

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

Programa de Pós-graduação em Química

Síntese eletroquímica de filmes nanocompósitos de óxido de grafeno reduzido e hexacianoferratos de prata e de cobre visando à aplicação em sensores

Mestranda: Laiz Cristina Diniz Narciso

Orientador: Prof. Dr. Edson Nossol

Coorientador: Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Munoz

Uberlândia

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

Programa de Pós-graduação em Química

Síntese eletroquímica de filmes nanocompósitos de óxido de grafeno reduzido e hexacianoferratos de prata e de cobre visando à aplicação em sensores

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

Mestranda: Laiz Cristina Diniz Narciso

Orientador: Prof. Dr. Edson Nossol

Coorientador: Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Munoz

Uberlândia

2017

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

N222s
2017

Narciso, Laiz Cristina Diniz, 1992-

Síntese eletroquímica de filmes nanocompósitos de óxido de grafeno reduzido e hexacianoferratos de prata e de cobre visando à aplicação em sensores / Laiz Cristina Diniz Narciso. - 2017.

90 f. : il.

Orientador: Edson Nossol.

Coorientador: Rodrigo Alejandro Albarza Muñoz.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Grafeno - Teses. 3. Acetaminofen - Teses. I. Nossol, Edson. II. Albarza Muñoz, Rodrigo Alejandro. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. 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 260/PPQUI.

DATA: 20/07/2017

DISCENTE: Laiz Cristina Diniz Narciso

MATRÍCULA: 11512QMI011

TÍTULO DO TRABALHO: Síntese eletroquímica de filmes nanocompósitos entre óxido de grafeno reduzido e hexacianoferratos de prata e de cobre visando a aplicação em sensores.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Ciência dos Materiais: Química do Estado Sólido e Eletroquímica Aplicada

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Filmes nanocompósitos entre nanoestruturas de carbono e hexacianoferratos visando a aplicação em sensores e dispositivos para armazenamento de energia.

Às oito horas e trinta minutos do dia vinte de julho do ano dois mil e dezessete, no Auditório C do Bloco 50, no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Victor Hugo Rodrigues de Souza, da Universidade Federal Grande Dourados, Renata Cristina de Lima e Edson Nossol, da Universidade Federal de Uberlândia, 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 seqüência, 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 A provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será o mesmo descrito em ata

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 ____ dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às ____ horas e ____ minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof. Dr. Victor Hugo Rodrigues de Souza

UFGD

Profª Dra. Renata Cristina de Lima

UFU

Orientador(a): Prof Dr. Edson Nossol – IQUFU

*Dedico este trabalho à todos aqueles que me incentivaram, apoiaram e ofereceram ombro amigo e conversas edificantes. Dedico, em especial à minha vovó Maria Abadia que foi meu porto seguro e fonte de amor durante toda minha vida.
Dedico aos meus pais e irmão.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e todos os Seus servos bondosos por me darem a oportunidade de viver momentos tão enriquecedores e prósperos nessa passagem. Por me darem força, paciência e resiliência nessa caminhada. Por me ensinar, Mestre Maior, que o amor constrói e tudo tem um motivo positivo, mesmo que eu insista em não enxergar isso e mesmo que esses momentos causem dor de crescimento.

Agradeço a minha vovó Maria Abadia e vovô Afonso (*in memoriam*) por sempre serem meu pilar e torcerem por mim independente da minha escolha. Por todo carinho, orações, conselhos e ensinamentos. Por serem minha referência de bom caráter, amor e cumplicidade.

Aos meus familiares, em especial ao Maycon, Larisse, Rafael, Ricardo, Patrícia, Sheila, afilhado Pedro. Agradeço de modo especial aos meus pais Luiz Carlos e Vanice por sempre me apoiar e amar. Por terem me criado forte e empoderada, me ensinando que sou capaz de vencer todos os obstáculos e lutar por tudo que acredito. Ao meu irmão Átila, por sempre acreditar em mim e por ser meu melhor amigo.

Ao Marcelo por todo o apoio, incentivo, carinho, conselhos, ajuda, paciência, compreensão e inspiração.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Edson Nossol, pela oportunidade de realizar esse trabalho. Pelos conhecimentos transmitidos, competência profissional, confiança e paciência.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Rodrigo A. A. Muñoz, por contribuir com a realização deste trabalho e pela minha formação desde a Iniciação Científica. Pela competência, dedicação e apoio.

A minha querida amiga Juliane por sempre me apoiar e auxiliar em diversos momentos da minha vida pessoal e acadêmica. Por ser tão doce, humana e competente profissionalmente.

Aos amigos do laboratório pelos momentos de descontração, contribuições neste trabalho e tantos outros momentos marcantes compartilhados.

Aos amigos do Nupe que desde a Iniciação Científica sempre foram muito prestativos, companheiros e solidários.

Ao Prof. Dr. Noélio Oliveira Dantas e Profa. Dra. Anielle C. Almeida por conceder a utilização da estrutura do LNMIS (Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores) do Instituto de Física – UFU.

Ao técnico Guilherme do Instituto de Física – UFU por ser sempre paciente, competente e flexível na ajuda da aquisição dos espectros Raman.

Aos Prof. Dr. Aldo Zarbin por conceder a utilização da estrutura do GQM (Grupo de Química de Materiais) da UFPR para realização de espectros Raman, Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) dos filmes contendo cobre.

Aos membros da banca examinadora, Prof. Dr. André Lima Santos, Prof. Dra. Renata Cristina Lima e Prof. Dr. Victor Hugo Rodrigues de Souza, por aceitarem o convite e pelas valiosas contribuições.

À Universidade Federal de Uberlândia, ao Instituto de Química - IQUFU e aos demais técnicos, pelo apoio e oportunidade de realizar este curso de pós-graduação.

Aos órgãos de fomento, FAPEMIG e CNPq pelo suporte financeiro durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao Grupo de Pesquisa em Materiais Inorgânicos do Triângulo (GMIT) e Rede Mineira de Química.

À CAPES pela bolsa concedida.

*Que eu não perca a vontade de ter grandes amigos, mesmo sabendo que, com as voltas do mundo, eles acabam indo embora de nossas vidas.
Que eu não perca a vontade de ajudar as pessoas, mesmo sabendo que muitas delas são incapazes de ver, reconhecer e retribuir, esta ajuda.
Que eu não perca o equilíbrio, mesmo sabendo que inúmeras forças querem que eu caia...
Que eu não perca a vontade de amar, mesmo sabendo que a pessoa que eu mais amo pode não sentir o mesmo sentimento por mim.
Que eu não perca a razão, mesmo sabendo que as tentações da vida são inúmeras e deliciosas.
Que eu não perca o amor por minha família, mesmo sabendo que ela muitas vezes me exigirá esforços incríveis para manter a sua harmonia.*

Chico Xavier

RESUMO

Esse trabalho mostra a síntese de nanocompósitos entre o óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente (OGre) e hexacianoferratos de cobre e prata (HCFAg e HCFCu). A síntese inicia-se por meio da preparação de filmes OGre/Ag e OGre/Cu, partindo de uma dispersão de óxido de grafeno (OG) e os respectivos sais de prata e cobre, empregando voltametria cíclica. A segunda etapa da síntese consiste na utilização dos filmes preparados anteriormente, também através de voltametria cíclica, para preparação, através de uma reação heterogênea com o ferricianeto de potássio em solução, dos respectivos hexacianoferratos. O estudo de valor de pH do eletrólito, empregado nos filmes OGre/HCFAg e OGre/HCFCu, através de voltametria cíclica (VC) revelou que as melhores respostas relacionadas a estabilidade e intensidade de corrente são em pH= 2 e 4, respectivamente. A partir dos estudos do efeito da velocidade de varredura, realizados também por VC, foi verificado o caráter quase-reversível do OGre/HCFAg e reversível do HCFCu, além de revelar que o processo de difusão de íons K^+ controla os processos redox envolvidos em ambos os filmes. A eficácia da redução do OG foi verificada por DRX. Os espectros Raman foram obtidos para avaliar a redução do OG e a presença dos hexacianoferratos. A morfologia dos materiais foi estudada por MEV, a qual mostrou a presença de nanopartículas de HCFAg da ordem de 250 nm e para o HCFCu, nanocubos com tamanho médio de 120 nm. O estudo voltamétrico dos filmes para detecção de captopril (CAP) e paracetamol (PA) foi realizado e revela a potencialidade da aplicação dos filmes como sensores. A detecção cronoamperométrica de CAP e PA foi conduzida em um sistema de injeção em batelada (BIA) com o uso de OGre/HCFAg. Para o PA foi encontrado um valor de $LD = 2,77 \mu\text{mol L}^{-1}$, $LQ = 8,30 \mu\text{mol L}^{-1}$ e sensibilidade de $0,063 \mu\text{A } \mu\text{mol L}^{-1}$. A detecção de CAP possui duas faixas lineares, sendo a primeira no intervalo de $25-100 \mu\text{mol L}^{-1}$ com $LD = 2,8 \mu\text{mol L}^{-1}$, $LQ = 8,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ e sensibilidade de $0,0157 \mu\text{A } \mu\text{mol L}^{-1}$. A segunda faixa linear varia de 250 a $500 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Palavras-chave: grafeno, hexacianoferrato, captopril, paracetamol.

ABSTRACT

This work shows the electrochemical synthesis of electrochemically reduced graphene oxide (erGO) and copper and silver hexacyanoferrates (CuHCF and AgHCF) through a dispersion of graphene oxide (GO) and Ag and Cu salts, using cyclic voltammetry. The second step of synthesis is also performed by cyclic voltammetry and aims at the deposition of hexacyanoferrate in the films described above. The study of pH of the electrolyte used in the films showed that the best responses regarding stability and current intensity for erGO/AgHCF and erGO/CuHCF are at pH 2 and 4, respectively. Through the studies of the effect of scan rate, the quasi-reversible character of erGO/AgHCF and reversible erGO/CuHCF was verified, in addition to revealing that the K^+ diffusion process controls the redox activity involved in both films. The efficacy of GO reduction was verified by XRD. Raman spectra were obtained to evaluate the reduction of GO and the presence of the hexacyanoferrates. The morphology of the materials was evaluated by SEM images, which showed for erGO/AgHCF nanoparticles in order of 250 nm and for erGO/CuHCF nanocubes of 120 nm in size. The voltammetric study of the films for the detection of captopril (CAP) and paracetamol (PA) was conducted and revealed the potential of the films as sensors. The chronoamperometric detection of CAP and PA was conducted in a batch injection analysis (BIA) system with the use of erGO/AgHCF. For PA was found a value of $LD = 2.77 \mu\text{mol L}^{-1}$, $LQ = 8.30 \mu\text{mol L}^{-1}$ and sensitivity of $0.063 \mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$. The detection of CAP presented two linear ranges, the first in the concentration range of $25\text{-}100 \mu\text{mol L}^{-1}$ with $LD = 2.8 \mu\text{mol L}^{-1}$, $LQ = 8.5 \mu\text{mol L}^{-1}$ and sensitivity of $0.0157 \mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$. The second linear range varies from 250 to $500 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Keywords: graphene, hexacyanoferrate, captopril, paracetamol,.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Estrutura cristalina do grafite. A região em destaque corresponde a 1
célula unitária do composto. Imagem em perspectiva evidenciando a
distância interplanar entre as camadas de grafeno (a). Vista superior
da estrutura mostrando a distância entre os átomos de carbono e o
valor de comprimento de aresta.
- Figura 2.** (a) Estrutura atômica de uma superfície de grafeno onde a_1 e a_2 são 3
vetores de rede, d é um vetor que une dois átomos de carbono em
uma célula unitária (evidenciada em amarelo na Figura) e σ
representa os orbitais sp^2 hibridizados ligados entre os átomos de
carbono vizinhos do grafeno. (b) Representação gráfica da dispersão
eletrônica no grafeno através do espectro de energia (à esquerda) e a
energia das bandas em um dos pontos de Dirac fechados (à direita).
(c) Representação esquemática de uma zona de Brillouin no grafeno,
onde são mostrados os pontos de Dirac (K e K') em uma célula
unitária e os cones duplos formados esses pontos devido aos estados
relevantes do nível de Fermi.
- Figura 3.** Ilustração do método de síntese de grafeno por meio da “via úmida”. 4
- Figura 4.** Variações do modelo de Lerf-Klinowski mostrando a ambiguidade 6
entre a presença ou ausência de grupos carboxílicos no plano basal
da estrutura.
- Figura 5.** (a) Estrutura química do OGr e (b) representação esquemática das 8
duas formas de realização da síntese eletroquímica de OGr: pelo
método indireto, em que é gotejada uma dispersão de OG na
superfície do eletrodo (à esquerda) e método direto onde a síntese
ocorre em uma célula eletroquímica contendo dispersão de OG.
- Figura 6.** Ilustração da estrutura cúbica de AP (a) solúvel e (b) insolúvel. 12
- Figura 7.** Estrutura romboédrica do HCFAg. 14
- Figura 8.** Ilustração da estrutura cúbica de face centrada do HCFCu . 16
- Figura 9.** Estrutura molecular do PA. 19
- Figura 10.** Estrutura molecular do captopril. 19

- Figura 11.** Ilustração da célula BIA utilizada no trabalho, onde ER é o eletrodo de referência, EA é o eletrodo auxiliar e o micro motor DC para implementar agitação da solução caso seja necessário. 27
- Figura 12.** Síntese eletroquímica do filme de OGré na superfície do ECV. As varreduras cíclicas foram feitas $v= 10 \text{ mV s}^{-1}$ em uma dispersão contendo $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ de OG em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2HPO_4 sob agitação magnética e atmosfera de nitrogênio. 29
- Figura 13.** Voltamogramas cíclicos referente à síntese do filme OGré/Ag utilizando $v= 10 \text{ mV s}^{-1}$ em uma dispersão precursora contendo $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de AgNO_3 , $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ de OG em eletrólito de suporte contendo $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2HPO_4 . A solução foi mantida sob agitação magnética e atmosfera de nitrogênio. 30
- Figura 14.** Difratoograma de raios X de OG, substrato de FTO, filme de OGré e filme de OGré/HCFAG. 31
- Figura 15.** Voltamogramas cíclicos de OGré/Ag em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em $v=25 \text{ mV s}^{-1}$. 32
- Figura 16.** (a) Voltamograma cíclico referente à formação do $\text{KAg}_3[\text{Fe}(\text{CN})]_6$. (b) Gráfico do número de ciclos aplicados na síntese de HCFAG *versus* intensidade de corrente do pico localizado em $0,71 \text{ V}$. 33
- Figura 17.** Voltamograma cíclico do filme de OGré/HCFAG em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com $v=25 \text{ mV s}^{-1}$. 34
- Figura 18.** (a) Voltamogramas cíclicos referentes à variação da velocidade de varredura ($10\text{-}100 \text{ mV s}^{-1}$) em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. (b) Curva da raiz quadrada da velocidade de varredura em função da intensidade de corrente dos picos catódico e anódico. 35
- Figura 19.** Voltamogramas dos filmes de OGré/HCFAG em diferentes valores de pH de eletrólito de suporte. 37
- Figura 20.** Gráfico do número de ciclos em função da queda do sinal eletroquímico de OGré/HCFAG referente à faixa de pH de eletrólito de 2-9. 38
- Figura 21.** Imagens obtidas por MEV de filmes de (a) OGré, (b) OGré/Ag e (c) OGré/HCFAG (c) e (d) depositadas em uma superfície de ouro. 39

- Figura 22.** Histograma do tamanho das nanopartículas de HCFAg obtidas a partir da imagem apresentada na Figura 21-c. 40
- Figura 23.** EDX do filme de OGr^e/HCFAg em ECV. 40
- Figura 24.** Espetros Raman dos filmes de (a) OG, (b) OGr^e, (c) OGr^e/Ag, (d) OGr^e/AgHCF e (e) imagem ampliada do espectro do OGr^e/HCFAg na região entre 2100-2300 cm⁻¹ 41
- Figura 25.** Representação esquemática dos modos vibracionais das bandas G, D e 2D. 43
- Figura 26.** Voltamogramas da detecção de PA em (a) ECV, (b) OGr^e, (c) OGr^e/Ag e (d) OGr^e/HCFAg em eletrólito de suporte K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ com pH = 2 corrigido com H₂SO₄ concentrado. 44
- Figura 27.** Voltamogramas da detecção de PA em ECV modificado com OGr^e/HCFAg em K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ com pH=2 (a), 4(b), 7(c), 9 (d). As linhas pretas correspondem aos voltamogramas dos brancos. 46
- Figura 28.** (a)Cronoamperograma de adições consecutivas de PA em OGr^e/HCFAg feitas em triplicata e (b) curva analítica linearizada. 47
- Figura 29.** Voltamogramas da detecção de CAP em (a) ECV, (b) OGr^e, (c) OGr^e/Ag e (d) OGr^e/HCFAg em K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ em pH = 2. 48
- Figura 30.** Voltamogramas da detecção de CAP em ECV modificado com OGr^e/HCFAg em K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ com pH=2 (a), 4(b), 7(c), 9 (d). As linhas pretas correspondem aos voltamogramas dos brancos. 50
- Figura 31.** (a) Cronoamperograma de adições consecutivas de CAP em OGr^e/HCFAg feitas em triplicata e (b) curva analítica 51
- Figura 32.** (a) Curva analítica obtida para intensidade de corrente das injeções de 25, 50 , 75 e 100 μmol L⁻¹; (b) curva analítica obtida para a faixa de concentração de 250-750 μmol L⁻¹ de CAP em OGr^e/HCFAg. 51
- Figura 33.** Voltamograma de redução eletroquímica em uma dispersão contendo 1,0 mg mL⁻¹ de OG em Na₂HPO₄ 0,05 mol L⁻¹. Condições voltamétricas: $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ aplicados em uma janela de potencial de 0 a -1,5 V por 10 ciclos sob agitação magnética e purga de nitrogênio. 52
- Figura 34.** Voltamograma cíclico de redução de OG realizada em dipersão de 1 mg mL⁻¹ de OG em eletrólito suporte 0,05 mol L⁻¹ de Na₂HPO₄ 53

contendo $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de complexo de citrato de cobre. Demais condições eletroquímicas como na Figura anterior.

- Figura 35.** Difractogramas de raios X de OG, substrato de Ouro, OGr e OGr/HCFCu. 54
- Figura 36.** Voltmograma cíclico do filme de OGr/Cu em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. 55
Dados adquiridos em $v=25 \text{ mV s}^{-1}$
- Figura 37.** (a) Voltamogramas cíclicos de formação de hexacianoferrato de 56
cobre no filme previamente obtido de OGr/Cu. A síntese ocorre em
solução contendo $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de ferrocianeto de potássio e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$
de K_2SO_4 . As condições eletroquímicas utilizadas foram:
varreduras entre 0 e $1,0 \text{ V}$ em 25 mV s^{-1} por 17 ciclos (iniciando a
partir do segundo ciclo). (b) Gráfico do número de ciclos aplicados
na síntese de HCFCu pelo aumento da corrente do pico anódico.
- Figura 38.** Voltamograma cíclico do filme nanocompósito OGr/HCFCu em 57
 K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.
- Figura 39.** (a) Voltamogramas do OGr/CuHCF em sulfato de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ 58
em diferentes valores de pH. A velocidade de varredura aplicada
foi de 25 mV s^{-1} . (b) Representação gráfica da porcentagem de
corrente do pico obtida ao decorrer dos ciclos.
- Figura 40.** (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com 59
OGr/HCFCu em eletrólito suporte sulfato de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$,
com variações consecutivas da velocidade de varredura de 10 a 100 mV s^{-1} .
(b) Curvas referente à raiz da velocidade de varredura em
função da altura do picos catódicos e anódicos para cada velocidade
de varredura.
- Figura 41.** Imagens obtidas por MEV de (a) OGr, (B), OGr/Cu e (C) 61
OGr/HCFCu depositadas eletroquimicamente na superfície de uma
placa de FTO.
- Figura 42.** Histograma do tamanho das nanopartículas cúbicas de HCFCu 61
obtidas a partir da imagem apresentada na Figura 41 (c).
- Figura 43.** Espectros de EDX dos filmes OGr (a), OGr/Cu (b) e 62
OGr/HCFCu (c) depositados eletroquimicamente.

- Figura 44.** Espectros Raman de de (a) OG, (b) OGr, (c), OGr/Cu, (d) 63
OGr/HCFCu e (e) imagem ampliada das bandas que aparecem entre
2000 e 2200 cm^{-1} no espectro de OGr/HCFCu. Os filmes foram
depositados em uma placa de FTO.
- Figura 45.** Voltamogramas cíclicos de PA em OGr/HCFCu em eletrólito de 65
suporte K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} com pH (a) 2, (b) 4 e (c) 7 para 10 adições
de 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ PA em (a) e adições de mesma concentração em (b)
e (c).
- Figura 46.** Curva analítica de PA em OGr/HCFCu em eletrólito suporte sulfato 66
de potássio 0,1 mol L^{-1} pH 7. A equação de reta obtida é $I (\mu\text{A}) = -$
 $0,0721 + 0,0150 [\text{PA}] (\mu\text{mol L}^{-1})$ com $R^2 = 0,9921$.
- Figura 47.** Detecção de CAP em ECV modificado com OGr/HCFCu. O 67
eletrólito suporte utilizado teve seu pH corrigido para 2 (a), 4 (b) e 7
(c) para 14 adições de 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ CAP em (a), e 8 adições de mesma
concentração para (b) e (c).

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Principais analitos estudados na literatura com eletrodos modificados com HCFAg.	17
Tabela 2.	Principais analitos estudados na literatura com eletrodos modificados com HCFCu.	18
Tabela 3.	Reagentes utilizados no desenvolvimento do trabalho.	21
Tabela 4.	Dados obtidos a partir do estudo da influência da velocidade de varredura nos filmes nanocompósito de OGrE/HCFAg.	36
Tabela 5.	Resultados da deconvolução das bandas D e G nos espectros Raman dos filmes de OGrE, OGrE/Ag e OGrE/HCFAg e do material precursor de OG.	42
Tabela 6.	Parâmetros eletroquímicos do filme de OGrE/HCFCu retirados da Figura 40-a.	60
Tabela 7.	Resultados da deconvolução das bandas D e G nos espectros Raman dos filmes de OGrE, OGrE/Cu e OGrE/CuHCF e do material precursor de OG.	64
Tabela 8.	Resultados das curvas analíticas de CAP em ECV modificado com OGrE/HCFCu em eletrólito suporte sulfato de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com os valores de pH adequadamente corrigidos. Volume total de eletrólito na célula: 10 mL, velocidade de varredura: 25 mV s^{-1} , dados coletados do pico anódico. Na Tabela, a equação é $y=a + bx$.	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AP: azul da Prússia

BIA: análise por injeção em batelada (do inglês *batch injection analysis*)

BP: Branco da Prússia

DRX: Difração de raios X

ECS: Eletrodo de calomelano saturado

ECV: eletrodo de carbono vítreo

EDX: Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

HCFAg: Hexacianoferrato de prata

HCFCu: Hexacianoferrato de cobre

HCFM: Hexacianoferrato de metal

HSR: Captopril (abreviação do nome estrutural)

LD: Limite de detecção

LQ: Limite de quantificação

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

OG: Óxido de grafeno

OGr: Óxido de grafeno reduzido

OGre: Óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente

R-CAP: Isômero R do captopril

S-CAP: Isômero S do captopril

VB: Verde de Berlim

VC: voltametria cíclica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.2 Grafite	1
1.3 Grafeno e seus materiais derivados	2
1.3.2 Óxido de grafeno	5
1.5 Óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente (OGre)	7
1.6 Nanocompósitos de OGr e nanopartículas metálicas	10
1.7 Hexacianoferratos metálicos	11
1.8 Utilização de hexacianoferratos de prata e cobre em sensores eletroquímicos	16
1.9 Determinação de captopril e paracetamol	18
2 OBJETIVOS	20
2.1 Objetivos Gerais	20
2.2 Objetivos específicos	20
3 PRODECIMENTO EXPERIMENTAL	21
3.1 Reagentes	21
3.2 Síntese dos filmes nanocompósitos	22
3.2.1 OGr	22
3.2.2 Síntese dos filmes nanocompósitos OGr/Ag	22
3.2.3 Síntese dos filmes OGr/Cu	23
3.2.4 Síntese dos filmes de OGr/HCF Cu e OGr/HCF Ag	23

3.3 Estudos eletroquímicos	23
3.3.1 Resposta voltamétrica dos eletrodos modificados na presença de eletrólito suporte	23
3.3.2 Estudo da velocidade de varredura dos eletrodos modificados	24
3.3.3 Estudo da estabilidade dos eletrodos modificados em diferentes valores de pH	24
3.3.4 Determinação cronoamperométrica de CAP e PA nos eletrodos modificados	24
3.4 Técnicas de caracterização	24
3.4.1 Difractometria de raios X	24
3.4.2 Espectroscopia Raman	24
3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura	25
3.4.4 Medidas eletroquímicas	26
3.5 Sistema “ <i>Batch inject analysis</i> ” (BIA)	26
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1 Síntese e caracterização dos filmes de OGr _e , OGr _e /Ag e OGr _e /HCFAg	28
4.1.1 Síntese eletroquímica de OGr _e	28
4.1.2 Síntese eletroquímica do OGr _e /Ag	29
4.1.3 Síntese eletroquímica do filme OGr _e /HCFAg	32
4.1.4 Caracterização eletroquímica	33
4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX)	38
4.1.6 Espectroscopia Raman	41
4.1.7 Aplicação dos filmes de OGr _e /HCFAg	43

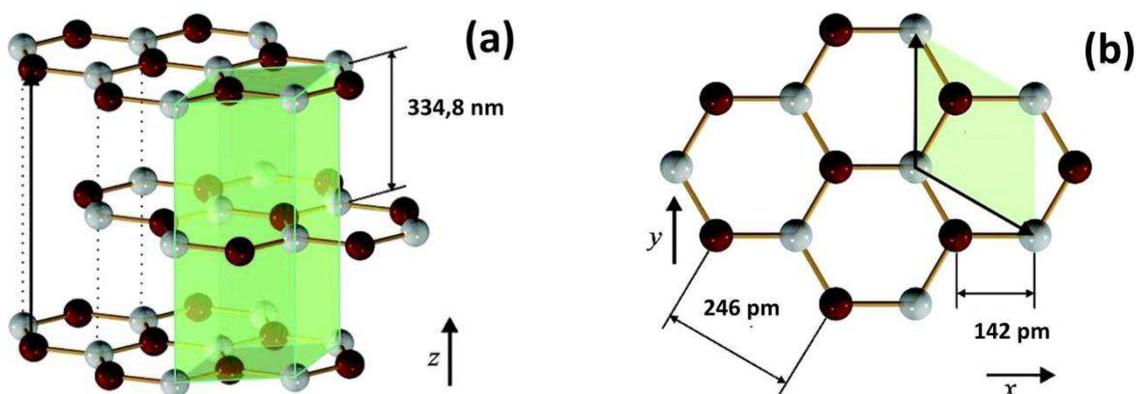
4.1.7.1 Detecção de PA	43
4.1.7.2 Detecção de CAP	47
4.2-Filme de OGre/HCFCu	52
4.2.2 Síntese do OGre/Cu	53
4.2.3 Síntese do OGre/HCFCu	55
4.2.4-Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX)	60
4.2.6 Aplicação dos filmes de OGre/HCFCu	64
4.2.6.1 Detecção de PA	64
4.2.6.2 Detecção de CAP	66
5 CONCLUSÕES	69
6 ESTUDOS FUTUROS	71
7 REFERÊNCIAS	72

1 INTRODUÇÃO

1.2 Grafite

O grafite é um alótropo do carbono amplamente pesquisado. Esse material possui uma estrutura formada por átomos de carbono, com hibridização sp^2 , distribuídos em folhas bidimensionais chamadas grafeno. Essas camadas de grafeno apresentam interações de Van der Waals fracas,¹ com distância entre os átomos de carbono no plano basal de $1,42 \text{ \AA}$.² A distância interplanar entre as camadas de grafeno ao longo do eixo z é de $3,3348 \text{ \AA}$.³ Cada folha de grafeno é constituída por uma rede hexagonal de átomos de carbonos conectados por fortes ligações covalentes do tipo σ - σ , com elétrons deslocalizados devido à presença de orbitais π orientados perpendicularmente ao plano do grafeno. Estes orbitais π deslocalizados são responsáveis pela condutividade elétrica do grafite.¹ A Figura 1 exibe a estrutura cristalina do grafite (Figura 1-a) mostrando as folhas de grafeno empilhadas com a distância interplanar e uma única folha de grafeno (Figura 1-b) em que são apresentadas a distância entre os átomos de carbono no eixo $y=246 \text{ pm}$ e eixo $x=142 \text{ pm}$.³

Figura 1. Estrutura cristalina do grafite. A região em destaque corresponde a célula unitária do composto. Imagem em perspectiva evidenciando a distância interplanar entre as camadas de grafeno (a). Vista superior da estrutura mostrando a distância entre os átomos de carbono e o valor de comprimento de aresta.



Fonte: Adaptada de Hembacher, 2003.³

1.3 Grafeno e seus materiais derivados

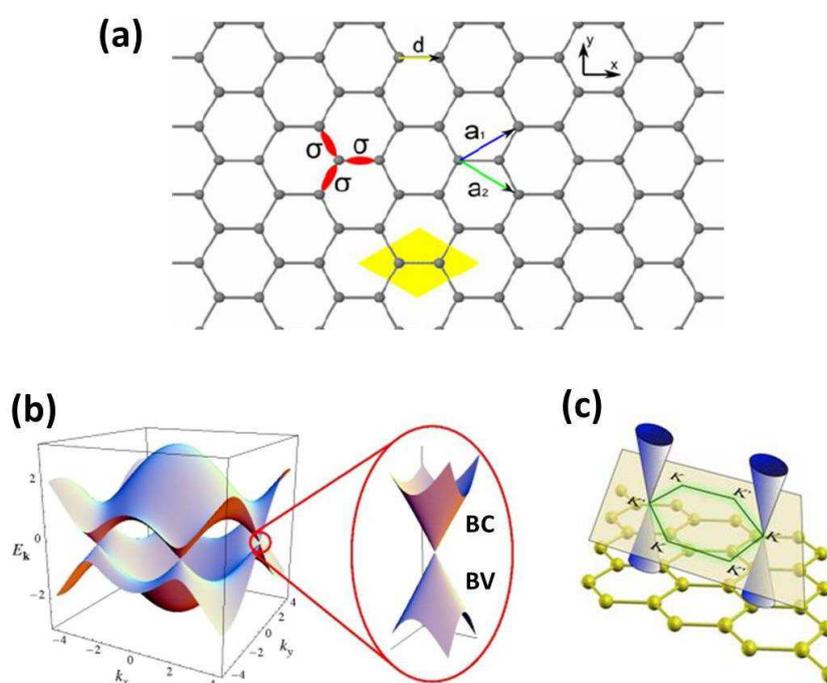
O grafeno, que isolado corresponde a um material bidimensional de espessura monoatômica, é conhecido como a unidade básica estrutural cujo empilhamento origina o grafite, e vem sendo estudado há mais de 50 anos. Foi isolado e caracterizado pela primeira vez em 2004, por meio de sucessivas etapas de “*peeling*” de um pedaço de grafite com o auxílio de uma fita adesiva. Esse trabalho proporcionou o prêmio Nobel da física em 2010 a seus autores, A. Geim e K. Novoselov, da Universidade de Manchester.⁴

O grafeno foi o primeiro cristal bidimensional estável isolado, e assim como os nanotubos de carbono, o termo grafeno hoje corresponde a uma família de compostos, desde a folha monoatômica, até materiais formados por duas, três, quatro, (até dez) folhas de grafeno empilhadas de forma organizada.⁵

A estrutura do grafeno é constituída por uma folha de carbono com apenas um átomo de espessura composta de anéis de seis átomos condensados. Os átomos de carbono no grafeno possuem ligações com hibridização sp^2 e formam uma estrutura hexagonal bidimensional (2D). As excepcionais propriedades elétricas, ópticas, térmicas e mecânicas do grafeno tornam esse material promissor para aplicação em diversas áreas.⁴ O grafeno apresenta alta resistência mecânica, com módulo de Young de 1 TPa, é o material mais fino e resistente existente, possui elevada transmitância (97,7%), é um excelente condutor elétrico, com alta mobilidade de cargas a temperatura ambiente ($23000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), excepcional condutividade térmica ($5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), e elevada área superficial teórica ($2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).⁶

Os elétrons no grafeno se comportam como partículas relativísticas sem massa, o que o confere propriedades elétricas como a anomalia chamada efeito de corredor quântico e ausência de localização.^{4, 7} O grafeno possui uma distinta natureza de transportadores de cargas, os quais assemelham-se a partículas relativísticas, considerados elétrons que possuem sua massa em repouso. Dados espectroscópicos do grafeno mostram que ocorre a presença de duas bandas que interceptam em dois pontos diferentes K e K' no espaço equivalente da estrutura. Próximos a esses pontos, a dispersão eletrônica se assemelha aos elétrons relativísticos de Dirac. Os pontos K e K' são referentes aos pontos de Dirac onde as bandas de valência e condução são degeneradas, fazendo do grafeno um semicondutor com um band gap zero.⁸ A Figura 2 mostra a estrutura atômica de uma folha de grafeno, a dispersão eletrônica na rede hexagonal de carbonos e os pontos de Dirac na estrutura de grafeno.

