



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**

**Instituto de Química**

**Programa de Pós-Graduação em Química**

**MELHORA DA PERFORMANCE ELETROQUÍMICA DE FOLHAS DE  
GRAFITE PIROLISADO: ATIVAÇÃO ELETROQUÍMICA VERSUS  
ATIVAÇÃO POR PLASMA**

JIAN FELIPE DA SILVA PEREIRA

Dissertação de Mestrado

**UBERLÂNDIA**

**2019**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**

**Instituto de Química**

**Programa de Pós-graduação em Química**

**MELHORA DA PERFORMANCE ELETROQUÍMICA DE FOLHAS DE  
GRAFITE PIROLISADO: ATIVAÇÃO ELETROQUÍMICA VERSUS  
ATIVAÇÃO POR PLASMA**

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.

**Aluno:** Jian Felipe da Silva Pereira

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

**Área de Concentração:** Química Analítica

**UBERLÂNDIA**

**2019**

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU  
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

P436	Pereira, Jian Felipe da Silva, 1994-
2019	MELHORA DA PERFORMANCE ELETROQUÍMICA DE FOLHAS DE GRAFITE PIROLISADO: ATIVAÇÃO ELETROQUÍMICA VERSUS ATIVAÇÃO POR PLASMA [recurso eletrônico] / Jian Felipe da Silva Pereira. - 2019.
<p>Orientador: Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: <a href="http://doi.org/10.14393/ufu.di.2019.2496">http://doi.org/10.14393/ufu.di.2019.2496</a> Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p>	
<p>1. Química. I. Alejandro Abarza Muñoz, Rodrigo, 1980-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Química. III. Título.</p>	
CDU: 54	

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:  
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091  
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



## UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química

Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 51 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP  
38400-902

Telefone: (34) 3239-4385 - [www.cpgquimica.iq.ufu.br](http://www.cpgquimica.iq.ufu.br) - [cpgquimica@ufu.br](mailto:cpgquimica@ufu.br)



### ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Química			
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 307, PPQUI			
Data:	sete de novembro de dois mil e dezenove	Hora de início: 14:00	Hora de encerramento: 16:05	
Matrícula do Discente:	11812QMI007			
Nome do Discente:	Jian Felipe da Silva Pereira			
Título do Trabalho:	Melhora da performance eletroquímica de folhas de grafite pirolisado: Ativação eletroquímica versus ativação por plasma			
Área de concentração:	Química			
Linha de pesquisa:	Eletroquímica Aplicada			
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Novos materiais e estratégias para a produção de sensores eletroquímicos de alto desempenho			

Reuniu-se na Sala de Reuniões do Instituto de Química, Bloco 1D, Campus Santa Mônica, da Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: Osmando Ferreira Lopes - IQUFU; Juliano Alves Bonacin - Universidade Estadual de Campinas e Rodrigo Alejandro Abarza Munoz - IQUFU, orientador(a) do(a) candidato(a).

Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa, Dr(a). Rodrigo Alejandro Abarza Munoz, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(as) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Alejandro Abarza Munoz**, **Professor(a) do Magistério Superior**, em 07/11/2019, às 16:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Osmaldo Ferreira Lopes**, **Professor(a) do Magistério Superior**, em 07/11/2019, às 16:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Juliano Alves Bonacin, Usuário Externo**, em 07/11/2019, às 16:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://www.sei.ufu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1676521** e o código CRC **BA33B808**.

---

**Referência:** Processo nº 23117.096229/2019-48

SEI nº 1676521

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus pelas oportunidades que tive, e pelas dificuldades que Ele me ajudou a enfrentar para que chegasse neste momento.

Aos meus pais, Ana e Rildo, assim como meus irmãos, Andrey e Larissa, pelo apoio incondicional, mesmo não estando sempre presentes fisicamente, estiveram presentes emocionalmente em todos os momentos em que a vontade de desistir aparecia.

À minha noiva, Bruna, por ser meu ponto seguro, e por sempre acreditar na minha capacidade.

