegetais e nanopartículas metálicas à matriz de grafite. Inicialmente, para a produção dos eletrodos contendo apenas os extratos de cedrinho (EPC/CED) ou pitangueira (EPC/PIT), foram utilizados 50 mg de grafite, misturados ao respectivo extrato vegetal na proporção 1:1, além da adição de aproximadamente 15 μL de Nujol®. No caso dos eletrodos contendo nanopartículas (EPC/AuNPs-CED, EPC/AgNPs-CED, EPC/AuNPs-PIT e EPC/AgNPs-PIT), o mesmo procedimento foi adotado, substituindo-se os extratos puros pelas suspensões coloidais das AuNPs ou AgNPs estabilizadas com os extratos. As misturas resultantes foram acondicionadas em corpos de eletrodo de pasta e submetidas à secagem em estufa a 70 °C, visando a estabilização do material para as análises subsequentes.

4.4 CONFECÇÃO DOS ELETRODOS DE CARBONO CERÂMICO (ECC)

Para a preparação dos eletrodos de carbono cerâmico sem modificação (ECC), inicialmente foi realizada a mistura de 500 μL do precursor metiltrimetoxisilano (MTMOS), 750 μL de metanol e 50 μL de ácido clorídrico (HCl) a 37%, sob agitação magnética, durante aproximadamente dois minutos. Em seguida, essa solução foi

incorporada a 750 mg de grafite, promovendo a formação de uma mistura homogênea. O material resultante foi cuidadosamente transferido para o corpo de uma seringa de insulina, onde foi compactado, utilizando-se um contato de cobre fixado com cola de prata em sua extremidade, garantindo assim o contato elétrico com o eletrodo. O eletrodo confeccionado (Figura 4) foi então submetido à secagem em estufa a 70 °C por um período de 72 horas, visando a consolidação da matriz cerâmica.

Figura 4 - Eletrodo de carbono cerâmico.



Fonte: O autor.

Para a produção dos eletrodos de carbono cerâmico modificados com CED (ECC/CED), adotou-se o mesmo procedimento inicial: mistura dos reagentes MTMOS, metanol e HCl, sob agitação magnética. A essa mistura foi então adicionado 750 mg de grafite juntamente com 4,16 mL do extrato de CED previamente seco em estufa, resultando em um material homogêneo. A partir daí, seguiu-se o mesmo protocolo de inserção na seringa, compactação com contato de cobre e secagem, conforme descrito anteriormente. Esse mesmo método foi igualmente aplicado para a preparação dos eletrodos modificados com PIT (ECC/PIT).

A confecção do eletrodo modificado com AuNPs associadas ao CED (ECC/AuNPs-CED) seguiu os mesmos princípios, com a diferença de que, nesta etapa, foram utilizados 4,16 mL da solução de AuNPs-CED, também previamente seca em estufa. O mesmo processo foi repetido para o eletrodo contendo AuNPs-PIT (ECC/AuNPs-PIT), mantendo-se todas as condições experimentais constantes.

Por fim, os eletrodos modificados com AgNPs (ECC/AgNPs-CED e ECC/AgNPs-PIT) foram elaborados seguindo rigorosamente os mesmos procedimentos descritos para os demais eletrodos modificados.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS E EXTRATOS

A caracterização das AuNPs e AgNPs e dos extratos CED e PIT foram por meio de espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) utilizando Espectrofotômetro Varian (Cary 50) controlado por computador equipado com o software Cary WinUV e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) utilizando equipamento Shimadzu, modelo IRPrestige 21, foram obtidos espectros de amostra em pastilhas de KBr de pureza analítica no modo de transmitância, na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 64 scans. Para conhecimento de diâmetro e estabilidade das NPs, realizou-se as técnicas de espalhamento dinâmico da luz (DLS) e Potencial Zeta ambas realizadas no equipamento Malvern modelo Zetasizer Nano - ZS90. Análises de imagem foram obtidas para os nanomateriais a partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) utilizando o modelo Mira 3 produzido pela Tescan.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS

Todos os eletrodos confeccionados foram caracterizados eletroquimicamente utilizando sistema de três eletrodos (Ag/AgCl saturado como eletrodo de referência, contra eletrodo de platina e como eletrodos de trabalho, os EPC e ECC não modificados e modificados) em um Multi-Autolab M204 empregando a técnica de voltametria cíclica (VC) com a faixa de potencial de -0,4 V a 1,0 V para os EPCs e -0,3 V a 0,8 V para os ECCs com velocidade de varredura de 0,005 V s^{-1} durante 5 ciclos na presença da sonda eletroquímica $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/4}$ 0,5 mmol L^{-1} em tampão fosfato (PBS) 0,1 mol L^{-1} . Os estudos de velocidade foram utilizados os mesmos padrões previamente descritos variando a velocidade de varredura de 5 a 300 mV s^{-1} .

Para os estudos de impedância eletroquímica (EIE), a faixa de frequência escolhida foi de 10 kHz até 100 mHz, número de frequência 60 e amplitude de 0,01 V, para o circuito equivalente foi utilizado o circuito de Randles $[\text{R}(\text{Q}[\text{RW}])]$.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Para o início da síntese das AuNPs, otimizou-se o processo estabelecendo-se três variáveis baseadas em estudos prévios univariados, que pudessem ser fatores que influenciassem na obtenção de nanopartículas estáveis e pequenas. Foram elas: a concentração do sal precursor das AuNPs (HAuCl_4), o volume de extrato vegetal utilizado (CED ou PIT) e o pH do meio. Realizou-se, dessa maneira, oito sínteses para cada extrato que levaram a diferentes resultados de tamanho e estabilidade de nanopartícula, expressos na Tabela 1:

Tabela 1 - Ensaios realizados no planejamento fatorial e resultados de tamanho e estabilidade (obtidos a partir de DLS e potencial zeta, respectivamente) de AuNPs nos extratos de cedrinho (C) e pitanga (P). HAuCl_4 + = $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ e - = $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$; Volume de extrato + = $20 \mu\text{L}$ e - = $10 \mu\text{L}$; pH + = 12 e - = 10.

Ensaio	HAuCl_4	Volume de extrato	pH	Diâmetro (nm)	Estabilidade (mv)
C1	+	+	+	24,66	- 39,1
C2	-	-	-	24,79	- 39,9
C3	+	-	+	23,51	- 40,5
C4	-	+	-	20,37	- 0,719
C5	+	-	-	37,47	- 36,7
C6	-	+	+	24,98	- 34,8
C7	+	+	-	36,03	- 35,0
C8	-	-	+	20,65	- 29,1
P1	+	+	+	25,40	- 35,9
P2	-	-	-	20,12	- 34,1
P3	+	-	+	20,00	- 33,6
P4	-	+	-	19,37	- 36,8
P5	+	-	-	34,69	- 32,7
P6	-	+	+	24,72	- 37,3
P7	+	+	-	34,18	- 37,8
P8	-	-	+	25,85	- 32,8

Fonte: O autor.

Foram obtidos diferentes resultados nas sínteses das AuNPs. As sínteses que apresentaram menores tamanhos de raio hidrodinâmico obtidos pela análise de DLS foram os ensaios C4 e P4, as quais foram escolhidas para a confecção dos eletrodos. Neste caso, priorizou-se as AuNPs com menor diâmetro e com concentrações iguais do precursor utilizado. No entanto, poderiam também ser usados os ensaios C3 e P7, que apresentaram maiores estabilidades na análise de Potencial Zeta.

Assim como nas AuNPs, no início da síntese das AgNPs, foram definidas as mesmas três variáveis: a concentração do sal precursor das AgNPs (AgNO_3), o volume do extrato vegetal utilizado (CED ou PIT) e o pH do meio. Como resultado, foram efetuadas oito sínteses distintas, conforme detalhado na Tabela 2.

Tabela 2 - Ensaios realizados no planejamento fatorial e resultados de tamanho e estabilidade (obtidos a partir de DLS e Potencial Zeta, respectivamente) de AgNPs nos extratos de cedrinho (C) e pitanga (P). AgNO_3 + = $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ e - = $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$; Volume de extrato + = $20 \mu\text{L}$ e - = $10 \mu\text{L}$; pH + = 12 e - = 10.

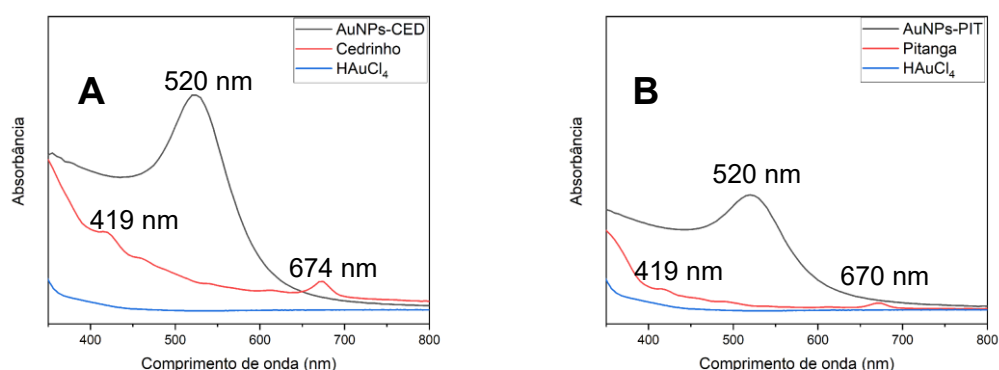
Ensaio	AgNO_3	Volume de extrato	pH	Diâmetro (nm)	Estabilidade (mV)
C1	+	+	+	33,69	- 30,8
C2	-	-	-	20,11	- 33,5
C3	+	-	+	34,30	- 36,9
C4	-	+	-	57,51	- 33,9
C5	+	-	-	43,20	- 31,5
C6	-	+	+	40,81	- 24,8
C7	+	+	-	85,56	- 42,3
C8	-	-	+	38,27	- 31,7
P1	+	+	+	36,81	- 23,3
P2	-	-	-	32,61	- 15,4
P3	+	-	+	48,36	- 34,0
P4	-	+	-	57,57	- 15,5
P5	+	-	-	42,20	- 21,3
P6	-	+	+	30,85	- 18,7
P7	+	+	-	33,10	- 25,0
P8	-	-	+	38,51	- 30,0

Fonte: O autor.

Foi possível verificar que os parâmetros também fizeram diferença na síntese das AgNPs. Os ensaios C2 e P6 foram os que apresentaram menor tamanho, no entanto, no caso do P6, a estabilidade foi baixa (Potencial Zeta = -18,7 mV). Dessa forma, para a confecção dos eletrodos, utilizaram-se as sínteses C2 e P8, em que ambas apresentaram a mesma concentração de precursor e tamanhos e estabilidade mais expressivos. Nas condições realizadas, os diâmetros de AuNPs e AgNPs obtidos foram semelhantes aos de Franzolin e colaboradores (2022), os quais foram de 11 nm e 32 nm respectivamente, utilizando extrato aquoso de pitanga (fruto). Destaca-se ainda que a estabilidade das nanopartículas (com valores de -13,7 mV para AuNPs e -21,7 mV para AgNPs) foi inferior ao apresentado no presente trabalho, reforçando a eficácia dos extratos de PIT e CED na obtenção e estabilização das MNps.

A fim de se comprovar a formação das AuNPs, realizou-se a análise de espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), nas condições otimizadas. Devido ao fenômeno da ressonância plasmônica de superfície (RPS) das MNPs ocorrer na região do visível, a qual constitui uma análise muito útil para evidência de formação das nanopartículas (Slepicka *et al.*; 2019). Os espectros UV-Vis estão apresentados na Figura 5. O espectro da solução do precursor metálico HAuCl_4 geralmente exibe uma única banda intensa dentro da faixa de 300 nm, devido às transições de transferência de carga ligante-metal que ocorrem no complexo (Shang *et al.*, 2013) a qual não é observada devido a faixa de obtenção dos espectros. A formação das AuNPs é evidenciada pela banda na faixa de 520 nm atribuída ao fenômeno RPS nas nanopartículas (Slepicka *et al.*; 2019), a qual não foi observada para os espectros UV-Vis dos extratos de CED e PIT. Os espectros dos extratos avaliados apresentaram algumas bandas, na faixa de 400 a 670 nm, sendo indicativas da presença de compostos orgânicos no extrato podendo estar relacionado a presença de flavonoides nos extratos (Franzolin *et al.*, 2022; Lopes *et al.*, 2023).

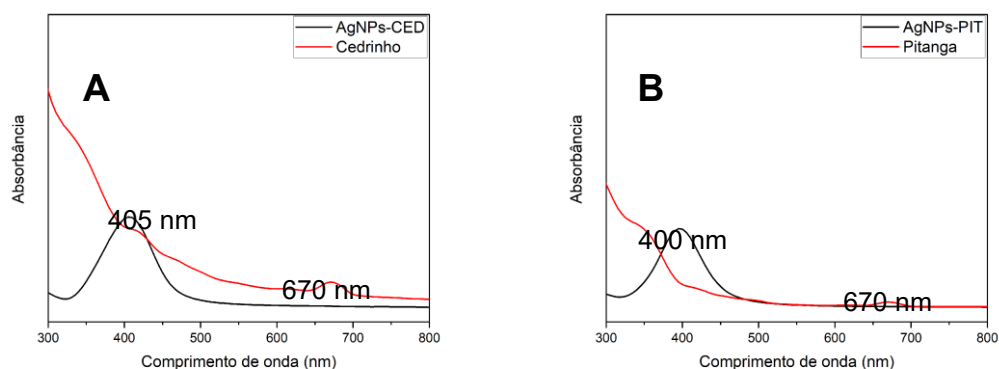
Figura 5 - Espectros na região do UV-Vis das AuNPs sintetizadas nos diferentes extratos.



Fonte: O autor.

Para as AgNPs, utilizou-se também a análise de espectrofotometria na região do UV-Vis, já que elas apresentam igualmente o fenômeno RPS (Slepicka *et al.*; 2019). Os espectros UV-Vis estão apresentados na Figura 6, ambos apresentando bandas que evidenciam a formação das AgNPs-CED e AgNPs-PIT em 405 nm e 400 nm (Chelly *et al.*, 2021), respectivamente. Isso não pode ser observado para os espectros UV-Vis dos extratos de CED e PIT.