Figura 2. (a) Estrutura atômica de uma superfície de grafeno onde a_1 e a_2 são vetores de rede, d é um vetor que une dois átomos de carbono em uma célula unitária (evidenciada em amarelo na Figura) e σ representa os orbitais sp^2 hibridizados ligados entre os átomos de carbono vizinhos do grafeno. (b) Representação gráfica da dispersão eletrônica no grafeno através do espectro de energia (à esquerda) e a energia das bandas em um dos pontos de Dirac fechados (à direita). (c) Representação esquemática de uma zona de Brillouin no grafeno, onde são mostrados os pontos de Dirac (K e K') em uma célula unitária e os cones duplos formados esses pontos devido aos estados relevantes do nível de Fermi.

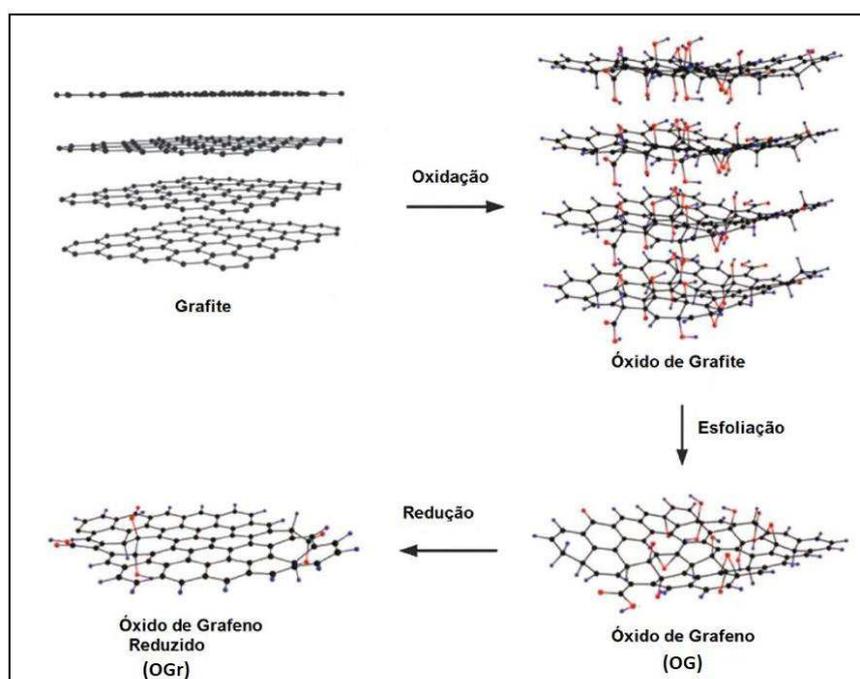


Fonte: Adaptado de Deretzis et al,⁹ Castro Neto et al⁷ e Gmitra et al.¹⁰

A elevada condutividade encontrada em uma única folha de grafeno está relacionada com a elevada qualidade estrutural e poucos defeitos da estrutura. Os defeitos funcionam como sítios de espalhamento e dificultam o transporte eletrônico. A formação de cristais 2D na natureza não é favorecida termodinamicamente. No entanto, o fato de ser impossível o crescimento desses cristais na natureza não significa que esse processo não acontece. As duas principais estratégias para a obtenção do grafeno são os métodos por “via seca” e “via úmida”. A obtenção de grafeno por “via úmida” é ilustrada na Figura 3. Dentro da primeira rota pode-se citar a técnica de “*peeling*”, utilizada

inicialmente no isolamento do grafeno. Esse método consiste na divisão mecânica do grafite utilizando uma fita adesiva, originando um material que pode ser observado através de um microscópio óptico e é ideal para investigação envolvendo uma única camada de grafeno.^{11, 12} Outra técnica utilizada envolve a deposição química em fase vapor, a qual utiliza uma fonte de carbono que é aquecida a 1000 °C sobre uma superfície metálica. Esse método proporciona a obtenção de filmes contínuos de grafeno, porém com a presença de defeitos, além de necessitar a posterior transferência do material sintetizado.¹³ Filmes de grafeno também podem ser obtidos através do uso de carvão de sílicio, porém o isolamento do material final ainda é um procedimento complexo.¹⁴⁻¹⁸ Os métodos por via úmida envolvem basicamente a oxidação do grafite ao óxido de grafite utilizando ácidos e oxidantes fortes, como HNO₃, KMnO₄ e H₂O₂. A posterior sonicação desse material leva a obtenção do óxido de grafeno (OG). Após esse processo oxidativo, a rede sp² do grafite é parcialmente distorcida, e pode ser restaurada por métodos de redução, no qual ocorre a eliminação de grande parte dos grupos funcionais, e obtêm-se o óxido de grafeno reduzido (OGr),¹⁹⁻²¹

Figura 3. Ilustração do método de síntese de grafeno por meio da “via úmida”.



Fonte: Adaptado de Zarbin, 2013.⁵

Devido às excepcionais propriedades discutidas anteriormente, o grafeno possui uma grande gama de aplicações, entre elas supercapacitores,²² sensor de gás,²³ baterias,²⁴⁻

²⁶ células de combustível,²⁷⁻²⁹ células solares, ³⁰⁻³² transistores,³³ biossensores,^{22, 34, 35} materiais compósitos³⁵ e dispositivos eletrônicos baseados no grafeno.^{36, 37}

1.3.2 Óxido de grafeno

O óxido de grafeno é obtido pela esfoliação do óxido de grafite, sendo que a estrutura deste último é formada por camadas empilhadas de folhas de grafeno decoradas com grupos funcionais oxigenados. Esses grupamentos funcionais conferem uma hibridização diferente de sp^2 para os átomos de carbono na estrutura.³⁸ O primeiro trabalho a descrever a síntese do óxido de grafite foi o de Bried em 1859, onde o material foi obtido a partir de repetidos tratamentos do grafite com uma mistura oxidante de clorato de potássio e ácido nítrico fumegante.³⁹ Desde então, vários pesquisadores realizaram a oxidação de grafite usando diferentes misturas de ácidos e agentes oxidantes. O método mais usado recentemente foi proposto por Hummers em 1957, onde foi utilizada uma mistura de ácido sulfúrico, nitrato de sódio e permanganato de potássio como agentes oxidantes. O método de Hummers é rápido e relativamente seguro.⁴⁰ O material obtido por esse método é um isolante elétrico⁴¹ e possui propriedades hidrofílicas⁴² devido à ruptura das ligações sp^2 do plano basal de carbono para a formação de grupos funcionais oxigenados.

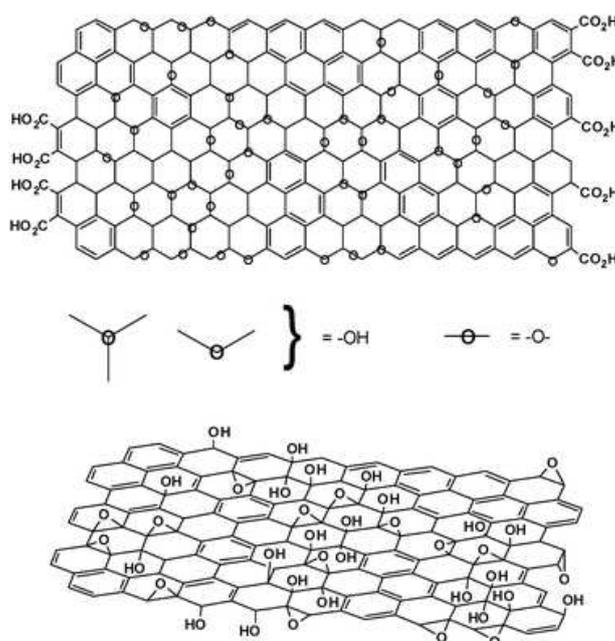
A oxidação do grafite para formação do óxido de grafite quebra as ligações sp^2 do plano basal dos carbonos nas folhas de grafeno, gerando defeitos nas camadas⁴³ e aumentando a distância entre as folhas adjacentes (de 3,35 Å no grafite para 6,8 Å no óxido de grafite).⁴⁴ As folhas de OG possuem uma distância maior devido a interação entre os grupos funcionais oxigenados presentes em ambos os lados do plano basal de carbono.³⁸ O aumento do espaço entre as folhas varia com a quantidade de água intercalada entre as folhas empilhadas e, conseqüentemente, facilita a esfoliação do óxido de grafite para a formação do óxido de grafeno.⁴⁵ A esfoliação do óxido de grafite à OG pode ser feita por sonicação⁴⁶ ou agitação mecânica.^{47, 48}

O OG forma dispersões aquosas estáveis. Essa propriedade se deve ao fato das folhas de OG serem altamente carregadas negativamente em água devido à ionização dos grupos carboxílicos e fenólicos remanescentes.⁴⁹

A estrutura do OG foi muito discutida na literatura,⁵⁰ principalmente relacionado aos tipos e distribuição dos grupos funcionais oxigenados. Após estudos,

chegou-se à conclusão de que o modelo proposto por Lerf-Klinowski apresentava fortes evidências de que era o mais próximo da representação da estrutura do GO (Figura 4).^{20, 45, 51-53} Segundo os autores, o plano basal da folha de carbono é decorado com grupos funcionais hidroxílicos e epóxidos, com a presença de grupos carbonílicos nas bordas das folhas e nos defeitos.⁵³ Após décadas de discussão a respeito da presença ou não de grupos carbonílicos na estrutura do OG,⁴⁵ ainda não há uma concordância na literatura. Lerf-Klinowski afirmam que podem existir grupos carbonílicos no OG, entretanto existem em quantidades muito pequenas e não podem ser determinadas.⁵²

Figura 4. Variações do modelo de Lerf-Klinowski mostrando a ambiguidade entre a presença ou ausência de grupos carboxílicos no plano basal da estrutura.



Fonte: Adaptado de Dreyer, 2010;⁵⁰ He, 1998;⁵³ e Lerf, 1998.^{50, 53, 54}

O OG tem sido estudado em diferentes aplicações eletroquímicas, como dispositivos para armazenamento de energia,⁵⁵ sensores,^{56, 57} eletrocatalisadores^{55, 58} e materiais para fotoeletrocatalise.⁵⁹ Entretanto, as aplicações eletroquímicas são limitadas, visto que a ruptura das ligações sp^2 para formação das ligações com os grupos funcionais oxigenados diminui a condutividade do GO. Sendo assim, é necessário realizar a eliminação dos grupos funcionais oxigenados para recuperar parte das ligações sp^2 entre os átomos de carbono.⁶⁰

1.5 Óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente (OGre)

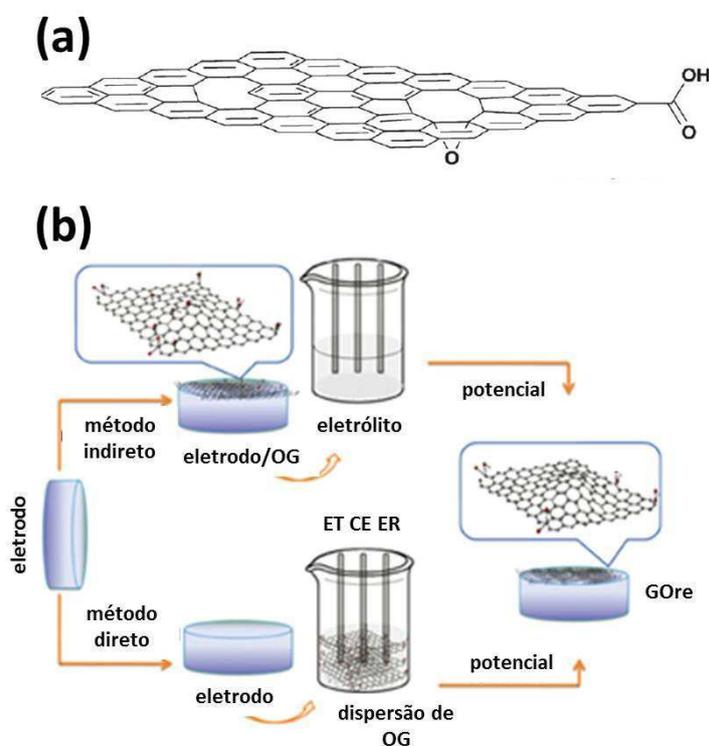
Conforme descrito no tópico anterior, é necessário reduzir o OG para recuperar as características do grafeno primitivo. Devido às diferenças entre o grafeno primitivo e o produto da redução do OG, este último é chamado de óxido de grafeno reduzido (OGr). O OGr não possui todas as características do grafeno primitivo, pois após a redução restam alguns grupos funcionais oxigenados e defeitos na estrutura do plano basal de carbono,⁴⁵ como mostrado na Figura 5-a.

Existem várias rotas propostas na literatura para a redução do OG: redução química^{61, 62}, redução térmica^{63, 64}, redução fotocatalítica^{65, 66} e redução eletroquímica.^{67, 68} A redução química do OG necessita de agentes oxidantes como hidrazina, hidroquinona, dimetilhidrazina e hidretos de metais.^{29, 35, 61, 69-71} Os produtos formados por essa rota apresentam contaminações que podem ser prejudiciais a saúde humana e meio ambiente.^{67, 68} Além disso, alguns grupos funcionais oxigenados são seletivos e não são completamente eliminados pelos redutores.^{72, 73} A redução térmica requer o uso de elevadas temperaturas, o que implica em elevado custo de produção, com retirada de praticamente todos os grupos funcionais oxigenados, e um rigoroso controle das condições experimentais. A redução fotocatalítica requer o uso de materiais fotoativos sob radiação ultravioleta (UV).³⁸ Por outro lado, a redução eletroquímica é um método rápido, fácil, econômico, ambientalmente viável, opera em temperatura e pressão ambiente e permite o controle da espessura através da escolha do potencial e número de ciclos aplicados.^{21, 67} O OGr produzido via eletroquímica recebe o nome de óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente (OGre), pois esse material possui grupos funcionais oxigenados residuais, o que permite que sejam utilizados no processo de modificação desses grupos. Além disso, esse método propicia a aplicação desse material em diferentes dispositivos eletroquímicos, pois o OGre possui algumas propriedades semelhantes ao grafeno primitivo.⁴⁵

A literatura relata o uso de duas estratégias para síntese eletroquímica do óxido de grafeno reduzido. A primeira envolve a preparação de uma dispersão de OG, gotejamento sobre o eletrodo e posterior redução eletroquímica por meio de diferentes técnicas.^{20, 21, 41, 74} Na segunda, a síntese eletroquímica de OGre ocorre por meio de eletrodos imersos diretamente em uma dispersão de OG, e a redução pode ocorrer por meio de diversas técnicas eletroquímicas, entre elas: voltametria cíclica (VC),^{58, 75} voltametria de varredura linear⁷⁶ e cronoamperometria^{76, 77}. A redução eletroquímica

acontece quando as folhas de OG entram em contato direto com a superfície do eletrodo de trabalho sob a aplicação do potencial adequado. Sendo assim, as folhas de OG recebem elétrons do eletrodo de trabalho e então, formam-se as folhas insolúveis de OGr que rapidamente são atraídas pela superfície do eletrodo de trabalho,⁷⁸ formando o filme. A Figura 5-b mostra uma representação esquemática das duas diferentes estratégias para preparação do OGr.

Figura 5. (a) Estrutura química do OGr e (b) representação esquemática das duas formas de realização da síntese do OGr: pelo método indireto (acima) e método direto (abaixo).



Fonte: Adaptado de Compton, 2010⁴⁵ e Honghong, 2016.⁷⁹

Geralmente, uma solução de tampão fosfato é usada como eletrólito de suporte para dispersão do OG na síntese eletroquímica do óxido de grafeno reduzido.⁷⁸ Existem na literatura, trabalhos com outros eletrólitos de suporte, como NaCl⁸⁰ e Na₂SO₄.⁸¹ O eletrólito de suporte deve ser bem diluído, o que depende da concentração de OG na dispersão. O trabalho de Hilder e colaboradores⁸⁰ mostra que a concentração de eletrólito de suporte presente na dispersão de OG é de suma importância para garantir o controle das propriedades do OGr produzido. Um excesso de reagentes como sal, ácido e base,

gera uma instabilidade na dispersão de OG. O OG possui grupos funcionais oxigenados aniônicos (fenolatos e carboxilatos) e a dissociação parcial de tais grupos gera cargas negativas na superfície da partícula dispersa. Essas cargas superficiais são responsáveis pela formação de uma dupla camada elétrica em torno das folhas e isso impede a aglomeração das mesmas. A espessura da dupla camada elétrica da partícula de OG diminui com o aumento da concentração de eletrólito de suporte, o que pode gerar aglomerados na dispersão e desestabilização da mesma.⁸⁰ No trabalho de Hilder⁸⁰ e colaboradores, é usada a proporção 1:1 de OG (mg mL^{-1}) para eletrólito suporte (NaCl em mmol L^{-1}) em valores de pH de 1,5-12,5 em que, foi mostrado que além desse limite de pH, a suspensão de OG fica instável e a eletrodeposição de OGRE não é obtida com sucesso. Em valores de pH baixos, a redução de H^+ compete com a redução dos grupos funcionais de OG. Nota-se que é importante, também o controle adequado do meio em que ocorre a eletrodeposição.⁸⁰ Liu e colaboradores⁷⁵ relatam que em valores de pH acima de 10, a síntese eletroquímica do OGRE não ocorre. Segundo os autores, isso ocorre porque o OGRE é solúvel em meio altamente básico, visto que há grupos fenólicos, carboxílicos e epóxidos residuais no mesmo.⁷⁵

A técnica de cronoamperometria é um dos métodos eletroquímicos utilizados para redução do OG. Nessa técnica aplica-se um potencial negativo por um tempo até que todo o OG desejado seja reduzido. À medida que ocorre a redução, o valor de corrente cai até próximo de zero, quando a redução termina. A literatura relata que os grupos carbonílicos do OG podem ser reduzidos em potencial de -1.3 V (*versus* eletrodo de calomelano saturado - ECS) e grupos hidroxílicos e epóxidos podem ser reduzidos em $-1,4 \text{ V}$ (*versus* ECS). Em potenciais mais negativos que $-1,5 \text{ V}$ ocorre a competição com a redução da água, com conseqüente formação de gás H_2 , dificultando o transporte das folhas de OG para a superfície do eletrodo de trabalho.^{38, 67}

No uso da VC para eletrossíntese do OGRE, o potencial é variado de maneira cíclica em uma faixa fixa (geralmente entre 0 e $-1,5 \text{ V}$). As vantagens da técnica de VC estão associadas à visibilidade dos picos de redução do OG⁷⁵ e reversibilidade do processo. Alguns trabalhos mostram o uso de velocidades de varredura entre $20\text{-}100 \text{ mV s}^{-1}$.⁵⁸ Alguns pesquisadores investigaram a natureza dos picos obtidos no voltamograma cíclico da redução do OG, e atribuíram o primeiro pico (entre $-0,4$ e $-0,6 \text{ V}$ em Ag/AgCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$) como grupos oxigenados presentes no plano basal do OG. O segundo pico (entre $-0,6$ e $-1,0 \text{ V}$ em Ag/AgCl 3 mol L^{-1}) é atribuído ao processo eletroquímico irreversível dos outros grupos oxigenados do OG.^{38, 58, 75, 82}

Alguns trabalhos mostram que ao decorrer do processo de redução do OGr por VC há um aumento da corrente final. Esses autores atribuem esse fato ao aumento da quantidade de OGr reduzido na superfície do eletrodo de trabalho.^{75, 78} Outros trabalhos mostram o oposto: com o decorrer da redução e dos ciclos na VC há uma diminuição na corrente. Esses pesquisadores relatam que isso ocorre porque há uma saturação do eletrodo de trabalho com a formação do filme de OGr.^{58, 81}

As propriedades do OGr tem sido vastamente exploradas na comunidade científica. Existem trabalhos mostrando sua eficiência como biosensores,^{34, 76, 83-85} sensores,^{83, 86, 87} baterias,^{88, 89} supercapacitores,^{22, 77, 90-94} ânodos em células solares^{63, 95} e outros. Logo, é um material promissor para aplicação em diversas áreas.

1.6 Nanocompósitos de OGr e nanopartículas metálicas

A preparação de nanocompósitos entre OGr e nanopartículas metálicas busca principalmente fazer uso das propriedades únicas do material carbonáceo,⁸ apesar da introdução de nanopartículas metálicas em materiais derivados do grafeno ter sido inicialmente proposta para aumentar a distância entre as folhas e facilitar a esfoliação, impedindo a aglomeração, e aumentando a área superficial do material de carbono.^{75, 96-98} Recentemente, nanopartículas metálicas tem sido introduzidas nos materiais de grafeno com o intuito de otimizar e versatilizar as propriedades do mesmo, e assim, obter propriedades catalíticas diferenciadas.^{75, 97, 99} Estudos recentes mostram que nanopartículas de metais nobres (ouro, prata, platina), quando combinados com materiais carbonáceos derivados do grafeno apresentam boa atividade em dispositivos armazenadores de energia,^{96, 97, 100} sensores^{83, 84, 101, 102} e catalisadores.^{103, 104}

O OGr atua como suporte para estabilizar nanopartículas metálicas. Trabalhos relatam a síntese pela técnica “*layer-by-layer*”, redução química e térmica de nanopartículas de ouro, prata e platina estabilizadas por folhas de OGr.¹⁰⁵⁻¹⁰⁸ Tais rotas sintéticas envolvem o uso de produtos químicos altamente tóxicos, elevadas temperaturas, procedimento experimental dispendioso e de alto custo, e o uso de várias etapas de síntese até a obtenção do produto desejado.⁷⁵

A síntese eletroquímica de nanocompósitos entre OGr e nanopartículas metálicas se mostra como uma alternativa bastante viável aos métodos descritos anteriormente.^{83, 98, 109, 110} A via eletroquímica de síntese é rápida, simples e

ambientalmente favorável.⁷⁵ Esse método é favorável porque tanto o OG quanto os metais são reduzidos em potenciais negativos, por exemplo, a partir do uso de VC.^{78, 99} A síntese ocorre em uma dispersão precursora contendo o OG e sais precursores das nanopartículas metálicas.⁹⁶⁻⁹⁸ Além disso, esse método de síntese proporciona a obtenção de nanocompósitos com a espessura controlada das folhas de OGr, com deposição das nanopartículas sobre camadas do material carbonáceo. Trabalhos relataram que os grupos oxigenados residuais presentes no OGr agem como sítios ativos para a estabilização e nucleação de nanopartículas metálicas de ouro.^{75, 99, 111}

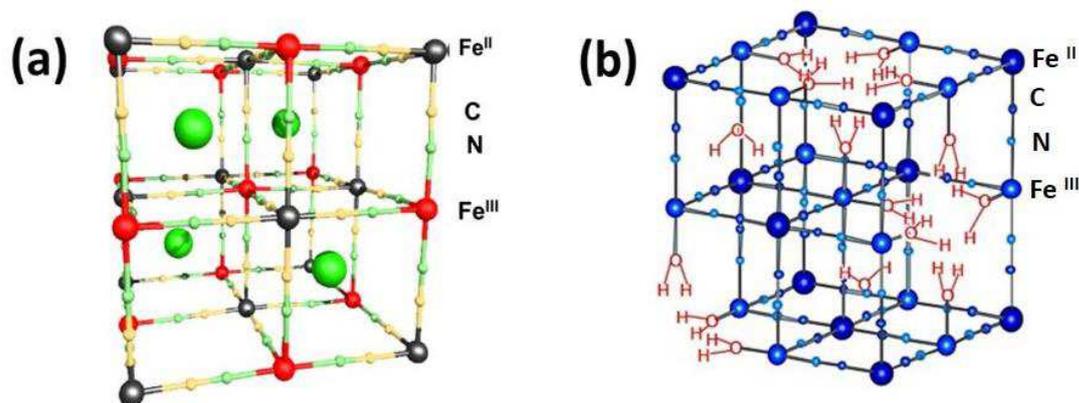
Com a deposição de nanopartículas metálicas sobre os materiais derivados do grafeno (OG, OGr) é possível obter respostas catalíticas mais sensíveis e seletivas, pois ocorre um sinergismo entre as propriedades catalíticas das nanopartículas e a capacidade do material carbonáceo em doar e receber elétrons facilmente.⁹⁹ Assim, nanocompósitos entre OGr e nanopartículas metálicas apresentam uma gama de materiais que apresentam boa resposta para aplicações em materiais catalíticos,⁹⁷ magnéticos⁹⁹ e optoeletrônicos.¹¹²

1.7 Hexacianoferratos metálicos

Os hexacianoferratos metálicos são um dos materiais mais utilizados na modificação de eletrodos. Dentro dessa classe, o hexacianoferrato de ferro(III), também conhecido como azul da Prússia (AP), merece destaque. O azul da Prússia foi descoberto em 1704 por Diesbach em sua fabricação de tintas e pigmentos, sendo posteriormente usado em tecidos, pinturas e decorações.¹¹³

O azul da Prússia (AP) é um composto de cor azul intensa, que tem uma estrutura cúbica de face centrada representada pela fórmula $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=14-16$). Duas estruturas distintas para o AP tem sido propostas, uma apresentando íons potássio, $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ (solúvel) e outra apresentando íons Fe^{3+} , $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ (insolúvel), ou seja, o que difere uma estrutura da outra é o excesso de íons férricos que substituem os íons K^+ nos sítios intersticiais. Na estrutura insolúvel, ocorre a falta de um quarto das unidades $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ na cela unitária, a fim de manter a eletroneutralidade. Esse arranjo confere algumas vacâncias na estrutura cristalina que são ocupadas por moléculas de água. Além disso, cada esfera de coordenação de cada centro de Fe^{III} ao redor da vacância é preenchida por moléculas de água.¹¹⁴ A Figura 6 mostra as duas estruturas propostas para o AP.

Figura 6. Ilustração da estrutura cúbica de AP (a) solúvel e (b) insolúvel.

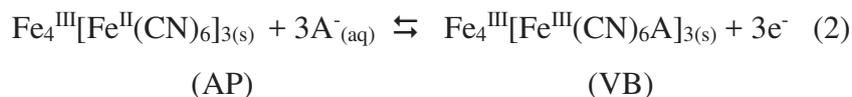
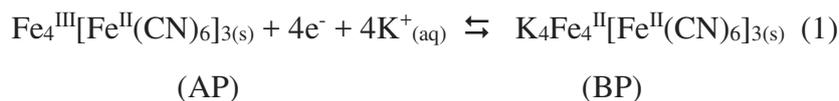


Fonte: NPG Asia Mater, 2010. ¹¹⁵

A estrutura do AP é composta por um sítio de Fe²⁺ e um sítio de Fe³⁺ ligados através de unidades C≡N dispostos em um arranjo cúbico tridimensional com caráter zeolítico. Esses interstícios permitem acomodar cátions, metais de transição e pequenas moléculas, graças ao equilíbrio de carga derivado dos diferentes estados de oxidação do ferro. Sua cor azul escura é característica da transferência de elétrons dos orbitais d de sítios de ferro vizinhos com diferentes estados de oxidação. Além disso, os sítios de Fe exibem diferentes estados de spin em seus elétrons, onde os Fe²⁺ coordenados pelos carbonos estão em configuração local de baixo spin e os Fe³⁺ coordenados pelos nitrogênios estão em configuração local de alto spin. ^{116, 117}

Além disso, o AP é um composto com estequiometria variável. Assim, a estrutura, de acordo com os materiais e procedimentos utilizados na sua síntese, pode conter íons co-precipitados, quantidades indefinidas de água, ferrocianeto hidrolisado e várias vacâncias na estrutura cristalina. ¹¹⁷

A formação de filmes finos de azul da Prússia sobre substrato condutor, juntamente com as primeiras evidências do processo redox associado, foi reportada pela primeira vez por Neff. A caracterização desses depósitos microcristalinos foi dificultada devido às discordâncias entre os autores sobre a composição estequiométrica dos diferentes produtos de oxidação e redução. No processo de redução do AP é formado um filme incolor denominado sal de Everitt ou branco da Prússia (BP) e no processo de oxidação um filme verde claro chamado verde de Berlin (VB). O processo redox na presença de um eletrólito contendo íons potássio, assumindo a fórmula do AP como [Fe^{III}Fe^{II}(CN)₆], pode ser representado pelas seguintes equações: ^{118, 119}



Existem diversas metodologias propostas para a síntese do AP, entre elas métodos químicos¹²⁰⁻¹²² e eletroquímicos.¹¹⁷ Os métodos químicos envolvem, em geral, a precipitação ou o crescimento do AP sobre partículas metálicas imobilizadas em matrizes como em nanotubos de carbono.¹²³ A síntese eletroquímica do AP traz muitas vantagens, uma vez que resulta em um produto altamente estável, com controle de tamanho e morfologia, além de ser um método reprodutível. A eletrodeposição do AP pode ocorrer na superfície de diversos materiais condutores, usando soluções precursoras contendo íons férricos/ferrosos e ferricianeto de potássio e aplicação adequada dos parâmetros eletroquímicos de acordo com a técnica escolhida. As técnicas eletroquímicas mais empregadas são a cronoamperometria e a voltametria cíclica. No caso da cronoamperometria, estudos mostram sucesso na aplicação de potenciais variados, tais como -0,4 ou 0,4 V (dependendo da solução precursora) por um determinado tempo escolhido. Na voltametria cíclica diversos intervalos de potencial podem ser escolhidos em uma determinada velocidade de varredura (em geral 50 mV s⁻¹).¹¹⁷

As aplicações envolvendo o AP são numerosas, incluindo, dispositivos electrocrômicos,¹²⁴ materiais adsorventes,¹²⁵⁻¹²⁷ baterias,¹²⁸⁻¹³¹ supercapacitores,^{121, 132-134} além de sensores para diversos analitos, como, peróxido de hidrogênio,¹³⁵ glicose,¹³⁶⁻¹³⁸ ácido úrico,¹³⁹ ácido ascórbico,¹⁴⁰ drogas anti-hipertensivas,¹⁴¹ mercaptocompostos,¹⁴² tiosulfato,¹⁴³ tióis¹⁴³ e catecolaminas¹⁴⁴.

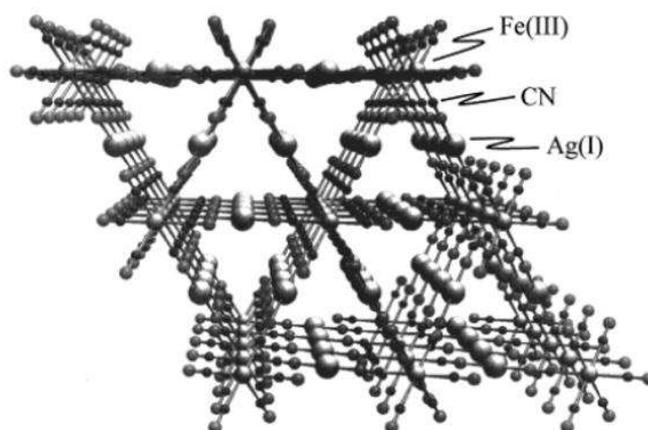
Além do azul da Prússia, a preparação de outros hexacianoferratos metálicos (HCFM) tem ganhado destaque na literatura. Esses materiais são chamados de análogos do AP.¹⁴⁵ Alguns dos metais estudados para substituir o Fe no AP e conseqüente formação do análogo são: Cu,^{126, 130, 133, 146-148} Pd,¹⁴⁹ In,¹⁵⁰ Ru,¹⁵¹ Co,¹⁵²⁻¹⁵⁷ Ni,^{88, 131-134, 154} Y,^{158, 159} V¹⁶⁰ e Ag.¹⁶¹⁻¹⁶⁴

Assim como o AP, os HCFM geralmente possuem estrutura cúbica de face centrada, com a seguinte repetibilidade sequencial: -NC-Fe-CN-M-NC. Os sítios de Fe e do outro íon metálico da estrutura (M) são tipicamente octaédricos e as cavidades zeolíticas (posições interticiais) são ocupadas por água e outros íons. Ao contrário do AP, a estrutura zeolítica diferenciada dos HCFM (principalmente em relação ao diâmetro

dos canais) permite o fluxo de diversos íons na sua estrutura, como Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} e Al^{3+} .¹⁶⁵

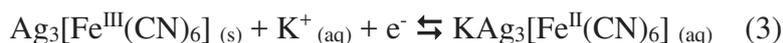
Os hexacianoferratos metálicos também podem ser sintetizados quimicamente ou por via eletroquímica. Neste último método, as propriedades dos filmes preparados, como morfologia e proporção estequiométrica entre os metais, dependem não apenas dos potenciais aplicados, mas também do número de ciclos empregados.¹⁴⁵ Os voltamogramas cíclicos dos filmes de HCFM revelam um ou mais picos reversíveis que dependem das quantidades estequiométricas dos metais na composição, da espessura do filme e da presença de contra íons para promover a eletroneutralidade de cargas no sistema.^{145, 165} Os hexacianoferratos de metais possuem estrutura cúbica de face centrada com coordenação octaédrica e 10,2 Å de largura em que os metais análogos e o ferro são ligados em $\text{N}\equiv\text{C}$ e $\text{C}\equiv\text{N}$, respectivamente. Bem como no AP, os hexacianoferratos podem acomodar água e cátions na sua estrutura para alcançar o equilíbrio de cargas.^{166, 167} Entre os diferentes HCFM, o hexacianoferrato de prata (HCFAg) tem atraído grande interesse de diversos pesquisadores, principalmente na sua aplicação como sensor.^{161-164, 168-174} Duas formas de síntese do HCFAg são descritas na literatura: químico e eletroquímico. O método eletroquímico é promissor porque gera filmes estáveis, com espessura e morfologia controlada. As cavidades do HCFAg podem ser ocupadas por Ag^+ e K^+ . A principal diferença da estrutura do HCFAg (Figura 7) em relação ao hexacianoferrato de ferro é a sua célula unitária hexagonal com tamanho de 7,02 Å.^{175, 176}

Figura 7. Estrutura romboédrica do HCFAg.