Ao meu orientador, Professor Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz, por me auxiliar desde 2014 (na época, como iniciação científica), confiando e moldando minha ética de trabalho. Agradeço por sua paciência, pelas experiências e pelos ensinamentos. Também agradeço ao Professor Dr. Eduardo Mathias Richter, por sempre auxiliar nas dúvidas recorrentes.

À minha grande amiga Mariani, por todos os momentos difíceis que passamos juntos nos períodos de graduação, pelas várias discussões extremamente válidas sobre eletroquímica, em que ainda não entendemos muita coisa, além dos inúmeros momentos compartilhados neste período de mestrado.

À grande amiga que o Núcleo de Pesquisas em Eletroanalítica (NuPE) me deu, Sílvia, pelo apoio inicialmente em me ensinar toda a parte de instrumentação no início do mestrado, e pelas várias discussões sobre trabalhos que tenho certeza que nos fizeram crescer muito. Também agradecer aos meus amigos do NuPE, Ana Paula, Luiz, Jéssica, Alice, Raquel, Rafael, Michelle, Thiago, Weberson, Jhonys, André, Diego, David, e tantos outros que contribuíram bastante pra minha formação. Em especial, à Daly, que foi quem me orientou quando comecei a trabalhar no laboratório, em 2014.

Aos membros da banca por aceitar participar deste trabalho, e pelas contribuições a serem concedidas para o aprimoramento deste trabalho.

À CAPES, CNPq, e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

Ao Instituto de Química (IQ-UFU) e aos professores que foram muito importantes nesta caminhada.

## RESUMO

Folhas de grafite pirolisado, (ou simplesmente folhas de grafite) oferecem uma ótima possibilidade de aplicação em sensores eletroquímicos descartáveis, devido ao seu baixo custo, boa condutividade elétrica e térmica, além de alta resistência mecânica. Este trabalho apresenta a melhora na performance eletroquímica da folha de grafite, seja após uma simples ativação eletroquímica em meio ácido usando voltametrias cíclicas ou após o tratamento com plasma frio, usando os gases CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Voltamogramas cílicos do par redox ferri-ferrocianeto de potássio mostraram maior reversibilidade eletroquímica para as superfícies tratadas, o que corroborou com os resultados obtidos pela espectroscopia de impedância eletroquímica (menores valores de resistência a transferência de carga). Foi possível observar pela microscopia eletrônica de varredura que um maior número de rachaduras é encontrado nas superfícies tratadas, tanto por plasma quanto pelo tratamento eletroquímico, e a espectroscopia Raman mostrou mais defeitos estruturais (maior relação I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>), o que pode explicar a melhora na resposta eletroquímica nas voltametrias cíclicas com o par redox. Para avaliar a possibilidade da aplicação destes sensores em eletroanálise, as folhas de grafite foram utilizadas como eletrodos de trabalho para detecção de dopamina, utilizando voltametria cíclica e amperometria. Foram observadas melhorias nas performances eletroquímicas de todas as superfícies tratadas, especialmente para a folha tratada com plasma de CO<sub>2</sub>. A ativação eletroquímica é uma estratégia simples que proporciona melhora nas propriedades sensitivas da folha de grafite. Apesar disso, as superfícies tratadas com plasma de apresentaram melhor sensibilidade, o que provavelmente é causado pela maior quantidade de defeitos estruturais.

**Palavras-chave:** Eletrodos baseados em carbono; Sensores eletroquímicos descartáveis; Folha de grafite; Eletrodos de papel; Análise por injeção em batelada

## ABSTRACT

Flexible pyrolytic graphite sheets or graphite paper (GP) are a promising source of disposable (low-cost) electrochemical sensors. This work demonstrates the improvement in the electrochemical performance of graphite paper either after a simple electrochemical activation in acid media using cyclic voltammetry or after cold reactive plasma treatment using CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> gases. Cyclic voltammetry of the redox probe ferri-ferrocyanide showed higher electrochemical reversibility on the treated surfaces, which was corroborated by the data obtained by electrochemical impedance spectroscopy (lower charge transfer resistance). Scanning electron microscopy revealed a high number of grooves on the treated surfaces after both electrochemical and plasma treatments and Raman spectroscopy showed more structural defects (higher D/G ratios), which may explain the improved cyclic voltammetric response of the redox probe. To evaluate the possible application of these sensors in electroanalysis, the graphite paper was evaluated for dopamine detection using cyclic voltammetry and amperometry under flow conditions. Improved performance on treated surfaces, especially after CO<sub>2</sub>-plasma treatment, was verified. The electrochemical activation is a simple strategy to improve the sensing properties of graphite paper; however, cold-plasma treated surfaces provided better sensing properties probably due to the production of higher number of structural defects.