Figura 6 - Espectros na região do UV-Vis das AgNPs sintetizadas nos diferentes extratos.

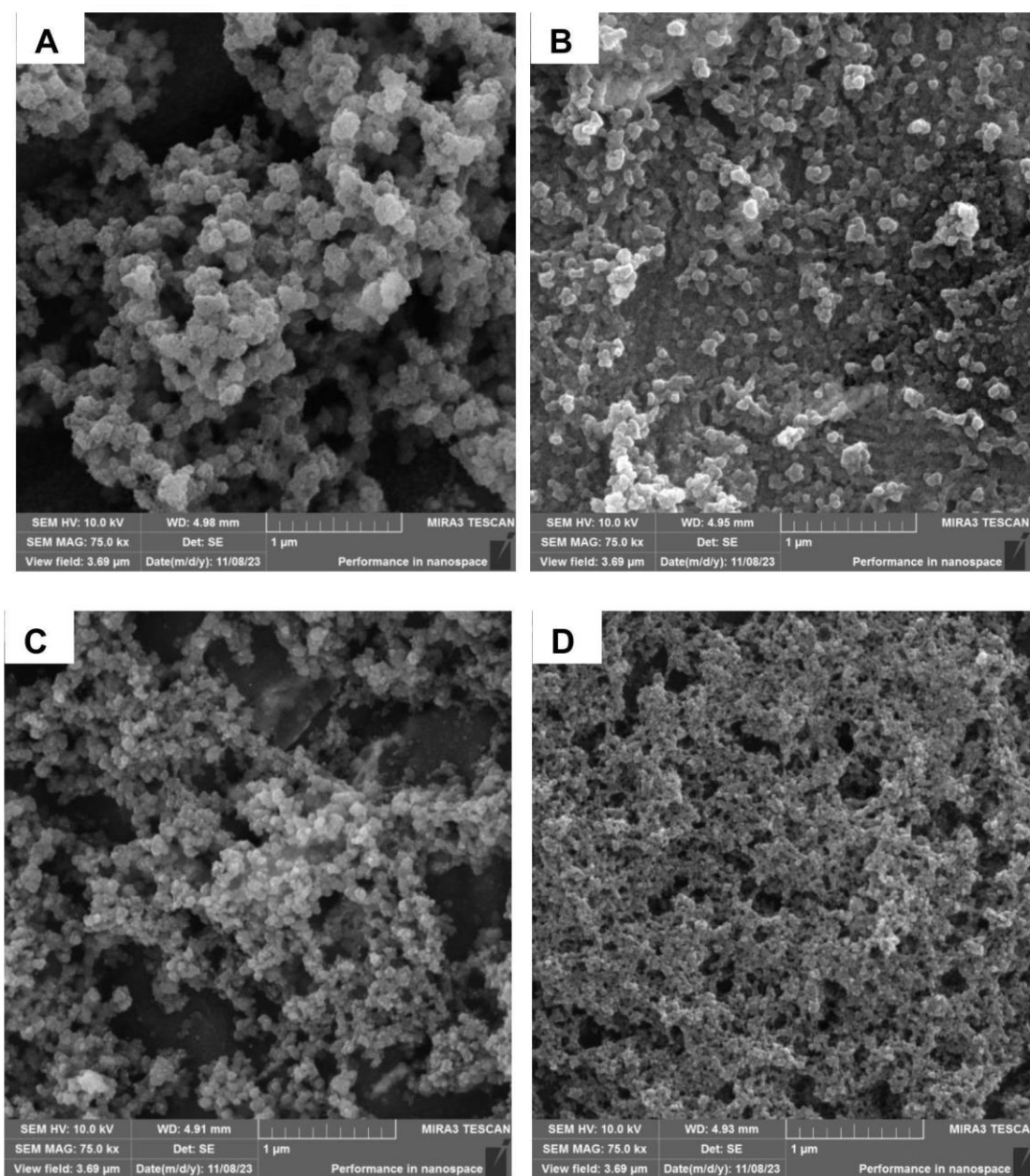


Fonte: O autor.

Para caracterizar morfologicamente as AuNPs e AgNps sintetizadas, realizou-se a técnica de MEV-FEG cujas imagens estão apresentadas na Figura 5. Foi possível observar o formato esférico das nanopartículas e que elas possuem certa rugosidade, além de estarem em sua maioria agregadas entre si. As AuNPs-PIT apresentaram tamanho menor do que as AuNPs-CED (Figuras 7A e 7B). A caracterização morfológica das AgNPs também foi obtida através de análise de imagens MEV-FEG, apresentadas nas Figuras 7C e 7D. As AgNPs-CED exibiram aparência nanoesférica,

com uma superfície rugosa e formando aglomerados. As AgNPs-PIT, por sua vez, aparentam formar também nanoesferas e aglomerados, além de aparentarem ser menores que as AgNPs-CED, o que não foi observado na análise de DLS, já que no MEV-FEG o raio hidrodinâmico é desconsiderado.

Figura 7 - Imagens MEV/FEG realizadas para as AuNPs-CED (A); AuNPs-PIT (B); AgNPs-CED (C) e AgNPs-PIT (D).



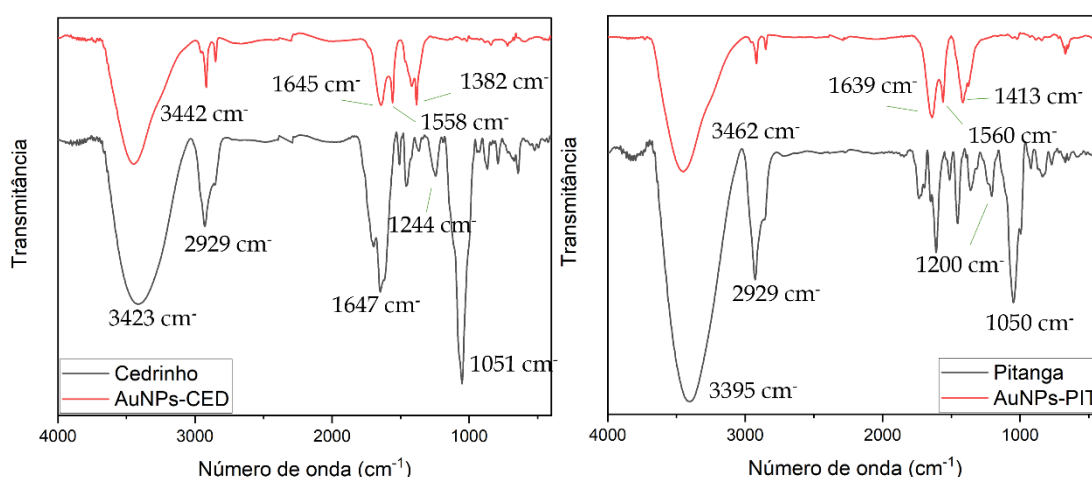
Fonte:

O autor.

A caracterização dos extratos e das nanopartículas também foi realizada por meio de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), no intuito de

se observar os principais grupos funcionais presentes nas amostras, permitindo sugerir possíveis compostos presentes nos extratos responsáveis pela redução do ouro para obtenção das nanopartículas. Os espectros obtidos estão evidenciados na Figura 8.

Figura 8 - Espectros FTIR das AuNPs sintetizadas.



Fonte: O autor.

Os espectros apresentaram grande semelhança entre si, como o deslocamento e redução da intensidade de algumas bandas após a formação das AuNPs-CED e AuNPs-PIT. Na Tabela 3 são reportadas as principais bandas dos espectros obtidos.

Tabela 3 - Principais bandas observadas nos espectros de FTIR dos extratos e AuNPs estabilizadas com os extratos.

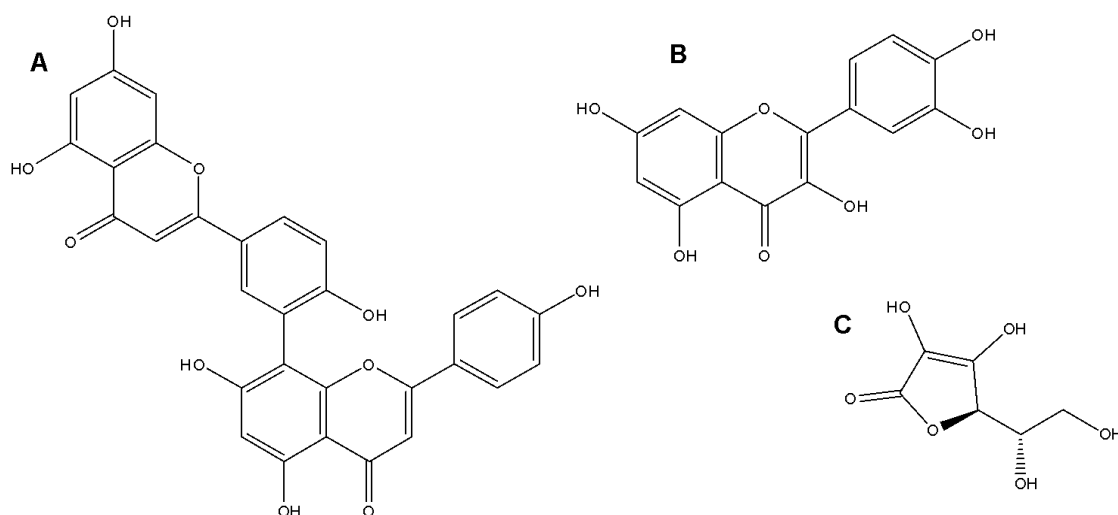
Grupo funcional	CED	aunPs-ced	pit	aunPs-pit
ν OH	3423 cm^{-1}	3442 cm^{-1}	3395 cm^{-1}	3462 cm^{-1}
ν C-h alifático	2929 cm^{-1}		2929 cm^{-1}	
δ C-O de fenol	1244 cm^{-1}		1200 cm^{-1}	
ν c-o de álcool primário	1051 cm^{-1}		1050 cm^{-1}	
ν C=C (aromático)		1558 cm^{-1}		1560 cm^{-1}
δ -CH ₃ (carboidrato)		1382 cm^{-1}		

v C-o (ácido carboxílico)		1413 cm ⁻¹
v C=O	1645 cm ⁻¹	1639 cm ⁻¹

Fonte: O autor.

As bandas observadas nos espectros de FTIR foram relacionadas à presença de compostos característicos dos extratos estudados. Srivastava *et al.* (2019) descreve alguns dos principais componentes presentes nas folhas da *Thuja orientalis*, sendo eles a rodoxantina, amentoflavona, hinoquiflavona, quercetina, miricetina, caroteno, xantofila e ácido ascórbico.

Figura 9 - Estrutura de algumas das principais moléculas presentes no extrato de cedrinho. A: amentoflavona; B: quercetina; C: ácido ascórbico.



Fonte: O autor.

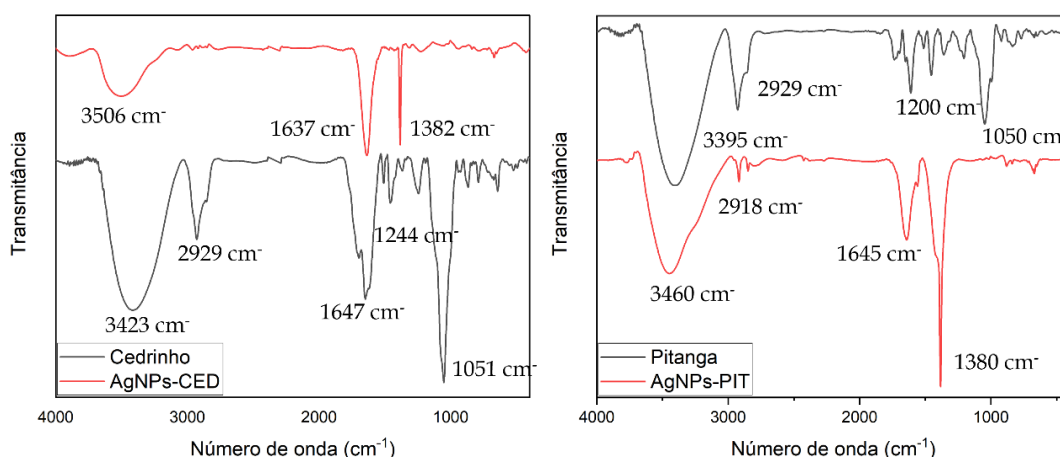
Dentre esses compostos, destacam-se principalmente os flavonoides que podem atuar como agentes redutores devido aos grupos funcionais presentes na sua estrutura. A banda observada na região de 1244 cm⁻¹ é relativa ao estiramento da ligação C-O a uma deformação angular fenólica, presente na estrutura de flavonóis (Krysa, Szymańska-Chargot, Zdunek; 2022). A banda observada em 1200 cm⁻¹ no extrato PIT devido a um estiramento da ligação C=C também é característico de flavonas que podem estar presentes no extrato. As bandas presentes em 3423 cm⁻¹, 3442 cm⁻¹, 3395 cm⁻¹- e 3462 cm⁻¹ estão dentro do intervalo onde o grupo funcional OH realiza ligação de hidrogênio (Pavia, 2021). Além disso, essa banda entre 3400-3300 cm⁻¹ sofre um deslocamento para regiões de maior número de onda do espectro

nos espectros das AuNPs provavelmente devido a uma possível interação com o metal estando menos livre no meio. Isso pode ser observado tanto para CED e AuNPs-CED; PIT e AuNPs-PIT.

Destaca-se também que as bandas de 1050 cm^{-1} e 1051 cm^{-1} presentes nos extratos não são observadas para as AuNPs, uma vez que elas são oxidadas para que haja a redução do metal. Dessa maneira, observaram-se as bandas em 1645 cm^{-1} e 1639 cm^{-1} de $\nu\text{ C=O}$, referentes a grupos oxidados (Pavia, 2021), os quais são referentes à oxidação dos grupos responsáveis por reduzir o Au^{+3} para AuNPs.

