

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE ELETRODOS
QUIMICAMENTE MODIFICADOS COM NANOTUBOS DE
CARBONO E ÓXIDO DE ZINCO NANOESTRUTURADO**

POLIANA GUIMARÃES FREIRE

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ORIENTADOR

PROF. DR. RODRIGO ALEJANDRO ABARZA MUNOZ

Uberlândia

Março de 2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE ELETRODOS
QUIMICAMENTE MODIFICADOS COM NANOTUBOS DE
CARBONO E ÓXIDO DE ZINCO NANOESTRUTURADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Discente: Poliana Guimarães Freire

Docente Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Munoz

Área de Concentração: Química Analítica (Eletroanalítica)

Uberlândia

Março de 2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

F866d Freire, Poliana Guimarães, 1986-
2015 Desenvolvimento e aplicação de eletrodos quimicamente
modificados com nanotubos de carbono e óxido de zinco
nanoestruturado / Poliana Guimarães Freire. - 2015.
95 f. : il.

Orientador: Rodrigo Alejandro Abarza Munoz.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Química.
Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Eletrodos - Teses. 3. Análise por injeção em
batelada - Teses. 4. Nanotubos de carbono - Teses. I. Abarza Munoz,
Rodrigo Alejandro. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de
Pós-Graduação em Química. III. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 213/PPQUI.

DATA: 20/03/2015

DISCENTE: Poliana Guimarães Freire

MATRÍCULA: 11322QMI007

TÍTULO DO TRABALHO: Desenvolvimento e aplicação de eletrodos quimicamente modificados com nanotubos de carbono e óxido de zinco nanoestruturado.


ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

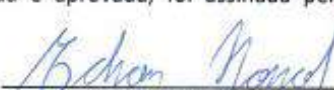
LINHA DE PESQUISA: Eletroquímica Aplicada


PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Desenvolvimento, caracterização e aplicação de sensores eletroquímicos para análises ambientais.

Às nove horas do dia vinte de março do ano dois mil e quinze, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, Bloco 5I, no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores César Ricardo Teixeira Tarley, da Universidade Estadual de Londrina, Edson Nossol e Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz, do Instituto de Química da UFU, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(a) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e aprovou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será mantido.

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 11 horas e 20 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.


Dr. César Ricardo Teixeira Tarley
UEL


Prof. Dr. Edson Nossol
IQUFU


Orientador(a): Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz – IQUFU

AGRADECIMENTOS

- À Deus pelo dom da vida, pela proteção durante todas as minhas viagens, pelo dom da sabedoria e pelas infinitas graças, principalmente saúde para vencer mais essa etapa.
- Aos meus amados pais, Paulo e Marta, pela educação, amor, dedicação e o apoio tanto na vida pessoal como na vida profissional.
- Aos meus irmãos, Ana Paula e Paulo Filho, pelo companheirismo, amizade e confiança. Ao meu sobrinho, Gabriel que mesmo tão pequeno consegue me empurrar para frente e desistir jamais.
- Ao meu marido Pedro, pelo carinho, amor, apoio e preocupações durante as viagens.
- Aos meus tios, Valda e Arquimedes, por ter me acolhido todo esse tempo do mestrado.
- Ao meu orientador, Rodrigo Muñoz, pela paciência, confiança, apoio e contribuição para o meu aprendizado.
- Aos meus colegas de Laboratório: Tormin, Helieder, Gracy, Denise, Jéssica, Laís, Jhonys, Thiago, Dudu, Rafael Cunha, Mariana, André, André Luiz, Ana Paula, Dalyelli e David vocês fizeram meus dias de pesquisas melhores, foram muitas dores de cabeça, mas sempre crescemos juntos. Um agradecimento especial ao Rodrigo Montes e Melo pela paciência de me ensinar no início deste trabalho, sem a base de vocês não teria chegado até aqui.
- Aos meus “técnicos de informática”, Melo e Franco, que nos meus momentos de desesperos em frente ao computador sempre me ajudaram e nunca mediram esforços para isso, a ajuda de vocês foi essencial.
- A Prof. Dr. Renata Lima e Juliane Zacour, pela parceria e pela confiança nas análises.
- Aos professores: Dr. Eduardo Richter, Dr. Edson Nossol e Dra. Regina Takeuchi pela ajuda e pelas contribuições neste trabalho.
- Ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia pelo espaço físico concedido.
- À CAPES e FAPEMIG pela bolsa e auxílio.
- Aos membros da Banca Examinadora pela aceitação e contribuição para este trabalho.

RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo eletroquímico de eletrodo quimicamente modificado (EQM) com nanotubos de carbono (NTC) e óxido de zinco nanoestruturado visando à detecção e quantificação seletiva e sensível de compostos fenólicos, como dopamina (DA), hidroquinona (HQ) e terc-butilhidroquinona (TBHQ). Dois tipos de NTCs de diferentes diâmetros (110-170 nm x 5-9 µm e 6-9 nm x 5 µm), assim como nanopartículas de ZnO com três morfologias diferentes (nanoflor, esférica e morfologia irregular), foram avaliados na formação de um material compósito aplicado à oxidação eletroquímica de DA, HQ e TBHQ por voltametria cíclica. Primeiramente os NTC foram caracterizados por espectroscopia Raman, para verificar a relação do diâmetro dos NTC com os defeitos estruturais do material, e por difração de raios X, para verificar a possível presença de metais nos NTCs, os quais poderiam estar auxiliando em uma possível eletrocatalise nas amostras analisadas. A área ativa do eletrodo foi estimada aplicando a equação de Randles-Sevcik para o sistema redox reversível, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, utilizando o eletrodo de carbono vítreo (GCE) não modificado, GCE modificado com NTC e modificado com o compósito NTC/ZnO, e observou-se maior área ativa para os eletrodos modificados com NTC/ZnO. O compósito formado entre ZnO e NTC de maior diâmetro resultou em maiores correntes de oxidação para os compostos estudados. Foram feitas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o intuito de caracterizar as morfologias do ZnO e do compósito de NTC/ZnO a fim de correlacionar as morfologias com a atividade eletroquímica nas diferentes superfícies modificadas. O ZnO em forma de nanoflor (ZnO A) resultou num caminho alternativo mais rápido para o transporte de carga, o que resultou em maior corrente em relação a morfologia esférica (ZnO B) e irregular (ZnO C). Verificou-se também uma relação linear entre as correntes de pico anódica e catódica e a raiz quadrada da velocidade de varredura indicando que a etapa determinante de todos os processos eletroquímicos estudados é difusional. Observou-se nos voltamogramas cíclicos que o pH da solução tem influência na variação dos valores de ΔE de cada analito, sendo que estes valores foram sempre menores em ácido perclórico 0,1 mol L⁻¹, o que indica maior reversibilidade eletroquímica. Ao final, o eletrodo modificado foi avaliado em sistema de análise por injeção em batelada (BIA) com detecção amperométrica empregando ácido perclórico 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito para a determinação de HQ, TBHQ e DA. Aplicando o potencial constante de 0,6 V, este sistema apresentou uma elevada faixa linear (2-1000 µmol L⁻¹) para os analitos, com limite de detecção e

quantificação nas faixas de 0,01–0,14 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 0,04–0,47 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. O método BIA apresentou repetibilidade satisfatória com desvio padrão relativo inferior a 1,6 %, elevada frequência analítica (85 h^{-1}) e ganho de sensibilidade em até 130 vezes em comparação ao GCE não modificado. Os EQMs preparados apresentam características diferenciadas tais como elevada sensibilidade e estabilidade para a determinação de compostos fenólicos e, portanto, abre novas perspectivas para a análise de amostras de interesse clínico, farmacêutico e ambiental.

Palavras-chave: compósito, eletrodo modificado, compostos fenólicos, análise por injeção em batelada (BIA).

ABSTRACT

This work presents the electrochemical study of the chemically modified electrode with carbon nanotubes (CNT) and nanostructured zinc oxide aiming the selective and sensitive detection and quantification of phenolic compounds, such as dopamine (DA), hydroquinone (HQ) and tert-butylhydroquinone (TBHQ). Two types of CNTs of different diameters (110-170 nm x 5-9 μm e 6-9 nm x 5 μm), as well as ZnO nanoparticles of three different morphologies (nanoflower, spherical, and irregular morphologies), were evaluated in the formation of a composite material applied to the electrochemical oxidation of DA, HQ and TBHQ by cyclic voltammetry. First, the CNTs were characterized by Raman spectroscopy in order to verify the relation of structural defects with CNT diameter, and X-ray diffraction to verify the possible presence of metals into the CNTs, which can present electrocatalysis effect. The active area was estimated applying the Randles-Sevcik equation for the reversible electrochemical system, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, using an unmodified glassy carbon, and modified with CNT and with CNT/ZnO composite, which presented the higher active area. The composite formed by ZnO and CNT of higher diameter resulted in higher oxidation currents for the studied compounds. Scanning electron microscopy measurements were performed in order to characterize the morphologies of ZnO and the respective CNT/ZnO composites and correlated with the electrochemical activity of the different modified surfaces. Nanoflower-shape ZnO (ZnO A) resulted in a faster alternative way for charge transfer, which resulted in higher currents in comparison with spherical (ZnO B) and irregular (ZnO C) ZnO structures. A linear relation of the anodic and cathodic currents in function of the square root of scan rate values was verified, which indicates the limiting step in all the electrochemical processes is diffusional. It was observed in cyclic voltammetry measurements that the pH of solutions influenced the ΔE values for each analyte, and the lowest values were observed in 0.1 mol L⁻¹ perchloric acid, which indicates higher electrochemical reversibility. Finally, the modified electrode was evaluated using batch-injection analysis (BIA) using 0.1 mol L⁻¹ perchloric acid as electrolyte for the determination of HQ, TBHQ and DA. Applying the constant potential of 0.6 V, this system presented wide linear range (2-1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$) for the three analytes, with detection and quantification limits in the range of 0,01–0,14 $\mu\text{mol L}^{-1}$ and 0,04–0,47 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectively. The BIA method presented satisfactory repeatability with RSD value lower than 1.6%, elevated analytical frequency (85 h⁻¹) and increase in sensitivity up to 130 times in comparison with the bare glassy carbon electrode. The prepared chemically

modified electrodes presented special characteristics such as elevated sensitivity and stability for the determination of phenolic compounds and, therefore, open new perspectives to the analysis of clinical, pharmaceutical and environmental interests.

Keywords: composite, modified electrode, phenolic compounds, batch-injection analysis.

Lista de Figuras

Figura 1. Forma da onda de potencial utilizada na VC	4
Figura 2. (a) Curva potencial vs. Tempo e (b) voltamograma cíclico para uma solução de $K_3[Fe(CN)_6]$, 6,0 mmol L ⁻¹ e KNO_3 1,0 mol L ⁻¹	5
Figura 3. Voltamogramas cíclicos onde (A) representa um sistema irreversível e (B) um sistema quase reversível para processos redox.....	6
Figura 4. (A) Perturbação aplicada e (B) resposta de corrente para um experimento de degrau único de potencial.	7
Figura 5. Diagrama esquemático de uma célula BIA.	8
Figura 6. Etapas do sinal analítico antes e após a adição do analito.....	9
Figura 7. Estrutura do carbono vítreo.	11
Figura 8. Representação de SWCNT (A) e MWCNT (B).	12
Figura 9. Rota química usada para anexar grupos COOH em NTC	13
Figura 10. Fórmula estrutural da DA.....	18
Figura 11. Mecanismo de oxidação da DA	18
Figura 12. Fórmula estrutural da HQ.....	18
Figura 13. Mecanismo de oxidação da HQ.	19
Figura 14. Fórmula estrutural do TBHQ	19
Figura 15. Mecanismo de oxidação do TBHQ.	20
Figura 16. Esquema da modificação do GCE com NTC/ZnO.	24
Figura 17. Eletrodo de trabalho (ET); eletrodo auxiliar (EA) e eletrodo referência (ER).	26
Figura 18. Imagens da célula BIA usada nas análises.	26
Figura 19. NTC de paredes múltiplas após funcionalização: NTC 1 (> 90% pureza, d x l 100-170 nm x 5-9 µm) e NTC 2 (> 95% pureza, d x l 6-9 nm x 5 µm).	30
Figura 20. Espectro Raman do NTC 1 e NTC 2.....	30
Figura 21. Difratoograma de raios X referente a amostras de NTC 1 e NTC 2 em diferentes diâmetros pelo método de arco de corrente.	31
Figura 22. Voltamogramas cíclicos em diferentes eletrodos de trabalho para o sistema redox $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$, realizado em solução de 0,5 mol L ⁻¹ KCl / 5,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ $K_4[Fe(CN)_6]$. Velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹	32
Figura 23. Voltamograma cíclico referentes ao GCE modificado com compósito NTC 1 (—) e NTC 2 (---). Os voltamogramas foram obtidos utilizando DA, HQ e TBHQ na concentração de 1,0 mmol L ⁻¹ e solução ácido perclórico 0,10 mol L ⁻¹ como eletrólito, variando o potencial de 0 a 1,5 V. Velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹	33
Figura 24. Voltamograma cíclico referentes ao GCE modificado com compósito NTC 1 / ZnO A (—) e NTC 2 / ZnO A (---). Os voltamogramas foram obtidos utilizando DA, HQ e TBHQ na concentração	

de 1,0 mmol L⁻¹ e solução ácido perclórico 0,10 mol L⁻¹ como eletrólito, variando o potencial de 0 a 1,5 V. Velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. 34

Figura 25. (A) Imagens da dispersão de NTC 1 e 2 na presença de ZnO, (B) dispersão 1h em repouso. 35

Figura 27. Voltamogramas cíclicos referentes ao GCE modificado com a mistura de NTC funcionalizado em diferentes estruturas morfológicas de ZnO: ZnO A (—), ZnO B (—) e ZnO C (—). Os voltamogramas foram obtidos utilizando DA, HQ e TBHQ na concentração de 1,0 mmol L⁻¹ e solução ácido perclórico 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito. Velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. 37

Figura 28. Imagens obtidas por MEV para ZnO A (nanoflor) e para o compósito NTC/ ZnO A em diferentes ampliações (K= 1000 vezes). 39

Figura 29. Imagens obtidas por MEV para ZnO B (nanopartículas esféricas) e para o compósito NTC/ ZnO B em diferentes ampliações (K = 1000 vezes). 39

Figura 30. Imagens obtidas por MEV para ZnO C (nanopartículas com formas indefinidas) e para o compósito NTC/ ZnO C em diferentes ampliações (K = 1000 vezes). 40

Figura 31. Voltamogramas cíclicos referentes ao GCE não modificado (—); eletrodo modificado com NTC funcionalizado (—); eletrodo modificado da mistura de NTC/ZnO (—) e eletrodo modificado com ZnO (—). Os voltamogramas foram obtidos utilizando DA, HQ e TBHQ na concentração de 1,0 mmol L⁻¹ e solução de ácido perclórico 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito. Velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. 41

Figura 32. Voltamogramas cíclicos referentes ao GCE não modificado (—) e modificado com NTC (—) e com compósito NTC/ZnO (—). Os voltamogramas foram obtidos utilizando DA, HQ e TBHQ na concentração de 1,0 mmol L⁻¹ e solução de ácido perclórico 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito. Velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. 43

Figura 33. GCE modificado com NTC/ZnO, para solução de BR 0,04 mol L⁻¹ em diferentes pH 2 (—), pH 4 (—), pH 6 (—), pH 8 (—) e pH 10 (—) e ácido perclórico 0,1 mol L⁻¹ (—). Os voltamogramas foram obtidos utilizando DA, HQ e TBHQ na concentração de 1,0 mmol L⁻¹ e velocidade de varredura 50mV s⁻¹. Intervalo do potencial de -0,4 V a 1,0 V 45

Figura 34. Os gráficos representam os valores do potencial em função do pH, foram considerados apenas o tampão BR para diferentes valores de pH (2, 4, 6, 8 e 10) e os picos anódicos. 47

Figura 36. Voltamogramas cíclicos referentes ao GCE modificado com NTC/ZnO em solução de ácido perclórico 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito, no intervalo de varredura de 10 a 1000 mV s⁻¹(a → m) para as moléculas de HQ, DA e TBHQ 50

Figura 37. Gráfico de i vs. $V^{1/2}$ para o intervalo de velocidade de varredura de 10 a 500 mV s⁻¹ para a molécula TBHQ, HQ e DA com os picos de oxidação e redução, o que evidencia um processo difusional do compósito de NTC/ZnO sobre a superfície do eletrodo. 51

Figura 38. Potencial de pico anódico e catódico vs. O logaritmo da velocidade de varredura para a HQ, TBHQ e DA no intervalo de velocidade de varredura de 10 a 1000 mV s⁻¹ obtido para o par redox do GCE modificado com NTC/ZnO em solução de ácido perclórico 0,1 mol L⁻¹. As equações das retas foram obtidas em elevadas velocidades (acima de 400 mV s⁻¹). 52

Figura 39. Voltamogramas hidrodinâmicos para DA, HQ e TBHQ, variando o potencial de 0 a 1,0 V, em concentração de 50 µmol L⁻¹ com GCE modificado com NTC/ZnO (•), com NTC (▲) e não

modificado (■) em ácido perclórico 0,1 mol L ⁻¹ como eletrólito utilizando o sistema BIA. V _d = 193,3 μL s ⁻¹ e V _{inj} = 150 μL.	54
Figura 41. Gráfico corrente <i>versus</i> volume, a fim de avaliar o melhor volume de injeção para o sistema BIA utilizando 50 μmol L ⁻¹ do TBHQ e potencial de 0,6 V.	55
Figura 42. (A) Amperogramas obtidos para injeções em triplicata de soluções contendo concentrações crescentes (2 a 1000 μmol L ⁻¹) de DA, HQ e TBHQ com eletrodos nas mesmas condições dos voltamogramas hidrodinâmicos (fig. 39) com potencial aplicado em 0,6 V; (B) respectivas curvas analíticas para eletrodo modificado com NTC (▲) com NTC/ZnO (●) e não modificado (■).	57
Figura 43. Teste de repetibilidade em BIA, concentração dos analitos 50 μmol L ⁻¹ , ácido perclórico 0,1 mol L ⁻¹ como eletrólito, volume de dispensação 150 μL. DPR para DA, para HQ e para TBHQ.	59
Figura 44. Voltametria cíclica das moléculas de DA, HQ e TBHQ em concentração de 1 mmol L ⁻¹ , em ácido perclórico 0,1 mol L ⁻¹ , representando os ciclos de 1 a 10, 15 e 20 (a→l). Velocidade de varredura 50 mV s ⁻¹	61
Figura 45. (A) Amperogramas em BIA para o EQM com NTC/ZnO em ácido perclórico 0,1 mol L ⁻¹ , após injeções em triplicata das soluções DA, HQ e TBHQ (a) 25,0, (b) 50,0, (c) 75,0, (d) 100,0, (e) 200,0 e (f) 300,0 μmol L ⁻¹ ; (b) curvas analíticas crescente (▼) e decrescente (▲).	62
Figura 46. Modificação do eletrodo em diferentes dias para a DA (▲), HQ (●) e TBHQ (■) utilizando o método BIA; concentração dos analitos 50 μmol L ⁻¹ , ácido perclórico 0,1 mol L ⁻¹ como eletrólito, volume de dispensação 150 μL.	63

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Valores da área efetiva, variação do potencial e corrente quando comparados eletrodos não modificado e modificado com NTC 1 e NTC 2.	32
Tabela 2 – Variação do potencial e corrente obtidos no eletrodo não modificado e modificado com ZnO, NTC E NTC/ZnO para a DA.	42
Tabela 3 – Variação do potencial e corrente obtidos no eletrodo não modificado e modificado com ZnO, NTC E NTC/ZnO para a HQ.	42
Tabela 4 – Variação do potencial e corrente obtidos no eletrodo não modificado e modificado com ZnO, NTC E NTC/ZnO para o TBHQ.	42
Tabela 5 – Variação do potencial em função do eletrólito suporte para a DA.	45
Tabela 6 – Variação do potencial em função do eletrólito suporte para a HQ.	46
Tabela 7 – Variação do potencial em função do eletrólito suporte para a TBHQ.	46
Tabela 8 – Variação do potencial e corrente de pico anódica para DA em ácido perclórico e clorídrico 0,1 mol L ⁻¹	48
Tabela 9 – Variação do potencial e corrente de pico anódica para HQ em ácido perclórico e clorídrico 0,1 mol L ⁻¹	48
Tabela 10 – Variação do potencial e corrente de pico anódica para TBHQ em ácido perclórico e clorídrico 0,1 mol L ⁻¹	49
Tabela 11 - Dados experimentais da faixa linear da DA com EQM e não modificado	57
Tabela 12 - Dados experimentais da faixa linear da HQ com EQM e não modificado	57
Tabela 13 - Dados experimentais da faixa linear da TBHQ com EQM e não modificado	57
Tabela 14- Parâmetros utilizados para determinação de DA em diferentes eletrodos.	58
Tabela 15- Parâmetros utilizados para determinação de HQ em diferentes eletrodos.	58
Tabela 16 - Parâmetros utilizados para determinação de TBHQ em diferentes eletrodos.	58
Tabela 17 - Estudo da repetibilidade do eletrodo modificado NTC / ZnO	60
Tabela 18 – Estudo da modificação do eletrodo NTC/ZnO	63

Lista de abreviaturas e siglas

LD – Limite de detecção

VC – Voltametria cíclica

EDTA – “*Ethylenediamine tetraacetic acid*” - ácido etilenodiamino tetra-acético

BIA – “*Batch Injection analysis*” – Análise por injeção em batelada

FIA – “*Flow injection analysis*” – Análise por injeção em fluxo

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DA – Dopamina

HQ – Hidroquinona

TBHQ – Terc-butilhidroquinona

EQM – Eletrodo quimicamente modificado

GCE – “*Glassy carbon electrode*” – Eletrodo de carbono vítreo

NTC – Nanotubos de carbono

NTC 1- Nanotubos de carbono de maior diâmetro

NTC 2 – Nanotubos de carbono de menor diâmetro

ZnO A – Nanopartículas de flores de óxido de zinco

ZnO B – Nanopartículas esféricas de óxido de zinco

ZnO C – Nanopartículas de morfologia indefinida de óxido de zinco

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

BR – Britton Robinson

DPR – Desvio padrão relativo

Sumário

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO	1
1.1. TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS	3
1.1.1. Voltametria Cíclica	4
1.1.2. Amperometria.....	6
1.1.3. Análise por injeção em batelada (BIA – do inglês “Batch injection analysis”)	7
1.2. ELETRODO QUIMICAMENTE MODIFICADO	9
1.2.1. Eletrodo de Carbono Vítreo.....	10
1.2.2. Nanotubos de Carbono.....	11
1.2.2.1. Funcionalização do Nanotubos de Carbono	13
1.2.3. Óxido de Zinco	14
1.3. COMPOSTOS FENÓLICOS	16
1.3.1. Dopamina (DA).....	17
1.3.2. Hidroquinona (HQ).....	18
1.3.3. Terc-butil hidroquinona (TBHQ).....	19
1.4. OBJETIVOS	20
CAPÍTULO 2- PARTE EXPERIMENTAL	21
2.1. REAGENTES E SOLUÇÕES.....	22
2.2. SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE ZnO	22
2.3. FUNCIONALIZAÇÃO DOS NTC	23
2.4. CARACTERIZAÇÃO DOS NTC.....	23
2.5. MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE CARBONO VÍTREO.....	24
2.6. CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO NTC/ZnO E ZnO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	24
2.7. MEDIDAS ELETROQUÍMICAS.....	25
2.7.1. Instrumentação.....	25
2.7.2. Voltametria cíclica	26
2.7.3. Amperometria.....	27
CAPÍTULO 3-RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
3.1. CARACTERIZAÇÃO DOS NTC.....	30
3.2. ESTUDO VOLTAMÉTRICO DA MISTURA DE NTC COM DIFERENTES ZnO.....	33
3.3. ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO GCE MODIFICADO COM O COMPÓSITO NTC/ZnO, NTC, ZnO E NÃO MODIFICADO NA PRESENÇA DOS ANALITOS.	40
3.4. ESTUDO DE pH E ELETRÓLITO	44
3.5. ESTUDO DO EFEITO DA VELOCIDADE DE VARREDURA DE POTENCIAIS	49
3.6. OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS E ESTUDO DA FAIXA LINEAR DE TRABALHO	53
3.7. ESTUDO DA EFICIÊNCIA DO ELETRODO MODIFICADO – REPETIBILIDADE	59
CAPÍTULO 4-CONCLUSÕES	64
CAPÍTULO 5-REFERÊNCIAS	67

Capítulo 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO

O grande desenvolvimento, proteção e até destruição do nosso planeta está relacionado à química. O desafio das novas metodologias analíticas busca amenizar os problemas como poluição e degradação do meio ambiente com técnicas analíticas com resposta rápida, que muitas vezes é primordial para evitar uma catástrofe ambiental.

As análises químicas são de vital importância em diversos setores industriais e áreas do conhecimento. Para isto, muitas vezes são usados os métodos instrumentais, que são basicamente baseados em três grandes grupos de técnicas: a espectroscopia, a cromatografia e a eletroquímica. No entanto, alguns equipamentos e reagentes utilizados principalmente na cromatografia podem ser muito onerosos, tornando as análises inviáveis em muitos laboratórios de rotina e de pesquisa.

A busca de novas tecnologias alternativas vem para atender necessidades primordiais das indústrias, pequenas empresas e instituições de pesquisa. A partir de um equipamento barato e de simples manuseio, o reator hidrotermal convencional ou acoplado ao forno de micro-ondas foi desenvolvido para a criação de materiais nanoestruturados, para a obtenção de óxidos metálicos. Estes apresentam propriedades intrínsecas diversas que, associados ao nanotubos de carbono, permitem a obtenção de compósitos para uso em análises eletroquímicas (sensores eletroquímicos). Quando estes materiais são produzidos em escala nanométrica, suas propriedades são intensificadas, e consequentemente, eletrodos modificados com elevada sensibilidade podem ser obtidos^{1,2}.

Os eletrodos quimicamente modificados tem atraído notória atenção, pois pode ocasionar uma sinergia no sistema aumentando ainda mais a sensibilidade do mesmo. O objetivo da modificação de superfície de eletrodos consiste em pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo solução, alterando a reatividade do sensor base.

Nos últimos anos os nanotubos de carbono vêm sendo aplicados em eletrodos quimicamente modificados, pois estes apresentam excelentes propriedades, tais como seu tamanho nanométrico, suas propriedades eletrocatalíticas e elevada condutividade elétrica. Adicionalmente, os NTC podem ser funcionalizados com a inserção de compostos orgânicos e ainda assim ter suas propriedades eletrônicas e químicas preservadas.

Os dispositivos eletroquímicos de análise oferecem oportunidades únicas para atender aos desafios da química analítica verde, uma vez que permite monitoramento efetivo de processos sem provocar impacto ambiental³, pois consiste no desenvolvimento de sensores

eletroquímicos miniaturizados (possivelmente descartáveis) empregando materiais de baixa toxicidade para serem aplicados a micro volumes de amostra (redução de volume de reagentes e amostras).

No presente trabalho, relatam-se estudos em que sensores amperométricos associados à análise por injeção em batelada (BIA) têm sido desenvolvidos para aplicações analíticas. Neste sentido, fez-se o uso do eletrodo quimicamente modificado com nanotubos de carbono e óxido de zinco nanoestruturado envolvendo a determinação de diferentes compostos fenólicos, tais como dopamina, hidroquinona e terc-butil hidroquinona.

1.1. TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Os métodos eletroquímicos compreendem um conjunto de técnicas baseadas nas propriedades elétricas de uma solução de analito quando o mesmo faz parte de uma célula eletroquímica. Aplicados à química analítica são chamados de técnicas eletroanalíticas e são capazes de fornecer: grande sensibilidade e baixos limites de detecção (LD); seletividade das determinações resultantes do processo redução e/ou oxidação das espécies analíticas de interesse em função do potencial aplicado e modos de aquisição de sinal que proporcionam um ambiente com baixo sinal de fundo⁴.

Na interface eletrodo/solução podem ocorrer dois tipos de processos para conduzir a corrente: processo faradaicos e processos não-faradaicos. A corrente não-faradaica também chamada de corrente capacitiva é resultante do fluxo de elétrons que carrega a superfície do eletrodo em relação à solução, ou seja, é o carregamento da dupla camada. A carga é transportada na interface eletrodo/solução sem a ocorrência de qualquer processo de oxidação/redução. Já no processo faradaico, a corrente resultante provém de uma alteração no estado de oxidação da espécie eletroativa (obedece à Lei de Faraday). Uma corrente faradaica requer uma transferência contínua de massa da espécie eletroativa do seio da solução para a superfície do eletrodo. A transferência de elétrons entre uma espécie eletroativa em uma solução e um eletrodo ocorre apenas na região de interface localizada imediatamente adjacente à superfície do eletrodo. Para que exista uma corrente estável em uma célula eletroquímica, a região de interface precisa ser continuamente reabastecida com o reagente a partir do seio da solução, e esse reabastecimento requer um transporte de massa⁵.

