



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**

**Instituto de Química**

**Programa de Pós-Graduação em Química**

**SENSOR VOLTAMÉTRICO PARA DETECÇÃO DE  
TRINITROTOLUENO BASEADO EM NANOCOMPÓSITO DE ÓXIDO  
DE GRAFENO REDUZIDO E NANOTUBOS DE CARBONO**

SÍLVIA VAZ FERNANDES DE CASTRO

Dissertação de Mestrado

**UBERLÂNDIA**

**2018**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**

**Instituto de Química**

**Programa de Pós-graduação em Química**

**SENSOR VOLTAMÉTRICO PARA DETECÇÃO DE  
TRINITROTOLUENO BASEADO EM NANOCOMPÓSITO DE ÓXIDO  
DE GRAFENO REDUZIDO E NANOTUBOS DE CARBONO**

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.

**Aluna:** Sílvia Vaz Fernandes de Castro

**Orientador:** Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz

**Área de Concentração:** Química Analítica

**UBERLÂNDIA**

**2018**

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

---

C355s Castro, Sílvia Vaz Fernandes de, 1995-  
2018 Sensor voltamétrico para detecção de trinitrotolueno baseado em nanocompósito de óxido de grafeno reduzido e nanotubos de carbono [recurso eletrônico] / Sílvia Vaz Fernandes de Castro. - 2018.

Orientador: Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.  
Modo de acesso: Internet.  
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.1192>  
Inclui bibliografia.  
Inclui ilustrações.

1. Química. 2. Grafeno. 3. Nanotubos de carbono. 4. TNT (Química). I. Abarza Muñoz, Rodrigo Alejandro, (Orient.) II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

---

CDU: 54

Maria Salete de Freitas Pinheiro - CRB6/1262



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 288/PPQUI.

DATA: 27/08/2018

DISCENTE: Sílvia Vaz Fernandes Castro

MATRÍCULA: 11712QMI014

TÍTULO DO TRABALHO: Sensor voltamétrico para detecção de trinitrotolueno baseado em nanocompósito de óxido de grafeno reduzido e nanotubos de carbono.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Eletroquímica Aplicada

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Sensores eletroquímicos de alto desempenho: novos materiais e estratégias de produção

Às quinze horas do dia vinte e sete de agosto do ano de dois mil e dezoito, no(a) Auditório Prof. Dr. Manuel Gonzalo Hernández-Terrones, piso superior do Bloco 5I no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelo Prof. Dr. Rodrigo Amorim Bezerra da Silva, Universidade Federal de Uberlândia, Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Júnior, Universidade Federal do Paraná e Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz, 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 no Regulamento do Programa PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e a aprovou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será mantido.

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 18 horas e 20 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof. Dr. Rodrigo Amorim Bezerra da Silva

Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Júnior

Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela sua presença em todos os momentos, principalmente nos mais difíceis. Sua força é que foi o sustento para dar cada passo e superar os obstáculos nesta caminhada. Muito obrigada por sua bondade e todas as graças concedidas.

Aos meus pais e primeiros professores, Sílvio e Antônia e ao meu irmão Túlio, por todo o apoio e incentivo dados para correr atrás dos meus sonhos. Obrigada por todas os conselhos, broncas, carinho e amor recebido.

A todos os meus familiares, em especial aos meus avós, Georgina, Irani e Geraldo, que infelizmente não estão aqui para compartilhar deste momento, mas que estão sempre me abençoando lá de cima, ao lado do Pai, e também ao meu avô Joaquim. Obrigada por todo apoio e orações.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz, pela maravilhosa oportunidade concedida de trabalhar neste grupo de pesquisa, por todos os conhecimentos e experiências compartilhados, paciência e ensinamentos. Agradeço muito também ao Prof. Dr. Edson Nossol por toda sua valiosa contribuição durante todo este período e ao Prof. Dr. Eduardo Mathias Richter por sua colaboração nos trabalhos realizados.

Um agradecimento especial também ao Thiago Tormin por todo apoio desde o meu ingresso no laboratório, por sua paciência, tempo dedicado e ensinamentos que foram fundamentais para minha formação. Agradeço também ao Murillo, por toda amizade, companheirismo e auxílio neste período.

A todos os meus bons e velhos amigos, em especial Patrícia, Iviane, Andressa, Marana, Mariana, Marluce, Euslan, Patrick, Déborah, Itamar, Alex, Jacimara, Rafael, Luciana, Rainan e Kamylla, pelo companheirismo, amizade e apoio que foram fundamentais durante o decorrer da minha vida.

Aos meus professores e ex-professores, em especial Prof. Dr. Leandro Máximo e Prof. Me. Miquéias Gomes, por todo o incentivo, conselhos e apoio durante os momentos de dúvidas, incertezas e alegrias.

Aos novos amigos que a vida me deu de presente nesta nova etapa, Paula, Rárika, Ana Flávia e aos membros do Núcleos de Pesquisa em Eletroanalítica (NuPE), Ana Paula, Weberson, Jian, Luiz André, Diego, Jéssica, Thiago Costa, Michelle, Raquel, Alice, Rafael, André e Jhonys, pela excelente recepção no grupo de pesquisa, pela amizade e todos os conhecimentos compartilhados.

Aos membros da banca, Prof. Dr. Rodrigo Amorim Bezerra da Silva e Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Júnior, pela aceitação do convite e contribuições para aperfeiçoamento deste trabalho.

A CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

Ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, pelo espaço físico concedido.

## RESUMO

O 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) é um composto explosivo amplamente utilizado em ataques terroristas e combates militares. Devido a este uso, tem se tornado preocupação crescente nas áreas de segurança e meio ambiente. Desta forma, o presente trabalho apresenta pela primeira vez a detecção de TNT em sensor nanocompósito de óxido de grafeno reduzido/nanotubos de carbono de paredes múltiplas (rGO-MWCNT). A formação do filme fino deste nanocompósito ocorreu em interface imiscível de ciclohexano/água da mistura de MWCNT e rGO na solução bifásica. O substrato para o qual o filme foi transferido foi um eletrodo de diamante dopado com boro (BDD) e a técnica de voltametria de onda-quadrada foi utilizada para determinação de TNT. Também foram preparados filmes apenas com os nanomateriais separadamente e todas as superfícies foram avaliadas para fim de comparação. A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) foi utilizada para caracterização dos materiais obtidos. Esta técnica permitiu o estudo das superfícies modificadas, evidenciando que os processos de transferência eletrônica para a sonda redox são facilitados na superfície modificada com o nanocompósito. O sensor também apresentou características analíticas melhoradas em comparação com o BDD não modificado e modificado com os precursores, como aumento de sensibilidade e precisão nas respostas. As propriedades sinérgicas de ambos nanomateriais de carbono na superfície modificada com o filme resultaram em um sensor de TNT com um limite de detecção de  $0,019 \mu\text{mol L}^{-1}$ , ampla faixa linear ( $0,5 - 1100 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), com performance superior em comparação com outros sensores eletroquímicos produzidos com nanomateriais de carbono e que estão relatados na literatura. O método interfacial também apresentou uma boa reprodutibilidade para diferentes filmes obtidos para a determinação de TNT e uma boa estabilidade quando armazenado e utilizado em diferentes dias. O filme nanocompósito também fornece resposta seletiva para TNT frente a alguns nitrocompostos, como ciclotrimetilenotrinitramina (RDX), tetranitrato de pentaeritritol (PETN) e nitrobenzeno. Os resultados obtidos demonstram que o sensor se apresenta como uma grande promessa para a detecção de outros nitroaromáticos, bem como de outros analitos.

**Palavras-chave:** TNT, explosivo, método interfacial, resíduos, forense, segurança.

## ABSTRACT

2,4,6-trinitrotoluene (TNT) is an explosive compound widely used in terrorist attacks and military combats. Due to this use, it has become a growing concern in the areas of safety and environment. Thus, the present work presents for the first time the detection of TNT on reduced graphene oxide/multi-walled carbon nanotubes (rGO-MWCNT) nanocomposite. The thin film formation of this nanocomposite occurred at the cyclohexane/water immiscible interface of a mixture of MWCNT e rGO in the biphasic solution. The substrate for witch the film was transferred was a boron doped diamond (BDD) electrode and the square-wave voltammetry technique was used to determine TNT. Also films with only nanomaterials were prepared separately and all surfaces were evaluated for comparison purposes. The technique of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) used to characterize the obtained materials. This technique allowed the study of the modified surfaces, evidencing that the electron transfer processes for the redox probe are facilitated on surface modified with the nanocomposite. The sensor also showed improved analytical characteristics compared to the unmodified BDD and modified with precursors, such an increased sensitivity and accuracy in responses. The synergistic properties of both carbon nanomaterials on the film-modified surface resulted in a TNT sensor with a detection limit of  $0.019 \mu\text{mol L}^{-1}$ , wide linear range ( $0.5 - 1100 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), with superior performance compared to other electrochemical sensor produced with carbon nanomaterials and reported in the literature. The interfacial method also presented a good reproducibility for different films obtained for the determination of TNT and a good stability when stored and used on different days. The nanocomposite film also provides selective response to TNT against some nitrocompounds such a cyclotrimethylenetrinitramine (RDX), pentaerythritol tetranitrate (PETN) and nitrobenzene. The results obtained demonstrate that the sensor presents as a great promise for the detection of other nitroaromatics as well as of other analytes.

**Keywords:** TNT, explosive, interfacial method, residues, forensics, security.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Representação da rede hexagonal de carbonos que constitui a estrutura do grafeno. ....	19
<b>Figura 2</b> - Estrutura do óxido de grafite (GO) após o tratamento com soluções oxidantes e introdução de grupos funcionais oxigenados. ....	21
<b>Figura 3</b> - Estrutura do óxido de grafeno reduzido (rGO).....	22
<b>Figura 4</b> - Representação estrutural de (A) nanotubos de carbono de paredes simples (SWCNT) e (B) nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT). ....	23
<b>Figura 5</b> - Representação da formação de três configurações possíveis de SWCNTs a partir de diferentes formas de enrolamento da folha de grafeno ao longo dos vetores. Quiralidades representadas no esquema: <i>armchair</i> (6,6), <i>zig-zag</i> (9,0) e quiral (6,4).....	24
<b>Figura 6</b> - Interações entre CNTs e grafeno que resultam na formação do nanocompósito Grafeno-CNTs. ....	26
<b>Figura 7</b> – Imagem de MEV para óxido de grafite/nanotubos de carbono de paredes múltiplas (GO/MWCNTs).....	27
<b>Figura 8</b> - Esquema de representação do método de deposição <i>drop casting</i> . ....	30
<b>Figura 9</b> - Esquema de representação do método deposição química em fase de vapor. ....	31
<b>Figura 10</b> - Esquema de representação do preparo do filme por deposição camada por camada ( <i>layer by layer</i> ). ....	32
<b>Figura 11</b> - Representação do método de deposição de filmes <i>spin coating</i> . ....	32
<b>Figura 12</b> - Representação do método de deposição <i>spray coating</i> . ....	33
<b>Figura 13</b> - Esquema de representação de síntese e deposição de filme obtido pelo método interfacial em substrato planar. ....	34
<b>Figura 14</b> - Fórmula estrutural do 2,4,6-trinitrotolueno (TNT). ....	35
<b>Figura 15</b> - Mecanismo proposto para a redução eletroquímica de cada grupo nitro da molécula de TNT em meio aquoso. ....	36
<b>Figura 16</b> – Voltamograma cíclico para 88,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de TNT em GCE em solução tampão fosfato (pH 8) 0,05 $\text{mol L}^{-1}$ . Velocidade de varredura: 100 $\text{mV s}^{-1}$ . ....	37
<b>Figura 17</b> - Esquema de formação do filme nanocompósito rGO-MWCNT utilizado neste trabalho. ....	43
<b>Figura 18</b> - Representação da célula eletroquímica impressa em 3D. ....	44
<b>Figura 19</b> - EIS obtidos em BDD modificado com rGO ( $\blacktriangle$ ), MWCNT ( $\blacksquare$ ) e rGO-MWCNT ( $\bullet$ ) na presença de 1,0 $\text{mmol L}^{-1}$ de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ em solução de KCl 0,1 $\text{mol L}^{-1}$ no intervalo	

de frequência entre 0,1 e 10000 s <sup>-1</sup> e sinal de amplitude de 10 mV com 10 pontos de frequência por década. Condições adicionais: E <sub>1/2</sub> : -0,15 V. ....	46
<b>Figura 20</b> - Voltamogramas cíclicos para 1 mmol L <sup>-1</sup> de TNT em (A) BDD não modificado e modificado com (B) rGO, (C) MWCNT e (D) rGO-MWCNT em solução de HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> , com os respectivos brancos representados pelas linhas tracejadas. Velocidade de varredura: 50 mV s <sup>-1</sup> . ....	48
<b>Figura 21</b> – (A) Voltamogramas de onda quadrada para 50 μmol L <sup>-1</sup> de TNT em diferentes eletrólitos suporte e (B) potencial de pico referente ao primeiro pico de redução de TNT em função do pH do meio. Condições experimentais: Amplitude: 50 mV; Frequência: 20 s <sup>-1</sup> ; Incremento de potencial: 4 mV; Eletrodo de trabalho: rGO-MWCNT/BDD. ....	50
<b>Figura 22</b> - Estudo de otimização da amplitude (10 a 50 mV) em BDD modificado com rGO-MWCNT. Condições experimentais: 50 μmol L <sup>-1</sup> de TNT; Eletrólito suporte: HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> ; Frequência: 20 s <sup>-1</sup> ; Incremento de potencial: 4 mV. ....	52
<b>Figura 23</b> - Estudo de otimização do <i>step</i> (2 a 6 mV) em BDD modificado com rGO-MWCNT. Condições experimentais: 50 μmol L <sup>-1</sup> de TNT; Eletrólito suporte: HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> ; Amplitude: 50 mV; Frequência: 20 s <sup>-1</sup> . ....	53
<b>Figura 24</b> - Estudo de otimização da frequência (8 a 40 s <sup>-1</sup> ) em BDD modificado com rGO-MWCNT. Condições experimentais: 50 μmol L <sup>-1</sup> de TNT; Eletrólito suporte: HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> ; Amplitude: 50 mV; Incremento de potencial: 6 mV. ....	54
<b>Figura 25</b> - Avaliação do eletrodo de BDD com ativação catódica (---) e anódica (---) em solução de HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> contendo 100 μmol L <sup>-1</sup> de TNT. Condições experimentais: Amplitude: 50 mV; Incremento de potencial: 6 mV; Frequência 30 s <sup>-1</sup> . ....	55
<b>Figura 26</b> - (A) Voltamogramas de onda quadrada para varreduras sucessivas (n=10) de 50 μmol L <sup>-1</sup> em BDD não modificado e (B) valores de área de pico obtidos. Condições experimentais: Eletrólito suporte: HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> ; Amplitude: 50 mV; Incremento de potencial: 6 mV; Frequência 30 s <sup>-1</sup> . ....	57
<b>Figura 27</b> - (A) Voltamogramas de onda quadrada para varreduras sucessivas (n=10) de 50 μmol L <sup>-1</sup> em rGO/BDD e (B) valores de área de pico obtidos. Condições experimentais: Eletrólito suporte: HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> ; Amplitude: 50 mV; Incremento de potencial: 6 mV; Frequência 30 s <sup>-1</sup> . ....	57
<b>Figura 28</b> - (A) Voltamogramas de onda quadrada para varreduras sucessivas (n=10) de 50 μmol L <sup>-1</sup> em MWCNT/BDD e (B) valores de área de pico obtidos. Condições experimentais: Eletrólito suporte: HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> ; Amplitude: 50 mV; Incremento de potencial: 6 mV; Frequência: 30 Hz. ....	58

<b>Figura 29</b> - (A) Voltamogramas de onda quadrada para varreduras sucessivas (n=10) de 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em rGO-MWCNT/BDD e (B) valores de área de pico obtidos. Condições experimentais: Eletrólito suporte: HCl 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ ; Amplitude: 50 mV; Incremento de potencial: 6 mV; Frequência 30 $\text{s}^{-1}$ .....	58
<b>Figura 30</b> – (A) Voltamogramas de onda quadrada para concentrações crescentes de TNT em BDD não modificado e (B) respectiva curva analítica. Condições experimentais: Eletrólito suporte: HCl 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ ; Amplitude: 50 mV; Incremento de potencial: 6 mV; Frequência 30 $\text{s}^{-1}$ .....	59
<b>Figura 31</b> - (A) Voltamogramas de onda quadrada para concentrações crescentes de TNT em BDD modificado com rGO e (B) respectiva curva analítica. Condições experimentais: Eletrólito suporte: HCl 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ ; Amplitude: 50 mV; Incremento de potencial: 6 mV; Frequência 30 $\text{s}^{-1}$ .....	60
<b>Figura 32</b> – (A) Voltamogramas de onda quadrada para concentrações crescentes de TNT em BDD modificado com MWCNT e (B) respectiva curva analítica. Condições experimentais: Eletrólito suporte: HCl 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ ; Amplitude: 50 mV; Incremento de potencial: 6 mV; Frequência 30 $\text{s}^{-1}$ .....	60
<b>Figura 33</b> - (A) Voltamogramas de onda quadrada para concentrações crescentes de TNT em BDD modificado com rGO-MWCNT e (B) respectiva curva analítica. Condições experimentais: Eletrólito suporte: HCl 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ ; Amplitude: 50 mV; Incremento de potencial: 6 mV; Frequência 30 $\text{s}^{-1}$ .....	61
<b>Figura 34</b> - Voltamogramas de onda quadrada obtidos para concentrações crescentes de TNT em filmes obtidos com (A) 0,15 mg (B) 0,30 mg e (C) 0,45 mg de MWCNT e massa constante de rGO. (A'), (B') e (C') representam as respectivas curvas de calibração. Condições experimentais: HCl 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ ; Amplitude: 50 mV; Incremento de potencial: 6 mV; Frequência 30 $\text{s}^{-1}$ .....	63
<b>Figura 35</b> – Voltamogramas de onda quadrada para cinco varreduras sucessivas de 5 e 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de TNT para os três filmes avaliados (A, B e C) e valores de área de pico em função das varreduras realizadas em eletrodo 1 (■), eletrodo 2 (▲) e eletrodo três (●) (D). Condições experimentais: Eletrólito suporte HCl 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ ; Amplitude: 50 mV; Incremento de potencial: 6 mV; Frequência 30 $\text{s}^{-1}$ .....	65
<b>Figura 36</b> - Voltamogramas de onda quadrada para varreduras sucessivas 5 e 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de TNT para cada um dos três dias de análise (A, B e C) e valores de área de pico em função das varreduras realizadas em dia 1 (■), dia 2 (▲) e dia 3 (●) (D). Condições experimentais:	

Eletrólito suporte: HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> ; Amplitude: 50 mV; Incremento de potencial: 6 mV; Frequência 30 s <sup>-1</sup> .....	66
<b>Figura 37</b> - Voltamogramas de onda quadrada para concentrações crescentes de nitrobenzeno (a: 10, b: 20, c: 30, d: 40, e: 50 μmol L <sup>-1</sup> ) em solução de HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> contendo 10 μmol L <sup>-1</sup> de TNT (---). Condições experimentais: Amplitude: 50 mV; Incremento de potencial: 6 mV; Frequência 30 s <sup>-1</sup> .....	67
<b>Figura 38</b> - Voltamogramas de onda quadrada para concentrações crescentes de RDX (100 a 1000 μmol L <sup>-1</sup> ) em solução de HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> . Condições experimentais: Amplitude: 50 mV; Incremento de potencial: 6 mV; Frequência 30 s <sup>-1</sup> .....	68
<b>Figura 39</b> - Voltamogramas de onda quadrada para concentrações crescentes de PETN (100 a 1000 μmol L <sup>-1</sup> ) em solução de HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> contendo 10 μmol L <sup>-1</sup> de TNT (---). Condições experimentais: Amplitude: 50 mV; Incremento de potencial 6 mV; Frequência 30 s <sup>-1</sup> .....	68
<b>Figura 40</b> - Fórmulas estruturais para as moléculas de RDX e PETN. ....	69

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Lista de reagentes utilizados.....	41
<b>Tabela 2</b> - Valores de resistência a transferência de carga calculados para o eletrodo de BDD modificado com rGO, MWCNT e nanocompósito rGO-MWCNT.....	47
<b>Tabela 3</b> - Comparação dos parâmetros analíticos obtidos para a determinação voltamétrica de TNT em BDD não modificado e modificado com rGO, MWCNT e rGO-MWCNT. ....	61
<b>Tabela 4</b> - Comparação dos parâmetros analíticos obtidos para respostas voltamétricas de TNT em BDD modificado com nanocompósito rGO-MWCNT usando diferentes massas de MWCNT.....	64
<b>Tabela 5</b> - Comparação entre os parâmetros analíticos, método de modificação do eletrodo e técnica utilizada neste trabalho com outros trabalhos descritos na literatura que utilizam sensores baseados em nanomateriais de carbono. ....	70

## LISTA DE ABREVIACÕES, SIGLAS E SÍMBOLOS

**ABS** – acrilonitrilo butadieno estireno

**ASV** – do inglês, *anodic stripping voltammetry* – voltametria de redissolução anódica

**BDD** – do inglês, *boron doped diamond* – diamante dopado com boro

**CME** – do inglês, *chemical modified electrode* - eletrodo quimicamente modificado

**CNT** – do inglês, *carbon nanotubes* – nanotubos de carbono

**CV** – do inglês, *cyclic voltammetry* – voltametria cíclica

**CVD** – do inglês, *chemical vapour deposition* – deposição química em fase de vapor

**DMF** – dimetilformamida

**DPR** – desvio padrão relativo

**DPV** – do inglês, *differential pulse voltammetry* – voltametria de pulso diferencial

**EIS** – do inglês, *electrochemical impedance spectroscopy* – espectroscopia de impedância eletroquímica

**ERGO** – do inglês, *electrochemically reduce graphene oxide* – óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente

**FL** – faixa linear

**GCE** – do inglês, *glassy carbon electrode* – eletrodo de carbono vítreo

**GO** – do inglês, *graphite oxide* – óxido de grafite

**LD** – limite de detecção

**LQ** – limite de quantificação

**LSV** – do inglês, *linear sweep voltammetry* – voltametria de varredura linear

**MWCNT** – do inglês, *multi-walled carbon nanotubes* – nanotubos de carbono de paredes múltiplas

**PEMFCs** – do inglês, *proton-exchange membrane fuel cell* - células de biocombustível de membrana de troca de prótons

**PETN** – tetranitrato de pentaeritritol

**R** – coeficiente de correlação linear

**RDX** – ciclotrimetilenotrinitramina

**rGO** – do inglês, *reduced graphene oxide* – óxido de grafeno reduzido

**SWCNT** – do inglês, *single-walled carbon nanotubes* – nanotubos de carbono de paredes simples

**SWV** – do inglês, *square wave voltammetry* – voltametria de onda quadrada

**TNT** – 2,4,6-trinitrotolueno

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>15</b>
1.1	Considerações gerais	15
1.2	Eletrodos quimicamente modificados (CMEs)	16
1.3	Eletrodo de diamante dopado com boro (BDD)	17
1.4	Grafeno	19
1.5	Nanotubos de carbono (CNTs)	22
1.6	Sensores baseados em nanocompósitos formados a partir de grafeno-nanotubos de carbono	26
1.7	Técnicas de deposição de filmes em substratos	30
1.8	Método interfacial	33
1.9	2,4,6-Trinitrotolueno (TNT)	35
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>40</b>
2.1	Objetivo geral	40
2.2	Objetivos específicos	40
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>41</b>
3.1	Reagentes e soluções	41
3.2	Preparo do óxido de grafeno reduzido	42
3.3	Preparo de filme fino de nanocompósito rGO-MWCNT	42
3.4	Preparo dos precursores	43
3.5	Medidas eletroquímicas	43
3.6	Célula eletroquímica	44
3.7	Caracterização do filme	45
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>46</b>
4.1	Espectroscopia de impedância eletroquímica	46
4.2	Investigações voltamétricas preliminares	48
4.2.1	<i>Comportamento eletroquímico do TNT</i>	48
4.2.2	<i>Efeito do pH</i>	50
4.2.3	<i>Otimização dos parâmetros de voltametria de onda quadrada</i>	51
4.2.4	<i>Avaliação do pré-tratamento do BDD</i>	54

4.3	Estudos de repetitividade.....	56
4.4	Faixa linear e sensibilidade.....	59
4.5	Reprodutibilidade inter-filmes e inter-dias.....	64
4.6	Seletividade .....	66
4.7	Comparação dos resultados obtidos com outros trabalhos relatados na literatura que utilizam sensores baseados em nanomateriais de carbono para a detecção de TNT .....	69
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>72</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>74</b>
	<b>TRABALHOS DESENVOLVIDOS NO PERÍODO .....</b>	<b>85</b>



# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Considerações gerais

A detecção de explosivos tem sido foco de vários estudos nas últimas décadas, principalmente devido ao seu uso em ataques terroristas. Além das preocupações com a segurança global, a atenção também está voltada para os problemas ambientais, uma vez que alguns compostos presentes em explosivos geram substâncias potencialmente tóxicas. Alguns destes explosivos são baseados na mistura de nitrocompostos, sendo o 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) o mais comumente utilizado.

O desenvolvimento de métodos analíticos rápidos, robustos, sensíveis, seletivos e com possibilidade de análise em tempo real são o foco para a detecção de explosivos. Para atender tais requisitos, a utilização de técnicas eletroanalíticas, principalmente quando são associadas com o uso de eletrodos quimicamente modificados (CMEs), se mostra uma excelente alternativa.

Nos últimos anos, uma nova área de conhecimento tem apresentado um amplo crescimento: a nanotecnologia. O uso de materiais em escala nanométrica e suas propriedades diferenciadas tem despertado atenção de diversas áreas de pesquisa: química, física, engenharia, biologia e tantas outras. Dentre os nanomateriais mais conhecidos, estão os nanomateriais de carbono, com grande destaque para os nanotubos de carbono (CNTs) e o grafeno que, devido a suas excepcionais propriedades eletrônicas, mecânicas e térmicas, vem sendo amplamente utilizados no desenvolvimento de novos sensores (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

A combinação destes dois nanomateriais de carbono para a formação de filmes nanocompósitos tem sido amplamente estudada nos últimos anos, principalmente em função do efeito sinérgico resultante desta união. Assim, esta dissertação apresenta a investigação do nanocompósito formado entre grafeno e nanotubos de carbono na determinação de TNT a partir do método interfacial, avaliando seu desempenho eletroquímico em comparação com os nanomateriais separadamente e o eletrodo de diamante dopado com boro (BDD), utilizado como substrato de deposição do filme.

## 1.2 Eletrodos quimicamente modificados (CMEs)

As técnicas voltamétricas são técnicas que consistem na aplicação de potencial na forma de varredura entre um eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência, permitindo o monitoramento da corrente resultante. Neste tipo de análise, o eletrodo de trabalho deve ser considerado o coração do experimento (GILMARTIN; HART, 1995). A escolha do melhor material a ser empregado na análise é uma etapa fundamental para atender as necessidades referentes à determinação de diversos tipos de analitos. Desde 1974, quando o termo “eletrodos quimicamente modificados” foi introduzido por Murray e colaboradores (MOSES; WLER; MURRAY, 1975), houve um grande aumento no interesse em modificação de superfícies. A possibilidade de realizar alterações químicas na superfície do eletrodo que influenciem na ocorrência de reações químicas e eletroquímicas tem levado ao desenvolvimento de diversos tipos de CMEs.

A introdução de espécies quimicamente ativas na superfície de um eletrodo tem como principal objetivo o controle de suas propriedades, como reatividade e seletividade, além de apresentar viabilidade na investigação de cinética e mecanismos dos processos de transferência de elétrons e síntese eletroorgânica e fotoeletroquímica (DE FÁTIMA BRITO SOUZA, 1997; SNELL; KEENAN, 1979). As principais formas de se controlar tais propriedades estão relacionadas a dois principais fenômenos: a eletrocatalise e a pré concentração na superfície do eletrodo (DE FÁTIMA BRITO SOUZA, 1997; GILMARTIN; HART, 1995).

Quando uma reação eletroquímica apresenta cinética de transferência de elétrons lenta em um determinado substrato, a introdução de uma espécie quimicamente ativa como mediador pode levar ao aumento da velocidade dessa reação (DE FÁTIMA BRITO SOUZA, 1997; PEREIRA; SANTOS; KUBOTA, 2002). Esse mediador atua como um composto eletroativo que facilita e acelera os processos de transferência eletrônica entre o analito e a superfície do eletrodo, diminuindo a energia de ativação e, conseqüentemente, o potencial necessário para ocorrência da reação, o que é chamado de eletrocatalise (GILMARTIN; HART, 1995). Adicionalmente, essa diminuição da energia de ativação pode resultar no aumento de seletividade, uma vez que os menores potenciais utilizados podem não ser suficientes para promover a reação redox dos interferentes (PEREIRA; SANTOS; KUBOTA, 2002).