A caracterização das AgNPs também foi realizada por FTIR para observar os principais grupos funcionais e possíveis compostos responsáveis pela redução da prata para obtenção das nanopartículas. Os espectros obtidos estão apresentados na Figura 10.

Figura 10 - Espectros de Infravermelho das AgNPs sintetizadas.



Fonte: O autor.

Os espectros apresentaram grande semelhança entre si e com os outros espectros das AuNPs, sendo observados o deslocamento e redução da intensidade de algumas bandas após a formação das AgNPs-CED e AgNPs-PIT. Na Tabela 4 podem ser observadas as principais bandas dos espectros obtidos.

Tabela 4 - Principais bandas observadas nos espectros de FTIR dos extratos e AgNPs estabilizadas com os extratos.

Grupo funcional	CED	agnPs-ced	pit	agnPs-pit
$\nu\text{ OH}$	3423 cm^{-1}	3442 cm^{-1}	3395 cm^{-1}	3462 cm^{-1}
$\nu\text{ C-h alifático}$	2929 cm^{-1}		2929 cm^{-1}	

δ OH de fenol	1244 cm^{-1}	1200 cm^{-1}
ν C-O de álcool primário	1051 cm^{-1}	1050 cm^{-1}
ν C=O (cetona)	1637 cm^{-1}	1645 cm^{-1}
δ -CH ₃ (carboidrato)	1382 cm^{-1}	1380 cm^{-1}

Fonte: O autor.

É possível observar nos espectros das AuNPs e AgNPs a banda de estiramento relativa à ligação C=O. Esses valores são relativos à presença de cetonas que, devido a uma conjugação com um grupo arila ou num sistema α , β -insaturado, sofre deslocamento da sua banda para frequências mais baixas, quando comparadas a cetonas não conjugadas, que variam de 1700-1675 cm^{-1} (Pavia, 2021). As bandas de 1382 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} , assim como nas AuNPs-PIT, são referentes aos grupos metil de carboidrato, sugerindo a presença de flavonoides glicosilados (Pavia, 2021) nos extratos avaliados. A banda observada em de 1050 cm^{-1} relativa ao estiramento da sua ligação C-O de álcool primário, foi ausente nos espectros das nanopartículas sintetizadas, indicando a ocorrência de oxidação.

Ainda relacionada a caracterização dos extratos, a fim de saber a concentração de moléculas fenólicas (TPC), flavonoides totais (TFC) e poder redutor (DPPH e FRAP), obteve-se os seguintes resultados:

Tabela 5 - Valores referentes às análises de compostos fenólicos e flavonoides totais, DPPH e FRAP.

Amostra	TPC (mg AG g ⁻¹)	TFC (mg QER g ⁻¹)	DPPH – Cl ₅₀ ($\mu\text{g/mL}$)	FRAP (mg AA g ⁻¹)
PIT	136,4 $\pm$ 4,71a	86,02 $\pm$ 1,31a	20,93 $\pm$ 4,84a	76,57 $\pm$ 1,74a
CED	127,0 $\pm$ 9,45a	53,1 $\pm$ 3,07b	450,76 $\pm$ 147b	32,25 $\pm$ 1,81b
AuNPs-PIT	-	-	>1000c	4,03 $\pm$ 0,25c
AuNPs-CED	-	-	>1000c	4,66 $\pm$ 0,62c
AA	-	-	6,79 $\pm$ 0,51d	-

Nota: *Valores apresentados como média $\pm$ desvio padrão (n=3)

Médias seguidas de letras diferentes (a-) diferem estatisticamente na mesma coluna (Newman-Keuls a $p > 0,05$). Foi aplicado Teste de Turkey ao nível de 5% de probabilidade.

Fonte: O autor.

Observa-se que ambos os extratos apresentam uma certa quantidade de compostos fenólicos e flavonoides em sua composição, o que auxilia na redução das nanopartículas. Há estudos de outros autores que realizam o estudo de TPC e TFC para os extratos, mas em diferentes solventes e/ou diferentes radicais, destacando dessa maneira a inovação da presente pesquisa.

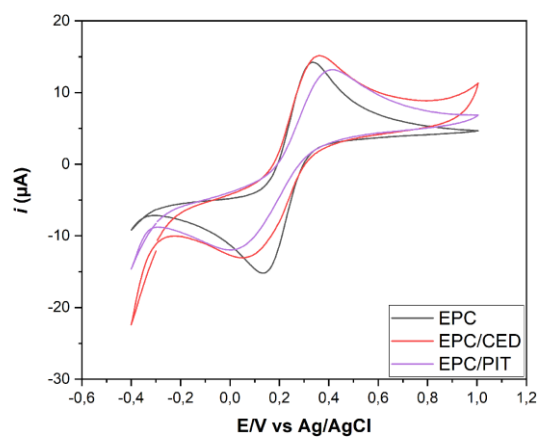
Quanto ao teste de inibição do radical DPPH, destaca-se que quanto menor o valor de CI_{50} maior será a atividade antioxidante da molécula, ou seja, seu potencial redutor será maior, como é possível perceber a partir dos valores registrados na Tabela 5 os valores obtidos para CED e PIT são bem inferiores aos valores obtidos das nanopartículas, logo, os extratos apresentam um potencial redutor elevado para a síntese das AuNPs e consequentemente as AgNPs.

A análise de FRAP é complementar a análise posterior, mas para ela, quanto menor a quantidade do radical Fe^{3+} e formação de Fe^{2+} no meio, observado pela mudança de coloração do meio para azul, maior será a atividade antioxidante, logo, na presença dos extratos CED e PIT ocorre uma maior formação do complexo de Fe^{2+} , sendo capazes de reduzir o Fe^{3+} (Gulcin, 2020). Os dados obtidos na tabela corroboram com a análise de DPPH no qual os extratos apresentam um poder redutor maior do que as nanopartículas.

5.2 ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO

As caracterizações eletroquímicas dos eletrodos foram realizadas a fim de se observar a influência das AuNPs-CED e AuNPs-PIT na resposta eletroquímica do EPC utilizando-se técnicas de voltametria cíclica (VC) e de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) na presença da sonda eletroquímica $[Fe(CN)_6]^{-3/-4}$ 0,5 mmol.L⁻¹ em tampão fosfato (PBS) 0,1 mol.L⁻¹ utilizando-se contra eletrodo de fio de platina e eletrodo de referência Ag/AgCl. Os resultados obtidos nas análises de VC apresentados na Figura 11 são referentes à modificação de um eletrodo de pasta de carbono com os extratos vegetais de CED e de PIT. Pode ser observado que ao incorporar os extratos nos EPC não é observado um incremento significativo das correntes de pico, em comparação ao EPC não modificado, além de ser observado um aumento da separação dos potenciais de pico (ΔE_p), indicando que o processo de transferência de elétrons é dificultado.

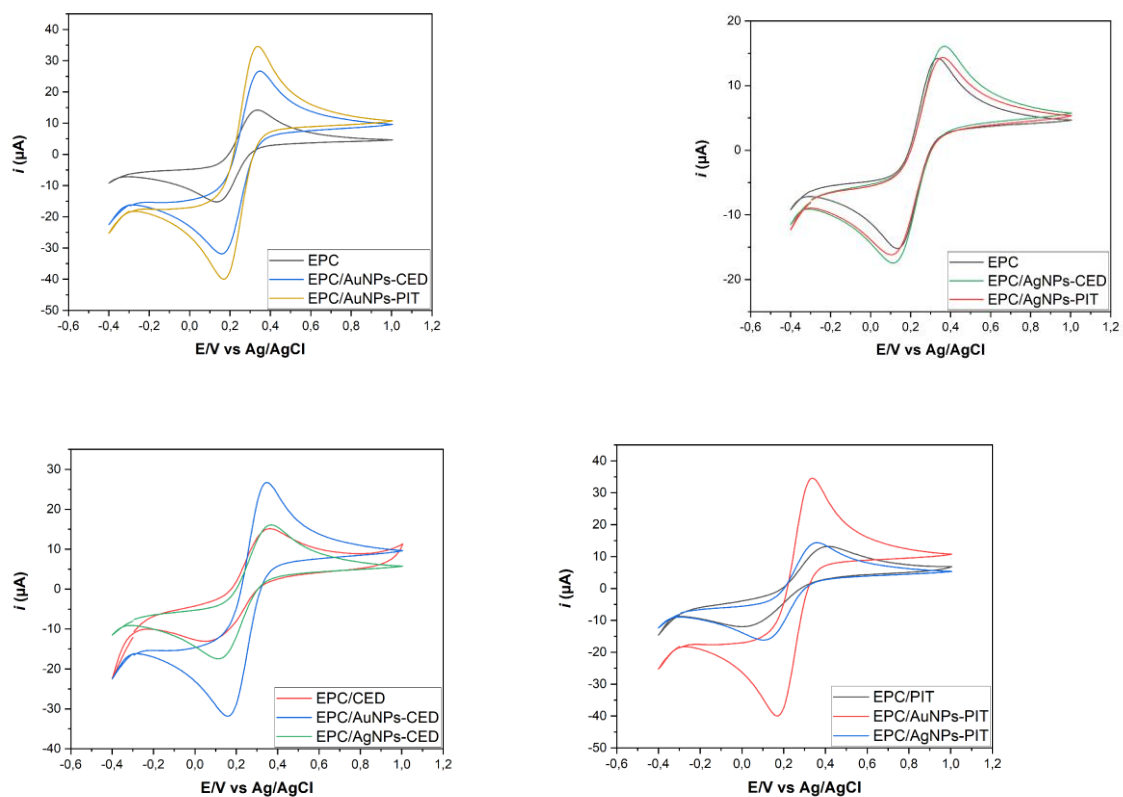
Figura 11 - Voltamogramas cíclicos comparativos entre os eletrodos sem modificação (EPC) e modificados com os extratos vegetais de CED e PIT (EPC/CED e EPC/PIT).



Fonte: O autor.

Os eletrodos modificados com as nanopartículas metálicas foram comparados na Figura 12 com os respectivos extratos e com o EPC não modificado (branco).

Figura 12 - Voltamogramas cíclicos dos EPCs não modificados e modificados com as MNPs (M=Ag e Au) estabilizadas nos extratos de CED e PIT.



Fonte: O autor.

Na Tabela 6, estão apresentados os valores de corrente de pico (I_p) e resistência a transferência de carga (R_{ct}) dos EPCs confeccionados.

Tabela 6 - Comparações de correntes de pico de redução (I_{pc}) e oxidação (I_{pa}), potenciais de pico de redução (E_{pc}) e oxidação (E_{pa}) e resistência a transferência de carga (R_{ct}) dos EPC confeccionados.

Eletrodo	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE_p (mV)	R_{ct} (k Ω)
EPC	-15,21	14,23	0,134	0,335	0,200	2,06
Cedrinho	-13,07	15,16	0,053	0,360	0,307	3,29
AuNPs-CED	-31,84	26,69	0,159	0,345	0,186	1,72
AgNPs-CED	-17,46	16,08	0,114	0,370	0,256	2,02
Pitanga	-11,97	13,19	0,003	0,416	0,413	8,86
AuNPs-PIT	-39,97	34,59	0,169	0,335	0,166	1,20
AgNPs-PIT	-16,17	14,36	0,104	0,360	0,256	4,39

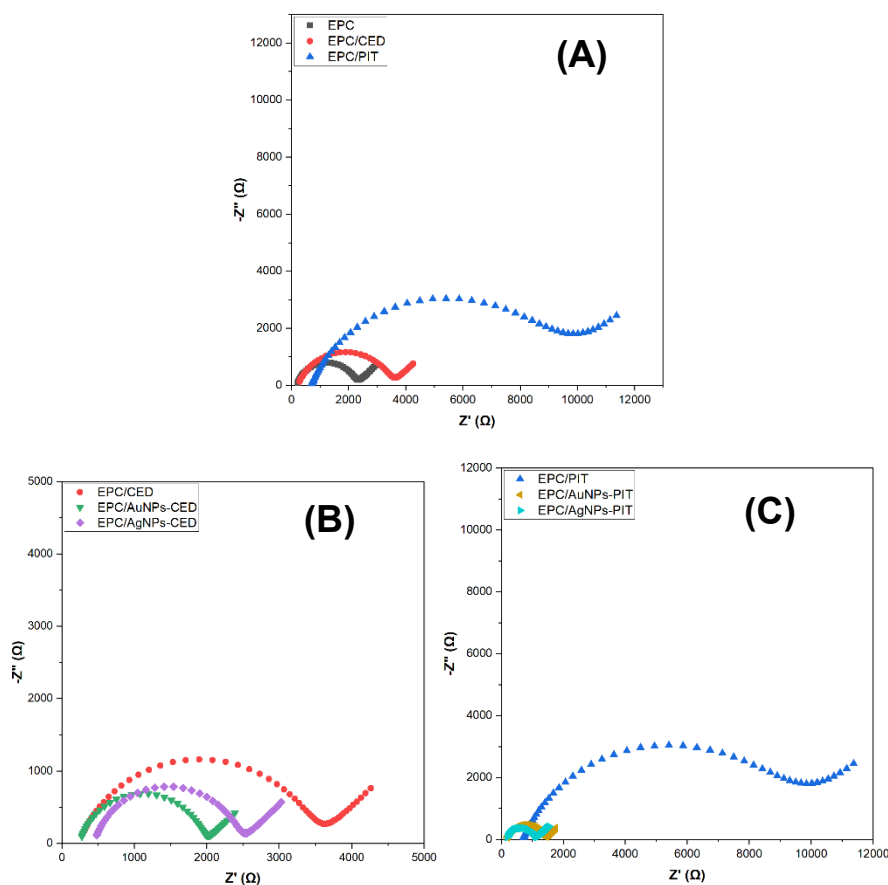
Fonte: O autor.