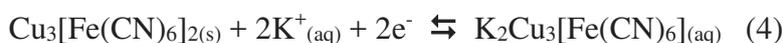
Fonte: Adaptado de Schoreder, 2000.¹⁷⁵

Na literatura não são encontrados estudos aprofundados envolvendo a caracterização do HCFAg, sendo que os trabalhos publicados estão concentrados em suas propriedades eletroquímicas. O HCFAg apresenta um par de picos redox bem definidos, os quais necessitam da entrada e saída de íons (como o potássio) das cavidades da estrutura para manter a eletroneutralidade do sistema, como mostrado pela reação abaixo:^{161-164, 175, 176}



Entre os diferentes tipos de análogos do azul da Prússia, o hexacianoferrato de cobre (HCFCu) é um dos materiais mais estudados. Filmes de HCFCu depositados eletroquimicamente em diferentes substratos foram descritos primeiramente por Nerff e colaboradores.^{177, 178} Nesse trabalho, a deposição foi realizada por voltametria cíclica usando um eletrodo de carbono vítreo. Os filmes de HCFCu apresentam boa estabilidade eletroquímica e potencial para aplicações em diferentes áreas, como supercapacitores,¹³³ baterias,^{130, 179} sensores para diversos tipos de analitos,^{125, 146, 148, 180-182} e materiais adsorventes.¹²⁶

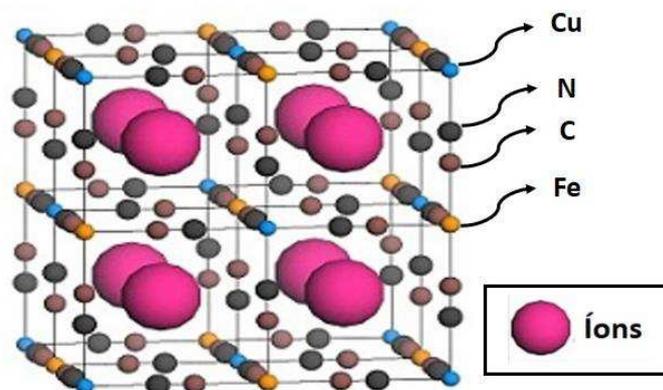
Tacconi e Rajeshuar¹⁴⁵ mostraram duas possíveis estruturas para o HCFCu: $\text{K}_2\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ e $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Nesse mesmo trabalho, os autores mostraram que o HCFCu possui um comportamento eletrocromico, mudando da cor marrom avermelhado para amarelo conforme o potencial aplicado.¹⁴⁵ Estudos por VC do HCFCu mostram que esse material exibe um par redox bem definido, reversível e que depende da entrada e saída de cátions da estrutura. Assim, a equação que representa esse processo redox (levando em consideração íons K^+) está representada na equação 4:¹⁷⁷



Siperco e Kuwana¹⁷⁷ realizaram a síntese eletroquímica de HCFCu e relataram que o tempo de vida do filme, avaliado por sucessivas ciclagens eletroquímicas, depende de diversos fatores, como: velocidade de varredura, eletrólito, espessura do filme e intervalo de potencial utilizado. Além disso, o HCFCu não permite o fluxo dos mesmos cátions que o AP por um efeito de tamanho, pois no composto de cobre íons como Na^+ e Li^+ não conseguem ser inseridos nas cavidades da estrutura. A largura e diâmetro de cada célula unitária são de 10 e 3,2 Å, respectivamente. Os íons potássio e amônio, com

diâmetro hidratado de aproximadamente 2,4 Å podem facilmente permear as cavidades do HCFCu e gerar corrente faradaica durante o processo eletroquímico.^{177, 183} A Figura 8 mostra a estrutura ideal para o hexacianoferrato de cobre.

Figura 8. Ilustração da estrutura cúbica de face centrada do HCFCu .



Fonte: Adaptado de Wessells, 2011.¹³⁰

1.8 Utilização de hexacianoferratos de prata e cobre em sensores eletroquímicos

Os hexacianoferratos metálicos atraem muita atenção de pesquisadores de todas as áreas. As propriedades eletroquímicas excepcionais dos hexacianoferratos fazem deles ótimos materiais para aplicação em sensores e biossensores, com preparação de nanocompósitos desse material com diferentes estruturas, como nanotubos de carbono,^{136, 176, 180, 184, 185} grafeno,^{146, 186-188} OG^{83, 154, 185, 189} e OGr.^{134, 135, 158, 159, 190, 191} O HCFAg têm sido explorado como sensor para diferentes analitos, como moléculas biológicas e íons. A Tabela 1 apresenta os principais analitos estudados na literatura para eletrodos modificados com o HCFAg e seus compósitos.

Tabela 1. Principais analitos estudados na literatura com eletrodos modificados com HCFAg.

Analito	Eletrodo	Constituintes do filme	Ref.
isoniazida	Eletrodo impresso de carbono	Nanopartículas de HCFAg	163
fenol	ECV	Nanotubos de carbono de parede múltipla/Nafion/ HCFAg	176
L-cisteína	Eletrodo de pasta de grafite	Silsesquioxano/4-amina-3-hidrazina-5-mercapto-1,2,4-triazol /HCFAg	171
Fe ^{III}	Eletrodo de pasta de grafite	HCFAg	192
K ⁺	Eletrodo de prata	HCFAg	172
Ag ⁺	Eletrodo de prata	HCFAg	173
BHA	Eletrodo de pasta de grafite	HCFAg	174
Ácido ascórbico, dopamina e ácido úrico	ECV	Nanotubos de carbono/ HCFAg	162
Cianeto	ECV	Nanotubos de carbono de parede múltipla/ HCFAg	161

Fonte: A autora, 2017.

Os estudos envolvendo a aplicação de filmes compósitos com HCFCu mostram que tal composto é promissor na detecção de diversos analitos, incluindo moléculas orgânicas e íons. Na Tabela 2 são relatados os principais trabalhos envolvendo o emprego de filmes compósitos com HCFCu.

Tabela 2. Principais analitos estudados na literatura com eletrodos modificados com HCFCu.

Analito	Eletrodo	Constituintes do filme	Ref.
Sulfito	ECV	Polianilina/HCFCu	182
captopril	ECV	Grafeno/HCFCu	146
L-cisteína	Eletrodo de pasta de carbono	Hexacianoferrato de cobre e cobalto	152
Dióxido de enxofre	Eletrodo de grafite	HCFCu	193
Hidroquinona	Eletrodo de sílica	HCFCu/ filme de platina	194
Sulfito	Eletrodo de pasta de carbono	HCFCu/nanotubo de carbono	184
L-triptofano	Eletrodo de pasta de carbono	HCFCu/nanopartículas de ouro	195
Peróxido de hidrogênio	ECV	Cu ²⁺ /HCFCu	196
L-cisteína	Eletrodo de grafite	HCFCu	197
Ascorbato	Eletrodo de filme de carbono	HCFCu	198
Glicose	ECV	Polipirrol/HCFCu	199

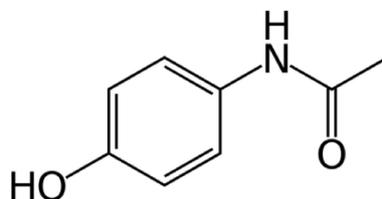
Fonte: A autora, 2017.

1.9 Determinação de captopril e paracetamol

O paracetamol (PA) é um antipirético e analgésico de uso muito comum. Sua fórmula estrutural é mostrada na Figura 9. É usado para tratamento de dores fracas, febres e, em alguns casos, no tratamento de dores causadas por câncer. Quando utilizado na dosagem adequada não gera nenhum efeito colateral prejudicial. Entretanto, overdoses podem gerar metabólitos tóxicos que podem se acumular no fígado e causar danos hepatotóxicos e nefratotóxicos.²⁰⁰ Sendo assim, para o monitoramento de PA em fluidos biológicos e composições farmacéuticas existe grande demanda. Existem na literatura, várias metodologias eletroanalíticas e diversos tipos de eletrodos têm sido estudados para obter análises rápidas, de baixo custo e alta sensibilidade.^{102, 201-205} Entre os eletrodos se

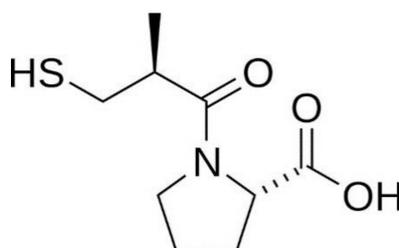
destacam os modificados com derivados do grafeno^{200, 201} e hexacianoferratos,¹⁵⁸ nanopartículas metálicas^{180, 206, 207} e polímeros condutores,^{208, 209} por apresentarem elevada sensibilidade, faixa linear ampla e baixos valores de LD e limite de quantificação (LQ).

Figura 9. Estrutura molecular do PA.



O captopril (CAP) é usado no tratamento de hipertensão e alguns casos de insuficiência cardíaca congestiva. A fórmula estrutural de CAP é apresentada na Figura 10. Diferente do PA, o CAP apresenta efeitos secundários indesejáveis mesmo quando utilizado nas dosagens adequadas. O CAP possui dois enantiômeros: S-CAP e R-CAP. O enantiômero responsável pelo tratamento de hipertensão arterial é o S-CAP. O R-CAP é um subproduto indesejado da síntese de CAP.²¹⁰ Dessa maneira, a quantificação de CAP é importante para monitoramento em fluidos biológicos e controle de qualidade do fármaco. Muitos estudos para detecção e quantificação de CAP têm sido frequentemente propostos. Os estudos apresentam uma gama extensa de técnicas eletroanalíticas e eletrodos aplicados. Em busca de elevada sensibilidade, baixos valores de LD e LQ, análises rápidas e ampla faixa analítica; os eletrodos modificados são promissores. Existem estudos relatando o bom desempenho de eletrodos modificados com derivados do grafeno,^{211, 212} 146, 156, 210, 211 hexacianoferratos,^{146, 156, 210} catecol e²¹¹ ferrocenodicarboxilato.²¹³

Figura 10. Estrutura molecular do captopril.



2 Objetivos

2.1 Objetivos Gerais

O presente trabalho tem como objetivo geral a síntese eletroquímica de filmes nanocompósitos de óxido de grafeno reduzido e hexacianoferratos de cobre e de prata através de uma reação heterogênea entre as espécies metálicas presentes nos filmes de OGr/Ag e OGr/Cu e uma solução de ferricianeto de potássio, visando sua possível aplicação em sensores para determinação de captopril e paracetamol.

2.2 Objetivos específicos

- Síntese eletroquímica de filmes de óxido de grafeno reduzido
- Síntese eletroquímica de filmes nanocompósitos do tipo OGr/Cu e OGr/Ag;
- Utilização dos filmes de OGr/Ag e OGr/Cu na preparação de hexacianoferratos de cobre e prata;
- Caracterização dos filmes preparados nas etapas anteriores através de diferentes técnicas, visando a análise elementar, microscópica, espectroscópica e eletroquímica dos materiais;
- Estudo da potencialidade de sua aplicação dos diferentes materiais preparados em sensores para determinação de captopril e paracetamol.

3 Prodecimento Experimental

3.1 Reagentes

Para o preparo das soluções foi utilizada água destilada de um sistema de destilação Mili Q Plus da Milipore, resistividade $>18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ (Bedford, MA, EUA). A Tabela 3 lista todos os reagentes utilizados, a sua procedência e também a sua pureza.

Tabela 3. Reagentes utilizados no desenvolvimento do trabalho.

Reagentes	Fórmula química	Procedência	Pureza (m/m)	%
Ácido nítrico	HNO_3	Vetec	65%	
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Synth	95-98%	
Ácido fosfórico	H_3PO_4	Vetec	85%	
Hidróxido de potássio	KOH	Synth	PA	
Cloreto de potássio	KCl	Synth	PA	
Hidrogenofosfato de sódio dibásico	Na_2HPO_4	Sigma Chemical company	98%	
Ferricianeto de potássio	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Synth	PA	
Óxido de grafite	---	CN Shanghai	90%	
Grafite	---	Alfa Aesar	99,8%	
Paracetamol	$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$	Synth	PA	
Captopril	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$	Attivos Magistrais	PA	
Nitrato de prata	AgNO_3	Sigma -Aldrich	99%	
Citrato de sódio	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$	Panreac	PA	

Sulfato de cobre	CuSO ₄ . 5 H ₂ O	Synth	98%
Sulfato de potássio	K ₂ SO ₄	Sigma Aldrich	98%
FTO	---	Flexitec	---
Eletrodo de carbono vítreo	---	BASi Inc.	---

Fonte: A autora.

3.2 Síntese dos filmes nanocompósitos

3.2.1 OGré

A formação do filme de OGré foi realizada utilizando uma dispersão de óxido de grafeno (1,0 mg mL⁻¹) em solução de Na₂HPO₄ 0,05 mol L⁻¹. A célula eletroquímica foi constituída por um eletrodo de trabalho miniaturizado de Ag/AgCl (KCl 3 mol L⁻¹),²¹⁴ um fio de platina como contra eletrodo e diferentes eletrodos de trabalho (ECV, ouro, FTO) de acordo com a técnica de caracterização a ser empregada. O método eletroquímico utilizado foi a voltametria cíclica, com janela de potencial de 0,0 a -1,5 V, velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹ e aplicação de 10 ciclos voltamétricos. Com o intuito de maximizar o processo de eletrodeposição, a dispersão precursora permaneceu sob agitação magnética constante durante todo o experimento. O eletrólito foi purgado com N₂ por 15 minutos antes do início da eletrossíntese. Terminado esse tempo, o sistema permaneceu sobre pressão positiva até o final do experimento.

3.2.2 Síntese dos filmes nanocompósitos OGré/Ag

A eletrodeposição do filme de OGré/Ag foi realizada nas mesmas condições descritas no item 3.2.1, com a adição de 5,0 mmol L⁻¹ de AgNO₃. O óxido de grafite empregado na síntese de OGré/Ag foi adquirido pronto para ser utilizado, sem tratamento prévio. Foi utilizado um pseudo eletrodo de referência composto por um fio de prata recoberto com AgCl imerso em solução 3,0 mol L⁻¹ de KNO₃. Esse eletrodo foi calibrado contra um eletrodo de Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹) usando uma solução 1,0 mmol L⁻¹ de

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A utilização do pseudo eletrodo de referência foi para evitar a precipitação dos íons prata na forma de AgCl na solução precursora.

3.2.3 Síntese dos filmes OGr/Cu

Os filmes de OGr/Cu foram preparados eletroquimicamente a partir de uma dispersão de $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ de OG em eletrólito de Na_2HPO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de solução de sulfato de cobre e $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ citrato de sódio. Nessa síntese, o grafite adquirido comercialmente na forma de flocos passou por processo de oxidação através do método de Hummers modificado, para gerar o óxido de grafite utilizado para a dispersão do OG. A solução de citrato de sódio foi introduzida para evitar a precipitação dos íons Cu^{2+} na forma de $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$. A síntese eletroquímica ocorreu em janela de potencial entre $0,5$ e $-1,5 \text{ V}$ com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} durante 10 ciclos. As demais condições utilizadas foram as mesmas descritas no item 3.2.2.

3.2.4 Síntese dos filmes de OGr/HCF Cu e OGr/HCF Ag

Após a síntese eletroquímica dos filmes de OGr/Ag e OGr/Cu, os eletrodos modificados passaram por lavagem com imersão dos mesmos em um béquer contendo água destilada por três vezes, com posterior secagem por 15 minutos. Posteriormente, cada eletrodo foi ciclado em uma solução contendo 10 mmol L^{-1} de ferricianeto de potássio e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de potássio em janela de potencial de $0,0$ a $1,0 \text{ V}$. A velocidade de varredura foi de 25 mV s^{-1} durante 17 ciclos voltamétricos para o eletrodo de OGr/Cu e 6 ciclos para o eletrodo de OGr/Ag.

3.3 Estudos eletroquímicos

3.3.1 Resposta voltamétrica dos eletrodos modificados na presença de eletrólito suporte

Os eletrodos de carbono vítreo (ECV) modificados com os respectivos filmes de OGr, OGr/Ag, OGr/Cu, OGr/AgHCF e OGr/CuHCF foram analisados por meio de voltametria cíclica numa janela de varredura de $0,0$ a $1,0 \text{ V}$ a 50 mV s^{-1} em eletrólito suporte de sulfato de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em um total de 50 ciclos.

3.3.2 Estudo da velocidade de varredura dos eletrodos modificados

Para verificar a influência da velocidade de varredura no desempenho voltamétrico dos eletrodos modificados foram feitas diversas varreduras, utilizando a voltametria cíclica, numa janela de potencial de 0,0 a 1,0 V em eletrólito suporte de K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} . As velocidades de varreduras foram estudadas de 10 a 100 mV s^{-1} , com aumento de 10 em 10 mV s^{-1} , consecutivamente.

3.3.3 Estudo da estabilidade dos eletrodos modificados em diferentes valores de pH

Os eletrodos modificados com OGre/HCFAg e OGre/HCFCu tiveram sua estabilidade frente à diferentes valores de pH de eletrólitos (K_2SO_4 0,1 mol L^{-1}) estudada por voltametria cíclica em uma velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} em intervalo de potencial de 0,0 a 1,0 V.

3.3.4 Determinação cronoamperométrica de CAP e PA nos eletrodos modificados

A determinação cronoamperométrica de CAP e PA foi realizada em tampão fosfato pH= 2 preparado com solução 0,1 mol L^{-1} com pH corrigido com H_3PO_4 concentrado e KOH 3,0 mol L^{-1} quando necessário. As soluções padrões dos analitos foram feitas em tampão fosfato. As detecções foram feitas acopladas a uma célula BIA. O potencial utilizado foi 0,73 V para os filmes de OGre/HCFAg.

3.4 Técnicas de caracterização

3.4.1 Difratometria de raios X

As medidas de difratometria de raios X foram obtidas em uma difratômetro modelo Shimadzu XRD 6000, usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) utilizando 40 kV e 30 mA em um intervalo de 5 a 80° no modo 2 Θ com passo de 0,02° e com acumulação de 1 s. As medidas de DRX foram realizadas no Laboratório Multiusuário (LMIQ- UFU) do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

3.4.2 Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram obtidas em um espectrômetro LabRAM HR evolution da Horiba Scientific, a partir do software LabSpec 6. O laser

utilizado foi de He-Ne (632,8 nm) com potência de incidência de 2,0 mW. Os espectros foram obtidos para amostras na forma de filme depositados em substratos de ouro (OGre, OGr/Ag e OGr/HCFAG). As medidas foram realizadas no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores - LNMIS do Departamento de Física da Universidade Federal de Uberlândia. Foram realizadas cinco acumulações com tempo de 10 s para cada espectro na região de 200 a 3500 cm^{-1} .

As medidas dos filmes de OGr, OGr/Cu e OGr/HCFCu depositados em placas de FTO, foram realizadas em um espectrofotômetro Renishaw, acoplado a um microscópio óptico com resolução espacial de 1 μm . O laser utilizado foi de He-Ne (632,8 nm) com potências de incidência de 2 mW. As medidas foram realizadas no Grupo de Química de Materiais (GQM) na Universidade Federal do Paraná (UFPR) em Curitiba. As demais condições utilizadas foram iguais as descritas anteriormente.

A deconvolução das bandas dos espectros foi realizada utilizando-se o programa Origin 9.1, através de *fitting multi-peaks* Lorentziano.

3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens dos filmes de OGr, OGr/Cu e OGr/HCFCu foram adquiridas em um equipamento Mira FEG-SEM (TESCAN) operado a 10 kV utilizando um detector “*In Beam*” de elétrons secundários. As amostras foram analisadas na forma de filmes sem o emprego do processo de metalização. Esse equipamento está locado no laboratório do Grupo de Química de Materias da Universidade Federal do Paraná.

Os filmes de OGr, OGr/Ag e OGr/HCFAG foram analisados em um microscópio Vega 3 TESCAN operado a 5 kV usando um detector de elétrons secundários. Este equipamento está locado no Laboratório Multiusuário (LMIQ- UFU) do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia. Os filmes não tiveram tratamento prévio para as análises.

A análise elementar dos filmes foi realizada por meio de um espectrômetro de energia dispersiva modelo INCA X-ACT Oxford.

A contagem e estimativa do tamanho das nanopartículas foram realizadas a partir do software Image J.

3.4.4 Medidas eletroquímicas

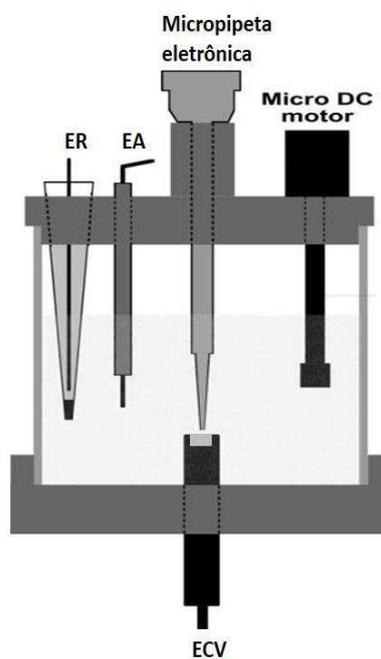
As medidas eletroquímicas foram conduzidas em um potenciostato PGSTAT12 Metrohm Autolab. Os dados foram adquiridos usando o software Nova 2.0. Os experimentos foram realizados em uma célula eletroquímica com capacidade de 10 mL.

3.5 Sistema “*Batch inject analysis*” (BIA)

A célula BIA utilizada neste trabalho possui capacidade de volume de aproximadamente 200 mL. É constituída por um cilindro de vidro com uma base inferior de PVC. Na base inferior, há um orifício central onde é acoplado o eletrodo de trabalho. Desse modo, o eletrodo de trabalho fica em configuração “*wall jet*” e as soluções contendo os analitos são injetadas diretamente na superfície do eletrodo de trabalho. A tampa superior é removível e possui quatro orifícios. O orifício central acomoda a pipeta eletrônica, que é posicionada de forma a ficar aproximadamente 2 mm distante do eletrodo de trabalho e em posição oposta. Um orifício lateral permite o uso de um agitador externo que reduz o envenenamento do eletrodo de trabalho. Os outros dois orifícios acomodam o eletrodo de referência e auxiliar.²¹⁵

As injeções foram feitas com uma pipeta eletrônica (Eppendorf® Multipette stream) utilizando uma ponteira de capacidade de volume de 1,0 mL. A pipeta eletrônica possui vazão (28, 33; 43; 56; 75; 100; 113; 153; 193; 257 e 345 $\mu\text{L s}^{-1}$) e volume (entre 100 e 1000 μL) controlados eletronicamente. As vantagens do uso da pipeta eletrônica estão associadas com a precisão, a possibilidade de otimização de parâmetros como velocidade de despejamento, facilidade no manuseio e rapidez nas análises²¹⁶ A Figura 11 é uma representação esquemática de uma célula BIA.

Figura 11. Ilustração da célula BIA utilizada no trabalho, onde ER é o eletrodo de referência, EA é o eletrodo auxiliar e o micro motor DC para implementar agitação da solução caso seja necessário.



Fonte: Adaptado de Pereira et al, 2012.²¹⁷

4 Resultados e discussão

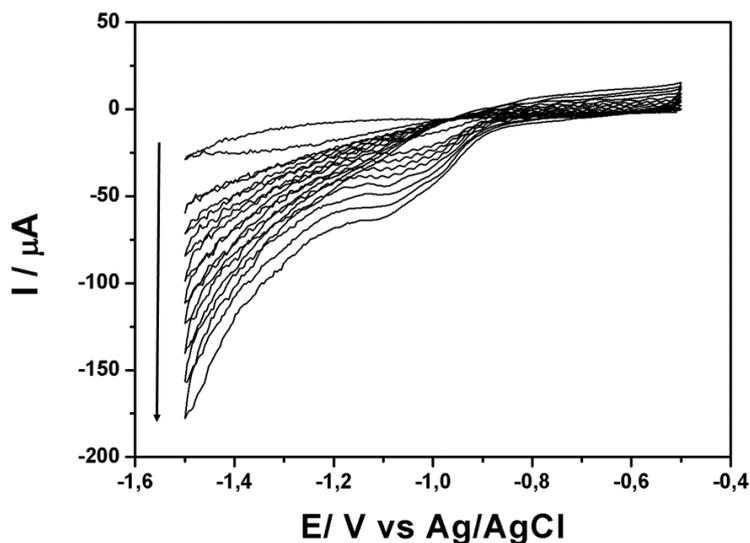
Os resultados serão apresentados em duas partes: a primeira referente à caracterização e aplicação dos filmes nanocompósitos de OGr_e, OGr_e/Ag e OGr_e/HCFAg e a segunda correspondente ao OGr_e, OGr_e/Cu e o OGr_e/HCFCu, constituindo as caracterizações estruturais, espectrocópicas, microscópica, elementar e eletroquímica, além da aplicação dos filmes na detecção de CAP e PA através do estudo qualitativo do comportamento dos materiais frente aos diferentes analitos e estudo quantitativo através da cronoamperometria acoplada à célula BIA.

4.1 Síntese e caracterização dos filmes de OGr_e, OGr_e/Ag e OGr_e/HCFAg

4.1.1 Síntese eletroquímica de OGr_e

A Figura 12 mostra 10 voltamogramas cíclicos em uma dispersão precursora contendo 1,0 mg mL⁻¹ de OG em 0,05 mol L⁻¹ de Na₂HPO₄, utilizando uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹. A concentração de OG na dispersão utilizada neste trabalho foi igual à de um trabalho da literatura.²¹⁸ A célula eletroquímica permaneceu sobre atmosfera inerte de N₂ para evitar competição entre a redução dos grupos funcionais do OG e do O₂ solubilizado na dispersão. Nota-se um constante aumento na intensidade de corrente ao longo dos ciclos, indicando a formação do OGr_e.⁷⁸ Também observa-se uma diminuição dos picos na região entre -1,0 e -1,5 V, referente ao processo irreversível de redução dos grupos funcionais do OG e conseqüente deposição do OGr_e na superfície do eletrodo.³⁸

Figura 12. Síntese eletroquímica do filme de OGré na superfície do ECV. As varreduras cíclicas foram feitas $\nu= 10 \text{ mV s}^{-1}$ em uma dispersão contendo $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ de OG em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2HPO_4 sob agitação magnética e atmosfera de nitrogênio.

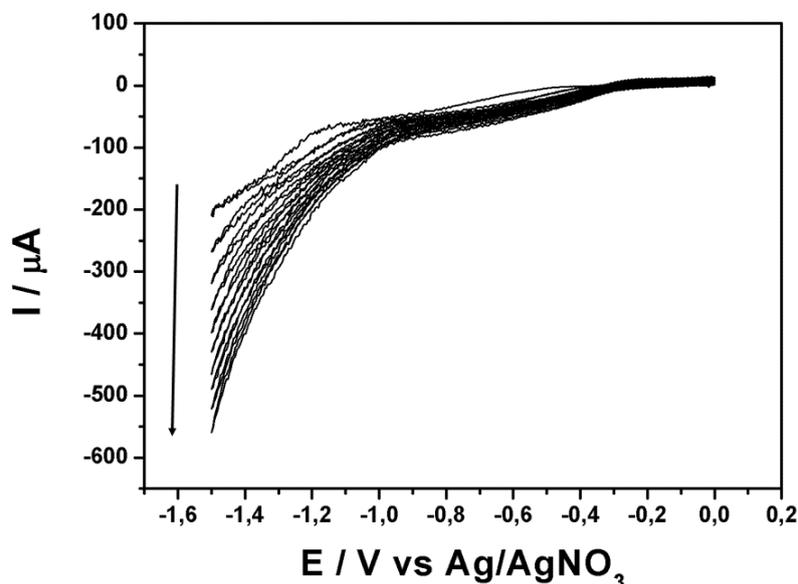


Fonte: A autora, 2017.

4.1.2 Síntese eletroquímica do OGré/Ag

Na Figura 13 são apresentados os voltamogramas cíclicos da redução concomitante do OG e os íons Ag^+ , derivados da presença do AgNO_3 ($5,0 \text{ mmol L}^{-1}$) no eletrólito. Nos voltamogramas é notável que os íons Ag^+ são reduzidos simultaneamente com as folhas de OG. As nanopartículas de prata geram maior estabilidade ao filme, sendo que a corrente envolvida no processo é muito superior quando comparada com a síntese do filme de OGré. Esse fato está relacionado com a presença concomitante de um material condutor (Ag) entre as folhas do OGré.^{75, 78}

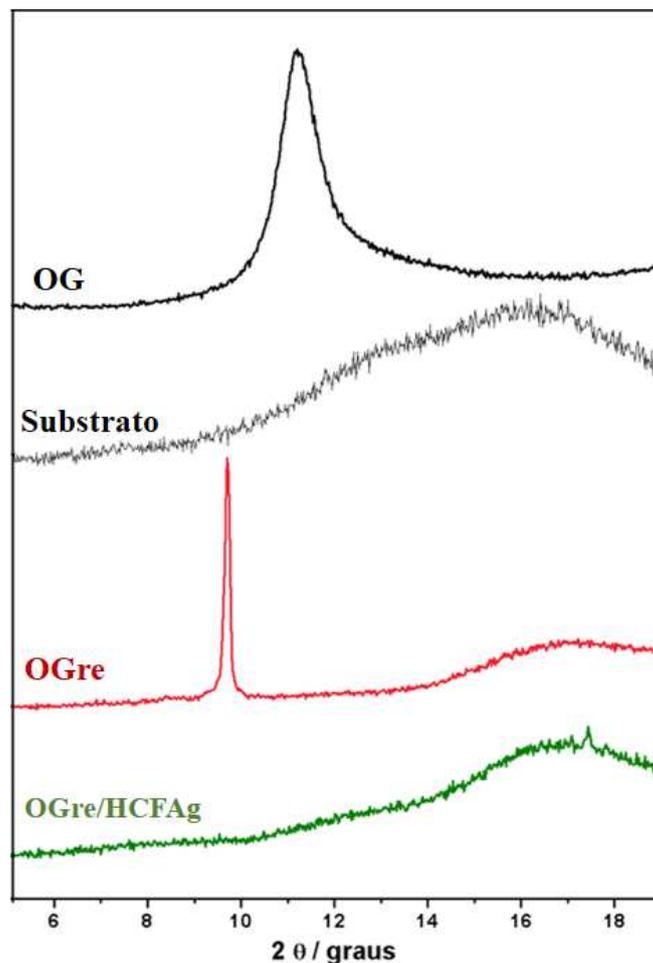
Figura 13. Voltamogramas cíclicos referente à síntese do filme OGr/Ag utilizando $\nu=10 \text{ mV s}^{-1}$ em uma dispersão precursora contendo $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de AgNO_3 , $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ de OG em eletrólito de suporte contendo $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2HPO_4 . A solução foi mantida sob agitação magnética e atmosfera de nitrogênio.



Fonte: A autora, 2017.

Outra característica importante resultante da presença de HCFAg, é que com a adição dessas espécies no meio ocorre a redução completa do óxido de grafeno a OGr. Essa redução completa não é possível sem a presença de HCFAg, tendo em vista que o difratograma referente ao OGr (Figura 14) ainda apresenta o pico 002 em $9,65^\circ$, referente a um espaçamento de interfolhas de 0,80-0,83 nm, característico do GO, que possui grupos funcionais oxigenados e maior espaço interfolhas..³⁸ Tal pico não é observado no difratograma do filme nanocompósito OGr/HCFAg após a aplicação dos ciclos voltamétricos. Os difratogramas de raios X foram realizados em um intervalo 2θ de $5-80^\circ$ entretanto, os picos referentes ao substrato FTO dominaram o gráfico. Sendo assim, não foi possível retirar informações das demais áreas do difratograma. Tal fato também ocorreu para os espectros na região do infravermelho, impossibilitando o estudo dos mesmos.