O transporte de massa pode ocorrer em uma célula eletroquímica de 3 maneiras: difusão, migração e convecção⁶. A difusão é o processo que provoca o movimento de íons ou moléculas de uma parte mais concentrada da solução para uma região mais diluída. A migração é o processo eletrostático por meio do qual os íons se movem sob a influência de um campo elétrico. A migração de espécies do analito é indesejável na maioria dos processos eletroquímicos e pode ser minimizada pelo uso de elevadas concentrações de um eletrólito suporte. A convecção é o transporte de íons ou moléculas por meio de uma solução como resultado da agitação, vibração ou de gradientes de temperatura e densidade. Também é indesejável na maioria dos processos eletroquímicos e pode ser eliminada mantendo a solução em repouso, sem agitação.

A voltametria é um método eletroquímico que se baseia num conjunto de técnicas nas quais se observa uma relação entre o potencial e a corrente durante o processo eletroquímico. A amperometria e a voltametria cíclica são amplamente utilizadas em análises químicas de rotina e de pesquisa.

1.1.1. Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (VC) é a técnica mais comumente usada para adquirir informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos. A eficiência desta técnica resulta de sua característica de rapidamente fornecer informações sobre a termodinâmica de processos redox, da cinética de reações heterogêneas, de transferência de elétrons e sobre reações químicas acopladas a processos adsorptivos⁷.

A VC utiliza a onda triangular de potencial mostrada na Figura 1 para o eletrodo de trabalho (eletrodo onde a reação de interesse ocorre). Após aplicar uma rampa de potencial linear entre os tempos t_0 e t_1 (normalmente por uns poucos segundos), a rampa é invertida para trazer o potencial ao seu valor no tempo t_2 . O ciclo pode ser repetido diversas vezes⁸.

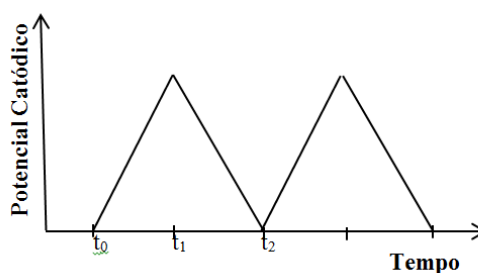


Figura 1. Forma da onda de potencial utilizada na VC.

A Figura 2 fornece a resposta de corrente quando uma solução de $K_3 [Fe(CN)_6]$ 6 mmol L^{-1} em KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ é submetida a voltametria cíclica como exposto na Figura 1. No ponto A aplica-se um potencial em $+0,8V$, entre o potencial $+0,7$ e $+0,4V$ praticamente nenhuma corrente é observada, pois não há espécie possível de ser oxidada ou reduzida nessa faixa de potencial. No ponto B, ocorre a redução do íon ferricianeto a ferrocianeto em solução, gerando um pico de corrente catódica proporcional à concentração do composto ^{4,8}. A reação catódica é

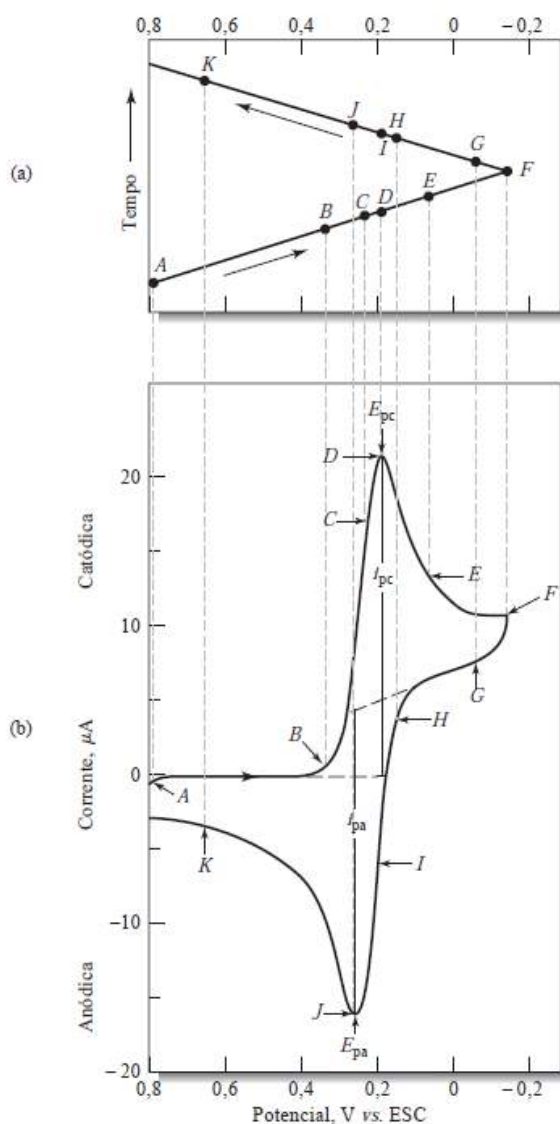
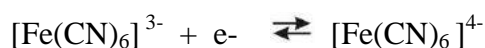


Figura 2. (a) Curva potencial vs. tempo e (b) voltamograma cíclico para uma solução de $K_3 [Fe(CN)_6]$, 6 mmol L^{-1} e KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.⁴

Nos pontos D a F ocorre uma diminuição da corrente, isso acontece porque a concentração do analito diminui nas proximidades da superfície do eletrodo, ou seja, a camada de difusão se estende para as regiões mais distantes da superfície do eletrodo. No ponto F, o potencial é invertido, porém a corrente catódica continua a circular porque o potencial ainda é suficientemente negativo para a redução do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. À medida que o potencial caminha para a direção positiva, a redução do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ finalmente deixa de ocorrer e a corrente vai para zero e então se torna anódica ($\text{H} \rightarrow \text{I}$), devido ao início da oxidação das espécies de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ geradas na primeira parte do ciclo voltamétrico. Finalmente, assim que o produto da redução se esgota, a corrente anódica diminui para o seu valor inicial⁴ (K).

A Figura 3-A ilustra o comportamento de uma reação irreversível na qual as correntes dos picos catódicos e anódicos são mais largos e mais separados. No limite da irreversibilidade, onde a oxidação é muito lenta, nenhum pico anódico é encontrado⁸. Já na Figura 3-B para o voltamograma de um sistema quase reversível, os picos são mais prolongados e exibem uma maior separação de pico quando comparados com os de um sistema reversível⁷.

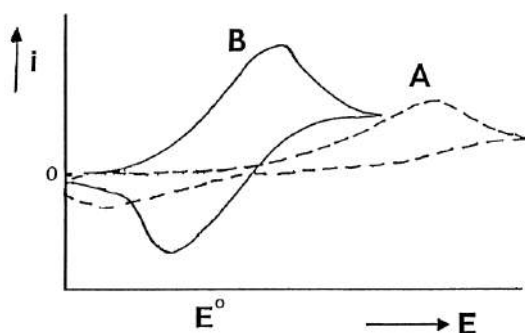


Figura 3. Voltamogramas cíclicos onde (A) representa um sistema irreversível e (B) um sistema quase reversível para processos redox⁷.

1.1.2. Amperometria

A amperometria é uma técnica que pode ser empregada para complementar a voltametria cíclica na análise de mecanismos eletroquímicos. A amperometria se baseia na aplicação de um único degrau de potencial (Figura 4A), produzindo-se uma corrente que decai rapidamente com o tempo (Figura 4B)⁹.

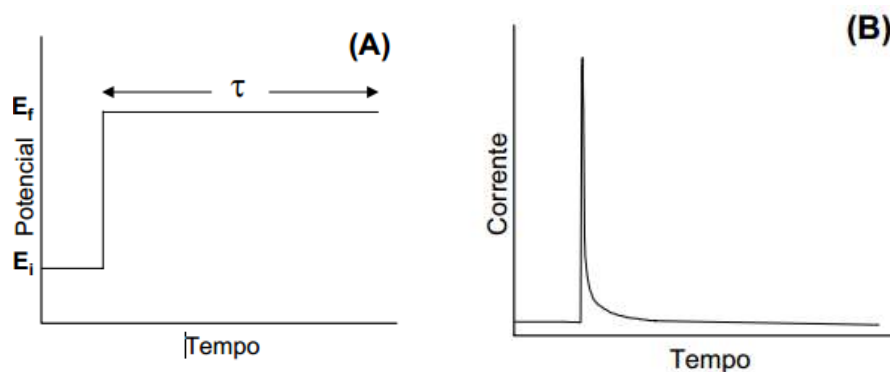


Figura 4. (A) Perturbação aplicada e (B) resposta de corrente para um experimento de degrau único de potencial⁹.

A amperometria também é muito utilizada em eletroanálise, principalmente em aplicações envolvendo titulações amperométricas, sensores amperométricos e medições em fluxo. Quando associada a métodos de análise em fluxo, esta técnica torna-se muito atraente em eletroanalítica. Neste caso, as medidas são baseadas em picos de corrente em função do tempo, obtidas pela aplicação de um potencial constante ao eletrodo de trabalho. A diferença entre os sinais (corrente) produzidos pelo analito e pelo eletrólito suporte é a medida de interesse, e deve ser proporcional à concentração do analito.

Uma das limitações desta técnica é a baixa seletividade. Se a análise é realizada em potenciais extremos (positivos ou negativos), promove-se a oxidação ou a redução de todas as espécies que são eletroativas em potenciais abaixo do valor estabelecido. Portanto, é aconselhável empregar valores mínimos de potencial⁹. Outra limitação é a falta de repetibilidade devido à adsorção de alguns subprodutos e/ou impurezas na superfície do eletrodo. Para a análise eletroquímica de compostos fenólicos¹⁰, por exemplo, pode ocorrer a contaminação ou envenenamento do eletrodo, comprometendo, assim a taxa de transferência de carga entre o eletrodo e a espécie analítica de interesse, podendo também aparecer sinais eletroquímicos provenientes de subprodutos de reações que interferem no sinal, fazendo-se necessário a limpeza frequente da superfície do eletrodo, seja por polimento mecânico ou por limpeza eletroquímica¹¹. Na literatura, diversas estratégias são apresentadas para promover a limpeza da superfície do eletrodo de trabalho ou impedir sua contaminação, tais como, adição de EDTA ao eletrólito suporte¹⁰, o uso de eletrodos modificados^{12,13} ou regeneração da superfície do eletrodo realizada constantemente¹⁴.

1.1.3. Análise por injeção em batelada (BIA – do inglês “Batch injection analysis”)

O sistema BIA é uma técnica introduzida na década de 90 por Wang e Taha¹⁵ como uma alternativa para realização de análises rápidas, sobretudo quando associada à detecção amperométrica. Nesta técnica utiliza-se uma célula eletroquímica com 3 eletrodos (auxiliar, referência e trabalho) imersos em eletrólito suporte. O eletrodo de trabalho é invertido de sua posição usual, sendo fixado através de um orifício na base da célula. A injeção de pequenos volumes do analito é feita diretamente na superfície do eletrodo de trabalho (configuração “wall-jet”) com o auxílio de uma micropipeta acomodada na tampa da célula. A ponteira da micropipeta é fixada tipicamente a uma distância de 2 mm do eletrodo de trabalho.¹⁵

A micropipeta pode ser convencional ou eletrônica, sendo que a eletrônica fornece melhor reprodutibilidade e precisão (volume e velocidade de injeção são controlados), já a convencional exige uma boa habilidade do operador que está manuseando. A Figura 5 representa um esquema de uma célula BIA.

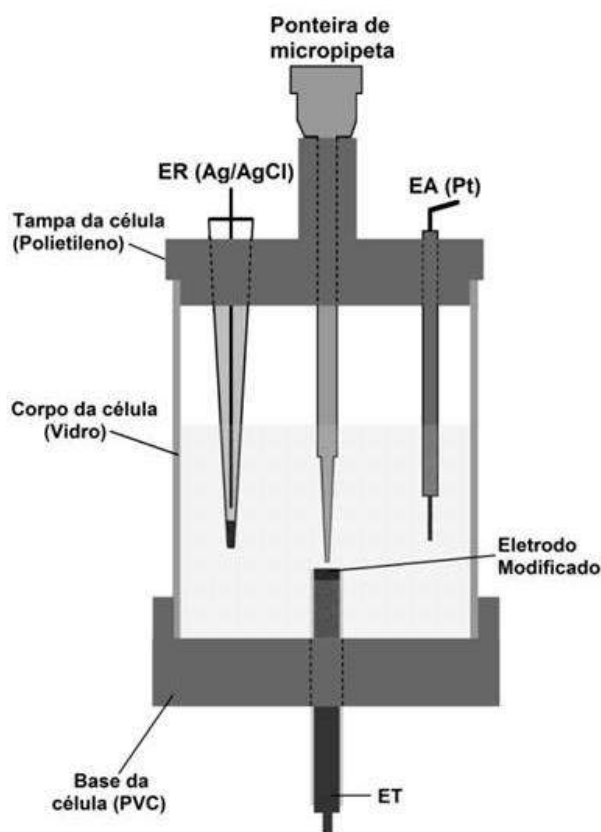


Figura 5. Diagrama esquemático de uma célula BIA¹⁷.

A Figura 6 apresenta as etapas para a obtenção do sinal analítico após a injeção de solução padrão ou amostra no sistema BIA, onde uma alíquota da solução é direcionada a caminho do detector, com transporte reprodutível e dispersão controlada em tempo e espaço.

A resposta tem forma de picos, seguido de uma rápida queda do sinal até a linha base e a altura dos mesmos é proporcional à concentração da espécie de interesse.

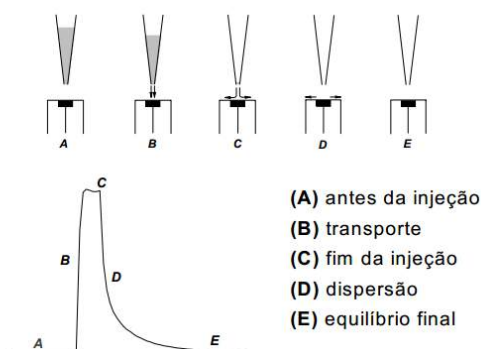


Figura 6. Etapas do sinal analítico antes e após a adição do analito¹⁶.

Métodos analíticos empregando detectores amperométricos acoplados a sistemas BIA apresentam características como simplicidade, rapidez, eficiência, baixo custo e baixo consumo de reagentes, que são de extremo interesse em laboratórios de controle de qualidade pelo fato de evitar o desperdício de reagentes e diminuir a quantidade de efluentes¹⁶. Em comparação aos métodos analíticos que empregam o sistema de análise por injeção em fluxo (FIA), os métodos que empregam o sistema BIA têm como vantagens adicionais a eliminação de problemas típicos relacionados às válvulas e bombas do sistema FIA, a eliminação da solução transportadora de reagente e a possibilidade do desenvolvimento de métodos analíticos com características portáteis¹⁸.

1.2. ELETRODO QUIMICAMENTE MODIFICADO

O termo eletrodo quimicamente modificado (EQM) foi introduzido por Murray e colaboradores em 1975, para designar eletrodos com espécies quimicamente ativas, deliberadamente imobilizadas em suas superfícies, com o objetivo de pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução^{19,20}.

No desenvolvimento de sensores, a sensibilidade, seletividade, estabilidade, precisão, resposta rápida, facilidade de uso, custo baixo e robustez constituem as características mais importantes. Na prática, eletrodos sólidos são os mais adequados para fins comerciais. A crescente demanda, das áreas da medicina, da indústria e do meio ambiente, tem impulsionado o desenvolvimento dos mais variados sensores²¹.

No preparo de um EQM, é necessário considerar alguns fatores, tais como, o eletrodo base, o modificador químico e a(s) espécie(s) que se pretende determinar. O material do eletrodo base deve apresentar características eletroquímicas apropriadas e deve, ainda, ser apropriado para o método de imobilização pretendido. Entre os materiais convencionais mais utilizados, encontram-se: ouro, platina, mercúrio, carbono vítreo, pasta de carbono, fibras de carbono, diamante dopado com boro entre outras formas de eletrodos de carbono²².

Existem diferentes métodos para a imobilização do modificador, destacando-se: adsorção direta do modificador, formação de compósitos, formação por ligação covalente e recobrimento com membranas poliméricas. A metodologia por adsorção é muito empregada, devido principalmente à sua simplicidade e eficiência em muitos casos. Uma das formas de preparo por adsorção consiste na dissolução do agente modificador em um solvente adequado seguida da incorporação simples e rápida do composto no eletrodo base²³. Esta técnica apresenta a desvantagem de produzir EQMs com no máximo uma monocamada do modificador imobilizado, o que limita a faixa de resposta linear. Além disso, em se tratando do fenômeno de adsorção de um processo de equilíbrio, inevitavelmente ocorrerá dessorção do modificador para o meio, durante sua utilização, o que redundará em perda de reprodutibilidade, reduzindo, portanto a vida útil do EQM assim preparado. Os eletrodos modificados via ligação covalente são mais estáveis em relação aos obtidos pelos demais métodos, entretanto são mais difíceis de preparar¹⁹.

1.2.1. Eletrodo de Carbono Vítreo

O eletrodo de carbono vítreo ou GCE, sigla derivada do inglês *glassy carbon electrode*, é um material comumente empregado nos estudos eletroquímicos e eletroanalíticos devido às suas propriedades mecânicas e elétricas favoráveis, ampla janela de potencial, inércia química (resistência a solventes) e desempenho relativamente reprodutível²⁴.

O GCE é preparado por meio de um programa de aquecimento cuidadosamente controlado por um corpo de resina polimérica pré-moldado em uma atmosfera inerte. O processo de carbonização é efetuado muito lentamente a uma temperatura de 300 a 1200 °C para assegurar a eliminação de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio. A estrutura de GCE envolve finas fitas emaranhadas de folhas de grafite como ligações cruzadas, formada predominantemente por átomos de carbono com hibridização sp^2 (Figura 7). Devido à sua alta

densidade e pequenos poros, não é necessário nenhum processo de impregnação. No entanto, um pré-tratamento da superfície é geralmente empregada para criar GCE ativos e reprodutíveis e para melhorar seu desempenho analítico²⁵.

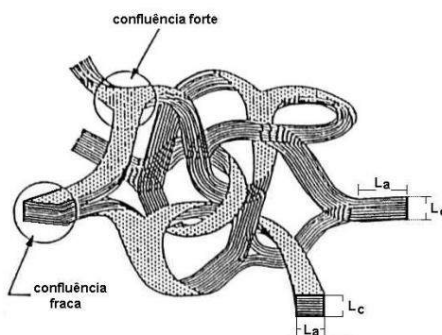


Figura 7. Estrutura do carbono vítreo²⁶.

Suas características físicas favorecem a parte experimental, pode ser polido facilmente com partículas de alumina (abaixo de 0,3 μm), é compatível com a maioria das soluções e eletrólitos utilizados bem como sua superfície pode ser modificada adequadamente seguindo diversos caminhos, como por exemplo, através da adsorção química do agente modificador ou pela eletropolimerização²⁴.

1.2.2. Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono (NTC) desde sua descoberta em 1991²⁷ são sistemas modelo para a nanociência e a nanotecnologia. Devido às características próprias dos NTC como elevada condutividade, alta resistência mecânica e suas propriedades químicas, vem sendo integrados a diferentes áreas do conhecimento e são capazes de promover uma inter/multidisciplinaridade muito grande.

As propriedades dos NTC são determinadas pelo tamanho e pela morfologia, originando uma fascinante sintonia em suas propriedades físico-químicas. São formados por arranjos hexagonais de carbono e são alótropos dos mesmos, consistindo em camadas de grafeno enrolados (uma folha de grafeno consiste em um arranjo bidimensional de átomos de carbono com hibridização sp^2 , ligados em hexágonos, cujo empilhamento resulta na estrutura do grafite) em formatos cilíndricos, com diâmetro na ordem de nanômetros e comprimento variando de nanômetros e podendo chegar até a ordem de micrometros²⁸.

Do ponto de vista estrutural, há dois tipos de NTC produzidos pela maioria das rotas sintéticas: os nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT) cuja sigla deriva do inglês *Single-walled Carbon Nanotubes*, que podem ser considerados como uma única folha de grafeno enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT), do inglês *Multi-walled Carbon Nanotubes*, que correspondem a um conjunto de dois ou mais nanotubos concêntricos enrolados sobre si, como mostrado na Figura 8.

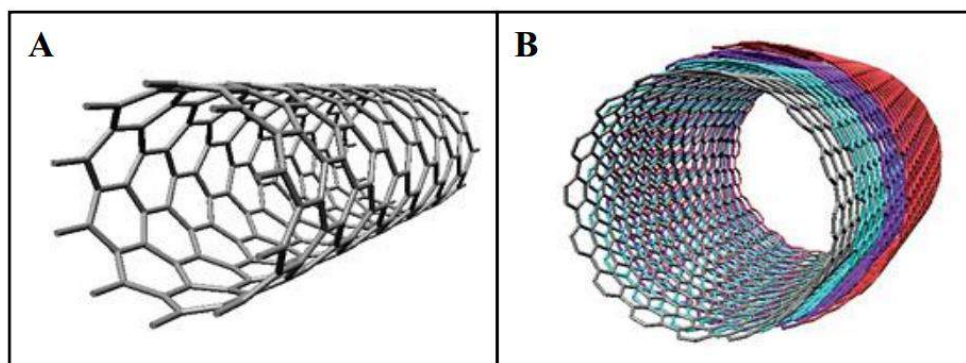


Figura 8. Representação de SWCNT (A) e MWCNT (B)²⁹.

A utilização de NTC para o desenvolvimento de sensores na área de eletroanálise é devido a duas de suas principais propriedades: a alta área superficial, o que permite uma amplificação no sinal analítico e a segunda propriedade pronunciada é o seu elevado poder catalítico. A propriedade eletrocatalítica está diretamente relacionada ao transporte e de transferência eletrônica presente nos NTC³⁰.

Assim, os NTC atendem as principais características de um material para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos, que podem ser descritas como: alta velocidade na transferência de elétrons, alta área superficial e a presença de grupos funcionais que fazem com que os sensores baseados em NTC sejam atrativos para serem modificados com diversos tipos de espécies³¹.

Atualmente, há na literatura uma variedade de sensores que empregam os NTC para a modificação de superfícies, bem como os materiais compósitos à base de NTC. Um dos primeiros usos dos NTC no desenvolvimento de sensores foi baseado na modificação de um GCE com NTC dispersos em Nafion para a oxidação eletroquímica de nicotinamida adenina dinucleotídeo (NADH)²³.

1.2.2.1. Funcionalização do Nanotubos de Carbono

A funcionalização de NTC através de suas paredes, pontas ou por encapsulamento tem sido vista como uma forma de explorar o potencial dos NTC na nanotecnologia³².

Os processos oxidativos utilizados na purificação, também usualmente chamada de funcionalização dos NTC, incluem modificações em sua morfologia, diminuição do tamanho, abertura das extremidades ou pontas, aumento dos defeitos na estrutura, aparecimento de grupamentos químicos na superfície (carboxilatos, hidroxilas, amidas, etc.), aumento da área superficial e melhoria da dispersão em soluções aquosas e solventes orgânicos.

A funcionalização dos NTC ocorre por meio de interações não-covalentes (sistemas que interagem fracamente com os nanotubos) e covalentes (sistemas que interagem fortemente com os NTC, gerando modificações drásticas nas suas propriedades). Existe uma grande diversidade de rotas químicas para funcionalização covalente de NTC (Figura 9). Entre elas, o processo oxidativo realizado por ácidos fortes é tido como padrão neste tipo de proposta, pois aumenta as regiões de instabilidade na estrutura dos NTC. Os sistemas comumente utilizados nestes processos são: ácido nítrico; ácido sulfúrico e ácido nítrico; ácido perclórico; ácido sulfúrico e dicromato de potássio; ácido sulfúrico e permanganato de potássio; e peróxido de hidrogênio. Os tratamentos em meio ácido geram a abertura das pontas e defeitos na estrutura do nanotubos, com a inserção covalente de grupos funcionais, como por exemplo as carboxilas (COOH) na superfície, aumentando a reatividade dos NTC. Outro fator aliado a este tipo de funcionalização é a redução do tamanho de nanotubos³².

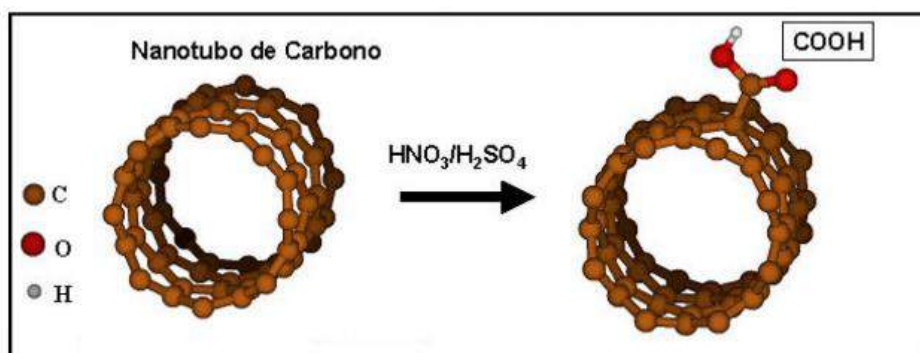


Figura 9. Rota química usada para anexar grupos COOH em NTC ³².

1.2.3. Óxido de Zinco

O óxido de zinco é um composto inorgânico com a fórmula ZnO. Ele geralmente aparece como um pó branco, praticamente insolúvel em água. O pó é largamente utilizado como aditivo em vários materiais e produtos, incluindo plásticos, cerâmica, vidro, cimento, borracha (por exemplo, pneus de carro), lubrificantes, tintas, pomadas, adesivos, selantes, pigmentos, alimentos (fonte de nutrientes Zn), baterias, retardadores de fogo, fitas de primeiros socorros, etc. O ZnO está presente na crosta terrestre como o mineral “zincita”, no entanto, a maior parte do ZnO utilizado comercialmente, é produzida sinteticamente³³.

Na ciência dos materiais, o ZnO é um semicondutor de banda *gap* direto de 3,37 eV, do grupo de semicondutores II-VI (o zinco e o oxigênio pertencem ao 2ª e 6º grupos da tabela periódica, respectivamente). Este semicondutor tem várias propriedades favoráveis: boa transparência, alta mobilidade dos elétrons, banda larga, forte luminescência à temperatura ambiente, etc. Essas propriedades já são utilizadas em aplicações emergentes, como eletrodos transparentes nos monitores de cristal líquido e na economia de energia ou janelas de proteção ao calor e aplicações de eletrônica do ZnO, como transistores de filme fino e diodos emissores de luz (LEDs) como os que apareceram a partir de 2009³³.

Os ZnO pode ser sintetizado em uma variedade de morfologias, incluindo nanofios, nanobastões, nanofitas, nanoflores, nanopartículas, etc. As nanoestruturas podem ser obtidas por diferentes métodos, dentre eles, o método sol-gel^{34,35} o método de decomposição térmica³⁶, o aquecimento por micro-ondas³⁷, o hidrotérmico convencional,³⁸⁻⁴⁰ o método de precursores poliméricos⁴¹ e o método hidrotérmico de micro-ondas⁴²⁻⁴⁷. Este último método, hidrotérmico de micro-ondas, tem gerado grande interesse devido à simples manipulação do equipamento, o baixo custo deste, tecnologia limpa, e os tempos curtos e baixas temperaturas de síntese que são requeridos⁴⁵⁻⁴⁷.

As nanopartículas de ZnO podem ser usadas como eficientes sensores amperométricos devido a propriedades extraordinárias, como a biocompatibilidade, não toxicidade, estabilidade química e fotoquímica, área de superfície específica relativamente alta, e atividades eletroquímicas entre outras⁴⁸⁻⁵². O uso de nanoestruturas de ZnO para a fabricação de um sensor eletroquímico foi relatado na literatura em 2009 para a detecção de hidrazina^{53,54}. Nestes trabalhos, Nafion foi usado para ajudar na fixação do ZnO sobre a superfície do eletrodo de ouro, no entanto, houve o bloqueio parcial na superfície do eletrodo. Assim, este método de imobilização diminuiu o desempenho eletroanalítico do eletrodo. É

conhecido na literatura que os NTC são materiais adequados para a modificação do eletrodo e suporte em aplicações de biossensores por causa do aumento da área de superfície, baixa resistência elétrica, resistência mecânica e rigidez extremamente elevadas e alta estabilidade química⁵⁵⁻⁶¹. Portanto, os NTC foram utilizados para imobilizar nanoestruturas de ZnO em superfícies de eletrodos planares. Segundo Fang⁶² et al. , isto permitiu tirar o máximo proveito das propriedades de NTC, não só ajudando a estabilizar o ZnO sobre a superfície do eletrodo, mas também para garantir uma área superficial do eletrodo extremamente elevada e um transporte de massa mais rápido.