A pré-concentração pode ser definida como uma etapa de acumulação do analito eletroativo na superfície do eletrodo através de fenômenos como eletrodeposição, troca iônica, complexação ou adsorção (GILMARTIN; HART, 1995). Esta acumulação resulta em aumento

na sensibilidade em função da maior quantidade de espécies na superfície do eletrodo e, conseqüentemente, maior corrente faradaica.

Devido às suas características principais, como versatilidade, baixo custo, reprodutibilidade e baixas resistências elétrica e corrente residual, os materiais de carbono são amplamente utilizados como eletrodos de trabalho ou substratos para modificação. Dentre os mais conhecidos estão os eletrodos de grafite, fibra de carbono, carbono vítreo e diamante dopado com boro (GILMARTIN; HART, 1995).

Algumas das formas de se imobilizar o modificador na superfície do eletrodo são a adsorção e a ligação covalente (PEREIRA; SANTOS; KUBOTA, 2002). A adsorção consiste em um método no qual o modificador é introduzido na superfície pelo contato com uma solução contendo o material ou a partir da aplicação de um potencial, se mantendo unidos por forças de Van der Waals (SNELL; KEENAN, 1979; SILVA, 2008). Embora seja uma das formas mais simples de modificação, esse método apresenta algumas desvantagens, como formação de apenas uma camada do modificador e possibilidade do material ser removido para a solução (ABRUNA, 1988).

Já a imobilização por ligação covalente consiste na ligação química entre o modificador e o substrato. Entretanto, também apresenta como desvantagem a formação de apenas uma camada, além de execução mais lenta e complexa (PEREIRA; SANTOS; KUBOTA, 2002).

Independentemente do método utilizado, é importante que a espécie imobilizada na superfície do substrato apresente estabilidade, principalmente para aplicações eletrocatalíticas. O eletrodo deve fornecer respostas estáveis durante a realização das medidas e, em caso de armazenamento, deve ser capaz de ser utilizado sem prejuízo em seu desempenho eletroquímico (ABRUNA, 1988).

### **1.3 Eletrodo de diamante dopado com boro (BDD)**

O diamante é um dos mais conhecidos alótropos de carbono. Sua estrutura constituída por átomos de carbono em hibridização  $sp^3$  e geometria tetraédrica lhe confere propriedades químicas e físicas extraordinárias, como dureza e condutividade térmica e resistividade elétrica muito elevadas, além de resistência à corrosão (COBB; AYRES; MACPHERSON, 2018; MACPHERSON, 2015).

Entretanto, a síntese artificial deste material altera suas propriedades. Durante o crescimento de diamante por deposição química em fase de vapor (CVD), substâncias dopantes, como gases que contêm boro, podem ser adicionadas à mistura do gás de deposição, resultando

em um material semicondutor e possibilitando sua aplicação em eletroquímica (COBB; AYRES; MACPHERSON, 2018; KRAFT, 2007).

Como eletrodo de trabalho, o diamante dopado com boro (BDD) apresenta propriedades muito atrativas, como ampla janela de potencial, baixa corrente residual e capacidade de suportar potenciais extremos (MACPHERSON, 2015). Os principais fatores que afetam as propriedades do BDD são: a morfologia da superfície, nível de dopagem, impurezas de carbono  $sp^2$  e terminação da superfície.

Alguns pré-tratamentos podem ser realizados na superfície de um BDD anteriormente à realização de uma análise, com o intuito de alterar sua atividade eletroquímica e melhorar suas propriedades para o tipo de utilização desejado. Os pré-tratamentos mais comuns são a ativação catódica e ativação anódica (GOETING, 2000; KRAFT, 2007).

Devido a atmosfera utilizada em CVD para a produção do filme BDD, a terminação da superfície é constituída de hidrogênios (KASAHARA, et al., 2017). Quando são utilizados eletrólitos aquosos, a aplicação de potenciais na região de descarga anódica leva à evolução de oxigênio e altera a terminação da superfície, levando à formação de grupos oxigenados. Quando isto ocorre, tem-se o tratamento ou ativação anódica. Todavia, os hidrogênios podem ser restaurados quando são aplicados potenciais de descarga catódica em meio ácido, levando à evolução de hidrogênio e caracterizando o tratamento ou ativação catódica (KASAHARA, et al., 2017; KRAFT, 2007).

Devido às diferenças ocasionadas por estes tipos de tratamento, o BDD tratado catodicamente pode apresentar características hidrofóbicas pela presença dos grupos hidrogenados em suas terminações, enquanto a presença de oxigênio em BDD tratado anodicamente resulta em uma superfície com caráter hidrofílico (JIANG et al., 2014; KRAFT, 2007). Sendo assim, essas terminações podem influenciar diretamente nas respostas eletroquímicas da espécie de interesse (KASAHARA, et al., 2017). Em função da passivação de alguns analitos na superfície do eletrodo, como exemplo alguns compostos fenólicos, estes tratamentos também podem ser utilizados como um simples procedimento de limpeza e restauração da superfície (DEJMKOVA et al., 2009).

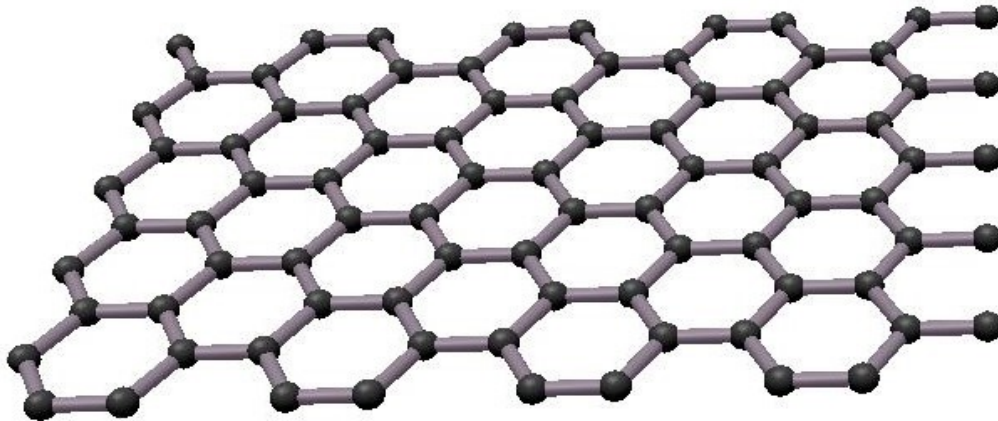
Outra forma de promover alteração nas propriedades do BDD consiste na introdução de modificadores na sua superfície, seja por adsorção ou ligação covalente. Entretanto, como a principal justificativa para se modificar um eletrodo é a melhoria do seu desempenho eletroquímico, considera-se importante que este eletrodo não perca suas principais vantagens. Contudo, conforme demonstrado por Svítková et al. (2016), em alguns casos, a performance do BDD modificado, como melhor sensibilidade, seletividade e atividade eletroquímica, se mostra

mais vantajosa com relação às desvantagens, como diminuição da janela de potencial, o aumento de ruído e menor resistência à passivação.

#### 1.4 Grafeno

O grafeno é definido como uma folha bidimensional plana, constituída por uma rede hexagonal de carbonos em hibridização  $sp^2$  (PÉREZ-LÓPEZ; MERKOÇI, 2012). Em 2004, foi isolado pela primeira vez por Novoselov e Geim, sendo, então, considerado como uma única camada de átomos de carbono cujo empacotamento resulta na estrutura de um anel benzênico (NOVOSELOV et al., 2004). Desde então, suas propriedades fascinantes, como altas condutividade térmica e elétrica, resistência mecânica, flexibilidade e grande área superficial, despertaram interesse para diversas aplicações, como o desenvolvimento de supercapacitores (CHEN et al., 2012; YANG, S. et al., 2011), baterias (CHENG et al., 2017; SON et al., 2017), sensores (AVAZ et al., 2017; CUI et al., 2017) e biosensores (HOSSAIN; PARK, 2017; RUAN et al., 2013). A Figura 1 apresenta a estrutura bidimensional do grafeno.

**Figura 1** - Representação da rede hexagonal de carbonos que constitui a estrutura do grafeno.



Fonte: A autora.

Uma das principais propriedades físico-químicas do grafeno decorrentes de sua organização estrutural é a alta resistência mecânica (YANG et al., 2013). A grande razão pela qual essa resistência é observada está nas ligações entre os átomos de carbono que constituem o grafeno: a ligação dupla. Por ser uma das mais fortes da natureza, a ligação dupla entre

carbonos confere uma grande resistência e flexibilidade a este material (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

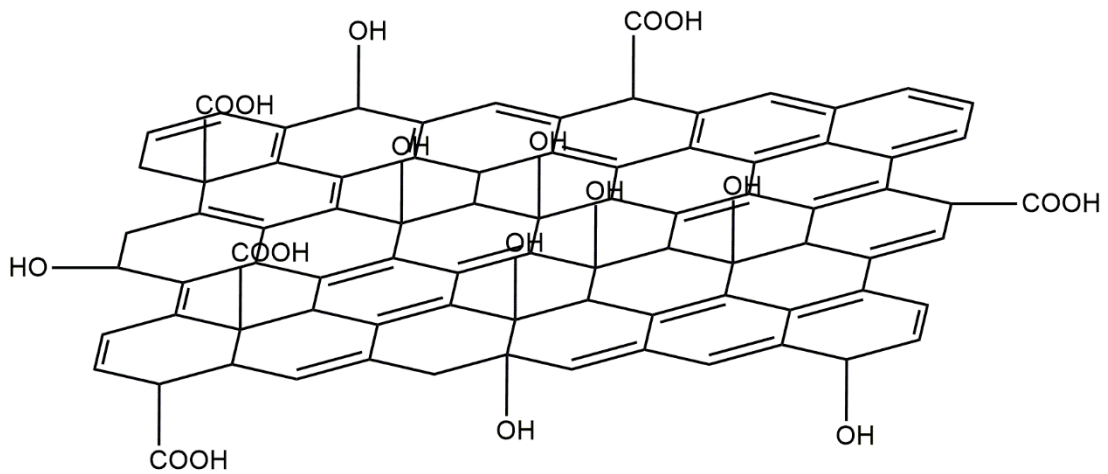
A elevada condutividade elétrica do grafeno também é resultado das ligações duplas entre os carbonos. Esta ligação é formada por dois tipos diferentes de ligação: sigma ( $\sigma$ ) e  $\pi$ . Devido a hibridização dos átomos de carbono no grafeno, a combinação dos orbitais 2s, 2p<sub>x</sub> e 2p<sub>y</sub> resulta na formação das ligações  $\sigma$  entre os átomos em geometria trigonal, formando a rede hexagonal de carbonos. Entretanto, os orbitais remanescentes 2p<sub>z</sub> (orbital p “puro”) de cada átomos se ligam, formando as ligações  $\pi$ . Como essas ligações ocorrem a partir da superposição dos orbitais fora do plano basal do hexágono (de forma perpendicular), uma região de alta densidade eletrônica se forma (ATAIDE, 2018; DASH; PATTANAIK; BEHERA, 2014; PERES, 2009).

A partir destas ligações  $\pi$ , tem-se a formação de uma banda de valência, na qual a faixa mais energética está completamente preenchida por elétrons ( $\pi$ ), e uma banda de condução, a região de menor energia não preenchida ( $\pi^*$ ). Como o grafeno é um semicondutor, a diferença de energia entre essas duas bandas é mínima, permitindo que os elétrons se movam livremente, resultando em excelente mobilidade eletrônica e, conseqüentemente, excelente condutividade (ATAIDE, 2018; LITTLEJOHN, 2014).

Como este material apresenta propriedades muito atrativas, vários métodos de síntese vêm sendo empregados para sua obtenção. Dentre os principais se destacam a exfoliação mecânica de grafite, crescimento epitaxial sobre SiC, CVD, desenrolamento de nanotubos de carbono e redução térmica ou química de óxido de grafite (GO) (VIEIRA SEGUNDO; VILAR, 2016; YANG et al., 2013). Destes métodos, os mais comumente utilizados para produção de grafeno para aplicações eletrônicas são o crescimento via CVD e crescimento epitaxial sobre SiC. Em aplicações na área de eletroanálise, o método mais comum de obtenção de grafeno é a redução de GO (PÉREZ-LÓPEZ; MERKOÇI, 2012; YANG et al., 2013).

O óxido de grafite (GO) é um material obtido a partir da oxidação de porções de grafite (MEHL et al., 2014). Quando o grafite é tratado com soluções oxidantes fortes, grupos oxigenados são introduzidos em sua estrutura, o que leva à conversão de alguns átomos em hibridização sp<sup>2</sup> para sp<sup>3</sup> e formação de GO (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013). Essa oxidação promove um aumento do espaçamento entre as camadas de grafite, permitindo a sua exfoliação (VIEIRA SEGUNDO; VILAR, 2016). A Figura 2 representa a estrutura do GO após exfoliação.

**Figura 2** - Estrutura do óxido de grafite (GO) após o tratamento com soluções oxidantes e introdução de grupos funcionais oxigenados.

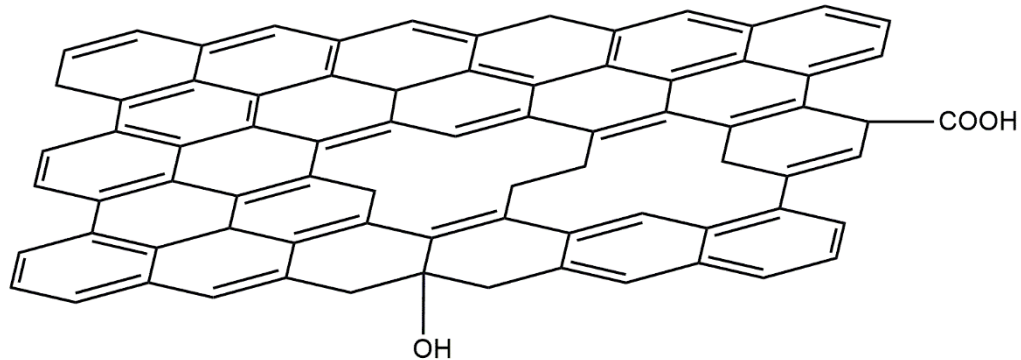


Fonte: A autora.

Contudo, a presença destes grupos funcionais oxigenados influencia diretamente nas propriedades elétricas do GO. O grafite, assim como grafeno, apresenta carbonos em hibridização  $sp^2$ , apresentando boa condutividade. Entretanto, a introdução dos grupos oxigenados altera sua estrutura, originando alguns carbonos em hibridização  $sp^3$ , o que diminui a mobilidade de elétrons na estrutura e diminui sua condutividade elétrica (DREWNIAK et al., 2016).

Assim, uma forma de reestabelecer as vantajosas propriedades condutivas do material ocorre através do método de redução do GO para óxido de grafeno reduzido (rGO), no qual os grupos oxigenados são removidos e as ligações  $sp^2$  entre carbono são reestabelecidas. Contudo, comumente ocorre a formação de um material com alguns defeitos estruturais e presença de grupos oxigenados remanescentes, fazendo com que a condutividade elétrica seja menor que o próprio grafeno (ATAIDE, 2018; MEHL et al., 2014; ZARBIN; OLIVEIRA, 2013). A estrutura de rGO após o processo de redução química, térmica ou eletroquímica está representada na Figura 3.

**Figura 3** - Estrutura do óxido de grafeno reduzido (rGO).



Fonte: A autora.

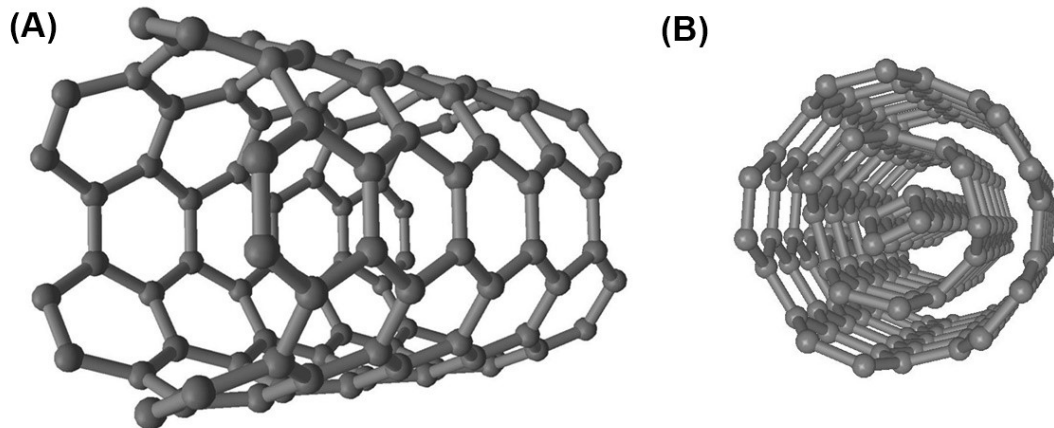
No campo da eletroanálise, o grafeno tem sido amplamente explorado, sendo relatado muitas vezes com desempenho superior a outros materiais de carbono tradicionais, como o grafite e o carbono vítreo (ZHOU; GUO, 2015). Por suas características estruturais, se destaca por conferir ao sensor eletroquímico o aumento da área ativa, melhoria da taxa de transferência de elétrons entre analito e superfície do eletrodo, além do efeito eletrocatalítico que favorece a ocorrência das reações eletroquímicas (WANG; HU, 2016).

### 1.5 Nanotubos de carbono (CNTs)

Outra família de nanomateriais de carbono amplamente estudada, desde o seu descobrimento por Iijima, em 1991, são os nanotubos de carbono (CNTs) (IIJIMA, 1991). Sua estrutura consiste em uma folha de grafeno enrolada no seu próprio eixo na forma de um cilindro, apresentando diâmetro de alguns nanômetros e comprimentos micrométricos (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013). Quando uma única folha de grafeno resulta em uma estrutura cilíndrica, tem-se os chamados nanotubos de carbono de paredes simples (SWCNTs), enquanto várias folhas de grafeno enroladas resultam na estrutura dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs), que se mantém unidos através das forças de van der Waals (EATEMADI et al., 2014; HE et al., 2005). A Figura 4 traz uma representação da estrutura destes dois tipos de CNTs.



**Figura 4** - Representação estrutural de (A) nanotubos de carbono de paredes simples (SWCNT) e (B) nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT).

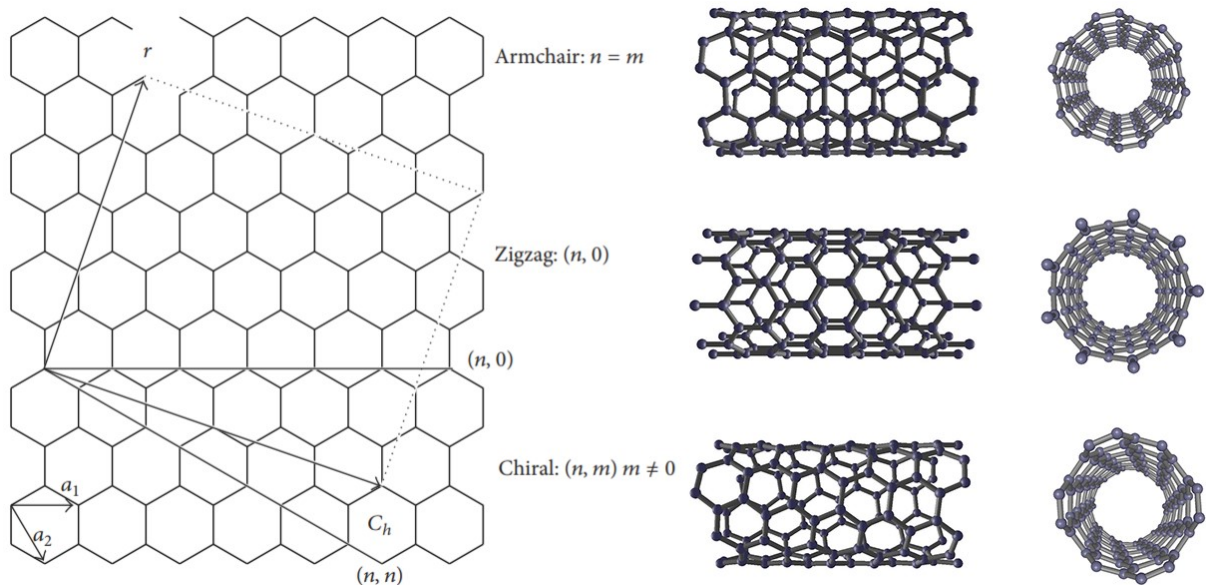


Fonte: A autora.

Assim como o grafeno, os CNTs também apresentam propriedades fascinantes, como resistência mecânica, elevadas condutividades elétrica e térmica e facilidade de funcionalização. Contudo, essas propriedades são extremamente sensíveis à configuração atômica destas estruturas (ALLEN et al., 2011). Em um SWCNT, por exemplo, a forma na qual a folha de grafeno é enrolada resulta em diferentes estruturas, isto é, diferentes arranjos atômicos que alteram as propriedades eletrônicas dos CNTs, que podem ser metálicos ou semicondutores (LIU et al., 2017).

Dentro destes possíveis arranjos atômicos, existem três configurações possíveis: *armchair*, *zig-zag* e quiral. Essa estrutura de um SWCNT é descrita como sua quiralidade  $(n,m)$ , na qual estes números inteiros correspondem ao número de vetores unitários ao longo das duas direções na rede de átomos de grafeno (LIU et al., 2017; SAIFUDDIN; RAZIAH; JUNIZAH, 2012). A configuração *armchair* ocorre quando os valores  $n$  e  $m$  são iguais; quando o valor de  $m$  é igual a 0, tem-se a configuração *zig-zag*; por último, diferentes valores de  $n$  e  $m$ , quando  $m$  é diferente de 0, resultam na configuração quiral (SAIFUDDIN; RAZIAH; JUNIZAH, 2012). Essas três configurações possíveis de um SWCNT estão representadas na Figura 5.

**Figura 5** - Representação da formação de três configurações possíveis de SWCNTs a partir de diferentes formas de enrolamento da folha de grafeno ao longo dos vetores. Quiralidades representadas no esquema: *armchair* (6,6), *zig-zag* (9,0) e quiral (6,4).



Fonte: Adaptado de Saifuddin, Raziah e Junizah (2012).

Como apresentado na seção anterior, o grafeno é um material semicondutor. Todavia, em função das diferentes configurações que os CNTs podem apresentar, este nanomaterial pode apresentar propriedades diferentes do grafeno. Uma das diferenças está no fato de que os SWCNTs de configuração *armchair* apresentam caráter metálico, enquanto as configurações quiral e *zig-zag* resultam em nanoestruturas semicondutoras (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; JORIO, 2004; LIMA, 2017).

A condutividade dos MWCNTs também é dependente da quiralidade de seus constituintes. Como são formados a partir de várias folhas de grafeno enroladas em torno do seu próprio eixo com diferentes configurações, a presença de ao menos uma estrutura com condutividade metálica confere caráter metálico a todos os MWCNTs (HE et al., 2005).

Assim como na estrutura do grafeno, a presença de carbonos em hibridização  $sp^2$  também confere uma resistência extremamente elevada aos CNTs (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013). Até o presente momento, são os materiais mais fortes já descobertos pela humanidade, apresentam boa estabilidade química e alta condutividade térmica, superior ao diamante, além de serem extremamente leves e flexíveis (SAIFUDDIN; RAZIAH; JUNIZAH, 2012). Uma outra característica fascinante para os CNTs são a ocorrência de cavidades ocas em sua estrutura,

que permite o crescimento de diferentes tipos de materiais, resultando na formação de nanocompósitos e introdução de novas propriedades aos CNTs (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

Embora a maioria das propriedades de grafeno e CNTs sejam semelhantes, suas diferenças estruturais lhe conferem algumas características diferentes. Uma das principais está relacionada com a aderência mecânica destes nanomateriais em superfícies. A folha de grafeno apresenta uma estrutura planar, permitindo um contato máximo com a superfície devido a sua grande área superficial, enquanto a estrutura tubular dos CNTs, por apresentarem área de contato minimizada, pode apresentar maior dificuldade em se aderir em determinado material (PÉREZ-LÓPEZ; MERKOÇI, 2012).

Os principais métodos de síntese de CNTs são aqueles que envolvem processos em fase gasosa. Dentre eles, estão as técnicas de CVD, ablação a laser e descarga de arco de carbono (EATEMADI et al., 2014). Destas, as duas últimas necessitam de temperaturas extremamente elevadas, sendo, aos poucos substituídas pela CVD, atualmente a mais utilizada para produção em grande escala de CNTs. Esta técnica fornece bom controle de pureza, comprimento, diâmetro e alinhamento de CNTs. Todavia, o controle da quiralidade ainda é um desafio (EATEMADI et al., 2014; ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

Um CNT perfeito é formado apenas por átomos de carbono na rede hexagonal em hibridização  $sp^2$ . Entretanto, os atuais métodos de síntese não conseguem produzir nanotubos perfeitos, apresentando o que são chamados de defeitos estruturais, que incluem anéis não-hexagonais, carbonos em hibridização  $sp^3$  e grupos funcionais oxigenados, além de apresentar impurezas, como carbono amorfo, fulerenos e partículas metálicas provenientes dos catalisadores (GHIAZZA; VIETTI; FENOGLIO, 2014). Entretanto, estes defeitos estruturais são pontos de alta reatividade, nos quais podem ser introduzidos grupos funcionais de interesse, como funções oxigenadas, de forma a conferir novas propriedades ao material, ampliando sua aplicação em eletroanálise e facilitando sua dispersão em diversos solventes (EATEMADI et al., 2014; SUN et al., 2002).

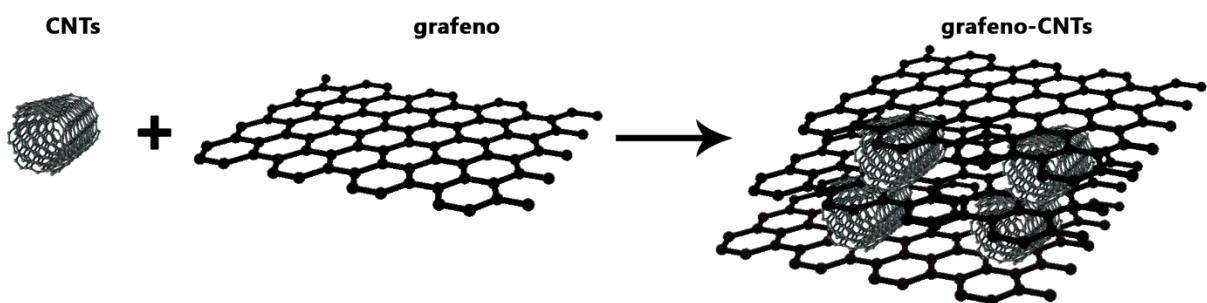
Assim como o grafeno, os CNTs também apresentam uma grande quantidade de aplicações, incluindo células solares (HALAKOO et al., 2015; THEPSUPARUNGSIKUL et al., 2014), supercapacitores (FRACKOWIAK et al., 2000; WU et al., 2017), sensores (GOVINDHAN et al., 2015; ZHU et al., 2018) e biosensores (BOO et al., 2006; RATHINARAJ BENJAMIN et al., 2018). Em eletroanálise, as propriedades dos CNTs se tornam muito atrativas, principalmente por mostrar excelente efeito eletrocatalítico e aumento da sensibilidade para diversos analitos (JACOBS; PEAIRS; VENTON, 2010).

## 1.6 Sensores baseados em nanocompósitos formados a partir de grafeno-nanotubos de carbono

A formação de filmes nanocompósitos entre grafeno e nanotubos de carbono tem crescido consideravelmente nos últimos anos devido às propriedades excepcionais destes nanomateriais, conforme relatado nas seções anteriores. Suas aplicações estão voltadas para o desenvolvimento de supercapacitores (FAN et al., 2010; LU et al., 2011), células de biocombustível de membrana de troca de prótons (PEMFC) (JAFRI et al., 2010; SAHOO; VINAYAN; RAMAPRABHU, 2014), células solares (KIM; TUNG; HUANG, 2011; YEN et al., 2011), células de biocombustível (DEVADAS; MANI; CHEN, 2012; INAMUDDIN et al., 2016), baterias (SUN et al., 2015; ZHAO et al., 2012), biosensores (LING et al., 2013; ZHANG et al., 2011) e sensores eletroquímicos (LI et al., 2013; WOO et al., 2012).

A junção destes dois nanomateriais resulta em uma estrutura com características superiores aos nanomateriais separadamente, constituindo um efeito sinérgico. A principal justificativa para as excelentes propriedades condutivas do nanocompósito está nas interações entre seus constituintes. Devido sua estrutura de rede de carbono  $sp^2$ , as folhas de grafeno tendem a sofrer interações  $\pi-\pi$  e formar aglomerados (WIMALASIRI; ZOU, 2013). A introdução de nanotubos de carbono aumenta o espaço entre as bases das folhas de grafeno, minimiza suas aglomerações e resulta no aumento das vias condutivas, formando uma estrutura porosa, o que facilita a difusão das espécies e os processos de transferência eletrônica para a ocorrência das reações eletroquímicas (SUN et al., 2014; YANG, X. et al., 2011). A Figura 6 representa um esquema de formação do compósito entre estes nanomateriais, com minimização da interação entre as folhas de grafeno em função da presença dos CNTs.