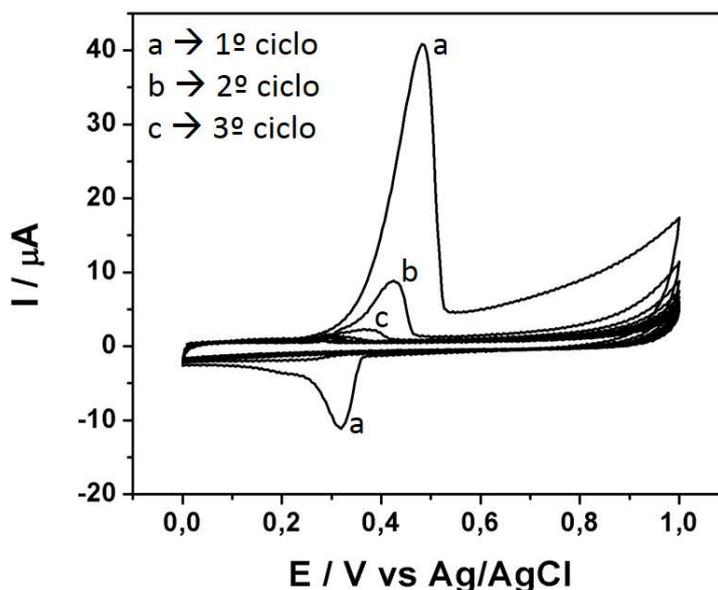
Figura 14. Difratoograma de raios X de OG, substrato de FTO, filme de OGr e filme de OGr/HCFAg.



Fonte: A autora, 2017.

A presença de prata sobre a superfície do eletrodo foi confirmada por voltametria cíclica em eletrólito de suporte contendo K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a uma velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} com a aplicação de 10 ciclos voltamétricos. O voltamograma da Figura 15 mostra a presença de dois picos: um pico de corrente anódica em $0,50 \text{ V}$, atribuído à oxidação das nanopartículas de prata,²¹⁹ e a consequente redução de Ag^+ em $0,35 \text{ V}$. Com o aumento do número de ciclos esses picos diminuem de intensidade, até completa ausência após a aplicação de 3 ciclos (voltamograma c), indicando que as partículas de prata são removidas do material carbonáceo após esse processo.²¹⁹

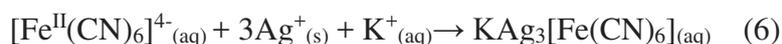
Figura 15. Voltamogramas cíclicos de OGrE/Ag em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em $v=25 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: A autora, 2017.

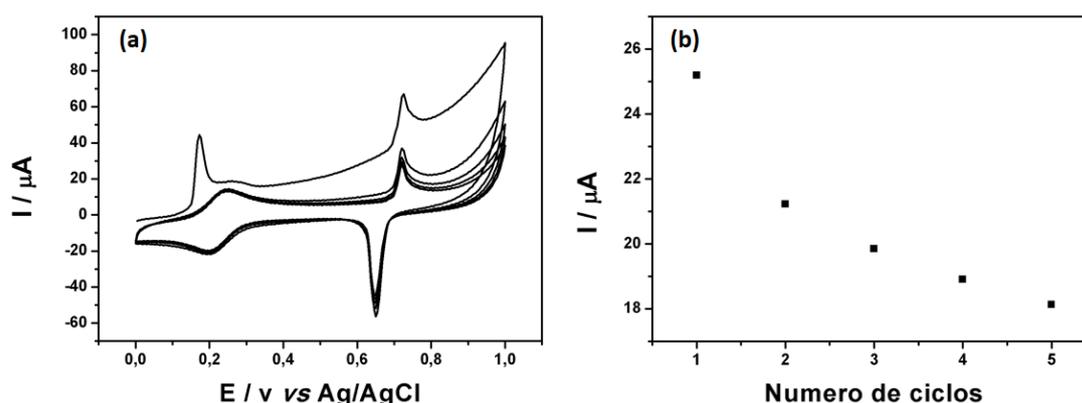
4.1.3 Síntese eletroquímica do filme OGrE/HCFAg

A síntese do filme nanocompósito contendo o hexacianoferrato ocorreu através da aplicação de 10 ciclos voltamétricos do filme de OGrE/Ag, produzido na etapa anterior, em uma solução contendo $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de ferricianeto de potássio e K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A Figura 16 mostra os voltamogramas cíclicos referentes à formação do HCFAg. O primeiro ciclo é caracterizado pela presença de um pico em $0,17 \text{ V}$, atribuído à oxidação das nanopartículas de prata presentes no filme de OGrE/Ag. Também se observa um par redox em $0,73/0,65 \text{ V}$ característico do sistema ferri/ferro, derivado do $K_3[Fe(CN)_6]$ em solução. Outro par redox pode ser visto em $0,71/0,63 \text{ V}$ correspondendo ao HCFAg formado. A eletrossíntese do HCFAg ocorre através de uma reação heterogênea entre as nanopartículas de prata presentes do filme de rGO e o ferricianeto em solução. Quando o potencial é ciclado o $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$ é reduzido a $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$, e este último reage com a prata, formando instantaneamente o $KAg_3[Fe(CN)_6]$, como mostrado pelas equações 5 e 6: 162, 172, 220



A eletrossíntese dos filmes nanocompósitos OGre/HCFAg foi avaliada durante a aplicação de 6 ciclos voltamétricos. À medida que as ciclagens ocorrem, a intensidade de corrente dos picos começa a diminuir, como mostra a Figura 15-b. É notável que a síntese do HCFAg ocorre no ciclo inicial. Após o primeiro ciclo ocorre uma diminuição da quantidade das nanopartículas de prata disponíveis para formação do hexacianoferrato, com conseqüente decréscimo da intensidade de corrente. Esse resultado é corroborado pelos dados de voltametria cíclica mostrados na Figura 14, os quais mostram que partículas de prata são oxidadas e conseqüentemente removidas do filme com o aumento do número de ciclos. Sendo assim, foi fixado o número de 2 ciclos voltamétricos para a síntese do HCFAg.

Figura 16. (a) Voltamogramas cíclicos referentes à formação do $\text{KAg}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. (b) Gráfico do número de ciclos aplicados na síntese de AgHCF *versus* intensidade de corrente do pico localizado em 0,71 V.



Fonte: A autora, 2017.

4.1.4 Caracterização eletroquímica

A Figura 17 mostra o voltamograma cíclico do filme de OGre/HCFAg em K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em uma velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} . O voltamograma é caracterizado pela presença de um par redox (0,70/0,65 V) característico do hexacianoferrato de prata. O processo redox é atribuído à oxidação dos sítios de Fe^{II} na estrutura, com a eletroneutralidade do sistema sendo mantida pela saída e entrada dos íons potássio, de acordo com a equação abaixo:¹⁶³

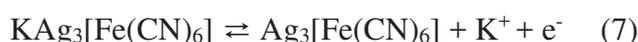
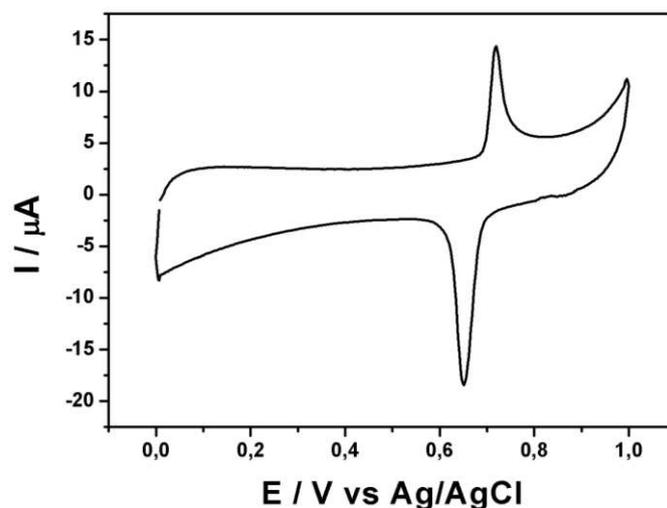


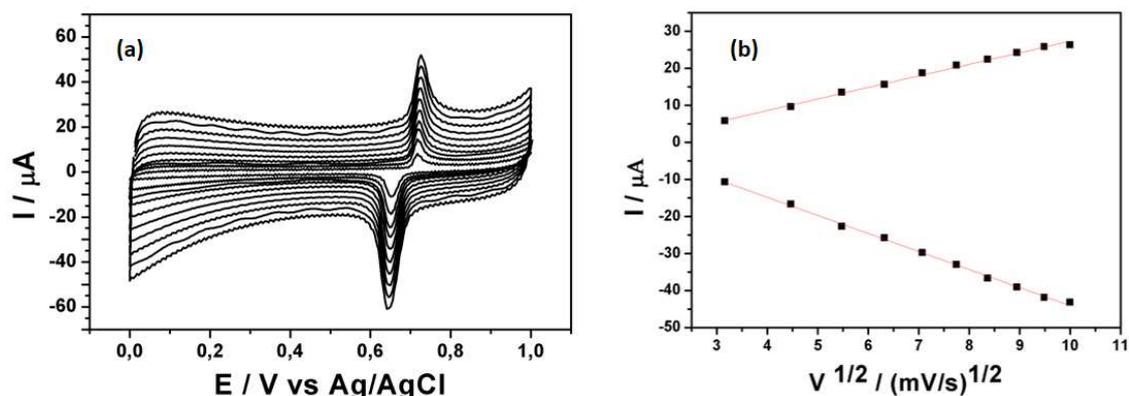
Figura 17. Voltamograma cíclico do filme de OGr/HCFAG em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com $\nu=25 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: A autora, 2017.

A influência da velocidade de varredura no processo redox do filme de OGr/HCFAG foi estudada por voltametria cíclica em eletrólito de suporte K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, variando-se a velocidade de varredura de 10 a 100 mV s^{-1} . Na Figura 18-a são apresentados os voltamogramas cíclicos de acordo com o aumento da velocidade de varredura e na Figura 18-b as curvas de intensidade de corrente *versus* a raiz quadrada da velocidade de varredura referente aos picos catódicos e anódicos. O gráfico presente na Figura 18-b mostra uma relação linear para ambos os picos anódico e catódico, com coeficientes de correlação linear de 0,995 e 0,998, respectivamente. Esse resultado indica que o processo redox envolvendo o HCFAG é controlado pela difusão do K^+ dentro e fora da estrutura.¹⁶³

Figura 18. (a) Voltamogramas cíclicos referentes à variação da velocidade de varredura (10-100 mV s^{-1}) em K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} . (b) Curva da raiz quadrada da velocidade de varredura em função da intensidade de corrente dos picos catódico e anódico.



Fonte: A autora, 2017.

A VC permite obter informações cinéticas e termodinâmicas importantes sobre o processo redox que ocorre em um eletrodo. Um processo eletródico é considerado reversível quando a reação de transferência de carga é muito rápida e o eletrodo permanece quase sempre em equilíbrio, assim o transporte de massa (geralmente difusional) é a etapa determinante da cinética do processo. O processo irreversível ocorre quando uma ou mais reações de transferência de carga determinam a velocidade do processo eletroquímico. Entre esses dois tipos de processo tem-se ainda o comportamento quase-reversível, em que o processo eletroquímico é comandado tanto pela reação de transferência de carga quanto pelo transporte de massa. A diferença entre os potenciais de corrente catódica (E_{pc}) e anódica (E_{pa}) pode ser usado como um critério: se a diferença for próxima a 59 mV o processo é reversível. Outro critério importante é verificar se a razão entre I_{pa}/I_{pc} é independente da velocidade de varredura ($I_{pa}/I_{pc}=1$).²²¹

Conforme apresentado na Tabela 4, os valores de ΔE_p para todas as velocidades se aproximam do valor ideal, indicando uma boa reversibilidade do sistema.

Tabela 4. Dados obtidos a partir do estudo da influência da velocidade de varredura nos filmes nanocompósito de OGrE/HCFAg.

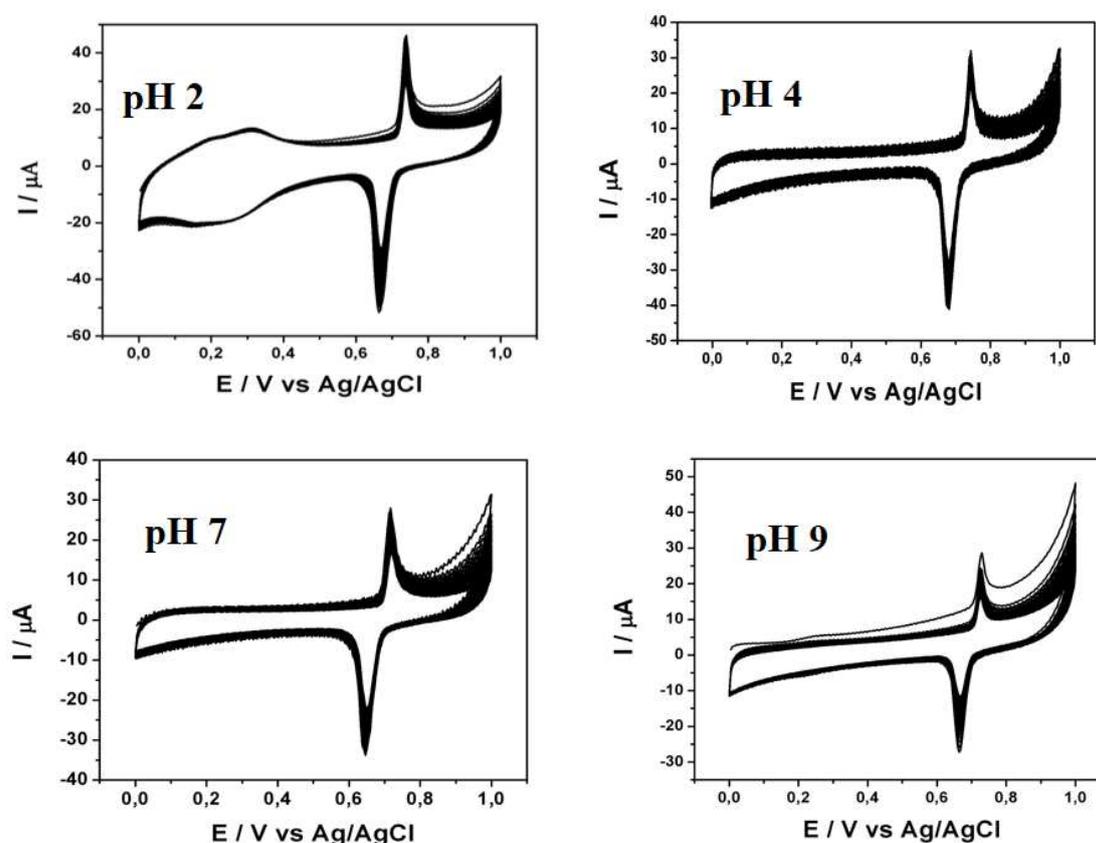
$v / \text{mV s}^{-1}$	E_{pc} / V	E_{pa} / V	$\Delta E_p / \text{mV}$	I_{pa}/I_{pc}
10	0,65	0,72	66	0,63
20	0,65	0,72	67	0,63
30	0,65	0,72	70	0,61
40	0,65	0,72	71	0,62
50	0,65	0,72	72	0,62
60	0,65	0,72	75	0,61
70	0,65	0,72	75	0,63
80	0,65	0,72	78	0,63
90	0,65	0,72	78	0,61
100	0,65	0,72	66	0,62

Fonte: A autora, 2017.

No entanto, a razão I_{pa}/I_{pc} difere bastante do valor unitário, indicando um processo quase-reversível. A obtenção de um valor menor do que 1 para a relação de intensidade entre os picos para todas as velocidades mostra que ocorre uma maior dificuldade no processo de saída dos íons K^+ (pico anódico), quando comparado com o regime de entrada de cátions (pico catódico).

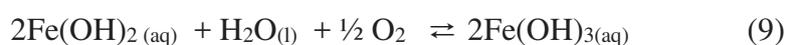
A influência do valor de pH do eletrólito foi avaliada para o filme de OGrE/HCFAg variando-se o valor de 2 a 9 (Figura 19). O eletrólito de suporte escolhido foi o sulfato de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, e a correção dos valores de pH foi realizada adicionando-se soluções de KOH e H_2SO_4 . O monitoramento foi feito com a aplicação de 50 voltamogramas cíclicos em um intervalo de potencial de 0,0 a 1,0 V com velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} .

Figura 19. Voltamogramas dos filmes de OGr/HCFAg em diferentes valores de pH de eletrólito de suporte.



Fonte: A autora, 2017.

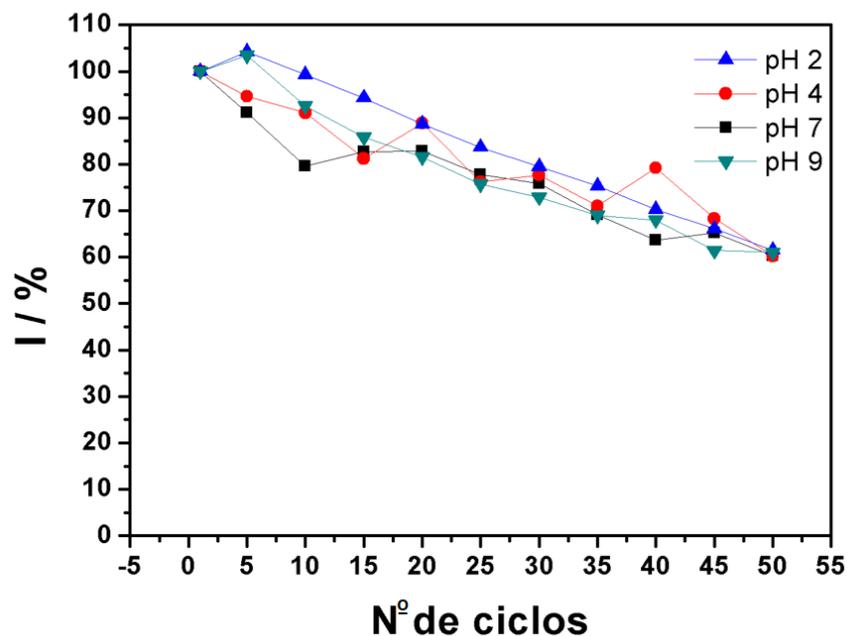
A Figura 19 mostra que a intensidade de corrente apresentou variação bastante significativa de acordo com o valor de pH, seguindo a ordem $\text{pH } 9 < \text{pH } 7 < \text{pH } 4 < \text{pH } 2$. Esse resultado está de acordo com o observado para outros hexacianoferratos, e está relacionado com o fato de que em meio ácido os íons Fe^{3+} se coordenam facilmente com moléculas de água, sendo o processo redox envolvendo o ferri/ferro facilitado.²²² Em meio alcalino ($\text{pH} > 7$) a estabilidade do filme é reduzida devido à hidrólise do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e consequente formação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, como mostrado pelas equações 8 e 9:¹⁴⁶



A Figura 20 mostra que o filme nanocompósito apresentou variação da intensidade de corrente semelhante em todos os valores de pH e relativa estabilidade para

o HFCaG, com decaimento de aproximadamente 40% do sinal do pico catódico após a aplicação de 50 ciclos voltamétricos.

Figura 20. Gráfico do número de ciclos em função da queda do sinal eletroquímico de OGe/HCFaG referente á faixa de pH de eletrólito de 2-9.

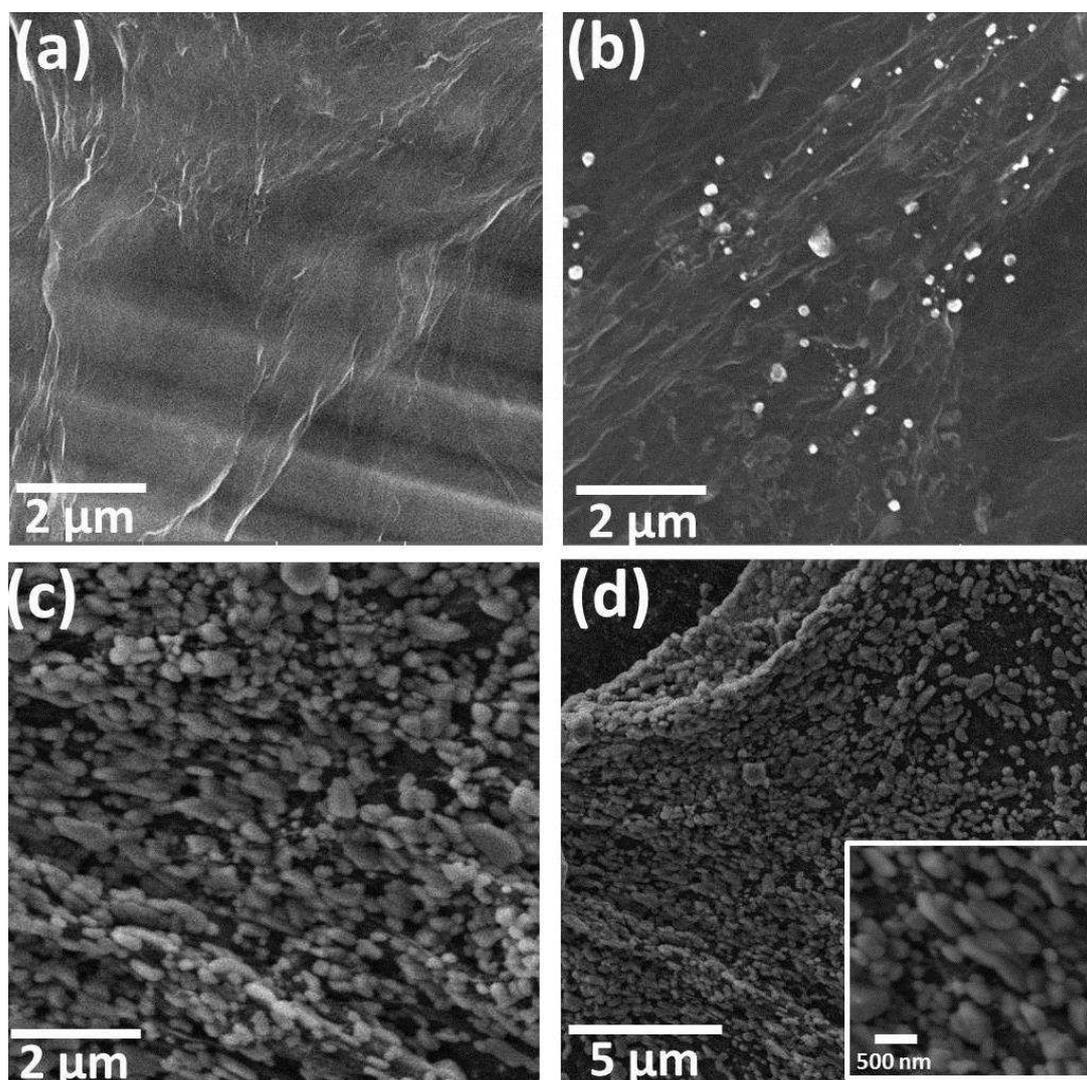


Fonte: A autora, 2017.

4.1.5-Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX)

As imagens de MEV dos filmes obtidos estão mostradas na Figura 21. As imagens foram obtidas dos filmes depositados eletroquimicamente em substratos de ouro. A Figura 21-a mostra as imagens referentes ao óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente, onde nota-se a presença de folhas do material carbonáceo, as quais estão dispersas sobre todo o substrato. O filme nanocompósito OGr/Ag (Figura 21-b) revela, além do material de carbono, a presença de nanopartículas de prata, principalmente sobre a superfície do OGr.

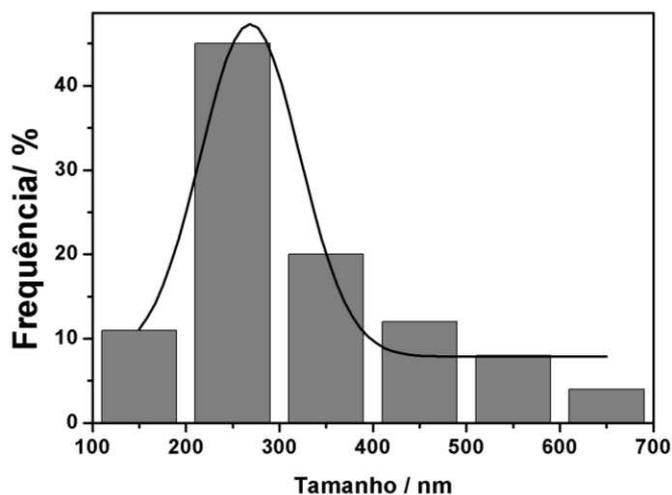
Figura 21. Imagens obtidas por MEV de filmes de (a) OGre, (b) OGre/Ag e (c) OGre/HCFAg (c) e (d) depositadas em uma superfície de ouro.



Fonte: A autora, 2017.

Após a aplicação dos ciclos voltamétricos em ferricianeto de potássio no eletrodo de OGre/Ag, as imagens de MEV revelam uma grande quantidade de nanopartículas de hexacianoferrato de prata decorando as folhas de OGre (Figura 21-c). As imagens em menor e maior magnificação para o filme de OGre/HCFAg mostram que as nanopartículas se distribuem de forma homogênea ao longo das folhas de OGre. O tamanho médio dos nanopartículas foi estimado, com respectivo histograma apresentado na Figura 22, obtendo-se um tamanho médio de 250 nm. Foram medidas 100 partículas, no comprimento, através do *software* ImageJ.

Figura 22. Histograma do tamanho das nanopartículas de HCFAg obtidas a partir da imagem apresentada na Figura 21-c.

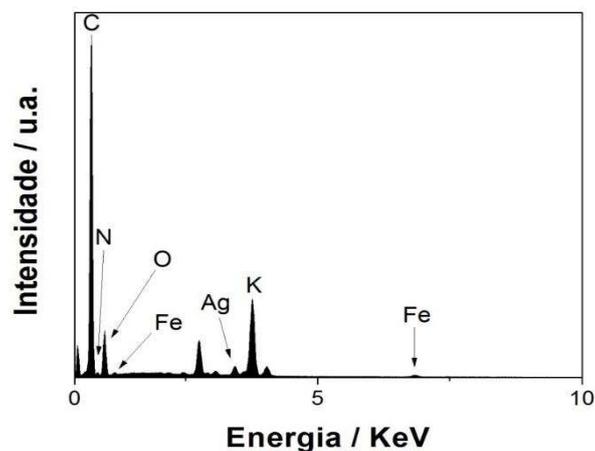


Fonte: A autora, 2017.

É importante ressaltar que a literatura revela uma dificuldade no controle de tamanho e forma de nanopartículas de HCFAg,²²⁰ mostrando a eficácia do método proposto neste trabalho para obtenção desse material.

A análise elementar do filme de OGre/HCFAg (Figura 23) foi feita usando a técnica de EDX. O espectro mostra a presença de picos atribuídos ao carbono (0,28 eV) e ao oxigênio (0,52 eV), sendo que este último pode ser referente aos grupos funcionais residuais oxigenados. Também é possível observar picos referentes à prata (2,63 eV), nitrogênio (0,37 eV), potássio (3,31 eV) e ferro (7,06 eV), todos elementos constituintes do $\text{KAg}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, confirmando a composição desse material.

Figura 23. EDX do filme de OGre/HCFAg em ECV.

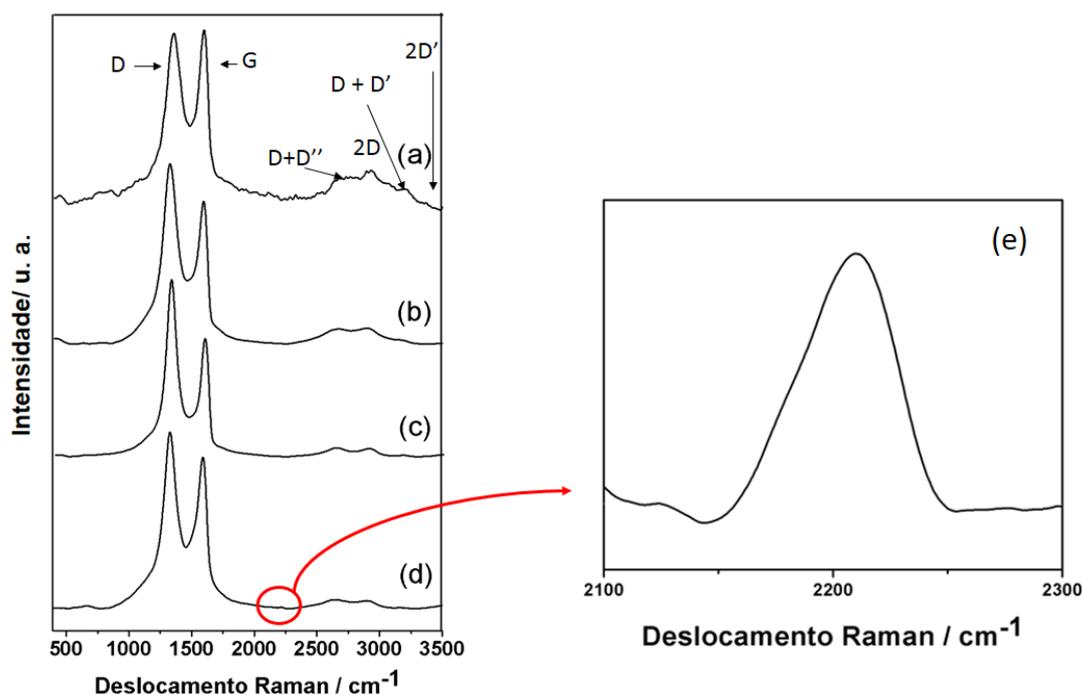


Fonte: A autora, 2017.

4.1.6 Espectroscopia Raman

Na Figura 24 são apresentados os espectros Raman do OG, OGré, OGré/Ag e OGré/HCFAg, além da imagem ampliada das bandas entre 2000 e 2200 cm^{-1} para o espectro de OGré/HCFAg. Os espectros de todos os filmes analisados mostram as bandas características de materiais à base de carbono. O grafeno possui dois átomos por célula unitária, então apresenta seis modos normais (dois modos são degenerados) no centro da Zona de Brillouin Γ : $A_{2u} + B_{2g} + E_{1u} + E_{2g}$.

Figura 24. Espectros Raman dos filmes de (a) OG, (b) OGré, (c) OGré/Ag, (d) OGré/AgHCF e (e) imagem ampliada do espectro do OGré/HCFAg na região entre 2100-2300 cm^{-1}



Fonte: A autora, 2017.

A banda situada na região de 1334 cm^{-1} é chamada de banda D. Essa banda é proibida, e o seu surgimento está associado à presença de átomos de carbono com hibridização sp^3 , defeitos estruturais, carbonos amorfos e heteroátomos. Também observa-se a banda G, em aproximadamente 1590 cm^{-1} , relacionada ao modo E_{2g} de vibrações de estiramento simétrico no plano, sendo característica de átomos de carbono

com hibridização sp^2 . Os modos dos anéis de seis átomos ativos na banda G são ativos por dupla ressonância. A dupla ressonância pode acontecer também como um processo intravale que conectam dois pontos entre o mesmo cone K (ou K'). Eles geram a chamada banda D'. A banda 2D (localizada em aproximadamente 2905 cm^{-1}) está relacionada com o grau de organização estrutural no plano, e que devido às reações no processo de redução do OGré apresenta baixa intensidade; e é overtone da banda D, sendo que a banda 2D' é overtone da banda D'. As bandas 2D e 2D' são satisfetias por momento de conservação de dois fonons com vetores de sinais opostos, elas não precisam de defeitos para serem ativas..^{38, 223, 224} É importante ressaltar que ocorre uma inversão na intensidade relativa das bandas D e G após a redução do óxido de grafeno, comprovada pelo aumento de I_D/I_G (Tabela 5). Esse resultado confirma que o OG foi reduzido a OGré, pois o aumento da banda D ocorre devido a redução dos grupos funcionais oxigenados e consequente formação de um defeito na estrutura da folha de OGré, originado pela incompleta reestruturação dos hexágonos de grafeno.⁴⁵ Após a formação do hexacianoferrato, ocorre o surgimento de uma banda de pouca intensidade em 2210 cm^{-1} , característica do estiramento $C\equiv N$, observada em diferentes análogos do azul da Prússia.^{147, 225}

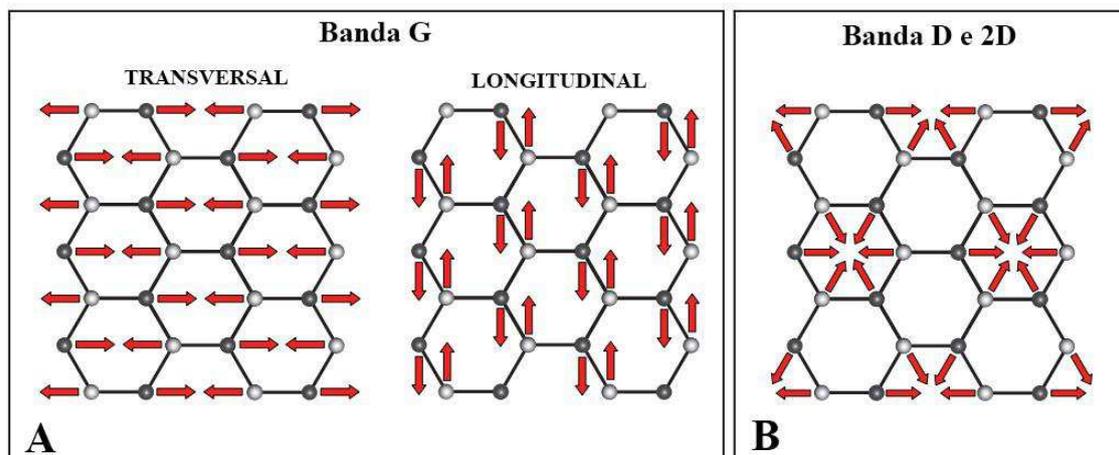
Tabela 5. Resultados da deconvolução das bandas D e G nos espectros Raman dos filmes de OGré, OGré/Ag e OGré/HCFAg e do material precursor de OG.