Mo et al. propuseram uma metodologia de nanofios de ZnO com NTC de paredes múltiplas alinhados verticalmente sobre as folhas de tântalo (Ta), como eletrodo de trabalho, o qual indica experimentalmente, ter uma excelente atividade eletrocatalítica para a oxidação de H_2O_2 . Isto poderia ser atribuído ao efeito sinérgico do nanofios de ZnO com NTC. O eletrodo com esse tipo de modificação mostrou também que há um passo limitante da difusão no processo eletroquímico⁶³.

Han et al. relataram um método de fabricação simples de nano/microestruturas de ZnO com morfologias controláveis em NTC de parede simples na forma de filme por eletrodeposição. A resposta para eletro-oxidação da hidrazina foi mais elevada em nanopartículas de ZnO na forma de nanobastões quando comparadas com as outras estruturas como nanopartículas hexagonais e folhas porosa de ZnO⁶⁴.

Ngai et al. descreveram um GCE modificado com o compósito NTC/ZnO (parede simples) para determinação de ácido ascórbico. Os estudos de caracterização do compósito demonstraram alta sensibilidade na detecção do analito e a ocorrência de processo difusional como etapa determinante do processo eletroquímico. O compósito mostrou ter potencial para análise eletroquímica devido às boas taxas de repetibilidade e de recuperação para a determinação de ácido ascórbico em amostras de vitamina C efervescente⁶⁵.

Hu et al. empregaram um GCE modificado com nanocompósito de NTCs, nanopartículas de ZnO e quitosana por eletrodeposição para determinação de glicose. Verificou-se um aumento considerável da área superficial e também do transporte de carga melhorando a sensibilidade para a detecção da glicose quando comparado a outras modificações, considerando um sistema promissor para a fabricação de biossensores⁶⁶.

Zhang et al. prepararam um sensor eletroquímico para determinação de hidroxilamina com base na eletrodeposição de filmes de ZnO poroso sobre filmes de NTC. Os NTC foram utilizados para estabilizar o filme de ZnO sobre a superfície de um GCE aumentando assim a área superficial que é favorável a uma aplicação catalítica e também a taxa de transferência dos elétrons⁶⁷.

Tashkhourian et al. desenvolveram um eletrodo de pasta de carbono com NTC/ZnO, para a determinação de naproxeno em meio neutro utilizando a técnica eletroquímica de voltametria de onda quadrada (SWV), apresentando bons resultados para aplicação como sensor eletroquímico, tais como uma boa sensibilidade, limite de detecção de $2,3 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e elevada estabilidade⁶⁸.

Hwa et al. prepararam um compósito de grafeno/NTC/ZnO na superfície do GCE associado à enzima glicose oxidase para determinação de glicose no processo de produção de bioetanol. O biossensor apresentou boa estabilidade, repetibilidade e reprodutibilidade, com limite de detecção de $4,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ⁶⁹.

Moyo et al. fabricaram um sensor de GCE/NTC/ZnO para a determinação de triclosan. A técnica eletroquímica de voltametria de onda quadrada garantiu uma ampla faixa linear de $1,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ a $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ e o limite de detecção de $1,3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. O sensor desenvolvido apresentou elevada estabilidade, repetibilidade e reprodutibilidade podendo ser utilizado no controle de qualidade de águas industriais e domésticas⁷⁰.

Portanto, o compósito NTC/ZnO mostrou-se bastante promissor para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos para uma série de analitos. No entanto, sob nosso conhecimento, não há trabalhos na literatura usando este compósito voltado à detecção de compostos fenólicos.

1.3. COMPOSTOS FENÓLICOS

Os compostos fenólicos possuem múltiplos efeitos biológicos, incluindo ação antioxidante, antiplaquetária, antitrombótica, antialérgica, antitumoral, antiviral e anti-inflamatória^{71,72}. Isso os torna alvo de interesse na pesquisa por fitoquímicos naturais que beneficiam a saúde, uma vez que há a necessidade do uso destes compostos na indústria alimentícia e farmacêutica⁷².

Os efeitos benéficos destas moléculas relacionados à sua atividade antioxidante são particularmente devido à sua habilidade de eliminar radicais livres, de doar átomos de hidrogênio ou elétrons e de quelar cátions metálicos, responsáveis pelo estresse oxidativo⁷³.

Por outro lado, muitos dos compostos fenólicos possuem efeitos tóxicos em plantas e animais, pois facilmente penetram pela pele e membranas celulares⁷⁴. A crescente preocupação com a degradação ambiental levou os governos a criarem leis que limitam os níveis de descarte para um número diversos de substâncias. No contexto brasileiro, a legislação federal estabelece um limite máximo diferenciado de fenóis totais em cada tipo de corpo d'água natural, limite este estabelecido pelo capítulo II na Resolução CONAMA nº 357, publicada em 18 de março de 2005, que revogou a Resolução CONAMA 20/86 e define como padrão de lançamento para efluentes industriais o teor de 0,5 mg L⁻¹ de fenóis totais⁷⁵.

1.3.1. Dopamina (DA)

A dopamina é um pó branco, de massa molecular de 153,18 g mol⁻¹. Solúvel em água e metanol e insolúvel em etanol, acetona, clorofórmio e éter; apresenta ponto de fusão 128°C. É um importante neurotransmissor, sintetizado por certas células nervosas, sendo responsável pela comunicação entre os neurônios. Associa-se às sensações de euforia, prazer, coordenação motora e à motivação sexual. A diminuição dos níveis de DA no cérebro pode causar insônia. Na síntese das catecolaminas a partir da tirosina, este neurotransmissor é precursor metabólico da noradrenalina e da adrenalina, que atuam em receptores específicos, presentes no sistema nervoso central. A DA está também diretamente relacionada a doenças neuro-degenerativas, como o mal de Parkinson e a esquizofrenia. É utilizada farmacologicamente no tratamento de diversos tipos de choque e da hipotensão grave após infarto agudo do miocárdio por atuar como dilatador dos vasos sanguíneos renais, causando um aumento no fluxo sanguíneo^{76,77}. Sua fórmula molecular é C₉H₁₂O₂N e sua fórmula estrutural está representada na Figura 10.

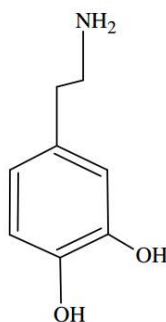


Figura 10. Fórmula Estrutural da DA

O mecanismo de oxidação dessa catecolamina é observado na Figura 11. Nesta etapa a DA é eletroquimicamente oxidada em um processo que envolve a perda de 2 elétrons e 2 prótons, produzindo um derivado quinônico^{78,79}.

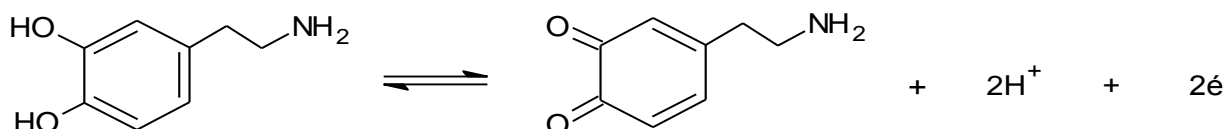


Figura 11. Mecanismo de Oxidação da DA⁷⁹

1.3.2. Hidroquinona (HQ)

A hidroquinona (HQ) é uma substância cristalina branca e de massa molecular de 110,11 g mol⁻¹. Solúvel em água (70 g L⁻¹ a 25°C) e etanol; apresenta ponto de fusão 172,3°C, ponto de ebulição 287°C, além de ser um agente redutor com potencial eletroquímico de + 286 mV para o par redox benzoquinona/hidroquinona a 25°C e pH 7,0⁸⁰. É utilizada na indústria cosmética, sendo um dos tratamentos mais indicados por dermatologistas para o clareamento de pele com finalidades estéticas ou terapêuticas. Sua fórmula molecular é C₆H₆O₂ e sua fórmula estrutural está representada na Figura 12.

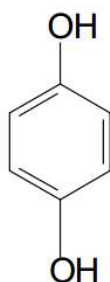


Figura 12. Fórmula estrutural da HQ.

As ocorrências antropogênicas da HQ provem da atividade industrial, como por exemplo, das indústrias produtoras de borracha, visto que a HQ é utilizada como inibidor da polimerização da mesma, produto de metabolização do benzeno utilizado na indústria

petroquímica, da formulação de soluções reveladoras de fotografias preto e branco, entre outras inúmeras linhas industriais⁸⁰.

O mecanismo de oxidação da HQ representa na Figura 13.

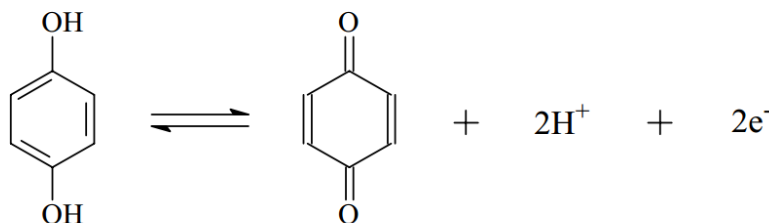


Figura 13. Mecanismo de oxidação da HQ⁷⁹.

1.3.3. Terc-butil hidroquinona (TBHQ)

O TBHQ é um pó cristalino branco e brilhante, de odor muito leve e ponto de ebulição na faixa de 125-126°C. Foi introduzido como antioxidante alimentício em 1972. É pouco solúvel a insolúvel em água e a solubilidade depende do valor do pH do meio (aumento da solubilidade em valores de pH baixos), já em óleos e gorduras é moderadamente solúvel. É conhecido por ser um bom antioxidante para óleos de fritura ou produtos⁸¹. Sua fórmula molecular $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ e sua fórmula estrutural está representada na Figura 14.

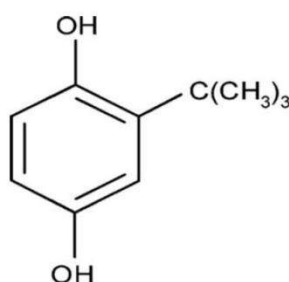


Figura 14. Fórmula Estrutural do TBHQ

A redução do nível de hemoglobina e a hiperplasia de células basais foram atribuídas ao uso de TBHQ,⁸² e por estes motivos, o uso destes antioxidantes em alimentos é limitado. No Canadá e na Comunidade Econômica Européia não é permitido⁸³. No Brasil, o uso do antioxidante é controlado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) que limita 200 mg/kg TBHQ como concentrações máximas permitidas⁸⁴.

De acordo com estudos anteriores⁸⁵, o processo de oxidação eletroquímica do TBHQ envolve dois elétrons com a formação de um derivado. A Figura 15 ilustra o mecanismo de oxidação do TBHQ.

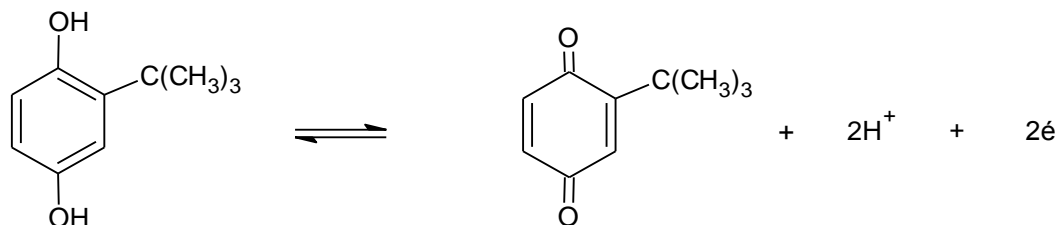


Figura 15. Mecanismo de Oxidação do TBHQ⁸⁵.

1.4. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi o desenvolvimento e caracterização do EQM formado por ZnO e NTC sobre o GCE e avaliação na determinação eletroquímica de compostos fenólicos.

Este objetivo pode ser detalhado em:

- Preparação do EQM com ZnO e NTCs funcionalizado sobre GCE;
- Estudo do comportamento eletroquímico dos EQMs com ZnO de diferentes morfologias e NTC de diferentes dimensões na presença de DA, HQ e TBHQ, utilizando voltametria cíclica;
- Determinação amperométrica de compostos fenólicos empregando eletrodo modificado NTC / ZnO em sistema de análise por injeção em batelada (BIA);
- Otimizações das variáveis do sistema BIA (volume injetado, velocidade de injeção e variação do potencial);
- Sensibilidade e estabilidade dos métodos.
- Obtenção dos parâmetros analíticos dos métodos amperométricos.

Capítulo 2

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. REAGENTES E SOLUÇÕES

Foram utilizados dois tipos de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (> 90% pureza, D x L 100–170 nm x 5–9 μm e > 95% pureza, D x L 6–9 nm x 5 μm) obtidos da Sigma-Aldrich. ZnO em diferentes morfologias foram sintetizados pelo Laboratório de Química Inorgânica da Universidade Federal de Uberlândia sobre a orientação da Prof. Dra. Renata Lima. Os compostos fenólicos DA ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$, Sigma-Aldrich), HQ ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ – Vetec), TBHQ ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Fluka Analytical) e os solventes, acetona e dimetilformamida (Vetec), de grau analítico, foram usados tal como adquiridos, sem necessidade de prévia purificação.

Ácido perclórico (70% pureza, Carlo Erba Reagent), ácido fosfórico P.A. (Reagen Quimibrás Indústrias Químicas), ácido acético glacial (Vetec), ácido bórico P.A. (QM Reagentes) foram utilizados para preparo dos eletrólitos. Para ajuste do pH das soluções tampão, utilizou-se solução de NaOH (Dinâmica – Química Contemporanea Ltda).

Os reagentes utilizados são de pureza analítica (PA) e foram preparados imediatamente antes dos experimentos. Todas as soluções foram preparadas em água deionizada de alta pureza ($R \geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) obtida de um sistema de purificação de água Milli Q (Millipore, Bedford, MA, USA).

2.2. SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE ZnO

As nanoestruturas de ZnO foram sintetizados por técnicas distintas resultando em diferentes morfologias:

- Acetato de zinco ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e polietilenoglicol (PEG 400) (1: 1) foram dissolvidos em água deionizada, sob agitação constante. Hidróxido de potássio (KOH) (solução $3,0 \text{ mol L}^{-1}$) foi adicionado até o pH atingir 12. A solução foi aquecida pelo método hidrotérmico convencional a temperatura de 120°C por 5 min. As nanopartículas de ZnO geradas por este processo denominam-se ZnO A;
- Acetato de zinco ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e uréia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) (1: 1) foram dissolvidos em água deionizada, sob agitação constante. Hidróxido de potássio (KOH) (solução $3,0 \text{ mol L}^{-1}$) foi adicionado até o pH atingir 12. A solução foi aquecida pelo método hidrotérmico de micro-ondas a temperatura de 100°C com taxa de aquecimento de 5°C

/ min num tempo de 8 min⁸⁶. As nanopartículas de ZnO geradas por este processo denominam-se ZnO B;

- Acetato de zinco ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) foi dissolvido em água deionizada sob agitação constante. Hidróxido de potássio (KOH) (solução 3,0 mol L⁻¹) foi adicionado até o pH atingir 12. A solução foi aquecida pelo método hidrotérmico de micro-ondas a temperatura de 100°C com taxa de aquecimento de 5°C / min num tempo de 8 minutos⁸⁷. As nanopartículas de ZnO geradas por este processo denominam-se ZnO C.

2.3. FUNCIONALIZAÇÃO DOS NTC

Ao longo do texto, denominou-se o NTC de maior diâmetro (> 90% pureza, D x L 100–170 nm x 5–9 µm) de NTC 1 e o NTC de menor diâmetro (> 95% pureza, D x L 6–9 nm x 5 µm) de NTC 2. Antes do preparo para a modificação do eletrodo, foi feita a funcionalização dos nanotubos de carbono. Uma quantidade de NTC (~600 mg) foi tratada inicialmente com uma mistura 3:1 (v/v) dos ácidos concentrados H₂SO₄ e HNO₃ (~0,6 L) na mesma proporção (m/v) do NTC. Esta mistura foi depois submetida à sonicação durante 3 h a 40°C num banho de ultrassom para introduzir os grupos de ácido carboxílico sobre a superfície do NTC. Após este tempo foi feita a lavagem com água destilada sob filtração a vácuo com papel de filtro de poro de 0,05 µm até pH neutro. Após lavagem a amostra foi levada para secar numa estufa a 80°C por 8 h, conforme metodologia descrita na literatura⁸⁸.

2.4. CARACTERIZAÇÃO DOS NTC

Neste trabalho foi utilizado espectrofotômetro Raman (Renishaw acoplado a um microscópio óptico com resolução espacial de 1 µm) para determinar as mudanças induzidas dos NTC funcionalizados no espectro Raman (intensidade, deslocamento nos números de onda e perfil das bandas)⁸⁹. O laser utilizado foi de He-Ne (632,8 nm) com potências de incidência de 2 mW. Os espectros foram obtidos para amostras na forma de pó, com acumulações que variaram de 5 a 10 com tempo de acumulação de 20 s na região de 130 a 3000 cm⁻¹.

Com o intuito de avaliar a estrutura dos NTC funcionalizados foram realizadas medidas num difratômetro de raios X, modelo Shimadzu XRD 6000, usando radiação CuKα

($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) com tensão 40 kV e 40 mA em um intervalo de 10 a 80° no modo 2θ , com passo de $0,02^\circ$ e com acumulação de 1 s / ponto.

2.5. MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE CARBONO VÍTREO

Foram adicionados 4 mg de NTC e 1,5 mg de ZnO (proporção de 37,5 % m/m) a 5,5 mL de acetona em um béquer que foi vedado para evitar evaporação do solvente. Posteriormente, o sistema ficou sob agitação por 3 h, sonicação em banho de ultrassom por 30 min (Marca - Unique, 40Hz) e sonicação usando sonda (Marca – Cole Parmer, modelo CPX 130 de potência igual a 130W e frequência 20 KHz) por 5 min (pulso de 5 s por 2 s e amplitude de 30%). Pipetou-se 10 μL da dispersão diretamente na superfície do GCE que foi levado à estufa para secar a 50°C durante 30 min (Figura 16). Para o preparo do compósito também foram feitos testes com o solvente dimetilformamida (DMF). A dispersão pode ser utilizada por 2 dias consecutivos, porém antes de utilizá-la foi necessária nova sonicação em banho de ultrassom por 30 min.

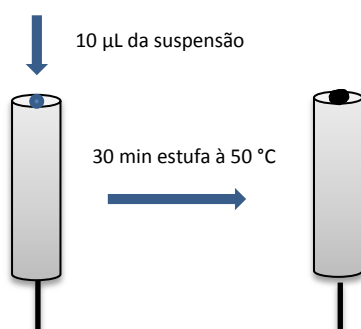


Figura 16. Esquema da modificação do GCE com NTC/ZnO.

Quando o eletrodo foi modificado apenas com NTC ou apenas ZnO o procedimento foi semelhante. Foram pesados 2 mg de NTC ou ZnO e adicionado 2 mL de acetona, seguido de sonicação em banho de ultrassom por 30 min e sonicação usando sonda por 5 min (pulso de 5 s por 2 s e amplitude de 30%). Pipetou-se 10 μL da dispersão diretamente na superfície do GCE que foi levado à estufa para secar a 50°C durante 30 min.

2.6. CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO NTC/ZnO E ZnO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica utilizada para as caracterizações morfológica e microestrutural de materiais sólidos. Esta técnica consiste basicamente na interação entre os elétrons primários provenientes do feixe do MEV e os átomos do material a ser analisado. Para a formação das micrografias da superfície das amostras, usualmente é utilizado o sinal dos elétrons secundários. O MEV é composto basicamente de uma coluna ótico-eletrônica, unidade de varredura, câmara de amostra, sistema de detectores e sistema de visualização da imagem⁹⁰. Neste trabalho, as imagens foram feitas no MEV modelo *EVO MA 10* da Zeiss no Laboratório de Multiusuário da Engenharia Química, onde acompanhamos todos os testes e foi utilizado também o MEV-FEG Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo modelo *Supra 35-VP* (Carl Zeiss, Alemenha) operando com feixe de elétrons incidentes 6 KV no laboratório interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) do departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos. As soluções foram preparadas pelo mesmo procedimento do eletrodo modificado NTC/ZnO e ZnO, porém foram adicionados 20 µL na superfície da *stub* o qual foi coberto com uma fina camada de ouro.

2.7. MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

2.7.1. Instrumentação

As medidas eletroquímicas foram realizadas com um potenciostato µAUTOLAB tipo III e 128N (Eco Chemie – Metrohm), acoplado a um microcomputador com o software GPES 4.9.007 para controle do potencial. Os dados foram tratados no Origin 7.0. As técnicas eletroquímicas utilizadas foram a voltametria cíclica (VC) e amperometria no sistema BIA. Na técnica de VC foi utilizada uma célula eletroquímica de 10,0 mL.

O eletrodo de trabalho utilizado foi o de GCE com diâmetro de 1,5 mm e foi adquirido da empresa *CH instrument* (Austin, EUA). O eletrodo foi polido com alumina e levado ao ultrassom em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ por 15 minutos e lavado abundantemente com água deionizada.

Os eletrodos auxiliar e de referência foram um fio de platina e um eletrodo miniaturizado Ag/AgCl (KCl 3 mol L⁻¹) construído em laboratório tal como descrito na literatura⁹¹. Antes de usar o eletrodo de referência deve-se sempre verificar o nível da solução interna de KCl. Na Figura 17 são apresentados os 3 eletrodos utilizados durante as análises.

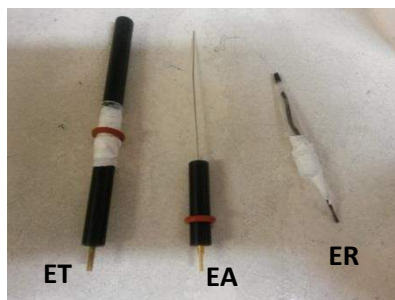


Figura 17. Eletrodo de Trabalho (ET); Eletrodo Auxiliar (EA) e Eletrodo Referência (ER).

O sistema BIA (Figura 18) consistiu de uma célula eletroquímica de 180 mL com os mesmos eletrodos ao qual foi acoplada uma micropipeta eletrônica (Eppendorf Multipette stream) para injeção das amostras. A extremidade da ponteira da pipeta foi mantida em distância fixa de 2,0 mm da superfície do eletrodo de trabalho¹⁵, que foi mantido em posição invertida à convencional.



Figura 18. Imagens da Célula BIA usada nas análises.

2.7.2. Voltametria cíclica

Voltamogramas cíclicos foram realizados empregando GCE não modificado e modificado, em ácido perclórico 0,1 mol L⁻¹, na presença dos analito DA, HQ e TBHQ na concentração de 1 mmol L⁻¹, aplicando velocidade de varredura 50 mV s⁻¹ e na janela de potencial entre 0 a 1 V.

Para estudo da influência do pH da solução e escolha do eletrólito, empregou-se a solução tampão Britton-Robinson (BR) em pH 2-10 e ácido perclórico 0,1 mol L⁻¹.

Com o objetivo de avaliar se o processo eletroquímico de oxidação das espécies na superfície do eletrodo é controlado por difusão ou adsorção, foi feito o estudo do efeito da velocidade de varredura. Neste estudo foram realizadas voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de varredura de potenciais (10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 200, 300, 400, 500, 750 e 1000 mV s⁻¹) com GCE modificado com NTC / ZnO em solução de ácido perclórico 0,1 mol L⁻¹ em uma célula eletrolítica de 10 mL.

A área ativa dos diferentes eletrodos modificados foi estimada. Foi utilizada uma solução 5,0 mmol L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆] em KCl 0,5 mol L⁻¹ variando o potencial de -0,1 V a 0,6 V. Rearranjando a equação de Randles-Sevcik de forma a isolar o termo referente à área na equação, pode-se obter informações a respeito da área efetiva do eletrodo. Segue equação abaixo:

$$i_p = \pm 2,68 \times 10^5 n^{3/2} C_o D^{1/2} v^{1/2} A$$

Sendo:

i_p = corrente de pico em Amperes

n = número de elétrons envolvidos na reação redox (constante adimensional)

A = área do eletrodo (cm²)

D = coeficiente de difusão (cm² s⁻¹)

C_o = concentração das espécies reduzidas ou oxidadas (mol cm⁻³)

v = velocidade de varredura (V s⁻¹)

2.7.3. Amperometria

O comportamento eletroquímico dos compostos fenólicos foi estudado usando o sistema BIA com detecção amperométrica. O potencial aplicado variou de 0 a 1,0 V e a

corrente foi monitorada durante três injeções das soluções de DA, HQ e TBHQ a $50 \mu\text{mol L}^{-1}$. O respectivo pico de corrente para cada potencial foi medido e usado a média na construção do voltamograma hidrodinâmico. Os parâmetros do sistema BIA como volume de injeção e velocidade de despejamento da micropipeta eletrônica foram avaliados. Foram feitas as determinações da faixa linear para DA, HQ e TBHQ em sistema BIA, para as concentrações: 2, 10, 25, 50, 75, 100, 200, 300, 400, 500, 750 e $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$.

O limite de detecção (LD) foi calculado utilizando-se a equação da IUPAC:

$$\text{LD} = \frac{3 \times S_B}{b}$$

Sendo S_B é o desvio da média aritmética das correntes de 10 brancos, obtidas de amperogramas, e b o coeficiente angular da curva analítica.

O limite de quantificação (LQ) foi calculado utilizando-se a equação da IUPAC:

$$\text{LQ} = \frac{10 \times S_B}{b}$$

O estudo em BIA também foi realizado a fim de avaliar a repetibilidade e reprodutividade do eletrodo de carbono vítreo modificado com NTC/ZnO. Foram feitas os testes de voltametria cíclica para todas as moléculas com concentração de 1 mmol L^{-1} em célula de 10 mL, com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , potencial variando de 0 a 1,0V e ácido perclórico como eletrólito. Os testes de repetibilidade foram feitos em sistema BIA, com concentração de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$, potencial de 0,6 V e quinze injeções sucessivas.

Capítulo 3

RESULTADOS

E

DISCUSSÕES

3.1. CARACTERIZAÇÃO DOS NTC

A Figura 19 apresenta o aspecto visual dos dois tipos NTC (NTC 1 e NTC 2) após funcionalização.

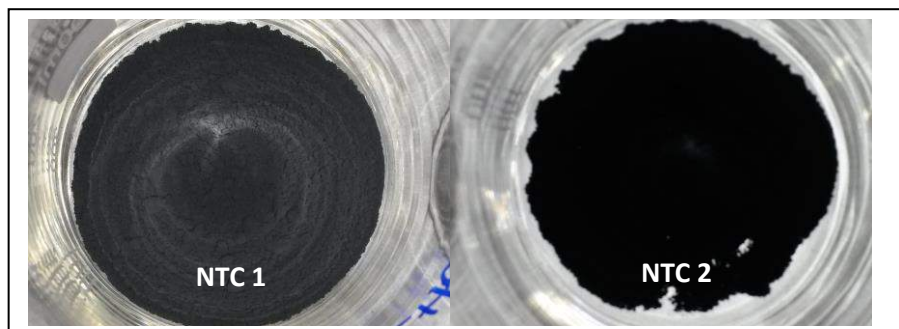


Figura 19. NTC de paredes múltiplas após funcionalização: NTC 1 (> 90% pureza, D x L 100-170 nm x 5-9 μ m) e NTC 2 (> 95% pureza, D x L 6-9 nm x 5 μ m).

Os dois diferentes NTC foram funcionalizados tendo como principal finalidade a geração de defeitos nos corpos dos tubos, desbloqueio dos planos de borda e surgimento de grupos funcionais, principalmente carboxílicos. Esses efeitos foram analisados a partir dos resultados obtidos por espectroscopia Raman. A Figura 20 apresenta o espectro Raman dos dois NTCs.

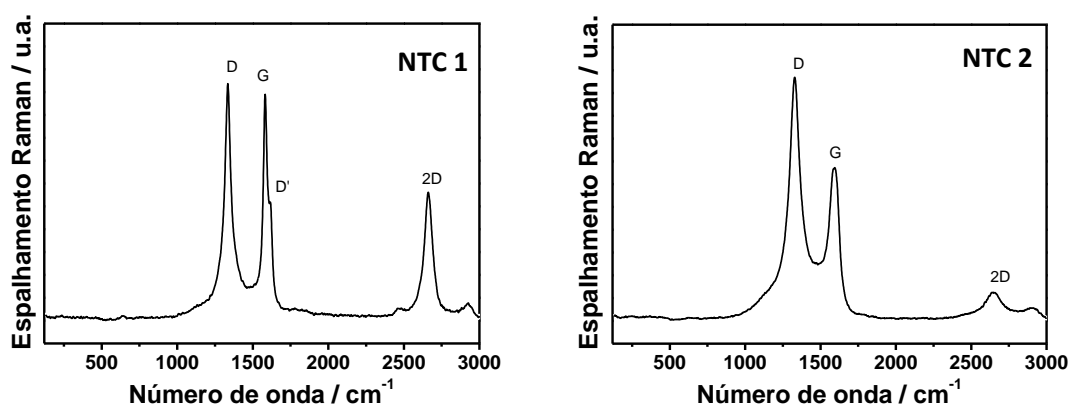


Figura 20. Espectro Raman do NTC 1 e NTC 2.