Pode ser observado, a partir dos voltamogramas da Figura 12 e dos dados reportados na Tabela 6 que os EPC/AuNPs-PIT e EPC/AuNPs-CED apresentaram maiores valores de corrente de pico, assim como menores valores de R_{ct} , além de boa reversibilidade do processo (menores valores de ΔE_p) e diminuição de corrente capacitiva dos dispositivos, em relação aos EPC modificados apenas com os extratos. Em contraste, os EPCs modificados com AgNPs-CED e AgNPs-PIT, não apresentaram aumento significativo de corrente em relação ao EPC e ao seu respectivo extrato. Uma possível explicação para este comportamento, pode estar relacionada à maior reatividade das AgNPs, as quais são mais susceptíveis à oxidação em relação as AuNPs, alterando suas propriedades eletroquímicas.

A partir dos resultados das análises eletroquímicas, foi possível observar que os extratos se comportam de diferentes maneiras frente as NPs incorporadas nos eletrodos. Isso pode ser devido à atividade antioxidante que os extratos podem apresentar (Soliman *et al.*, 2022; Chelly *et al.*, 2021), fazendo com que o processo de oxidação da sonda não ocorra com facilidade.

Foram também realizadas medidas de EIS, e a análise dos diagramas de Nyquist (Figura 13) permitiu verificar que o processo de transferência de elétrons da sonda redox foi dificultado com a presença dos extratos de CED e PIT, com maiores valores de R_{ct} para EPC/PIT, que pode ser constatado a partir da Figura 13A e dados da Tabela 6. Com a presença das AuNPs e AgNPs tanto para os extratos de PIT como de CED, houve uma diminuição nos valores de R_{ct} , sendo que esta foi mais significativa no caso dos EPC/AuNPs-CED e EPC/AuNPs-PIT (Figuras 13B e 13C).

Figura 13 - Espectroscopias de impedância eletroquímica (EIE) comparativas entre os EPCs modificados.

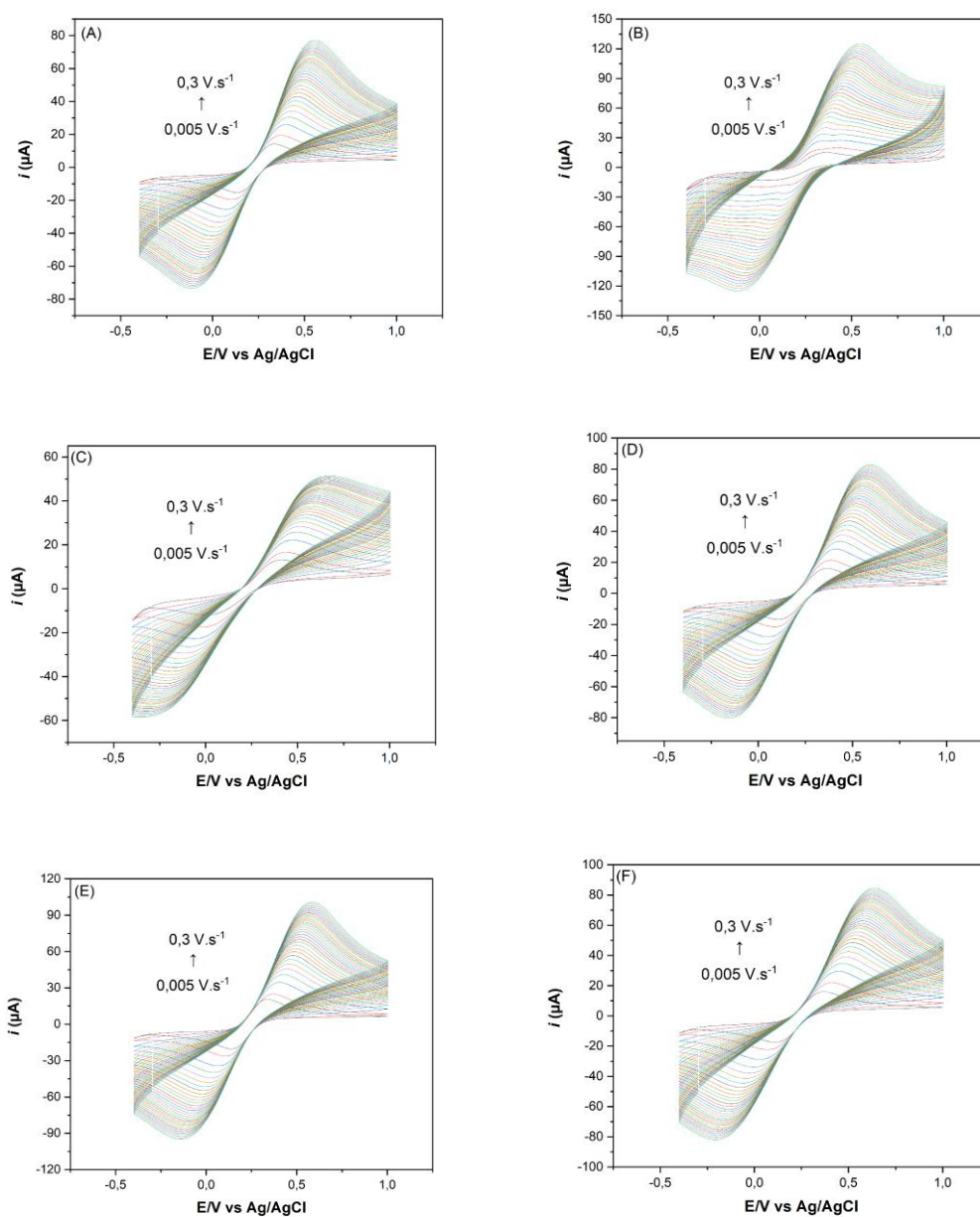


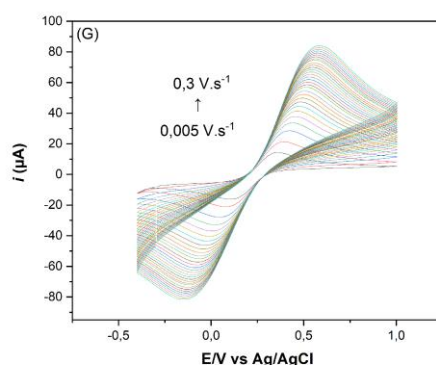
Fonte: O autor.

A partir dos EIE obtidos para os diferentes EPC modificados, pode ser constatado de maneira geral que a incorporação das MNPs nos extratos de PIT, incrementam de maneira significativa as suas propriedades eletroquímicas.

Realizaram-se estudos em diferentes velocidades de varredura com os eletrodos confeccionados, a fim de se verificar o processo de transferência de carga envolvido na oxirredução da sonda eletroquímica. Os voltamogramas obtidos após os estudos foram ilustrados na Figura 14.

Figura 14 - Estudos em diferentes velocidades de varredura realizados com os eletrodos: (A) EPC; (B) EPC/CED; (C) EPC/ PIT; (D) EPC/AuNPs-CED; (E) EPC/AuNPs-PIT; (F) EPC/AgNPs-CED; (G) EPC/AgNPs-PIT.





Fonte: O autor.

Partindo dos voltamogramas e utilizando-se a corrente de pico e as velocidades de varredura (v) determinadas, foi possível observar uma linearidade entre a corrente de pico com a raiz quadrada de v ($v^{1/2}$) como indicado na Tabela 7. Isso é característico de um processo difusional, o processo de redox da sonda é dependente da difusão das espécies à superfície do eletrodo (Ferrag, Noroozifar, Kerman, 2019).

Tabela 7 - Relação entre a corrente de pico catódico (I_{pc}) e velocidade de varredura (v) e raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$).

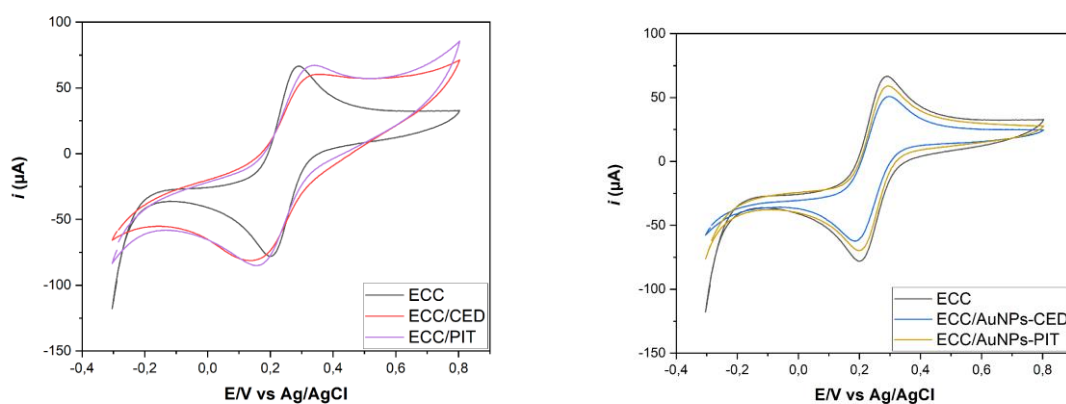
Eletrodo	Equação da reta ($I_{pc} \times v$)	Equação da reta ($I_{pc} \times v^{1/2}$)	R^2 ($I_{pc} \times v$)	R^2 ($I_{pc} \times v^{1/2}$)
EPC	$y = 204,924x + 21,884$	$y = 130,929x + 6,731$	0,933	0,997
EPC/CED	$y = 370,35x + 22,315$	$y = 7,347x - 3,68$	0,969	0,998
EPC/ PIT	$y = 122,91x + 19,39$	$y = 79,977x + 9,828$	0,885	0,981
EPC/AuNPs-CED	$y = 217,67x + 24,12$	$y = 139,128x + 8,004$	0,932	0,997
EPC/AuNPs-PIT	$y = 264,755x + 29,34$	$y = 169,060x + 9,792$	0,935	0,997
EPC/AgNPs-CED	$y = 221,83x + 25,01$	$y = 142,227x + 8,446$	0,925	0,995
EPC/AgNPs-PIT	$y = 224,72x + 23,67$	$y = 143,911x + 6,944$	0,927	0,995

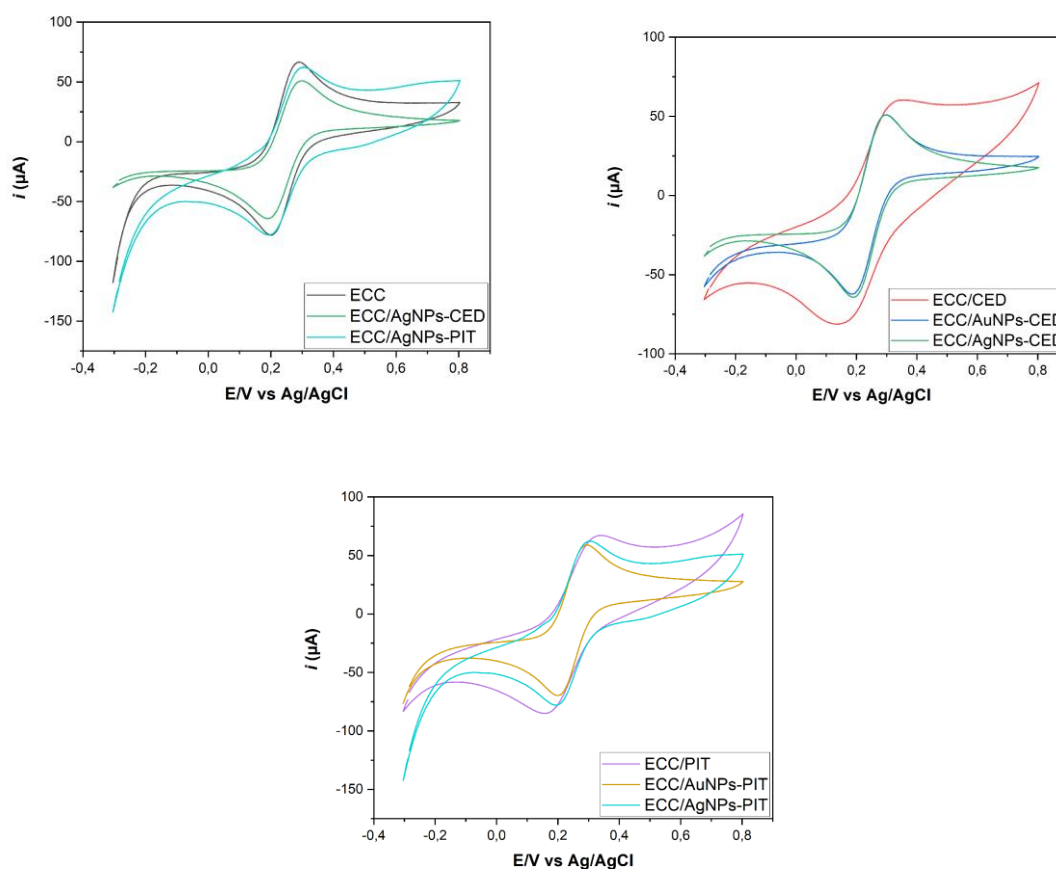
Fonte: O autor.

5.3 ELETRODOS DE CARBONO CERÂMICO

Foram também obtidos eletrodos de carbono cerâmico modificados com os extratos (ECC/CED e ECC/PIT) e com os extratos e as MNPs (ECC/AuNPs-CED, ECC/AgNPs-CED, ECC/AuNPs-PIT e ECC/AgNPs-PIT). As técnicas de VC e EIE também foram utilizadas para caracterização eletroquímica dos ECCs confeccionados, a fim de se observar como a incorporação das AuNPs e AgNPs influenciam na resposta eletroquímica dos ECCs e se os extratos interferem no processo de transferência eletrônica. Os estudos foram conduzidos na presença da sonda eletroquímica $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 0,5 mmol.L⁻¹ e PBS 0,1 mol.L⁻¹ utilizando-se contra eletrodo de fio de platina e eletrodo de referência Ag/AgCl. Os resultados obtidos nas análises de VC estão apresentados abaixo na Figura 15 e destacados na Tabela 8.

Figura 15 - Voltamogramas cíclicos dos ECC não modificados e modificados com as MNPs (M=Ag e Au) estabilizadas nos extratos de CED e PIT.