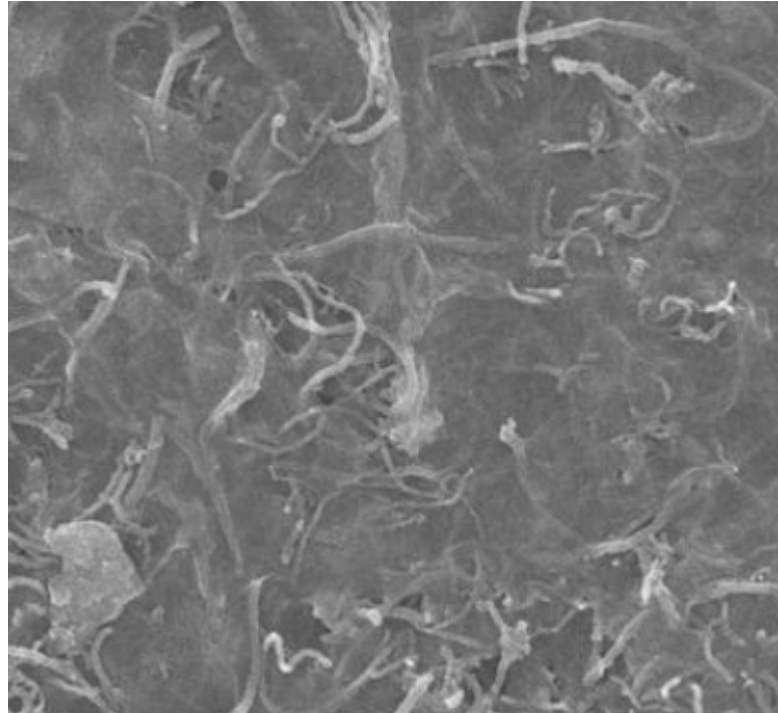
**Figura 6** - Interações entre CNTs e grafeno que resultam na formação do nanocompósito Grafeno-CNTs.



Fonte: A autora.

Já a Figura 7 representa uma imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para um nanocompósito formado entre grafeno e nanotubos de carbono, demonstrando as interações entre os dois nanomateriais..

**Figura 7** – Imagem de MEV para óxido de grafite/nanotubos de carbono de paredes múltiplas (GO/MWCNTs).



Fonte: Adaptado de Li et al. (2014).

Devido a estas propriedades, as aplicações destes compósitos têm sido amplamente relatadas no desenvolvimento de novos sensores. Um sensor eletroquímico foi desenvolvido por Woo et al. (2012) e aplicado na determinação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizando um eletrodo de carbono vítreo (GCE) modificado com um compósito grafeno-MWCNTs. O filme foi obtido através da dispersão dos nanomateriais em DMF e deposição em GCE, seguido da redução eletroquímica do óxido de grafeno exfoliado. Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo e Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução demonstraram maior espaçamento entre as folhas de grafeno devido à presença dos nanotubos de carbono, assim como a presença destas folhas entre os vazios encontrados entre os nanotubos. O sensor apresentou aumento na intensidade de corrente (1,5 vezes) para o processo redox de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  com relação ao GCE não modificado e efeito eletrocatalítico para redução de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , com limite de detecção estimado em  $9,4 \mu\text{mol L}^{-1}$ ..

L-tirosina foi determinada por Li et al. (2013) em fluidos corporais humanos (sangue, soro e urina) através da modificação GCE com um filme de GO e MWCNT. Os nanomateriais foram dispersados em DMF e depositados na superfície de um GCE. A análise da morfologia da superfície do GCE modificado demonstrou uma superfície com presença de diversos sítios ativos, o que facilitou a deposição do analito e promoveu melhorias na resposta eletroquímica. O sensor apresentou efeito eletrocatalítico para determinação de L-tirosina, com boa estabilidade, sensibilidade e seletividade, com dois intervalos lineares ( $0,05 - 1 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $1 - 650 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), com limite de detecção de  $0,0044 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

As propriedades dos SWCNTs e GO no desenvolvimento de um sensor seletivo para a determinação de ácido úrico também foram exploradas por Zhang, F. et al. (2013). O compósito foi preparado pela redução hidrotérmica de soluções de GO e SWCNT, respectivamente, em um Autoclave por 4 h a  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  e, posteriormente, liofilizadas por 48 h. O material obtido foi dispersado em água destilada em um banho ultrassônico e, em seguida, depositados na superfície de um GCE. Utilizando-se as técnicas voltametria cíclica (CV) e voltametria de pulso diferencial (DPV), foi observado aumento na intensidade de corrente com relação ao GCE não modificado e modificado com os nanomateriais separadamente, o que foi justificado pelo aumento da porosidade com a introdução de nanotubos entre as folhas de grafeno, maior presença de sítios ativos e aumento da área superficial. O limite de detecção foi estimado em  $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ , com intervalo linear entre  $2,5$  e  $65 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

A detecção de carbamazepina também foi avaliada em um sensor desenvolvido por Unnikrishnan, Mani e Chen (2013). Nele, foram utilizados óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente (ERGO) e SWCNTs. O filme foi obtido por meio da dispersão por ultrassonicação dos materiais em água destilada e depositado em um GCE com o auxílio de uma micropipeta. As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) demonstraram a baixa resistência à transferência de carga para o compósito formado. O desempenho eletroquímico do sensor foi avaliado por cronoamperometria, com um limite de detecção de  $29 \text{ nmol L}^{-1}$  e linearidade entre  $50 \text{ nmol L}^{-1}$  e  $3 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

MWCNTs e GO também foram avaliados por Cheemalapati et al. (2013) na determinação simultânea de paracetamol e dopamina. A obtenção do filme se deu por meio da dispersão dos MWCNTs e GO em água destilada e banho ultrassônico, seguida pela deposição na superfície do GCE. O efeito eletrocatalítico para a oxidação de ambos foi justificado pelo efeito sinérgico entre MWCNT e GO. Utilizando a técnica de DPV, a determinação simultânea de dopamina e paracetamol foi realizada, obtendo limites de detecção de  $22$  e  $47 \text{ nmol L}^{-1}$ , e faixa linear de  $0,2$  a  $400 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $0,5$  a  $400 \mu\text{mol L}^{-1}$ , respectivamente.

A determinação de morfina também foi estudada por Li et al. (2014) em amostras de sangue e urina usando como sensor um GCE modificado com um filme baseado na redução eletroquímica de MWCNTs dopados com GO. O preparo do filme foi realizado através da sonicação dos nanomateriais em solução aquosa e posterior deposição da dispersão na superfície do GCE. O GO foi reduzido eletroquimicamente a ERGO realizando 10 ciclos de VC entre 0 e -1,5 V e tampão fosfato (pH 5) como eletrólito suporte. A morfologia do filme obtido demonstrou que as folhas de grafeno auxiliam na fixação dos MWCNTs na superfície do GCE, conferindo maior estabilidade ao filme e aumento na taxa de transferência de elétrons.

O estudo da oxidação eletrocatalítica de ácido salicílico em sensor voltamétrico construído com GO e MWCNT foi realizado por Lu et al. (2014). O filme foi preparado pela adição de GO e MWCNTs em água deionizada, seguido de sonicação e deposição em GCE. O efeito eletrocatalítico observado foi resultante da excelente condutividade dos nanomateriais e aumento da área superficial, permitindo maiores sítios para a interação com o analito. O limite de detecção foi estimado em  $0,03 \mu\text{mol L}^{-1}$  e o analito respondeu linearmente na plataforma em um intervalo de  $0,08$  a  $150 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

A determinação simultânea de dopamina, ácido úrico e ácido ascórbico em híbrido de rGO e MWCNT eletrodepositado em substrato ITO foi avaliada por Zhang, Y. et al. (2015). O filme foi preparado pela sonicação MWCNT e GO em tampão fosfato (pH 6,5)  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ . A eletrodeposição foi realizada utilizando 5 mL dessa dispersão como eletrólito e um ciclo de VC entre 0 e -1.0 V. Em seguida, o GO foi reduzido eletroquimicamente a rGO através da realização de 10 ciclos de CV entre 0 e -1.0 V, em meio de tampão fosfato  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ . O sensor foi avaliado a partir de diferentes proporções em massa de MWCNT/rGO, sendo possível observar que o aumento da quantidade de MWCNTs resultou em um aumento na intensidade de corrente para  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , o que, segundo os autores, é um indicativo de que a presença de MWCNTs melhora a atividade eletroquímica de rGO. O efeito da redução de GO também foi avaliado e os resultados demonstram que o híbrido formado com rGO forneceu melhor resposta eletroquímica.

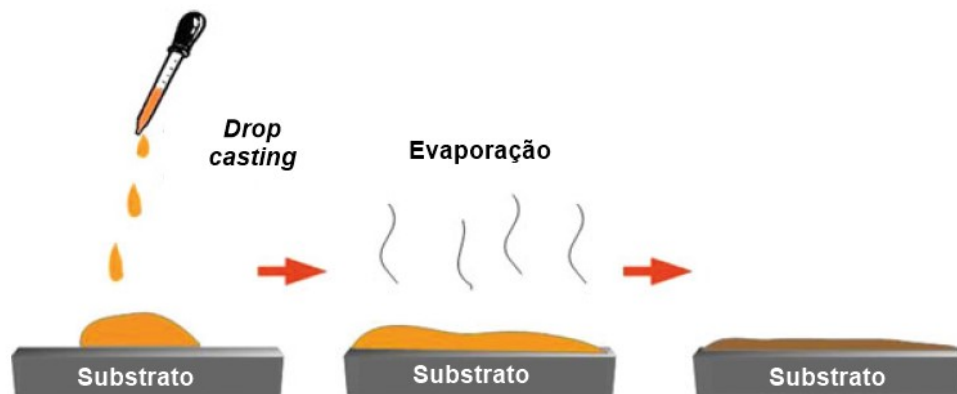
Como é possível observar, nenhum trabalho da literatura demonstra o potencial de aplicação deste compósito para a determinação de TNT. Além disso, a grande maioria dos trabalhos relatados realizam a deposição do filme no substrato, comumente GCE, por meio da técnica chamada “*drop casting*”, que será discutida na seção posterior, juntamente com outras técnicas de deposição comumente utilizadas para a formação de filmes nanocompósitos.

## 1.7 Técnicas de deposição de filmes em substratos

A deposição consiste em uma técnica utilizada para realizar a transferência de um filme para um substrato de interesse (KANOUN et al., 2014). Entretanto, alguns parâmetros devem ser previamente avaliados com o intuito de se obter um filme com boa qualidade e estabilidade. Dentre esses parâmetros estão a escolha do material do substrato, o tipo de tratamento no qual o substrato deve ser submetido e as principais características de técnica de deposição. Esta última define o tipo de interação entre o filme e a superfície e o tempo gasto para a modificação do eletrodo. Dentre as técnicas mais utilizadas na deposição de filmes estão o *drop casting*, CVD, *layer by layer*, *spin coating* e *spray coating* (GRABOSKI, 2016; KANOUN et al., 2014).

*Drop casting* é uma técnica de deposição simples, rápida e de baixo custo (KANOUN et al., 2014). Consiste em gotejar o filme na superfície do substrato, seguido de evaporação do solvente (ALMEIDA, 2012). O filme é mantido na superfície devido às forças de Van der Waals. Uma das principais limitações desta técnica é o baixo controle na formação dos filmes, podendo resultar na formação de pequenos aglomerados, também chamados de ilhas, que resultam em uma superfície heterogênea. Outra limitação é a dificuldade em recobrir grandes superfícies (ROCHA et al., 2018a; WIMALASIRI; ZOU, 2013). O esquema de deposição a partir do *drop casting* é mostrado na Figura 8.

**Figura 8** - Esquema de representação do método de deposição *drop casting*.



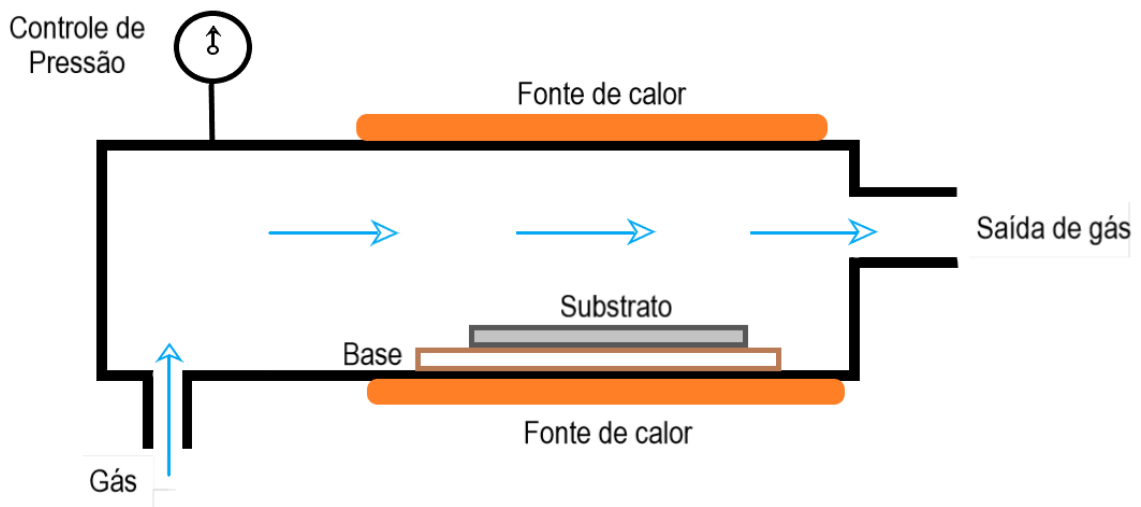
Fonte: Adaptado de Kajal, Ghosh e Powar (2018).

CVD ou deposição química em fase de vapor é uma técnica que consiste no fluxo de um gás ou mistura de gases por uma câmara, na qual, durante o aquecimento, estes gases reagem próximos ao substrato e seus produtos são depositados em sua superfície. As principais vantagens desta técnica são a possibilidade de introdução de dopantes ou defeitos, controle de



uniformidade e espessura do filme através de variação das condições experimentais, como temperatura e pressão (CAI et al., 2018). Já as desvantagens estão relacionadas aos precursores do preparo do filme que necessitam ser voláteis, além do risco de explosão ou corrosão. O método também requer temperatura elevada em comparação com outras técnicas, limitando sua aplicação para alguns substratos (CREIGHTON; HO, 2001). Uma representação da técnica de CVD é mostrada na Figura 9.

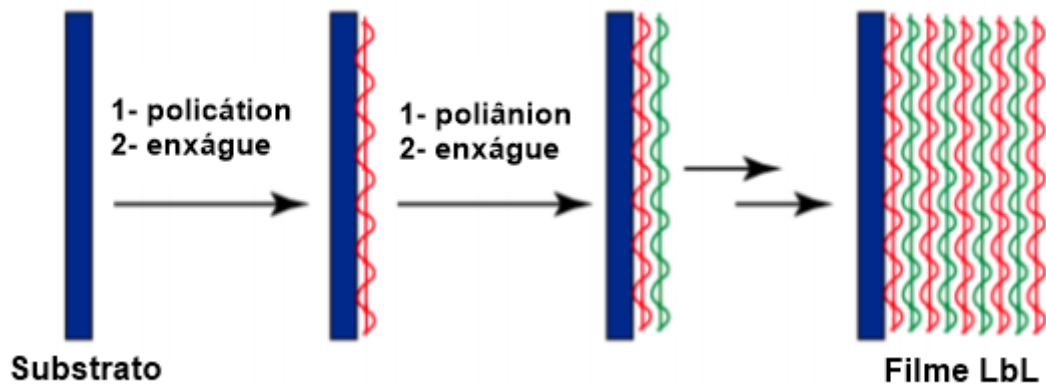
**Figura 9** - Esquema de representação do método deposição química em fase de vapor.



Fonte: A autora.

*Layer by layer* ou deposição camada por camada é uma técnica baseada nas forças de atração eletrostáticas entre as espécies a serem depositadas e o substrato (KANOUN et al., 2014). A deposição do material é realizada através da imersão do substrato em uma solução contendo o imobilizador catiônico e aniônico, com a primeira camada sendo formada pela interação entre o imobilizador de carga oposta ao substrato. Multicamadas podem ser formadas repetindo o procedimento e realizando lavagens à cada camada depositada (GRABOSKI, 2016). As principais vantagens são a deposição controlada de filmes, com controle de espessura e possibilidade de modificação em diferentes substratos. Como desvantagem, tem-se o tempo que é proporcional à quantidade de camadas depositadas (ALMEIDA, 2012). A Figura 10 demonstra a representação da técnica *layer by layer*.

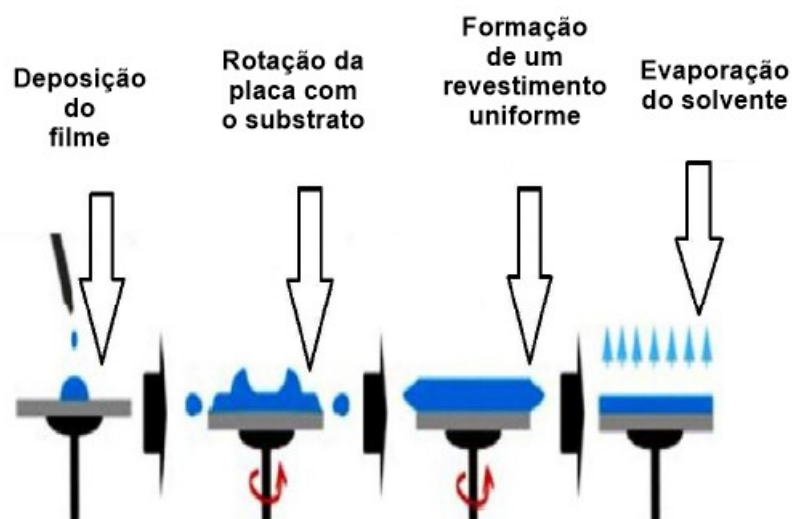
**Figura 10** - Esquema de representação do preparo do filme por deposição camada por camada (*layer by layer*).



Fonte: Adaptado de Akiba, Minaki e Anzai (2017).

A técnica *spin coating* consiste em um simples processo para deposição de filmes finos. Nela, o substrato é mantido em movimento giratório e a solução com o filme é dispensada na superfície, sendo espalhada de maneira uniforme (BIRNIE, 2004). As principais vantagens são a homogeneidade e uniformidade do filme, enquanto as desvantagens consistem na limitação para aplicação em grandes superfícies e o desperdício de reagentes, uma vez que todo o excesso da solução é removido durante a rotação do substrato (ALMEIDA, 2012). O esquema de funcionamento da técnica *spin coating* está representado na Figura 11.

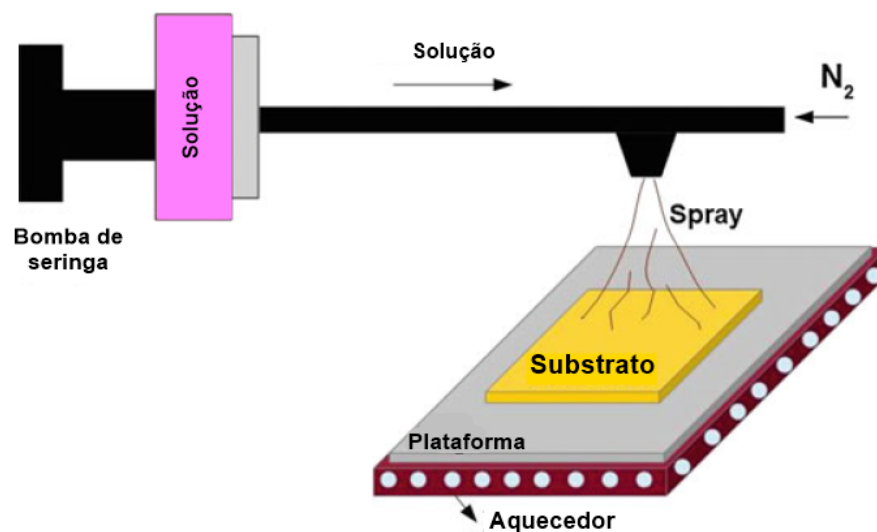
**Figura 11** - Representação do método de deposição de filmes *spin coating*.



Fonte: Adaptado de Nag et al. (2016).

*Spray coating* é uma técnica que consiste depositar o filme na superfície de um substrato na forma de aerossol. Nesta técnica, o filme passa por uma sequência de várias etapas, como atomização, evaporação de gotículas que são impactadas no substrato, espalhamento na superfície e adesão (ESLAMIAN, 2014). As principais vantagens são a rapidez e o baixo custo, enquanto as desvantagens consistem em reprodutibilidade e uniformidade baixas (ESLAMIAN; SOLTANI-KORDSHULI, 2018). Um esquema do funcionamento desta técnica está representado na Figura 12.

**Figura 12** - Representação do método de deposição *spray coating*.



Fonte: Adaptado de Kajal, Ghosh e Powar (2018).

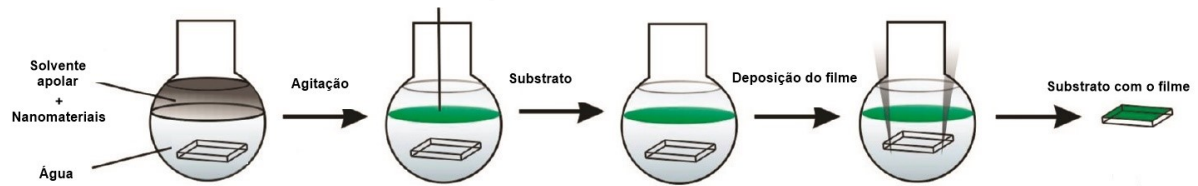
Dentre as técnicas descritas, uma das mais utilizadas é o *drop casting* devido a sua facilidade de execução. Todavia, uma nova técnica de formação de filmes finos e deposição em substrato vem crescendo nos últimos anos, desde o primeiro relato feito por Salvatierra, Oliveira e Zarbin (2010). Esta técnica apresenta algumas vantagens que podem minimizar alguns dos principais problemas em filmes depositados por *drop casting* e se apresenta como uma estratégia promissora para modificação de eletrodos, conforme apresentado na seção posterior.

## 1.8 Método interfacial

O método interfacial consiste na formação de um filme na interface de um sistema bifásico, constituído por um líquido polar e um apolar, seguido da deposição do filme na superfície de um substrato planar por meio da elevação deste substrato em direção ao filme (DE SOUZA; OLIVEIRA; ZARBIN, 2014; MEHL; OLIVEIRA; ZARBIN, 2015; NOSSOL;

SOUZA; ZARBIN, 2016; RODRIGUES et al., 2013; SALVATIERRA et al., 2013; SOUZA et al., 2016). A Figura 13 representa o preparo de um filme e deposição no substrato a partir do método interfacial.

**Figura 13** - Esquema de representação de síntese e deposição de filme obtido pelo método interfacial em substrato planar.



Fonte: Adaptado de Salvatierra et. al (2010).

O método consiste em uma alternativa simples, de fácil execução, baixo custo, alta reprodutibilidade, com realização do procedimento em apenas uma única etapa, além de permitir a deposição em qualquer tipo de substrato planar, como exemplo BDD, óxido de índio dopado com estanho, folha de grafite, papel pirolisado, vidro ou PET e não necessitar de condições experimentais extremas, como elevada temperatura ou pressão (SOUZA et al., 2016). Como principais características do filme obtido, tem-se a transparência, homogeneidade e possibilidade de controle da espessura através da manipulação das quantidades dos precursores (SALVATIERRA; OLIVEIRA; ZARBIN, 2010; SOUZA et al., 2016).

Para melhor compreensão da formação do filme na interface líquido/líquido, é importante compreender o comportamento das espécies nesta região. Na interface de um sistema água/solvente orgânico as moléculas de água estão altamente orientadas, de modo que um átomo de hidrogênio “aponte” na direção das moléculas hidrofóbicas do solvente, enquanto o dipolo permanente da água seja direcionado para o sentido oposto à interface (MOORE; RICHMOND, 2008). Além disso, nesta interface, ocorre a presença de OH “livre”, ou seja, quando a ligação de uma molécula de água se orienta para a fase hidrofóbica. Assim, as moléculas de água interagem fracamente com as moléculas orgânicas e também com o OH “livre” (MOORE; RICHMOND, 2008; SALVATIERRA; OLIVEIRA; ZARBIN, 2010).

Na interface desse sistema bifásico, é comum a formação de emulsões. Todavia, estas gotículas de emulsões são instáveis termodinamicamente e tendem a se separar. Contudo, uma forma comum de estabilização das emulsões ocorre através da adição de partículas sólidas que

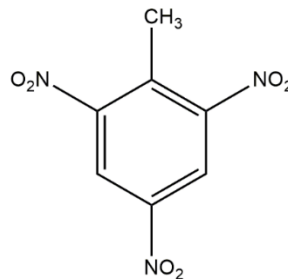
aderem à interface e interagem com as duas fases do sistema, configurando as chamadas emulsões de Pickering (VILELA, 2016). Este fenômeno explica a tendência dos materiais adicionados para formação dos filmes em realizar a migração para a interface da solução bifásica (SALVATIERRA; OLIVEIRA; ZARBIN, 2010).

O potencial deste método foi demonstrado na inédita síntese em uma única etapa do filme compósito entre polianilina e CNTs na interface de uma solução água/tolueno e deposição em substrato ITO (SALVATIERRA; OLIVEIRA; ZARBIN, 2010). Após este estudo, o método também foi explorado na formação de um filme de grafeno enriquecido em três camadas (SALVATIERRA et al., 2013), formação de compósito polianilina-SWCNTs e aplicação como supercapacitor (DE SOUZA; OLIVEIRA; ZARBIN, 2014), associação de grafeno com nanopartículas de prata para aplicações como substrato para Espectroscopia Raman (MEHL; OLIVEIRA; ZARBIN, 2015), formação de nanocompósito CNTs-azul da prússia como cátodos para baterias (NOSSOL; SOUZA; ZARBIN, 2016) e avaliação do potencial de aplicação de filmes de nanomateriais de carbono (MWCNT, SWCNT, rGO) obtidos pelo método interfacial em eletroanálise (SOUZA et al., 2016).

### 1.9 2,4,6-Trinitrotolueno (TNT)

Explosivos são substâncias ou misturas de substâncias suscetíveis decomposição química brusca e violenta na presença de estímulos térmicos, elétricos ou mecânicos, liberando grande quantidade de gases sob alta temperatura e pressão (FARIAS, 2010), sendo utilizados em ataques terroristas, combates militares e implosões de edifícios. São constituídos de uma mistura de nitroaromáticos, nitraminas e ésteres de nitratos, sendo o TNT o nitrocomposto mais comumente utilizado em explosivos comerciais (O'MAHONY; WANG, 2013). A Figura 14 representa a estrutura da molécula de TNT.

**Figura 14** - Fórmula estrutural do 2,4,6-trinitrotolueno (TNT).

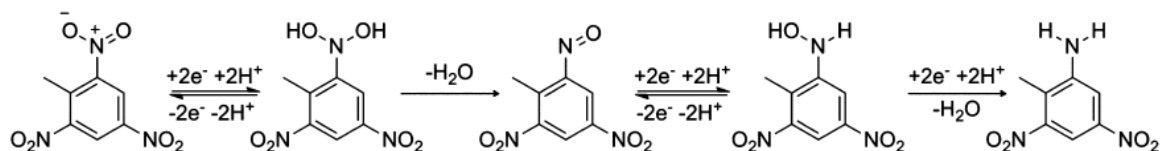


Além das preocupações com a segurança, a detecção de explosivos também envolve a problemática ambiental. Recentemente, o Instituto Fraunhofer de Tecnologia Química desenvolveu estudos que demonstravam o potencial tóxico dos resíduos de TNT na contaminação de solos (RABENECKER; PINKWART, 2009). A partir disso, vários estudos vêm sendo conduzidos buscando a determinação de TNT, inclusive em amostras de água e solo.

As técnicas geralmente utilizadas na detecção de TNT são a Espectrometria de Massas, Espectrometria de Mobilidade Iônica, Espectroscopia de Infravermelho, Espectroscopia Raman, Cromatografia Gasosa e as técnicas eletroanalíticas (CAYGILL; DAVIS; HIGSON, 2012; WANG, 2007). Dentro destas, destaca-se o campo da eletroanálise, uma vez que permite a realização de análises de forma rápida, sensível, com baixo custo de instrumentação e possibilidade de portabilidade, o que permite a realização de análises no local de interesse (WANG, 2007).