**Keywords:** Carbon-based electrodes; Disposable electrochemical sensors; Graphite foil; Paper electrodes; Batch-injection analysis

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>12</b>
1.1	Considerações gerais.....	12
1.2	Sensores eletroquímicos .....	13
1.3	Eletrodos descartáveis.....	15
1.4	Eletrodos baseados em carbono .....	16
1.5	Folha de grafite pirolisado .....	18
1.6	Sistemas portáteis .....	20
1.7	Análise por injeção em batelada .....	21
1.8	Dopamina.....	23
<b>2</b>	<b>Objetivos .....</b>	<b>26</b>
2.1	Objetivo geral .....	26
2.2	Objetivos específicos .....	26
<b>3</b>	<b>Procedimento experimental.....</b>	<b>27</b>
3.1	Reagentes e soluções .....	27
3.2	Preparação das folhas de grafite .....	27
3.2.1	Tratamento por plasma .....	27
3.2.2	Tratamento eletroquímico.....	29
3.3	Instrumentação .....	29
3.3.1	Célula eletroquímica.....	29
3.3.2	Medidas eletroquímicas .....	32
3.3.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) .....	32
3.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	32
3.3.5	Espectroscopia Infravermelho .....	33
3.3.6	Espectroscopia Raman.....	33
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussões .....</b>	<b>34</b>
4.1	Otimização ácida.....	34
4.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	35
4.3	Espectroscopia Raman .....	37
4.4	Espectroscopia Infravermelho .....	39
4.5	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) .....	40
4.6	Estudos voltamétricos preliminares: $[Fe(CN)_6]^{3-}/Fe(CN)_6]^{4-}$ .....	42
4.7	Estudos voltamétricos preliminares: Dopamina .....	46
4.8	Aplicação em eletroanálise .....	49