Composição do filme	I_D/I_G
OG	1,94
OGré	3,79
OGré/Ag	3,12
OGré/HCFAg	3,71

Fonte: A autora, 2017.

A Figura 25 mostra a representação dos modos vibracionais da banda G e das bandas D e 2D que aparecem nos derivados de grafeno.

Figura 25. Representação esquemática dos modos vibracionais das bandas G, D e 2D.



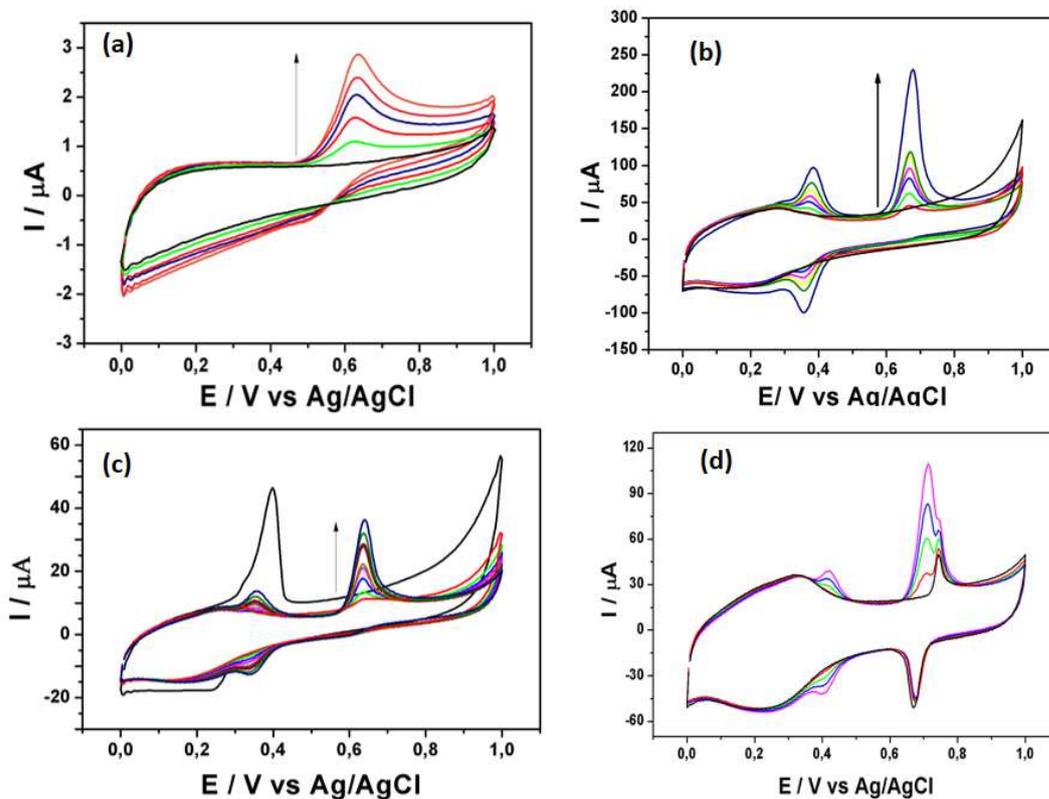
Fonte: Adaptada de Beams, 2015. ¹¹⁹

4.1.7 Aplicação dos filmes de OGr/HCFaG

4.1.7.1 Detecção de PA

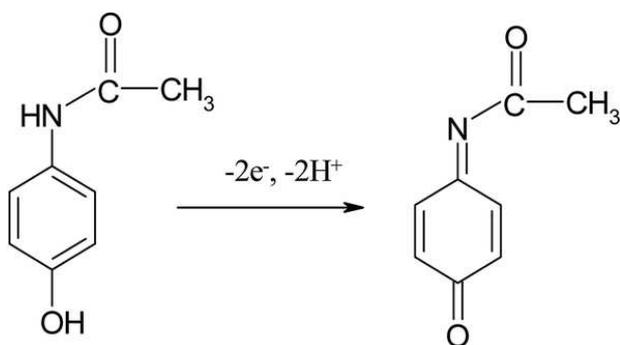
Os testes para detecção de PA foram feitos em ECV modificado com OGr, OGr/Ag e OGr/HCFaG usando VC em uma célula convencional de três eletrodos com capacidade de 10 mL de volume de eletrólito de suporte K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , as varreduras foram feitas em velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} . A Figura 26 apresenta os voltamogramas obtidos.

Figura 26. Voltamogramas da detecção de PA em (a) ECV, (b) OGr, (c) OGr/Ag e (d) OGr/HCFAG em eletrólito de suporte K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} com pH = 2 corrigido com H_2SO_4 concentrado.



Fonte: A autora, 2017.

A Figura 26-a mostra os voltamogramas obtidos para adições consecutivas de PA (50-250 $\mu\text{mol L}^{-1}$) em ECV, onde nota-se a presença de um único pico em 0,63 V característico do processo de oxidação do PA, e pode ser representado de forma geral pela equação 10.



(10)

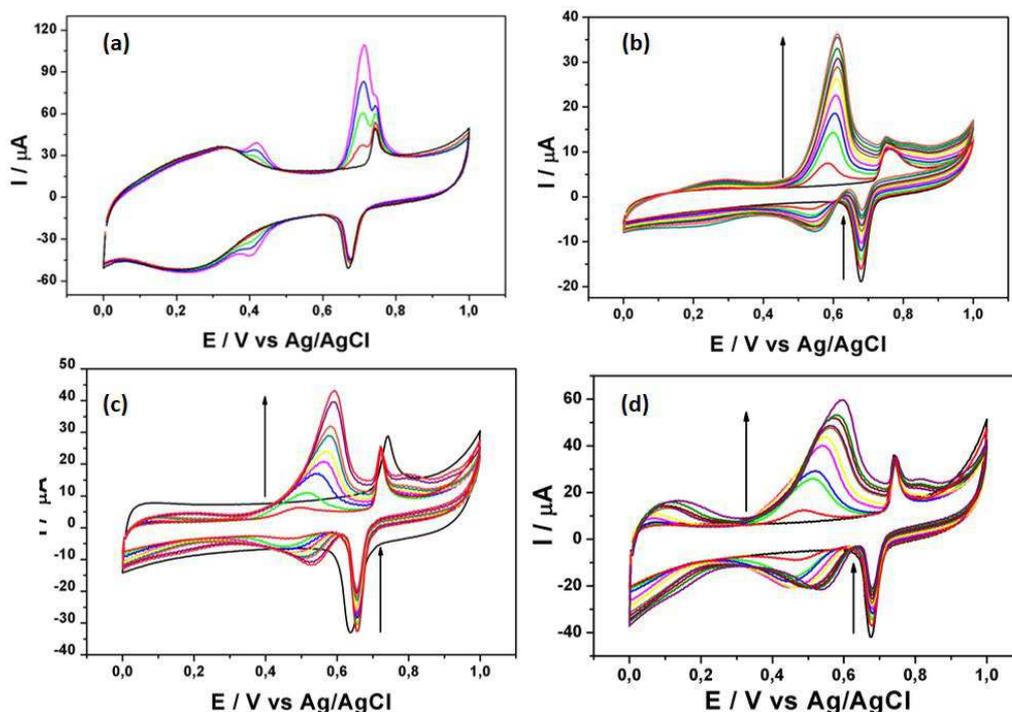
Fonte: Gowda, et al., 2015. ²²⁴

Na Figura 26-b são apresentados os voltamogramas cíclicos referentes às adições sucessivas de PA (50, 100, 150, 200, 250, 300, 400 $\mu\text{mol L}^{-1}$) em OGre. Nesse caso, há a presença de um par redox em 0,39/0,36 V que não pode ser atribuído com base nas informações da literatura. O pico na região anódica em 0,67 V é atribuído à oxidação do PA e pode ser representado pela equação 10:²²⁶

Na Figura 26-c os voltamogramas cíclicos são referentes à adição sucessiva de PA (50-500 $\mu\text{mol L}^{-1}$) em eletrodo modificado com OGre/Ag. O par redox em 0,36/0,34 V e o pico em 0,65V são os mesmos descritos anteriormente nos voltamogramas cíclicos. A Figura 24-d corresponde à adição de PA (50- 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$) em OGre/HCFAg.

O comportamento do eletrodo modificado com OGre/HCFAg foi analisado em diferentes valores de pH, com os resultados mostrados na Figura 27. As condições eletroquímicas e eletrólito de suporte foram os mesmos descritos anteriormente. A Figura 27-a mostra os dados obtidos em pH= 2, os quais foram discutidos de acordo com o observado na Figura 26. A Figura 27-b apresenta os resultados obtidos para pH= 4. O pico referente ao PA está centrado em 0,61 V e o pico na região catódica do voltamograma, referente ao sinal do HCF sofre diminuição gradativa com as adições. O mesmo ocorre no caso das Figuras 27-c e 27-d referentes à pH 7 e 9, respectivamente. Também é possível observar através dos voltamogramas que o valor de $E_{\text{anódico}}$ desloca-se para valores mais negativos a medida que o valor de pH aumenta. Esse comportamento está de acordo com o mecanismo de oxidação do paracetamol apresentado na Equação 10, o qual envolve a transferência de dois prótons e dois elétrons.

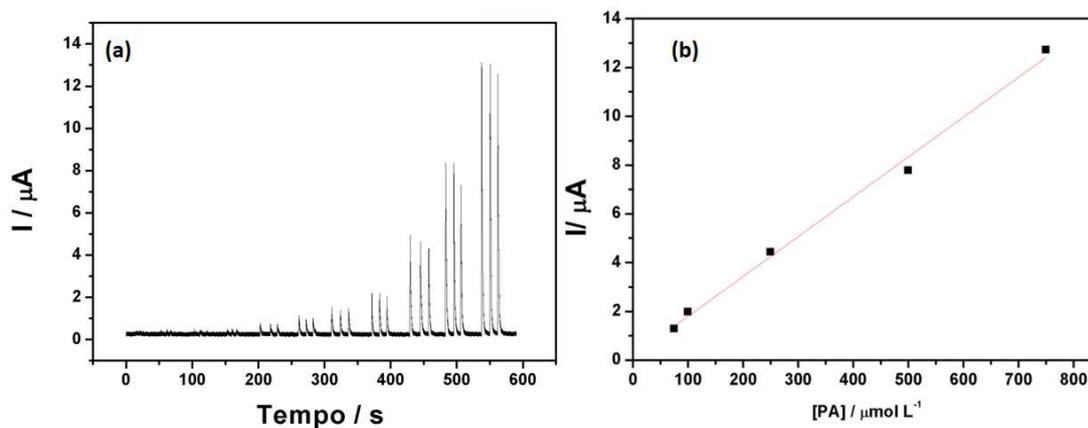
Figura 27. Voltamogramas da detecção de PA em ECV modificado com OGr/HCFAg em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com $\text{pH}=2$ (a), 4(b), 7(c), 9 (d). As linhas pretas correspondem aos voltamogramas dos brancos.



Fonte: A autora, 2017.

Para quantificação e melhor entendimento dos resultados, foram feitos testes em cronoamperometria acoplada à célula BIA com capacidade de 200 mL para ECV modificado com o filme OGr/HCFAg em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{pH} 2$. A detecção cronoamperométrica de PA foi feita em potencial de $0,73 \text{ V}$, escolhido a partir do melhor sinal obtido na detecção em VC. Os parâmetros do sistema BIA, velocidade de despejamento de solução e volume injetado foram otimizados, e os melhores resultados foram com velocidade de $193 \mu\text{L s}^{-1}$ e volume de $100 \mu\text{L}$. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 28. A curva analítica resulta em $I (\mu\text{A}) = 0,163 + 0,0163 [\text{PA}] (\mu\text{mol L}^{-1})$ com $R^2 = 0,993$.

Figura 28. (a) Cronoamperograma de adições consecutivas de PA em OGre/HCFAG realizadas em triplicata e (b) curva analítica linearizada.



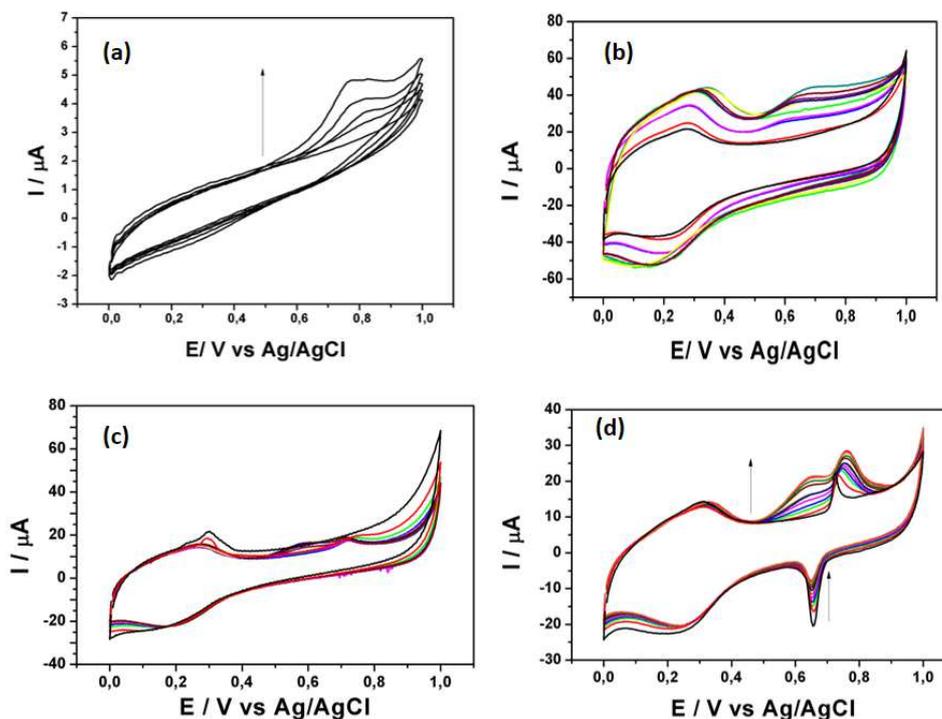
Fonte: Autora, 2017.

A sensibilidade é igual ao valor da inclinação da equação de reta da curva de calibração. O LD foi calculado através do desvio padrão de dez pontos do ruído do branco multiplicado por 3 e dividido pela sensibilidade. O LQ é calculado usando o valor de LD multiplicado por 3,33. A sensibilidade de PA em ECV modificado com OGre/HCFAG foi $0,0163 \mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$, o LD de concentração de PA no intervalo de $75\text{-}750 \mu\text{mol L}^{-1}$ obtido foi igual a $2,77 \mu\text{mol L}^{-1}$ e o LQ igual a $8,30 \mu\text{mol L}^{-1}$.

4.1.7.2 Detecção de CAP

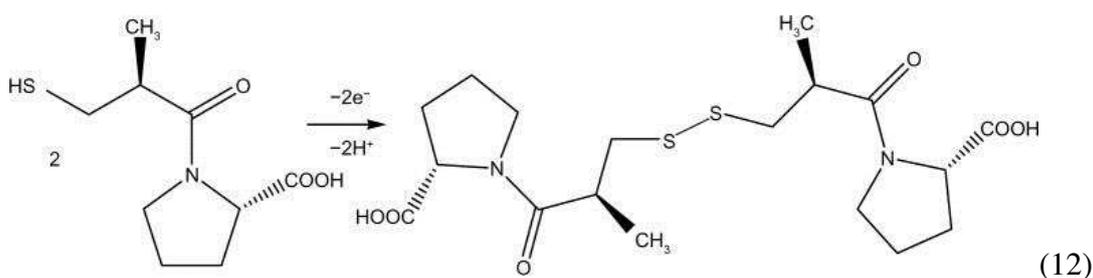
A detecção de CAP foi feita em eletrólito suporte K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com pH corrigido para 2. Inicialmente, os testes foram realizados em ECV (a), ECV modificado com OGre(b), OGre/Ag(c) e OGre/HCFAG(d), os dados são apresentados na Figura 29.

Figura 29. Voltamogramas da detecção de CAP em (a) ECV, (b) OGré, (c) OGré/Ag e (d) OGré/HCFAG em K_2SO_4 0,1 mol L⁻¹ em pH = 2.



Fonte: A autora, 2017.

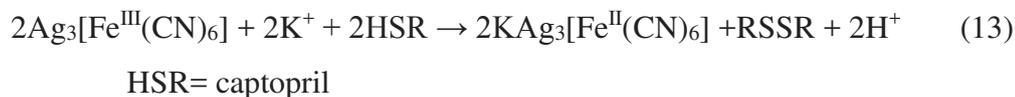
Utilizando o ECV (adições de 50 a 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$), o CAP apresentou um pico crescente de oxidação em aproximadamente 0,8 V, o qual pode ser representado pela equação 12:²²⁷



Fonte: Pogacean, 2014.²²⁵

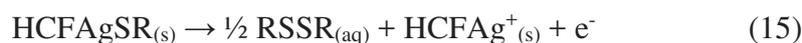
Em ECV modificado com OGré, há variação na linha base com as adições de PA e um pico que não apresenta linearidade com as adições em 0,67 V. Em ECV modificado com OGré/Ag a resposta para adições consecutivas de CAP não apresenta pico com potencial constante para todas as adições e nem aumento da corrente com o aumento da concentração de CAP. Na varredura anódica de ECV modificado com OGré/HCFAG há

a presença de dois picos de oxidação. O pico em 0,77 V pode ser atribuído a oxidação do CAP, cujo processo redox envolvendo ambas as espécies, captopril e o hexacianoferrato de prata, pode ser representado pela equação 13:



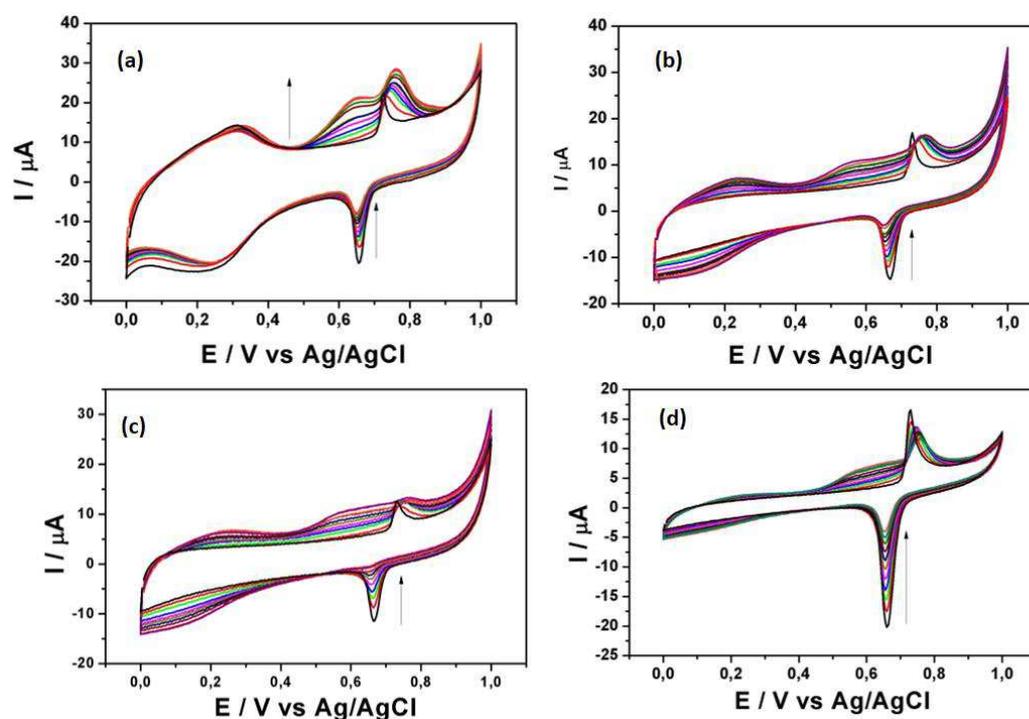
O mecanismo redox ocorre através da oxidação do grupo tiol do captopril a dissulfeto, com redução simultânea do sítio de íons férricos do HCFAg.

O pico localizado em 0,65 V pode estar associado com a formação de um complexo entre os sítios de Ag^+ do hexacianoferrato e o CAP. Areias et al comprovaram a presença desse complexo em determinações analíticas,²²⁸ e a sua formação com consequente oxidação pode ser representadas pelas equações 14 e 15:



A adição de CAP em OGr/HCFAG foi estudada em diferentes valores de pH. Na Figura 30 são apresentados os voltamogramas das adições consecutivas de CAP em pH 2 (a), 4 (b), 7 (c) e 9 (d). Os picos em pH=2, localizados em 0,65 V e discutidos previamente, aparecem em todos os outros valores de pH. Entretanto, possuem formas diferentes. Enquanto no pH 2, os picos da região anódica são bem definidos, em pH= 4, 7 e 9 são largos. É interessante notar para o filme nanocompósito OGr/HCFAG que apesar do mecanismo de oxidação do captopril, apresentado na Equação 13, envolver a transferência de dois prótons e dois elétrons, não ocorreu variação de potencial com as mudanças no valor de pH do meio.

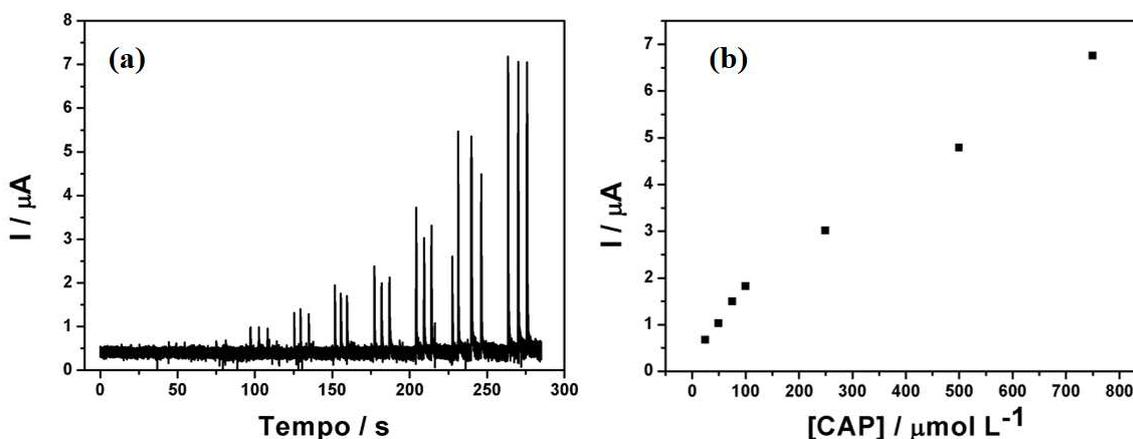
Figura 30. Voltamogramas da detecção de CAP em ECV modificado com OGr/HCFAG em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com pH=2 (a), 4(b), 7(c), 9 (d). As linhas pretas correspondem aos voltamogramas dos brancos.



Fonte: A autora, 2017.

A detecção cronamperométrica de CAP em ECV modificado com OGr/HCFAG foi realizada nas mesmas condições utilizadas para PA, com potencial de trabalho de $0,71 \text{ V}$. A curva analítica foi realizada em uma faixa de concentração de $25\text{-}750 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. O cronamperograma obtido é apresentado na Figura 31. O cronamperograma apresenta duas faixas lineares (Figura 32).

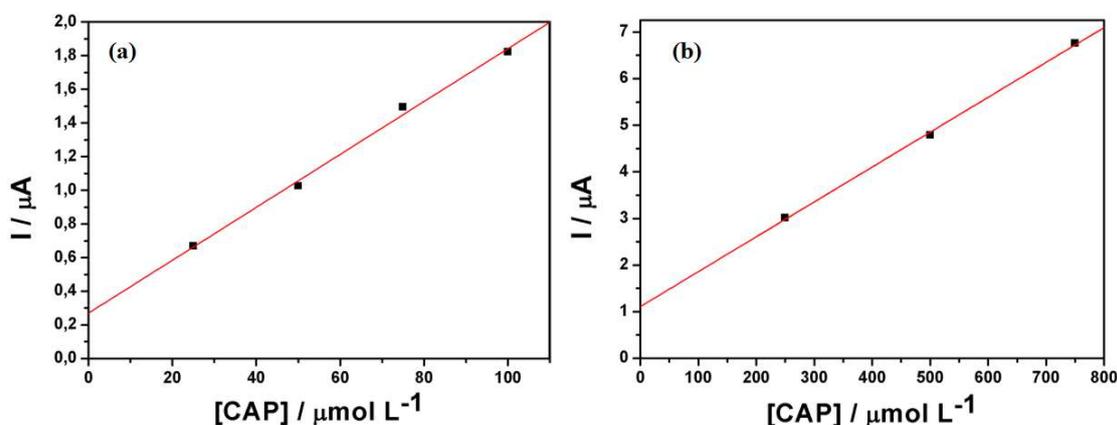
Figura 31. (a) Cronoamperograma de adições consecutivas de CAP em OGre/HCFAG realizadas em triplicata e (b) curva analítica;



Fonte: A autora, 2017.

A primeira faixa linear, apresentada na Figura 32-a, localiza-se nas concentrações de 25, 50, 75 e 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$. A primeira faixa linear apresenta equação de reta $I (\mu\text{A}) = 0,2699 + 0,0157 [\text{CAP}] (\mu\text{mol L}^{-1})$ com $R^2 = 0,993$. Nesse caso, a sensibilidade de CAP em OGre/HCFAG é $0,0157 \mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$. O LD da concentração de CAP foi calculado em $2,8 \mu\text{mol L}^{-1}$ e o LQ em $8,5 \mu\text{mol L}^{-1}$. A segunda faixa linear, mostrada na Figura 31-b, tem os pontos referentes à 250, 500 e 750 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Figura 32. (a) Curva analítica obtida para intensidade de corrente das injeções de 25, 50, 75 e 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$; (b) curva analítica obtida para a faixa de concentração de 250-750 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CAP em OGre/HCFAG.



Fonte: A autora, 2017.

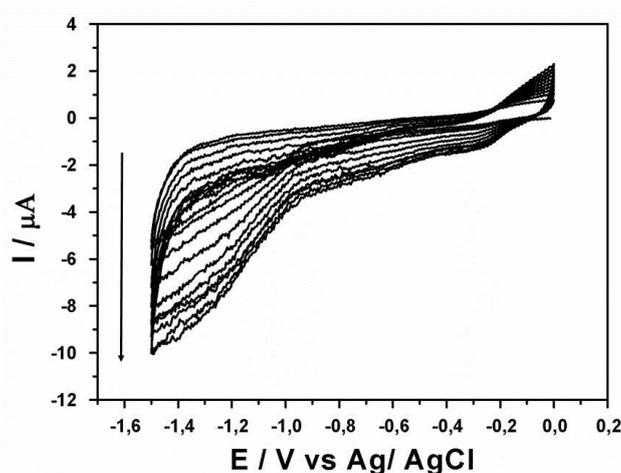
4.2-Filme de OGr/HCFCu

4.2.1-Síntese eletroquímica do filme de OGr

As condições de síntese (agitação, atmosfera de N₂ e concentração de OG na dispersão precursora) foram as mesmas utilizadas para os filmes de OGr/HCFAg. Os filmes de OGr/HCFCu foram sintetizados com óxido de grafite de fonte diferente. O ECV foi polido em alumina cuidadosamente e, para retirar resquícios de alumina, foi levado à sonicação em solução 1:1 etanol/água antes de realizar a produção do filme.

A Figura 33 apresenta os voltamogramas de redução do OG e, crescente formação do filme de OGr na superfície do eletrodo de carbono vítreo através do aumento da corrente no decorrer dos ciclos. No voltamograma é possível identificar os picos descritos por Toh et al.³⁸: o primeiro, de pouca intensidade, (entre -0,6 e -1,0 V) referente a grupos oxigenados no plano basal e o segundo, entre -1,0 e -1,5 V, referente ao processo irreversível de redução do OG. Nota-se que diferente do OG utilizado para eletrossíntese dos filmes nanocompósitos de prata, os voltamogramas não apresentam picos bem definidos durante o processo, podendo este fato estar associado a uma menor concentração de grupos funcionais oxigenados no material precursor utilizado nesta etapa de trabalho.

Figura 33. Voltamograma de redução eletroquímica em uma dispersão contendo 1,0 mg mL⁻¹ de OG em Na₂HPO₄ 0,05 mol L⁻¹. Condições voltamétricas: $\nu= 10 \text{ mV s}^{-1}$ aplicados em uma janela de potencial de 0 a -1,5 V por 10 ciclos sob agitação magnética e purga de nitrogênio.

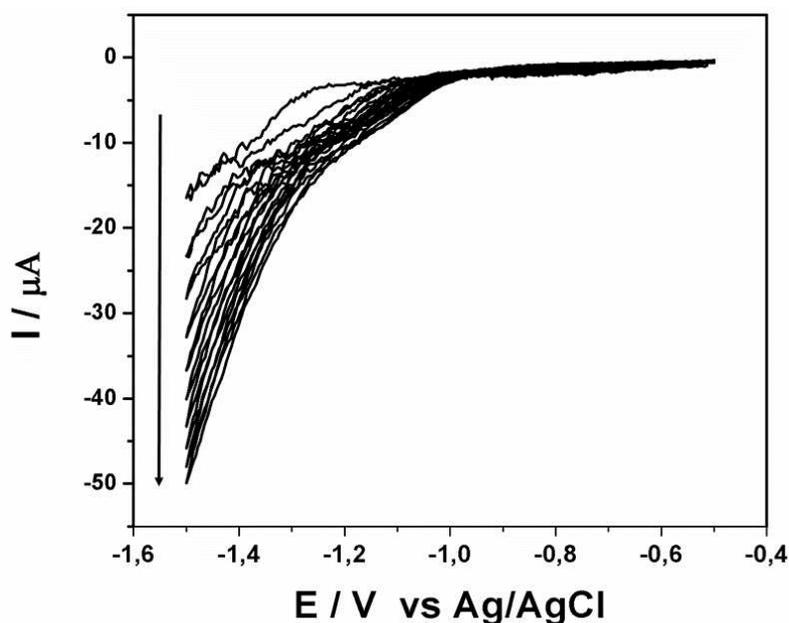


Fonte: A autora, 2017.

4.2.2 Síntese do OGr/Cu

Na Figura 34 são apresentados os voltamogramas cíclicos da redução concomitante do OG e os íons Cu^{2+} , derivados da presença do complexo de citrato de cobre ($5,0 \text{ mmol L}^{-1}$) no eletrólito. A escolha da concentração e das espécies utilizadas como precursores de Cu é baseada em um trabalho da literatura.²¹⁸ Na Figura 34, é notável que os íons Cu^{2+} são reduzidos simultaneamente com as folhas de OG. A presença de cobre no meio gera maior estabilidade ao filme, sendo que a corrente envolvida no processo é muito superior quando comparada com a síntese do filme de OGr. Esse fato está relacionado com a presença concomitante de um material condutor (nanopartículas de Cu) entre as folhas do OGr.^{75, 78}

Figura 34. Voltamograma cíclico de redução de OG realizada em dispersão de 1 mg mL^{-1} de OG em eletrólito suporte $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2HPO_4 contendo $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de complexo de citrato de cobre. Demais condições eletroquímicas como na Figura anterior.

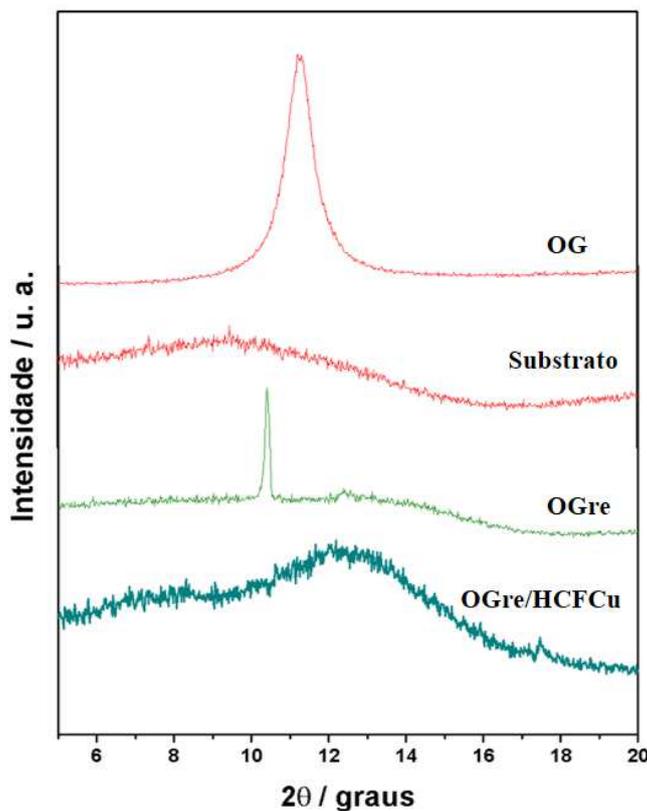


Fonte: A autora, 2017.