Na Figura 20 observam-se os modos vibracionais chamados tangenciais que são responsáveis pela chamada banda G, próxima de 1600 cm^{-1} , que estão relacionados a nanotubos perfeitos com hibridização sp^2 . A banda D, atribuída à presença de estruturas desordenadas, como nanotubos defeituosos e carbono não cristalino, é visualizada por volta de 1350 cm^{-1} ⁹². A relação entre as áreas das bandas G e D fornece o chamado “parâmetro de

qualidade”. A amostra NTC 2 apresenta maior relação I_D/I_G quando comparada a amostra NTC 1, o que indica que a amostra NTC 2 possui maior desordem estrutural. Além das bandas D e G, também observa-se a banda 2D, que está relacionada à organização estrutural no plano bidimensional do grafeno e a banda D' que está relacionada aos defeitos na parede do NTC. Provavelmente o NTC 2 deve apresentar também a banda D', mas devido ao alargamento da banda G esta pode ter sido omitida.

A Figura 21 apresenta os difratogramas de Raio-X (DRX) para os dois NTC.

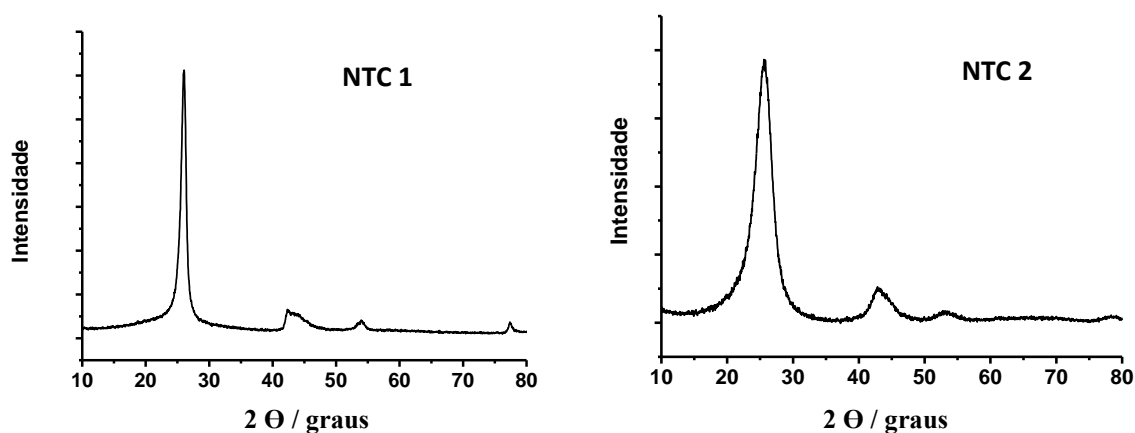


Figura 21. Difratograma de raios X referente a amostras de NTC 1 e NTC 2 em diferentes diâmetros pelo método de arco de corrente.

A ausência de uma grande quantidade de outras espécies (por exemplo, óxidos metálicos), além dos nanotubos e estruturas gráficas, foi confirmada por DRX (Figura 21) que mostra a presença apenas de planos de reflexão correspondentes ao grafite⁹³.

Após as caracterizações dos diferentes NTC, a modificação do GCE foi realizada utilizando o método descrito de deposição da dispersão de NTC na superfície do GCE, e compararam-se os resultados entre GCE não modificado, GCE/NTC 1 e GCE/NTC 2, conforme a Figura 22.

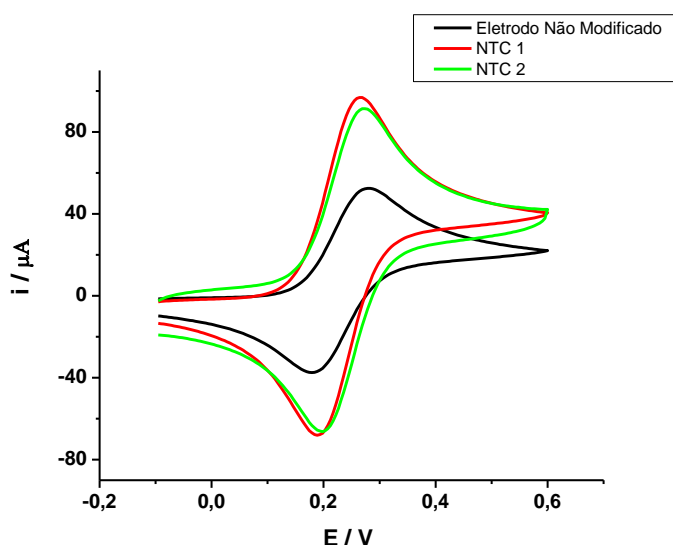


Figura 22. Voltamogramas cíclicos em diferentes eletrodos de trabalho para o sistema redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, realizado em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl} / 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

A Tabela 1 descreve os resultados obtidos para o GCE modificado apenas com NTC (1 e 2) e eletrodo não modificado. Verificou-se que ambos NTC apresentam maior reversibilidade eletroquímica para o par redox, comprovados pelos dados de ΔE e de $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$. Os valores demonstram que a área ativa efetiva para os eletrodos modificados GCE/NTC 1 e GCE/NTC 2 são praticamente iguais, considerando os desvios desta medida. Além disso, estes valores de área ativa são de aproximadamente o dobro em relação ao GCE não modificado, indicando o aumento de área provocado pelos NTC.

Tabela 1 – Valores da área efetiva, variação do potencial e corrente quando comparados eletrodos não modificado e modificado com NTC 1 e NTC 2.

Eletrodo	$I_{\text{pa}} (\mu\text{A})$	$I_{\text{pc}} (\mu\text{A})$	$I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$	$\Delta E (\text{V})$	$A (\text{cm}^2)$
GCE	42,5	32,8	1,29	0,096	$0,055 \pm 0,008$
GCE/NTC 1	77,4	78,1	0,99	0,076	$0,101 \pm 0,010$
GCE/NTC 2	72,4	72,9	0,99	0,074	$0,095 \pm 0,010$

Foram feitos os testes de voltametria cíclica na presença dos dois tipos de NTC, a fim de avaliar o comportamento eletroquímico dos compostos fenólicos. Na Figura 23, podemos

observar que o NTC 1 apresentou picos mais definidos e maiores valores de correntes quando comparados ao NTC 2.

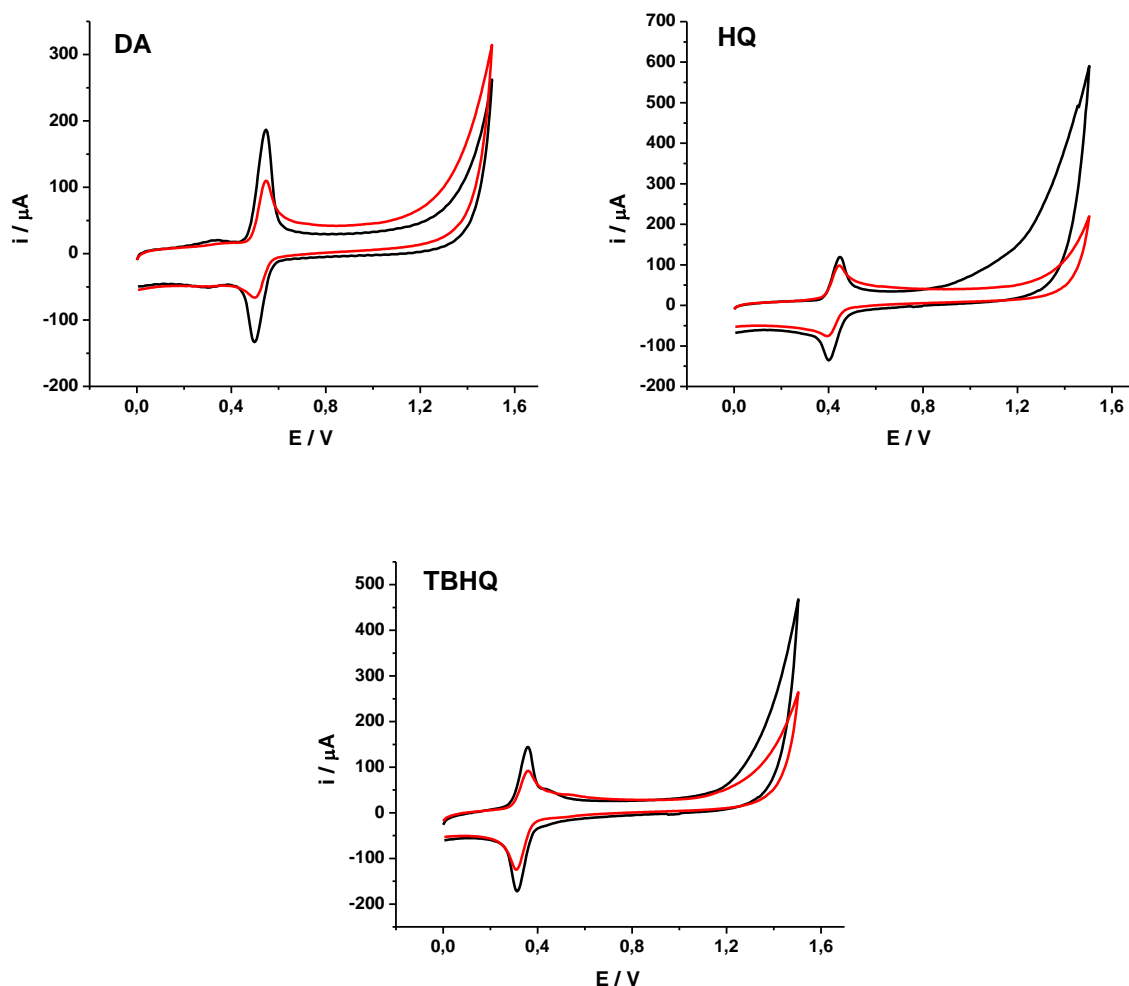


Figura 23. Voltamogramas cíclicos referentes ao GCE modificado com NTC 1 (—) e NTC 2 (—). Os voltamogramas foram obtidos utilizando DA, HQ e TBHQ na concentração de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e solução ácido perclórico $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito, variando o potencial de 0 a 1,5 V. Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

3.2. ESTUDO VOLTAMÉTRICO DA MISTURA DE NTC COM DIFERENTES NANOESTRUTURAS DE ZnO

No intuito de avaliar o comportamento eletroquímico dos dois tipos de NTC na formação do compósito com ZnO, voltamogramas cíclicos para compósitos formados com

ambos NTC frente aos diferentes compostos fenólicos foram realizados, como mostra a Figura 24. Estes experimentos foram realizados apenas com o ZnO A.

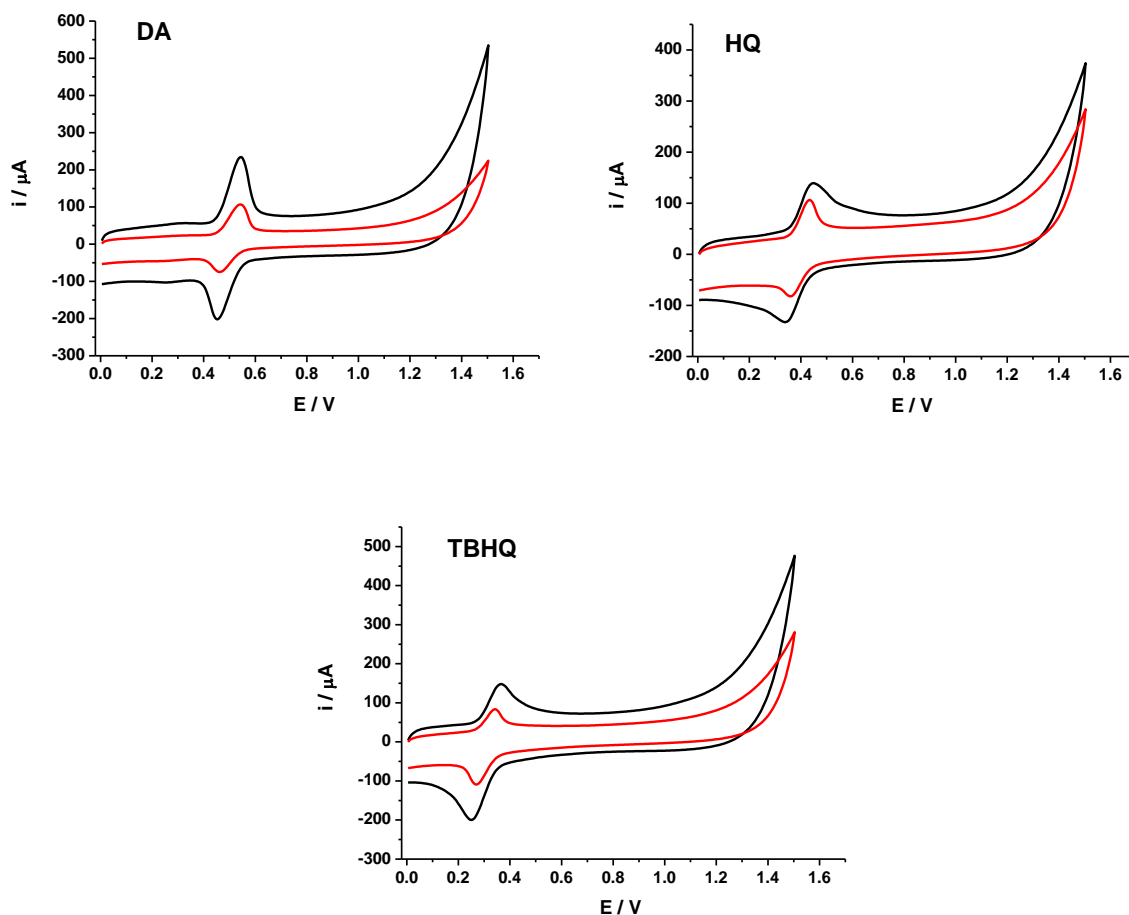


Figura 24. Voltamograma cíclico referentes ao GCE modificado com compósito NTC 1 / ZnO A (—) e NTC 2 / ZnO A (—). Os voltamogramas foram obtidos utilizando DA, HQ e TBHQ na concentração de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e solução ácido perclórico $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito, variando o potencial de 0 a 1,5 V. Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

As respostas de corrente para os três analitos foram maiores quando o eletrodo foi modificado com o compósito formado pela mistura de NTC 1 e ZnO. Estes resultados validam observações anteriores⁹⁴ de que a estabilidade das partículas de ZnO quando depositadas em NTC funcionalizados de maior diâmetro (NTC 1) é maior que quando comparado aos NTC de menor diâmetro, e ainda revelam a forte influência exercida pelo diâmetro dos NTCs causada pela sua área de superfície específica e o número de locais de ancoragem, incluindo os grupos carboxílicos após a funcionalização química⁹⁵.

Na Figura 25-A, pode-se observar as imagens das dispersões na presença do compósito NTC/ZnO para os dois tipos de NTC e na Figura 25-B as imagens das mesmas após repouso de 1 h. A densidade relativa do compósito NTC 1 é mais elevada quando comparada ao NTC 2 o que possivelmente indica uma melhor dispersão, pois NTC de menor diâmetro tem uma grande tendência a se aglomerar⁹⁶.



Figura 25. (A) Imagens da dispersão de NTC 1 e 2 na presença de ZnO , (B) dispersão 1h em repouso.

Na Figura 26, a área ativa do GCE modificado com NTC 1 /ZnO foi comparada com os valores de área ativa obtidos para os dois NTC, além do GCE limpo. Pode-se observar que com a presença do ZnO, houve aumento de 50% em área ativa do eletrodo ($0,150 \pm 0,010 \text{ cm}^2$) em comparação ao eletrodo modificado apenas com NTC.

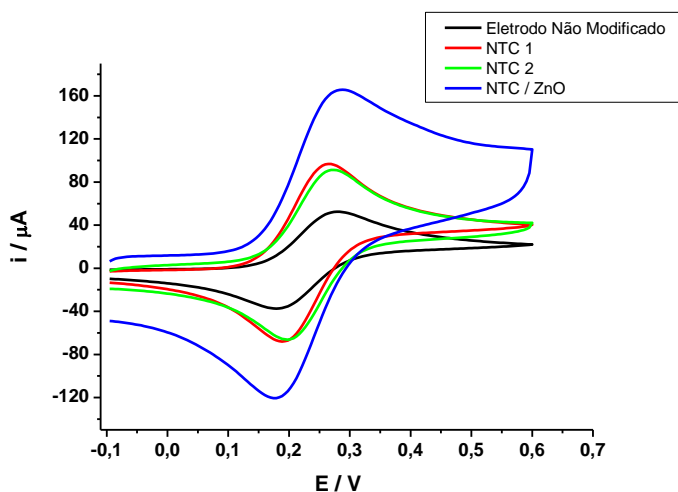


Figura 26. Voltamogramas cíclicos em GCE modificado com NTC 1 / ZnO, NTC 1, NTC 2 e GCE para o sistema redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, realizado em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ KCl / $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

Lin et al.⁹⁷ demonstraram que amostras de NTC de menor diâmetro e comprimento do tubo sofrem maiores danos estruturais durante a funcionalização, e contém, portanto, maior quantidade de impurezas de carbono amorfo e de oxigênio proveniente de grupos funcionais na sua superfície em comparação com NTC de maior diâmetro. A existência de carbono amorfo no NTC provavelmente reduz a área de acesso das nanopartículas ZnO, dificultando a dispersão e diminuindo o desempenho eletrocatalítico do NTC 2 / ZnO (NTC de menor tamanho).

Diante dos resultados apresentados até o momento, o NTC 1 (de maior diâmetro) foi escolhido para os estudos consecutivos do eletrodo quimicamente modificado. Em sequência, nanopartículas de ZnO de diferentes morfologias foram avaliadas na formação do compósito com NTC 1 frente à oxidação eletroquímica dos composto fenólicos.

Na síntese das nanopartículas de óxido de zinco foram utilizados polietilenoglicol (PEG) e uréia para ajudar no processo de modificação da superfície das partículas para eliminar a aglomeração e controlar a morfologia dos cristais obtidos. A utilização do PEG tem sido explorada por pesquisadores pelo baixo custo, a não toxicidade, por ser um composto não iônico e de baixa volatilidade⁹⁸.

A porcentagem de ZnO no compósito com NTC foi avaliada por meio de ensaios voltamétricos utilizando o GCE/NTC/ZnO. Valores entre 10 e 37,5% (m/m) de ZnO foram avaliados e aumento de corrente significativo foi observado apenas na proporção de 37,5%. Em concentrações inferiores de ZnO, o voltamograma cíclico apresentou mesma magnitude que o do eletrodo modificado apenas com NTC. Portanto, a quantidade de ZnO em NTC foi fixada neste valor para os próximos experimentos.

Compósitos formados com NTC e nanopartículas de ZnO com diferentes morfologias foram avaliados por meio da voltametria cíclica para DA, HQ e TBHQ, conforme mostra Figura 27.

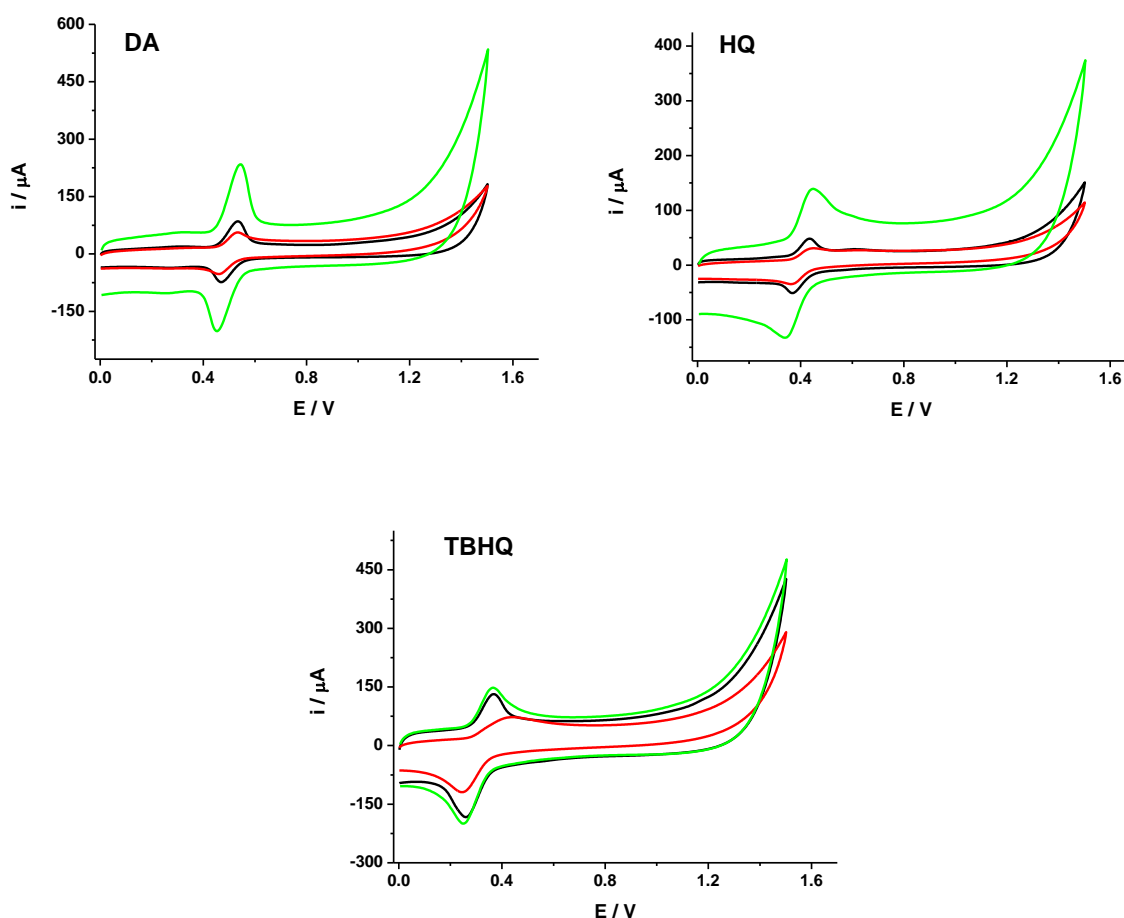


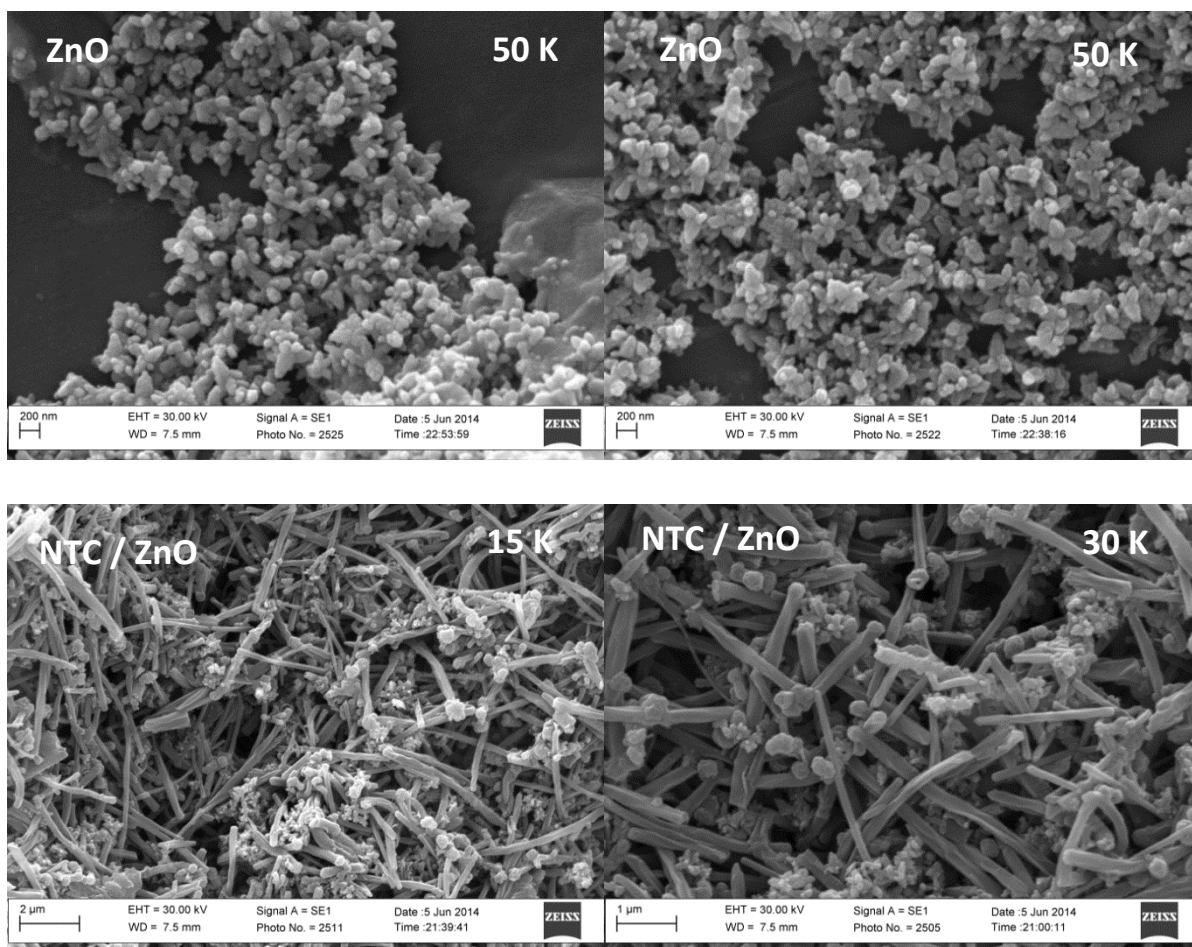
Figura 27. Voltamogramas cíclicos referentes ao GCE modificado com a mistura de NTC funcionalizado em diferentes estruturas morfológicas de ZnO: ZnO A (—), ZnO B (—) e ZnO C (—). Os voltamogramas foram obtidos utilizando DA, HQ e TBHQ na concentração de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e solução ácido perclórico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito. Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

Segundo a Figura 27, pode-se observar que o ZnO A (nanoflor) oferece melhor desempenho em relação aos ZnO B (morfologia esférica) e ZnO C (morfologia indefinida) devido aos maiores valores de correntes anódica e catódica. Em relação à DA, a corrente de oxidação e redução com ZnO A foi quase 3 vezes maior em relação a ZnO B e C.

As morfologias dos ZnO sintetizados foram observadas por imagens de MEV, indicando a dependência da forma das partículas com os diferentes parâmetros experimentais utilizados: método de aquecimento, temperatura de síntese, tempo de reação, taxa de aquecimento e o uso de surfactantes⁹⁹. Para as amostras preparadas com adição de PEG com taxa de aquecimento lenta a $5^\circ\text{C}/\text{min}$ (ZnO A), as imagens de MEV ilustraram partículas mais

homogêneas e uniformes quando comparadas com as amostras sintetizadas a uma taxa rápida de aquecimento (ZnO B). As nanoestruturas de ZnO puro, ou seja, sintetizadas apenas na presença do sal de zinco e na ausência de PEG e ureia (ZnO C), apresentaram tamanhos diferentes e formas irregulares.

As imagens de MEV foram obtidas com o intuito de caracterizar a morfologia do ZnO e do compósito de NTC/ZnO a fim de correlacionar as morfologias com a atividade eletroquímica nas diferentes superfícies modificadas.



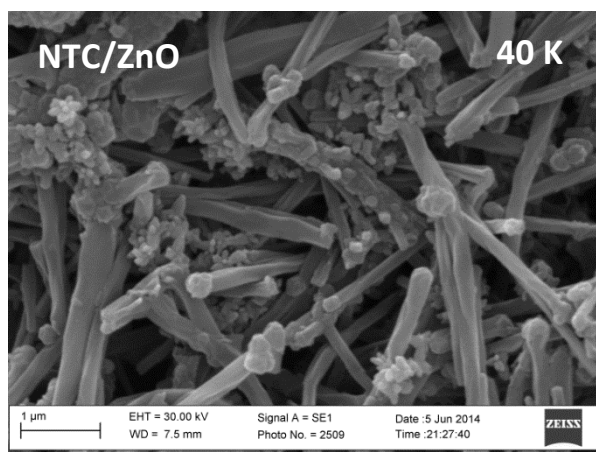


Figura 28. Imagens obtidas por MEV para ZnO A (nanoflor) e para o compósito NTC/ZnO A em diferentes ampliações (K = 1000 vezes).