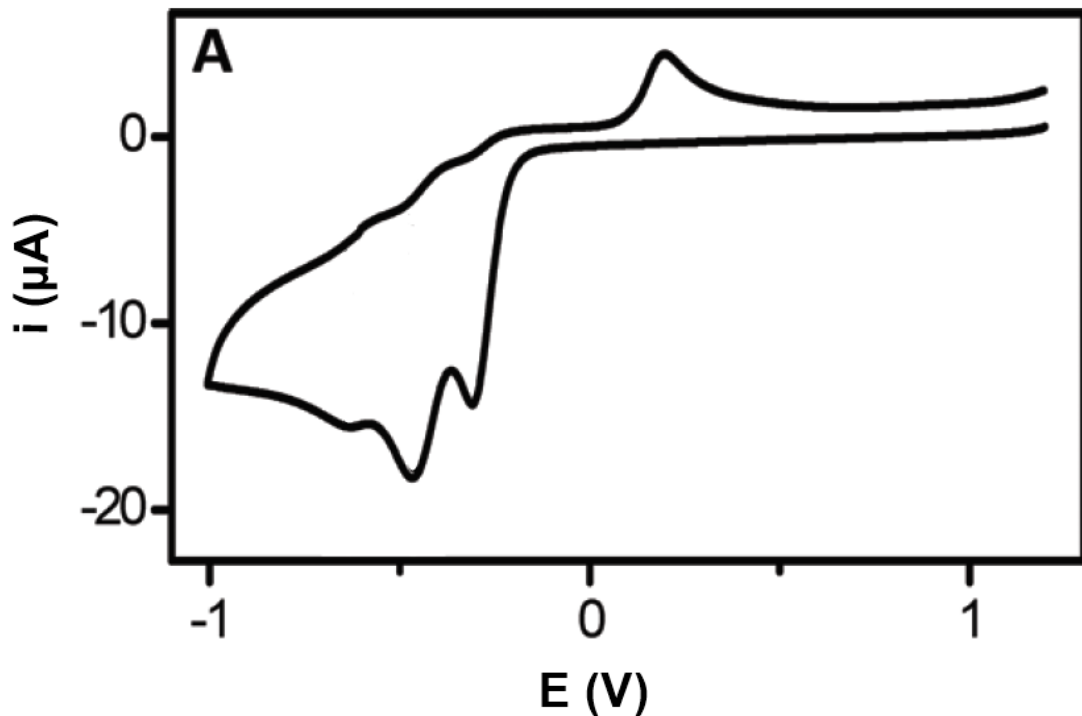
A principal característica da molécula de TNT que permite a sua determinação por meio das técnicas eletroanalíticas é a presença do grupo nitro. Devido à deficiência de elétrons no nitrogênio, este grupo se torna um excelente receptor de elétrons, sendo, então, suscetível à ocorrência de reações de oxirredução (WANG, 2007). O mecanismo no qual esta reação ocorre consiste na redução dos grupos nitro a grupos amina, com a formação de hidroxilamina como intermediário. Em função dos três grupos nitro presentes em sua estrutura, um voltamograma típico para a redução eletroquímica do TNT apresenta três picos voltamétricos (O'MAHONY; WANG, 2013; YU et al., 2017). O mecanismo proposto para a redução de cada grupo nitro de TNT está representado na Figura 15. Este processo se repete por mais duas vezes até redução dos três grupos nitro a grupos amina. Na Figura 16, tem-se um voltamograma característico de TNT em meio aquoso.

**Figura 15** - Mecanismo proposto para a redução eletroquímica de cada grupo nitro da molécula de TNT em meio aquoso.



Fonte: Adaptado de Chua, Pumera e Rulišek (2012).

**Figura 16** – Voltamograma cíclico para 88,1  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT em GCE em solução tampão fosfato (pH 8) 0,05  $\text{mol L}^{-1}$ . Velocidade de varredura: 100  $\text{mV s}^{-1}$ .



Fonte: Adaptado de Chua, Pumera e Rulišek (2012).

Na determinação de TNT por meio de técnicas eletroanalíticas, a utilização de CMEs como eletrodos de trabalho se mostra uma excelente alternativa, especialmente quando são utilizados nanomateriais de carbono, como o grafeno, fulereno e os nanotubos de carbono. O composto nitroaromático deficiente de elétrons interage com a rede  $\text{sp}^2$  dos nanomateriais por meio das interações  $\pi$ - $\pi$ , favorecendo o processo de transferência de carga e, conseqüentemente, a ocorrência da reação eletroquímica (YEW; AMBROSI; PUMERA, 2016).

Analisando as vantagens de utilização de nanomateriais de carbono, Zhang, Y. et al. (2013) desenvolveram um sensor para a detecção de TNT a partir de um compósito contendo fulereno e carbono macroporoso. O filme foi preparado pela dispersão dos materiais em tolueno e depositado em substrato de GCE por *drop casting*, seguido da redução eletroquímica em solução 1  $\text{mol L}^{-1}$  de KOH. Os parâmetros analíticos foram determinados através da voltametria de varredura linear (LSV), com limite de detecção estimado em 0,17  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e intervalo linear entre 0,5 a 240  $\mu\text{mol L}^{-1}$ .

A determinação de TNT utilizando GCE modificado com nanofolhas e nanofitas de grafeno também foi estudada por Tan, Chua e Pumera (2013). Cada nanomaterial foi dispersado em DMF e depositado na superfície de GCE por *drop casting*. A técnica utilizada para análise

foi a DPV. Os resultados demonstram melhores características analíticas para as nanofitas de grafeno, com limite de detecção de  $0,6 \mu\text{mol L}^{-1}$ , inferior ao limite de  $2,25 \mu\text{mol L}^{-1}$  encontrado para as nanofolhas de grafeno.

Um eletrodo impresso de nanotubos de carbono e nanopartículas de ouro também foi avaliado por Riedel, Berthold e Guth (2014) na determinação de TNT. A técnica de DPV foi utilizada para quantificação e os resultados demonstraram que a associação dos nanomateriais resultou em um limite de detecção de  $0,006 \mu\text{mol L}^{-1}$  e faixa linear de  $0,006$  a  $6,6 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

O estudo realizado por Zhang, R. et al. (2015) avaliou o filme formado através da ancoragem de nanocubos côncavos de PtPd em nanofitas de óxido de grafeno reduzido para a detecção de TNT. Os materiais foram dispersados em uma solução contendo água, álcool isopropílico e Nafion (4:1:0,025 v/v), seguidos da deposição em GCE por *drop casting*. A determinação foi realizada através de voltametria de redissolução anódica com varredura linear (ASV-LSV) com pré-concentração de TNT na superfície do eletrodo por 150 s e aplicação de um potencial de  $-0,33 \text{ V}$ , estimando um intervalo linear entre  $0,04$  e  $13,3 \mu\text{mol L}^{-1}$  e limite de detecção de  $0,004 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

A exfoliação eletroquímica de grafeno em diferentes eletrólitos também foi estudada por Yew, Ambrosi e Pumera (2016) na determinação de TNT. Os eletrólitos avaliados foram  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{LiClO}_4$ . O preparo do filme foi realizado através da dispersão do grafeno exfoliado em DMF, seguido da deposição em GCE por *drop casting*. A técnica utilizada para análise foi a DPV e os resultados obtidos demonstraram que o grafeno exfoliado em  $\text{LiClO}_4$  possui maior quantidade de grupos funcionais oxigenados, fornecendo maior sinal eletroquímico para o analito e limite de detecção de  $8,9 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

A determinação de TNT também foi estudada por Trammell et al. (2016) utilizando grafeno modificado por plasma produzido em mistura  $\text{O}_2/\text{Ar}$  atmosférico e depositado em superfície de carbeto de silício 6H ( $\text{SiC 6H}$ ) por deposição química de vapor. A resposta eletroquímica do sensor foi avaliada utilizando SWV, obtendo um limite de detecção de  $0,09 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

No trabalho de Seah et al. (2014), a detecção de TNT foi estudada utilizando óxido de grafeno reduzido preparado em atmosfera de argônio e hidrogênio. O filme foi preparado dispersando os nanomateriais em DMF e depositado em GCE por *drop casting*. Os experimentos foram conduzidos utilizando DPV e os resultados demonstraram maior sensibilidade na determinação de TNT para o grafeno preparado em argônio, obtendo um limite de detecção de  $1,8 \mu\text{mol L}^{-1}$ .



Nanofitas de grafeno co-dopadas com nitrogênio e enxofre foram avaliadas na determinação de TNT por Zhang et al. (2018). Para o preparo do filme e deposição no substrato, o mesmo foi dispersado em água deionizada, seguido da deposição em GCE por *drop casting*. O analito foi pré-concentrado na superfície do eletrodo por meio da aplicação de um potencial de 0 V por 120 s, com os parâmetros analíticos sendo avaliados por DPV. Um intervalo linear entre 0,0035 – 22,5  $\mu\text{mol L}^{-1}$  foi obtido, com limite de detecção de 0,0004  $\mu\text{mol L}^{-1}$ .

Um sensor para detecção de TNT foi também desenvolvido por Ran et al. (2018), a partir da funcionalização de *pillar[6]arene* (molécula macrocíclica composta por 6 unidades de hidroquinona ligadas na posição *para*) solúvel em água com pontos quânticos de carbono dopados com nitrogênio. O material foi dispersado em água deionizada e depositado em GCE por *drop casting*. Os experimentos foram conduzidos utilizando DPV, com pré-concentração de TNT na superfície do eletrodo por 200 s, sob um potencial de -0,4 V. Os resultados demonstraram um primeiro intervalo linear entre 0,001 e 1  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e um segundo entre 1 e 20  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , com limite de detecção estimado em 0,00095  $\mu\text{mol L}^{-1}$ .

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Investigar o nanocompósito formado entre óxido de grafeno reduzido e nanotubos de carbono (rGO-MWCNT) depositado em eletrodo de diamante dopado com boro (BDD) pelo método interfacial para a determinação de TNT, utilizando como técnica eletroquímica a voltametria de onda quadrada.

### 2.2 Objetivos específicos

- Formar os filmes rGO, MWCNT e rGO-MWCNT na interface de uma solução água/ciclohexano;
- Caracterizar os diferentes filmes pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica;
- Avaliar a ativação catódica e anódica de BDD para se obter a melhor resposta analítica de TNT e também como tratamento prévio para deposição do filme;
- Investigar o comportamento eletroquímico do TNT frente às três modificações;
- Determinar e comparar os parâmetros analíticos na determinação de TNT em BDD não modificado e modificado com rGO, MWCNT e nanocompósito rGO-MWCNT;
- Avaliar a reprodutibilidade inter-filmes e inter-dias para o nanocompósito;
- Avaliar a seletividade de TNT em filme nanocompósito frente a outros nitrocompostos;
- Comparar os resultados obtidos com outros trabalhos relatados na literatura que utilizam sensores baseados em nanomateriais de carbono para a detecção de TNT.

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada de alta pureza e resistividade  $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ , obtida de um Sistema de Purificação Milli-Q (Millipore Direct-Q3, Bedford, MA, USA). A Tabela 1 apresenta todos os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho, bem como informações referentes ao teor e procedência.

**Tabela 1** - Lista de reagentes utilizados.

Reagente	Teor	Empresa	Origem
MWCNT	-	Aldrich	Milwaukee, USA
Grafite	99,8% (m/m)	Alfa Aesar	Lancaster (Reino Unido)
TNT	> 96%	Polícia militar de MG	Uberlândia e Belo Horizonte
RDX			
PETN			
Acetonitrila	99,8% (v/v)	Vetec	Rio de Janeiro (Brasil)
Ácido Acético	99,7% (m/v)	Vetec	Rio de Janeiro (Brasil)
Ácido Bórico	99,5% (m/m)	Sigma - Aldrich	St. Louis (USA)
Ácido Clorídrico	37% (m/v)	Synth	Diadema (Brasil)
Ácido Fosfórico	85% (m/v)	Synth	Diadema (Brasil)
Ácido Perclórico	70% (m/v)	Vetec	Rio de Janeiro (Brasil)
Ácido Sulfúrico	97% (m/v)	Vetec	Rio de Janeiro (Brasil)
Cloreto de Potássio	99% (m/m)	Synth	Diadema (Brasil)
Hidróxido de Sódio	97% (m/m)	Synth	Diadema (Brasil)
Nitrobenzeno	98% (m/m)	Synth	Diadema (Brasil)

Para o estudo de eletrólitos, foram preparadas soluções aquosas de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, HClO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, tampão Britton-Robinson (BR) 0,1 mol L<sup>-1</sup>, na faixa de pH de 2 a 10 e KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Todas as soluções tampão foram ajustadas com adições de solução diluída de hidróxido de sódio. Como todos os reagentes apresentam grau analítico, nenhuma etapa de purificação se mostrou necessária.

Solução estoque de TNT na concentração de 10 mmol L<sup>-1</sup> foi preparada através da dissolução em acetonitrila e conservada em refrigerador para realização das análises.

### 3.2 Preparo do óxido de grafeno reduzido

Primeiramente, o grafite foi oxidado a óxido de grafite pelo método de Hummers (HUMMERS; OFFEMAN, 1958). Para esta etapa, inicialmente o Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> foi formado pela reação entre H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e KMnO<sub>4</sub> e utilizado na oxidação do grafite durante 75 minutos de reação. Em seguida, foram adicionados 700 mL de água deionizada com 3% de peróxido de hidrogênio. O sólido formado foi filtrado e lavado com solução de HCl 5% e água deionizada até o pH 7, sendo posteriormente secado a 60 °C para a obtenção do óxido de grafite.

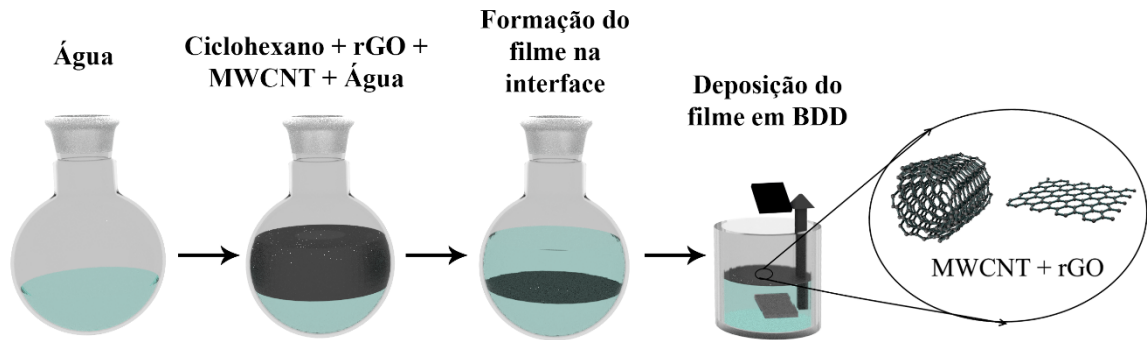
O óxido de grafite obtido foi disperso em água (em concentração conhecida) com o auxílio de um banho ultrassônico, no qual foi formada a dispersão de óxido de grafeno. Por último, realizou-se a redução química misturando-se o material com NaBH<sub>4</sub>, na proporção de 1 mL da dispersão para 6 mg de NaBH<sub>4</sub>. Após este procedimento, o óxido de grafeno reduzido foi obtido, sendo, então, lavado diversas vezes com água destilada até o pH 7, seco a 100 ° por 24h e armazenado para realização das análises posteriores (ROCHA et al., 2018b).

### 3.3 Preparo de filme fino de nanocompósito rGO-MWCNT

O preparo dos filmes de nanocompósito rGO-MWCNT foi realizado por um método interfacial descrito por Rocha et al., (2018a). Um esquema do preparo do filme está representado na Figura 17. Primeiramente, 0,3 mg de MWCNT puro (diâmetro médio de 6-9 nm e comprimento de 5 µm) foram dispersados em 10 mL de ciclohexano com o auxílio de uma sonda ultrassônica (Cole-Parmer, model CV18) por 10 minutos (pulsos de 50 s ON e 10 s OFF) com 35% de amplitude. Na sequência, 2,0 mg de rGO foram dispersados em 10 mL de ciclohexano em um banho ultrassônico por 30 min. Após o tempo percorrido, as duas dispersões foram transferidas para um balão de fundo redondo de 50 mL contendo 20 mL de água destilada. O sistema de duas fases foi mantido sob forte agitação magnética. Após 24h, a agitação

magnética foi parada e um filme de coloração escura e transparente foi formado espontaneamente na interface.

**Figura 17** - Esquema de formação do filme nanocompósito rGO-MWCNT utilizado neste trabalho.



Fonte: A autora

Por fim, o sistema bifásico contendo o filme rGO-MWCNT foi transferido para um béquer contendo o substrato de BDD fixado em uma haste de cobre. O filme foi depositado pela elevação do substrato em direção ao filme. Na sequência, o filme foi mantido em ar atmosférico por 12 h e seco a 150 °C por 2 h em estufa.

### 3.4 Preparo dos precursores

Filmes contendo somente os materiais precursores individuais (rGO ou MWCNT) também foram preparados e estudados. As amostras foram preparadas de acordo com o procedimento descrito na seção anterior. Para o filme de rGO, 2,0 mg deste material foram dispersados em 20 mL de ciclohexano. Para o preparo do filme de MWCNT, 0,3 mg deste material foram dispersados em 20 mL de ciclohexano. Então, as respectivas dispersões foram transferidas separadamente para um balão de fundo redondo de 50 mL contendo 20 mL de água destilada.

### 3.5 Medidas eletroquímicas

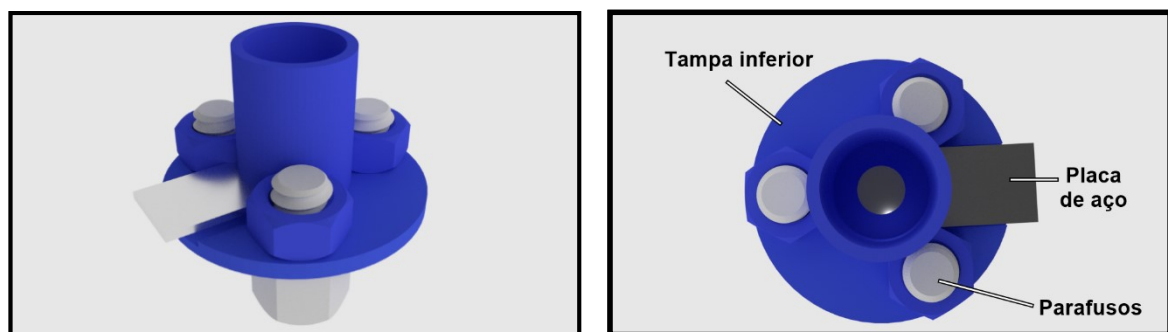
Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato Ivium (VERTEX, Ivium, Eindhoven, Netherlands) interfaceado a

um computador pessoal, com software apropriado para a aquisição e tratamento de dados (IviumSoft 2.5). A técnica de voltametria cíclica (CV) foi utilizada para estudo do comportamento eletroquímico do TNT, enquanto a voltametria de onda quadrada (SWV) foi utilizada para os estudos quantitativos. Todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente, na presença de oxigênio atmosférico dissolvido.

### 3.6 Célula eletroquímica

Foi utilizada uma célula eletroquímica com sistema de três eletrodos. A célula utilizada foi construída em acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) a partir de uma impressora 3D (GTMax 3D® Core A1 Campinas, Brasil). Os filamentos ABS também foram obtidos da mesma empresa. A Figura 18 demonstra uma representação da célula impressa em 3D.

**Figura 18** - Representação da célula eletroquímica impressa em 3D.



Fonte: A autora.

O corpo da célula, no qual são imersos os eletrodos auxiliar e referência, apresenta um pequeno orifício por meio do qual o eletrodo planar entra em contato com a solução eletrolítica, com espaços para três parafusos que vedam a tampa inferior da célula com o corpo. A presença de dois O-rings (diâmetro interno de 7,7 mm e 5,4 mm) entre o corpo da célula e a superfície do eletrodo de trabalho, auxiliam a vedar a célula, impedindo vazamentos, além de delimitar a área do eletrodo ( $A = 22,8 \text{ mm}^2$ ). A placa de aço permite o contato elétrico entre o eletrodo de trabalho e o cabo conector do potenciostato (CARDOSO et al., 2018).

O eletrodo de trabalho e substrato utilizado para deposição dos filmes foi um eletrodo de diamante dopado com boro obtido da NeoCoat AS (La Chaux-de-Fonds, Suíça), com nível de dopagem de 8000 ppm. Anteriormente à cada modificação, o eletrodo de BDD foi submetido a um procedimento de limpeza e restauração da superfície através da aplicação de um

tratamento anódico, com aplicação de 0,01 A por 1000 s em meio de solução tampão BR (pH 2) 0,1 mol L<sup>-1</sup>, e tratamento catódico, com aplicação de -0,01 A por 1000 s em meio de solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Após a realização de ambos tratamentos, foram realizados vários ciclos em voltametria cíclica na janela de potencial de 0 a -1 V e velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup> até a estabilização do mesmo.

Um fio de platina foi utilizado como eletrodo auxiliar e como referência um eletrodo miniaturizado de Ag/AgCl/KCl<sub>(sat.)</sub> (PEDROTTI; ANGNES; GUTZ, 1996) construído no próprio laboratório. Este procedimento foi realizado através da imersão de um fio de prata em solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e eletrodeposição AgCl através da aplicação de um potencial de +0,3 V por 2 h.

### 3.7 Caracterização do filme

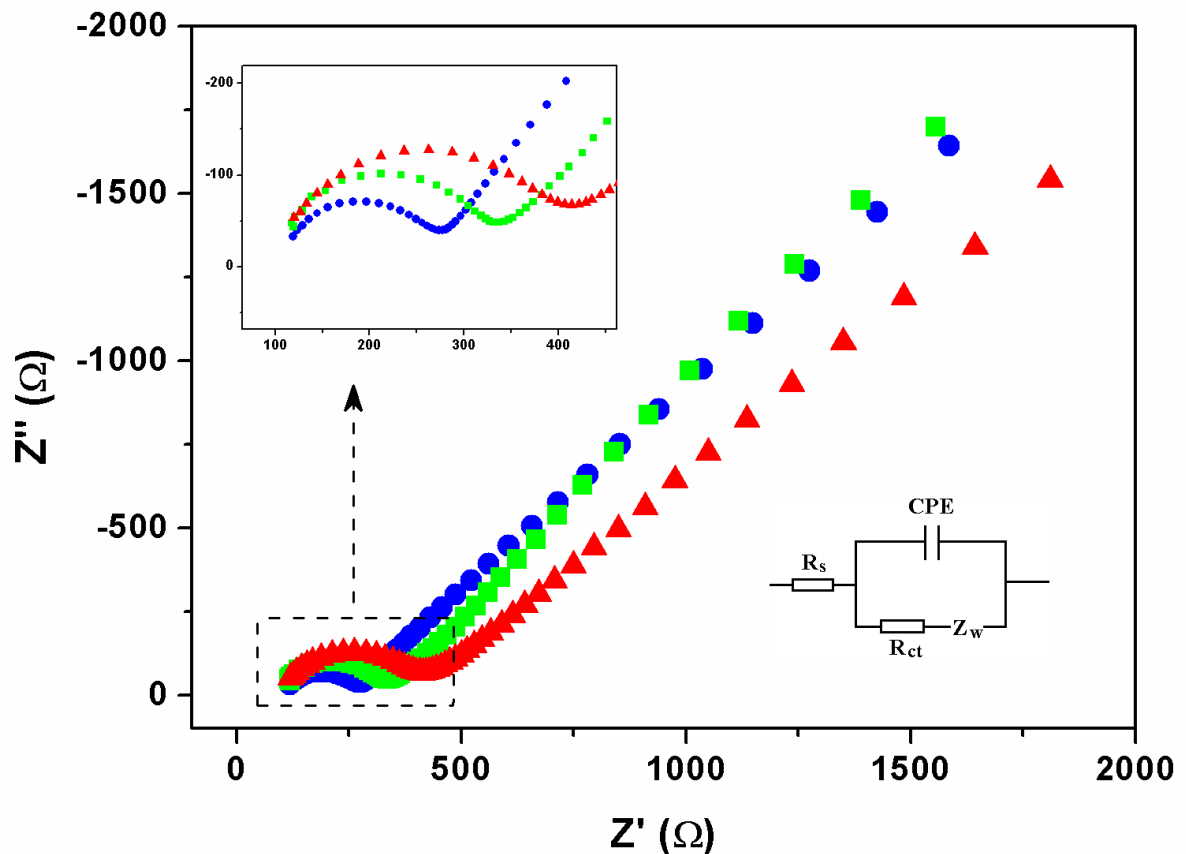
As medidas de (EIS) foram realizadas em eletrodo de BDD modificado com MWCNT, rGO e nanocompósito rGO-MWCNT. Os experimentos foram conduzidos na presença de 1 mmol L<sup>-1</sup> de Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub> em solução de 0,1 mol L<sup>-1</sup> KCl na faixa de frequência de 0,1 a 10000 Hz, com amplitude de sinal de 10 mV com 10 pontos de frequência por década. O potencial aplicado foi de -0,15 V, correspondente ao potencial de meia onda do pico anódico de Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>. O circuito utilizado para o estudo das reações envolvendo os processos de transferência eletrônica foi o circuito de Randles.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Através dos estudos de EIS, realizados na presença de  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  em solução de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{KCl}$ , foi possível observar as características dos processos que ocorrem na interface eletrodo/solução. Os diagramas de Nyquist obtidos em cada superfície de BDD modificada são mostrados na Figura 19, juntamente com o circuito de Randles. Este circuito consiste na resistência da célula, representada pela resistência do eletrólito suporte ( $R_s$ ), um elemento de fase constante (CPE) em paralelo com a resistência à transferência de carga ( $R_{ct}$ ) e a impedância de Warburg ( $Z_w$ ).

**Figura 19** - EIS obtidos em BDD modificado com rGO ( $\blacktriangle$ ), MWCNT ( $\blacksquare$ ) e rGO-MWCNT ( $\bullet$ ) na presença de  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  em solução de  $\text{KCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  no intervalo de frequência entre  $0,1$  e  $10000 \text{ s}^{-1}$  e sinal de amplitude de  $10 \text{ mV}$  com 10 pontos de frequência por década. Condições adicionais:  $E_{1/2}$ :  $-0,15 \text{ V}$ .





Segundo os aspectos teóricos da técnica, os diagramas de Nyquist permitem o cálculo da  $R_{ct}$  do meio interfacial. Este cálculo é realizado considerando o diâmetro dos semicírculos observados nos espectros de impedância nas regiões de frequências mais altas. O primeiro ponto registrado no diagrama corresponde à resistência do eletrólito ( $R_s$ ) e, ao final de cada semicírculo, é observado o momento em que há a diminuição da resistência e a transferência de carga passa a ser limitada pelo processo difusional ( $Z_w$ ) (PAULIUKAITE et al., 2010).

Uma breve análise do diagrama evidencia as diferenças em cada uma das superfícies modificadas em função dos diferentes diâmetros de cada semicírculo, um indicativo de que os processos de transferência eletrônica para a sonda redox ocorrem com facilidades diferentes. A Tabela 2 apresenta os valores de  $R_{ct}$  para o BDD modificado com rGO, MWCNT e rGO-MWCNT.

**Tabela 2** - Valores de resistência a transferência de carga calculados para o eletrodo de BDD modificado com rGO, MWCNT e nanocompósito rGO-MWCNT.