Da mesma maneira que na síntese dos filmes de OGr/HCFAg, seção 4.1.2, nos filmes contendo HCFCu ocorre a redução completa do óxido de grafeno a OGr, comprovada pela ausência, no difratograma do filme OGr/HCFCu (Figura 35), do pico 002, característico da distância interfolhas do OGr.³⁸ O intervalo de varredura dos

difratogramas foi entre 5 e 80°. Entretanto, os picos referentes ao substrato de ouro dominaram o gráfico e impediram o estudo do mesmo no intervalo realizado. O mesmo aconteceu com a espectroscopia na região do infravermelho.

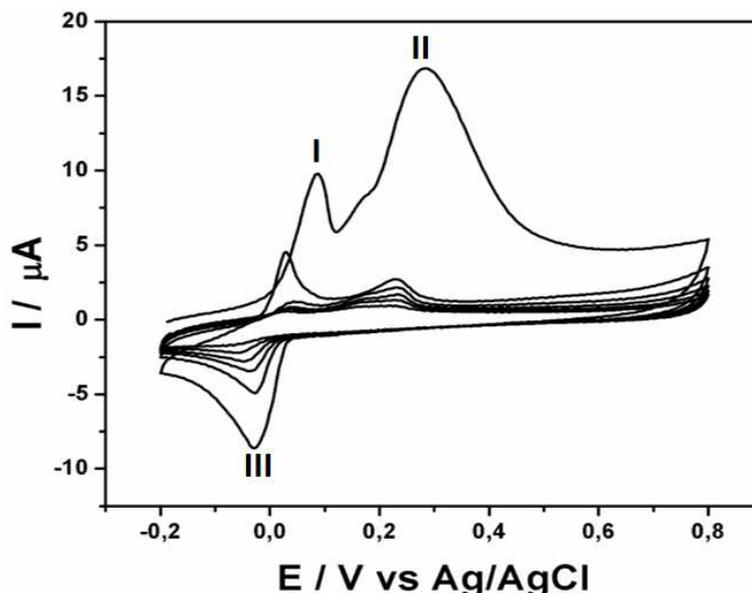
Figura 35. Difratogramas de raios X de OG, substrato de Ouro, OGre e OGre/HCFCu.



Fonte: A autora, 2017.

O perfil voltamétrico do filme de OGre/Cu em eletrólito de suporte $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de potássio está apresentado na Figura 36. Foram realizados 6 ciclos voltamétricos, onde é possível observar processos redox associados as partículas de cobre presentes no filme. O pico anódico (I) em $0,09 \text{ V}$ corresponde à oxidação das nanopartículas de cobre (Cu^0) a Cu_2O , o segundo pico anódico (II) em $0,28 \text{ V}$ pode ser atribuído à oxidação do óxido de cobre formado na etapa anterior, formando o CuO , com posterior redução do óxido de cobre(II) a Cu_2O representada pelo pico catódico (III).²²⁹

Figura 36. Voltmograma cíclico do filme de OGr/Cu em K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} . Dados adquiridos em $\nu=25$ mV s^{-1} .



Fonte: A autora, 2017.

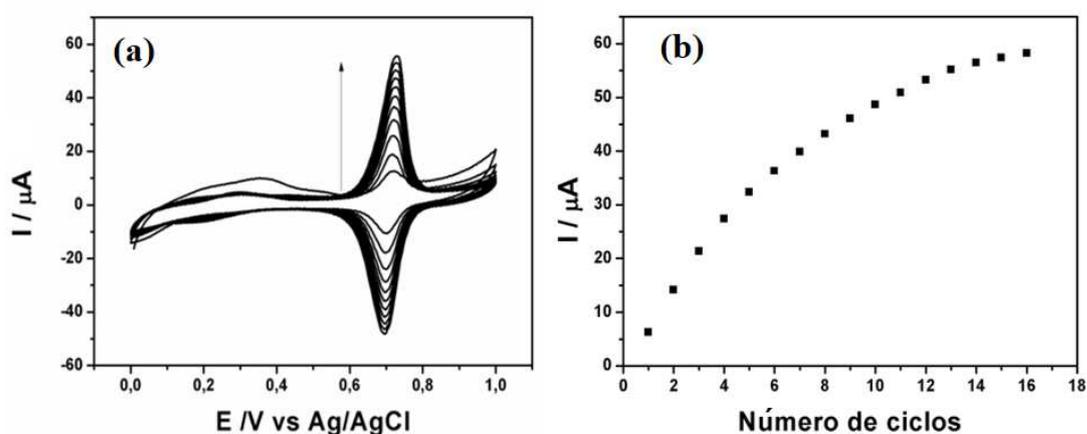
Observa-se que no decorrer das ciclagens, a intensidade de corrente de todos os picos diminui, sendo que no sexto ciclo já não se vê mais a presença dos mesmos. É importante notar que a oxidação total de cobre não ocorre de maneira tão instantânea quando comparada as de prata. Esse fato pode estar relacionado com uma maior disponibilidade das nanopartículas de prata comparado com as partículas de cobre, ou seja, o cobre pode estar depositado entre o OGr, ao contrário das de prata, que se encontraram majoritariamente na superfície das folhas de OGr, tal como visto nas imagens de MEV (Figura 21-b).

4.2.3 Síntese do OGr/HCFCu

A Figura 37-a apresenta os voltamogramas de formação do hexacianoferrato de cobre a partir do filme OGr/Cu e uma solução de $K_3[Fe(CN)_6]$ 1,0 mmol L^{-1} . O primeiro par redox, de baixa intensidade, observado em aproximadamente $E_{1/2}=0,25$ V é referente ao processo redox Fe^{II}/Fe^{III} do eletrólito. O segundo par redox, em aproximadamente 0,71 V, também corresponde à oxidação/redução do Fe^{2+}/Fe^{3+} , porém está atribuído ao fragmento estrutural $[Fe(CN)_6]^{4+}/[Fe(CN)_6]^{3+}$ ¹⁸¹ do filme de hexacianoferrato de cobre, o qual está sendo depositado de maneira contínua sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo, tendo em vista o aumento da intensidade de corrente desse par redox ao

longo do ciclos. A Figura 37-b mostra um gráfico onde é possível observar que após 12 ciclos voltamétricos a intensidade da corrente de pico não aumenta consideravelmente, possivelmente devido ao consumo da maioria do cobre nos ciclos anteriores.

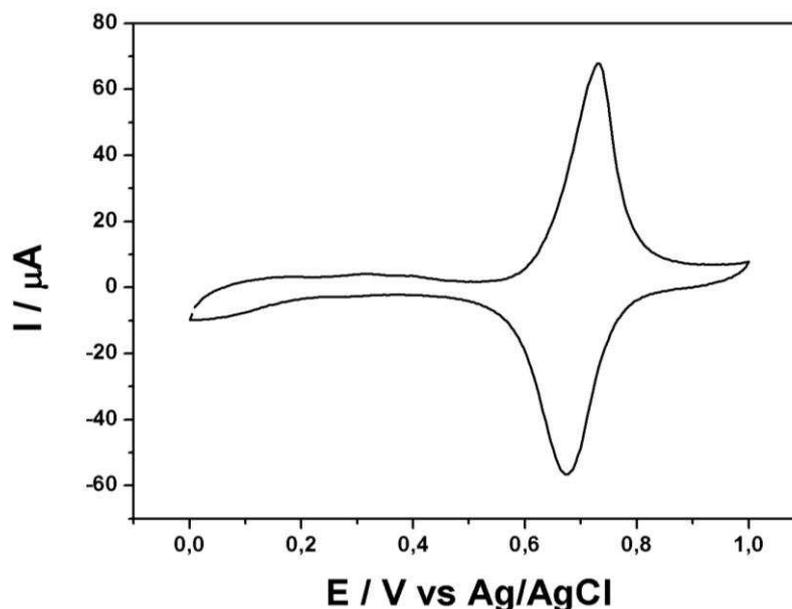
Figura 37. (a) Voltamogramas cíclicos de formação de hexacianoferrato de cobre no filme previamente obtido de OGr/Cu. A síntese ocorre em solução contendo 1,0 mmol L⁻¹ de ferrocianeto de potássio e 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄. As condições eletroquímicas utilizadas foram: varreduras entre 0 e 1,0 V em 25 mV s⁻¹ por 17 ciclos (iniciando a partir do segundo ciclo). (b) Gráfico do aumento da corrente do pico anódico pelo número de ciclos aplicados na síntese de HCFCu.



Fonte: A autora, 2017.

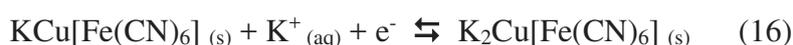
A Figura 38 mostra um voltamograma cíclico do filme de OGr/HCFCu, preparado na etapa anterior, em eletrólito de suporte contendo K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹.

Figura 38. Voltamograma cíclico do filme nanocompósito OGre/HCFcCu em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: A autora, 2017.

Observa-se a presença de um par redox em $0,76 \text{ V}$ (E_{pa}) e $0,67 \text{ V}$ (E_{pc}) característico da presença do HCFcCu no filme, visto que esses picos surgem devido ao processo redox Fe^{2+}/Fe^{3+} dos sítios presentes na estrutura do material de cobre, permitido pela eletroneutralidade do sistema gerada pela entrada e saída de K^+ dentro da estrutura do HCFcCu, de acordo com a equação 16:

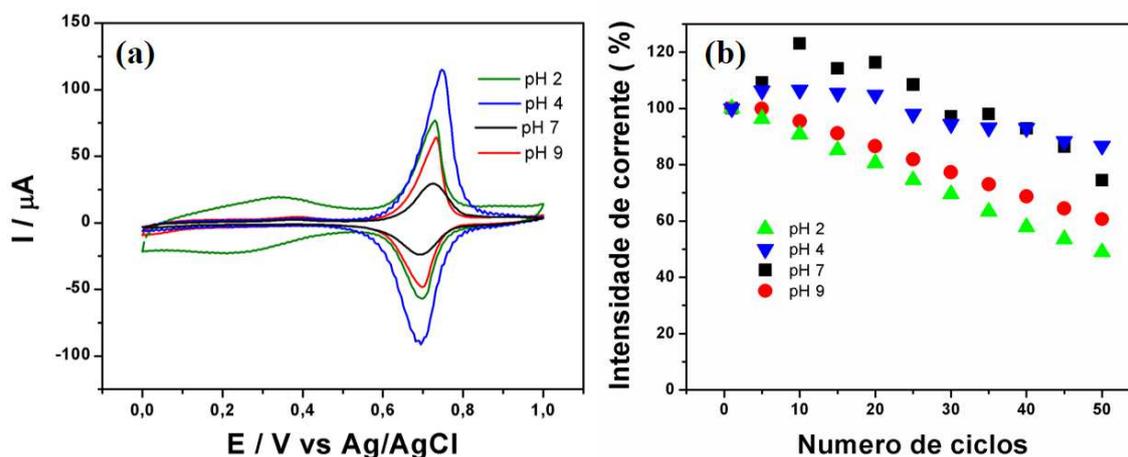


Os testes de estabilidade do filme de OGre/HCFcCu foram conduzidos em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com os valores de pH escolhidos (2, 4, 7 e 9) ajustados com solução aquosa de KOH ou H_2SO_4 . Na Figura 39-a estão apresentados os décimos voltamogramas cíclicos, de um total de 50 ciclos realizados, para cada valor de pH. De acordo com o observado no gráfico, o filme nanocompósito apresenta diferentes respostas frente aos valores de pH utilizados, sendo que no pH 4 os picos redox apresentam o maior valor de corrente e o pH 7 o menor.

A Figura 39-b mostra uma ótima estabilidade para o filme nanocompósito OGre/HCFcCu em todos os valores de pH, com o melhor resultado obtido para o pH=4,

com decréscimo de apenas 10% da intensidade de corrente após a aplicação de 50 ciclos voltamétricos.

Figura 39. (a) Voltamogramas do OGr/CuHCF em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes valores de pH. A velocidade de varredura aplicada foi de 25 mV s^{-1} . (b) Representação gráfica da porcentagem de corrente do pico obtida ao decorrer dos ciclos.



Fonte: A autora, 2017.

Na literatura é relatada uma maior estabilidade para os hexacianoferratos em meio ácido, porém a utilização de valores de pH muito baixos pode acarretar decréscimo dessa estabilidade, tendo em vista que os íons H^+ irão competir com os íons potássio visando manter a eletroneutralidade do filme (Equação 10). Essa competição leva à um bloqueio dos sítios redox do hexacianoferrato.²³⁰

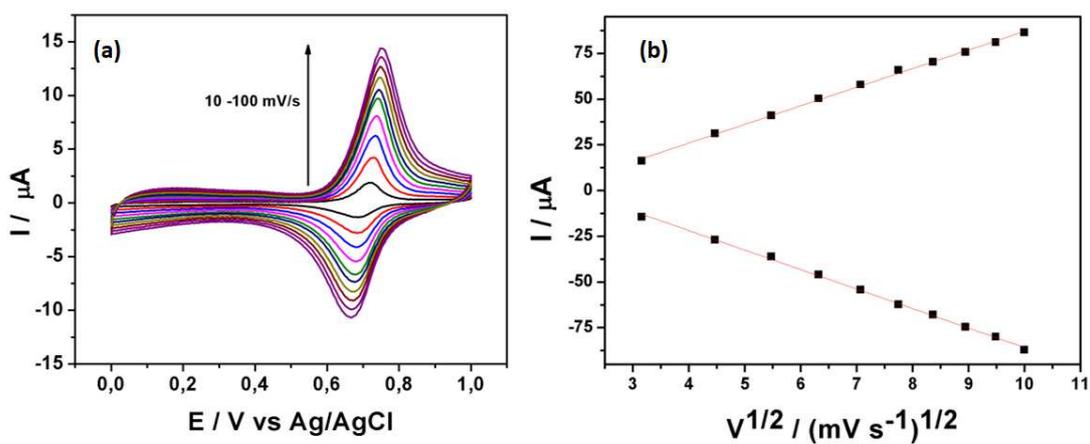
Outra informação importante obtida pelo comportamento do filme em diferentes valores de pH é a boa estabilidade do filme nanocompósito OGr/HCFCu em $pH=9$, tendo em vista que a literatura reporta uma baixa estabilidade desse material em meio básico,¹⁴⁶ principalmente devido à reação de hidrólise mostrada pelas equações 8 e 9.

Em valor de pH 2 também observa-se o aumento na corrente capacitiva do sistema, além da presença de um par redox em 0,35 V, atribuído a formação do CuO na superfície do eletrodo.

A Figura 40 mostra os resultados obtidos para a análise da corrente de pico de acordo com a velocidade de varredura para o eletrodo modificado OGr/HCFCu. Na Figura 40-a têm-se os voltamogramas obtidos com as velocidades variando de 10 a 100

mV s^{-1} . A Figura 40-b mostra a curva obtida plotando-se a raiz quadrada da velocidade de varredura em função da intensidade de corrente dos picos catódicos e anódicos.

Figura 40. (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com OGr/HFCu em eletrólito suporte K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com variações consecutivas da velocidade de varredura de 10 a 100 mV s^{-1} . (b) Curvas referente à altura do picos catódicos e anódicos para cada velocidade de varredura em função da raiz quadrada da velocidade de varredura.



Fonte: A autora, 2017.

O presente estudo revelou coeficientes de correlação linear, para os picos anódicos e catódicos, de 0,9467 e 0,9763, respectivamente, indicando que o processo de transferência de massa dominante no sistema redox do eletrodo é de difusão de cátions K^+ do eletrólito de suporte para os interstícios da estrutura do HFCu.¹⁷⁷

A Tabela 6 exibe os valores referentes aos mesmos diagnósticos de reversibilidade aplicados no estudo do hexacianoferrato de cobre. Os valores de ΔE_p mostram que o filme OGr/HFCu possui caráter reversível. A razão I_{pa}/I_{pc} é aproximadamente igual a 1 e também confirma a reversibilidade do sistema.

Tabela 6. Parâmetros eletroquímicos do filme OGr/HCFCu obtidos da Figura 40-a.

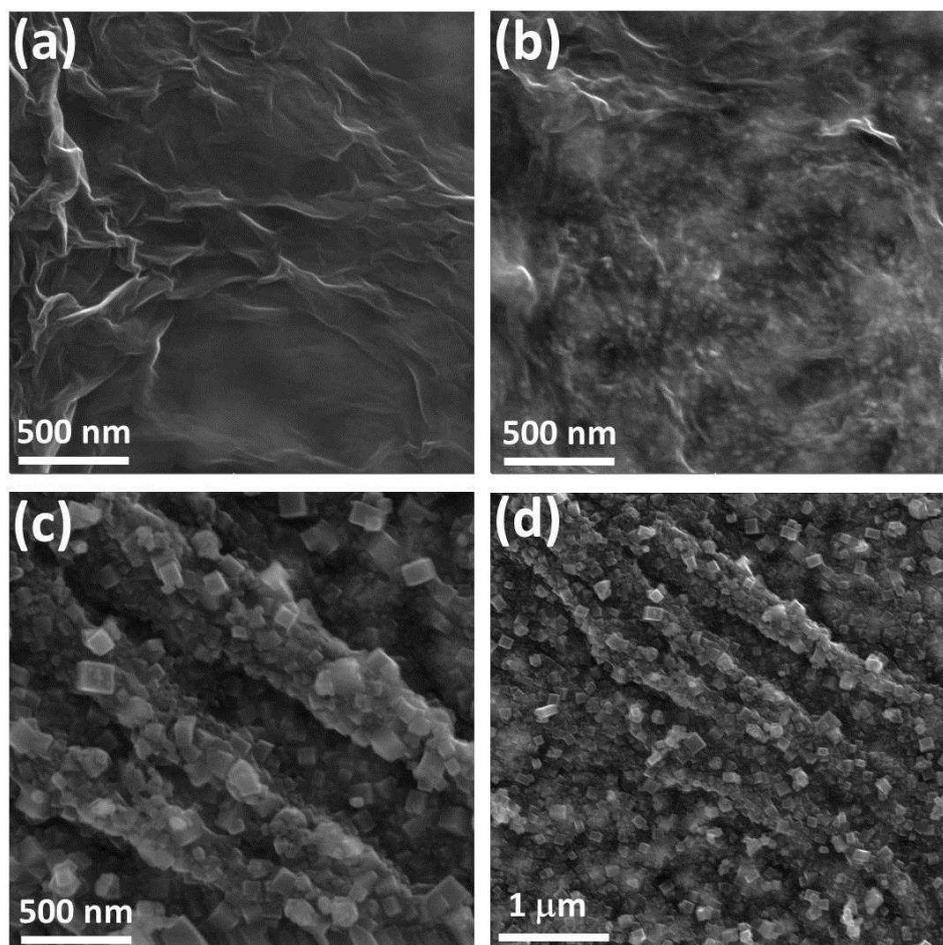
V (mV s ⁻¹)	E _{pc} (V)	E _{pa} (V)	ΔE _p (mV)	I _{pc} /I _{pa}
10	0,68	0,72	39,8	1,1
20	0,67	0,73	57,5	1,1
30	0,67	0,73	61,9	1,1
40	0,67	0,73	61,9	1,1
50	0,67	0,74	70,8	1,1
60	0,67	0,74	75,2	1,1
70	0,66	0,74	79,6	1,0
80	0,66	0,75	84,1	1,0
90	0,66	0,75	88,5	1,0
100	0,66	0,75	92,9	0,99

Fonte: A autora, 2017.

4.2.4-Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX)

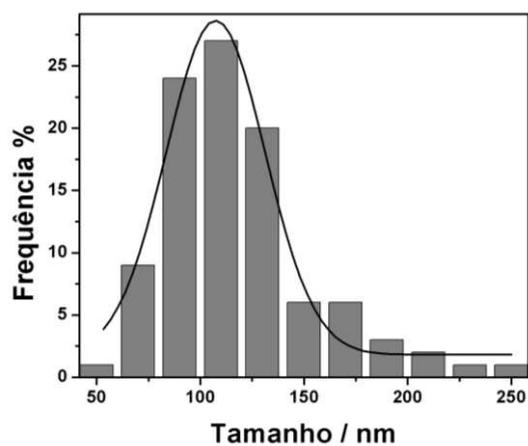
A Figura 41 apresenta as imagens obtidas por meio de MEV para os filmes de OGr (a), OGr/Cu (b) e OGr/HCFCu (c) e (d). O filme eletrossintetizado de OGr (Figura 41-a) é caracterizado pela presença de folhas do material carbonáceo distribuídas de maneira uniforme sobre todo o substrato. Nota-se também certa rugosidade das folhas de OGr. A Figura 41-b, correspondente ao filme OGr/Cu, mostra, além do material carbonáceo, a presença de um grande número de nanopartículas de cobre dispersas entre as folhas do OGr. Após a ciclagem do filme OGr/Cu em solução de ferricianeto de potássio, a imagem de MEV (Figura 41-c) revela a formação de um grande número de nanocubos de hexacianoferrato de cobre decorando as folhas de OGr. Pela imagem em menor magnificação (Figura 41-d) observa-se que os nanocubos de HCFCu estão dispersos de maneira homogênea por todo o material carbonáceo. O tamanho dos nanocubos foi estimado, com respectivo histograma apresentado na Figura 42, obtendo-se um tamanho médio de 120 nm. A estimativa de tamanho dos nanocubos de HCFCu foi feita a partir do tamanho de 100 partículas, através do *software* ImageJ.

Figura 41. Imagens obtidas por MEV de (a) OGre, (b), OGre/Cu e (c e d) OGre/HCFCu depositadas eletroquimicamente na superfície de uma placa de FTO.



Fonte: A autora, 2017.

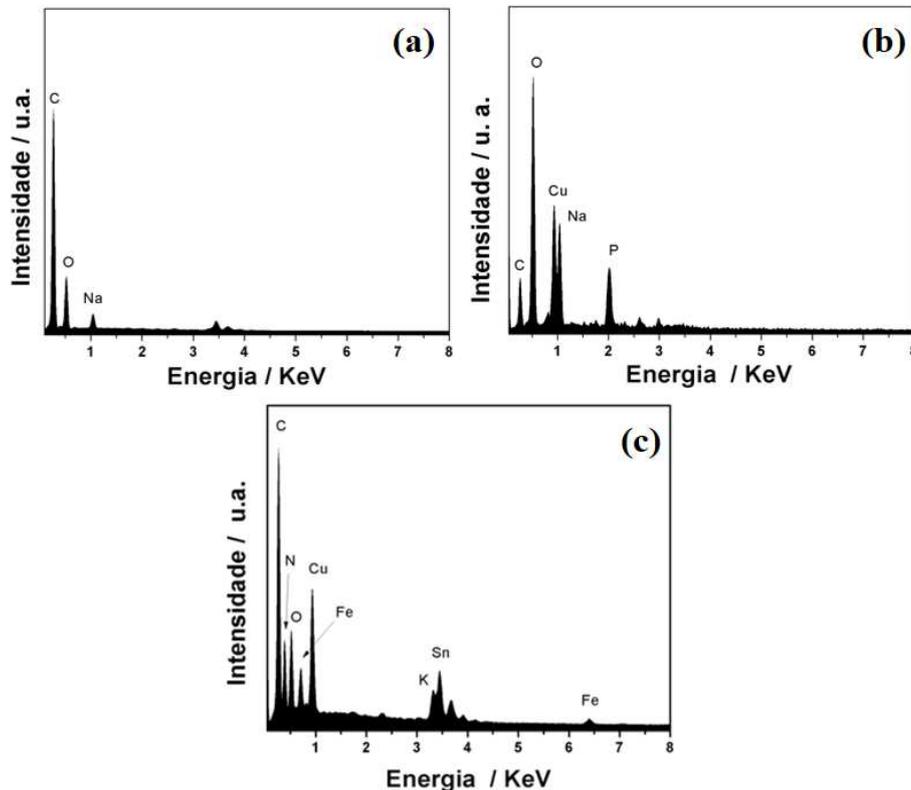
Figura 42. Histograma do tamanho das nanopartículas cúbicas de HCFCu obtidas a partir da imagem apresentada na Figura 41 (c).



Fonte: A autora, 2017.

A Figura 43 mostra os espectros de EDX dos filmes de OGr (a), OGr/Cu (b) e OGr/HCFCu (c) depositados sobre uma placa de FTO. Na Figura 43-a, no espectro do OGr há a presença de um pico em 0,27 keV atribuído ao carbono oriundo das folhas de OGr, além de um pico em 0,52 keV referente ao oxigênio oriundo dos grupos funcionais residuais contidos no material de carbono. O pico atribuído ao sódio (1,04 keV) provavelmente tem origem na solução precursora da síntese. A Figura 43-b, referente ao OGr/Cu, mostra, além dos picos mencionados anteriormente, um pico intenso em 0,93 keV, atestando assim a presença das nanopartículas metálicas de Cu no filme. A Figura 43-c mostra os elementos citados anteriormente, com concomitante presença de ferro (0,70 e 6,40 keV) e nitrogênio (0,41 keV), constituintes da estrutura do hexacianoferrato de cobre. A detecção do pico do potássio em 3,33 keV pode estar associada a presença desse íon na estrutura do HCFCu ou a um resíduo originário da solução precursora. A presença do estanho justifica-se pelo uso do FTO como substrato para deposição dos filmes.

Figura 43. Espectros de EDX dos filmes OGr (a), OGr/Cu (b) e OGr/HCFCu (c) depositados eletroquimicamente.

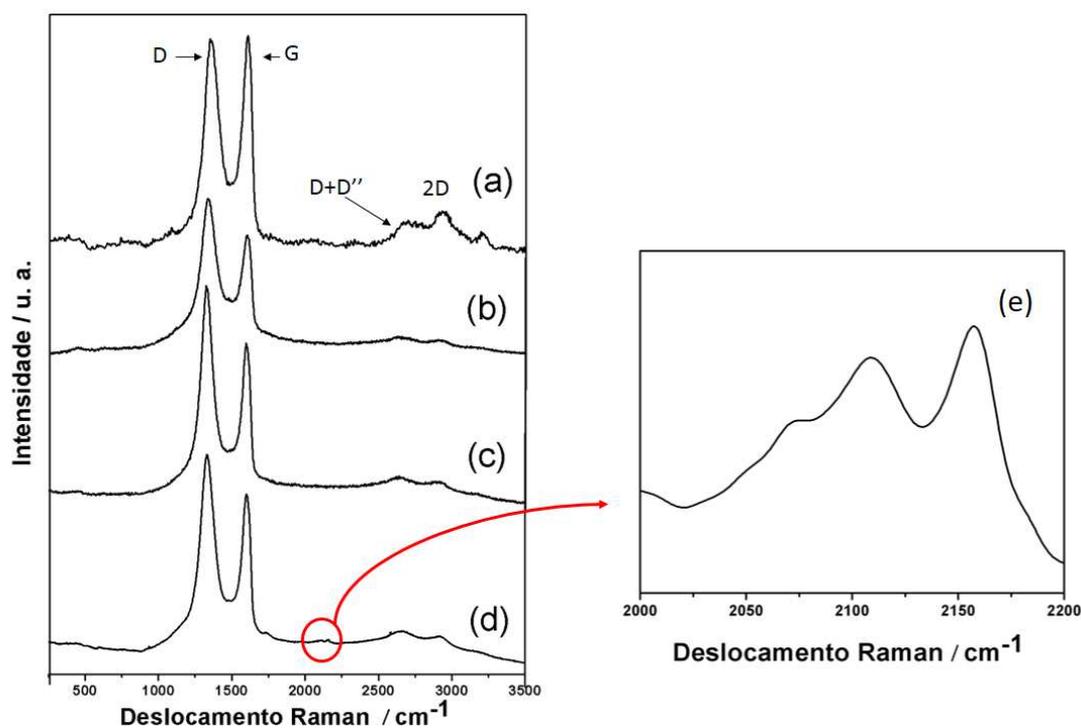


Fonte: A autora, 2017.

4.2.5 Espectroscopia Raman

Na Figura 44 são mostrados os espectros Raman do OG, OGré, OGré/Cu e OGré/HCFcu. As bandas referentes aos compostos carbonáceos foram devidamente atribuídas na seção 4.1.6 nos espectros do OGré/HCFcu. É importante ressaltar que da mesma maneira que no composto de prata, também ocorre um aumento na intensidade da banda D após a aplicação dos ciclos voltamétricos na solução precursora de óxido de grafeno, mostrando que o material obtido foi o OGré. Esse aumento fica mais evidente através da deconvolução das bandas D e G e cálculo da relação entre os valores de intensidade das respectivas bandas (I_D/I_G), mostrado na Tabela 7, a qual revela maiores valores para todos os filmes nanocompósitos, quando comparados com o OG.

Figura 44. Espectros Raman de de (a) OG, (b) OGré, (c), OGré/Cu, (d) OGré/HCFcu e (e) imagem ampliada das bandas que aparecem entre 2000 e 2200 cm^{-1} no espectro de OGré/HCFcu. Os filmes foram depositados em uma placa de FTO.



Fonte: A autora, 2017.

Tabela 7. Resultados da deconvolução das bandas D e G nos espectros Raman dos filmes de OGr_e, OGr_e/Cu e OGr_e/HCFCu e do material precursor de OG.

Composição do filme	Razão I _d /I _g
OG	2,89
OGr _e	4,55
OGr _e /Cu	3,02
OGr _e /HCFCu	3,28

Fonte: A autora, 2017.

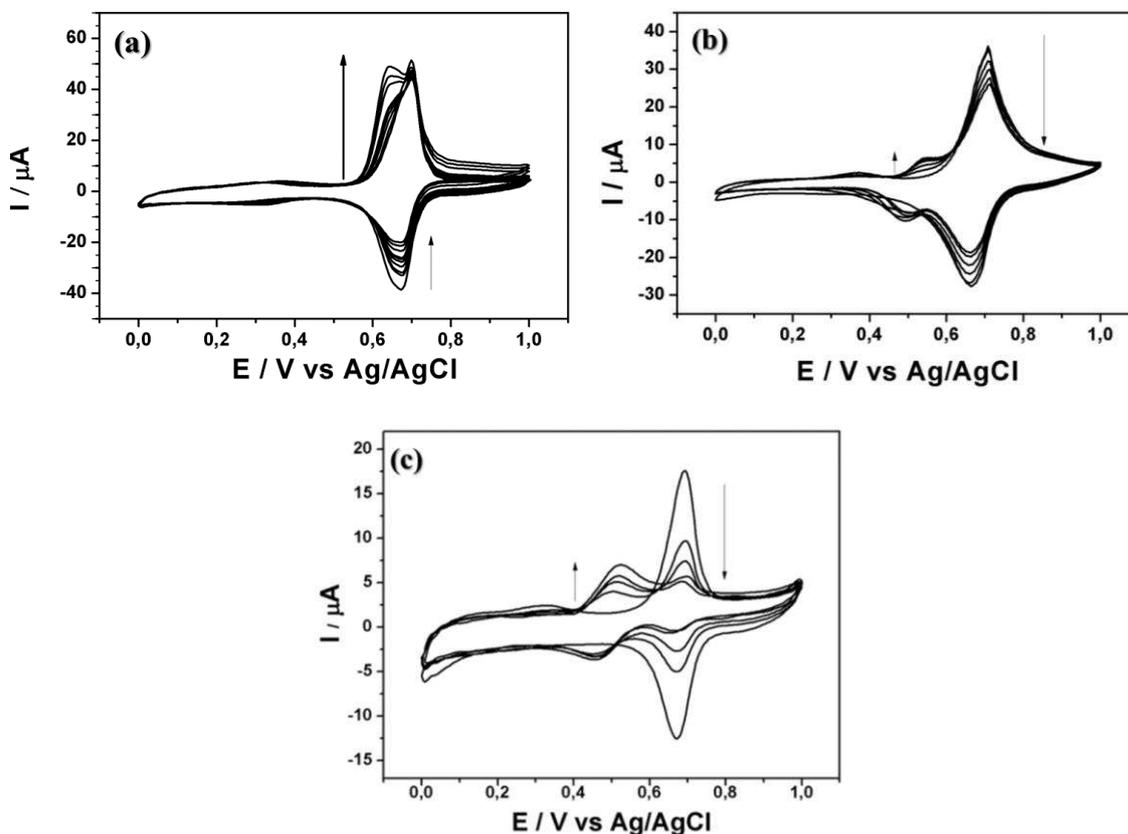
4.2.6 Aplicação dos filmes de OGr_e/HCFCu

Para aplicação eletroanalítica do filme de OGr_e/HCFCu, foram realizados estudos com voltametria cíclica na presença de dois analitos: captopril e paracetamol.