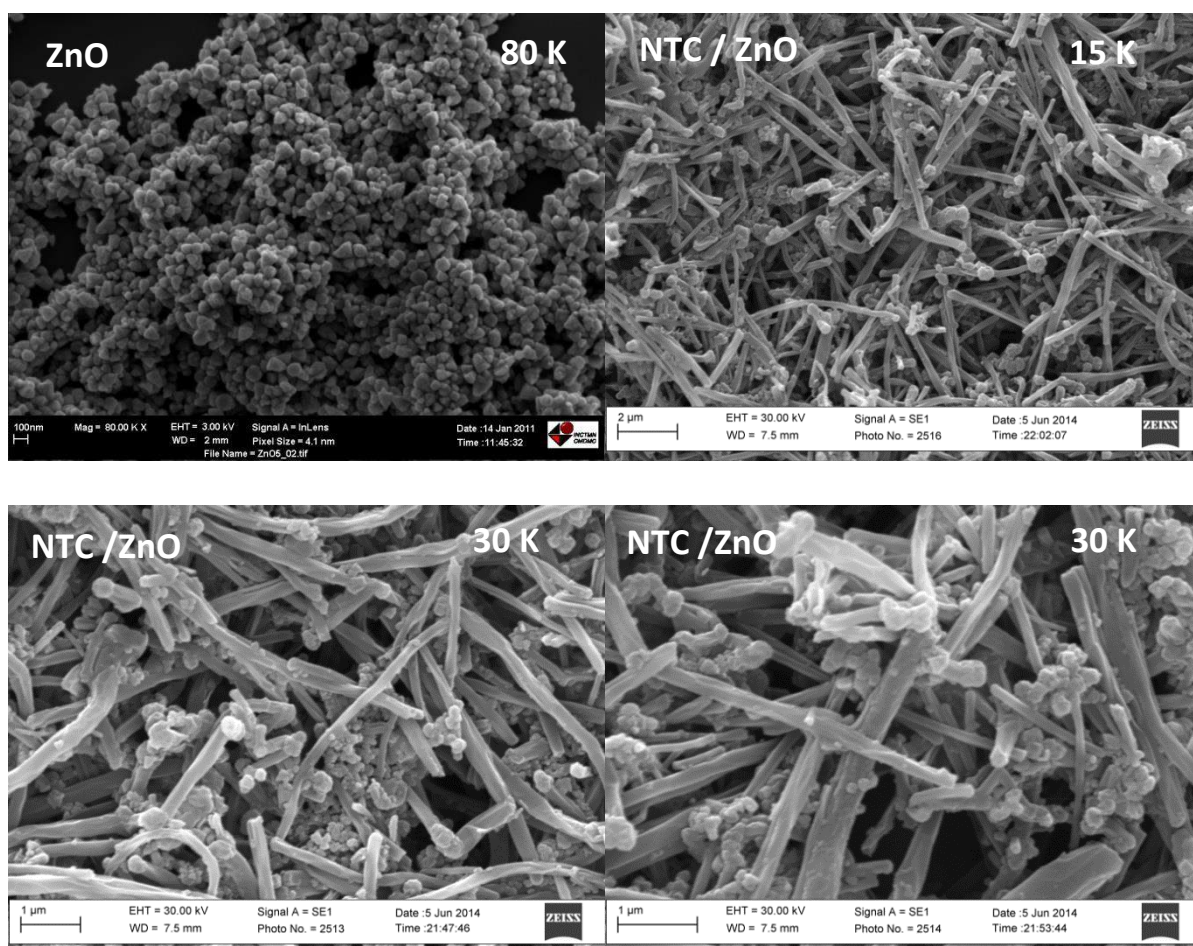


Figura 29. Imagens obtidas por MEV para ZnO B (nanopartículas esféricas) e para o compósito NTC/ ZnO B em diferentes ampliações (K = 1000 vezes).

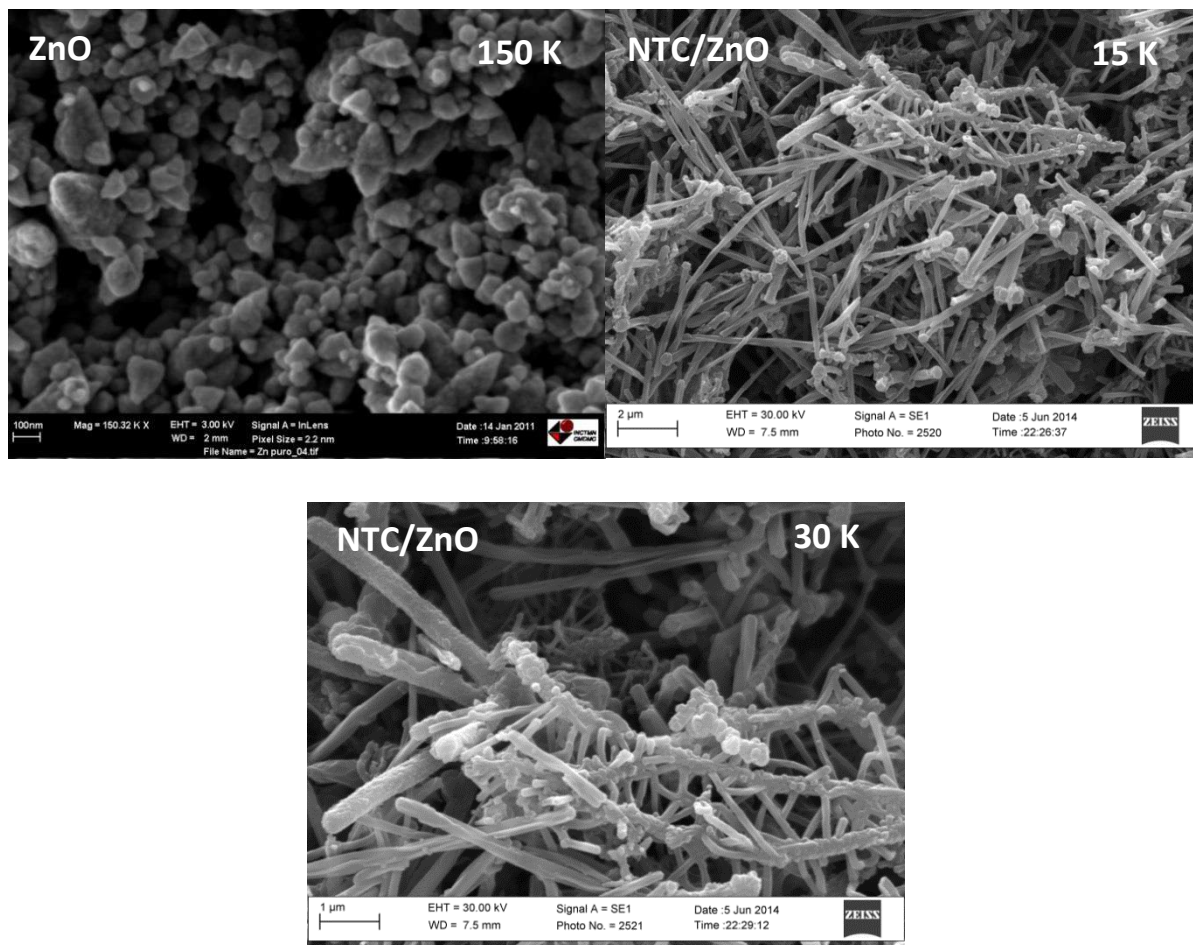


Figura 30. Imagens obtidas por MEV para ZnO C (nanopartículas com formas indefinidas) e para o compósito NTC/ ZnO C em diferentes ampliações (K = 1000 vezes).

Diante dos resultados apresentados nas Figuras 28 - 30, pode-se observar que ZnO A (nanoflor) possui uma estrutura porosa que pode ter uma maior área superficial, o que proporciona uma menor barreira de transporte de massa e resulta numa rápida difusão dos analitos a partir do eletrólito suporte para o NTC/ZnO, resultando num caminho alternativo para o transporte de carga, o que resultou em maior corrente.

3.3. ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO GCE MODIFICADO COM O COMPÓSITO NTC/ZnO, NTC, ZnO E NÃO MODIFICADO NA PRESENÇA DOS ANALITOS.

Com a finalidade de avaliar a eficiência, sensibilidade e o potencial do GCE modificado com NTC/ZnO foram feitos os VCs em diferentes modificações para efeito de comparação. Os voltamogramas foram obtidos no intervalo de potencial de 0 a 1,0 V e em

solução de ácido perclórico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A Figura 31 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para DA, HQ e TBHQ registrados nas diferentes superfícies.

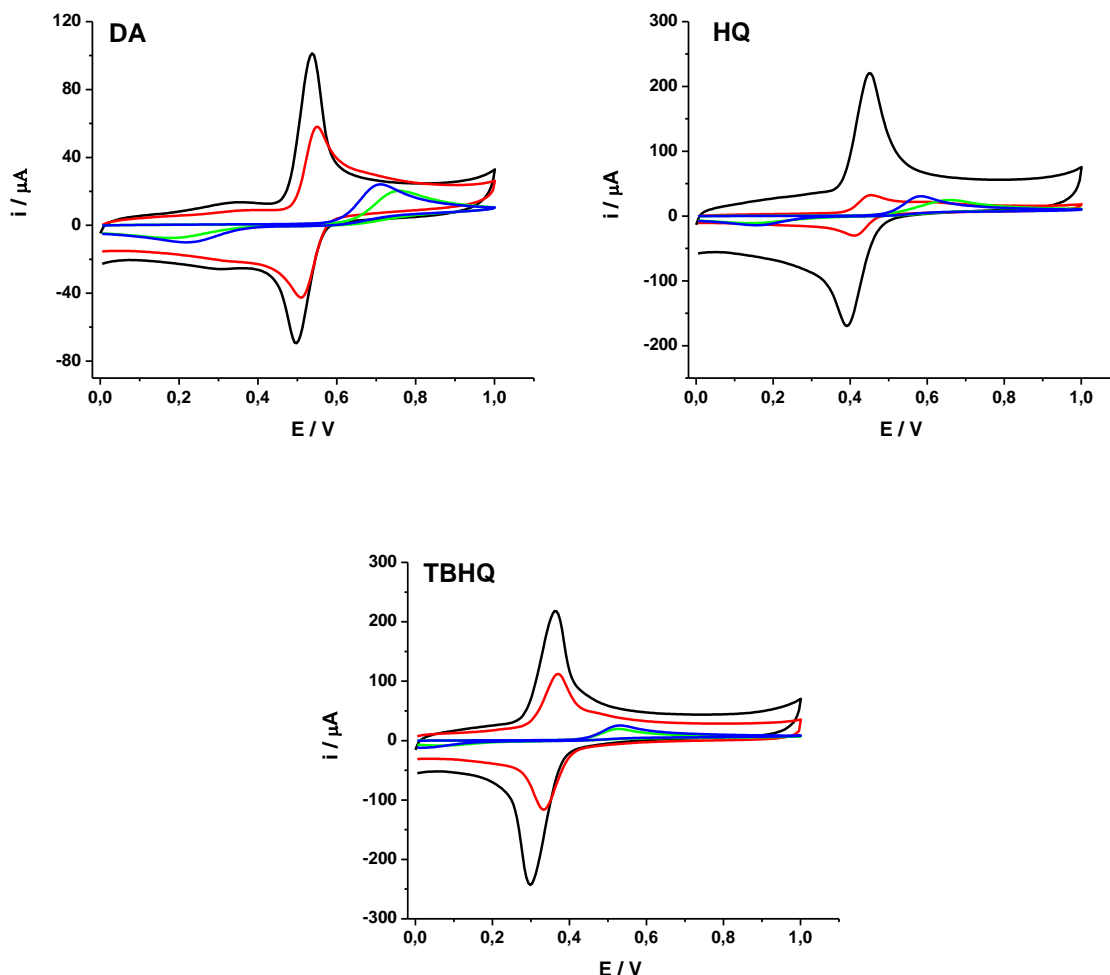


Figura 31. Voltamogramas cíclicos referentes ao GCE não modificado (—); Eletrodo modificado com NTC funcionalizado (—); Eletrodo modificado da mistura de NTC/ZnO (—) e Eletrodo Modificado com ZnO (—). Os voltamogramas foram obtidos utilizando DA, HQ e TBHQ na concentração de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e solução de ácido perclórico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito. Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

Na Figura 31, observa-se que quando o GCE foi modificado com o compósito NTC/ZnO, os picos de redução e oxidação são bem definidos para todos os analitos, diferente dos resultados observados em eletrodo não modificado. Verifica-se também aumento significativo nas correntes de picos e um deslocamento do potencial quando comparados aos demais eletrodos. Quando o eletrodo foi modificado com ZnO apenas, não se observa melhora

nas respostas de corrente, e inclusive há queda de sinal em relação ao eletrodo não modificado, o que pode indicar bloqueio do eletrodo por conta do ZnO. As Tabelas 2 - 4 apresentam valores de potencial de pico de oxidação (E_{pa}) e de redução (E_{pc}) e valores de corrente obtidos nos voltamogramas cíclicos da Figura 29.

Tabela 2 – Variação do potencial e corrente obtidos no eletrodo não modificado e modificado com ZnO, NTC e NTC/ZnO para a DA.

Eletrodo	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE (V)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	I_{pa} / I_{pc}
Não Modificado	0,70	0,22	0,48	17,9	9,7	1,84
ZnO	0,75	0,18	0,57	13,8	7,1	1,94
NTC	0,55	0,50	0,05	46,6	42,7	1,1
NTC/ZnO	0,53	0,50	0,03	84,9	66,3	1,2

Tabela 3 – Variação do potencial e corrente obtidos no eletrodo não modificado e modificado com ZnO, NTC e NTC/ZnO para a HQ.

Eletrodo	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE (V)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	I_{pa} / I_{pc}
Não Modificado	0,58	0,15	0,43	24,2	14,2	1,70
ZnO	0,65	0,15	0,50	18,4	10,9	1,68
NTC	0,46	0,41	0,05	26,0	30,6	0,84
NTC/ZnO	0,45	0,39	0,06	179,2	154,3	1,1

Tabela 4 – Variação do potencial e corrente obtidos no eletrodo não modificado e modificado com ZnO, NTC e NTC/ZnO para o TBHQ.

Eletrodo	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE (V)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	I_{pa} / I_{pc}
Não Modificado	0,53	0,01	0,52	22,6	11,8	1,91
ZnO	0,52	0,01	0,51	16,74	8,2	2,04
NTC	0,37	0,32	0,05	90,6	100,1	0,90
NTC/ZnO	0,36	0,30	0,06	181,0	216,7	0,83

Quando o GCE foi modificado apenas com NTC verifica-se grande deslocamento nos potenciais de oxidação e redução, diminuindo os valores de ΔE para todos os processos observados, o que indica aumento da reversibilidade eletroquímica, além de grande aumento

de corrente. Esses resultados podem ser atribuídos ao aumento da taxa de transferência de elétrons na superfície do eletrodo. Estes resultados podem indicar melhora de seletividade do sensor devido à aplicação de potenciais menores para oxidação destes compostos. Quando utilizou-se o compósito NTC / ZnO, observa-se grande aumento de corrente para todos os processos em relação ao eletrodo modificado apenas com NTC. Este aumento de corrente foi mais intenso para o HQ (7 vezes), seguido do TBHQ e DA (cerca de 2 vezes). Os valores de ΔE tiveram pequena alteração em cada caso.

Com intuito de subtrair o efeito de aumento de área dos eletrodos modificados, os voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 31 para DA, HQ e TBHQ foram convertidos a gráficos de densidade de corrente por potencial. A Figura 32 apresenta estes voltamogramas cíclicos após divisão dos eixos de corrente pelas respectivas áreas ativas dos eletrodos apresentadas na Tabela 1.

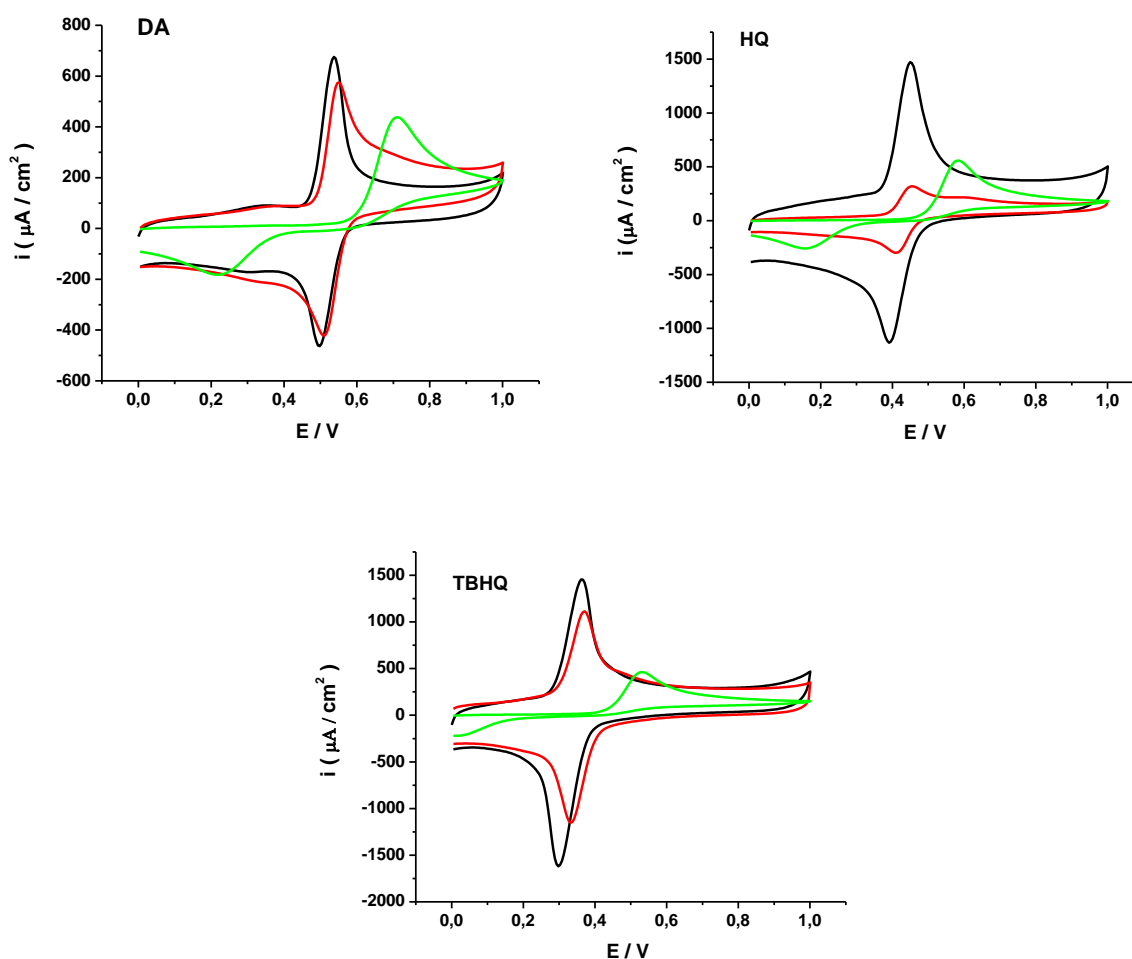


Figura 32. Voltamogramas cíclicos referentes ao GCE não modificado (—) e modificado com NTC (—) e com compósito NTC/ZnO (—). Os voltamogramas foram obtidos utilizando

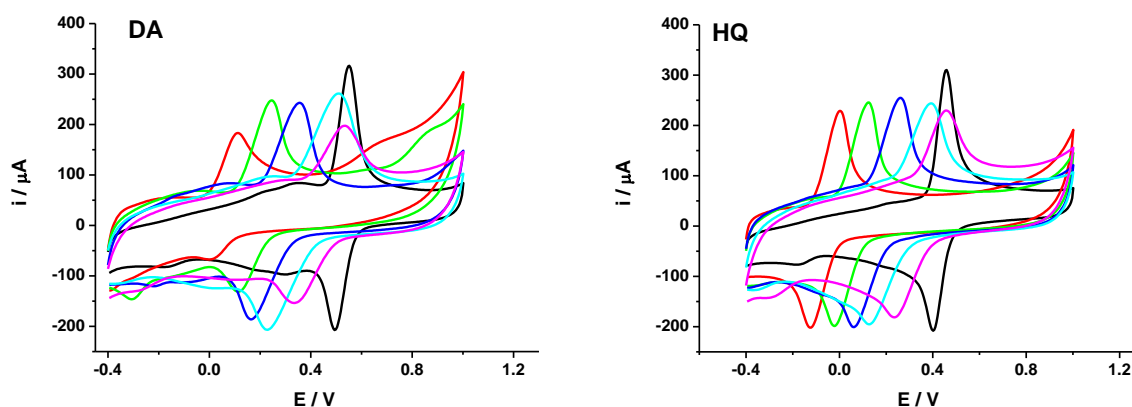
DA, HQ e TBHQ na concentração de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e solução de ácido perclórico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito. Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

Eliminando o efeito das diferenças nos valores de área ativa para cada eletrodo, verifica-se que o compósito NTC / ZnO apresenta maiores valores de corrente para a oxidação dos três analitos em comparação ao eletrodo modificado apenas com NTC. No entanto, este efeito apenas foi mais acentuado para oxidação eletroquímica do HQ, sendo verificado aumento de densidade de corrente em cerca de 6 vezes, enquanto que para os outros dois analitos, este aumento foi de 1,2 e 1,3 para DA e TBHQ, respectivamente. Uma possível explicação para o diferente comportamento observado para a oxidação do HQ em relação aos processos observados para DA e TBHQ pode ser relacionado ao tamanho da molécula. A difusão das moléculas de DA e TBHQ na superfície do NTC / ZnO (considerando a formação de um filme do compósito sobre o GCE) é dificultada em relação à difusão de HQ, o que resulta em maior valor de corrente para a oxidação do HQ.

3.4. ESTUDO DE pH E ELETRÓLITO

O comportamento eletroquímico do eletrodo NTC / ZnO foi avaliado em diferentes eletrólitos suporte, para verificar o intervalo útil de potenciais sob diferentes condições.

Foram testados o comportamento desses analitos em $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em tampão Britton-Robinson (BR) $0,04 \text{ mol L}^{-1}$, variando o valor de pH em 2, 4, 6, 8 e 10 e em ácido perclórico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A Figura 33 mostra o efeito do pH do meio sobre a corrente de pico anódico e catódico do eletrodo modificado frente aos analitos.



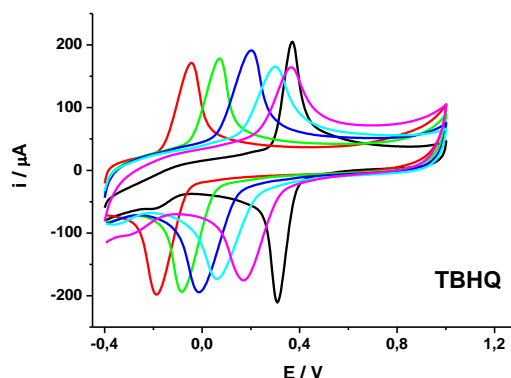


Figura 33. GCE modificado com NTC/ZnO, para solução de BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes valores de pH 2 (—), pH 4 (—), pH 6 (—), pH 8 (—) e pH 10 (—) e ácido perclórico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (—). Os voltamogramas foram obtidos utilizando DA, HQ e TBHQ na concentração de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e velocidade de varredura 50 mV s^{-1} . Intervalo do potencial de -0,4 V a 1,0 V.

Analisando os voltamogramas da Figura 33 observa-se o deslocamento dos picos de oxidação para potenciais menores a medida que aumenta o valor de pH, o que está de acordo com os mecanismos de oxidação da DA, HQ, TBHQ (Figuras 11, 13 e 15) nos quais se verifica a liberação de dois prótons e dois elétrons. Levando em consideração o princípio de Le Chatelier, este processo é facilitado em pH elevado pois tem excesso de íons OH^- o que consome mais prótons H^+ deslocando o equilíbrio para a direita no sentido de facilitar a oxidação dos compostos fenólicos.

Observa-se também na Figura 33, que os maiores valores de corrente de pico catódica e anódica foram para a solução de ácido perclórico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, o que evidencia maior difusão do analito em solução e uma maior transferência de carga entre o eletrodo e os analitos neste eletrólito. As Tabelas 5, 6 e 7 apresentam a variação de potencial e corrente para os processos eletroquímicos nos diferentes eletrólitos. Os valores de ΔE e da razão I_{pa} / I_{pc} para os voltamogramas realizados em ácido perclórico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ mostram maior reversibilidade eletroquímica para todos os analitos estudados ($\Delta E = 0,059 \text{ V}$ e $I_{pa} / I_{pc} = 1$). Verifica-se que os valores de ΔE variam significativamente com o eletrólito, sendo que em ácido perclórico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram observados os menores valores.

Tabela 5 – Variação do potencial em função do eletrólito suporte para a DA.

DA	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	ΔE (V)	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	I _{pa} / I _{pc}
Ácido Perclórico	0,54	0,49	0,05	239,4	236,0	1,01
BR 2	0,53	0,33	0,20	100,5	108,0	0,93
BR 4	0,50	0,23	0,27	168,8	159,7	1,06
BR 6	0,35	0,16	0,19	164,4	145,9	1,12
BR 8	0,24	0,11	0,13	167,9	100,7	1,66
BR 10	0,11	0,00	0,11	111,8	43,0	2,6

Tabela 6 – Variação do potencial em função do eletrólito suporte para a HQ.

HQ	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	ΔE (V)	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	I _{pa} / I _{pc}
Ácido Perclórico	0,45	0,39	0,06	255,4	205,7	1,22
BR 2	0,45	0,23	0,22	136,6	143,1	0,95
BR 4	0,39	0,12	0,27	153,1	154,3	0,99
BR 6	0,25	0,06	0,19	174,4	162,1	1,07
BR 8	0,11	-0,02	0,13	185,1	164,0	1,12
BR 10	0,00	-0,12	0,12	183,8	143,1	1,28

Tabela 7 – Variação do potencial em função do eletrólito suporte para a TBHQ.

TBHQ	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	ΔE (V)	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	I _{pa} / I _{pc}
Ácido Perclórico	0,36	0,30	0,06	172,7	189,2	0,91
BR 2	0,36	0,17	0,19	123,1	142,9	0,86
BR 4	0,29	0,05	0,24	112,3	138,5	0,81
BR 6	0,19	-0,01	0,20	148,5	158	0,93
BR 8	0,07	-0,08	0,15	146,2	159,8	0,91
BR 10	-0,04	-0,18	0,14	147,0	230,8	0,63

A Figura 34 apresenta o gráfico do potencial de pico *versus* os valores de pH para todos os analitos estudados. Valores de coeficiente angular de 0,055 V, 0,059 V e 0,043 V por unidade de pH foram obtidos para DA, HQ e TBHQ, respectivamente. Estes valores são próximos do valor teórico de 0,059 V, o que indica que o mesmo número de prótons e elétrons estão envolvidos no processo de eletro-oxidação de todos os analitos, conforme os

mecanismos de reações eletroquímicas apresentados nas Figuras 11, 13 e 15. Portanto, cada próton do grupo hidroxila protonado da molécula pode ser liberado pela oxidação eletroquímica dos compostos fenólicos e assim a perda de dois elétrons pode ser deduzida.

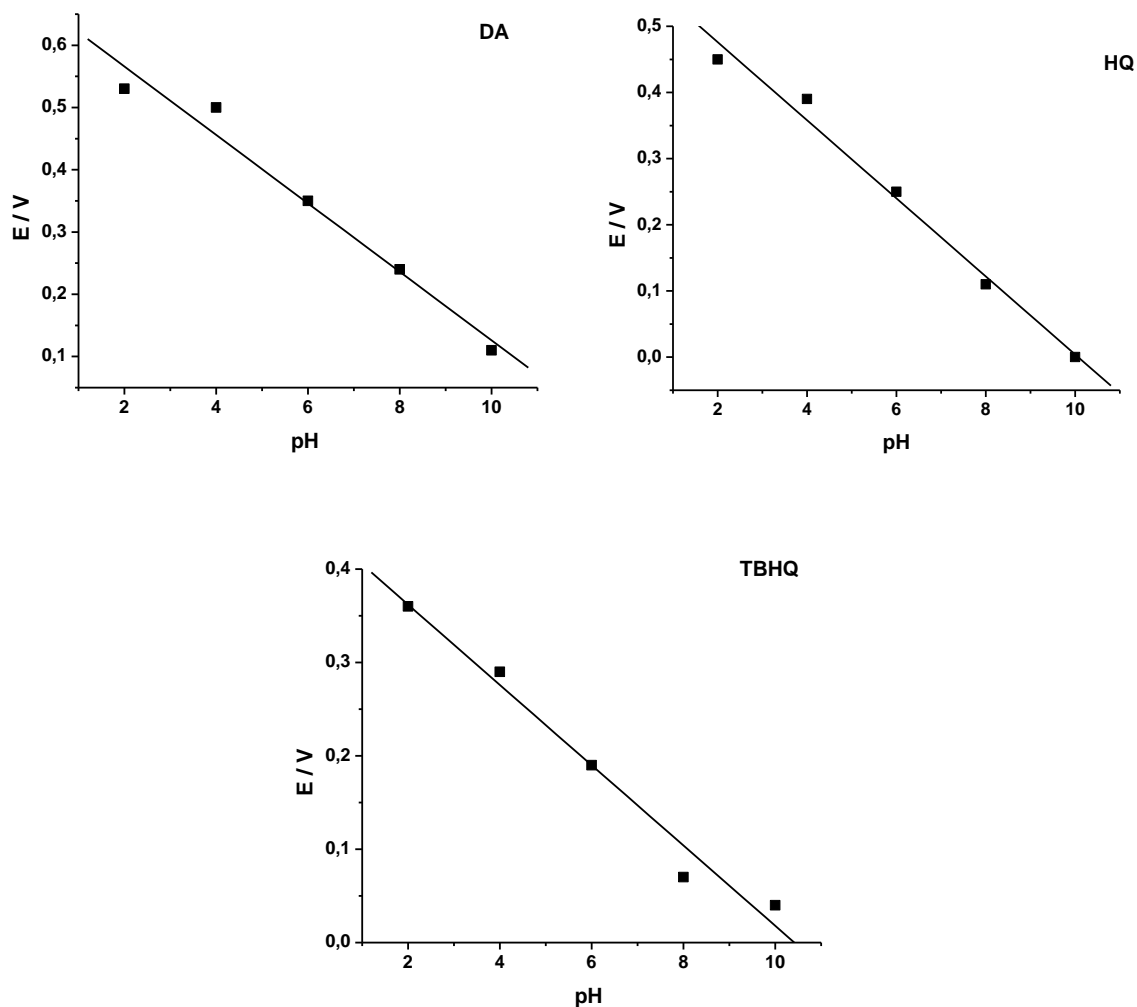


Figura 34. Os gráficos representam os valores do potencial em função do pH, foram considerados apenas o tampão BR para diferentes pH (2, 4, 6, 8 e 10) e os picos anódicos.