<b>Eletrodo de trabalho</b>	<b><math>R_{ct}</math></b>
rGO/BDD	295 $\Omega$
MWCNT/BDD	207 $\Omega$
rGO-MWCNT/BDD	156 $\Omega$

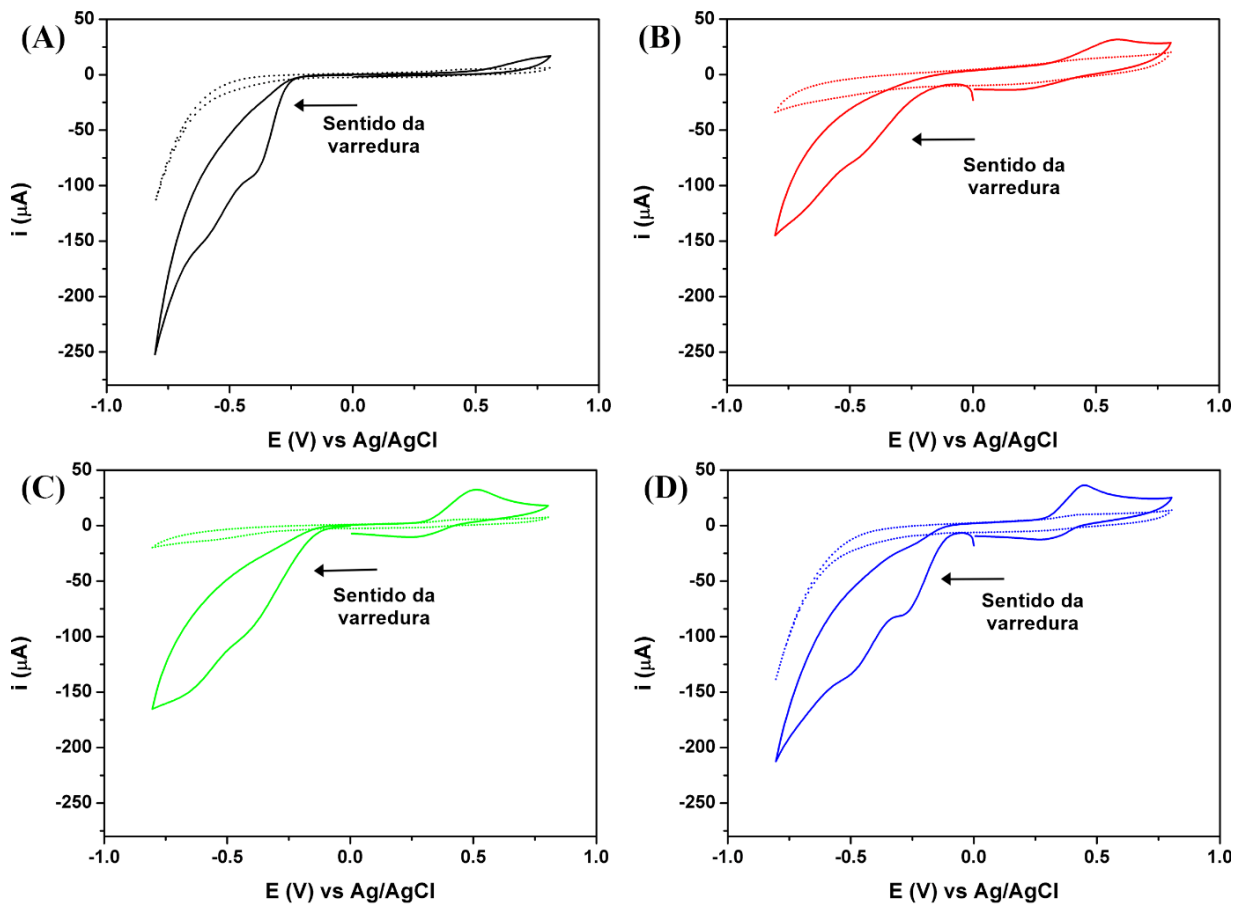
Os valores apresentados na Tabela 2 demonstram que a superfície de diamante modificada com o filme nanocompósito resultou em uma baixa resistência em comparação aos filmes formados pelos nanomateriais separadamente, o que indica um efeito sinérgico ocasionado pela união destes materiais que são excelentes condutores. Conforme demonstrado nas Figura 6 e 7, a introdução de nanotubos de carbono entre as folhas de grafeno promove a inibição das agregações destas folhas, resultando em mais vias condutivas que favorecem os processos de transferência eletrônica (SUN et al., 2014; YANG, X. et al., 2011) e levando à transferência eletrônica facilitada para a sonda redox nesta superfície.

## 4.2 Investigações voltamétricas preliminares

### 4.2.1 Comportamento eletroquímico do TNT

O comportamento eletroquímico do TNT, na concentração de  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ , foi investigado usando voltametria cíclica em 4 diferentes eletrodos de trabalho. Voltamogramas cíclicos realizados para o BDD não modificado e modificado com MWCNT, rGO e rGO-MWCNT são apresentados na Figura 20.

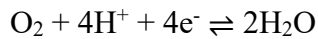
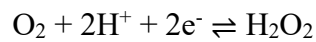
**Figura 20** - Voltamogramas cíclicos para  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  de TNT em (A) BDD não modificado e modificado com (B) rGO, (C) MWCNT e (D) rGO-MWCNT em solução de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , com os respectivos brancos representados pelas linhas tracejadas. Velocidade de varredura:  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .



Conforme descrito por O'Mahony e Wang (2013) e Yu et al. (2017), o perfil típico para a redução eletroquímica de TNT apresenta três picos de redução, referentes a redução dos três

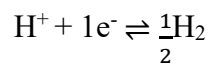
grupos nitro presentes na estrutura. Entretanto, observa-se que o perfil obtido tanto em BDD não modificado e modificado com rGO, MWCNT e nanocompósito rGO-MWCNT não foi observado. Estes resultados podem ser justificados em função de dois principais aspectos: efeito do oxigênio atmosférico dissolvido, uma vez que não houve remoção do mesmo em solução e da antecipação da região de descarga catódica em meio ácido para todos os eletrodos.

O oxigênio dissolvido pode ser considerado um interferente quando se trabalha nas regiões catódicas. Segundo Ticianelli, Camara e Santos (2005) a redução eletroquímica de oxigênio em meio ácido ocorre segundo dois possíveis mecanismos:



Essa atividade eletroquímica de oxigênio, quando o mesmo age como acceptor de elétrons, resulta em um processo competitivo com a redução de TNT, diminuindo a quantidade do analito que atinge a superfície do eletrodo e, conseqüentemente, leva à diminuição do seu sinal analítico (CAYGILL et al., 2013). Um procedimento comum para se minimizar este tipo de interferente consiste na desoxigenação da solução eletrolítica com um gás inerte, como nitrogênio (N<sub>2</sub>) ou argônio (PAGANO; BIACCHI; KENNY, 2008).

Outro aspecto que também pode influenciar no sinal observado na Figura 20 é a redução de H<sup>+</sup>. Segundo Grozovski et al. (2017), em soluções ácidas, a redução eletroquímica de H<sup>+</sup> é antecipada devido a sua elevada concentração, ocorrendo em potenciais menos negativos, o que leva à formação de gás hidrogênio, a partir da seguinte reação:



De maneira análoga ao oxigênio dissolvido, este processo pode competir com a redução de TNT e também ocasionar a diminuição do seu sinal analítico. Além disso, os picos gerados tanto por O<sub>2</sub> quanto por H<sup>+</sup> podem sobrepor o sinal de TNT, dificultando a observação de picos mais definidos.

Na região anódica dos voltamogramas, observa-se um pico de oxidação em aproximadamente + 0,5 V em todas as superfícies estudadas, com exceção do BDD não

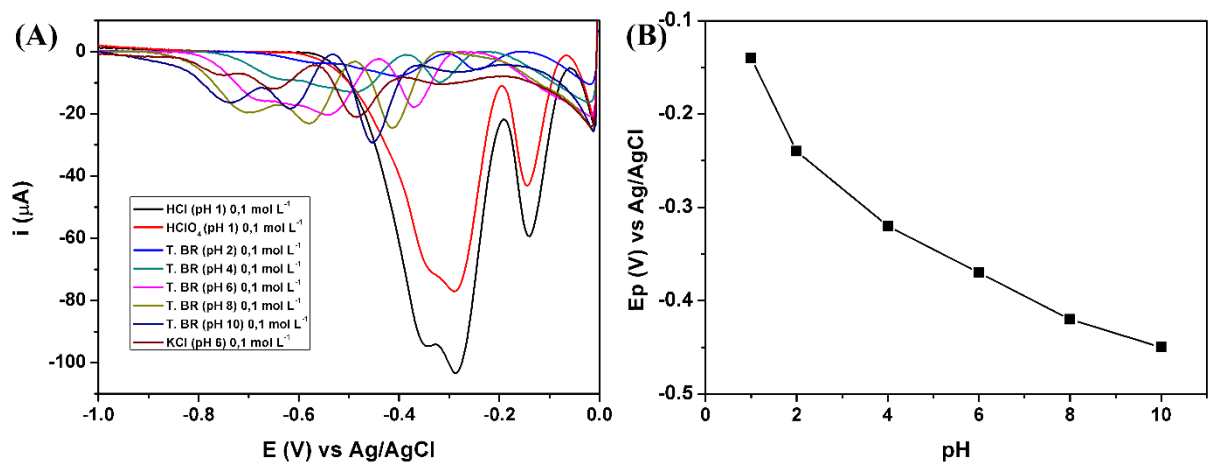
modificado. Este pico é proveniente da oxidação dos produtos gerados na redução eletroquímica de TNT, conforme apresentado no mecanismo da Figura 15.

Observa-se também na Figura 20 que o eletrodo modificado com o nanocompósito formado entre MWCNT e rGO gerou 2 picos de redução mais bem definidos em aproximadamente -0,25 e -0,5 V. Os outros eletrodos avaliados (MWCNT, rGO e BDD não modificado) mostraram baixa intensidade de corrente para a redução de TNT, podendo ser um indicativo de que a formação do híbrido entre MWCNT e rGO promove um aumento na sensibilidade para a detecção do analito alvo, além de evidenciar um efeito eletrocatalítico pela diminuição dos potenciais necessários para promover a redução de TNT.

#### 4.2.2 Efeito do pH

Para investigar a atividade eletroquímica do TNT e o efeito do pH, os seguintes eletrólitos foram avaliados: HCl e HClO<sub>4</sub>, KCl e tampão Britton-Robinson (BR) (pH 2 a 10), todos na concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup>. A concentração de TNT na célula eletroquímica foi de 50 μmol L<sup>-1</sup> e o BDD modificado com rGO-MWCNT foi usado para esta investigação. A Figura 21 apresenta os resultados obtidos para este estudo.

**Figura 21** – (A) Voltamogramas de onda quadrada para 50 μmol L<sup>-1</sup> de TNT em diferentes eletrólitos suporte e (B) potencial de pico referente ao primeiro pico de redução de TNT em função do pH do meio. Condições experimentais: Amplitude: 50 mV; Frequência: 20 s<sup>-1</sup>; Incremento de potencial: 4 mV; Eletrodo de trabalho: rGO-MWCNT/BDD.



Analisando a Figura 21, é possível verificar os efeitos da composição dos eletrólitos no sinal de resposta de TNT. Nota-se que a redução eletroquímica de TNT é fortemente dependente do pH, uma vez que os picos foram deslocados para potenciais mais próximos de zero em soluções ácidas quando comparado aos outros eletrólitos. Esse deslocamento demonstra que a utilização de um eletrólito ácido pode auxiliar na seletividade do método, uma vez que os potenciais menos negativos podem não ser capazes de promover a redução de possíveis interferentes (PEREIRA; SANTOS; KUBOTA, 2002).

Também se observa na Figura 21 que o sinal analítico de TNT foi maior em soluções ácidas (HCl e HClO<sub>4</sub>), especialmente em HCl, apresentando um sinal aproximadamente 4 vezes maior do que o sinal obtido em outras soluções. Entretanto, uma explicação para esta melhor resposta analítica em HCl não está clara, especialmente quando comparada com trabalhos anteriores que mostram que soluções de KCl ou HCl também apresentam maior sinal para detecção de TNT (RIEDEL; BERTHOLD; GUTH, 2014; SEAH et al., 2014; TAN; CHUA; PUMERA, 2013; ZHANG, R. et al., 2013; TRAMMELL et al., 2016; YEW; AMBROSI; PUMERA, 2016; ZHANG, R. et al., 2015). Assim sendo, mais investigações são necessárias para um melhor entendimento deste processo.

Portanto, em função da melhor seletividade e sensibilidade obtida para a solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, este eletrólito foi escolhido para os estudos posteriores referentes à determinação TNT em cada uma das superfícies estudadas.

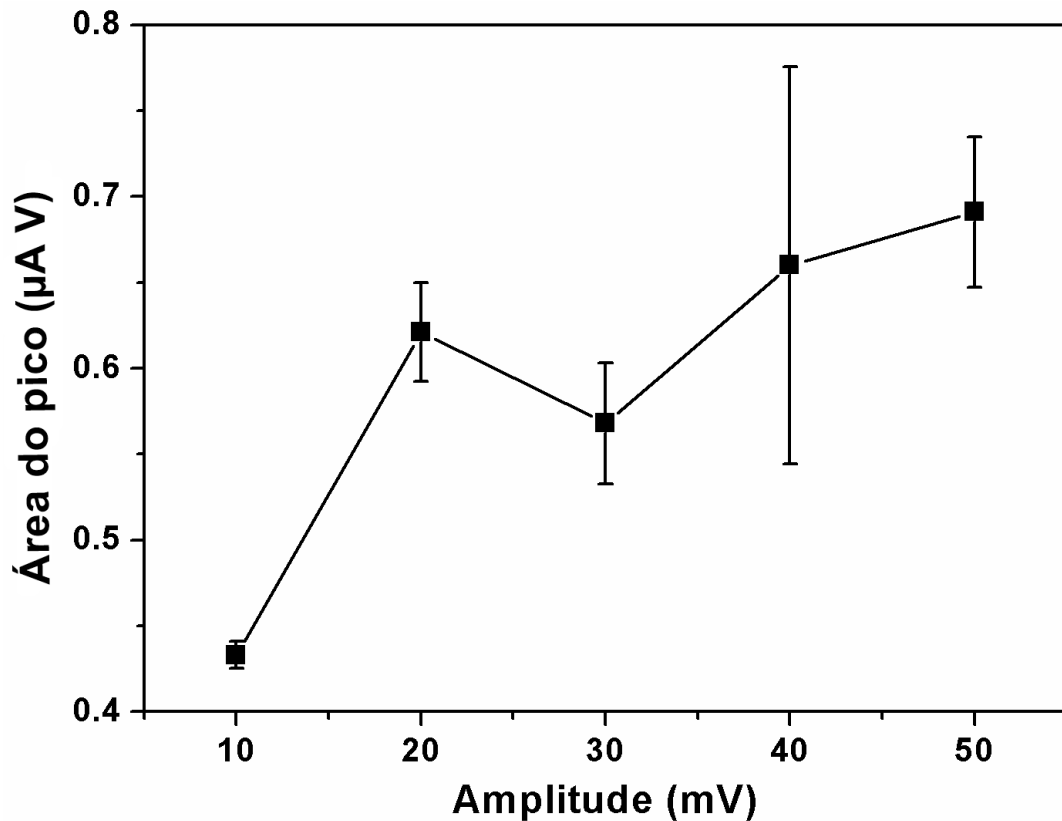
### 4.2.3 Otimização dos parâmetros de voltametria de onda quadrada

A SWV é uma técnica que consiste na aplicação de pulsos de potencial na forma de uma onda quadrada sob uma rampa de potencial variando na forma de uma escada, com o intuito de minimizar a contribuição da corrente capacitiva. Desta forma, a escolha dos parâmetros da técnica influencia diretamente no sinal analítico. Como são aplicados pulsos de potencial, a amplitude diz respeito à magnitude destes pulsos; a frequência representa a passagem destes pulsos em um mesmo ponto por segundo; e o incremento de potencial (*step*) representa a variação entre cada degrau da escada de potencial (DE SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003).

Desta forma, com o objetivo de se obter o melhor sinal analítico para a detecção de TNT, os parâmetros de voltametria de onda quadrada foram otimizados. Os estudos foram conduzidos utilizando uma solução contendo 50 µmol L<sup>-1</sup> de TNT e rGO-MWCNT/BDD como eletrodo de trabalho. Como o primeiro pico de redução do TNT (-0,15 V) ocorre em potencial mais próximo de zero (-0,25 V) e apresenta maior separação com relação aos outros dois picos,

o mesmo foi escolhido para os estudos quantitativos. A Figura 22 demonstra os resultados obtidos para a otimização da amplitude.

**Figura 22** - Estudo de otimização da amplitude (10 a 50 mV) em BDD modificado com rGO-MWCNT. Condições experimentais: 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT; Eletrólito suporte: HCl 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ ; Frequência: 20  $\text{s}^{-1}$ ; Incremento de potencial: 4 mV.

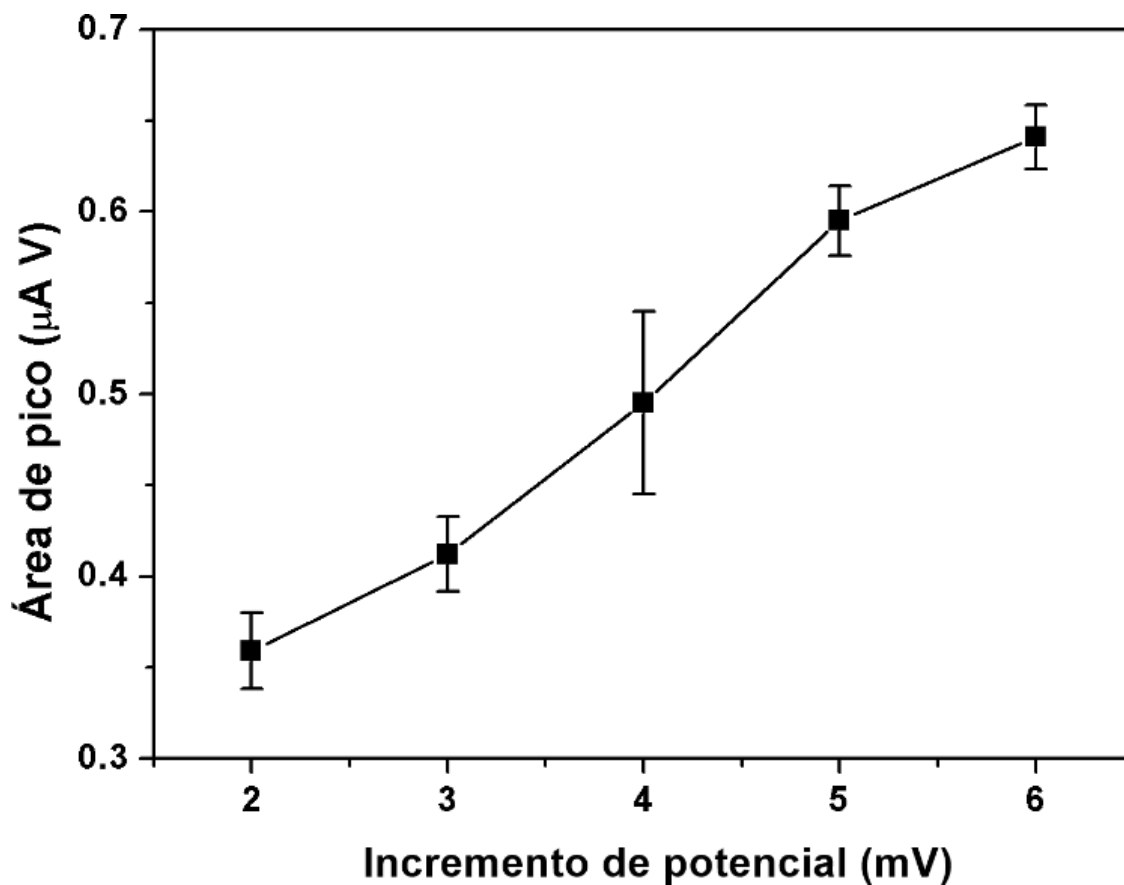


A amplitude dos pulsos de onda quadrada foi avaliada no intervalo de 10 a 50 mV, não sendo possível observar um comportamento linear com relação a área de pico. A escolha dos parâmetros da técnica foi realizada baseando-se na relação entre maior sinal analítico e menores valores de desvio padrão, uma vez que os experimentos foram realizados em triplicata. Desta forma, o valor de 50 mV foi escolhido para a realização dos experimentos posteriores. Na sequência, otimizou-se o incremento de potencial (*step*). Os resultados são mostrados na Figura 23.

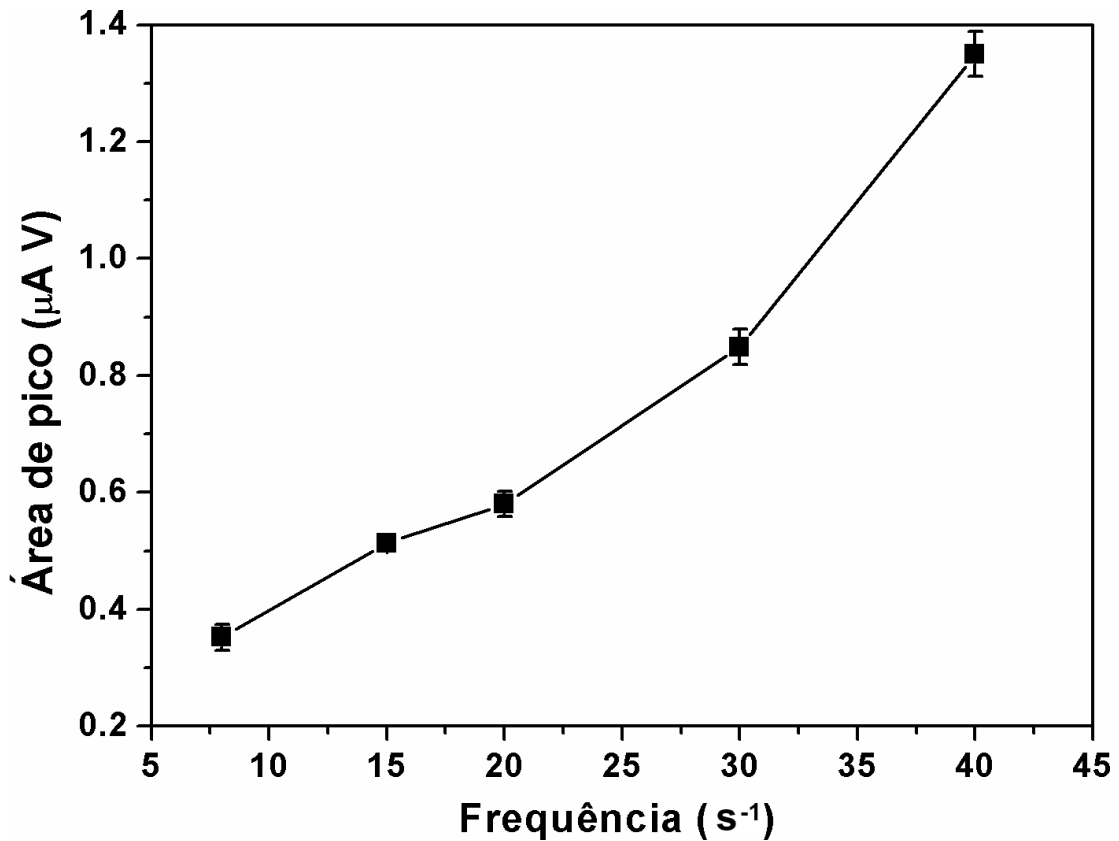
O incremento de potencial foi avaliado em um intervalo de 2 a 6 mV, apresentando um comportamento linear crescente para o aumento dos valores estudados. Considerando os critérios utilizados para a escolha dos valores ótimos, o valor de 6 mV foi escolhido para estudos posteriores.

Por fim, o estudo de otimização da frequência foi realizado no intervalo de 8 a 40  $s^{-1}$ , com os resultados apresentados na Figura 24.

**Figura 23** - Estudo de otimização do *step* (2 a 6 mV) em BDD modificado com rGO-MWCNT. Condições experimentais: 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT; Eletrólito suporte: HCl 0,1  $\text{mol L}^{-1}$ ; Amplitude: 50 mV; Frequência: 20  $s^{-1}$ .



**Figura 24** - Estudo de otimização da frequência (8 a 40  $s^{-1}$ ) em BDD modificado com rGO-MWCNT. Condições experimentais: 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT; Eletrólito suporte: HCl 0,1  $\text{mol L}^{-1}$ ; Amplitude: 50 mV; Incremento de potencial: 6 mV.



Como pode ser observado, o aumento da frequência de aplicação do pulso de potencial resulta em maiores áreas de pico de redução de TNT. Entretanto, mesmo o valor de 40  $s^{-1}$  tendo apresentado maior sinal analítico o mesmo não foi utilizado, pois valores de frequência maiores do que 30  $s^{-1}$  impediram a separação dos picos e aumentaram o ruído, provocando deformações. Assim sendo, o valor de 30  $s^{-1}$  foi escolhido para os testes posteriores.

#### 4.2.4 Avaliação do pré-tratamento do BDD

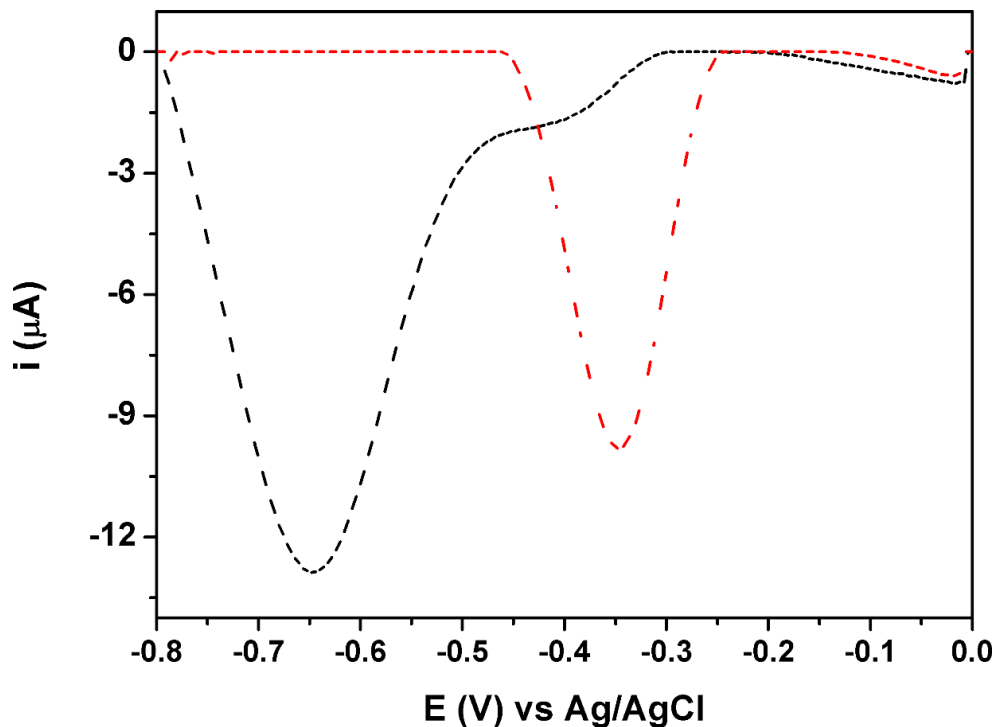
Anteriormente a sua utilização, tanto para deposição do filme em sua superfície quanto para avaliar o desempenho analítico na detecção de TNT, o BDD foi submetido aos dois tipos de pré-tratamento: catódico e o anódico. Conforme descrito na seção 1.3, cada pré-tratamento confere características específicas para a superfície do eletrodo. A ativação catódica favorece o aumento da hidrogenação da superfície, enquanto a ativação anódica favorece o aumento da



oxigenação da superfície, com cada uma delas podendo resultar em diferentes sinais analíticos para o analito avaliado (JIANG et al., 2014; KRAFT, 2007).

A Figura 25 representa as respostas eletroquímicas para  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT em eletrodo de BDD tratado catodicamente e anodicamente.

**Figura 25** - Avaliação do eletrodo de BDD com ativação catódica (---) e anódica (---) em solução de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT. Condições experimentais: Amplitude:  $50 \text{ mV}$ ; Incremento de potencial:  $6 \text{ mV}$ ; Frequência  $30 \text{ s}^{-1}$ .



Como pode ser observado na Figura 25, o sinal de redução de TNT apresentou diferentes intensidades para os dois tipos de ativação avaliados. A ativação catódica resultou em apenas um pico de redução, enquanto observa-se que a ativação anódica gerou dois picos de redução de TNT, sendo o segundo de maior intensidade. Uma possível explicação para este fato está na presença de grupos nitro deficientes em elétrons que, por meio de atração eletrostática com a superfície oxigenada do BDD, são mais facilmente reduzidos (PECKOVÁ; MUSILOVÁ; BAREK, 2009).

Todavia, como o pico de redução na superfície tratada catodicamente apresenta um pico de grande intensidade em um potencial menos negativo ( $-0,35 \text{ V}$ ) com relação ao pico de maior intensidade em BDD com ativação anódica ( $-0,65 \text{ V}$ ), o que auxilia na seletividade do método

por minimizar a presença de possíveis interferentes, a ativação catódica do BDD foi escolhida para realização dos experimentos posteriores.

Como substrato para deposição dos filmes, a ativação catódica também apresentou um desempenho superior em comparação com o filme depositado em BDD com ativação anódica, resultando em respostas mais precisas e, por esta razão, foi escolhida como tratamento prévio da superfície de BDD anteriormente a cada modificação.