4.2.6.1 Detecção de PA

Os voltamogramas cíclicos da detecção de PA em OGr_e/HCFCu são apresentados na Figura 45 para diferentes valores de pH de eletrólito suporte: (a) pH 2, (b) pH 4 e (c) pH 7. A Figura 45-a mostra que, além da diminuição do pico catódico do sensor, um pico ao lado do anódico surge em concentrações superiores a 700 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Na detecção de PA em pH=7, ocorre a diminuição do pico do sensor em aproximadamente 0,7 V e o aumento do pico em 0,5 V.

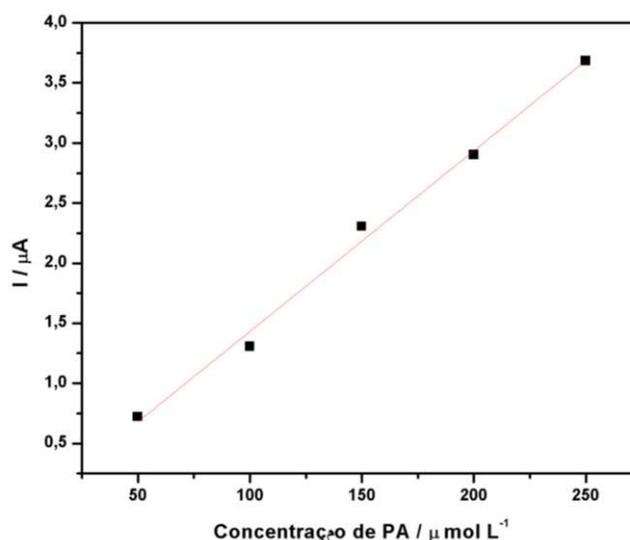
Figura 45. Voltamogramas cíclicos de PA em OGre/HCFcCu em eletrólito de suporte K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com pH (a) 2, (b) 4 e (c) 7 para 10 adições de $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ PA em (a) e adições de mesma concentração em (b) e (c).



Fonte: A autora, 2017.

O pico do sensor que sofre diminuição em pH 7 foi estudado através de uma curva de calibração e os resultados são mostrados na Figura 46. Os resultados reportados acima sugerem que o ECV modificado com OGre/HCFcCu é promissor para a detecção de PA com eletrólito em pH 7. A curva analítica de PA em OGre/HCFcCu apresenta uma resposta boa, porém requer estudos futuros e detalhados para aplicação como sensor de PA.

Figura 46. Curva analítica de PA em OGr/HCFcCu em eletrólito suporte sulfato de potássio 0,1 mol L⁻¹ pH 7. A equação de reta obtida é $I (\mu\text{A}) = -0,0721 + 0,0150 [\text{PA}] (\mu\text{mol L}^{-1})$ com $R^2 = 0,9921$.

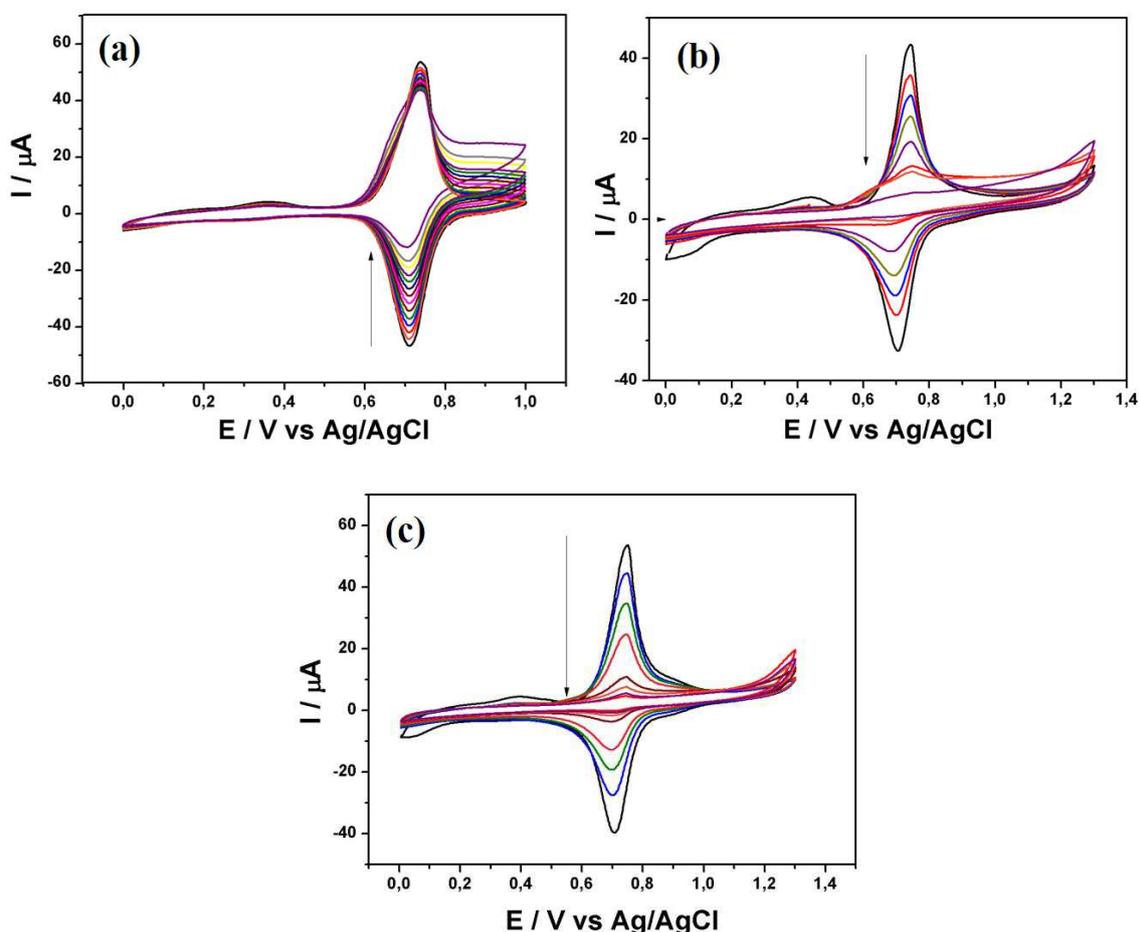


Fonte: A autora, 2017.

4.2.6.2 Detecção de CAP

A Figura 47 mostra estudo eletroquímico do comportamento do CAP em ECV modificado com OGr/HCFcCu realizada em eletrólito de suporte K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ em valores de pH 2 (a), 4 (b) e 9 (c). Em pH 2, há diminuição progressiva do pico de HCFcCu na região catódica do gráfico com as adições consecutivas de CAP. Nos demais valores de pH, há a diminuição do pico de HCFcCu nas regiões anódica e catódica do gráfico. A queda de sinal de HCFcCu com adições consecutivas de CAP pode estar associada à formação de um complexo Cu-CAP na superfície do eletrodo. Areias et al comprovam a formação do complexo quando fizeram a determinação de captopril em meio contendo Cu(II).^{231, 232} A formação do complexo Cu-CAP pode estar associada com a perda do sinal do sensor ao término das análises, pois há passivação do eletrodo.

Figura 47. Detecção de CAP em ECV modificado com OGrE/HCFCu. O eletrólito suporte utilizado teve seu pH corrigido para 2 (a), 4 (b) e 7 (c) para 14 adições de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CAP em (a), e 8 adições de mesma concentração para (b) e (c).



Fonte: A autora, 2017.

Na Tabela 8 são apresentados os valores referentes à linearização das alturas dos picos catódicos dos voltamogramas cíclicos para detecção indireta de CAP em ECV modificado com OGrE/HCFCu para diferentes valores de pH de eletrólito, considerando a queda do sinal do par redox do modificador químico. Os dados coletados são referentes à adição de concentrações de $50 - 200 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CAP. Nos experimentos a adição foi feita até que o sinal do sensor desaparecesse, sendo essa concentração de CAP igual a $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Entretanto, em concentrações superiores a $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CAP, há a perda da linearidade do sensor. Sendo assim, estudos futuros serão conduzidos para avaliar a linearidade do sensor para CAP em outras técnicas eletroquímicas. Os voltamogramas

cíclicos para detecção de CAP em ECV modificado com OGr/HCFCu foram semelhantes para todos os diferentes valores de pH de eletrólito suporte.

A equação de reta obtida para ECV foi $I (\mu A) = 0,06022 + 0,003054 [CAP]$ ($\mu mol L^{-1}$) com $R^2 = 0,988$. Tendo como base os dados apresentados na Tabela 7, os valores obtidos com os estudos conduzidos com o sensor não foram muito melhores do que no ECV.

Tabela 8. Resultados das curvas analíticas de CAP em ECV modificado com OGr/HCFCu em eletrólito suporte sulfato de potássio $0,1 mol L^{-1}$ com os valores de pH adequadamente corrigidos. Volume total de eletrólito na célula: 10 mL, $v = 25 mV s^{-1}$, dados coletados do pico anódico. Na Tabela, a equação é $y = a + bx$.

pH do eletrólito suporte	R^2	a	b	LD	LQ
2	0,94	48,5	-0,021	13,6	40,7
4	0,99	39,3	-0,082	3,47	10,4
7	0,93	50,4	-0,102	2,79	8,38

Fonte: A autora, 2017.

Baseado na literatura,^{233, 234} nota-se que a ordem dos valores de LD obtidos para a detecção de PA em eletrodo modificado com OGr e derivados é da ordem de $10^{-8} mol L^{-1}$. Sendo assim, a determinação de PA em ECV modificado com OGr/HCFCu apresentada neste trabalho necessita de aplicação em sistemas cronoamperométricos.

5 Conclusões

A síntese de filmes nanocompósitos do tipo OGr/HCFAg e OGr/HCFCu via método eletroquímico foi realizada com sucesso. Os voltamogramas referentes à eletrodeposição do OGr apresentaram aumento da corrente ao decorrer dos ciclos e os picos redox pertinentes ao processo de redução dos grupos funcionais oxigenados. A presença das nanopartículas metálicas (Ag e Cu) durante a redução do material carbonáceo, proporcionou um aumento da intensidade de corrente com o decorrer dos ciclos superior ao da deposição de OGr, onde a análise por DRX mostrou que a presença dessas espécies metálicas proporcionam uma redução mais efetiva do óxido de grafeno. A formação dos respectivos hexacianoferratos ocorreu através de uma reação heterogênea entre as nanopartículas metálicas presentes nos filmes de OGr/Ag e OGr/Cu e o ferricianeto de potássio presente em solução, sendo necessários 17 ciclos voltamétricos para a formação do HCFCu e 2 ciclos para o HCFAg.

Os testes eletroquímicos conduzidos revelam que o filme nanocompósito OGr/HCFAg apresenta um comportamento quase-reversível, sendo que o processo que permite a transferência eletrônica é comandado pela difusão de íons K^+ nas cavidades do HCFAg. O filme de OGr/HCFCu possui característica reversível e também é comandado pela difusão de íons K^+ . Os testes eletroquímicos envolvendo diferentes valores de pH mostram que OGr/HCFAg e OGr/HCFCu possuem maior estabilidade eletroquímica em soluções com pH= 2 e 4, respectivamente. Ambos os filmes possuem boa estabilidade na faixa de potencial estudada.

A caracterização por espectroscopia Raman dos filmes de OGr/HCFAg e OGr/HCFCu revelou aumento da relação I_D/I_G , confirmando a redução do OG, além dos espectros apresentarem as bandas características dos respectivos hexacianoferratos.

As imagens de MEV do OGr/HCFAg mostraram uma grande quantidade de nanopartículas de HCFAg de tamanho médio de 250 nm, localizadas principalmente sobre a superfície das folhas de OGr. Já as imagens MEV de OGr/HCFCu apresentaram uma grande quantidade de nanocubos de HCFCu, da ordem de 120 nm, dispersos em sua maioria entre as folhas de OGr. Os dados obtidos através de EDX mostraram picos característicos dos átomos presentes nas estruturas do OGr/HCFAg e OGr/HCFCu.

Por meio do uso de uma célula BIA e da detecção cronoamperométrica foi possível avaliar os parâmetros referentes aos sinais obtidos para detecção de CAP e PA em OGr/HCFAg. O eletrodo mostrou para o PA um valor de $LD = 2,77 \mu\text{mol L}^{-1}$, $LQ =$

8,30 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e sensibilidade igual a 0,063 $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$. Para a detecção de CAP o eletrodo apresentou duas faixas lineares, sendo a primeira de 25 a 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ com LD= 2,8 $\mu\text{mol L}^{-1}$, LQ= 8,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e sensibilidade de 0,0157 $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$. A segunda faixa linear vai de 250 a 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

O filme nanocompósito OGr_e/HCFCu apresentou perda da linearidade do sensor com a adição sucessiva dos analitos, sendo necessário estudos adicionais para avaliar a linearidade do sensor para determinação de CAP utilizando outras técnicas eletroquímicas.

6 Estudos Futuros

- Realização de DRX nos filmes em ângulo rasante;
- Estudo da detecção de PA e CAP em ECV OGr_e e OGr_e/Ag através de cronoamperometria na célula BIA;
- Estudo da detecção de PA e CAP em ECV, OGr_e, OGr_e/Cu e OGr_e/HCFCu através de cronoamperometria na célula BIA;
- Estudos de outros analitos com diferentes grupos funcionais em todos os filmes apresentados neste trabalho;
- Estudo da formação de complexos Cu-CAP e Ag-CAP durante a detecção de CAP.

7 Referências

- ¹ OBRAZTSOV, A. N. et al. Chemical vapor deposition of thin graphite films of nanometer thickness. **Carbon**, v. 45, n. 10, p. 2017-2021, 2007.
- ² IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56, 1991.
- ³ HEMBACHER, S. et al. Revealing the hidden atom in graphite by low temperature atomic force microscopy. **Proceedings of the National Academy of Science of the U S A**, v. 100, n. 22, p. 12539-12542, 2003.
- ⁴ GEIM, A. K. N., K. S. The rise of graphene. **Nature materials**, v. 6, n. 3, p. 183-191, 2007.
- ⁵ ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis? **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533-1539, 2013.
- ⁶ GEIM, A. K. Graphene: status and prospects. **Science**, v. 324, n. 5934, p. 1530-1534, 2009.
- ⁷ CASTRO NETO, A. H. et al. The electronic properties of graphene. **Reviews of Modern Physics**, v. 81, n. 1, p. 109-162, 2009.
- ⁸ SINGH, V. et al. Graphene based materials: Past, present and future. **Progress in Materials Science**, v. 56, n. 8, p. 1178-1271, 2011.
- ⁹ DERETZIS, I.; LA MAGNA, A. Coherent electron transport in quasi one-dimensional carbon-based systems. **The European Physical Journal B**, v. 81, n. 1, p. 15-36, 2011.
- ¹⁰ GMITRA, M. et al. Band-structure topologies of graphene: Spin-orbit coupling effects from first principles. **Physical Review B**, v. 80, n. 23, 2009.
- ¹¹ NOVOSELOV, K. S. E. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004.
- ¹² BLAKE, P. et al. Making graphene visible. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 6, p. 063124, 2007.
- ¹³ KURASCH, S. E. A. Atom-by-atom observation of grain boundary migration in graphene. **Nano Letters**, v. 12, n. 6, p. 3168-3173, 2012.
- ¹⁴ BERGER, C. E. A. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. **Science**, v. 312, n. 5777, p. 1191-1196, 2006.
- ¹⁵ DE HEER, W. A. E. A. Epitaxial graphene. **Solid State Communications**, v. 143, n. 1, p. 92-100, 2007.

- ¹⁶ OHTA, T., BOSTWICK, A., SEYLLER, T., HORN, K., & ROTENBERG, E. Controlling the electronic structure of bilayer graphene. **Science**, v. 317, n. 5789, p. 951-954, 2006.
- ¹⁷ EMTSEV, K. V. E. A. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. **Nature materials**, v. 8, n. 3, p. 203-207, 2009.
- ¹⁸ BUTZ, B. E. A. Dislocations in bilayer graphene. **Nature**, v. 505, n. 7484, p. 533-537, 2014.
- ¹⁹ SHAO, G. et al. Graphene oxide: the mechanisms of oxidation and exfoliation. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 10, p. 4400-4409, 2012.
- ²⁰ EDA, G.; CHHOWALLA, M. Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics. **Advanced Materials**, v. 22, n. 22, p. 2392-2415, 2010.
- ²¹ ZHOU, M. et al. Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films. **Chemistry**, v. 15, n. 25, p. 6116-6120, 2009.
- ²² LIU, C. et al. Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density. **Nano Letters**, v. 10, n. 12, p. 4863-4868, 2010.
- ²³ SCHEDIN, F., GEIM, A. K., MOROZOV, S. V., HILL, E. W., BLAKE, P., KATSNELSON, M. I., & NOVOSELOV, K. S. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. **Nature materials**, v. 6, n. 9, p. 652-655, 2007.
- ²⁴ YOO, E., KIM, J., HOSONO, E., ZHOU, H. S., KUDO, T., & HONMA, I. Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries. **Nano Letters**, v. 8, n. 8, p. 2277-2282, 2008.
- ²⁵ WANG, D. E. A. Self-assembled TiO₂-graphene hybrid nanostructures for enhanced Li-ion insertion. **ACS nano**, v. 3, n. 4, p. 907-914, 2009.
- ²⁶ WANG, C., LI, D., TOO, C. O., & WALLACE, G. G. Electrochemical properties of graphene paper electrodes used in lithium batteries. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 13, p. 2604-2606, 2009.
- ²⁷ HSIEH, C.-T.; LIU, Y.-Y.; ROY, A. K. Pulse electrodeposited Pd nanoclusters on graphene-based electrodes for proton exchange membrane fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 64, p. 205-210, 2012.
- ²⁸ SEGER, B., & KAMAT, P. V. . Electrocatalytically active graphene-platinum nanocomposites. Role of 2-D carbon support in PEM fuel cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 19, p. 7990-7995, 2009.

- ²⁹ ZHOU, Y. G. et al. A facile approach to the synthesis of highly electroactive Pt nanoparticles on graphene as an anode catalyst for direct methanol fuel cells. **Chemical Communications (Camb)**, v. 46, n. 32, p. 5951-5953, 2010.
- ³⁰ IWAN, A.; CHUCHMAŁA, A. Perspectives of applied graphene: Polymer solar cells. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 12, p. 1805-1828, 2012.
- ³¹ WANG, X., ZHI, L., TSAO, N., TOMOVIĆ, Ž., LI, J., & MÜLLEN, K. Transparent carbon films as electrodes in organic solar cells. **Angewandte Chemie**, v. 120, n. 16, p. 3032-3034, 2008.
- ³² WU, J., BECERRIL, H. A., BAO, Z., LIU, Z., CHEN, Y., & PEUMANS, P. Organic solar cells with solution-processed graphene transparent electrodes. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 26, p. 237, 2008.
- ³³ PONOMARENKO, L. A., SCHEDIN, F., KATSNELSON, M. I., YANG, R., HILL, E. W., NOVOSELOV, K. S., & GEIM, A. K. Chaotic Dirac billiard in graphene quantum dots. **Science**, v. 320, n. 5874, p. 356-358, 2008.
- ³⁴ SHAO, Y., WANG, J., WU, H., LIU, J., AKSAY, I. A., & LIN, Y. . Graphene based electrochemical sensors and biosensors: a review. **Electroanalysis**, v. 22, n. 10, p. 1027-1036, 2010.
- ³⁵ STANKOVICH, S. et al. Graphene-based composite materials. **Nature**, v. 442, n. 7100, p. 282-286, 2006.
- ³⁶ BLAKE, P. E. A. Graphene-based liquid crystal device. **Nano Letters**, v. 8, n. 6, p. 1704-1708, 2008.
- ³⁷ CHEN, Z. et al. Graphene nano-ribbon electronics. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 40, n. 2, p. 228-232, 2007.
- ³⁸ TOH, S. Y. et al. Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterisation. **Chemical Engineering Journal**, v. 251, p. 422-434, 2014.
- ³⁹ BRODIE, B. C. On the atomic weight of graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 149, p. 249-259, 1859.
- ⁴⁰ HUMMERS JR, W. S. O., R. E. . Preparation of graphitic oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339-1339, 1958.
- ⁴¹ PAREDES, J. I., VILLAR-RODIL, S., MARTINEZ-ALONSO, A., & TASCÓN, J. M. D. . Graphene oxide dispersions in organic solvents. **Langmuir**, v. 24, n. 19, p. 10560-10564, 2008.

- ⁴² XU, Y. et al. Highly conductive chemically converted graphene prepared from mildly oxidized graphene oxide. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 20, p. 7376, 2011.
- ⁴³ MCALLISTER, M. J., LI, J. L., ADAMSON, D. H., SCHNIEPP, H. C., CAR, R., PRUD'HOMME, R. K., & AKSAY, I. A. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. **Nature**, v. 442, p. 282, 2006.
- ⁴⁴ BOURLINOS, A. B., GOURNIS, D., PETRIDIS, D., SZABÓ, T., SZERI, A., & DÉKÁNY, I. Graphite oxide: chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids. **Langmuir**, v. 19, n. 15, p. 6050-6055, 2003.
- ⁴⁵ COMPTON, O. C.; NGUYEN, S. T. Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials. **Small**, v. 6, n. 6, p. 711-723, 2010.
- ⁴⁶ STANKOVICH, S. et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, v. 45, n. 7, p. 1558-1565, 2007.
- ⁴⁷ KANG, D.-W.; SHIN, H.-S. Control of size and physical properties of graphene oxide by changing the oxidation temperature. **Carbon letters**, v. 13, n. 1, p. 39-43, 2012.
- ⁴⁸ ZHANG, T. Y., & ZHANG, D. Aqueous colloids of graphene oxide nanosheets by exfoliation of graphite oxide without ultrasonication. **Bulletin of Materials Science**, v. 34, n. 1, p. 25-28, 2011.
- ⁴⁹ LI, D., MÜLLER, M. B., GILJE, S., KANER, R. B., & WALLACE, G. G. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. **Nature nanotechnology**, v. 3, n. 2, p. 101-105, 2008.
- ⁵⁰ DREYER, D. R. et al. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 228-240, 2010.
- ⁵¹ NAKAJIMA, T., MABUCHI, A., & HAGIWARA, R. . A new structure model of graphite oxide. **Carbon**, v. 26, n. 3, p. 357-361, 1988.
- ⁵² LERF, A., HE, H., RIEDL, T., FORSTER, M., & KLINOWSKI, J. ¹³C and ¹H MAS NMR studies of graphite oxide and its chemically modified derivatives. **Solid State Ionics**, v. 101, p. 857-862, 1997.
- ⁵³ HE, H., KLINOWSKI, J., FORSTER, M., & LERF, A. A new structural model for graphite oxide. **Chemical physics letters**, v. 287, n. 1, p. 53-56, 1998.
- ⁵⁴ LERF, A., HE, H., FORSTER, M., & KLINOWSKI, J. Structure of graphite oxide revisited. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 23, p. 4477-4482, 1998.

- ⁵⁵ ZHOU, J., SONG, H., MA, L., & CHEN, X. Magnetite/graphene nanosheet composites: interfacial interaction and its impact on the durable high-rate performance in lithium-ion batteries. **Rsc Advances**, v. 1, n. 5, p. 782-791, 2011.
- ⁵⁶ AMBROSI, A., BONANNI, A., SOFER, Z., CROSS, J. S., & PUMERA, M. Electrochemistry at chemically modified graphenes. **Chemistry-A European Journal**, v. 17, n. 38, p. 10763-10770, 2011.
- ⁵⁷ SHAO, Y. et al. Graphene Based Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review. **Electroanalysis**, v. 22, n. 10, p. 1027-1036, 2010.
- ⁵⁸ JIANG, Y. et al. Facile electrochemical codeposition of “clean” graphene–Pd nanocomposite as an anode catalyst for formic acid electrooxidation. **Electrochemistry Communications**, v. 19, p. 21-24, 2012.
- ⁵⁹ ADAN-MAS, A.; WEI, D. Photoelectrochemical Properties of Graphene and Its Derivatives. **Nanomaterials (Basel)**, v. 3, n. 3, p. 325-356, 2013.
- ⁶⁰ GAO, M. et al. Analysis of Electrochemical Reduction Process of Graphene Oxide and its Electrochemical Behavior. **Electroanalysis**, v. 28, n. 6, p. 1377-1382, 2016.
- ⁶¹ WANG, G., YANG, J., PARK, J., GOU, X., WANG, B., LIU, H., & YAO, J. Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 22, p. 8192-8195, 2008.
- ⁶² STANKOVICH, S. et al. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate). **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 2, p. 155-158, 2006.
- ⁶³ LIU, X.; KIM, H.; GUO, L. J. Optimization of thermally reduced graphene oxide for an efficient hole transport layer in polymer solar cells. **Organic Electronics**, v. 14, n. 2, p. 591-598, 2013.
- ⁶⁴ GAO, X., JANG, J., & NAGASE, S. Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: reaction mechanisms, product structures, and reaction design. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 2, p. 832-842, 2009.
- ⁶⁵ WILLIAMS, G., SEGER, B., & KAMAT, P. V. . TiO₂-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide. **ACS nano**, v. 2, n. 7, p. 1487-1491, 2008.
- ⁶⁶ AKHAVAN, O. Photocatalytic reduction of graphene oxides hybridized by ZnO nanoparticles in ethanol. **Carbon**, v. 49, n. 1, p. 11-18, 2011.

- ⁶⁷ GUO, H. L., WANG, X. F., QIAN, Q. Y., WANG, F. B., & XIA, X. H. . A green approach to the synthesis of graphene nanosheets. **ACS nano**, v. 3, n. 9, p. 2653-2659, 2009.
- ⁶⁸ PAREDES, J. I. et al. Environmentally friendly approaches toward the mass production of processable graphene from graphite oxide. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 2, p. 298-306, 2011.
- ⁶⁹ ZHU, Y. et al. Transparent self-assembled films of reduced graphene oxide platelets. **Applied Physics Letters**, v. 95, n. 10, p. 103104, 2009.
- ⁷⁰ SHIN, H. J. E. A. Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 2, p. 1987-1992, 2009.
- ⁷¹ CHUA, C. K., & PUMERA, M. . Reduction of graphene oxide with substituted borohydrides. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 5, p. 1892-1898, 2013.
- ⁷² PERIASAMY, M., & THIRUMALAIKUMAR, M. Methods of enhancement of reactivity and selectivity of sodium borohydride for applications in organic synthesis. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 609, n. 1, p. 137-151, 2000.
- ⁷³ WANG, Z., ZHOU, X., ZHANG, J., BOEY, F., & ZHANG, H. . Direct electrochemical reduction of single-layer graphene oxide and subsequent functionalization with glucose oxidase. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 32, p. 14071-14075, 2009.
- ⁷⁴ ZIYATDINOVA, G. K.; BUDNIKOV, G. K.; POGOREL'TSEV, V. I. Determination of captopril in pharmaceutical forms by stripping voltammetry. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 61, n. 8, p. 798-800, 2006.
- ⁷⁵ LIU, C. et al. Direct electrodeposition of graphene enabling the one-step synthesis of graphene-metal nanocomposite films. **Small**, v. 7, n. 9, p. 1203-1206, 2011.
- ⁷⁶ PING, J. et al. Direct electrochemical reduction of graphene oxide on ionic liquid doped screen-printed electrode and its electrochemical biosensing application. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 28, n. 1, p. 204-209, 2011.
- ⁷⁷ CHANG, H.-H. et al. Electrochemically synthesized graphene/polypyrrole composites and their use in supercapacitor. **Carbon**, v. 50, n. 6, p. 2331-2336, 2012.
- ⁷⁸ CHEN, L. et al. Direct electrodeposition of reduced graphene oxide on glassy carbon electrode and its electrochemical application. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 2, p. 133-137, 2011.

- ⁷⁹ HONGHONG, R., ZHONGHUA, X., XUEMEI, W., GUOHU, Z., HUIHUI, H., & HUI, W. . Electrochemical Sensors Based on Electrochemically Reduced Graphene Oxide. **PROGRESS IN CHEMISTRY**, v. 28, n. 2-3, p. 337-352, 2016.
- ⁸⁰ HILDER, M. et al. Direct electro-deposition of graphene from aqueous suspensions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 20, p. 9187-9193, 2011.
- ⁸¹ SHAO, Y. et al. Facile and controllable electrochemical reduction of graphene oxide and its applications. **Journal of Materials Chemical.**, v. 20, n. 4, p. 743-748, 2010.
- ⁸² DOĞAN, H. Ö.; EKINCI, D.; DEMIR, Ü. Atomic scale imaging and spectroscopic characterization of electrochemically reduced graphene oxide. **Surface Science**, v. 611, p. 54-59, 2013.
- ⁸³ LI, J. et al. High-sensitivity paracetamol sensor based on Pd/graphene oxide nanocomposite as an enhanced electrochemical sensing platform. **Biosensors Bioelectronic**, v. 54, p. 468-475, 2014.
- ⁸⁴ YANG, J. et al. Electrochemical synthesis of reduced graphene sheet-AuPd alloy nanoparticle composites for enzymatic biosensing. **Biosensors Bioelectronic**, v. 29, n. 1, p. 159-166, 2011.
- ⁸⁵ ZENG, F. et al. In Situ one-step electrochemical preparation of graphene oxide nanosheet-modified electrodes for biosensors. **ChemSusChem**, v. 4, n. 11, p. 1587-1591, 2011.
- ⁸⁶ KONG, F.-Y. et al. Facile green synthesis of graphene–titanium nitride hybrid nanostructure for the simultaneous determination of acetaminophen and 4-aminophenol. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 213, p. 397-403, 2015.
- ⁸⁷ WANG, C. et al. A novel hydrazine electrochemical sensor based on the high specific surface area graphene. **Microchimica Acta**, v. 169, n. 1-2, p. 1-6, 2010.
- ⁸⁸ GHASEMI, S.; HOSSEINI, S. R.; ASEN, P. Preparation of graphene/nickel-iron hexacyanoferrate coordination polymer nanocomposite for electrochemical energy storage. **Electrochimica Acta**, v. 160, p. 337-346, 2015.
- ⁸⁹ HERNANDEZ, Y. et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. **Nature Nanotechnology**, v. 3, n. 9, p. 563-568, 2008.
- ⁹⁰ AMUTHA, B.; SATHISH, M. A 2 V asymmetric supercapacitor based on reduced graphene oxide-carbon nanofiber-manganese carbonate nanocomposite and reduced graphene oxide in aqueous solution. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 19, n. 8, p. 2311-2320, 2015.

- ⁹¹ CHEN, Y. et al. High performance supercapacitors based on reduced graphene oxide in aqueous and ionic liquid electrolytes. **Carbon**, v. 49, n. 2, p. 573-580, 2011.
- ⁹² HANTEL, M. M. et al. Partially reduced graphite oxide for supercapacitor electrodes: Effect of graphene layer spacing and huge specific capacitance. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 1, p. 90-92, 2011.
- ⁹³ LE, L. T. et al. Graphene supercapacitor electrodes fabricated by inkjet printing and thermal reduction of graphene oxide. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 4, p. 355-358, 2011.
- ⁹⁴ LIU, S. et al. A simple two-step electrochemical synthesis of graphene sheets film on the ITO electrode as supercapacitors. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 41, n. 7, p. 881-884, 2011.
- ⁹⁵ KIM, H. P.; MOHD YUSOFF, A. R. B.; JANG, J. Organic solar cells using a reduced graphene oxide anode buffer layer. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 110, p. 87-93, 2013.
- ⁹⁶ SI, Y., & SAMULSKI, E. T. Exfoliated graphene separated by platinum nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 21, p. 6792-6797, 2008.
- ⁹⁷ XU, C., WANG, X., & ZHU, J. . Graphene– metal particle nanocomposites. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 50, p. 19841-19845, 2008.
- ⁹⁸ PASRICHA, R., GUPTA, S., & SRIVASTAVA, A. K. A Facile and Novel Synthesis of Ag–Graphene-Based Nanocomposites. **Small**, v. 5, n. 20, p. 2253-2259, 2009.
- ⁹⁹ KAMAT, P. V. Graphene-based nanoarchitectures. Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional carbon support. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 2, p. 520-527, 2009.
- ¹⁰⁰ LI, Y., GAO, W., CI, L., WANG, C., & AJAYAN, P. M. Catalytic performance of Pt nanoparticles on reduced graphene oxide for methanol electro-oxidation. **Carbon**, v. 48, n. 4, p. 1124-1130, 2010.
- ¹⁰¹ KANG, X. et al. A sensitive nonenzymatic glucose sensor in alkaline media with a copper nanocluster/multiwall carbon nanotube-modified glassy carbon electrode. **Analytical Biochemistry**, v. 363, n. 1, p. 143-150, 2007.
- ¹⁰² LI, J. et al. Ultra-sensitive film sensor based on Al₂O₃-Au nanoparticles supported on PDDA-functionalized graphene for the determination of acetaminophen. **Analytical Bioanalytical Chemistry**, v. 408, n. 20, p. 5567-5576, 2016.