Devido ao efeito de eletrólito observado nos voltamogramas para os três analitos, a Figura 35 apresenta voltamogramas cíclicos para o eletrodo modificado com NTC / ZnO na presença dos eletrólitos HClO_4 e HCl para avaliar o efeito do ânion do processo eletroquímico dos três analitos. As Tabelas 8 – 10 apresentam os dados de potencial e corrente obtidos a partir dos voltamogramas da Figura 35.

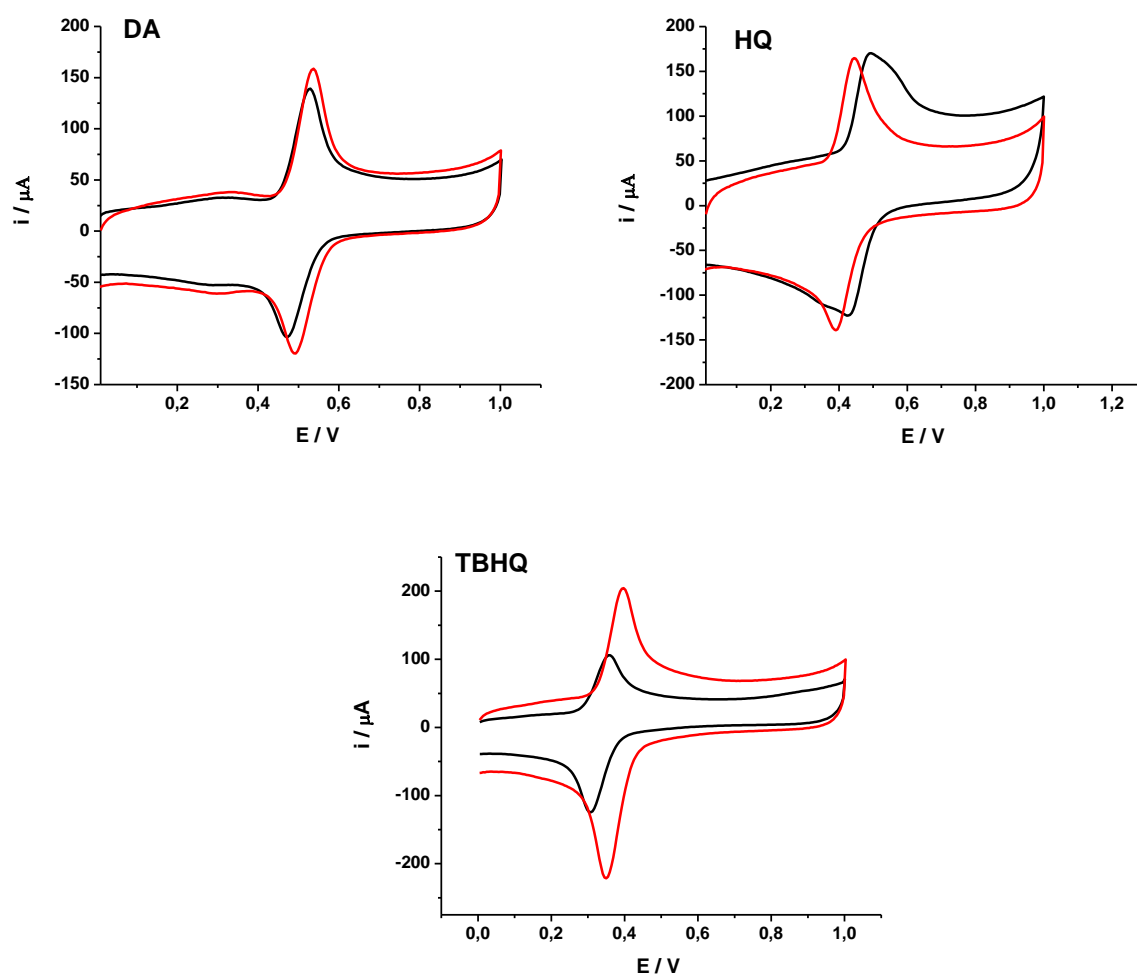


Figura 35. GCE modificado com NTC/ZnO, para solução de ácido perclórico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (—) e ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (—). Intervalo do potencial de 0 V a 1,0 V.

Tabela 8 – Variação do potencial e corrente de pico anódica para DA em ácido perclórico e clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

DA	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE (V)	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	I_{pa} / I_{pc}
Ácido Perclórico	0,53	0,48	0,05	134,6	109,4	1,23
Ácido Clorídrico	0,54	0,49	0,05	117,6	92,3	1,27

Tabela 9 – Variação do potencial e corrente de pico anódica para HQ em ácido perclórico e clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

HQ	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	ΔE (V)	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	I _{pa} / I _{pc}
Ácido Perclórico	0,44	0,39	0,05	113,3	114,5	0,98
Ácido Clorídrico	0,49	0,43	0,06	100,3	113,6	0,88

Tabela 10 – Variação do potencial e corrente de pico anódica para TBHQ em ácido perclórico e clorídrico 0,1 mol L⁻¹.

TBHQ	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	ΔE (V)	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	I _{pa} / I _{pc}
Ácido Perclórico	0,40	0,35	0,05	154,1	201,1	0,76
Ácido Clorídrico	0,36	0,31	0,05	94,64	116,1	0,81

Os valores de corrente obtidos em HClO₄ foram maiores que em HCl para o processo de oxidação do TBHQ (60% de ganho de corrente), enquanto que os valores de ΔE foram constantes para DA e TBHQ, mas diminuiu para HQ (de 0,06 a 0,05 V). Devido a estes resultados, o HClO₄ foi escolhido como eletrólito para as próximas medidas. Ao mesmo tempo, verificou-se que a escolha do ânion cloreto ou perclorato não teve influência significativa em todos os processos estudados, sendo apenas verificado aumento de corrente para o TBHQ. Dessa forma, a variação dos valores de ΔE observados no estudo de pH deve ser mais relacionada ao efeito do pH da solução do que efeito do ânion.

3.5. ESTUDO DO EFEITO DA VELOCIDADE DE VARREDURA DE POTENCIAIS

O efeito da velocidade de varredura foi analisado em solução 1,0 mmol L⁻¹ dos compostos fenólicos variando de 10 a 1000 mV s⁻¹, conforme Figura 36. Os voltamogramas cíclicos mostram que ocorre um aumento na intensidade de corrente e um deslocamento dos picos anódicos e catódicos, com o aumento da velocidade.

A voltametria cíclica também foi utilizada para avaliar a concentração das espécies eletroativas na superfície do eletrodo. De acordo com este método a corrente de pico (*i_{pa}*) está relacionada com a concentração de espécies eletroativas na superfície do eletrodo (Γ) segundo a equação⁷ que se segue:

$$i_p = \frac{n^2 F^2 \Gamma A \nu}{4RT}$$

Onde n representa o número de elétrons envolvidos na reação, A é a área superficial do eletrodo modificado com NTC/ZnO ($0,150 \text{ cm}^2$), Γ é a cobertura superficial (mol cm^{-2}), e os demais símbolos tem suas unidades usuais ($R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$, e $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$). Do exposto, a partir do gráfico de I vs. V (Figura 36) a quantidade de compósito NTC/ZnO na superfície do eletrodo é $4,04 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$.

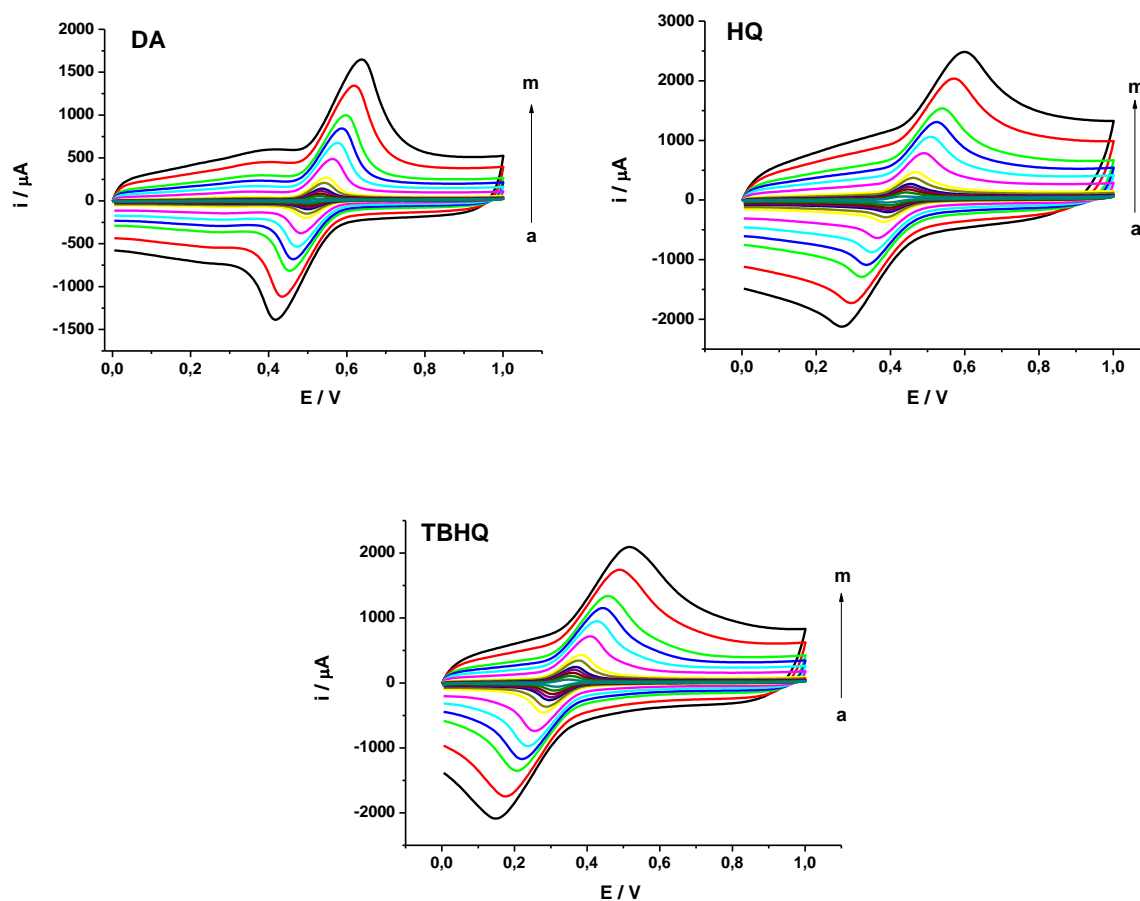


Figura 36. Voltamogramas cíclicos referentes ao GCE modificado com NTC/ZnO em solução de ácido perclórico $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ como eletrólito, no intervalo de varredura de 10 a 1000 mV s^{-1} ($a \rightarrow m$) para as moléculas de HQ, DA e TBHQ.

A fim de avaliar a existência de um processo adsorptivo ou difusional estudou-se a influência da velocidade de varredura sobre o eletrodo NTC/ZnO. Na Figura 37 observa-se

um relação linear entre as correntes de pico anódica (I_{pa}) e catódica (I_{pc}) e a raiz quadrada da velocidade de varredura. Este comportamento indica que a etapa determinante do processo eletroquímico é governada pela difusão dos analitos ao eletrodo.

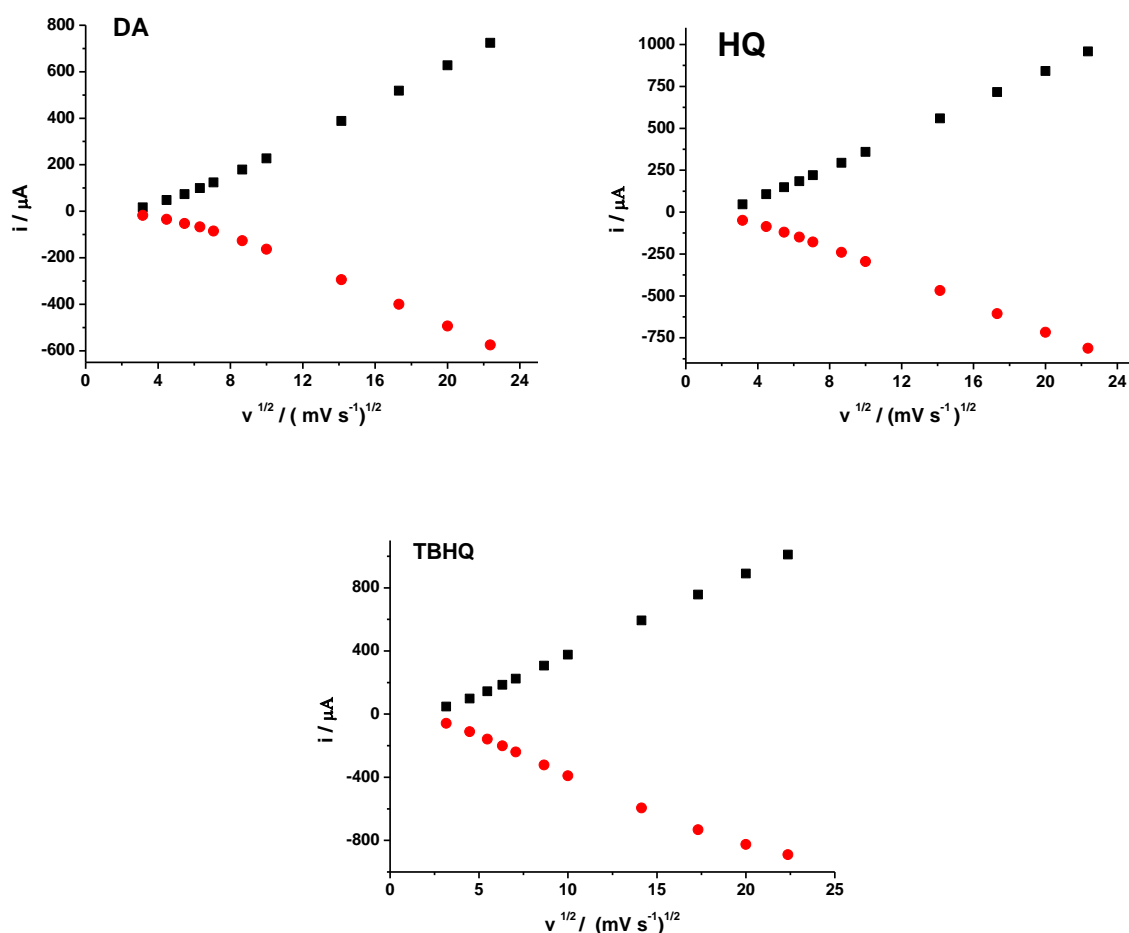


Figura 37. Gráfico de I vs. $V^{1/2}$ para o intervalo de velocidade de varredura de 10 a 500 $mV s^{-1}$ para a molécula TBHQ, HQ e DA com os picos de oxidação e redução, o que evidencia um processo difusional do composto de NTC/ZnO sobre a superfície do eletrodo.

O método de Laviron (1979) mostra a dependência de potenciais de pico em função do logaritmo (\log) da velocidade de varredura. Esta relação não pode ser observada em valores de velocidade de varredura relativamente baixos, ao passo que, para taxas de varredura acima de 200 $mV s^{-1}$, os potenciais de pico são proporcionais ao logaritmo da velocidade de varredura ($\log v$), como previsto pela teoria da Laviron¹⁰⁰. A Figura 38 apresenta gráficos de $\log v$ em função da variação do potencial para os três analitos.

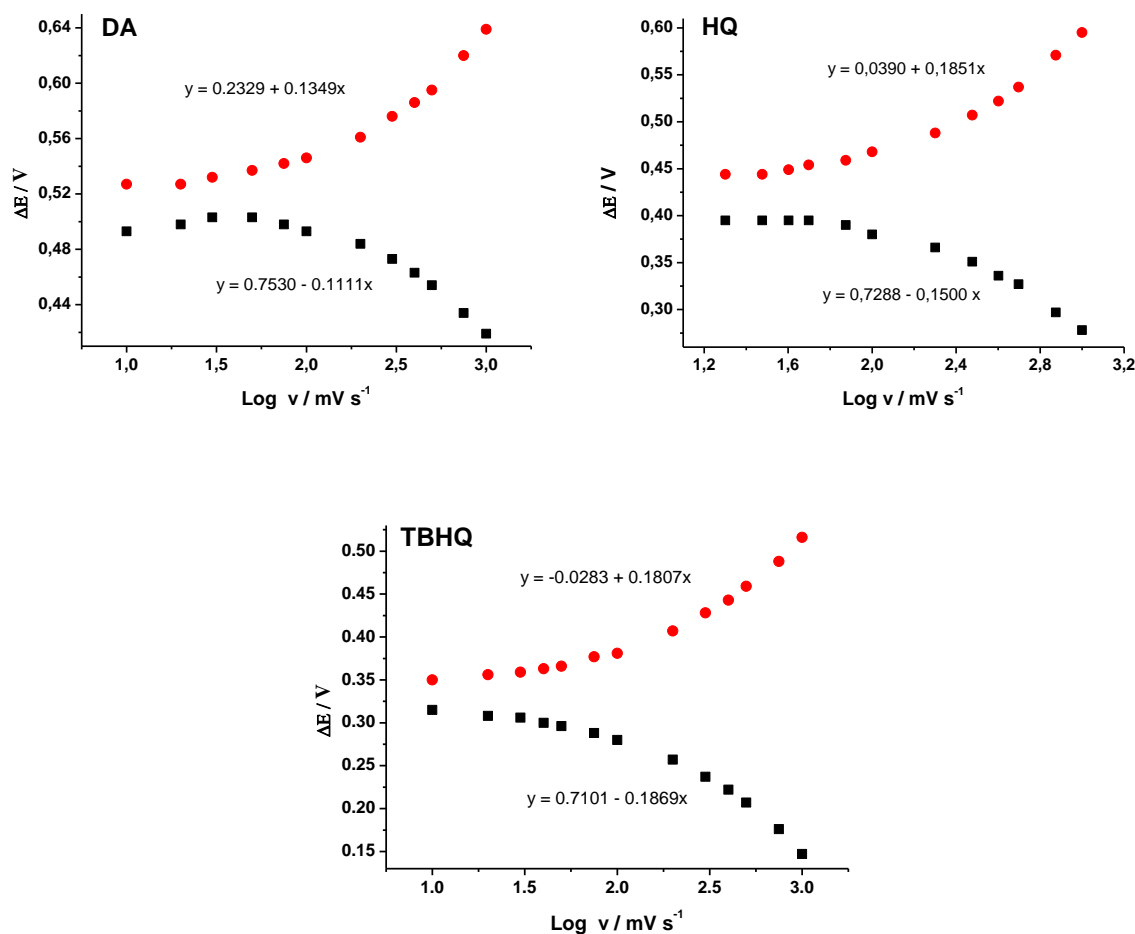


Figura 38. Potencial de Pico Anódico e Catódico vs. o logaritmo da velocidade de varredura para a HQ, TBHQ e DA no intervalo de velocidade de varredura de 10 a 1000 mV s^{-1} obtido para o par redox do GCE modificado com NTC/ZnO em solução de Ácido Perclórico 0,1 mol L^{-1} . As equações das retas foram obtidas em elevadas velocidades (acima de 400 mV s^{-1}).

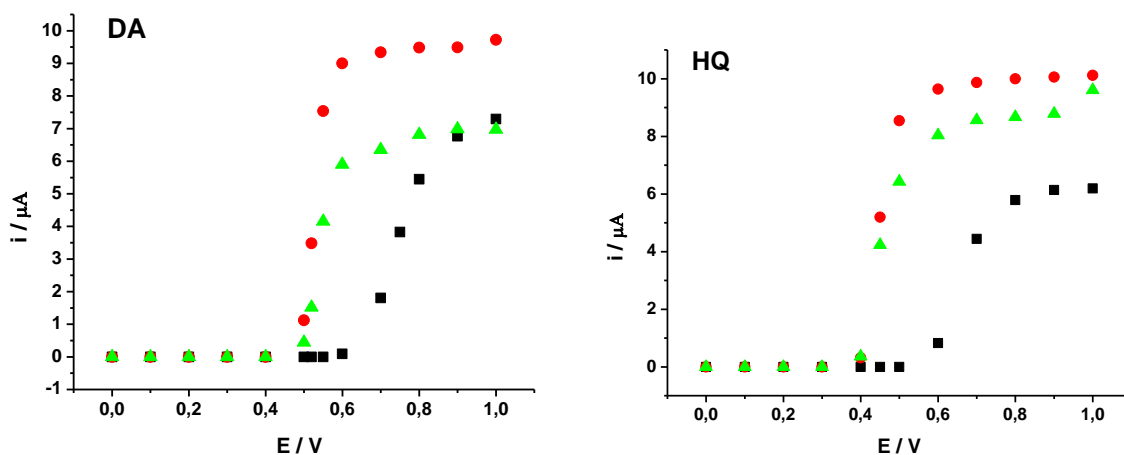
Como visto na Figura 38, existe uma relação linear entre estes parâmetros para velocidades de varreduras acima de 400 mV s^{-1} , nas quais estão representadas equações da reta inserida nas figuras. Segundo Laviron¹⁰⁰, o gráfico de $E = f(\log v)$ produz duas linhas retas e pode-se considerar o declive da reta (coeficiente angular) igual a $-2,3 RT / \alpha nF$ para o pico catódico e $2,3 RT / (1-\alpha)nF$ para o pico anódico, onde R é a constante do gás ideal, T é a temperatura em Kelvin, F é a constante de Faraday e n o número de elétrons. Os valores de coeficiente de transferência eletrônica $\alpha_{\text{médio}}$ para as moléculas HQ, TBHQ e DA foram 0,51,

0,49 e 0,52, respectivamente. Com os valores próximos a 0,5, sugere-se que o processo NTC/ZnO tende à reversibilidade¹⁰¹.

3.6. OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS E ESTUDO DA FAIXA LINEAR DE TRABALHO

Para estabelecer as condições mais favoráveis para a determinação dos analitos, algumas variáveis envolvidas na operação BIA foram estudadas:

1. **Potencial de trabalho:** correspondeu ao valor observado para o máximo de corrente dos voltamogramas registrados para cada sistema estudado. O valor do potencial, empregado em cada sistema, é apresentado na Figura 39. Em todos os compostos fenólicos o potencial de trabalho escolhido foi 0,6 V. A Figura 39 evidencia também a melhora do GCE modificado NTC/ZnO, quando comparado com a eficiência do eletrodo não modificado e modificado com NTC, pois houve um aumento significativo da corrente e deslocamento do potencial para valores menos positivos.



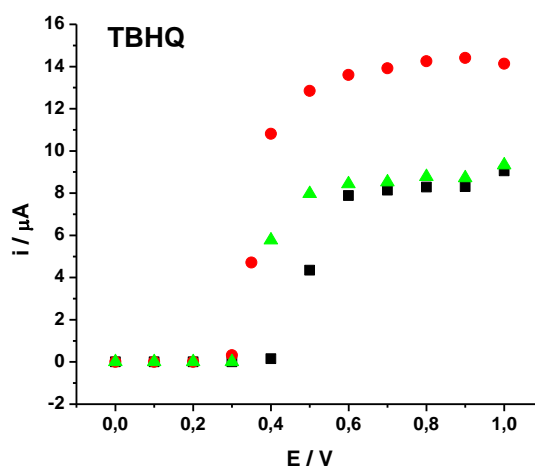


Figura 39. Voltamogramas hidrodinâmicos para DA, HQ e TBHQ, variando o potencial de 0 a 1,0 V, em concentração de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ com GCE modificado com NTC/ZnO (●), com NTC (■) e não modificado (▲) em ácido perclórico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito utilizando o sistema BIA. $V_d = 193,3 \mu\text{L s}^{-1}$ e $V_{inj} = 150 \mu\text{L}$.

2. **Velocidade de despejamento (V_d):** Para investigar as características do sistema em função da velocidade de injeção, alíquotas de $150 \mu\text{L}$ de uma solução (DA, HQ e TBHQ) $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ foram inseridas na célula BIA nas velocidades 43,3; 75,0; 113,3 e $193,3 \mu\text{L s}^{-1}$. O amperograma obtido para estas injeções e a dependência da velocidade de injeção com a frequência analítica são mostrados na Figura 40-A. Verifica-se que a condição mais apropriada corresponde a vazão de $193,3 \mu\text{L s}^{-1}$. Esse comportamento também foi observado para os outros sistemas eletroquímicos (DA e HQ). Dessa forma, a vazão $193,3 \mu\text{L s}^{-1}$ foi escolhida para todos os sistemas.

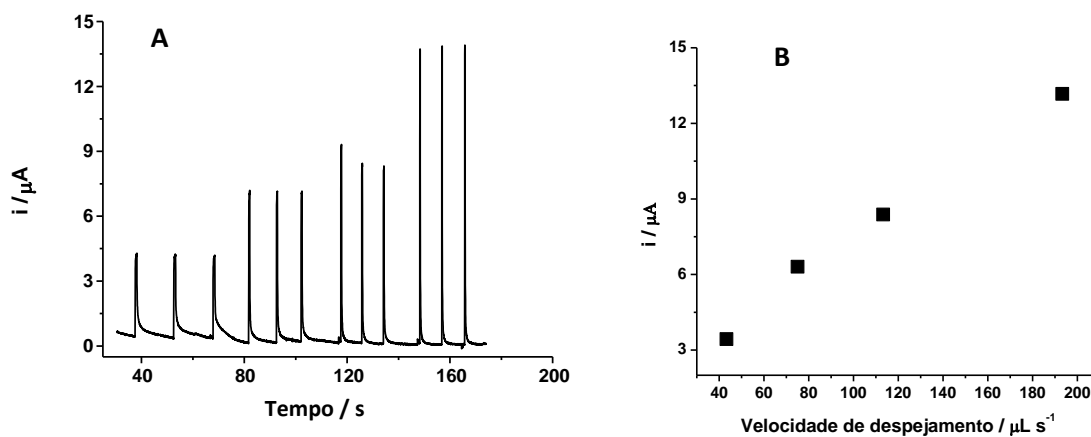


Figura 40. (A) Amperograma obtido a fim de avaliar a melhor velocidade de injeção para o sistema BIA utilizando $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ do TBHQ e potencial de 0,6V; (B) Gráfico corrente *versus* velocidade de despejamento.

Em velocidades de despejamento inferiores, a corrente detectada é menor, assim como a frequência analítica. Na Figura 40-B, verificou-se comportamento linear no gráfico de corrente pela velocidade de despejamento, tal como previsto para sistemas eletroquímicos em fluxo com configuração *wall-jet*¹⁰².

3. **Volume de injeção (V_{inj}):** A relação entre o efeito do volume do analito sobre a corrente também foi estudada para os compostos fenólicos. O comportamento geral foi semelhante ao representado na Figura 41, que ilustra o gráfico de corrente em função do volume injetado para o sistema GCE modificado NTC/ZnO. A Figura 41 mostra que os valores de corrente não variam muito no intervalo de 100 a 200 μL . No entanto, decidiu-se utilizar sempre um volume de 150 μL em todos os estudos realizados, por ser um valor intermediário.

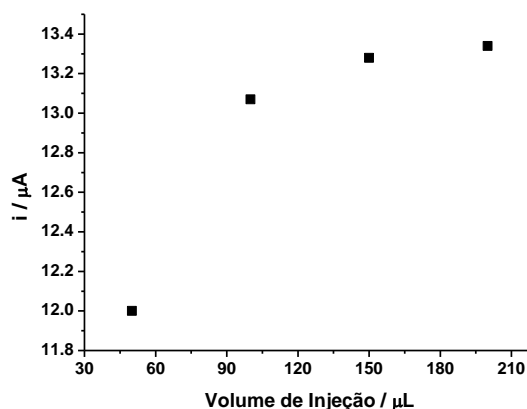


Figura 41. Gráfico corrente *versus* volume, a fim de avaliar o melhor volume de injeção para o sistema BIA utilizando $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ do TBHQ e potencial de 0,6V.