Fonte: O autor.

Tabela 8 - Comparações de correntes de pico de redução (I_{pc}) e oxidação (I_{pa}), potenciais de pico de redução (E_{pc}) e oxidação (E_{pa}) e resistência a transferência de carga (R_{ct}) dos ECC confeccionados.

ECC	I_{pc} (μA)	I_{pa} (μA)	E_{pc} (V)	E_{pa} (V)	ΔE_p	R_{ct} (Ω)
Branco	-78,03	66,53	0,200	0,290	0,090	20,5
Cedrinho	-78,00	58,10	0,134	0,360	0,226	82,9
AuNPs-CED	-62,29	50,87	0,184	0,300	0,116	34,8
AgNPs-CED	-64,36	51,01	0,189	0,300	0,111	200
Pitanga	-81,72	61,65	0,154	0,340	0,186	85,1
AuNPs-PIT	-69,70	58,97	0,199	0,295	0,096	39,9
AgNPs-PIT	-78,03	62,22	0,194	0,305	0,111	128,0

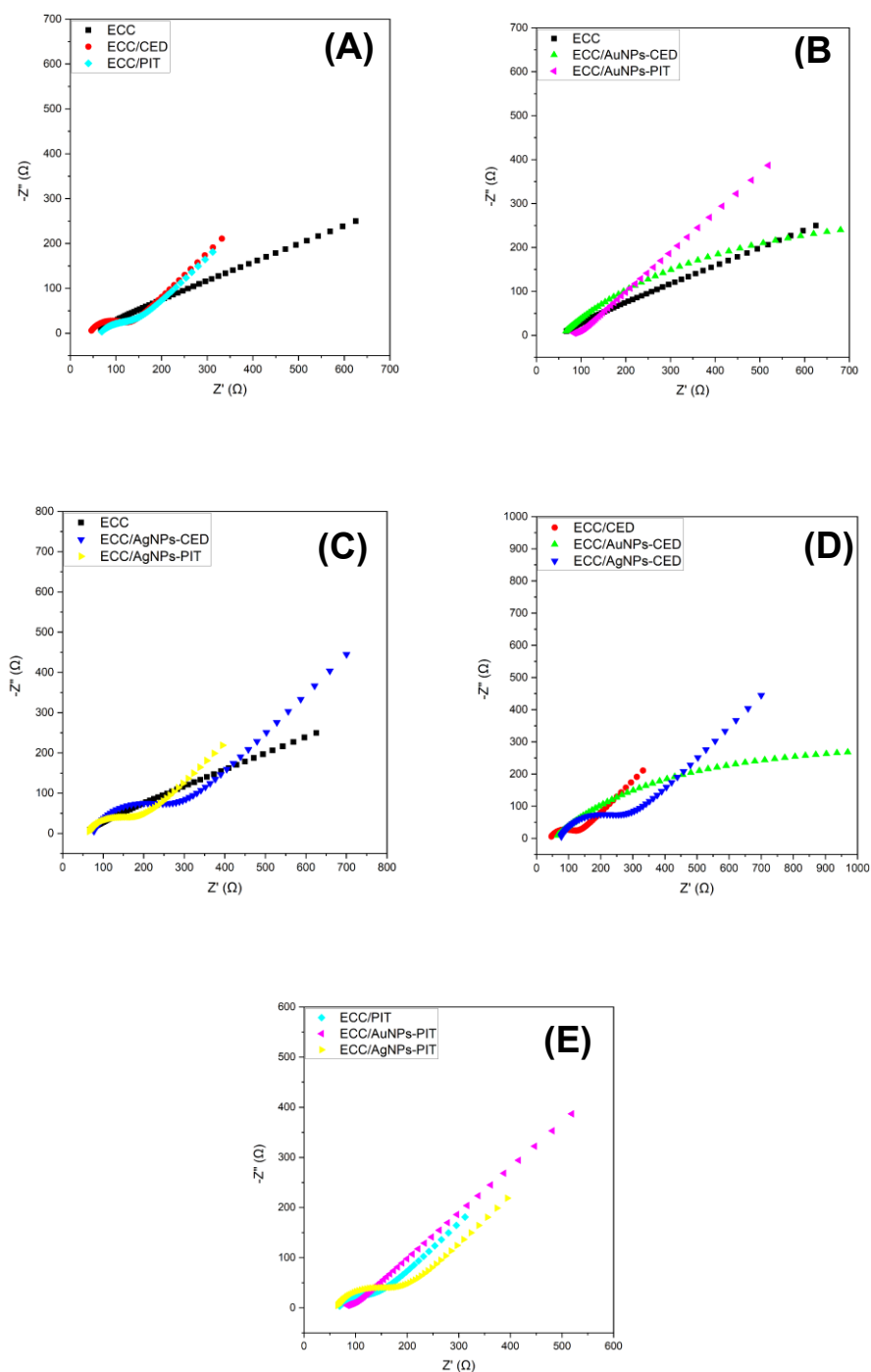
Fonte: O autor.

Pode ser observado a partir da Figura 15, que os ECC modificados com os extratos não apresentaram um aumento significativo das correntes (ECC/CED e ECC/PIT), apenas um aumento na separação entre os potenciais de pico (ΔE_p) e

aumento da corrente capacitiva, similar ao observado para o EPC. Por outro lado, em geral a incorporação das NPs levou à redução da corrente capacitiva dos ECCs modificados (no entanto não foi observado um aumento significativo das correntes de pico). A EIE (Figura 16) revelou uma alta R_{ct} de 200 Ω para o ECC/AgNPs-CED, sendo dez vezes maior que o eletrodo sem modificação (ECC). Constatou-se ainda, que a R_{ct} alta se repetiu para o ECC/AgNPs-PIT sendo 128 Ω . O comportamento exibido pelos ECC/AuNPs-CED e ECC/AuNPs-PIT mostraram que incorporar as AuNPs no eletrodo pode reduzir a R_{ct} do dispositivo. No trabalho de Ferrag, Noroozifar e Kerman (2019) foi observado que a incorporação de AuNPs reduzidas eletroquimicamente em ECCs proporcionou melhor resposta e sensibilidade do dispositivo de forma diferente

do presente trabalho, indicando que os extratos vegetais podem ser responsáveis por dificultar a resposta dos ECCs.

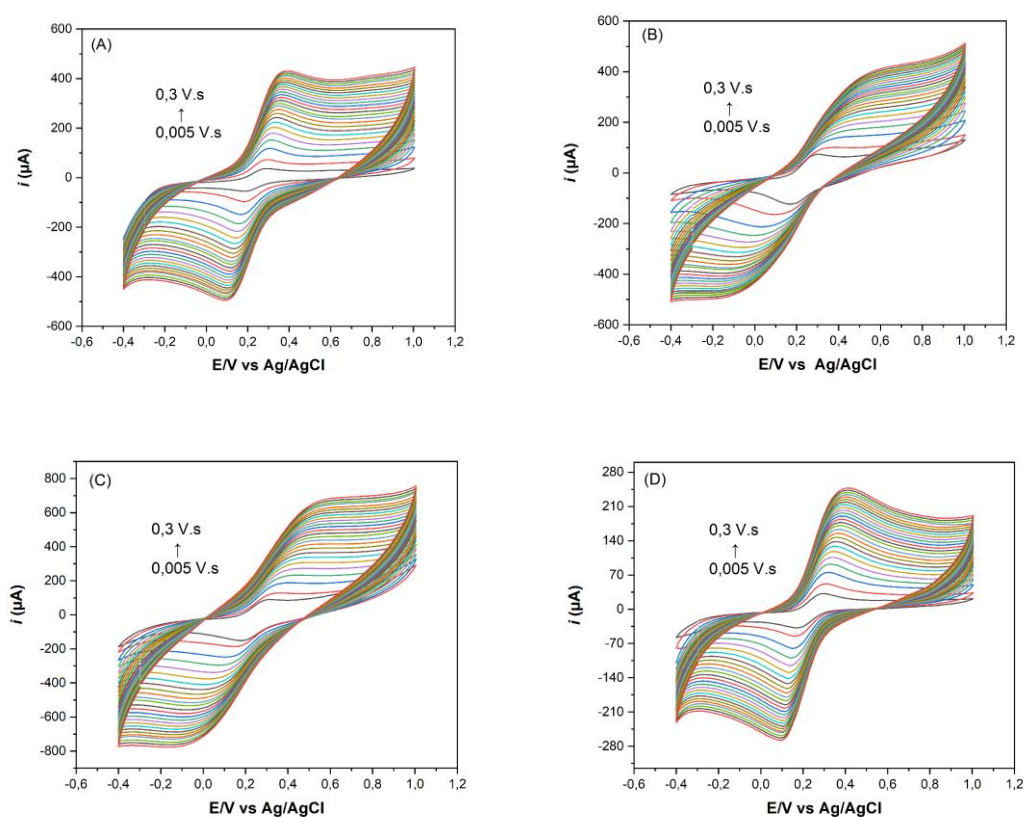
Figura 16 - Espectroscopias de impedância eletroquímica (EIE) comparativas entre os ECCs modificados.

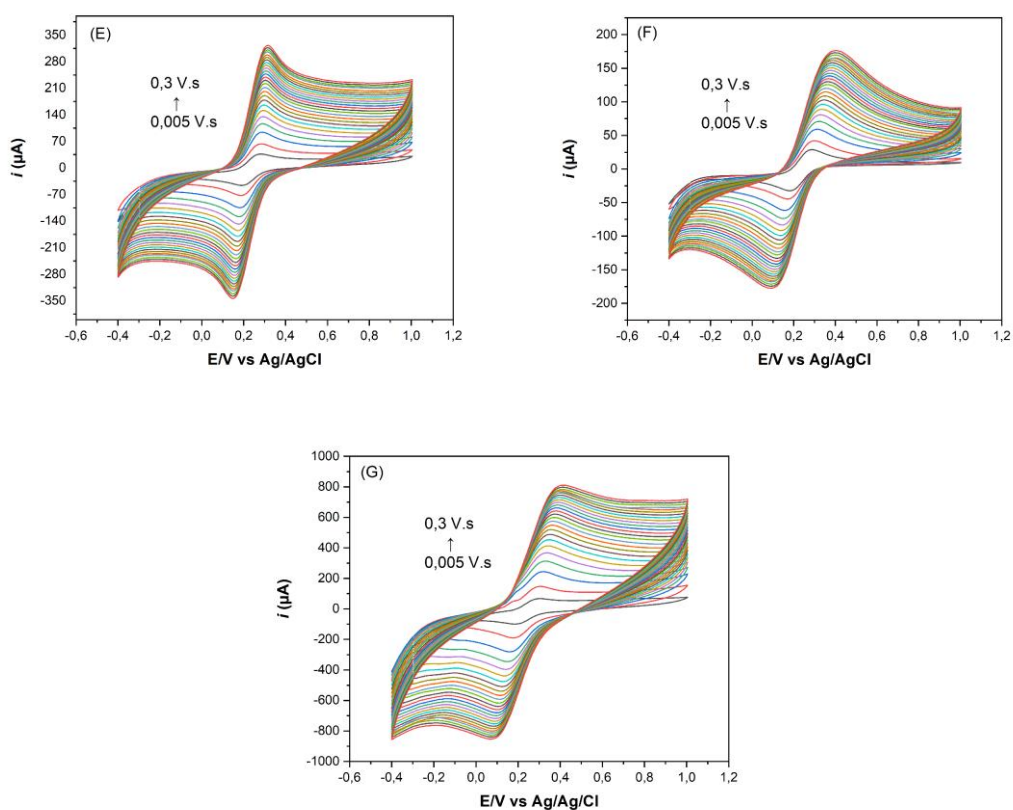


Fonte: O autor.

Realizou-se o estudo em diferentes velocidades para os ECCs confeccionados. Os voltamogramas obtidos estão presentes na Figura 17 e foram analisados nas mesmas condições das VCs apresentadas anteriormente.

Figura 17 - Estudos de velocidade realizados com os eletrodos: A: ECC; B: ECC/CED; C: ECC/ PIT; D: ECC/AuNPs-CED; E: ECC/AuNPs-PIT; F: ECC/AgNPs-CED; G: ECC/AgNPs-PIT.





Fonte: O autor.

Analisando-se os dados da Tabela 9, observou-se que, da mesma maneira que nos EPCs, os ECCs também apresentaram uma relação linear entre I_{pc} e $v^{1/2}$, evidenciando o processo difusional da transferência de elétrons (Ferrag; Noroozifar; Kerman, 2019).

Tabela 9 - Relação observada entre a corrente de pico catódico (I_{pc}) e velocidade de varredura (v) e raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$).

Eletrodo	Equação da reta ($I_{pc} \times v$)	Equação da reta ($I_{pc} \times v^{1/2}$)	R^2 ($I_{pc} \times v$)	R^2 ($I_{pc} \times v^{1/2}$)
ECC	$y = 1396,11x + 93,76$	$y = 897,316x - 11,2$	0,919	0,994
ECC/CED	$y = 985,73x + 102,97$	$y = 621,484x + 32,77$	0,957	0,996
ECC/ PIT	$y = 1887,76x + 148,00$	$y = 1198,88x + 10,76$	0,946	0,998

ECC/AuNPs- CED	$y = 774,97x + 59,69$	$y = 493,99x + 2,754$	0,939	0,998
ECC/AuNPs- PIT	$y = 1024,19x + 74,02$	$y = 653,36x - 1,386$	0,937	0,998
ECC/AgNPs- CED	$y = 530,73x + 48,38$	$y = 339,03x + 9,153$	0,933	0,997
ECC/AgNPs- PIT	$y = 2585,33x + 196,28$	$y = 1679,85x - 3,979$	0,890	0,983

Fonte: O autor.

É importante destacar a ausência de pesquisas recentes utilizando os extratos vegetais etanólicos de folha de cedrinho e de pitanga para a modificação de eletrodos de carbono cerâmico, evidenciando a originalidade do presente trabalho. No caso dos ECC provavelmente devido a maior resistência apresentada por estes dispositivos relacionada a matriz de sílica, uma maior otimização das condições de preparação destes eletrodos deve ser realizada.