### 4.3 Estudos de repetitividade

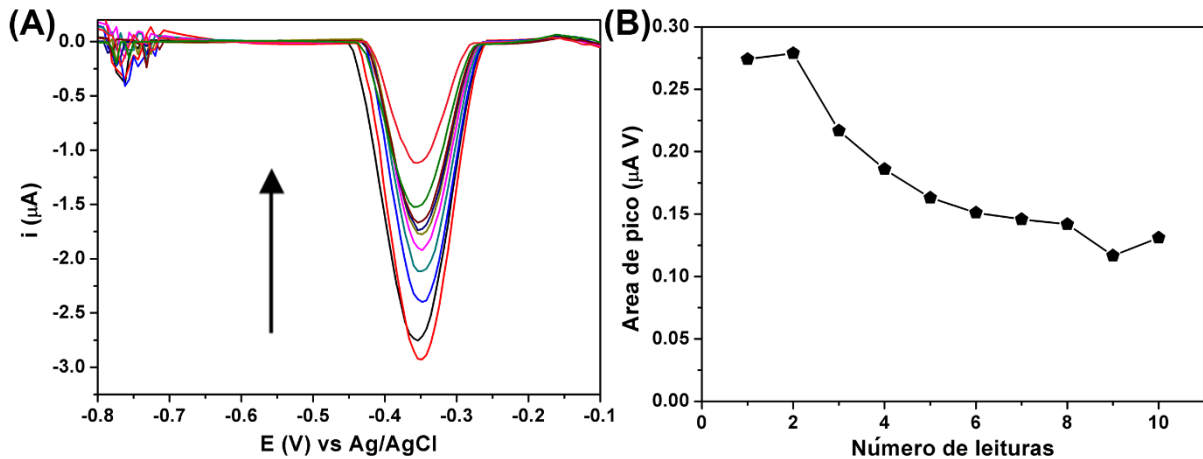
A precisão e estabilidade dos filmes durante as sucessivas varreduras usando os diferentes eletrodos de trabalho foram avaliadas através da obtenção das respostas repetitivas ( $n=10$ ) de  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT em SWV sob condições otimizadas e plotadas com os valores de área de pico com função do número de leituras. O desvio padrão relativo para cada uma das superfícies foi calculado a partir dos valores médios da área de pico em cada varredura. A Figura 26 mostra os resultados obtidos para o eletrodo de BDD não modificado.

Os resultados obtidos para a repetitividade em eletrodo de BDD não modificado não apresentaram resultados satisfatórios. A análise dos voltamogramas e o gráfico referente à variação de área do pico com a realização das varreduras demonstram uma diminuição do sinal analítico a cada nova varredura realizada, resultando em um DPR de 37%. Estes resultados são indício de adsorção do analito ou do produto de redução do analito na superfície do eletrodo. Segundo Bott (1997), a adsorção é um dos principais problemas relacionados às técnicas voltamétricas. Quando espécies eletroativas são adsorvidas na superfície do eletrodo de trabalho, a reprodutibilidade da superfície é afetada, uma vez que estas espécies levam ao bloqueio de sítios ativos e minimizam o sinal eletroquímico do analito de interesse.

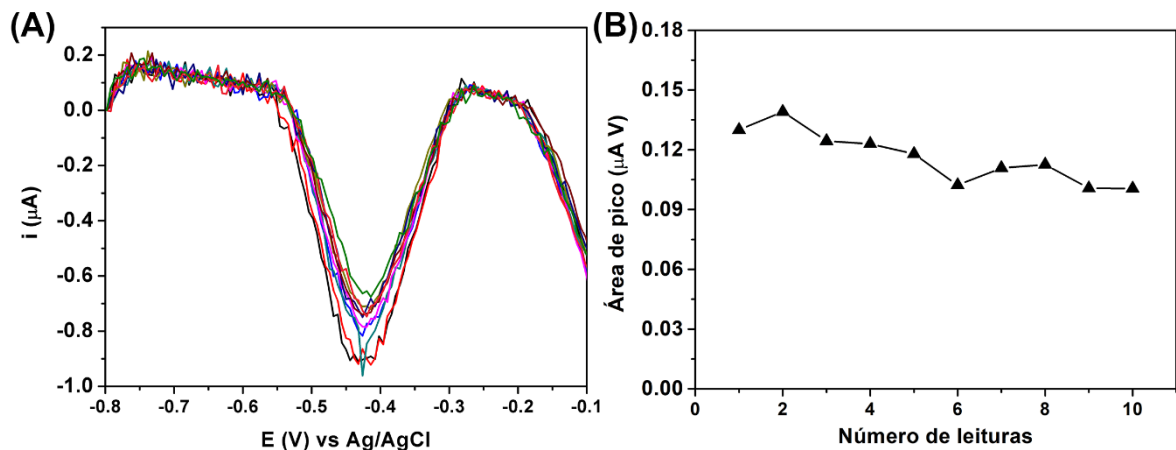
Para o eletrodo de BDD modificado com o filme de rGO, os resultados estão apresentados na Figura 27.

Assim como o eletrodo de BDD não modificado, observa-se uma tendência de diminuição de sinal analítico com a realização de sucessivas varreduras para a modificação com o filme de rGO. O DPR encontrado foi de 11%, demonstrando baixa precisão para esta superfície na determinação de TNT. Uma possível explicação pode também estar relacionada com a contaminação do material por adsorção menos pronunciada de espécies ou ser consequência de uma baixa estabilidade do filme na superfície do substrato, o que resulta em respostas não repetitivas.

**Figura 26** - (A) Voltamogramas de onda quadrada para varreduras sucessivas (n=10) de  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  em BDD não modificado e (B) valores de área de pico obtidos. Condições experimentais: Eletrólito suporte: HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; Amplitude:  $50 \text{ mV}$ ; Incremento de potencial:  $6 \text{ mV}$ ; Frequência  $30 \text{ s}^{-1}$ .

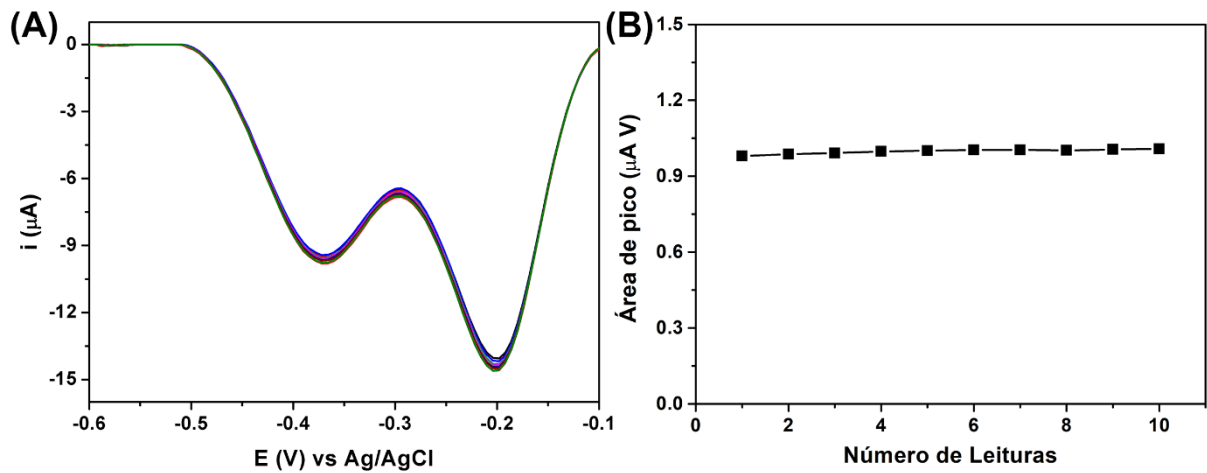


**Figura 27** - (A) Voltamogramas de onda quadrada para varreduras sucessivas (n=10) de  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  em rGO/BDD e (B) valores de área de pico obtidos. Condições experimentais: Eletrólito suporte: HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; Amplitude:  $50 \text{ mV}$ ; Incremento de potencial:  $6 \text{ mV}$ ; Frequência  $30 \text{ s}^{-1}$ .

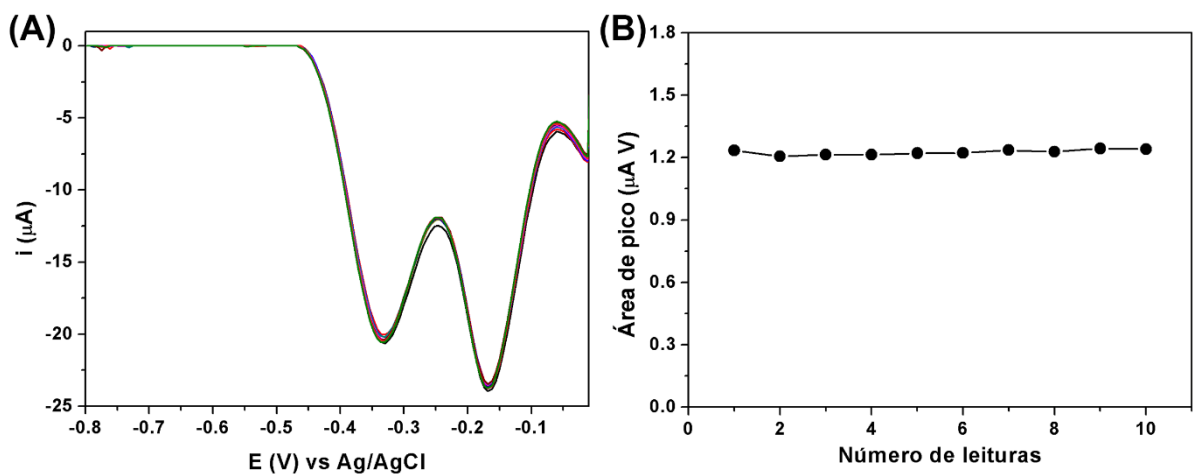


Entretanto, os resultados obtidos para os filmes de MWCNT e rGO-MWCNT apresentaram resultados satisfatórios, conforme pode ser observado nas Figuras 28 e 29, respectivamente. A partir dos voltamogramas em ambos os materiais, observa-se uma variação muito pequena entre as varreduras realizadas, o que foi confirmado também pelos respectivos gráficos referentes ao sinal analítico gerado.

**Figura 28** - (A) Voltamogramas de onda quadrada para varreduras sucessivas (n=10) de 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$  em MWCNT/BDD e (B) valores de área de pico obtidos. Condições experimentais: Eletrólito suporte: HCl 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ ; Amplitude: 50 mV; Incremento de potencial: 6 mV; Frequência: 30 Hz.



**Figura 29** - (A) Voltamogramas de onda quadrada para varreduras sucessivas (n=10) de 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$  em rGO-MWCNT/BDD e (B) valores de área de pico obtidos. Condições experimentais: Eletrólito suporte: HCl 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ ; Amplitude: 50 mV; Incremento de potencial: 6 mV; Frequência 30  $\text{s}^{-1}$ .



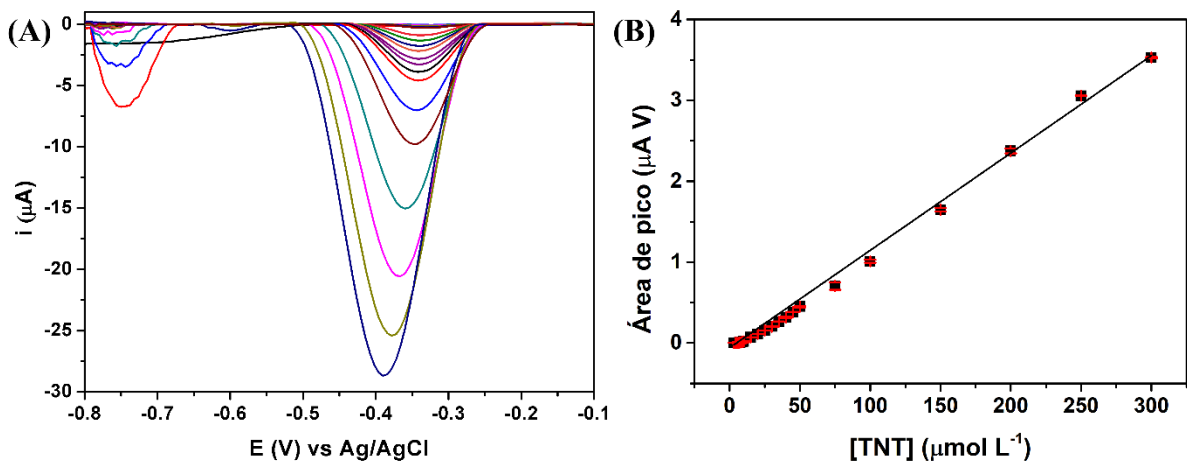
O DPR obtido para o filme de MWCNT foi de 0,9%, enquanto para o filme nanocompósito rGO-MWCNT o DPR foi de 1%. , indicando que estes sensores provem

respostas mais estáveis para a detecção de TNT e os filmes apresentam maior estabilidade na superfície de BDD, além de resultar em uma superfície não suscetível à contaminação ou envenenamento proveniente de TNT ou de seus produtos de redução, o que permite o seu monitoramento contínuo.

#### 4.4 Faixa linear e sensibilidade

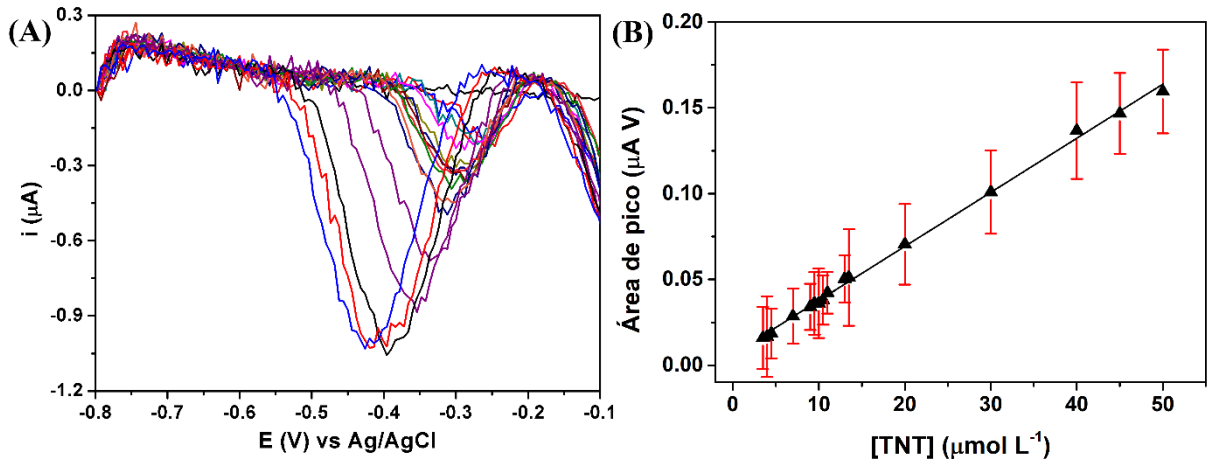
Para comparar a faixa linear de trabalho e a sensibilidade entre os diferentes nanomateriais de carbono, experimentos de SWV foram realizados usando os 4 diferentes eletrodos. A Figura 30 mostra as respostas voltamétricas para concentrações crescentes de TNT em BDD não modificado.

**Figura 30** – (A) Voltamogramas de onda quadrada para concentrações crescentes de TNT em BDD não modificado e (B) respectiva curva analítica. Condições experimentais: Eletrólito suporte: HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>; Amplitude: 50 mV; Incremento de potencial: 6 mV; Frequência 30 s<sup>-1</sup>.



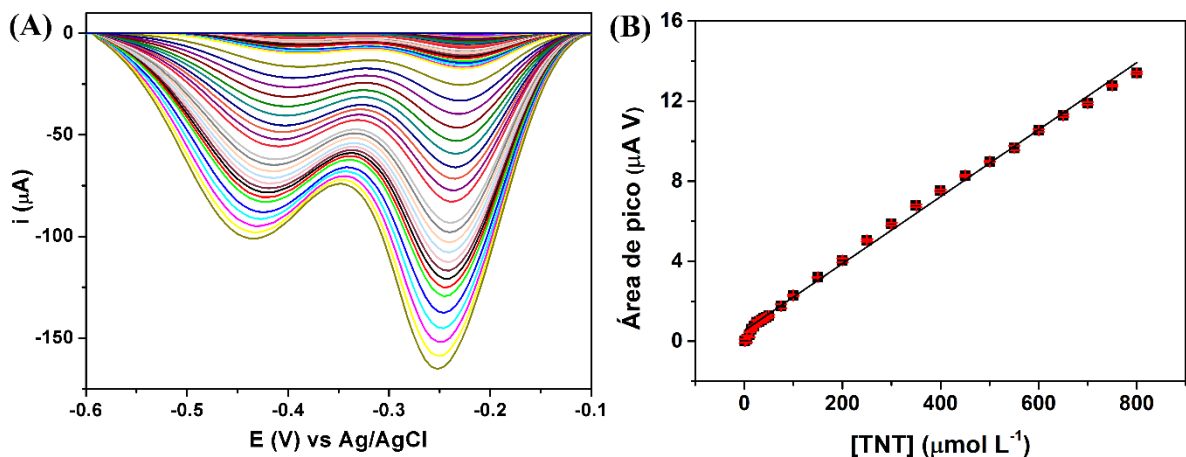
Como pode ser observado, as adições de concentrações crescentes de TNT em BDD não modificado resultaram em curvas analíticas com bom coeficiente de correlação ( $R > 0,99$ ) e intervalo linear entre 3 e 300  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT. Entretanto, esta superfície evidenciou apenas um pico de redução para o TNT. O mesmo comportamento também foi verificado para o BDD modificado com o filme de rGO, uma vez que apenas um pico catódico foi observado e com um alto desvio para diferentes varreduras na mesma concentração, conforme apresentado na Figura 31. Nesta superfície, foi obtida uma curva analítica com um pequeno intervalo linear entre 3,5 e 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT e bom coeficiente de correlação ( $R > 0,99$ ).

**Figura 31** - (A) Voltamogramas de onda quadrada para concentrações crescentes de TNT em BDD modificado com rGO e (B) respectiva curva analítica. Condições experimentais: Eletrólito suporte: HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>; Amplitude: 50 mV; Incremento de potencial: 6 mV; Frequência 30 s<sup>-1</sup>.

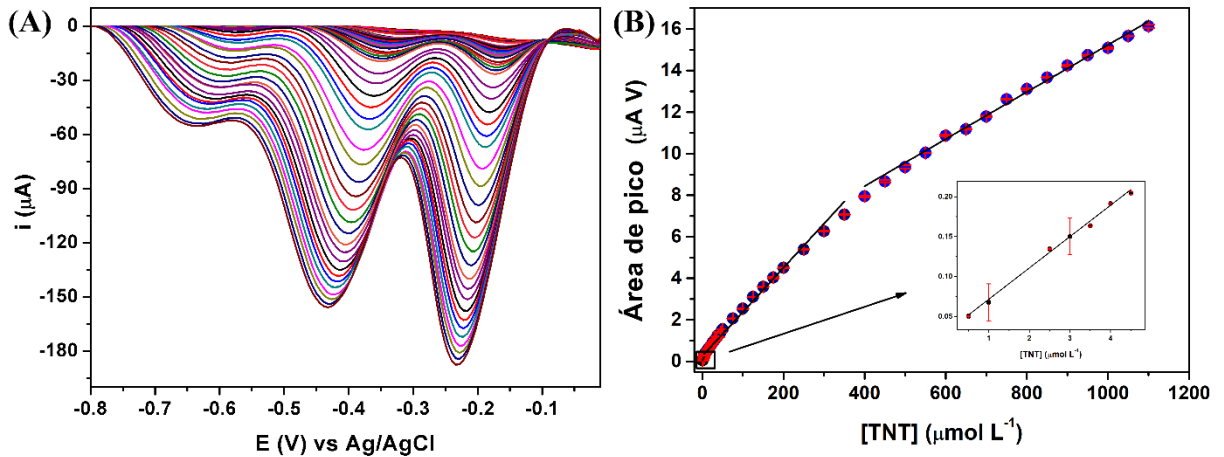


Intervalos lineares mais amplos foram obtidos em BDD modificado com os filmes de MWCNT (Figura 32) e rGO-MWCNT (Figura 33). O filme de MWCNT forneceu um comportamento linear entre 1 e 800 µmol L<sup>-1</sup> de TNT, enquanto o filme de rGO-MWCNT apresentou três diferentes faixas lineares no intervalo entre 0,5 e 1100 µmol L<sup>-1</sup> de TNT, ambos com bom coeficiente de correlação ( $R > 0,99$ ). Entretanto, destes, apenas o filme nanocompósito evidenciou os três picos de redução de TNT.

**Figura 32** – (A) Voltamogramas de onda quadrada para concentrações crescentes de TNT em BDD modificado com MWCNT e (B) respectiva curva analítica. Condições experimentais: Eletrólito suporte: HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>; Amplitude: 50 mV; Incremento de potencial: 6 mV; Frequência 30 s<sup>-1</sup>.



**Figura 33** - (A) Voltamogramas de onda quadrada para concentrações crescentes de TNT em BDD modificado com rGO-MWCNT e (B) respectiva curva analítica. Condições experimentais: Eletrólito suporte: HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>; Amplitude: 50 mV; Incremento de potencial: 6 mV; Frequência 30 s<sup>-1</sup>.



A Tabela 3 apresenta um resumo dos parâmetros analíticos obtidos para os 4 eletrodos avaliados.

**Tabela 3** - Comparação dos parâmetros analíticos obtidos para a determinação voltamétrica de TNT em BDD não modificado e modificado com rGO, MWCNT e rGO-MWCNT.

Eletrodos de trabalho	BDD	rGO	MWCNT	rGO/MWCNT
FL (μmol L <sup>-1</sup> )	3 – 300	3,5 – 50	1 – 800	0,5 – 4,5 5 – 350 400 – 1100
Sensibilidade (μA V/μmol L <sup>-1</sup> )	0,0122	0,0015	0,0164	0,0393 0,0200 0,0117
LD (μmol L <sup>-1</sup> )	0,1	0,39	0,026	0,019
LQ (μmol L <sup>-1</sup> )	0,34	1,3	0,09	0,06
R	0,997	0,998	0,996	0,995 0,995 0,994
%DPR	37	11	0,9	1,0

FL: Faixa linear; S: Sensibilidade; DPR: Desvio padrão relativo (n = 10).

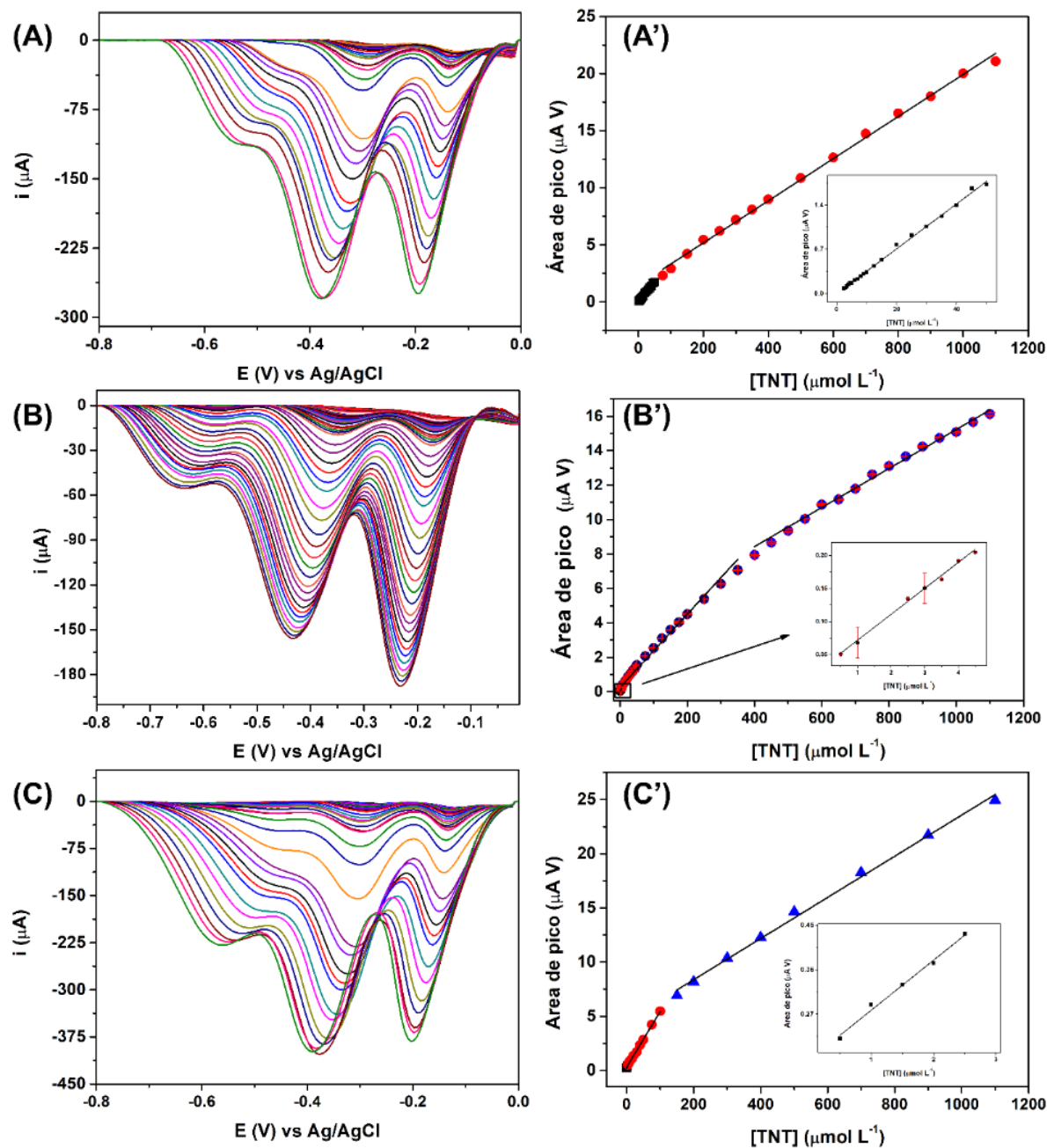
Analisando a Tabela 3, é possível observar que os eletrodos modificados apresentam baixos valores de LD para TNT, especialmente o eletrodo de nanocompósito rGO-MWCNT, com um limite estimado em  $0,019 \mu\text{mol L}^{-1}$ . As faixas lineares obtidas usando eletrodos modificados com MWCNT e rGO-MWCNT foram mais amplas quando comparadas com o BDD não modificado e modificado com rGO. Os coeficientes angulares das curvas de calibração apresentaram maiores valores para o eletrodo modificado com rGO-MWCNT, seguido por MWCNT, BDD não modificado e modificado com rGO, o que indica maior sensibilidade para TNT em filme nanocompósito.

Entretanto, apesar do eletrodo modificado com MWCNT mostrar resultados aparentemente satisfatórios, seu uso tem uma limitação principal relacionada à janela de potencial. O filme formado por MWCNT em superfície de BDD não resistiu à aplicação de potenciais menores do que  $-0,6 \text{ V}$  sob as condições experimentais usadas neste trabalho (meio ácido), provavelmente devido à alta atividade eletroquímica no sentido da redução de  $\text{H}^+$ . Por esta razão, não foi possível observar os três picos característicos da redução (por volta de  $-0,65 \text{ V}$ ) do TNT em eletrodo modificado com MWCNT (Figura 32).

Com relação ao filme de nanocompósito, uma possível explicação para a ocorrência de três faixas lineares (Figura 33) está na saturação do eletrodo de trabalho provocada pela interação entre as moléculas de TNT e o filme. Para avaliar esta possibilidade, um estudo foi realizado a partir do preparo de filmes nanocompósitos com diferentes espessuras a partir de variações na massa de MWCNT e construção de curvas analíticas sob estas novas condições. Assim, novos filmes foram preparados com massas de  $0,15 \text{ mg}$  e  $0,45 \text{ mg}$  de MWCNT, mantendo constante a massa de rGO ( $2 \text{ mg}$ ). As curvas analíticas obtidas estão apresentadas na Figura 34 e os parâmetros analíticos estão apresentados na Tabela 4.



**Figura 34** - Voltamogramas de onda quadrada obtidos para concentrações crescentes de TNT em filmes obtidos com (A) 0,15 mg (B) 0,30 mg e (C) 0,45 mg de MWCNT e massa constante de rGO. (A'), (B') e (C') representam as respectivas curvas de calibração. Condições experimentais: HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>; Amplitude: 50 mV; Incremento de potencial: 6 mV; Frequência 30 s<sup>-1</sup>.



**Tabela 4** - Comparação dos parâmetros analíticos obtidos para respostas voltamétricas de TNT em BDD modificado com nanocompósito rGO-MWCNT usando diferentes massas de MWCNT.