Posteriormente à otimização dos parâmetros, foram realizadas injeções em triplicata de soluções contendo concentrações crescentes de DA, HQ e TBHQ com o objetivo de avaliar a faixa linear de resposta (corrente *versus* concentração) empregando o sistema BIA. Os amperogramas obtidos pelo eletrodo modificado NTC/ZnO são apresentados na Figura 42-A.

A Figura 42-B apresenta 3 curvas analíticas em um amplo intervalo de concentração para os compostos analisados (2 a 1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$) obtidas empregando eletrodo não modificado, modificado apenas com NTC e com NTC/ZnO. As Tabelas 11 – 13 apresentam valores de coeficiente angular das curvas analíticas (sensibilidade) e LD e LQ estimados.

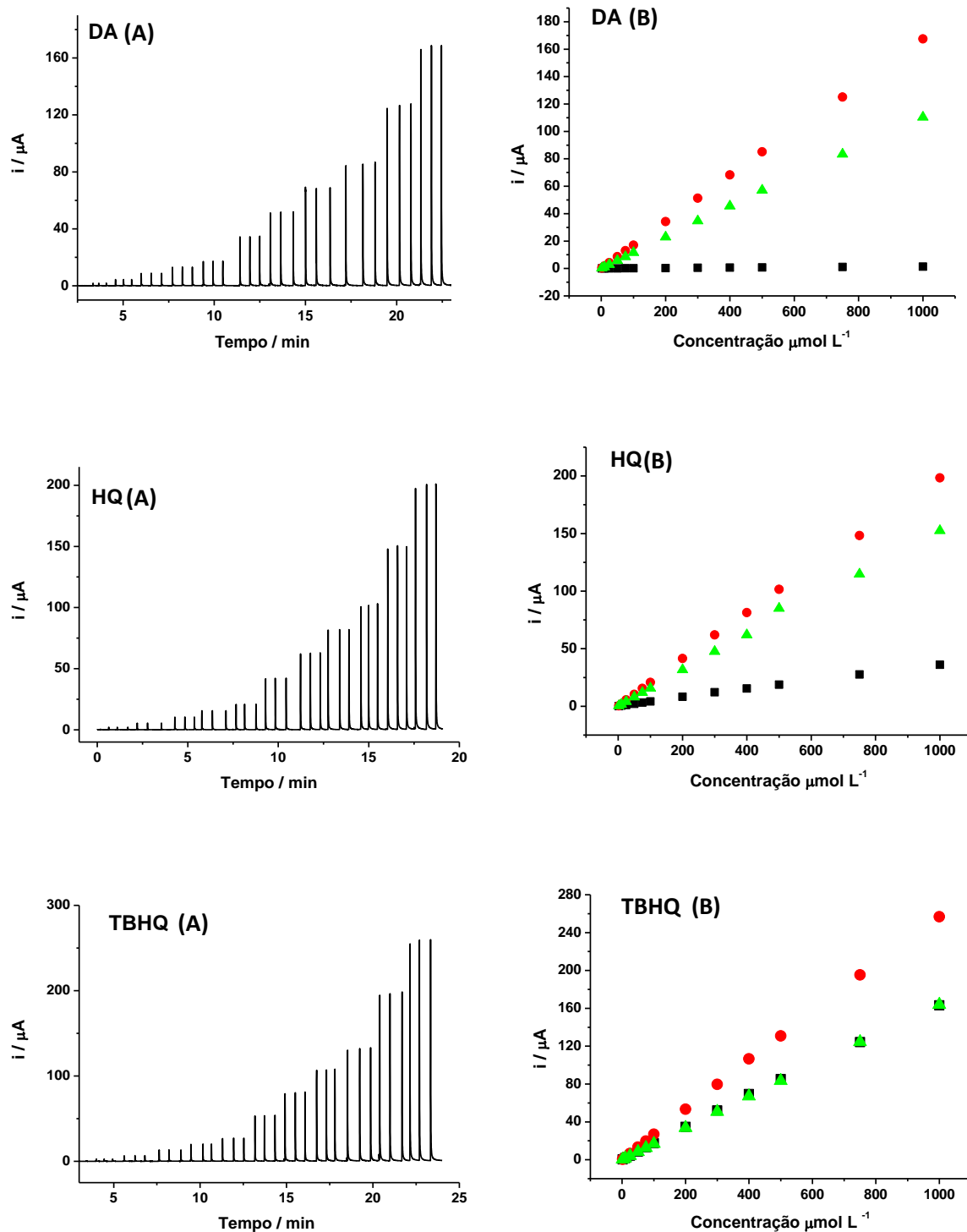


Figura 42. (A) Amperogramas obtidos para injeções em triplicata de soluções contendo concentrações crescentes (2 a 1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$) de DA, HQ e TBHQ com eletrodos nas mesmas condições dos voltamogramas hidrodinâmicos (Fig. 39) com potencial aplicado em 0,6 V; (B) respectivas curvas analíticas para eletrodo modificado com NTC (\blacktriangle) com NTC/ZnO (\bullet) e não modificado (\blacksquare).

Tabela 11 - Dados experimentais da Faixa Linear da DA com EQM e Não Modificado

Eletrodo	Faixa Linear $\mu\text{mol L}^{-1}$	R	LD $\mu\text{mol L}^{-1}$	LQ $\mu\text{mol L}^{-1}$	Sensibilidade $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$
Não Modificado	2 – 1000	0,9999	2,53	8,43	0,0013
NTC	2 – 1000	0,9998	0,33	1,09	0,1107
NTC/ZnO	2 – 1000	0,9993	0,14	0,47	0,1673

Tabela 12 - Dados experimentais da Faixa Linear da HQ com EQM e Não Modificado

Eletrodo	Faixa Linear $\mu\text{mol L}^{-1}$	R	LD $\mu\text{mol L}^{-1}$	LQ $\mu\text{mol L}^{-1}$	Sensibilidade $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$
Não Modificado	2 – 1000	0,9992	0,29	0,98	0,0361
NTC	2 – 1000	0,9988	0,06	0,21	0,1533
NTC/ZnO	2 – 1000	0,9998	0,01	0,04	0,1983

Tabela 13 - Dados experimentais da faixa linear da TBHQ com EQM e não modificado

Eletrodo	Faixa Linear $\mu\text{mol L}^{-1}$	R	LD $\mu\text{mol L}^{-1}$	LQ $\mu\text{mol L}^{-1}$	Sensibilidade $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$
Não Modificado	2 – 1000	0,9999	0,34	1,15	0,1644
NTC	2 – 1000	0,9996	0,20	0,68	0,1647
NTC/ZnO	2 – 1000	0,9998	0,08	0,26	0,2582

De maneira geral, o GCE modificado com NTC/ZnO apresentou boa estabilidade e melhora significativa da sensibilidade (de 2 a 130 vezes) quando comparado com eletrodo não modificado, indicado pelo coeficiente angular da reta. Ressalta-se que a modificação da

superfície do eletrodo é um procedimento muito simples e rápido, viabilizando o preparo diário do compósito NTC/ZnO.

A faixa linear de trabalho e o limite de detecção para os compostos fenólicos estudados foram melhores ou similares a muitos trabalhos encontrados na literatura para determinação dos mesmos, utilizando outros tipos de eletrodos (Tabela 14-16).

Tabela 14- Parâmetros utilizados para determinação de DA em diferentes eletrodos.

Eletrodo de Trabalho	Técnica	Faixa Linear $\mu\text{mol L}^{-1}$	LD $\mu\text{mol L}^{-1}$	Referências
GCE/ [Co(phen) ³⁺]/MWCNT	EIS	5 a 453	1,76	103
GCE/CoPc/ MWCNT	DPV	3,11 a 93,2	0,25	104
GCE/ PMB/ MWCNT	VC	2,5 a 755	67	105
GCE/CoNPs/ MWCNT	SWV	0,05 a 3,0	0,15	106
GCE/COOH/MWCNT	DPV	0,01 a 500	0,5	107
GCE/ZnO/MWCNT	AMP	2 a 1000	0,14	Este trabalho

CoPc - cobalt phthalocyanine; PMB - poly(methylene blue); CoNPs – cobalt nanoparticles;

Tabela 15- Parâmetros utilizados para determinação de HQ em diferentes eletrodos.

Eletrodo de Trabalho	Técnica	Faixa Linear $\mu\text{mol L}^{-1}$	LD $\mu\text{mol L}^{-1}$	Referências
Biossensor	AMP	75 a 1600	8,1	108
BDD	AMP	10 a 2000	0,02	109
GCE/ RGO-MWCNT	DPV	8,0 a 391,0	2,6	110
GCE/ PIL-MWCNT	DPV	1 a 500	0,4	111
GCE/MnPc-MWCNT	DPV	1 a 600	0,041	112
GCE/ MWCNT	DPV	1 a 100	0,75	113
GCE/ZnO/MWCNT	AMP	2 a 1000	0,01	Este trabalho

DPV – Differential pulse voltammograms; PIL - polymeric ionic liquid; RGO - reduced graphene oxide; MnPc – manganese phthalocyanine azo-macrocycle.

Tabela 16 - Parâmetros utilizados para determinação de TBHQ em diferentes eletrodos.

Eletrodo de Trabalho	Técnica	Faixa Linear $\mu\text{mol L}^{-1}$	LD $\mu\text{mol L}^{-1}$	Referencias
GCE	MPA	60 a 600	5,0	114
GCE	AMP	10 a 50	0,075	115
GCE/ZnO/NTC	AMP	2 a 1000	0,08	Este trabalho

MPA - multiple-pulse amperometry

3.7. ESTUDO DA EFICIÊNCIA DO ELETRODO MODIFICADO – REPETIBILIDADE

Um dos maiores entraves para a limitação do uso de eletrodos sólidos para fins analíticos em análise de rotina é a regeneração da superfície do eletrodo após uma medição analítica.

A Figura 43 mostra o resultado de uma série de 15 injeções sucessivas do analito, os estudos de repetibilidade foram conduzidos empregando uma solução cuja concentração dos analitos era $50\mu\text{mol L}^{-1}$ utilizando o sistema BIA. Uma frequência analítica satisfatória foi obtida na média de 85 injeções por h^{-1} .

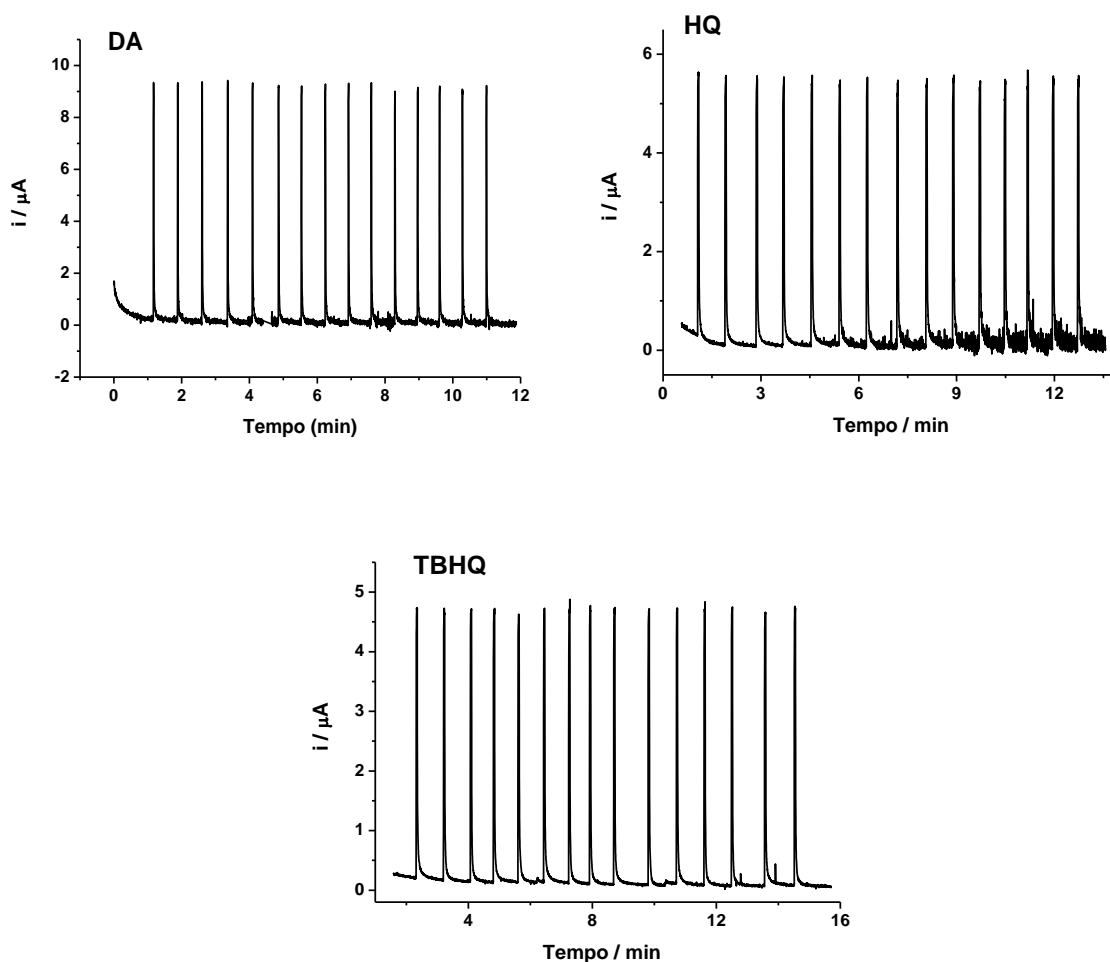


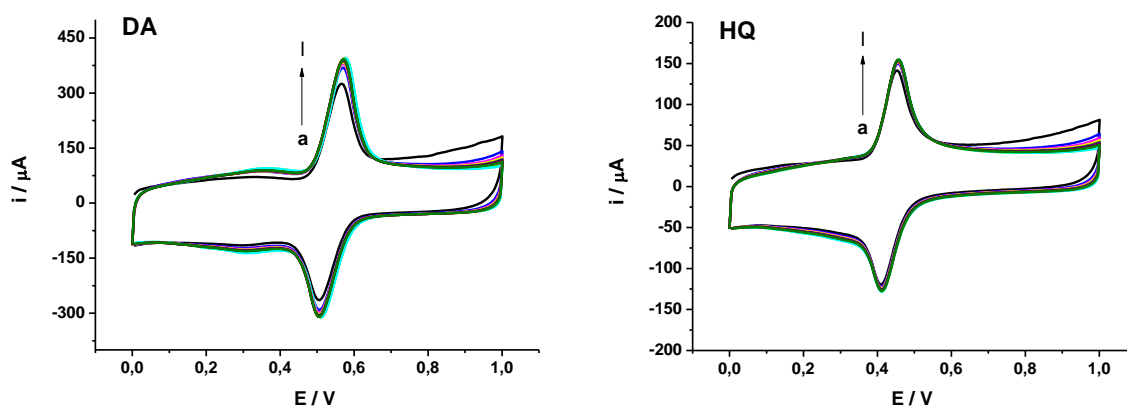
Figura 43. Teste de repetibilidade em BIA, concentração dos analitos $50\mu\text{mol L}^{-1}$, ácido perclórico $0,1\text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito, volume de dispensação $150\text{ }\mu\text{L}$. DPR para DA, para HQ e para TBHQ.

Para esta série, os valores de desvio padrão relativo foram inferiores a 1,6% (Tabela 17) para os compostos fenólicos, o que demonstra a possibilidade de realizar inúmeras análises em um dia de experimentos sem ter que regenerar a superfície do eletrodo.

Tabela 17 - Estudo da Repetibilidade do Eletrodo Modificado NTC / ZnO

	$I_{pa} / \mu A$	Desvio Padrão (DP) / μA	Desvio Padrão Relativo (DPR) %
DA	9,159	0,119	1,3
HQ	5,428	0,075	1,4
TBHQ	4,614	0,075	1,6

Para avaliar a magnitude do efeito de memória na determinação dos compostos fenólicos com o eletrodo modificado em questão, foram realizados voltamogramas consecutivos. Conforme pode ser verificado, na Figura 44, nenhum efeito de memória foi observado, após 20 ciclos, indicando a estabilidade do eletrodo NTC/ZnO, pois não há o surgimento de novos picos durante as varreduras e pode-se observar também que o filme não foi lixiviado pois não houve diminuição de corrente.



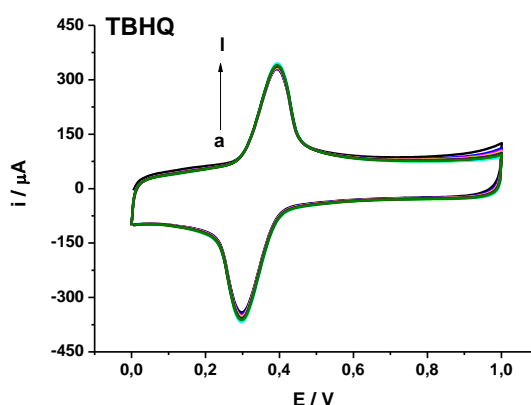
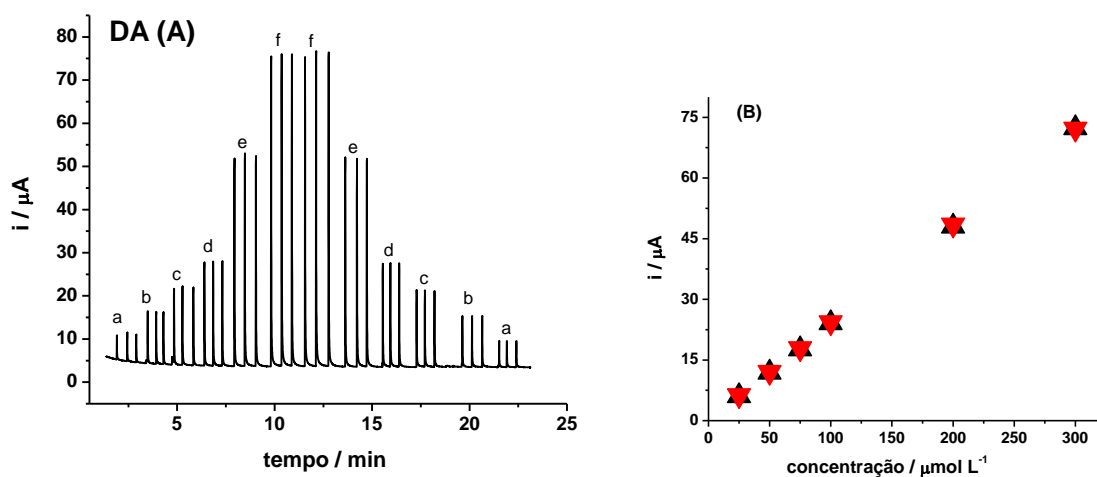


Figura 44. Voltametria Cíclica das moléculas de DA, HQ e TBHQ em concentração de 1 mmol L^{-1} , em ácido perclórico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, representando os ciclos de 1 a 10, 15 e 20 (a→l). Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} .

Para efeito de comparação, também foram feitas curvas analíticas com concentrações crescentes e decrescentes utilizando BIA a fim de caracterizar a ausência do efeito de memória. A Figura 45-A apresenta o amperograma em BIA e a Figura 45-B apresenta as curvas analíticas para os compostos fenólicos, e pode-se comprovar a estabilidade do composto NTC/ZnO pela linearidade das curvas.



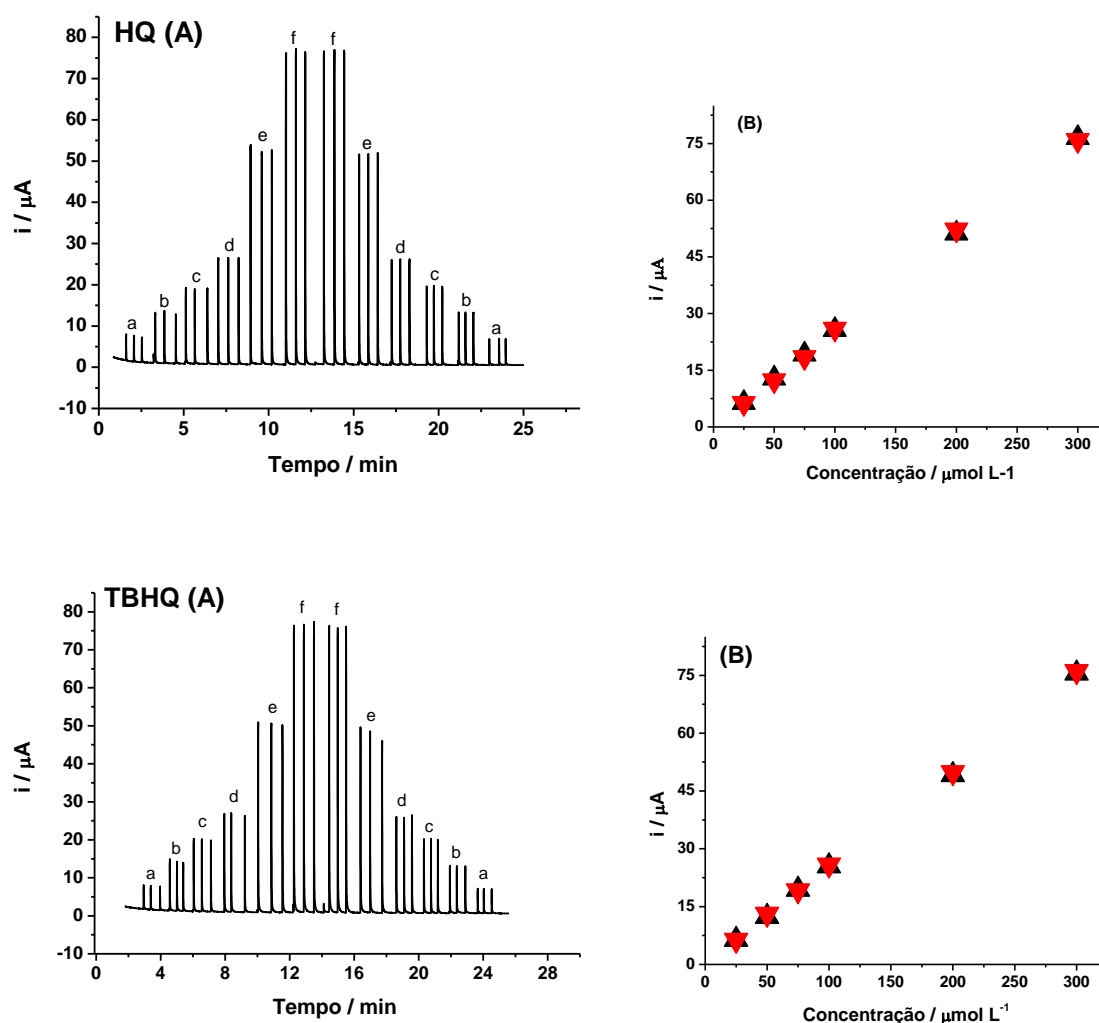


Figura 45. (A) Amperogramas em BIA para o EQM com NTC/ZnO em ácido perclórico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, após injeções em triplicata das soluções DA, HQ e TBHQ (a) $25,0$, (b) $50,0$, (c) $75,0$, (d) $100,0$, (e) $200,0$ e (f) $300,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$; (B) Curvas analíticas crescente (\blacktriangledown) e decrescente (\blacktriangle).

A reprodutibilidade na construção do EQM com NTC/ZnO também foi verificada. Neste estudo, cinco eletrodos foram modificados em dias diferentes a partir do mesmo compósito e posteriormente submetidos ao mesmo procedimento experimental utilizando BIA. Na Figura 46 pode-se observar a variação dos valores das correntes em diferentes modificações do eletrodo para os diferentes analitos.

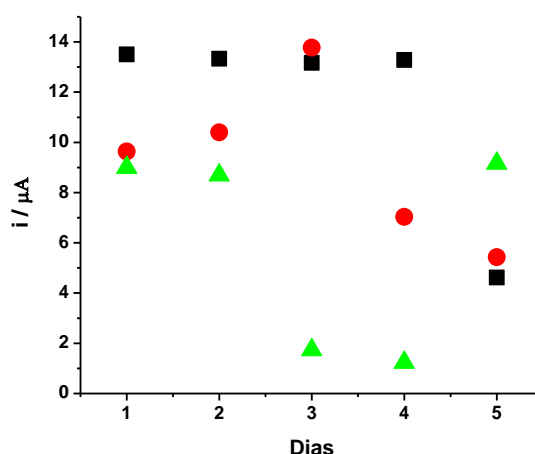


Figura 46. Modificação do eletrodo em diferentes dias para a DA (▲), HQ (●) e TBHQ (■) utilizando o método BIA; concentração dos analitos $50\mu\text{mol L}^{-1}$, ácido perclórico $0,1\text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito, volume de dispensação $150\text{ }\mu\text{L}$.

Tabela 18 – Estudo da modificação do eletrodo NTC/ZnO

	$I_{pa} / \mu\text{A}$	Desvio Padrão (DP) / μA	Desvio Padrão Relativo (DPR) %
DA	5,964	4,095	68,6
HQ	9,255	3,217	34,7
TBHQ	11,598	3,907	33,7

Mesmo seguindo todos os procedimentos experimentais da mesma forma, houve uma significativa variação dos valores de correntes para as diferentes modificações do GCE. Isso pode ser devido à variação da área ativa do eletrodo causada por pequenas variações na modificação do eletrodo com o compósito. Portanto, a utilização deste tipo de eletrodo modificado para as determinações dos três analitos requer a construção de curvas de calibração diárias previamente às injeções de amostras no sistema BIA.

Capítulo 4

CONCLUSÕES

Os resultados evidenciaram a viabilidade do GCE modificado com NTC/ZnO para a determinação de compostos fenólicos. A superfície do eletrodo foi modificada de forma efetiva e simples, garantindo ao sistema boa estabilidade. Os principais objetivos deste trabalho foram alcançados com êxito e de forma satisfatória.

A caracterização dos NTC por DRX mostrou que não há uma presença significativa de impurezas de metais, como o ferro, o que mostra que o efeito eletrocatalítico apresentado em alguns casos é causado pelos defeitos estruturais presentes nos NTC. Embora o NTC 1 (maior diâmetro) obteve melhores resultados analíticos para a determinação dos compostos fenólicos quando comparados ao NTC 2, este material apresentou menor número de defeitos de acordo com as medidas feitas por espectroscopia Raman. O compósito resultante entre NTC 1 e ZnO foi mais estável resultando em maiores correntes para os processos de oxidação dos três analitos.

Pode-se observar pelas imagens do MEV que ZnO A (nanoflor) possui uma estrutura porosa de maior área superficial quando comparada com as demais morfologias, o que proporciona uma menor barreira de transporte de massa e resulta numa rápida difusão dos analitos a partir do eletrólito suporte para o NTC/ZnO. Isto pode ser comprovado por VC onde o compósito NTC/ZnO A apresentou melhor resposta analítica para os três analitos, sendo observado em função do aumento na sensibilidade da resposta de corrente de pico em comparação ao compósito formado com as outras nanopartículas de ZnO.

Com o teste do pH foi evidenciado que em meio ácido, como ácido perclórico ou ácido clorídrico, há uma maior difusão do analito em solução e uma maior transferência de carga entre o eletrodo e os analitos quando comparados às demais soluções em tampão BR de diferentes pH. Além disso, observaram-se menores valores de ΔE para os processos eletroquímicos realizados em meio ácido.

Também verificou-se que uma relação linear entre as correntes de pico anódica e catódica e a raiz quadrada da velocidade de varredura em todos os voltamogramas cíclicos realizados nos EQMs, indicando que a etapa determinante de todos os processos foi difusional. Segundo o método de Laviron, os valores de coeficiente de transferência eletrônica $\alpha_{\text{médio}}$ para as moléculas HQ, TBHQ e DA foram 0,51, 0,49 e 0,52, respectivamente tendendo a reversibilidade.

A otimização das condições experimentais garantiu ao sistema uma elevada linearidade ($2\text{-}1000\ \mu\text{mol L}^{-1}$) para os analitos e baixos valores de limites de detecção e quantificação, nas faixas de $0,01\text{--}0,14\ \mu\text{mol L}^{-1}$ e $0,04\text{--}0,47\ \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. O método BIA apresentou repetibilidade satisfatória com desvio padrão relativo inferior a 1,6 %, elevada frequência analítica ($85\ \text{h}^{-1}$) e ganho substancial de sensibilidade. Além disso, o compósito NTC / ZnO apresentou robustez e estabilidade ao longo das medidas eletroquímicas, tanto amperométricas como voltamétrica. Portanto, este material se mostra bastante promissor para a determinação de compostos fenólicos e abre novas perspectivas para a análise de outros compostos de interesse clínico, farmacêutico e ambiental.