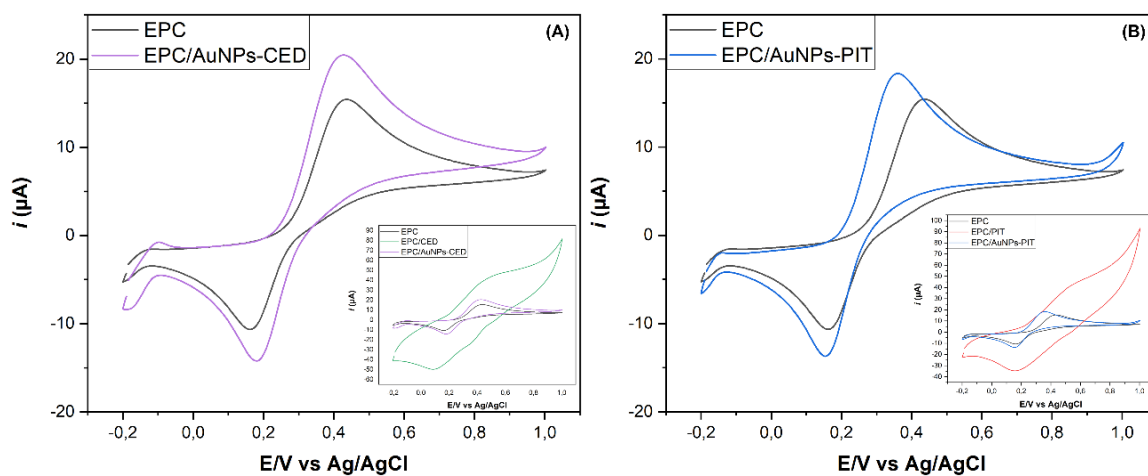
Considerando as nanopartículas sintetizadas com cedrinho, é necessário investigar o porquê dessas MNPs não apresentarem mudança significativa na resposta eletroquímica dos eletrodos confeccionados.

5.4 APLICAÇÃO DOS EPC/AuNPs PARA A DETECÇÃO DE FÁRMACOS

Visando possíveis aplicações eletroquímicas para os EPCs modificados com AuNPs investigaram-se duas moléculas, a dopamina e a prometazina, moléculas que apresentam resposta eletroquímica. A escolha do EPC/AuNPs se justifica pela confecção mais simples e pelos resultados eletroquímicos prévios, os quais apresentam valores de I_p e menores valores de R_{ct} .

As voltametrias cíclicas realizadas com a dopamina apresentaram E_{pa} entre 0,35 e 0,4 V e E_{pc} entre 0,15 e 0,17 V e a incorporação das AuNPs-CED e AuNPs-PIT se mostrou vantajosa pois reduziu a corrente capacitiva do eletrodo e possibilitou o incremento dos valores das correntes I_{pa} e I_{pc} quando comparados com os eletrodos EPC, EPC/CED e EPC/PIT como é possível observar na Figura 18.

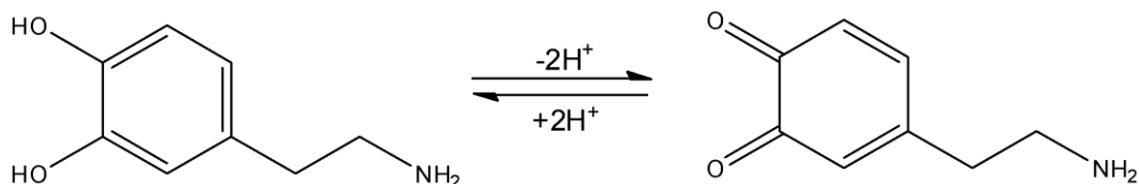
Figura 18 - Voltamogramas cíclicos da dopamina com os EPC. A: EPC, EPC/CED e EPC/AuNPs-CED; B: EPC, EPC/PIT e EPC/AuNPs-PIT.



Fonte: O autor.

A dopamina apresenta a seguinte reação eletroquímica, na qual ela oxida a dopamina-quinona perdendo dois elétrons. Como se trata de uma reação reversível, volta a se tornar dopamina ao receber dois elétrons (MADADI *et al.*, 2025) como exemplifica a Figura 19.

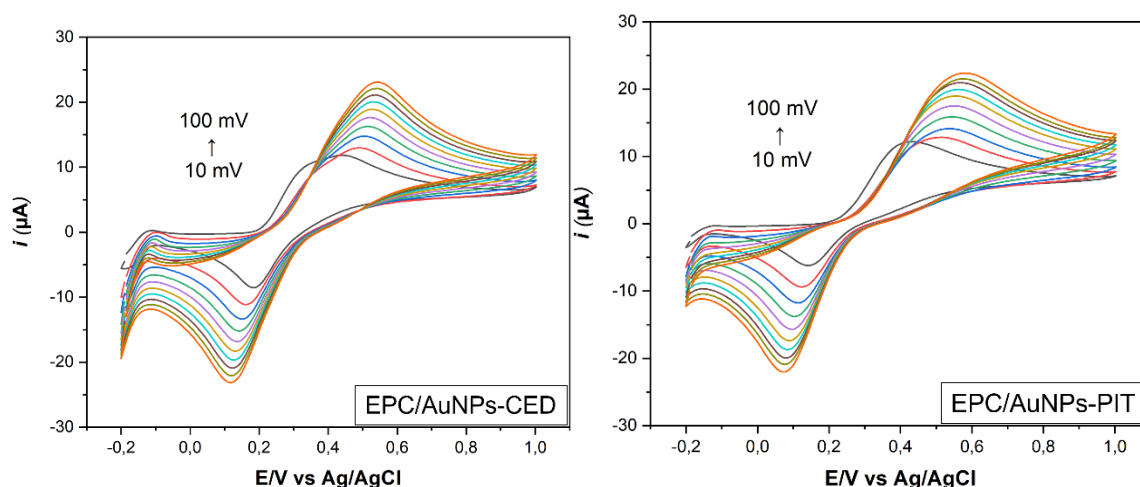
Figura 19 - Mecanismo de oxidação da dopamina.



Fonte: Adaptado de Madadi *et al.* (2025).

A fim de se estudar o tipo de processo de transferência de massa que ocorre na superfície dos eletrodos, realizou-se o estudo de velocidade para os dispositivos eletroquímicos modificados EPC/AuNPs-CED e EPC/AuNPs-PIT apresentados na Figura 20.

Figura 20 - Estudo de velocidade realizado com os eletrodos EPC/AuNPs-CED e EPC/AuNPs-PIT para dopamina.



Fonte: O autor.

A partir da análise dos voltamogramas foi possível obter gráficos de corrente de pico (I_p) pela velocidade de varredura (v) e pela raiz da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) para verificar os valores de R^2 em ambos os gráficos. Ainda foi obtido o gráfico de $\log I_p \times \log v$ para confirmar o mecanismo de transporte de massa, os valores de R^2 para cada gráfico estão expressos na Tabela 10.

Tabela 10 - Valores de R^2 referentes as retas obtidas utilizando valores de I_p para processos adsorptivos e difusionais e coeficiente angular para processos mistos para os eletrodos EPC/AuNPs-CED e EPC/AuNPs-PIT.

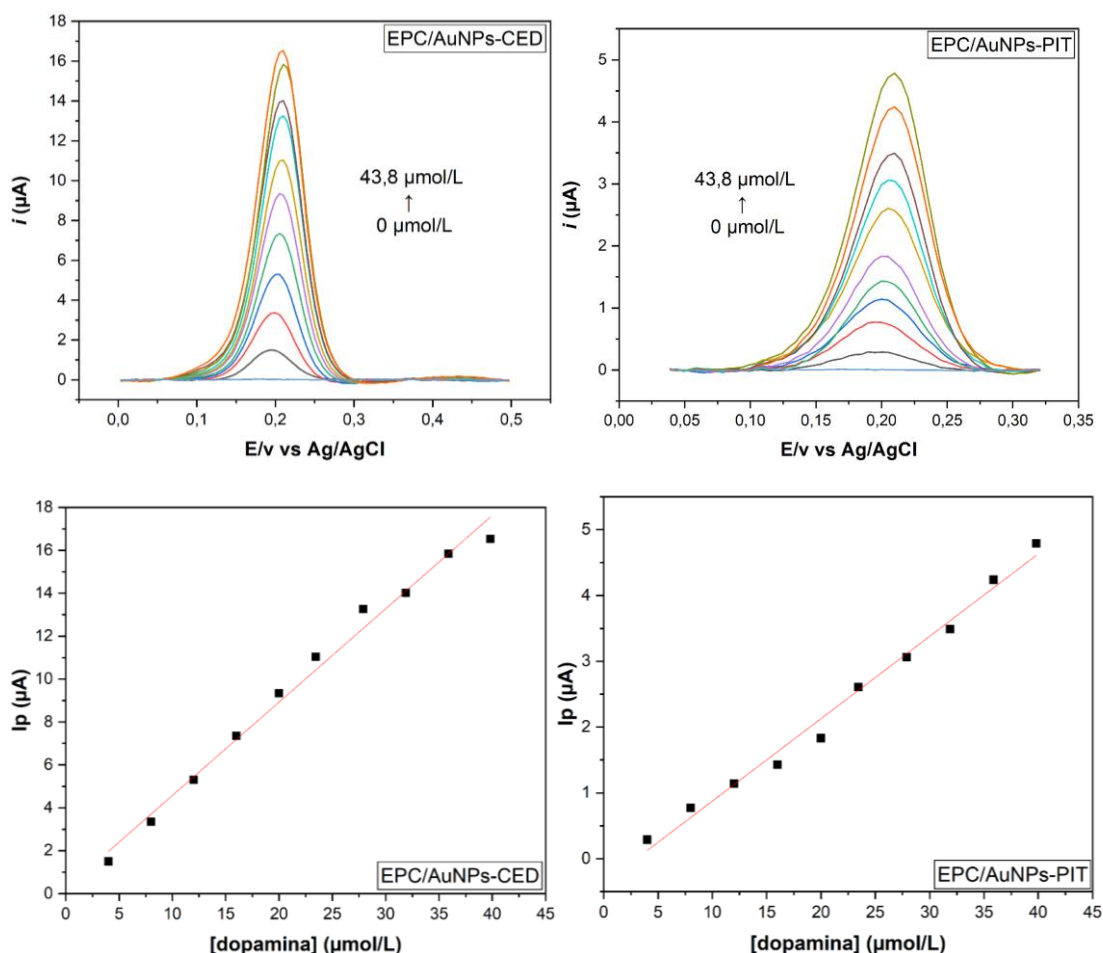
Eletrodo	$R^2 I_p \times v$		$R^2 I_p \times v^{1/2}$		$a \log I_p \times \log v$		Mecanismo
	I_{pa}	I_{pc}	I_{pa}	I_{pc}	I_{pa}	I_{pc}	
EPC/AuNPs-CED	0,971	0,948	0,999	0,993	0,327	0,505	Difusional
EPC/AuNPs-PIT	0,963	0,941	0,994	0,990	0,344	0,609	Difusional

Fonte: O autor.

De acordo com os valores apresentados, a reta obtida nos gráficos de $I_p \times v$ apresentaram uma linearidade maior que $I_p \times v^{1/2}$ indicando um processo difusional de transporte de massa. A relação $\log I_p \times \log v$ corrobora com o obtido anteriormente pois o coeficiente angular da equação obtida a partir do gráfico plotado se aproximou mais de 0,5, sendo característico de sistemas predominantemente difusionais (SKEIKA, 2010).

A curva analítica construída variando a concentração da dopamina evidenciou uma relação linear entre a concentração do analito em função da corrente de pico para ambos os eletrodos, como mostra a Figura 21.

Figura 21 - Voltamogramas de pulso diferencial do EPC/AuNPs-CED e EPC/AuNPs-PIT no meio de dopamina e gráfico de $I_p \times [dopamina]$.



Fonte: O autor.

A partir dos estudos realizados é possível determinar o limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ) de dopamina para os eletrodos confeccionados. Como $LOD = 3,3 \times SD/b$ onde SD é o desvio padrão e b a inclinação da reta, com isso obteve-se $LOD = 0,56 \mu mol/L$. E para $LOQ = 10 \times SD/b$ (onde SD e b possuem o mesmo significado da equação de LOD) obteve-se $LOQ = 1,69 \mu mol/L$, esses valores são referentes ao EPC/AuNPs-CED. Já para o EPC/AuNPs-PIT obteve-se os valores de 0,06 $\mu mol/L$ e 0,17 $\mu mol/L$ de LOD e LOQ respectivamente.

Na literatura se encontram sensores de dopamina de pasta de carbono e carbono vítreo modificados com AuNPs que não foram sintetizadas a partir de extrato

vegetal, que apresentam valores de LOQ e LOD menores ou próximos ao presente trabalho, como mostra a Tabela 11.

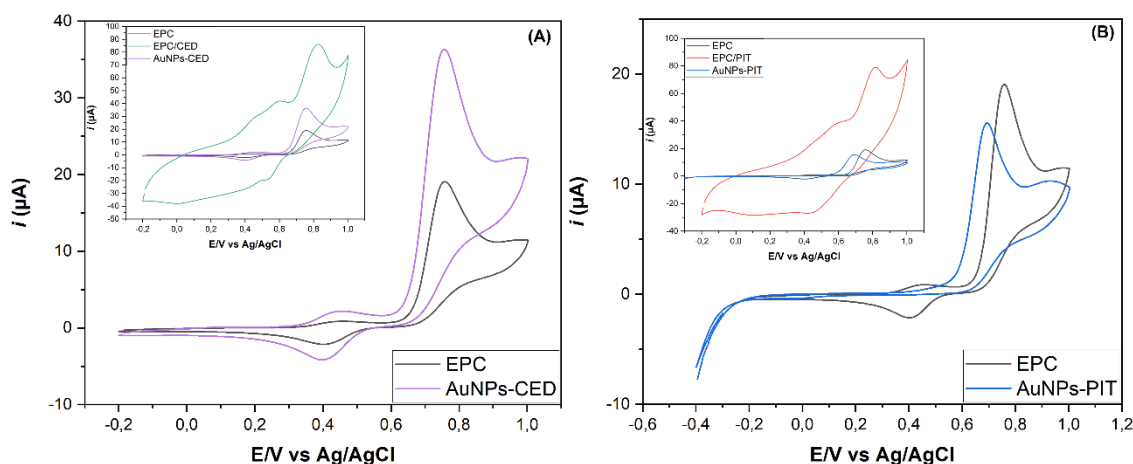
Tabela 11 - Valores comparativos de LOD e LOQ de dopamina de diferentes eletrodos modificados.