- ¹⁰³ LI, Y., FAN, X., QI, J., JI, J., WANG, S., ZHANG, G., & ZHANG, F. Palladium nanoparticle-graphene hybrids as active catalysts for the Suzuki reaction. **Nano Research**, v. 3, n. 6, p. 429-437, 2010.
- ¹⁰⁴ SCHEUERMANN, G. M., RUMI, L., STEURER, P., BANNWARTH, W., & MÜLHAUPT, R. Palladium nanoparticles on graphite oxide and its functionalized graphene derivatives as highly active catalysts for the Suzuki–Miyaura coupling reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 23, p. 8262-8270, 2009.
- ¹⁰⁵ SHAIKHUTDINOV, S. K., & CADETE SANTOS AIRES, F. J. Evolution of the rhodium colloid supported on graphite studied by atomic force microscopy in the tapping mode. **Langmuir**, v. 14, n. 13, p. 3501-3505, 1998.
- ¹⁰⁶ SHIRAI, M., IGETA, K., & ARAI, M. The preparation and structure of platinum metal nanosheets between graphite layers. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 30, p. 7211-7215, 2001.
- ¹⁰⁷ PATAKFALVI, R., DIAZ, D., SANTIAGO-JACINTO, P., RODRIGUEZ-GATTORNO, G., & SATO-BERRU, R. Anchoring of silver nanoparticles on graphite and isomorphous lattices. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 14, p. 5331-5336, 2007.
- ¹⁰⁸ CASSAGNEAU, T., & FENDLER, J. H. Preparation and layer-by-layer self-assembly of silver nanoparticles capped by graphite oxide nanosheets. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 11, p. 1789-1793, 1999.
- ¹⁰⁹ ZHOU, Y. G., CHEN, J. J., WANG, F. B., SHENG, Z. H., & XIA, X. H. A facile approach to the synthesis of highly electroactive Pt nanoparticles on graphene as an anode catalyst for direct methanol fuel cells. **Chemical Communications (Camb)**, v. 46, n. 32, p. 5951-5953, 2010.
- ¹¹⁰ FU, C., KUANG, Y., HUANG, Z., WANG, X., DU, N., CHEN, J., & ZHOU, H. Electrochemical co-reduction synthesis of graphene/Au nanocomposites in ionic liquid and their electrochemical activity. **Chemical physics letters**, v. 499, n. 4, p. 250-253, 2010.
- ¹¹¹ GONCALVES, G., MARQUES, P. A., GRANADEIRO, C. M., NOGUEIRA, H. I., SINGH, M. K., & GRACIO, J. Surface modification of graphene nanosheets with gold nanoparticles: the role of oxygen moieties at graphene surface on gold nucleation and growth. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 20, p. 4796-4802, 2009.

- ¹¹² YANG, X., MAKITA, Y., LIU, Z. H., & OOI, K. Novel Synthesis of Layered Graphite Oxide– Birnessite Manganese Oxide Nanocomposite. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 6, p. 1228-1231, 2003.
- ¹¹³ KRAFT, A. On the discovery and history of Prussian blue. **Bulletin for the History of Chemistry**, v. 33, n. 2, p. 61-67, 2008.
- ¹¹⁴ NOSSOL, E. Filmes finos, transparentes e multifuncionais de nanocompósitos entre nanotubos de carbono e azul da Prússia. **Tese de Doutorado**, 2013.
- ¹¹⁵ Proton conductivity: Ordering the water. **NPG Asia Mater**, 2010.
- ¹¹⁶ FERLAY, S., MALLAH, T., OUAHES, R., VEILLET, P., & VERDAGUER, M. A room-temperature organometallic magnet based on Prussian blue. **Nature**, v. 378, n. 6558, p. 701, 1995.
- ¹¹⁷ KONG, B., SELOMULYA, C., ZHENG, G., & ZHAO, D. New faces of porous Prussian blue: interfacial assembly of integrated hetero-structures for sensing applications. **Chemical Society Review**, v. 44, n. 22, p. 7997-8018, 2015.
- ¹¹⁸ ITAYA, K., ATAKA, T., & TOSHIMA, S. Spectroelectrochemistry and electrochemical preparation method of Prussian blue modified electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 104, n. 18, p. 4767-4772, 1982.
- ¹¹⁹ ITAYA, K., UCHIDA, I., & NEFF, V. D. Electrochemistry of polynuclear transition metal cyanides: Prussian blue and its analogues. **Accounts of Chemical Research**, v. 19, n. 6, p. 162-168, 1986.
- ¹²⁰ KONCKI, R. Chemical sensors and biosensors based on Prussian blues. **Critical reviews in analytical chemistry**, v. 32, n. 1, p. 79-96, 2002.
- ¹²¹ LUO, M. et al. A novel interlocked Prussian blue/reduced graphene oxide nanocomposites as high-performance supercapacitor electrodes. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 19, n. 6, p. 1621-1631, 2015.
- ¹²² WESSELLS, C. D. et al. Tunable reaction potentials in open framework nanoparticle battery electrodes for grid-scale energy storage. **ACS nano**, v. 6, n. 2, p. 1688-1694, 2012.
- ¹²³ NOSSOL, E. et al. Mechanistic Insights Gained by Monitoring Carbon Nanotube/Prussian Blue Nanocomposite Formation With in Situ Electrochemically Based Techniques. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 24, p. 13157-13167, 2014.

- ¹²⁴ WANG, J., ZHANG, L., YU, L., JIAO, Z., XIE, H., LOU, X. W. D., & SUN, X. W. . A bi-functional device for self-powered electrochromic window and self-rechargeable transparent battery applications. **Nature Communications**, p. 5, 2014.
- ¹²⁵ JAIN, A. K.; SINGH, R. P.; BALA, C. Solid Membranes of Copper Hexacyanoferrate (III) as Thallium (I) Sensitive Electrode. **Analytical Letters**, v. 15, n. 19, p. 1557-1563, 2006.
- ¹²⁶ LOOS-NESKOVIC, C. et al. Structure of copper-potassium hexacyanoferrate (II) and sorption mechanisms of cesium. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, n. 6, p. 1817-1828, 2004.
- ¹²⁷ NILCHI, A. et al. Adsorption of cesium on copper hexacyanoferrate–PAN composite ion exchanger from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, n. 1, p. 572-580, 2011.
- ¹²⁸ WESSELLS, C. D., PEDDADA, S. V., MCDOWELL, M. T., HUGGINS, R. A., & CUI, Y. The effect of insertion species on nanostructured open framework hexacyanoferrate battery electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 159, n. 2, p. A98-A103, 2011.
- ¹²⁹ WESSELLS, C. D., MCDOWELL, M. T., PEDDADA, S. V., PASTA, M., HUGGINS, R. A., & CUI, Y. Tunable reaction potentials in open framework nanoparticle battery electrodes for grid-scale energy storage. **Acs Nano**, v. 6, n. 2, p. 1688-1694, 2012.
- ¹³⁰ WESSELLS, C. D.; HUGGINS, R. A.; CUI, Y. Copper hexacyanoferrate battery electrodes with long cycle life and high power. **Nature Communications**, v. 2, p. 550, 2011.
- ¹³¹ WESSELLS, C. D. et al. Nickel hexacyanoferrate nanoparticle electrodes for aqueous sodium and potassium ion batteries. **Nano Letters**, v. 11, n. 12, p. 5421-5425, 2011.
- ¹³² GHASEMI, S.; OJANI, R.; AUSI, S. Bipotential deposition of nickel–cobalt hexacyanoferrate nanostructure on graphene coated stainless steel for supercapacitors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 27, p. 14918-14926, 2014.
- ¹³³ WU, M.-S.; LYU, L.-J.; SYU, J.-H. Copper and nickel hexacyanoferrate nanostructures with graphene-coated stainless steel sheets for electrochemical supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 297, p. 75-82, 2015.
- ¹³⁴ YANG, Y. et al. In situ co-deposition of nickel hexacyanoferrate nanocubes on the reduced graphene oxides for supercapacitors. **Carbon**, v. 84, p. 174-184, 2015.

- ¹³⁵ CAO, L., LIU, Y., ZHANG, B., & LU, L. In situ controllable growth of Prussian blue nanocubes on reduced graphene oxide: facile synthesis and their application as enhanced nanoelectrocatalyst for H₂O₂ reduction. **ACS applied materials & interfaces**, v. 2, n. 8, p. 2339-2346, 2010.
- ¹³⁶ CHE, X. et al. Amperometric glucose biosensor based on Prussian blue–multiwall carbon nanotubes composite and hollow PtCo nanochains. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 19, p. 5420-5427, 2010.
- ¹³⁷ GAO, Z. D., QU, Y., LI, T., SHRESTHA, N. K., & SONG, Y. Y. Development of amperometric glucose biosensor based on prussian blue functionalized TiO₂ nanotube arrays. **Scientific reports**, v. 4, p. 6891, 2014.
- ¹³⁸ LI, J., LI, Y., ZHANG, Y., & WEI, G. Highly sensitive molecularly imprinted electrochemical sensor based on the double amplification by an inorganic prussian blue catalytic polymer and the enzymatic effect of glucose oxidase. **Analytical chemistry**, v. 84, n. 4, p. 1888-1893, 2012.
- ¹³⁹ THAKUR, B., & SAWANT, S. N. Polyaniline/Prussian-Blue-Based Amperometric Biosensor for Detection of Uric Acid. **ChemPlusChem**, v. 78, n. 2, p. 166-174, 2013.
- ¹⁴⁰ CASTRO, S. S., BALBO, V. R., BARBEIRA, P. J., & STRADIOTTO, N. R. Flow injection amperometric detection of ascorbic acid using a Prussian Blue film-modified electrode. **Talanta**, v. 55, n. 2, p. 249-254, 2001.
- ¹⁴¹ ZARGAR, B., & HATAMIE, A. Prussian blue nanoparticles: a simple and fast optical sensor for colorimetric detection of hydralazine in pharmaceutical samples. **Analytical Methods**, v. 6, n. 15, p. 5951-5956, 2014.
- ¹⁴² HOU, W., & WANG, E. Liquid chromatography with electrocatalytic detection of cysteine, N-acetylcysteine and glutathione by a prussian blue film-modified electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 316, n. 1-2, p. 155-163, 1991.
- ¹⁴³ CHEN, S. M. Electrocatalytic oxidation of thiosulfate by metal hexacyanoferrate film modified electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 417, n. 1-2, p. 145-153, 1996.
- ¹⁴⁴ ZHOU, J., & WANG, E. Amperometric detection of catecholamines with liquid chromatography at a novelly constructed prussian blue chemically modified electrode. **Talanta**, v. 39, n. 3, p. 235-242, 1992.

- ¹⁴⁵ DE TACCONI, N. R., RAJESHWAR, K., & LEZNA, R. O. Metal hexacyanoferrates: electrosynthesis, in situ characterization, and applications. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 16, p. 3046-3062, 2003.
- ¹⁴⁶ GHOLIVAND, M. B.; KHODADADIAN, M.; OMIDI, M. Amperometric sensor based on a graphene/copper hexacyanoferrate nano-composite for highly sensitive electrocatalytic determination of captopril. **Materials Science Engineering C: Materials for Biological Applications**, v. 33, n. 2, p. 774-781, 2013.
- ¹⁴⁷ GIORGETTI, M. et al. Structural characterization of electrodeposited copper hexacyanoferrate films by using a spectroscopic multi-technique approach. **Phys Chem Chem Phys**, v. 14, n. 16, p. 5527-5537, 2012.
- ¹⁴⁸ MALE, K. B. et al. Electrochemical detection of carbohydrates using copper nanoparticles and carbon nanotubes. **Anal Chim Acta**, v. 516, n. 1-2, p. 35-41, 2004.
- ¹⁴⁹ KULESZA, P. J. E. A. Electrochemical preparation and characterization of electrodes modified with mixed hexacyanoferrates of nickel and palladium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 487, n. 1, p. 57-65, 2000.
- ¹⁵⁰ CZIROK, E., BACSKAI, J., KULESZA, P. J., INZELT, G., WOLKIEWICZ, A., MIECZNIKOWSKI, K., & MALIK, M. A. Quartz crystal microbalance study of the growth of indium hexacyanoferrate films during electrodeposition and coagulation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 405, n. 1-2, p. 205-209, 1996.
- ¹⁵¹ BEHERA, J. N., D'ALESSANDRO, D. M., SOHEILNIA, N., & LONG, J. R. Synthesis and Characterization of Ruthenium and Iron– Ruthenium Prussian Blue Analogues. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 9, p. 1922-1926, 2009.
- ¹⁵² ABBASPOUR, A.; GHAFFARINEJAD, A. Electrocatalytic oxidation of l-cysteine with a stable copper–cobalt hexacyanoferrate electrochemically modified carbon paste electrode. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 22, p. 6643-6650, 2008.
- ¹⁵³ ABBASPOUR, A.; KAMYABI, M. A. Electrocatalytic oxidation of hydrazine on a carbon paste electrode modified by hybrid hexacyanoferrates of copper and cobalt films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 576, n. 1, p. 73-83, 2005.
- ¹⁵⁴ DENG, K. et al. Electrochemical preparation, characterization and application of electrodes modified with nickel–cobalt hexacyanoferrate/graphene oxide–carbon nanotubes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 755, p. 197-202, 2015.
- ¹⁵⁵ LUO, X. et al. An electrochemical sensor for hydrazine and nitrite based on graphene–cobalt hexacyanoferrate nanocomposite: Toward environment and food detection. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 745, p. 80-87, 2015.

- ¹⁵⁶ SATTARAHMADY, N.; HELI, H.; MORADI, S. E. Cobalt hexacyanoferrate/graphene nanocomposite – Application for the electrocatalytic oxidation and amperometric determination of captopril. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 177, p. 1098-1106, 2013.
- ¹⁵⁷ WANG, Q.; TANG, Q. Improved sensing of dopamine and ascorbic acid using a glassy carbon electrode modified with electrochemically synthesized nickel-cobalt hexacyanoferrate microparticles deposited on graphene. **Microchimica Acta**, v. 182, n. 3-4, p. 671-677, 2014.
- ¹⁵⁸ DEVADAS, B. et al. Electrochemical Preparation of Yttrium Hexacyanoferrate on Reduced Graphene Oxide and Its Application to Analgesic Drug Sensor. **Electroanalysis**, v. 26, n. 8, p. 1712-1720, 2014.
- ¹⁵⁹ YANG, S. et al. Decoration of chemically reduced graphene oxide modified carbon paste electrode with yttrium hexacyanoferrate nanoparticles for nanomolar detection of rutin. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 206, p. 126-132, 2015.
- ¹⁶⁰ CARPENTER, M. K., CONELL, R. S., & SIMKO, S. J. Electrochemistry and electrochromism of vanadium hexacyanoferrate. **Inorganic chemistry**, v. 29, n. 4, p. 845-850, 1990.
- ¹⁶¹ NOROOZIFAR, M.; KHORASANI-MOTLAGH, M.; TAHERI, A. Determination of cyanide in wastewaters using modified glassy carbon electrode with immobilized silver hexacyanoferrate nanoparticles on multiwall carbon nanotube. **Journal of Hazard Materials**, v. 185, n. 1, p. 255-261, 2011.
- ¹⁶² NOROOZIFAR, M.; KHORASANI-MOTLAGH, M.; TAHERI, A. Preparation of silver hexacyanoferrate nanoparticles and its application for the simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid. **Talanta**, v. 80, n. 5, p. 1657-1664, 2010.
- ¹⁶³ OLIVEIRA, P. R. D. et al. Flow injection amperometric determination of isoniazid using a screen-printed carbon electrode modified with silver hexacyanoferrates nanoparticles. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 171-172, p. 795-802, 2012.
- ¹⁶⁴ YANG, S. et al. One step controllable electrochemical deposition of silver hexacyanoferrate nanoparticles/multi-wall carbon nanotubes/Nafion modified electrode for the sensing of phenol. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 70, n. 9, p. 1116-1122, 2015.

- ¹⁶⁵ CHEN, S. M. Preparation, characterization, and electrocatalytic oxidation properties of iron, cobalt, nickel, and indium hexacyanoferrate. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 521, n. 1, p. 29-52, 2002.
- ¹⁶⁶ LUDI, A., & GÜDEL, H. U. . Structural chemistry of polynuclear transition metal cyanides. **Inorganic chemistry**, p. 1-21, 1973.
- ¹⁶⁷ HERREN, F., FISCHER, P., LUDI, A., & HÄLG, W. Neutron diffraction study of Prussian Blue, Fe₄ [Fe (CN) 6] 3. xH₂O. Location of water molecules and long-range magnetic order. **Inorganic chemistry**, v. 19, n. 4, p. 956-959, 1980.
- ¹⁶⁸ YANG, C. Y., HUNG, Y. T., CHEN, S. M., TSAI, T. H., LOU, B. S., & LIU, X. Farication of Silver Hexacyanoferrate and Functionlized MWCNT with Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) Hybrid Film Modified Electrode for Selectively Determination of Ascorbic Acid And Hydrazine. **International Journal of Electrochemical Science**, v.10, p.1128-1135, 2015
- ¹⁶⁹ DE AZEVEDO, W. M.; DE MATTOS, I. L.; NAVARRO, M. Silver hexacyanoferrate/conducting polymer composite. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 17, n. 5, p. 367-371, 2006.
- ¹⁷⁰ DE AZEVEDO, W. M. et al. Preparation and characterization of conducting polymer/silver hexacyanoferrate nanocomposite. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 3, p. 770-774, 2008.
- ¹⁷¹ DO CARMO, D. R. et al. Silsesquioxane organofunctionalized with 4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole: Preparation and subsequent reaction with silver and potassium hexacyanoferrate(III) for detection of L-cysteine. **Materials Science Engeneering C: Materials for Biological Applications**, v. 57, p. 24-30, 2015.
- ¹⁷² EFTEKHARI, A. Silver Hexacyanoferrate Film Directly Modified Electrode as a Potentiometric Sensor for Potassium Ion. **Analytical Letters**, v. 36, n. 2, p. 263-276, 2003.
- ¹⁷³ EFTEKHARI, A. Silver Hexacyanoferrate(Ii) Film Direct Modified Electrode as Amperometric Sensor for the Determination of Silver. **Analytical Letters**, v. 34, n. 4, p. 541-551, 2001.
- ¹⁷⁴ JAYASRI, D.; NARAYANAN, S. S. Electrocatalytic oxidation and amperometric determination of BHA at graphite–wax composite electrode with silver hexacyanoferrate as electrocatalyst. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 119, n. 1, p. 135-142, 2006.
- ¹⁷⁵ SCHRODER, U., & SCHOLZ, F. The solid-state electrochemistry of metal octacyanomolybdates, octacyanotungstates, and hexacyanoferrates explained on the basis

of dissolution and reprecipitation reactions, lattice structures, and crystallinities. **Inorganic chemistry**, v. 39, n. 5, p. 1006-1015, 2000.

¹⁷⁶ YANG, S., WANG, G., LI, G., & QU, L. One step controllable electrochemical deposition of silver hexacyanoferrate nanoparticles/multi-wall carbon nanotubes/Nafion modified electrode for the sensing of phenol. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 70, n. 9, p. 1116-1122, 2015.

¹⁷⁷ SIPERKO, L. M., & KUWANA, T. Electrochemical and Spectroscopic Studies of Metal Hexacyanometalate Films I. Cupric Hexacyanoferrate. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 130, n. 2, p. 396-402, 1983.

¹⁷⁸ NEFF, V. D. Electrochemical oxidation and reduction of thin films of Prussian Blue. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 125, n. 6, p. 886-887, 1978.

¹⁷⁹ GUPTA, T. et al. Improving the cycle life of a high-rate, high-potential aqueous dual-ion battery using hyper-dendritic zinc and copper hexacyanoferrate. **Journal of Power Sources**, v. 305, p. 22-29, 2016.

¹⁸⁰ DANESHVAR, L.; ROUNAGHI, G. H.; TARAHOMI, S. Voltammetric paracetamol sensor using a gold electrode made from a digital versatile disc chip and modified with a hybrid material consisting of carbon nanotubes and copper nanoparticles. **Microchimica Acta**, v. 183, n. 11, p. 3001-3007, 2016.

¹⁸¹ SHARMA, M. K., & AGGARWAL, S. K. Simultaneous formation of Prussian Blue and copper hexacyanoferrate from a solution of Cu^{2+} and $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in presence of HAuCl_4 . **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 705, p. 64-67, 2013.

¹⁸² YANG, Y. et al. Investigation of a Polyaniline-Coated Copper Hexacyanoferrate Modified Glassy Carbon Electrode as a Sulfite Sensor. **Electrocatalysis**, v. 5, n. 4, p. 344-353, 2014.

¹⁸³ SIPERKO, L. M., & KUWANA, T. Electrochemical and spectroscopic studies of metal hexacyanometalate films—III. Equilibrium and kinetics studies of cupric hexacyanoferrate. **Electrochimica acta**, v. 32, n. 5, p. 765-771, 1987.

¹⁸⁴ ALAMO, L. S.; TANGKUARAM, T.; SATIENPERAKUL, S. Determination of sulfite by pervaporation-flow injection with amperometric detection using copper hexacyanoferrate-carbon nanotube modified carbon paste electrode. **Talanta**, v. 81, n. 4-5, p. 1793-1799, 2010.

¹⁸⁵ DENG, K. et al. Synthesis of Cobalt hexacyanoferrate decorated graphene oxide/carbon nanotubes-COOH hybrid and their application for sensitive detection of hydrazine. **Electrochimica Acta**, v. 174, p. 1096-1103, 2015.

- ¹⁸⁶ CASTRO JÚNIOR, J. G. M. et al. A novel platform based on graphene/poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/iron (III) hexacyanoferrate (II) composite film for electrocatalytic reduction of H₂O₂. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 732, p. 93-100, 2014.
- ¹⁸⁷ JIN, E. et al. Fabrication of graphene/prussian blue composite nanosheets and their electrocatalytic reduction of H₂O₂. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 24, p. 7230-7234, 2010.
- ¹⁸⁸ LI, T.; YANG, M.; LI, H. Label-free electrochemical detection of cancer marker based on graphene-cobalt hexacyanoferrate nanocomposite. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 655, n. 1, p. 50-55, 2011.
- ¹⁸⁹ ZHANG, Y. et al. Electrochemical sensing based on graphene oxide/Prussian blue hybrid film modified electrode. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 3, p. 1239-1245, 2011.
- ¹⁹⁰ DEVADAS, B. et al. Controlled electrochemical synthesis of new rare earth metal lutetium hexacyanoferrate on reduced graphene oxide and its application as a salicylic acid sensor. **Journal of Materials Chemistry. B**, v. 2, n. 43, p. 7515-7523, 2014.
- ¹⁹¹ SUBRAMANI, K.; JEYAKUMAR, D.; SATHISH, M. Manganese hexacyanoferrate derived Mn₃O₄ nanocubes-reduced graphene oxide nanocomposites and their charge storage characteristics in supercapacitors. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 10, p. 4952, 2014.
- ¹⁹² KAHLERT, H., & SCHOLZ, F. A graphite silver (I) hexacyanoferrate (III) composite electrode for the determination of iron (III) ions. **Electroanalysis**, v. 9, n. 12, p. 922-925, 1997.
- ¹⁹³ SHANKARAN, D. R., & NARAYANAN, S. S. . Chemically modified sensor for amperometric determination of sulphur dioxide. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 55, n. 2, p. 191-194, 1999.
- ¹⁹⁴ WU, H. et al. A novel photo-electrochemical sensor for determination of hydroquinone based on copper hexacyanoferrate and platinum films modified n-silicon electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 182, p. 802-808, 2013.
- ¹⁹⁵ PRABHU, P.; BABU, R. S.; NARAYANAN, S. S. Electrocatalytic oxidation of L-tryptophan using copper hexacyanoferrate film modified gold nanoparticle graphite-wax electrode. **Colloids Surf B Biointerfaces**, v. 87, n. 1, p. 103-108, 2011.
- ¹⁹⁶ GUADAGNINI, L.; TONELLI, D.; GIORGETTI, M. Improved performances of electrodes based on Cu²⁺-loaded copper hexacyanoferrate for hydrogen peroxide detection. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 17, p. 5036-5039, 2010.

- ¹⁹⁷ MAJIDI, M. R.; ASADPOUR-ZEYNALI, K.; HAFEZI, B. Sensing L-cysteine in urine using a pencil graphite electrode modified with a copper hexacyanoferrate nanostructure. **Microchimica Acta**, v. 169, n. 3-4, p. 283-288, 2010.
- ¹⁹⁸ PAULIUKAITE, R.; GHICA, M. E.; BRETT, C. M. A new, improved sensor for ascorbate determination at copper hexacyanoferrate modified carbon film electrodes. **Analytical Bioanalytical Chemical**, v. 381, n. 4, p. 972-978, 2005.
- ¹⁹⁹ FIORITO, P. A.; BRETT, C. M.; CORDOBA DE TORRESI, S. I. Polypyrrole/copper hexacyanoferrate hybrid as redox mediator for glucose biosensors. **Talanta**, v. 69, n. 2, p. 403-408, 2006.
- ²⁰⁰ KESAVAN, S.; ABRAHAM JOHN, S. Stable determination of paracetamol in the presence of uric acid in human urine sample using melamine grafted graphene modified electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 760, p. 6-14, 2016.
- ²⁰¹ FANJUL-BOLADO, P. et al. Electrochemical study and flow injection analysis of paracetamol in pharmaceutical formulations based on screen-printed electrodes and carbon nanotubes. **Analytical Chimica Acta**, v. 638, n. 2, p. 133-138, 2009.
- ²⁰² KARIKALAN, N. et al. Electrochemical properties of the acetaminophen on the screen printed carbon electrode towards the high performance practical sensor applications. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 483, p. 109-117, 2016.
- ²⁰³ DAI, Y. et al. Voltammetric determination of paracetamol using a glassy carbon electrode modified with Prussian Blue and a molecularly imprinted polymer, and ratiometric read-out of two signals. **Microchimica Acta**, v. 183, n. 10, p. 2771-2778, 2016.
- ²⁰⁴ GOYAL, R. et al. Differential pulse voltammetric determination of paracetamol at nanogold modified indium tin oxide electrode. **Electrochemistry Communications**, v. 7, n. 8, p. 803-807, 2005.
- ²⁰⁵ PEREIRA, P. F. et al. Fast and simultaneous determination of nimesulide and paracetamol by batch injection analysis with amperometric detection on bare boron-doped diamond electrode. **Diamond and Related Materials**, v. 39, p. 41-46, 2013.
- ²⁰⁶ TAEI, M. et al. Simultaneous determination of ascorbic acid, acetaminophen and codeine based on multi-walled carbon nanotubes modified with magnetic nanoparticles paste electrode. **Materials Science and Engineering C: Materials for Biological Applications**, v. 69, p. 1-11, 2016.

- ²⁰⁷ YANG, H. et al. Fabrication of cuprous oxide nanoparticles-graphene nanocomposite for determination of acetaminophen. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 757, p. 88-93, 2015.
- ²⁰⁸ ZHENG, B. et al. One-step electrochemical preparation of a reduced graphene oxide/poly(sulfosalicylic acid) nanocomposite film for detection of acetaminophen and its application in human urine and serum studies. **Analytical Methods**, v. 7, n. 19, p. 8248-8254, 2015.
- ²⁰⁹ CHEEMALAPATI, S. et al. Simultaneous electrochemical determination of dopamine and paracetamol on multiwalled carbon nanotubes/graphene oxide nanocomposite-modified glassy carbon electrode. **Talanta**, v. 117, p. 297-304, 2013.
- ²¹⁰ REZAEI, B.; DAMIRI, S. Voltammetric behavior of multi-walled carbon nanotubes modified electrode-hexacyanoferrate(II) electrocatalyst system as a sensor for determination of captopril. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 134, n. 1, p. 324-331, 2008.
- ²¹¹ ENSAFI, A. A. et al. Highly sensitive voltammetric sensor based on catechol-derivative-multiwall carbon nanotubes for the catalytic determination of captopril in patient human urine samples. **Colloids Surf B Biointerfaces**, v. 87, n. 2, p. 480-488, 2011.
- ²¹² BEITOLLAHI, H. et al. Electrocatalytic determination of captopril using a modified carbon nanotube paste electrode: Application to determination of captopril in pharmaceutical and biological samples. **Measurement**, v. 47, p. 770-776, 2014.
- ²¹³ KARIMI-MALEH, H.; ENSAFI, A. A.; ALLAFCHIAN, A. R. Fast and sensitive determination of captopril by voltammetric method using ferrocenedicarboxylic acid modified carbon paste electrode. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 14, n. 1, p. 9-15, 2009.
- ²¹⁴ PEDROTTI, J. J., ANGNES, L., & GUTZ, I. G. Miniaturized reference electrodes with microporous polymer junctions. **Electroanalysis**, v. 8, n. 7, p. 673-675, 1996.
- ²¹⁵ WANG, J., & TAHA, Z. Batch injection analysis. **Analytical chemistry**, v. 63, n. 10, p. 1053-1056, 1991.
- ²¹⁶ WANG, J., CHEN, L., ANGNES, L., & TIAN, B. Computerized pipettes with programmable dispensation. **Analytical Chimica Acta**, v. 267, n. 1, p. 171-177, 1992.
- ²¹⁷ PEREIRA, P. F., MARRA, M. C., MUNOZ, R. 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.

- ²¹⁸ NOSSOL, E., NOSSOL, A. B., GUO, S. X., ZHANG, J., FANG, X. Y., ZARBIN, A. J., & BOND, A. M. . Synthesis, characterization and morphology of reduced graphene oxide–metal–TCNQ nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, n. 5, p. 870-878, 2014.
- ²¹⁹ TOH, H. S. et al. The anodic stripping voltammetry of nanoparticles: electrochemical evidence for the surface agglomeration of silver nanoparticles. **Nanoscale**, v. 5, n. 11, p. 4884-4893, 2013.
- ²²⁰ MORADI GOLSHEIKH, A. et al. One-step electrodeposition synthesis of silver-nanoparticle-decorated graphene on indium-tin-oxide for enzymeless hydrogen peroxide detection. **Carbon**, v. 62, p. 405-412, 2013.
- ²²¹ PACHECO, W. F., SEMAAN, F. S., ALMEIDA, V. G. K., RITTA, A. G. S. L., & AUCÉLIO, R. Q. Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. . **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013.
- ²²² KARYAKIN, A. A., KARYAKINA, E. E., & GORTON, L. On the mechanism of H₂O₂ reduction at Prussian Blue modified electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 1, n. 2, p. 78-82, 1999.
- ²²³ FERRARI, A. C.; BASKO, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. **Nat Nanotechnol**, v. 8, n. 4, p. 235-246, 2013.
- ²²⁴ GAN, S. et al. Spontaneous and fast growth of large-area graphene nanofilms facilitated by oil/water interfaces. **Adv Mater**, v. 24, n. 29, p. 3958-3964, 2012.
- ²²⁵ NAKAMOTO, K., & NAKAMOTO, K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. **Wiley**, 1977.
- ²²⁶ GOWDA, J. I. et al. MWCNT-CTAB modified glassy carbon electrode as a sensor for the determination of paracetamol. **RSC Advances**, v. 5, n. 61, p. 49045-49053, 2015.
- ²²⁷ POGACEAN, F. et al. Direct electrochemical oxidation of S-captopril using gold electrodes modified with graphene-AuAg nanocomposites. **International Journal of Nanomedicine**, v. 9, p. 1111-1125, 2014.
- ²²⁸ AREIAS, M. C., TOH, H. S., LEE, P. T., & COMPTON, R. G. Voltammetric Detection of Captopril on Graphite Screen Printed Electrodes. **Electroanalysis**, v. 28, p. 742-748, 2015.
- ²²⁹ GUPTA, K., BERSANI, M., & DARR, J. A. Highly efficient electro-reduction of CO₂ to formic acid by nano-copper. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 36, p. 13786-13794, 2016.

- ²³⁰ DE MATTOS, I. L., GORTON, L., RUZGAS, T., & KARYAKIN, A. A. Sensor for hydrogen peroxide based on Prussian Blue modified electrode: improvement of the operational stability. **Analytical sciences**, v. 16, n. 8, p. 795-798, 2000.
- ²³¹ AREIAS, M. C., SHIMIZU, K., & COMPTON, R. G. Voltammetric Detection of Captopril Using Copper (II) and an Unmodified Glassy Carbon Electrode. **Electroanalysis**, v. 28, p. 1524-1529, 2016.
- ²³² JAY, D., GARCÍA, E. J., DEL CARMEN AVILA, M., MUÑOZ, E., & GLEASON, R. Superoxide-Superoxide oxidoreductase activity of the captopril-copper complex. **Archives of medical research**, v. 33, n. 2, p. 115-122, 2002.
- ²³³ FILIK, H., ÇETINTAŞ, G., AVAN, A. A., KOÇ, S. N. & BOZ, I. Electrochemical Sensing of Acetaminophen on Electrochemically Reduced Graphene Oxide-Nafion Composite Film Modified Electrode. **International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE**, v. 8, p. 5724 - 5737, 2012.
- ²³⁴ ZIDAN, M., ZAWAWI, R. M., ERHAYEM, M., & SALHIN, A. . Electrochemical Detection of Paracetamol Using Graphene Oxide -Modified Glassy Carbon Electrode. **International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE**, v. 9, p. 7605 - 7613, 2014.
- .