	<b>0,15 mg</b>	<b>0,30 mg</b>	<b>0,45 mg</b>
<b>Primeira FL (<math>\mu\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	2,5 – 50	0,5 – 4,5	0,5 – 2,5
<b>S (<math>\mu\text{A V}/\mu\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	0,0355	0,0393	0,101
<b>R</b>	0,997	0,995	0,990
<b>%DPR (n = 3)</b>	30,5	14,6	27
<b>Segunda FL (<math>\mu\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	75 - 100	5 – 350	3 - 100
<b>S (<math>\mu\text{A}/\mu\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	0,0184	0,0200	0,0548
<b>R</b>	0,997	0,995	0,998
<b>%DPR (n = 3)</b>	20,5	8,3	41
<b>Terceira FL (<math>\mu\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	-	400 – 1100	150 - 1100
<b>S (<math>\mu\text{A}/\mu\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	-	0,0117	0,0189
<b>R</b>	-	0,994	0,995
<b>%DPR (n = 3)</b>	-	13,7	26,5

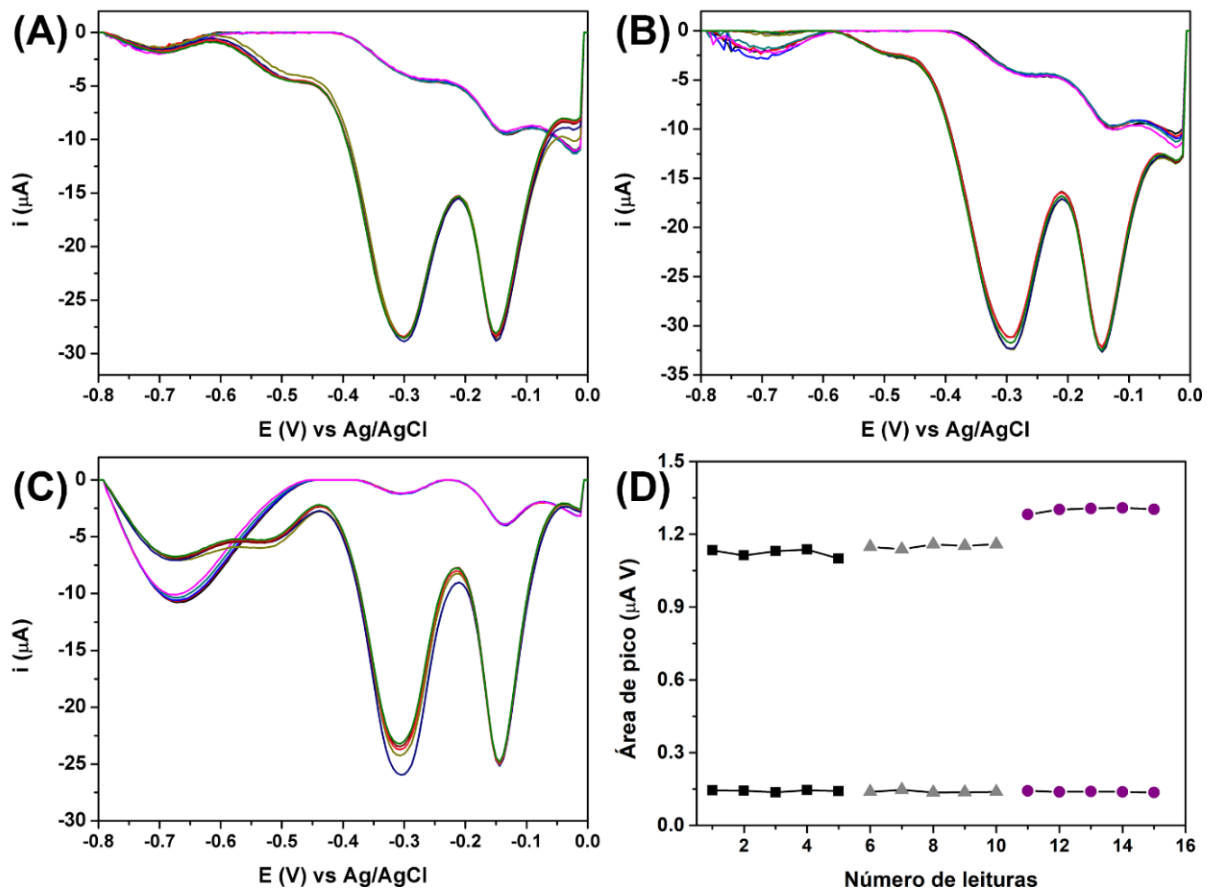
**FL:** Faixa linear; **S:** Sensibilidade; **DPR:** Desvio padrão relativo nos valores de sensibilidade (n = 3).

O comportamento avaliado para o filme com a menor massa de MWCNT (0,15 mg) também condiz com a hipótese de saturação, uma vez que sob essas condições, foi observado um intervalo linear mais amplo para TNT. Entretanto, a diminuição de sítios ativos referentes aos MWCNTs resultou no aumento da menor concentração de TNT detectada pelo sensor, equivalente a  $2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

#### 4.5 Reprodutibilidade inter-filmes e inter-dias.

Para verificar a reprodutibilidade do método interfacial na produção do filme nanocompósito rGO-MWCNT e seu desempenho na determinação de TNT, foram avaliados três filmes separados em três substratos de BDD distintos. Os experimentos foram conduzidos avaliando as respostas repetitivas em cinco varreduras para cada eletrodo modificado nas concentrações de 5 e  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 35.

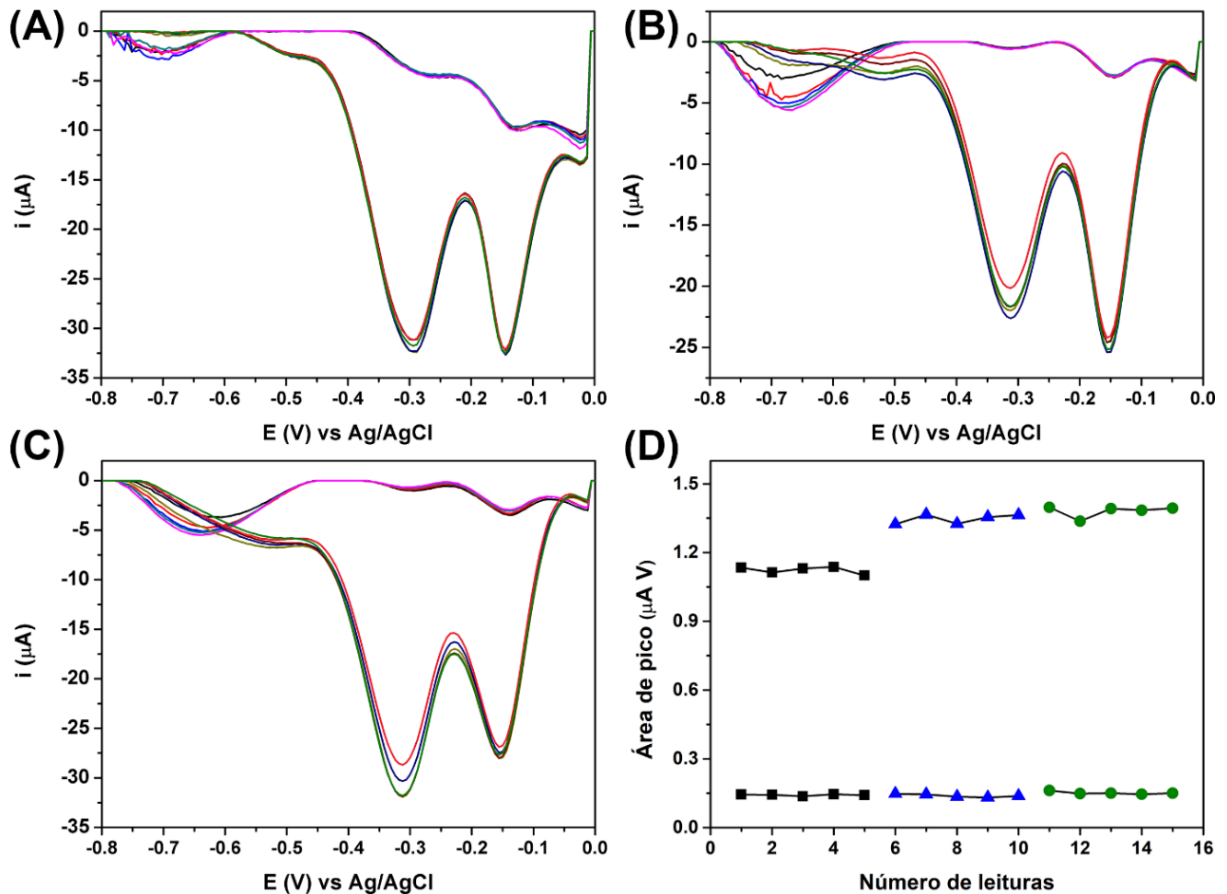
**Figura 35** – Voltamogramas de onda quadrada para cinco varreduras sucessivas de 5 e 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT para os três filmes avaliados (A, B e C) e valores de área de pico em função das varreduras realizadas em eletrodo 1 (■), eletrodo 2 (▲) e eletrodo três (●) (D). Condições experimentais: Eletrólito suporte HCl 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ ; Amplitude: 50 mV; Incremento de potencial: 6 mV; Frequência 30  $\text{s}^{-1}$ .



Através da Figura 35(D), observa-se os perfis semelhantes para os três eletrodos modificados com o filme nanocompósito. Em concentrações mais baixas, a reprodutibilidade inter-filmes foi de 0,6% ( $n=3$ ), enquanto para concentrações mais altas o cálculo resultou em um desvio de 6,8%. Estes resultados apontam para a boa reprodutibilidade do método interfacial para a formação do filme nanocompósito e determinação de TNT.

O desempenho do sensor também foi avaliado em diferentes dias. Para esta avaliação, o mesmo eletrodo foi utilizado em três dias consecutivos, sendo armazenado na presença de sílica após a realização de cada experimento. Os testes foram conduzidos realizando-se cinco varreduras sucessivas nas concentrações de 5 e 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT, com os resultados apresentados na Figura 36.

**Figura 36** - Voltamogramas de onda quadrada para varreduras sucessivas 5 e 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT para cada um dos três dias de análise (A, B e C) e valores de área de pico em função das varreduras realizadas em dia 1 (■), dia 2 (▲) e dia 3 (●) (D). Condições experimentais: Eletrólito suporte: HCl 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ ; Amplitude: 50 mV; Incremento de potencial: 6 mV; Frequência 30  $\text{s}^{-1}$ .



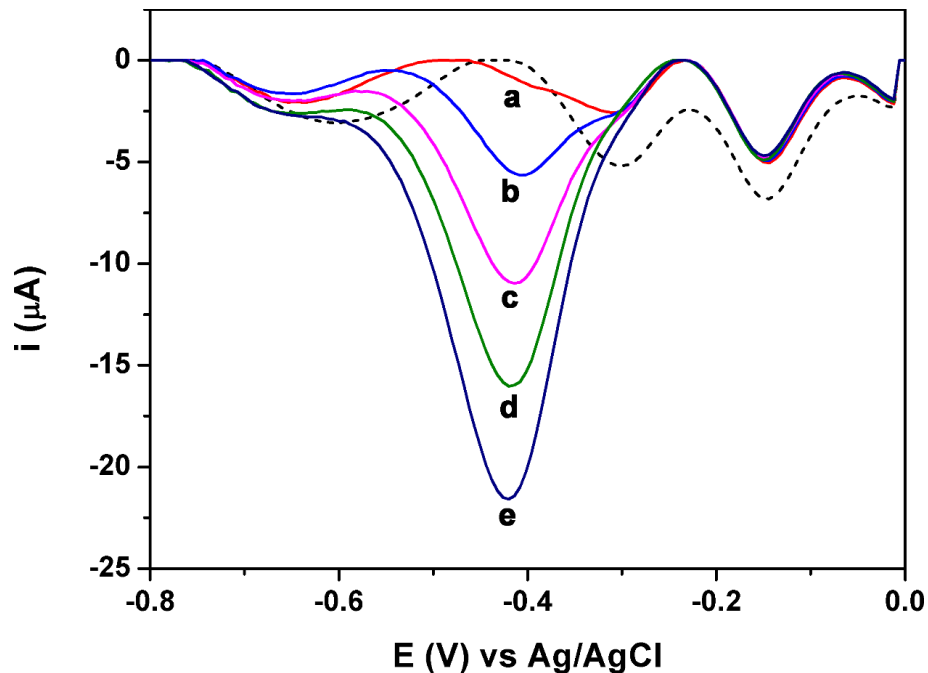
Os resultados mostram a manutenção das características dos picos de redução nos três diferentes dias analisados, com reprodutibilidade inter-dias de 6,2% e 10,4% ( $n=3$ ) para as concentrações de 5 e 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT, respectivamente. Estes resultados mostram uma reprodutibilidade satisfatória do eletrodo, que também apresentou estabilidade frente ao armazenamento.

#### 4.6 Seletividade

A seletividade do sensor nanocompósito para a detecção de TNT foi avaliada utilizando alguns explosivos contendo nitrogênio como possíveis interferentes: nitrobenzeno, RDX e PETN, mantendo todas as condições experimentais otimizadas e mesma janela de potencial. A

Figura 37 mostra os resultados obtidos para os experimentos com nitrobenzeno, apresentando as medidas de SWV para suas concentrações crescentes (10 a 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) em solução de eletrólito contendo 10  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT.

**Figura 37** - Voltamogramas de onda quadrada para concentrações crescentes de nitrobenzeno (a: 10, b: 20, c: 30, d: 40, e: 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) em solução de HCl 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  contendo 10  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT (---). Condições experimentais: Amplitude: 50 mV; Incremento de potencial: 6 mV; Frequência 30  $\text{s}^{-1}$ .

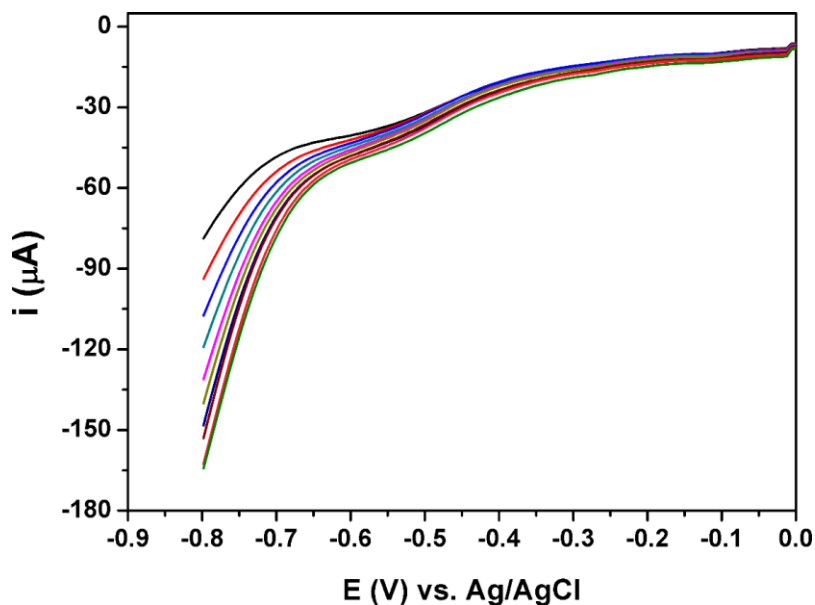


Através da Figura 37, é possível observar que a primeira adição de nitrobenzeno (a) afeta o segundo pico de redução de TNT, diminuindo seu sinal. A tendência se mantém com o aumento da concentração de nitrobenzeno, com o segundo pico de TNT sendo totalmente sobreposto. Todavia, também se observa que o primeiro pico de redução de TNT não sofre grandes variações com a presença de nitrobenzeno, o que permite sua detecção seletiva em nanocompósito rGO-MWCNT mesmo na presença de uma concentração de nitrobenzeno cinco vezes maior que a de TNT.

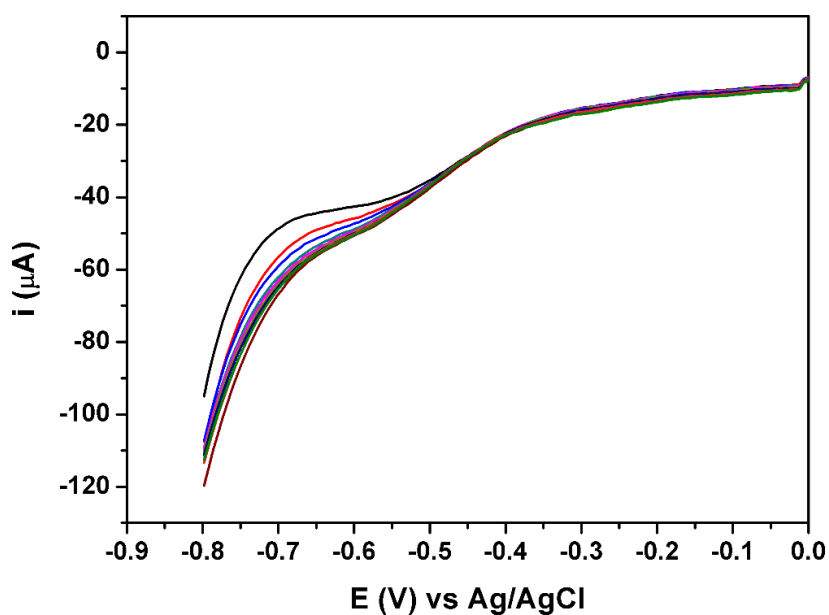
Entretanto, conforme demonstrado nos voltamogramas das Figuras 38 e 39, os outros compostos analisados, RDX e PETN, não apresentaram resposta eletroquímica no sensor, mesmo com a presença de grupos nitro em sua estrutura que podem ser reduzidos, como mostrado em trabalhos anteriores (BONIN et al., 2004; CHEN et al., 2011; SEKHAR et al., 2014). Os estudos foram realizados com concentrações crescentes de cada um dos analitos (100

a  $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) nos quais foi possível observar apenas um sinal para a redução de  $\text{O}_2$  dissolvido em solução (aproximadamente  $-0,55 \text{ V}$ ).

**Figura 38** - Voltamogramas de onda quadrada para concentrações crescentes de RDX ( $100$  a  $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) em solução de  $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Condições experimentais: Amplitude:  $50 \text{ mV}$ ; Incremento de potencial:  $6 \text{ mV}$ ; Frequência  $30 \text{ s}^{-1}$ .

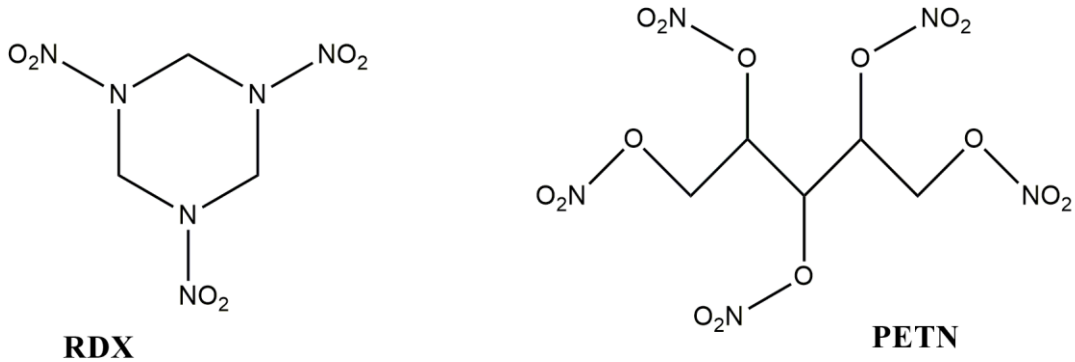


**Figura 39** - Voltamogramas de onda quadrada para concentrações crescentes de PETN ( $100$  a  $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) em solução de  $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT (---). Condições experimentais: Amplitude:  $50 \text{ mV}$ ; Incremento de potencial  $6 \text{ mV}$ ; Frequência  $30 \text{ s}^{-1}$ .



Para melhor compreensão destes resultados, uma análise da estrutura destes compostos é necessária. As estruturas das moléculas de RDX e PETN estão apresentadas na Figura 40.

**Figura 40** - Fórmulas estruturais para as moléculas de RDX e PETN.



Embora RDX, PETN, TNT (Figura 14) e o nitrobenzeno apresentem grupos nitro em sua estrutura, uma diferença fundamental pode ser responsável pela ausência de resposta eletroquímica para RDX e PETN em nanocompósito rGO-MWCNT: o grupo nitro não está ligado a um anel aromático. Conforme descrito por Yew, Ambrosi e Pumera (2016), uma das justificativas pelas quais o TNT interage com os nanomateriais de carbono, como o grafeno, por exemplo, é presença do anel aromático deficiente de elétrons pela presença do grupo nitro, com interação por meio dos elétrons  $\pi$ - $\pi$  com a superfície do nanomaterial, de forma que a transferência de carga seja facilitada.

Desta forma, como não há uma forte interação em comparação com o TNT e o nitrobenzeno, é possível que o potencial máximo aplicado (-0,8 V) não tenha sido o suficiente para promover a redução de RDX e PETN, assim como a ausência de uma etapa de pré-concentração, que poderia resultar na acumulação destes analitos na superfície do eletrodo modificado e, conseqüentemente, promover sua redução antecipada nas condições utilizadas neste trabalho.

#### **4.7 Comparação dos resultados obtidos com outros trabalhos relatados na literatura que utilizam sensores baseados em nanomateriais de carbono para a detecção de TNT**

A Tabela 5 compara as características analíticas, técnica utilizada e método de fabricação do eletrodo modificado com rGO-MWCNT com outros eletrodos baseados em nanomateriais de carbono para a detecção de TNT.

**Tabela 5** - Comparação entre os parâmetros analíticos, método de modificação do eletrodo e técnica utilizada neste trabalho com outros trabalhos descritos na literatura que utilizam sensores baseados em nanomateriais de carbono.

<b>Eletrodo de trabalho</b>	<b>Modificação do eletrodo</b>	<b>Técnica de detecção</b>	<b>FL (<math>\mu\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	<b>LD (<math>\mu\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	<b>Ref.</b>
C <sub>60</sub> -MPC/GCE	Sonicação e <i>drop casting</i> , seguido de	LSV	3 – 210	1,02	(ZHANG, Y. et al., 2013)
K <sub>3</sub> C <sub>60</sub> -MPC/GCE	redução		0,5 – 240	0,17	
MPC/GCE	eletroquímica em KOH		3 – 210	1,21	
Nanofitas de grafeno	Sonicação e <i>drop casting</i>	DPV	-	0,6	(TAN; CHUA;
Nanofolhas de grafeno				2,25	PUMERA, 2013)
GNPE-CNT /SPCE	Screen printing	DPV	0,006 – 6,6	0,006	(RIEDEL; BERTHOLD; GUTH, 2014)
PtPd-rGONRs/GCE	Sonicação e <i>drop casting</i>	ASV-LSV (t <sub>ads</sub> =150 s)	0,04 – 13,22	0,004	(ZHANG, R. et al., 2015)
G-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /GCE	Sonicação e <i>drop casting</i>	DPV	-	17	(YEW; AMBROSI;
G-LiClO <sub>4</sub> /GCE				8,9	PUMERA, 2016)
G-O/SiC	Deposição química a vapor	SWV	-	0,09	(TRAMMELL et al., 2016)
rGO-Ar/GCE	Sonicação e <i>drop casting</i>	DPV	-	1,76	(SEAH et al., 2014)
rGO-H/GCE				2,2	
BW-NS-rGONRs/GCE	Sonicação e <i>drop casting</i>	ASV-DPV (t <sub>ads</sub> =120 s)	0.0035 – 22.5	0,0004	(ZHANG et al., 2018)
WP6-N-CQDs/GCE	Sonicação e <i>drop casting</i>	ASV-DPV (t <sub>ads</sub> =200 s)	0,001 – 1 1 – 20	0,00095	(RAN et al., 2018)
rGO-MWCNT em BDD	Método interfacial	SWV	0,5 – 1100	0,019	Este trabalho

**FL:** faixa linear; **LD:** limite de detecção; **Eletrodos:** C<sub>60</sub>-MPC: compósito entre fulereno e carbono macroporoso; K<sub>3</sub>C<sub>60</sub>/MPC: compósito entre fulereno reduzido e carbono macroporoso; GNPE-CNT: nanopartículas de ouro e nanotubos de carbono; SPCE: eletrodo impresso de carbono; PtPd-rGONRs – nanocubos côncavos de PtPd ancorados em nanofitas de óxido de grafeno reduzido; G-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – grafeno preparado em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; G-LiClO<sub>4</sub> –



grafeno preparado em  $\text{LiClO}_4$ ; **G-O/SiC** – grafeno modificado por plasma de  $\text{O}_2/\text{Ar}$  atmosférico e depositado em carbeto de silício; **rGO-Ar**: óxido de grafeno reduzido preparado em atmosfera de argônio **rGO-H**: óxido de grafeno reduzido preparado em atmosfera de hidrogênio. **BW-NS-rGONRs**: nanofitas de grafeno co-dopadas com nitrogênio e enxofre; **WP6-N-CQDs**: pilla[6]reno funcionalizado com pontos quânticos de carbono dopado com nitrogênio.

O LD obtido para TNT em rGO-MWCNT/BDD (produzido pelo método interfacial) foi  $0,019 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Entretanto, em comparação com outros sensores que utilizam associação entre nanomateriais de carbono e nanopartículas metálicas (RIEDEL; BERTHOLD; GUTH, 2014; ZHANG, R. et al., 2015), observa-se que o sensor desenvolvido não apresentou menor LD, o que está relacionado com a excelente condutividade dos metais que geralmente apresentam propriedades catalíticas, melhorando os processos de transferência eletrônica entre o analito e a superfície (LUO et al., 2006).

O LD também apresenta valores superiores a outros sensores que utilizaram uma etapa de pré-concentração de TNT na superfície do eletrodo anteriormente à cada varredura (RAN et al., 2018; ZHANG, R. et al., 2015, 2018). Esta etapa favorece o acúmulo de analito na superfície de um eletrodo, aumentando o sinal eletroquímico. Entretanto, apresenta como principal desvantagem o grande aumento no tempo de análise (em geral, entre 120 e 200 s para cada medida realizada).

Contudo, quando comparados aos demais trabalhos que utilizam apenas materiais baseados em carbono (SEAH et al., 2014; TAN; CHUA; PUMERA, 2013; TRAMMELL et al., 2016; YEWE; AMBROSI; PUMERA, 2016; ZHANG, Y. et al., 2013, 2015) e nenhuma etapa de pré-concentração, o sensor nanocompósito apresentado neste trabalho apresenta desempenho superior, com valores de LD inferior e intervalo linear mais amplo quando consideradas as três faixas lineares obtidas para o TNT.

## 5 CONCLUSÕES

Através da realização deste trabalho, demonstrou-se a possibilidade de formação de um filme fino de nanocompósito rGO-MWCNT na interface de um sistema água/ciclohexano. O filme explorou as excelentes propriedades de seus constituintes, como elevada condutividade elétrica, para fornecer um excelente desempenho na determinação eletroquímica de TNT. O material obtido apresentou boa estabilidade, reprodutibilidade e sensibilidade adequada na detecção do analito.

Com relação aos precursores, o método interfacial não se mostrou uma boa alternativa para formação do filme de rGO com deposição em BDD como substrato, apresentando instabilidade na sua superfície. Estas respostas instáveis levaram a baixas sensibilidade e precisão na análise de TNT. Contudo, o filme de MWCNT apresentou excelentes resultados, como baixos limites de detecção, baixo desvio padrão relativo e ampla faixa linear. Entretanto, este material apresenta estreita janela de potencial na região catódica, tendo a aplicação limitada para analitos que necessitem de potenciais mais negativos para a ocorrência da reação de redução.

A caracterização por espectroscopia de impedância das superfícies modificadas comprovou o efeito sinérgico para o nanocompósito, facilitando os processos de transferência eletrônica na interface eletrodo/solução. Os parâmetros analíticos determinados, como limite de detecção, quantificação e faixa linear demonstraram o potencial deste novo material, com desempenho superior a outros sensores na literatura que utilizam apenas nanomateriais de carbono e sem etapa de deposição.

Em função dos resultados satisfatórios obtidos neste trabalho, observa-se também o potencial de aplicação do método interfacial como estratégia de formação e deposição de filmes em substratos, podendo ser estendido para a formação de novos filmes e determinação de novos analitos.

A partir disto, tem-se as perspectivas deste trabalho, que englobam a realização de mais estudos que auxiliem na compreensão dos resultados obtidos em soluções ácidas, como ácido clorídrico e perclórico, assim como a caracterização morfológica dos filmes para um melhor entendimento das diferentes estabilidades apresentadas em cada superfície modificada estudada.

Considerando-se o potencial demonstrado pelo método interfacial, tem-se também como possibilidade um estudo para tornar o procedimento mais “verde”, substituindo o sistema água/ciclohexano por um sistema água/sal inorgânico/polietilenglicol (PEG), com o objetivo

de formar um sistema bifásico sem a necessidade de um solvente orgânico e estender sua aplicação para outros analitos de interesse forense. Dentro destes novos analitos, estão uma classe de novas substâncias psicoativas (NBOMEs) que tem surgido no mercado para substituir algumas substâncias ilegais, como LSD. Assim, sua identificação pode contribuir para a criação de políticas que dificultem ou impeçam a comercialização destes novos compostos. Como algumas destas novas substâncias são baseadas em anéis aromáticos substituídos, este tipo de analito pode apresentar resultados satisfatórios quando analisados por meio de técnicas eletroanalíticas em filmes constituídos por nanomateriais de carbono.