Eletrodo	LOD	LOQ	Referência
EPC/AuNPs-CED EPC/AuNPs-PIT	0,56 $\mu\text{mol/L}$ 0,006 $\mu\text{mol/L}$	1,69 $\mu\text{mol/L}$ 0,17 $\mu\text{mol/L}$	Este trabalho
GCE Pt-Ag/Gr	0,012 $\mu\text{mol/L}$	-	Anuar <i>et al.</i> (2020)
CPE AuNPs/PMCPE	0,067 $\mu\text{mol/L}$	-	Harsini <i>et al.</i> (2024)
MCPE GQD/CuCo ₂ O ₄ MCPE CuCo ₂ O ₄	0,004 $\mu\text{mol/L}$ 0,0088 $\mu\text{mol/L}$	0,013 $\mu\text{mol/L}$ 0,030 $\mu\text{mol/L}$	Madadi <i>et al.</i> (2025)

Fonte: O autor.

Para a prometazina a incorporação das AuNPs tornou-se vantajosa pelo mesmo motivo, incrementando as correntes de pico e reduzindo a corrente capacitiva como podemos observar na Figura 22.

Figura 22 - Voltamogramas cíclicos da prometazina com os EPC. A: EPC, EPC/CED e EPC/AuNPs-CED; B: EPC, EPC/PIT e EPC/AuNPs-PIT.

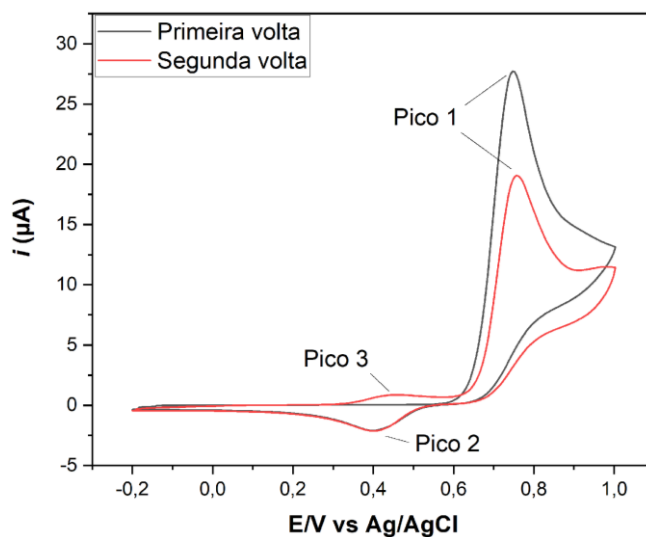


Fonte: O autor.

É importante destacar que a prometazina apresenta dois picos de oxidação (Figura 23) após o primeiro ciclo da VC devido ao seu mecanismo de oxidação em duas etapas. No primeiro ciclo ocorre a retirada de um elétron do nitrogênio do fármaco formando um cátion relativamente estável (pico 1) que é reduzido novamente a prometazina gerando o segundo pico, as moléculas catiônicas restantes do primeiro processo se oxidam mais facilmente em um potencial mais baixo que a prometazina

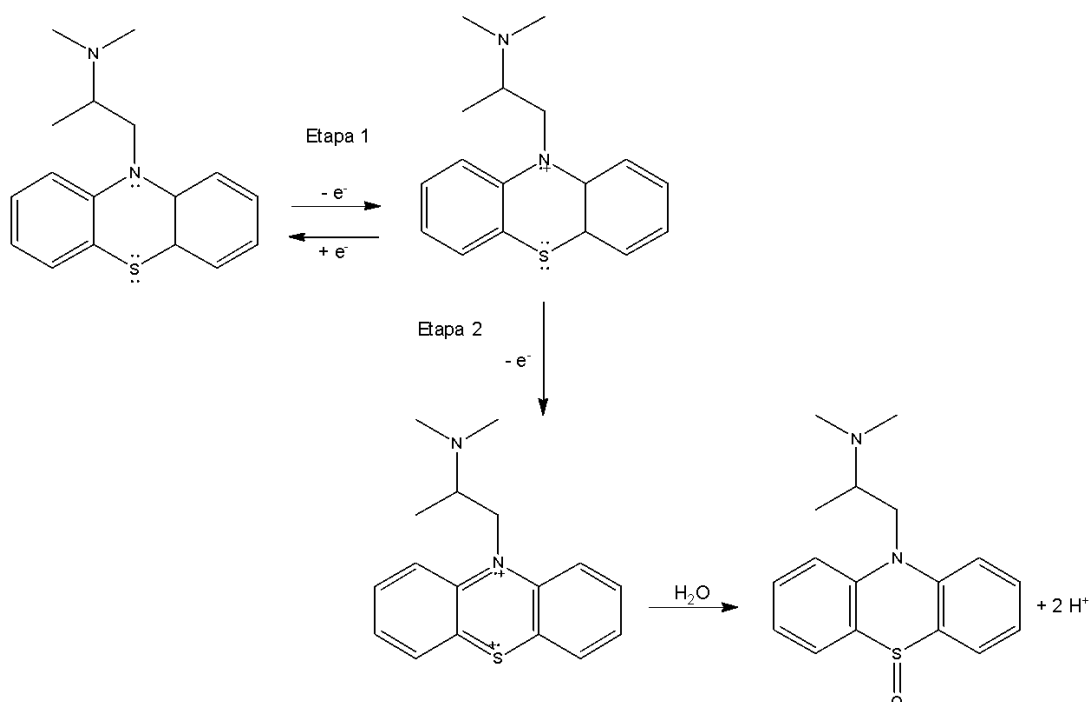
e sofrem hidrólise para formar o sulfóxido de prometazina (Figura 24), justificando também o decréscimo do pico 1 nos seguintes ciclos (SKEIKA, 2010).

Figura 23 - Voltamograma cíclico da prometazina destacando as 3 I_p .



Fonte: O autor.

Figura 24 - Mecanismo de oxidação da prometazina.



Fonte: Adaptado de Skeika (2010).

O estudo de velocidade realizado com a prometazina evidenciou que o mecanismo de transferência de massa que acontece na superfície do eletrodo é misto de acordo com os valores encontrados para os R^2 dos gráficos de corrente de pico

em função da velocidade e corrente de pico em função da raiz da velocidade e o coeficiente angular obtido para o gráfico log da corrente de pico em função do log da velocidade como apresentado na Tabela 12.

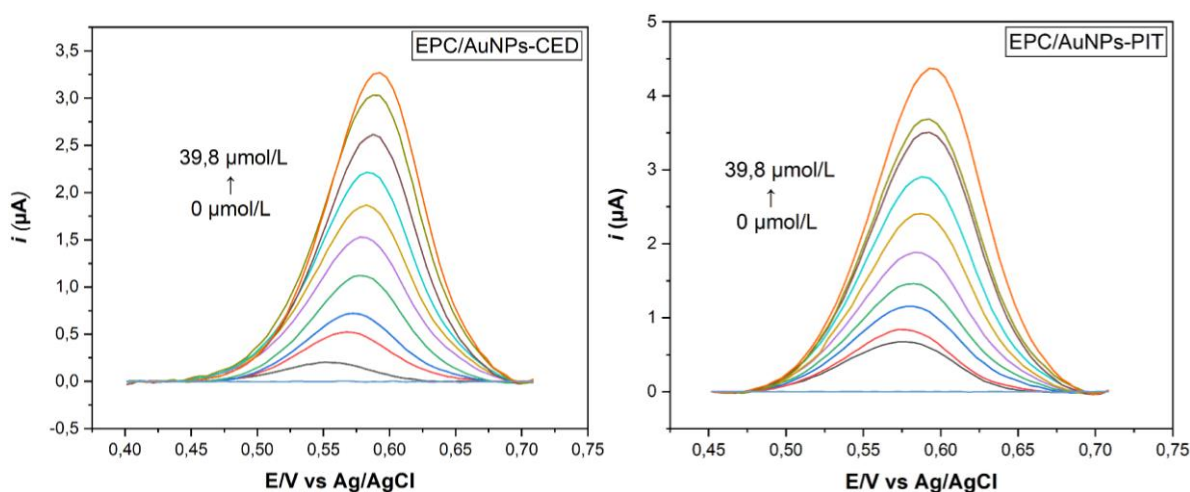
Tabela 12 - Valores de R^2 referentes as retas obtidas utilizando valores de I_p para processos adsorptivos e difusionais e coeficiente angular para processos mistos para os eletrodos EPC/AuNPs-CED e EPC/AuNPs-PIT.

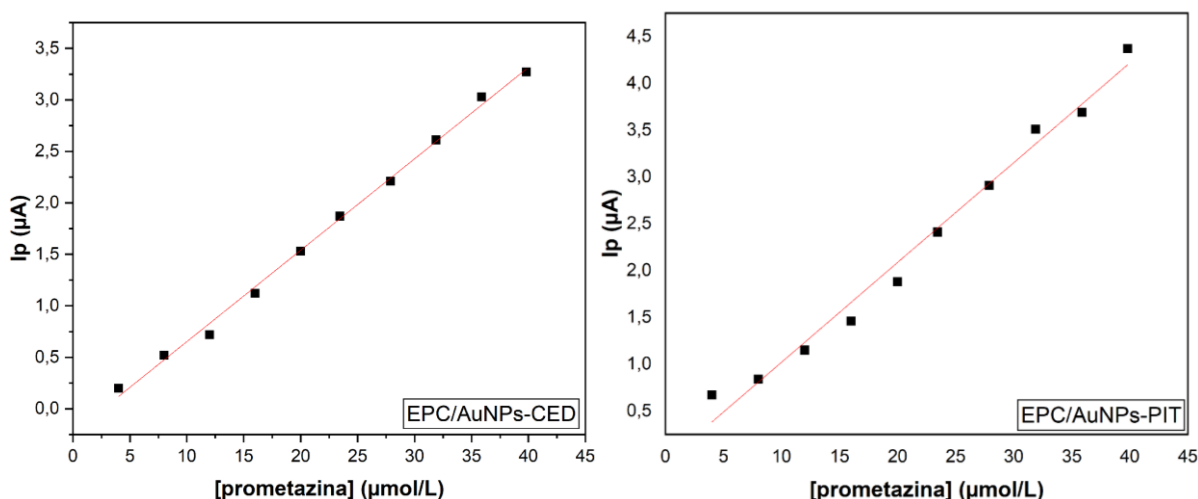
Eletrodo	$R^2 I_p \times v$		$R^2 I_p \times v^{1/2}$		$a \log I_p \times \log v$		Mecanismo
	I_{pa}	I_{pc}	I_{pa}	I_{pc}	I_{pa}	I_{pc}	
EPC/AuNPs-CED	0,971	0,996	0,997	0,992	0,293	1,058	Misto
EPC/AuNPs-PIT	0,960	0,998	0,997	0,985	0,298	1,157	Misto

Fonte: O autor.

De acordo com os valores encontrados, destaca-se que o processo é misto, ocorrendo tanto o processo difusional quanto o adsorptivo. Para a curva analítica construída a partir dos dados obtidos das voltametrias de onda quadrada, utilizando o primeiro pico de oxidação da prometazina, apresentou uma relação linear entre a concentração da prometazina em função da corrente de pico, como mostra a Figura 25.

Figura 25 - Voltamogramas de pulso diferencial do EPC/AuNPs-CED e EPC/AuNPs-PIT no meio de dopamina e gráfico de $I_p \times [\text{prometazina}]$.





Fonte: O autor.

A partir dos estudos, determinou-se os valores de LOD e LOQ para os eletrodos confeccionados, os quais foram de 0,013 µmol/L e 0,04 µmol/L para o EPC/AuNPs-CED e 0,017 µmol/L e 0,053 µmol/L para o EPC/ AuNPs-PIT, que foram comparados com dados obtidos na literatura com eletrodos similares ao confeccionado no presente trabalho, apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Valores comparativos de LOD e LOQ de dopamina de diferentes eletrodos modificados.

Eletrodo	LOD	LOQ	Referência
EPC/AuNPs-CED	0,013 µmol/L	0,04 µmol/L	Este trabalho
EPC/AuNPs-PIT	0,017 µmol/L	0,053 µmol/L	
CPE AuNPs-PG	1,33 µmol/L	3,62 µmol/L	Lopes <i>et al.</i> (2021)
CPE MIP	3,2 nmol/L	-	Alizadeh, Akhoundian (2010)
GCE AuNP-GrNP	0,40 nmol/L	1,4 nmol/L	Promsuwan (2020)

Fonte: O autor.

É possível observar que os eletrodos confeccionados apresentaram uma sensibilidade maior quando comparado com outro eletrodo que apresentou um método de síntese verde para AuNPs (CPE AuNPs-PG), mostrando-se vantajosa a utilização dos extratos de CED e PIT para síntese das AuNPs. Quando comparados

com eletrodos que não apresentaram extrato vegetal ou similares, os EPCs não se mostraram tão sensíveis, podendo ser uma interferência dos extratos.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com os estudos realizados, conclui-se que a síntese verde das AuNPs e AgNPs utilizando extratos etanólicos de cedrinho e pitangueira foram obtidas com êxito, obtendo-se NPs esféricas com diâmetros dentro da escala nanométrica e com boa estabilidade.