Capítulo 5

REFERÊNCIAS

1. Lima, R.C.; Macario, L.R.; Espinosa, J.W.M.; Longo, V.M.; Erlo, R.; Marana, N.L.; Sambrano, J.R.; Dos Santos, M.L.; Moura, A.P.; Pizani, P.S.; Andres, J.; Longo, E.; Varela, J.A. *Toward an understanding of intermediate- and short-range defects in ZnO single crystals. A combined experimental and theoretical study*. The Journal Physical Chemistry A, v. 112, p. 8970-8978, 2008.
2. Volanti, D. P.; Cavalcante, L. S.; Keyson, D.; Lima, R. C.; Moura, A. P.; Moreira, M. L.; Macario, R. L.; Godinho Júnior, M.; Longo, E.; Varela, J.A. *Materiais nanoestruturados obtidos em hidrotermal assistido por microondas*. Metalurgia e Materiais, v. 63, p. 352-357, 2007.
3. Wang, J. Portable electrochemical systems. Trends in Analytical Chemistry, v. 21, p. 226, 2002.
4. Skoog, D.A.H.; Holler, F.J.; Nieman, T.A. *Principles of Instrumental Analysis*. 5th ed. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1998.
5. Grosser, D.K. *Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*, New York: VCH, 1993.
6. Ticianelli, E.A.; Gonzalez, E.R. *Eletroquímica: Princípios e Aplicações*. 2º ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo – EDUSP, 2005.
7. Wang, J. *Analytical Electrochemistry*. 2a. ed. New Jersey: Wiley-VCH, 2000.
8. Harris, D.C. *Análise Química Quantitativa*, 5ª Edição. Citado: Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda S.A., 2001.
9. Quintino, M.S.M. *Desenvolvimento de sensores eletroquímicos associados a Batch Injection Analysis (BIA) para aplicações analíticas*. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
10. Carvalho, R.M.; Freire, R.S.; Rath, S.R.; Kubota, L.T. *Effects of EDTA on signal stability during electrochemical detection of acetaminophen*. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, v. 34, p. 871-878, 2004.

11. Chailapakul, O.; Ngmukot, P.; Yoosamram, A.; Siangproh, W.; Wangfuengkanagul, N. *Review: Recent electrochemical and optical sensors in flow-based analysis*. *Sensors*, v. 6, p. 1383-1410, 2006.
12. Haghighi, B.; Rahmati-Panah, A.; Shleev, S.; Gorton, L. *Carbon ceramic electrodes modified with laccase from *Trametes hirsuta*: Fabrication, characterization and their use for phenolic compounds detection*. *Electroanalysis*, v. 19, p. 907-917, 2007.
13. Pedrosa, V.A.; Lowinsohn, D.; Bertotti, M. *FIA determination of paracetamol in pharmaceutical drugs by using gold electrodes modified with a 3-mercaptopropionic acid monolayer*. *Electroanalysis*, v. 18, p. 931-934, 2006.
14. Catarino, R.I.L.; Conceicao, A.C.L.; Garcia, M.B.Q.; Goncalves, M.L.S.; Lima, J.; dos Santos, M.M.C. *Flow amperometric determination of pharmaceuticals with on-line electrode surface renewal*. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 33, p. 571-580, 2003.
15. Wang, J.; Taha, Z. *Batch Injection-Analysis*. *Analytical Chemistry*, v. 63, p. 1053-1056, 1991.
16. Quintino, M.S.M.; Angnes, L. *Batch injection analysis: An almost unexplored powerful tool*. *Electroanalysis*, v. 16, p. 513-523, 2004.
17. Silva, R.A.B.; Montes, R.H.O.; Richter, E.M.; Munoz, A.A. *Rapid and selective determination of hydrogen peroxide residues in milk by batch injection analysis with amperometric detection*. *Food Chemistry*, v.133, p. 200-204, 2012.
18. Pereira, P.F.; Marra, M.C.; Munoz, R.A.A.; Richter, E.M. *Fast batch injection analysis system for on-site determination of ethanol in gasohol and fuel ethanol*. *Talanta*, v. 90, p. 99-102, 2012.
19. Moses, P.R.; Wier, P.; Murray, R.W. *Chemically modified tin oxide electrode*. *Analytical Chemistry*, v. 47, p. 1882, 1975.

20. Souza, M.F. *Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem*. Química Nova, v. 20, p. 191-195, 1997.
21. Nascimento, V. B., Angnes, L. *Eletrodos fabricados por "silkscreen"*, Química Nova, 21: p. 614-629, 1998.
22. Silva, S.M. *Determinação Simultânea de Catecol e Hidroquinona empregando um sensor seletivo à base de ftalocianina de manganês e nanotubos de carbono*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina. 2013.
23. Musameh, M.; Wang, J.; Merkoci, A.; Lin, Y. *Low-potential stable NADH detection at carbono-nanotube-modified glassy carbon electrode*. Electrochemistry Communications, v. 4, p. 743-746, 2002.
24. Uslu, B.; Ozkan, S.A. *Electroanalytical application of carbono based electrodes to the pharmaceuticals*. Analytical Letters, v. 40, p. 817-853, 2007.
25. Fagan, D.; Hu, I-F.; Kuwana, T. *Vacuum heat-treatment for activation of glassy carbon electrodes*. Analytical Chemistry, v. 57, p. 2759-2763, 1985.
26. Jenkins, G.M.; Kawamura, K. *Polymeric Carbons - Carbon Fibre, Glass and Char*, 1º ed. Cambridge Press: Cambridge Univ., 1976.
27. Iijima, S. *Helical microtubules of graphitic carbono*. Nature, v. 354, p. 56-58, 1991.
28. Merkoçi, A.; Pumera, M.; Llopis, X.; Pérez, B.; Valle, M.; Alegret, S. *New materials for electrochemical sensing VI: carbono nanotubes*. Tra-Trends in Analytical Chemistry, v.24, p.3417-3424, 2011.
29. Merkoçi, A.; Pumera, M.; Lopis, X.; Pérez, B.; Del Valle, M.; Alegret, S. *New Materials for electrochemical sensing VI: carbono nanotubes*. Trends in Analytical Chemistry, v. 24, p. 826-838, 2005.

30. Santos, D.P. *Determinação eletroquímica de fenóis após o processo de degradação de benzeno usando sensor à base de nanotubos de carbono-ftalocianina de cobalto*. Dissertação de Mestrado; Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2012.
31. Martinez, M.T. *Desenvolvimento de biossensores de pasta de carbon e de pasta de nanotubos de carbon modificados com a enzima acetilcolinesterase para detecção de pesticidas da classe dos carbamatos*. Dissertação de Mestrado; Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2011.
32. Souza Filho, A.G.; Fagan, S.B. *Funcionalização de nanotubos de carbono*. Química Nova, V. 30, 7, p. 1695-1703, 2007.
33. Disponível em <http://www.nanum.com.br/interna.php?area=produto&escolha=21&idIdioma=1> > acesso em 3 de julho de 2014
34. Chandrasekaran, P.; Viruthagiri, G.; Srinivasan, N. *The effect of various capping agentes on the surface modifications of sol-gel synthesised ZnO nanoparticles*. Journal of Alloys and Compounds, v. 540, p. 89-93, 2012.
35. Lima, S.A.M.; Cremona, M.; Davolos, M.R.; Legnani, C.; Quirino, W.G. *Eletroluminescence of zinc oxide thin-films prepared via polymeric precursor and via sol-gel methods*. Thin solid films, v. 516, p. 165-169, 2007.
36. Shiranth, C.K.; Jeevanandam, P. *Effect of anion on the homogeneous precipitation of precursors and their termal decomposition to zinc oxide*. Journal of Alloys and Compounds, v. 486, p. 677-678, 2009.
37. Tsai, M.K.; Huang, C.C.; Lee, Y.C.; Yang, C.S.; Yu, H.C.; Lee, J.W.; Hu, S.Y.; Chen, C.H. *A study on morphology control and optical properties of ZnO nanorods synthesized by microwave heating*. Journal of Luminescence, v. 132, p. 226-230, 2012.

38. Ueno, N.; Yamamoto, A.; Uchida, Y.; Egashira, Y.; Nishiyama, N. *Low-temperature hydrothermal synthesis of ZnO nanosheet using organic/inorganic composite as seed layer*. Materials Letters, v. 86, p. 65-68, 2012.
39. Jiang, J.; Li, Y.; Tan, S.; Huang, Z. *Synthesis of zinc oxide nanotetrapods by a novel fast microemulsion-based hydrothermal method*. Materials Letters, v. 64, p. 2191-2193, 2010.
40. Mo, M.; Yu, J.C.; Zhang, L.; Li, S.K.A. *Self-assembled of ZnO nanorods and nanosheets into hollow microhemispheres and microspheres*. Advanced Materials, v. 17, p. 756-760, 2005.
41. Sanchez, C.; Doria, J.; Paucar, C.; Hernandez, M.; Mosqueira, A.; Rodrigues, J.E.; Gomez, A.; Baca, E.; Moran, O. *Nanocrystalline ZnO films prepared via polymeric precursor method (Pechini)*. Physica B, v. 405, p. 3679-3684, 2010.
42. Tseng, C.C.; Chou, Y.S.; Liu, C.M.; Liu, Y.M.; Ger, M.D.; Shu, Y.Y. *Microwave-assisted hydrothermal synthesis of zinc oxide particles starting from chloride precursor*. Materials Research Bulletin, v. 47, p. 96-98, 2012.
43. Kajbafvala, A.; Zanganeh, S.; Kajbafvala, E.; Zargar, H.R.; Bayati, M.R.; Sandrnezhad, S.K. *Microwave-assisted synthesis of narcis-like zinc oxide nanostructures*. Journal of Alloys and Compounds, v. 497, p. 325-329, 2010.
44. Moura, A.P.; Lima, R.C.; Moreira, M.L.; Volanti, D.P.; Espinosa, J.W.M.; Orlandi, M.O.; Pizani, P.S.; Longo, E.; Varela, J.A. *ZnO architectures by a microwave-assisted hydrothermal method and their photoluminescence properties*. Solid State Ionics, v. 181, p. 775-778, 2010.
45. Mendes, P.G.; Moreima, M.L.; Tebcherani, S.M.; Orlandi, M.O.; Andrés, J.; Siu Li, M.; Diaz-Mora, N.; Longo, E.; Varela, J.A. *SnO₂ nanocrystals synthesized by microwave-assisted hydrothermal method: towards a relationship between structural and optical properties*. Journal of nanoparticle Research, v. 14, p. 750-757, 2012.
46. Ghule, L.A.; Shirke, B.S.; Sapnar, K.B.; Dhole, S.D.; Hankare, P.P.; Garadkar, K.M. *Preparation of zinc oxide by microwave assisted technique using ethylene glycol as a*

stabilizing agente. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, v. 22, p. 1120-1123, 2011.

47. Dos Santos, M.L.; Lima, R.C.; Ricardi, C.S. *Preparation and characterization of ceria nanopheres by microwave-hydrothermal method*. Materials Letters, v. 62, p. 4509-4511, 2008.

48. Wang, J.X.; Sun, X.W.; Wei, A.; Lei, Y.; Cai, X.P.; Li, C.M.; Dong, Z.L. *Zinc oxide nanocomb biosensor for glucose detection*. Applied Physics Letters, v. 88, p. 233106, 2006.

49. Umar, A.; Rahman, M.M.; Kim, S.H.; Hahn, Y.B. *ZnO nanonails: synthesis and their application as glucose biosensor*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, v. 8, p. 3216-3221, 2008.

50. Zhang, F.F.; Wang, X.L.; Ai, S.Y.; Sun, Z.D.; Wan, Q.; Zhu, Z.Q.; Xian, Y.Z.; Jin, L.T.; Yamamoto, K. *Immobilization of uricase on ZnO nanorods for a reagentless uric acid biosensor*. Analytica Chimica Acta, v. 519, p. 155-160, 2004.

51. Li, Y.F.; Liu, Z.M.; Liu, Y.L.; Yang, Y.H.; Shen, G.L.; Yu, Q. *A mediator-free phenol biosensor based on immobilizing tyrosinase to ZnO nanoparticles*. Analytical Biochemistry, v. 349, p. 33-40, 2006.

52. Wei, A.; Sun, X.W.; Wang, J.X.; Lei, Y.; Cai, X.P.; Li, C.M.; Dong, Z.L.; Huang, W. *Enzymatic glucose biosensor based on ZnO nanorod array grown by hydrothermal decomposition*. Applied Physics Letters, v. 89, p. 123902, 2006.

53. Umar, A.; Rahman, M.M.; Kim, S.H.; Hahn, Y.B. *Zinc oxide nanonail based chemical sensor for hydrazine detection*. Chemical Communications, v. 2, p. 166-168, 2008.

54. Umar, A.; Rahman, M.M.; Hahn, Y.B. *Ultra-sensitive hydrazine chemical sensor based on high-aspect-ratio ZnO nanowires*. Talanta, v. 77, p. 1376-1380, 2009.

55. Guldi, D.M.; Rahman, G.M.A.; Zerbetto, F.; Prato, M. *Carbon nanotubes in electron donor-acceptor nanocomposites*. Accounts of Chemical, v. 38, p. 871-878, 2005.

56. Daniel, S.; Rao, T.P.; Rao, K.S.; Rani, S.U.; Naidu, G.R.K.; Lee, H.Y.; Kawai, T. *A review of DNA functionalized/grafted carbon nanotubes and their characterization*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 122, p. 672-682, 2007.
57. Lin, Y.; Taylor, S.; Li, H.P.; Fernando, K.A.S.; Qu, L.W.; Wang, W.; Gu, L.R.; Zhou, B.; Sun, Y.P. *Advances toward bioapplications of carbon nanotubes*. *Journal of Materials Chemistry*, v. 14, p. 527-541, 2004.
58. Callegari, A.; Cosnier, S.; Marcaccio, M.; Paolucci, D.; Paolucci, F.; Georgakilas, V.; Tagmatarchis, N.; Vasquez, E.; Prato, M. *Functionalized single wall carbon nanotubes/polypyrrole composites for the preparation of amperometric glucose biosensors*. *Journal of Materials Chemistry*, v. 14, p. 807-810, 2004.
59. Gundiah, G.; Govindaraj, A.; Rajalakshmi, N.; Dhathathreyan, K.S.; Rao, C.N.R. *Hydrogen storage in carbon nanotubes and related materials*. *Journal of Materials Chemistry* v. 13, p. 209-213, 2003.
60. Rodney, A.; David, J.; Dali, Q.; Terry, R. *Multiwall Carbon Nanotubes: Synthesis and Application*. *Accounts of Chemical Research*, v. 35, p. 1008-1017, 2002.
61. Baughman, R.H.; Zakhilov, A.A.; de Heer, W.A. *Carbon nanotubes – the route toward applications*. *Science*, v. 297, p. 787-792, 2002.
62. Fang, B.; Zhang, C.; Zhang, W.; Wang, G. *A novel hydrazine electrochemical sensor based on a carbon nanotube-wired ZnO nanoflower-modified electrode*. *Electrochimica Acta*, v. 55, p.178–182, 2009.
63. Mo, G.-Q.; Ye, J.-S.; Zhang, W.-D. *Unusual electrochemical response of ZnO nanowires-decorated multiwalled carbon nanotubes*. *Electrochimica Acta*, v. 55, p. 511–515, 2009.
64. Han, K.N.; Li, C.A.; Bui, M-P.N.; Pham, X-H.; Seong, G.H. *Control of ZnO morphologies on carbon nanotube electrodes and electrocatalytic characteristics toward hydrazine*. *Chemical Communications*, v. 47, p. 938–940, 2011.

65. Ngai, K.S.; Tan, W.T.; Zainal, Z.; Zawawi, R. M.; Zidan, M. *Voltammetry Detection of ascorbic acid at glassy carbon electrode Modified by single-walled carbon nanotube/Zinc oxide*. International Journal Electrochemical Science, v. 8, p. 10557-10567, 2013.
66. Hu, F.; Chen, S.; Wang, C.; Yuan, R.; Chai, Y.; Xiang, Y. *ZnO nanoparticle and multiwalled carbon nanotubes for glucose oxidase direct electron transfer and electrocatalytic activity investigation*. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, v. 72, p. 298-304, 2011.
67. Zhang, C.; Wang, G.; Liu, M.; Feng, Y.; Zhang, Z.; Fang, B. *A hydroxylamine electrochemical sensor based on electrodeposition of porous ZnO nanofilms onto carbon nanotubes films modified electrode*. Electrochimica Acta, v. 55. p. 2835–2840, 2010.
68. Tashkhourian, J.; Hemmateenejad, B.; Beigizadeh, H.; Hosseini-Sarvari, M.; Razmi, Z. *ZnO nanoparticles and multiwalled carbon nanotubes modified carbon paste electrode for determination of naproxen using electrochemical techniques*. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 714-715, p. 103–108, 2014.
69. Hwa, K.-Y.; Subramani, B. *Synthesis of zinc oxide nanoparticles on graphene-carbon nanotube hybrid for glucose biosensor applications*. Biosensors and Bioelectronics, v. 62, p. 127-133, 2014.
70. Moyo, M.; Florence, L.R.; Okonkwo, J.O. *Improved electro-oxidation of triclosan at nano-zinc oxide-multiwalled carbon nanotube modified glassy carbon electrode*. Sensors and Actuators B, v. 209, p. 898-905, 2015.
71. Ferreres, F.; Figueiredo, R.; Bettencourt, S.; Carqueijeiro, I.; Juliana, O.; Gil-izquierdo, A.; Pereira, D.M.; Valentão, P.; Andrade, P.B.; Duarte, P.; Barcelo, A. R.; Sottomayor, M. *Identification of phenolic compounds in isolated vacuoles of the medicinal plant Catharanthus roseus and their interaction with vacuolar class III peroxidase: an H₂O₂ affair?*. Journal of Experimental Botany, v. 62, p. 2841-2854, 2011.

72. Farhat, B.; Jordan, M.J.; Chaouech-Hamada, R.; Landoulsi, A.; Sotomayor, J.A. *Variations in essential oil, phenolic compounds, and antioxidant activity of Tunisian cultivated Salvia officinalis L.* Journal of Agricultural and food chemistry, v. 57, p. 10349-10356, 2009.
73. Fernandez-Panchon, M.S.; Villano, D.; Troncoso, A.M.; Garcia, P. *Antioxidant activity of phenolic compounds: from in vitro results to in vivo evidence.* Critical Reviews in Food Science and Nutrition, v.48. p. 649-671, 2008.
74. Rossato, S.S.; Freire, R.S.; Duran, N.; Kubota, L.T. *Biossensores amperometricos para determinação de compostos fenólicos em amostras de interesse ambiental.* Química Nova, v. 24, p. 77-86, 2011.
75. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução CONAMA 357/05 atualizada em 19 de setembro de 2006. Dispõe sobre a emissão de Efluentes Industriais. Disponível em < http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/DD773F47/PropResolEfluentesResol357_05-3oGT1909.pdf > Acesso em 8 de julho de 2014.
76. Voet, D.; Voet, J.G. *Biochemistry*. 2nd Ed. New York: J. Wiley & Sons, 1995.
77. Wightman, R.M.; May, L.J.; Michael, A.C. Detection of Dopamine Dynamics in the Brain. *Analytical Chemistry*, v. 60, p. 769-779, 1988.
78. Zhao, H.; Zhang, Y.; Yuan, Z. *Study on the electrochemical behavior of dopamine with poly (sulfosalicylic acid) modified glassy carbono electrode.* Analytica Chimica Acta, v. 441, p. 117-122, 2001.
79. Oliveira, A.C. *Desenvolvimento e aplicação de eletrodos compósitos à base de borracha de silicone e grafite.* Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 2004.
80. McGregor, D. *Hydroquinone: an evaluation of the human risks from its carcinogenic and mutagenic properties.* Critical Reviews in Toxicology, v. 37, p. 887-914, 2007.

81. Maga, J.; Tu, A.T. *Antioxidants*. Food additive toxicology New York: Marcel Dekker, chap. 3, p. 89-178, 1995.
82. Madhavi, D.L.; Salunkhe, D.K. *Antioxidants*. In: Maga, J. A., Tu, A. T. (Ed). *Food Additive Toxicology*, New York: Marcel Dekker, p. 89-177, 1997.
83. Reische, D.W.; Lilliard, D.A.; Eitenmiller, R.R. *Antioxidants*; Akoh, C. C.; Min, D. B., ed. Marcel Dekker: New York, p. 423-448, 1997.
84. Disponível
<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/a6809d8047457a1c86c0d63fbc4c6735/Compendio_marco_2011.pdf?MOD=AJPERES > acessado em 02 de julho de 2014.
85. De la Fuente, C.; Acuna, J.A.; Vazquez, M.D.; Tascon, M.L.; Batanero, P.S. *Voltammetric determination of the phenolic antioxidants 3-terc-butyl-4hydroxyanisole and tert-butylhydroquinone at a polypyrrole electrode modified with a nickel phthalocyanine complex*. Talanta, v. 49, p. 441-452, 1999.
86. Marinho, J.Z.; Romeiro, F.C.; Lemos, S.C.S.; Riccardi, C.S.; Li, M.S.; Longo, E.; Lima, R.C. *Urea-Based Synthesis of Zinc Oxide Nanostructures at Low Temperature*. Journal of Nanomaterials, v. 2012, p. 1-7, 2012.
87. Romeiro, F.C.; Marinho, J.Z.; Silva, A.C.A.; Cano, N.F.; Dantas, N.O.; Lima, R.C. *Photoluminescence and Magnetism in Mn²⁺-Doped ZnO nanostructures grown rapidly by the Microwave Hydrothermal Method*. The Journal of Physical Chemistry, v. 117, p. 26222–26227, 2013.
88. Vukovic, G.; Marinkovic, A.; Obradovic, M.; Radmilovic, V.; Colic, M.; Radoslav, A.; Uskokovic, P. *Synthesis, characterization and cytotoxicity of surface amino-functionalized water-dispersible multi-walled carbono nanotubes*. Applied Surface Science v. 255, p. 8067–8075, 2009.

89. Souza, A.G.; Jorio, A.; Samsonidze, G.G.; Dresselhaus, G.; Saito, R.; Dresselhaus, M. S. *Raman spectroscopy for probing chemically/physically induced phenomena in carbon nanotubes*. Nanotechnology, v. 14, p. 1130-1139, 2003.
90. Maliska, A.M. Microscopia eletrônica de varredura. Disponível em< http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf.> Acessado em: 4 de julho de 2014.
91. Pedrotti, J.J.; Angnes, L.; Gutz, I.G.R. *Miniaturized reference electrodes with microporous polymer junctions*. Electroanalysis, v. 8, p. 673-675, 1996.
92. Eklund, P.C.; Holden, J.M.; Jishi, R.A. *Vibrational modes of carbon nanotubes: spectroscopy and theory*. Carbon, v. 33, p. 959-972, 1995.
93. Nossol, E. *Novos eletrodos construídos a partir de diferentes nanoestruturas de carbono*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química. Universidade Federal do Paraná, 2009.
94. Dhand, C.; Arya, S.K.; Singh, S.P.; Singh, B.P.; Datta, M.; Malhotra, B.D. *Preparation of polyaniline/multiwalled carbono nanotube composite by novel electrophoretic route*. Carbon, v. 46, p. 1727-1735, 2008.
95. Al-Youbi, A.O.; Gómez de la Fuente, J.L.; Pérez-Alonso, F.J.; Obaid, A.Y.; Fierro, J.L.G.; Peña, M.A.; Salam, M.A.; Rojas, S. *Effects of multiwalled carbono nanotube morphology on the synthesis and electrocatalytic performance of Pt supported by multiwalled carbono nanotubes*. Applied Catalysis B: Environmental, v. 150– 151, p. 21– 29, 2014.
96. Esawi, A.M.K.; Morsi, K.; Sayed, A.; Taher, M.; Lanka, S. *The influence of carbon nanotube (CNT) morphology and diameter on the processing and properties of CNT-reinforced aluminium composites*. Composites: Part A, v. 42, p. 234-243, 2011.
97. Li, J.; Liang, Y.; Liao, Q.; Zhu, X.; Tian, X. *Comparison of the electrocatalytic performance of PtRu nanoparticles supported on multi-walled carbono nanotubes with diferente lengths and diameters*. Electrochimica Acta, v. 54, p. 1277–1285, 2009.

98. Reddy, L.V.; Nallapati, S.B.; Beevi, S.S.; Mangamoori, L.N.; Mukkanti, K.; Pal, S. A "Green" synthesis of *N*-(quinolone-3*N*-ylmethylene)benzohydrazide derivatives and their cytotoxicity activities. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 22, p. 1742-1749, 2011.

99. Marinho, J.Z. *Estudo estrutural e morfológico do óxido de zinco preparado pelo método hidrotérmico*. Dissertação de mestrado, Instituto de Química. Universidade Federal de Uberlândia, 2013.

100. Laviron, E. *General Expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 101, p. 19–28, 1979.

101. Bard, A.J.; Faulkner, L.R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. New York: John Wiley & Sons. 1980.

102. Montes, R.H.O; Marra, M.C.; Rodrigues, M.M.; Ritcher, E.M.; Munoz, A.A.R. *Fast determination of ciprofloxacin by batch injection analysis with amperometric detection and capillary electrophoresis with capacitively coupled contactless conductivity detection*. *Electroanalysis*, v. 26, p. 432-438, 2014.

103. Yang, L.; Li, X.; Xiong, Y.; Liu, X.; Wang, M.; Yan, S.; Alshahrani, L.A.M.; Liu, P.; Zhang, C. *The fabrication of a Co (II) complex and multi-walled carbon nanotubes modified glass carbon electrode, and its application for the determination of dopamine*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 731, p. 14-19, 2014.

104. Moraes, F.C.; Cabral, M.F.; Machado, S.A.S.; Mascaro, L.H. *Electrocatalytic behavior of glassy carbon electrodes modified with multiwalled carbon nanotubes and cobalt phthalocyanine for selective analysis of dopamine in presence of ascorbic acid*. *Electroanalysis*, v. 20, p. 851–857, 2008.

105. Yogeswaran, U.; Chen, S.M. *Multiwalled carbon nanotubes with poly(methylene blue) composite film for the enhancement and separation of electroanalytical responses of catecholamine and ascorbic acid*. *Sensors and Actuators B: chemical*, v. 130, p. 739–749, 2008.

106. Kutluay, A.; Aslanoglu, M. *An electrochemical sensor prepared by sonochemical one-pot synthesis of multi-walled carbon nanotube-supported cobalt nanoparticles for the simultaneous determination of paracetamol and dopamine*. *Analytica Chimica Acta*, v. 839, p. 59-66, 2014.
107. Bi, H.; Li, Y.; Liu, S.; Gui, P.; Wei, Z.; Lv, C. *Carbon-nanotube-modified glassy carbon electrode for simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid: The effect of functional groups*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 171, p. 1132-1140, 2012.
- 108 - Vieira, I. C.; Fatibello-Filho, O. *Biosensor based on paraffin/graphite modified with sweet potato tissue for the determination of hydroquinone in cosmetic cream in organic phase*. *Talanta*, v. 52, p. 681-689, 2000.
- 109- Cunha, R.R.; Tormin, T.F.; Ritcher, E.M.; Munoz, R.A.A. *Determinação rápida de hidroquinona usando análise por injeção em batelada (BIA) com detecção amperométrica*. *Química Nova*, v. 36, n° 5, p. 663-668, 2013.
- 110- Hu, F.; Chen, S.; Wang, C.; Yuan, R.; Yuan, D.; Wang, C. *Study on the application of reduced graphene oxide and multiwall carbon nanotubes hybrid materials for simultaneous determination of catechol, hydroquinone, p-cresol and nitrite*. *Analytica Chimica Acta*, v. 724, p. 40-46, 2012.
- 111- Feng, X.; Gao, W.; Zhou, S.; Shi, H.; Huang, H.; Song, W. *Discrimination and simultaneous determination of hydroquinone and catechol by tunable polymerization of imidazolium based ionic liquid on multi-walled carbon nanotube surfaces*. *Analytica Chimica Acta*, v. 805, p. 36-44, 2013.
- 112- Silva, S.M.; Oliveira, F.M.; Justino, D.D.; Kubota, L.T.; Tanaka, A.A.; Damos, F.S.; Luz, R.C.S. *A novel sensor based on manganese azo-macrocycle/carbon nanotubes to perform the oxidation and reduction processes of two diphenol isomers*. *Electroanalysis*, v. 26, p. 602-611, 2014.

- 113- Honglan, H.; Chengxiao, Z. *Simultaneous determination of hydroquinone and Catechol at a Glassy Carbon Electrode Modified with Multiwall Carbon Nanotubes*. *Electroanalysis*, v. 17, p. 832-838, 2005.
- 114- Tormin, T.F.; Gimenes, D.T.; Silva, L.G.; Ruggiero, R.; Richter, E.M.; Ferreira, V.S.; Munoz, R.A.A. *Direct amperometric determination of tert-butylhydroquinone in biodiesel*. *Talanta*, v. 82, p. 1599-1603, 2010.
- 115- Tormin, T.F.; Cunha, R.R.; Richter, E.M.; Munoz, R.A.A. *Fast simultaneous determination of BHA and TBHQ antioxidants in biodiesel by batch injection analysis using pulsed-amperometric detection*. *Talanta*, v. 99, p. 527-531, 2012.