## REFERÊNCIAS

- ABRUNA, H. D. Coordination chemically chemistry in two dimensions: modified electrodes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 86, p. 135–189, 1988. [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(88\)85013-6](https://doi.org/10.1016/0010-8545(88)85013-6)
- AKIBA, U.; MINAKI, D.; ANZAI, J. I. Photosensitive layer-by-layer assemblies containing azobenzene groups: Synthesis and biomedical applications. **Polymers**, v. 9, n. 11, p. 1–16, 2017. <https://doi.org/10.3390/polym9110553>
- ALLEN, C. S. et al. A review of methods for the accurate determination of the chiral indices of carbon nanotubes from electron diffraction patterns. **Carbon**, v. 49, n. 15, p. 4961–4971, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.06.100>
- ALMEIDA, L.C.P. **Filmes finos multicamadas de polímeros condutores, nanotubos de carbono e fulerenos modificados para aplicação na conversão de energia solar**. 2012. 154 f. Tese. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.
- ATAIDE, V.N. **Desenvolvimento de sensores eletroquímicos de carbono visando à detecção de furosemida em amostras farmacêuticas e clínicas**. 2018. 112 f. Dissertação. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.
- AVAZ, S. et al. Graphene based nanosensor for aqueous phase detection of nitroaromatics. **RSC Advances**, v. 7, n. 41, p. 25519–25527, 2017. <https://doi.org/10.1039/C7RA03860G>
- BIRNIE, D. P. **Spin Coating Technique**. In: Aegerter, M.A., Mennig, M. (eds) *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*, Boston: Springer, 2004. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-88953-5\\_4](https://doi.org/10.1007/978-0-387-88953-5_4)
- BONIN, P. M. L. et al. Electrochemical reduction of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine in aqueous solutions. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 5, p. 1595–1599, 2004. <https://doi.org/10.1021/es0305611>
- BOO, H. et al. Electrochemical nanoneedle biosensor based on multiwall carbon nanotube. **Analytical Chemistry**, v. 78, n. 2, p. 617–620, 2006. <https://doi.org/10.1021/ac0508595>
- BOTT, A. W. Practical problems in voltammetry: preparation of working electrodes. **Current Separations**, v. 16, p. 79–84, 1997.
- CAI, Z. et al. Chemical Vapor Deposition growth and applications of two-dimensional materials and their heterostructures. **Chemical Reviews**, v. 118, p. 6091–6133, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00536>
- CARDOSO, R. M. et al. 3D printing for electroanalysis: From multiuse electrochemical cells to sensors. **Analytica Chimica Acta**, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.06.021>
- CAYGILL, J. S. et al. Electrochemical detection of TNT at cobalt phthalocyanine mediated screen-printed electrodes and application to detection of airborne vapours. **Electroanalysis**, v. 25, n. 11, p. 2445–2452, 2013. <https://doi.org/10.1002/elan.201300327>

CAYGILL, J. S.; DAVIS, F.; HIGSON, S. P. J. Current trends in explosive detection techniques. **Talanta**, v. 88, p. 14–29, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.11.043>

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. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.08.041>

CHEN, C. M. et al. Macroporous “bubble” graphene film via template-directed ordered-assembly for high rate supercapacitors. **Chemical Communications**, v. 48, n. 57, p. 7149–7151, 2012. <https://doi.org/10.1039/c2cc32189k>

CHEN, Y. et al. Electrochemical degradation of RDX in aqueous solution at constructed Sb-doped SnO<sub>2</sub> anode. **Advanced Materials Research**, v. 396–398, p. 1803–1806, 2011. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.396-398.1803>

CHENG, Q. et al. Graphene-like-graphite as fast-chargeable and high-capacity anode materials for lithium ion batteries. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1–14, 2017. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-14504-8>

CHUA, C. K.; PUMERA, M.; RULÍŠEK, L. Reduction pathways of 2,4,6-trinitrotoluene: an electrochemical and theoretical study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 6, p. 4243–4251, 2012. <https://doi.org/10.1021/jp209631x>

COBB, S. J.; AYRES, Z. J.; MACPHERSON, J. V. Boron doped diamond: a designer electrode material for the twenty-first century. **Annual Review of Analytical Chemistry**, v. 11, n. 1, p. 463–484, 2018. <https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-061417-010107>

CREIGHTON, J.R.; HO, P. **Introduction to chemical vapour deposition (CVD)**. In: Park, J.H (editor). *Chemical vapour deposition*, Ohio: ASM International, 2001.

CUI, X. et al. An electrochemical sensor for dopamine based on polydopamine modified reduced graphene oxide anchored with tin dioxide and gold nanoparticles. **Analytical Methods**, v. 9, n. 36, p. 5322–5332, 2017. <https://doi.org/10.1039/C7AY00991G>

DASH, G. N.; PATTANAIK, S. R.; BEHERA, S. Graphene for electron devices: The panorama of a decade. **IEEE Journal of the Electron Devices Society**, v. 2, n. 5, p. 77–104, 2014. <https://doi.org/10.1109/JEDS.2014.2328032>

DE FÁTIMA BRITO SOUZA, M. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: Uma breve abordagem. **Química Nova**, v. 20, n. 2, p. 191–195, 1997. <https://doi.org/10.1590/S0100-40421997000200011>

DE SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: Aspectos teóricos. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 81–89, 2003. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000100015>

DE SOUZA, V. H. R.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. Thin and flexible all-solid supercapacitor prepared from novel single wall carbon nanotubes/polyaniline thin films

obtained in liquid-liquid interfaces. **Journal of Power Sources**, v. 260, p. 34–42, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.02.070>

DEJMKOVA, H. et al. Determination of total phenols in foods by boron doped diamond electrode. **Electroanalysis**, v. 21, n. 9, p. 1014–1018, 2009. <https://doi.org/10.1002/elan.200804508>

DEVADAS, B.; MANI, V.; CHEN, S. A glucose/o<sub>2</sub> biofuel cell based on graphene and multiwalled carbon nanotube composite modified electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 8064–8075, 2012.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; JORIO, A. Unusual Properties and Structure of Carbon Nanotubes. **Annual Review of Materials Research**, v. 34, n. 1, p. 247–278, 2004. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.34.040203.114607>

DREWNIAK, S. et al. studies of reduced graphene oxide and graphite oxide in the aspect of their possible application in gas sensors. **Sensors**, v. 16, n. 1, p. 103, 2016. <https://doi.org/10.3390/s16010103>

EATEMADI, A. et al. Carbon nanotubes : properties , synthesis , purification , and medical applications. **Nanoscale Research Letters**, v. 9, n. 1, p. 1–13, 2014. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-393>

ESLAMIAN, M. Spray-on thin film pv solar cells: advances, potentials and challenges. **Coatings**, v. 4, n. 1, p. 60–84, 2014. <https://doi.org/10.3390/coatings4010060>

ESLAMIAN, M.; SOLTANI-KORDSHULI, F. Development of multiple-droplet drop-casting method for the fabrication of coatings and thin solid films. **Journal of Coatings Technology Research**, v. 15, n. 2, p. 271–280, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11998-017-9975-9>

FAN, Z. et al. A three-dimensional carbon nanotube/graphene sandwich and its application as electrode in supercapacitors. **Advanced Materials**, v. 22, n. 33, p. 3723–3728, 2010. <https://doi.org/10.1002/adma.201001029>

FARIAS, R.F. **Introdução à química forense**: 3 ed. Campinas, SP: Editora átomo, 2010.

FRACKOWIAK, E. et al. Supercapacitor electrodes from multiwalled carbon nanotubes. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 15, p. 2421–2423, 2000. <https://doi.org/10.1063/1.1290146>

GHIAZZA, M.; VIETTI, G.; FENOGLIO, I. **Carbon nanotubes**: properties, applications, and toxicity. Cambridge: Woodhead, 2014.

GILMARTIN, M. A. T.; HART, J. P. Sensing with chemically and biologically modified carbon electrodes: A review. **Analyst**, v. 120, n. 4, p. 1029–1045, 1995. <https://doi.org/10.1039/an9952001029>

GOETING, C. Electrochemically induced surface modifications of boron-doped diamond electrodes: an X-ray photoelectron spectroscopy study. **Diamond and Related Materials**, v. 9, n. 3–6, p. 390–396, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(99\)00267-8](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(99)00267-8)

GOVINDHAN, M. et al. Electrochemical Sensor Based on Carbon Nanotubes for the Simultaneous Detection of Phenolic Pollutants. **Electroanalysis**, v. 27, n. 4, p. 902–909, 2015. <https://doi.org/10.1002/elan.201400608>

GRABOSKI, A.M. **Desenvolvimento de sensores de gases para nariz eletrônico aplicados na detecção de aromas artificiais em balas de gomas**. 2016. 109 f. Dissertação. Departamento de Ciências Agrárias, Universidade Regional Integrada ao Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2016.

GROZOVSKI, V. et al. Electrochemical Hydrogen Evolution:  $H^+$  or  $H_2O$  Reduction? A Rotating Disk Electrode Study. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 164, n. 11, p. E3171–E3178, 2017. <https://doi.org/10.1149/2.0191711jes>

HALAKOO, E. et al. Production of sustainable energy by carbon nanotube/platinum catalyst in microbial fuel cell. **Procedia CIRP**, v. 26, p. 473–476, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2014.07.034>

HE, X. Q. et al. Modeling of van der Waals force for infinitesimal deformation of multi-walled carbon nanotubes treated as cylindrical shells. **International Journal of Solids and Structures**, v. 42, n. 23, p. 6032–6047, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2005.03.045>

HOSSAIN, M. F.; PARK, J. Y. Fabrication of sensitive enzymatic biosensor based on multi-layered reduced graphene oxide added PtAu nanoparticles-modified hybrid electrode. **PLoS ONE**, v. 12, n. 3, p. 1–16, 2017. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0173553>

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339, 1958. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56–58, 1991. <https://doi.org/10.1038/354056a0>

INAMUDDIN et al. Electrochemical study of single wall carbon nanotubes/graphene/ferritin composite for biofuel cell applications. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 52, n. 3, p. 245–250, 2016. <https://doi.org/10.1134/S1023193516030058>

JACOBS, C. B.; PEAIRS, M. J.; VENTON, B. J. Review: Carbon nanotube based electrochemical sensors for biomolecules. **Analytica Chimica Acta**, v. 662, n. 2, p. 105–127, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.01.009>

JAFRI, R. I. et al. Nanostructured Pt dispersed on graphene-multiwalled carbon nanotube hybrid nanomaterials as electrocatalyst for PEMFC. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 157, n. 6, p. 874, 2010. <https://doi.org/10.1149/1.3374353>

JIANG, Y. et al. Investigation on electrochemically cathodic polarization of boron-doped diamond electrodes and its influence on lead ions analysis. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 161, n. 6, p. 410–415, 2014. <https://doi.org/10.1149/2.106406jes>

KAJAL, P.; GHOSH, K.; POWAR, S. Manufacturing techniques of perovskite solar cells. p. 341–364, 2018. [https://doi.org/10.1007/978-981-10-7206-2\\_16](https://doi.org/10.1007/978-981-10-7206-2_16)

KANOON, O. et al. Flexible carbon nanotube films for high performance strain sensors. **Sensors**, v. 14, p. 10042–10071, 2014. <https://doi.org/10.3390/s140610042>

KASAHARA, S. et al. Surface hydrogenation of boron-doped diamond electrodes by cathodic reduction. **Analytical Chemistry**, v. 89, n. 21, p. 11341–11347, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b02129>

KIM, J.; TUNG, V. C.; HUANG, J. Water processable graphene oxide: single walled carbon nanotube composite as anode modifier for polymer solar cells. **Advanced Energy Materials**, v. 1, p. 1052–1057, 2011. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100466>

KRAFT, A. Doped Diamond: a compact review on a new, versatile electrode material - open access library. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 2, p. 355–385, 2007.

LI, J. et al. Electrochemical tyrosine sensor based on a glassy carbon electrode modified with a nanohybrid made from graphene oxide and multiwalled carbon nanotubes. **Microchimica Acta**, v. 180, n. 1–2, p. 49–58, 2013. <https://doi.org/10.1007/s00604-012-0905-3>

LI, Y. et al. A new voltammetric sensor for morphine detection based on electrochemically reduced MWNTs-doped graphene oxide composite film. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 201, p. 511–519, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.05.034>

LIMA, A.P. **Caracterização espectroscópica, microscópica e eletroquímica de eletrodos modificados com diferentes nanotubos de carbono para a detecção de catecol e dopamina**. 2017. 139 f. Dissertação. Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

LU, L. et al. Graphene oxide/multiwalled carbon nanotubes composites as an enhanced sensing platform for voltammetric determination of salicylic acid. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 9, p. 8057–8066, 2014.

LING, Y. Y. et al. A facile one-step electrochemical fabrication of reduced graphene oxide-multiwalled carbon nanotubes-phosphotungstic acid composite for dopamine sensing. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 693, p. 9–15, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.01.001>

LITTLEJOHN, S. D. Background theory. In: Electrical properties of graphite nanoparticles in silicone. **Springer International Publisher**, p. 5–38, 2014. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-00741-0\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-00741-0_2)

LIU, B. et al. Chirality-controlled synthesis and applications of single-wall carbon nanotubes. **ACS Nano**, v. 11, n. 1, p. 31–53, 2017. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b06900>

LU, X. et al. A flexible graphene/multiwalled carbon nanotube film as a high performance electrode material for supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 14, p. 5115–5121, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.066>

LUO, X. et al. Application of nanoparticles in electrochemical sensors and biosensors. **Electroanalysis**, v. 18, n. 4, p. 319–326, 2006. <https://doi.org/10.1002/elan.200503415>



MACPHERSON, J. V. A practical guide to using boron doped diamond in electrochemical research. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 5, p. 2935–2949, 2015.

<https://doi.org/10.1039/C4CP04022H>

MEHL, H. et al. Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. **Química Nova**, v. 37, n. 10, p. 1639–1645, 2014.

<http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140252>

MEHL, H.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. Thin and transparent films of graphene/silver nanoparticles obtained at liquid-liquid interfaces: Preparation, characterization and application as SERS substrates. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 438, p. 29–38, jan. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.09.068>

MOORE, F. G.; RICHMOND, G. L. Integration or segregation: how do molecules behave at oil/water interfaces? **Accounts of Chemical Research**, v. 41, n. 6, p. 739–748, 2008.

<https://doi.org/10.1021/ar7002732>

MOSES, P. R.; WLER, L.; MURRAY, R. W. Chemically Modified Tin Oxide Electrode. **Analytical Chemistry**, v. 47, n. 12, p. 1882–1886, 1975.

<https://doi.org/10.1021/ac60362a043>

NAG, A. et al. Novel sensing approach for LPG leakage detection: Part I – operating mechanism and preliminary results **IEEE Sensors Journal**, v. 16, n. 4, p. 1558–1748, 2016.

<https://doi.org/10.1109/JSEN.2015.2496400>

NOSSOL, E.; SOUZA, V. H. R.; ZARBIN, A. J. G. Carbon nanotube/Prussian blue thin films as cathodes for flexible, transparent and ITO-free potassium secondary battery. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 478, p. 107–116, 2016a.

<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.05.056>

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>

O'MAHONY, A. M.; WANG, J. Nanomaterial-based electrochemical detection of explosives: A review of recent developments. **Analytical Methods**, v. 5, n. 17, p. 4296–4309, 2013. <https://doi.org/10.1039/c3ay40636a>

OLIVEIRA, R. DE; PISSETI, F. L.; LUCHO, A. M. S. Eletrodos de FTO modificados por eletrodeposição direta de ouro: produção, caracterização e aplicação como sensor eletroquímico. **Química Nova**, v. 39, n. 2, p. 146–155, 2016. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20160011>

PAGANO, T.; BIACCHI, A. J.; KENNY, J. E. Nitrogen gas purging for the deoxygenation of polyaromatic hydrocarbon solutions in cyclohexane for routine fluorescence analysis.

**Applied Spectroscopy**, v. 62, n. 3, p. 333–336, 2008.

<https://doi.org/10.1366/000370208783759696>

PAULIUKAITE, R. et al. Electrochemical impedance studies of chitosan-modified electrodes for application in electrochemical sensors and biosensors. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 21, p. 6239–6247, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.09.055>

PECKOVÁ, K.; MUSILOVÁ, J.; BAREK, J. Boron-doped diamond film electrodes-new tool for voltammetric determination of organic substances. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 39, n. 3, p. 148–172, 2009. <https://doi.org/10.1080/10408340903011812>

PEDROTTI, J. J.; ANGNES, L.; GUTZ, I. G. R. miniaturized reference electrodes with microporous polymer junctions. **Electroanalysis**, v. 8, n. 7, p. 673–675, 1996. <https://doi.org/10.1002/elan.1140080713>

PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. D. S.; KUBOTA, L. T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química Nova**, v. 25, n. 6 A, p. 1012–1021, 2002. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422002000600019>.

PERES, N. M. R. Graphene, new physics in two dimensions. **Europhysics News**, v. 40, n. 3, p. 17–20, 2009. <https://doi.org/10.1051/eprn/2009501>

PÉREZ-LÓPEZ, B.; MERKOÇI, A. Carbon nanotubes and graphene in analytical sciences. **Microchimica Acta**, v. 179, n. 1–2, p. 1–16, 2012. <https://doi.org/10.1007/s00604-012-0871-9>

RABENECKER, P.; PINKWART, K. A look behind electrochemical detection of explosives. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**, v. 34, n. 3, p. 274–279, 2009. <https://doi.org/10.1002/prop.200800112>

RAN, X. et al. Water-soluble pillar[6]arene functionalized nitrogen-doped carbon quantum dots with excellent supramolecular recognition capability and superior electrochemical sensing performance towards TNT. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 257, p. 362–371, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.10.185>

RATHINARAJ BENJAMIN, S. et al. Enzymatic electrochemical biosensor based on multiwall carbon nanotubes and cerium dioxide nanoparticles for rutin detection. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 13, p. 563–586, 2018. <https://doi.org/10.20964/2018.01.51>

RIEDEL, J.; BERTHOLD, M.; GUTH, U. Electrochemical determination of dissolved nitrogen-containing explosives. **Electrochimica Acta**, v. 128, p. 85–90, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.067>

ROCHA, D. P. et al. Carbon nanotube/reduced graphene oxide thin-film nanocomposite formed at liquid-liquid interface: Characterization and potential electroanalytical applications. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 269, p. 293–303, 2018a. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.04.147>

ROCHA, D. P. et al. Chemically versus electrochemically reduced graphene oxide: Improved amperometric and voltammetric sensors of phenolic compounds on higher roughness surfaces. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 254, p. 701–708, jan. 2018b. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.07.070>

RODRIGUES, F. O. et al. Investigation of carbon nanotube/polyaniline nanocomposite thin films produced by interfacial polymerization through electron desorption. **Journal of**

**Molecular Structure**, v. 1037, p. 93–98, abr. 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.12.050>

RUAN, C. et al. One-pot preparation of glucose biosensor based on polydopamine-graphene composite film modified enzyme electrode. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 177, p. 826–832, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.12.010>

SAHOO, M.; VINAYAN, B. P.; RAMAPRABHU, S. Platinum-decorated chemically modified reduced graphene oxide-multiwalled carbon nanotube sandwich composite as cathode catalyst for a proton exchange membrane fuel cell. **RSC Advances**, v. 4, n. 50, p. 26140–26148, 2014. <https://doi.org/10.1039/c4ra02542c>

SAIFUDDIN, N.; RAZIAH, A. Z.; JUNIZAH, A. R. Carbon nanotubes: a review on structure and their interaction with proteins. **Journal of Chemistry**, v. 2013, p. 1–18, 2012.

<https://doi.org/10.1155/2013/676815>

SALVATIERRA, R. V. et al. Tri-layer graphene films produced by mechanochemical exfoliation of graphite. **Carbon**, v. 57, p. 410–415, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.02.013>

SALVATIERRA, R. V.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. One-pot synthesis and processing of transparent, conducting, and freestanding carbon nanotubes/polyaniline composite films. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 18, p. 5222–5234, 2010.

<https://doi.org/10.1021/cm1012153>

SEAH, T. H. et al. Towards graphene applications in security: The electrochemical detection of trinitrotoluene in seawater on hydrogenated graphene. **Electroanalysis**, v. 26, n. 1, p. 62–68, 2014. <https://doi.org/10.1002/elan.201300228>

SEKHAR, P. K. et al. Trace detection of pentaerythritol tetranitrate using electrochemical gas sensors. **Journal of Sensors**, v. 2014, n. 2, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/234607>

SILVA, T.A.R. **Imobilização e detecção de biomoléculas em matrizes de poli(ácido 4-hidroxifenilacético): aplicações no desenvolvimento de genossensores**. 2008. 108 f. Dissertação. Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2008.

SNELL, K. D.; KEENAN, A. G. Surface modified electrodes. **Chemical Society Reviews**, v. 8, p. 259–282, 1979. <https://doi.org/10.1039/cs9790800259>

SON, I. H. et al. Graphene balls for lithium rechargeable batteries with fast charging and high volumetric energy densities. **Nature Communications**, v. 8, n. 1, p. 1–10, 2017.

<https://doi.org/10.1038/s41467-017-01823-7>

SOUZA, V. H. R. et al. Flexible, transparent and thin films of carbon nanomaterials as electrodes for electrochemical applications. **Electrochimica Acta**, v. 197, p. 200–209, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.077>

SUN, L. et al. Super-aligned carbon nanotube/graphene hybrid materials as a framework for sulfur cathodes in high performance lithium sulfur batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 10, p. 5305–5312, 2015.

<https://doi.org/10.1039/C4TA06255H>

SUN, M. et al. Irradiation preparation of reduced graphene oxide/carbon nanotube composites for high-performance supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 245, p. 436–444, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.145>

SUN, Y. P. et al. Functionalized carbon nanotubes: properties and applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 12, p. 1096–1104, 2002. <https://doi.org/10.1021/ar010160v>

SVÍTKOVÁ, J. et al. Chemical modification of boron-doped diamond electrodes for applications to biosensors and biosensing. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 46, n. 3, p. 248–256, 2016. <https://doi.org/10.1080/10408347.2015.1082125>

TAN, S. M.; CHUA, C. K.; PUMERA, M. Graphenes prepared from multi-walled carbon nanotubes and stacked graphene nanofibers for detection of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in seawater. **The Analyst**, v. 138, n. 6, p. 1700, 2013. <https://doi.org/10.1039/c3an00089c>

THEPSUPARUNGSIKUL, N. et al. Different types of carbon nanotube-based anodes to improve microbial fuel cell performance. **Water Science and Technology**, v. 69, n. 9, p. 1900–1910, 2014. <https://doi.org/10.2166/wst.2014.102>

TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. R. A. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. **Quim. Nova**, v. 28, n. 4, p. 664–669, 2005. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000400020>

TRAMMELL, S. A. et al. Plasma-modified, epitaxial fabricated graphnene on SiC for the electrochemical detection of TNT. **Sensors**, v. 16, n. 8, 2016. <https://doi.org/10.3390/s16081281>

UNNIKRISHNAN, B.; MANI, V.; CHEN, S. M. Highly sensitive amperometric sensor for carbamazepine determination based on electrochemically reduced graphene oxide-single-walled carbon nanotube composite film. **Sensors and Actuators, B: chemical**, v. 173, p. 274–280, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.06.088>

VIEIRA SEGUNDO, J. E. D.; VILAR, E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, n. 2, p. 54–57, 2016.

VILELA, J.A.P. **Emulsões contendo gelana acilada: efeito do processamento e da adição de sais nos mecanismos de estabilização**. 2016. 148 f. Tese. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.

WANG, J. Electrochemical sensing of explosives. **Electroanalysis**, v. 19, n. 4 p. 91–107, 2007. <https://doi.org/10.1002/elan.200603748>

WANG, Y.; HU, S. Applications of carbon nanotubes and graphene for electrochemical sensing of environmental pollutants. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 16, n. 8, p. 7852–7872, 2016. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.12762>

WIMALASIRI, Y.; ZOU, L. Carbon nanotube/graphene composite for enhanced capacitive deionization performance. **Carbon**, v. 59, p. 464–471, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.03.040>

WOO, S. et al. Synthesis of a graphene-carbon nanotube composite and its electrochemical sensing of hydrogen peroxide. **Electrochimica Acta**, v. 59, p. 509–514, 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.11.012>

WU, G. et al. High-performance supercapacitors based on electrochemical-induced vertical-aligned carbon nanotubes and polyaniline nanocomposite electrodes. **Scientific Reports**, v. 7, p. 1–8, 2017. <https://doi.org/10.1038/srep43676>

YANG, S.-Y. et al. Design and tailoring of a hierarchical graphene-carbon nanotube architecture for supercapacitors. **J. Mater. Chem.**, v. 21, n. 7, p. 2374–2380, 2011.

<https://doi.org/10.1039/C0JM03199B>

YANG, X. et al. Bioinspired effective prevention of restacking in multilayered graphene films: Towards the next generation of high-performance supercapacitors. **Advanced Materials**, v. 23, n. 25, p. 2833–2838, 2011. <https://doi.org/10.1002/adma.201100261>

YANG, X. et al. Carbon nanomaterial based electrochemical sensors for biogenic amines. **Microchimica Acta**, v. 180, n. 11–12, p. 935–956, 2013. <https://doi.org/10.1007/s00604-013-1015-6>

YEN, M. Y. et al. Preparation of graphene/multi-walled carbon nanotube hybrid and its use as photoanodes of dye-sensitized solar cells. **Carbon**, v. 49, n. 11, p. 3597–3606, 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.04.062>

YEW, Y. T.; AMBROSI, A.; PUMERA, M. Nitroaromatic explosives detection using electrochemically exfoliated graphene. **Scientific Reports**, v. 6, p. 1–11, 2016.

<https://doi.org/10.1038/srep33276>

YU, H. A. et al. Recent developments in the electrochemical detection of explosives: Towards field-deployable devices for forensic science. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 97, p. 374–384, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.10.007>

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de Carbono (Nanotubos, Grafeno): QuoVadis? **Quimica Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013001000009>

ZHANG, F. et al. Graphene-carbon nanotube composite aerogel for selective detection of uric acid. **Chemical Physics Letters**, v. 590, p. 121–125, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.10.058>

ZHANG, Q. et al. Fabrication of an electrochemical platform based on the self-assembly of graphene oxide-multiwall carbon nanotube nanocomposite and horseradish peroxidase: Direct electrochemistry and electrocatalysis. **Nanotechnology**, v. 22, n. 49, 2011.

<https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/49/494010>

ZHANG, R. et al. Graphene nanoribbon-supported PtPd concave nanocubes for electrochemical detection of TNT with high sensitivity and selectivity. **Analytical Chemistry**, v. 87, n. 24, p. 12262–12269, 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b03390>

ZHANG, R. et al. Nitrogen and sulfur co-doped graphene nanoribbons: A novel metal-free catalyst for high performance electrochemical detection of 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT). **Carbon**, v. 126, p. 328–337, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.10.042>

ZHANG, Y. et al. A partially reduced C60-grafted macroporous carbon composite for the enhanced electrocatalysis of nitroaromatic compounds. **RSC Advances**, v. 3, n. 38, p. 17300–17306, 2013. <https://doi.org/10.1039/c3ra42449a>

ZHANG, Y. et al. Electrodeposition synthesis of reduced graphene oxide-carbon nanotube hybrids on indium tin oxide electrode for simultaneous electrochemical detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid. **RSC Advances**, v. 5, n. 129, p. 106307–106314, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5RA24727F>

ZHAO, M. Q. et al. Graphene/single-walled carbon nanotube hybrids: One-step catalytic growth and applications for high-rate Li-S batteries. **ACS Nano**, v. 6, n. 12, p. 10759–10769, 2012. <https://doi.org/10.1021/nn304037d>

ZHOU, M.; GUO, S. Electrocatalytic interface based on novel carbon nanomaterials for advanced electrochemical sensors. **ChemCatChem**, v. 7, n. 18, p. 2744–2764, 2015. <https://doi.org/10.1002/cctc.201500198>

ZHU, X. et al. Electrochemical sensor based on hydroxylated carbon nanotubes/platinum nanoparticles/rhodamine B composite for simultaneous determination of 2,4,6-trichlorophenol and 4-chlorophenol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 810, p. 199–206, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.01.017>

**TRABALHOS DESENVOLVIDOS NO PERÍODO**

ROCHA, D.P.; SILVA, M.N.T.; CARDOSO, R.M.; CASTRO, S.V.F.; TORMIN, T.F.; RICHTER, E.M.; NOSSOL, E.; MUÑOZ, R.A.A.; Carbon nanotube/reduced graphene oxide thin-film nanocomposite formed at liquid-liquid interface: characterization and potential electroanalytical applications. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 269, p. 293-303, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.04.147>

CASTRO, S.V.F.; SILVA, M.N.T.; TORMIN, T.F.; SANTANA, M.H.P.; NOSSOL, E.; RICHTER, E.M.; MUÑOZ, R.A.A. Highly-sensitive voltammetric detection of trinitrotoluene on reduced graphene oxide/carbon nanotube nanocomposite sensor. **Analytica Chimica Acta** (2018). <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.06.055>