As condições de obtenção das AuNPs foram otimizadas com concentrações do precursor metálico de $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ e $10 \text{ }\mu\text{L}$ de volume de extrato, com diâmetro de $23,51 \text{ nm}$ e estabilidade de $-40,5 \text{ mV}$ para as AuNPs-CED, $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ e $20 \text{ }\mu\text{L}$, com diâmetro de 20 nm e $-33,6 \text{ mV}$ de estabilidade para as AuNPs-PIT. As AgNPs foram otimizadas nas condições $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de concentração de precursor e $10 \text{ }\mu\text{L}$ de volume de extrato, obtendo diâmetro de $20,11 \text{ nm}$ e $-33,5 \text{ mV}$ de estabilidade para as AgNPs-CED e $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de precursor e $10 \text{ }\mu\text{L}$ de extrato, com diâmetro de $38,51 \text{ nm}$ e -30 mV de estabilidade para as AgNPs-PIT.

As análises de UV-Vis e FTIR mostraram a presença de grupos redutores na composição dos extratos e grupos oxidados nos espectros das AgNPs e AuNPs. A incorporação das NPs sintetizadas no corpo de EPCs apresentaram um aumento de correntes de pico significativo para os EPCs modificados com as AuNPs-CED e AuNPs-PIT e redução da R_{ct} em comparação com o eletrodo sem modificação e o modificado com o seu respectivo extrato, se mostrando vantajosa a incorporação das AuNPs. Para o ECC, não foi possível observar aumento significativo das correntes de pico e um aumento significativo na R_{ct} sendo necessário uma otimização dos parâmetros visando obter resultados satisfatórios.

Quanto a aplicação dos eletrodos para detecção da dopamina e prometazina os eletrodos modificados com AuNPs apresentaram uma maior corrente de pico e em potenciais mais baixos para detectar os fármacos propostos e ainda se mostraram eletrodos sensíveis apresentando LOD e LOQ próximos a valores presentes na literatura, sendo vantajosa a sua modificação.

REFERÊNCIAS

- ALBERTI, G. *et al.* Gold and Silver Nanoparticle-Based Colorimetric Sensors: New Trends and Applications. **Chemosensors**, v. 9, n. 11, p. 305, 26 out. 2021.
- ALIZADEH, T.; AKHOUNDIAN, M. Promethazine determination in plasma samples by using carbon paste electrode modified with molecularly imprinted polymer (MIP): Coupling of extraction, preconcentration and electrochemical determination. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 20, p. 5867–5873, ago. 2010.
- ANUAR, N. S. *et al.* A dopamine electrochemical sensor based on a platinum–silver graphene nanocomposite modified electrode. **RSC Advances**, v. 10, n. 29, p. 17336–17344, 2020.
- ASSIS, L. M. de *et al.* Características de nanopartículas e potenciais aplicações em alimentos. **Brazilian Journal of Food Technology**. Campinas, SP, v. 15, n. 2, p. 99–109, abr./jun. 2012.
- BARANWAL, J. *et al.* Electrochemical Sensors and Their Applications: A Review. **Chemosensors**, v. 10, n. 9, p. 363, 9 set. 2022.
- BOUMYA, W. *et al.* Modification strategies of sol–gel carbon ceramic electrodes and their electrochemical applications. **Results in Chemistry**, v. 4, p. 100623, jan. 2022.
- CHELLY, M. *et al.* Synthesis of Silver and Gold Nanoparticles from *Rumex roseus* Plant Extract and Their Application in Electrochemical Sensors. **Nanomaterials**, v. 11, n. 3, p. 739, 15 mar. 2021.
- CIÓRCERO, J. R. **Eletrodos de carbono cerâmico modificados com óxidos de estanho e nióbio para aplicação como sensores eletroquímicos**. Orientadora: Christiana Andrade Pessoa. 2019. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2019.
- CRUZ, N. D.; GALLIO, E.; GATTO, D. A. Síntese verde de nanopartículas de óxido de zinco. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, n. 1, p. e–12589, 2020.
- DA CUNHA, F. A. B. *et al.* Cytotoxic and antioxidative potentials of ethanolic extract of *Eugenia uniflora* L. (*Myrtaceae*) leaves on human blood cells. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, v. 84, p. 614–621, dez. 2016.
- DEVOE, E.; ANDREESCU, S. Review—Catalytic electrochemical biosensors for dopamine: design, performance, and healthcare applications. **ECS Sensors Plus**, v. 3, n. 2, p. 020601, 3 jun. 2024.
- DIMAS, L. A. G.; FACIO, A. O. C.; GALINDO, A. S. Nanopartículas metálicas, síntesis y aplicaciones. **CienciAcierta**, n. 71, p. 33–45, 2022.
- ESSGHAIER, B. *et al.* Green synthesis of silver nanoparticles using mixed leaves aqueous extract of wild olive and pistachio: characterization, antioxidant,

antimicrobial and effect on virulence factors of *Candida*. **Archives of Microbiology**, v. 204, n. 4, p. 203, abr. 2022.

FERRAG, C.; NOROOZIFAR, M.; KERMAN, K. Thiol functionalized carbon ceramic electrode modified with multi-walled carbon nanotubes and gold nanoparticles for simultaneous determination of purine derivatives. **Materials Science and Engineering: C**, v. 110, p. 110568, maio 2020.

FIDELIS, E. M. *et al.* Pitanga (*Eugenia uniflora* L.) as a source of bioactive compounds for health benefits: A review. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 15, n. 4, p. 103691, abr. 2022.

FRANZOLIN, M. R. *et al.* *Eugenia uniflora* L. Silver and Gold Nanoparticle Synthesis, Characterization, and Evaluation of the Photoreduction Process in Antimicrobial Activities. **Microorganisms**, v. 10, n. 5, p. 999, 10 maio 2022.

GARAZHIAN, E.; BOJDI, M. K.; BEHBAHANI, M. Decorated graphene oxide with gold nanoparticles as a sensitive modified carbon paste electrode for simultaneous determination of tyrosine and uric acid. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, p. 17501, 15 out. 2023.

GIRI, A. K. *et al.* Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using *Eugenia roxburghii* DC. extract and activity against biofilm-producing bacteria. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 8383, 19 maio 2022.

GULCIN, I. Antioxidants and antioxidant methods: an updated overview. **Archives of Toxicology**, v. 94, n. 3, p. 651–715, mar. 2020.

GUPTA, M.; SHARMA, K. A Review of Phyto-Chemical Constituent and Pharmacological Activity of *Thuja* Species. **International Journal of Pharmaceutical Research and Applications**, v. 6, n. 1 Jan-Feb 2021, 2021.

GUSMÃO, A. B. de; ALBUQUERQUE, P. B. S. de; CORREIA, A. C. de C. Use of Metallic Nanoparticles Synthesized from Plant Extracts in Wound Healing—A Review. **Applied Nano**, v. 5, n. 4, p. 205–226, 10 out. 2024.

HABIBI, B. *et al.* Electrocatalytic oxidation and determination of hydrazine in alkaline medium through in situ conversion thin film nanostructured modified carbon ceramic electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 907, p. 116038, fev. 2022.

HACKE, A. C. M.; LIMA, D.; KUSS, S. Green synthesis of electroactive nanomaterials by using plant-derived natural products. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 922, p. 116786, out. 2022.

HARSINI, M. *et al.* simultaneous voltammetric sensor for dopamine, ascorbic acid, and uric acid using poly melamine/ gold nanoparticles modified carbon paste electrode. **RASAYAN Journal of Chemistry**, v. 17, n. 03, p. 1377–1386, 2024.

KAMARAJ, C. *et al.* Green synthesis of gold nanoparticles using *Gracilaria crassa* leaf extract and their ecotoxicological potential: Issues to be considered.

Environmental Research, v. 213, p. 113711, out. 2022.

KARIMADOM, B. R.; KORNWEITZ, H. Mechanism of Producing Metallic Nanoparticles, with an Emphasis on Silver and Gold Nanoparticles, Using Bottom-Up Methods. **Molecules**, v. 26, n. 10, p. 2968, 17 maio 2021

KRYSA, M.; SZYMAŃSKA-CHARGOT, M.; ZDUNEK, A. FT-IR and FT-Raman fingerprints of flavonoids – A review. **Food Chemistry**, v. 393, p. 133430, nov. 2022.

KUMAR, B. *et al.* Extracellular green synthesis of silver nanoparticles using Amazonian fruit Araza (*Eugenia stipitata* McVaugh). **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 26, n. 9, p. 2363–2371, set. 2016.

LOPES, I. S. *et al.* Synthesis and Characterization of *Eugenia uniflora* L. Silver Nanoparticles and L-Cysteine Sensor Application. **Chemistry & Biodiversity**, v. 20, n. 1, jan. 2023.

LOPES, L. C. *et al.* Gold nanoparticles capped with polysaccharides extracted from pineapple gum: Evaluation of their hemocompatibility and electrochemical sensing properties. **Talanta**, v. 223, p. 121634, fev. 2021.

LOPES, L. C. Síntese Verde De Nanopartículas Metálicas: Potenciais Aplicações Na Construção De Sensores Eletroquímicos. **Dissertação de Mestrado** (Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada). Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2020, 149 f.

MACHADO, S. *et al.* Electrochemical Characterization of a Carbon Ceramic Electrode Modified with a Ru (II) Arene Complex and Its Application as Voltammetric Sensor for Paracetamol. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 164, n. 6, p. B314–B320, 2017.

MADADI, Masoumeh *et al.* Sensitive electrochemical detection of dopamine using CuCo₂O₄/graphene quantum dots-modified carbon paste electrode. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 171, p. 113566, jan. 2025.

MAGALHÃES, C. G. *et al.* Phenolic compounds and biological potential of *Eugenia uniflora* L.: A short review. **Eclética Química**, vol. 50, 2025.

MOUSTAFA, A. *et al.* Electrochemical determination of vitamin B6 (pyridoxine) by reformed carbon paste electrode with iron oxide nanoparticles. **Ionics**. v. 28, n. 9, p. 4471–4484, 2022.

OLIVEIRA, R. C. de *et al.* Polyethylenimine-multi-walled carbon nanotubes/glassy carbon electrode as an efficient sensing platform for promethazine. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 167, n. 10, p. 107506, 12 jun. 2020.

PAVIA, D. L. *et al.* **Introdução a Espectoscopia**. Washington: Cengage Learning, 2021.

PRADHAN, P.; SARANGDEVOT, Y. S.; VYAS, B. Quantitative estimation of total phenols and flavonoids content in *Thuja orientalis*. **Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry**, 2021.

PROMSUWAN, K. *et al.* Subnanomolar detection of promethazine abuse using a gold nanoparticle-graphene nanoplatelet-modified electrode. **Microchimica Acta**, v. 187, n. 12, p. 646, dez. 2020.

PURUSHOTHAMA, S. *et al.* Ternary metal (W–Ni–Sr) oxide@polypyrrole nanotubes: a new frontier in the electrochemical detection of promethazine hydrochloride (PMHC). **Langmuir**, v. 41, n. 2, p. 1307–1320, 21 jan. 2025.

RAMKUMAR, R. *et al.* *Lantana camara* Linn root extract-mediated gold nanoparticles and their *in vitro* antioxidant and cytotoxic potentials. **Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology**, v. 45, n. 4, p. 748–757, 19 maio 2017.

SHANG, Y. *et al.* Synthesis of gold nanoparticles by reduction of H_{AuCl}₄ under UV irradiation. **Solid State Sciences**, v. 15, p. 17–23, jan. 2013.

SKEIKA, T. **Preparação, caracterização e estudos eletroquímicos de eletrodos a base de carbono cerâmico aplicados na determinação de dopamina.**

Dissertação (mestrado). Pós-graduação em Química Aplicada. Universidade Estadual de Ponta Grossa. 2010.

SLEPIČKA, P. *et al.* Methods of Gold and Silver Nanoparticles Preparation. **Materials**, v. 13, n. 1, p. 1, jan. 2020.

SOLIMAN, M. K. Y. *et al.* Biosynthesis of Silver and Gold Nanoparticles and Their Efficacy Towards Antibacterial, Antibiofilm, Cytotoxicity, and Antioxidant Activities. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 195, n. 2, p. 1158–1183, fev. 2023.

SRIVASTAVA, P. *et al.* Biological Properties of *Thuja Orientalis* Linn. **Advances in Life Sciences**, v. 2, n. 2, p. 17–20, 31 ago. 2012.

ŠVANCARA, I. *et al.* Carbon paste electrodes in the new millennium. **Open Chemistry**, v. 7, n. 4, p. 598–656, 1 dez. 2009.

TAJIK, S. *et al.* Developments and applications of nanomaterial-based carbon paste electrodes. **RSC Advances**, v. 10, n. 36, p. 21561–21581, 2020.

TANASE, C. *et al.* Biosynthesis of silver nanoparticles using aqueous bark extract of *Picea abies* L. and their antibacterial activity. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 78, n. 2, p. 281–291, mar. 2020.

TECH, M. E.; MAGALHÃES, C. G.; VIEIRA FILHO, S. A. Secondary metabolites and pharmacological potential of *Thuja orientalis* and *T. occidentalis*: A short review. **Eclética Química Journal**, v. 47, n. 4, p. 17–26, 28 out. 2022.

TESFAYE, G.; NEGASH, N.; TESSEMA, M. Sensitive and selective determination of vitamin B2 in non-alcoholic beverage and milk samples at poly (glutamic acid)/zinc oxide nanoparticles modified carbon paste electrode. **BMC Chemistry**. v. 16, n. 1, 2022.

YING, J. *et al.* Room temperature biosynthesis of gold nanoparticles with Lycoris aurea leaf extract for the electrochemical determination of aspirin. **Revista Mexicana de Ingeniería Química**, v. 19, n. 2, p. 585–592, 1 ago. 2019.

ZAMARCHI, F. **Eletrodo de pasta de carbono modificado com polietilenoimina para detecção de ácido cafeico**. UFSC: [s.n.].

ZOUBIR, J. *et al.* Electrochemical Detection of Metronidazole Using Silver Nanoparticle-Modified Carbon Paste Electrode. **Electrocatalysis**, v. 13, n. 4, p. 386–401, jul. 2022.