4.8.1	Otimização dos parâmetros BIA.....	49
4.8.1.1	Teste hidrodinâmico .....	49
4.8.1.2	Estudo dos volumes injetados.....	51
4.8.1.3	Estudo das velocidades de injeção.....	52
4.8.1.4	Estudo de repetibilidade: injeções consecutivas .....	54
4.8.1.5	Estudo de repetibilidade: eletrodos diferentes .....	55
4.8.2	Estudo da faixa linear de trabalho .....	57
<b>5</b>	<b>Conclusões.....</b>	<b>61</b>
<b>2</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>62</b>
	<b>TRABALHOS DESENVOLVIDOS NO PERÍODO.....</b>	<b>71</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Representação da rede hexagonal de carbonos que constitui a estrutura do grafite.	18
<b>Figura 2.</b> Representação esquemática de uma célula BIA.	22
<b>Figura 3.</b> Etapas da aquisição do sinal analítico para um sistema BIA.	22
<b>Figura 4.</b> Fórmula estrutural da dopamina.	23
<b>Figura 5.</b> Mecanismo da oxidação eletroquímica da dopamina.	24
<b>Figura 6.</b> Sistema de plasma reativo usado para o tratamento das folhas de grafite	28
<b>Figura 7.</b> Folhas de grafite cortadas para submissão ao tratamento por plasma frio.	29
<b>Figura 8.</b> Célula eletroquímica de 5 mL.	30
<b>Figura 9.</b> Célula eletroquímica para análises BIA, de 100 mL.	31
<b>Figura 10.</b> Sistema BIA.	31
<b>Figura 11.</b> Voltamogramas cíclicos para os diferentes tratamentos ácidos da folha de grafite, usando o par redox $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ .	34
<b>Figura 12.</b> Microscopia eletrônica de varredura (SEM). Imagens aumentadas 10,000x das superfícies das folhas de grafite sem tratamento (A), tratada eletroquimicamente (B), tratada com plasma frio de O <sub>2</sub> (C), e tratada com plasma frio de CO <sub>2</sub> (D).	36
<b>Figura 13.</b> Espectro Raman das folhas de grafite sem tratamento (GP), após tratamento eletroquímico (GP E), após tratamento por plasma frio de O <sub>2</sub> (GP O <sub>2</sub> ) e após tratamento por plasma frio de CO <sub>2</sub> (GP CO <sub>2</sub> ).	37
<b>Figura 14.</b> Relação I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> das folhas de grafite sem tratamento (GP), após tratamento eletroquímico (GP E), após tratamento por plasma frio de O <sub>2</sub> (GP O <sub>2</sub> ) e após tratamento por plasma frio de CO <sub>2</sub> (GP CO <sub>2</sub> ).	38
<b>Figura 15.</b> Espectro de infravermelho para os eletrodos sem tratamento (GP), após tratamento eletroquímico (GP E), após tratamento por plasma frio de O <sub>2</sub> (GP O <sub>2</sub> ) e após tratamento por plasma frio de CO <sub>2</sub> (GP CO <sub>2</sub> ).	39
<b>Figura 16.</b> Diagramas de Nyquist para os eletrodos sem tratamento (GP), após tratamento eletroquímico (GP E), após tratamento por plasma frio de O <sub>2</sub> (GP O <sub>2</sub> ) e após tratamento por plasma frio de CO <sub>2</sub> (GP CO <sub>2</sub> ), no intervalo de frequência entre 0,1 Hz e 50.000 Hz, com amplitude de 10 mV.	40
<b>Figura 17.</b> Circuito de Randles, proposto como equivalente para os sistemas estudados.	41

**Figura 18.** Voltamogramas cílicos obtidos para  $0,1 \text{ mmol L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  nos eletrodos de folha de grafite sem tratamento (GP), após tratamento eletroquímico (GP E), após tratamento por plasma frio de  $\text{O}_2$  (GP  $\text{O}_2$ ) e após tratamento por plasma frio de  $\text{CO}_2$  (GP  $\text{CO}_2$ ). .... 43

**Figura 19.** Coluna esquerda: Voltamogramas cílicos de  $1 \text{ mmol L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{KCl}$ , de  $10$  a  $1000 \text{ mV s}^{-1}$  obtido para (A) GP, (B) GP E, (C) GP  $\text{O}_2$ , e (D) GP  $\text{CO}_2$ . Coluna central: gráfico corrente (*i*) versus raiz quadrada da velocidade de varredura (*v*). Coluna direita: Gráfico de log (*i*) versus log (*v*). ..... 44

**Figura 20.** Voltamogramas cílicos obtidos para  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$  de dopamina nos eletrodos de folha de grafite sem tratamento (GP), após tratamento eletroquímico (GP E), após tratamento por plasma frio de  $\text{O}_2$  (GP  $\text{O}_2$ ) e após tratamento por plasma frio de  $\text{CO}_2$  (GP  $\text{CO}_2$ ). .... 47

**Figura 21.** Coluna esquerda: Voltamogramas cílicos de  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$  dopamina em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de Tampão fosfato, pH 7,2, de  $10$  a  $500 \text{ mV s}^{-1}$  obtido para (A) GP, (B) GP E, (C) GP  $\text{O}_2$  e (D) GP  $\text{CO}_2$ . Coluna central: gráfico corrente (*i*) versus raiz quadrada da velocidade de varredura (*v*). Coluna direita: Gráfico de Log (*i*) versus Log (*v*). ..... 48

**Figura 22.** Voltamogramas hidrodinâmicos obtidos através das representações gráficas dos valores médios de corrente de pico de  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  de dopamina em função dos potenciais aplicados para os eletrodos de folha de grafite sem tratamento (GP), após tratamento eletroquímico (GP E), após tratamento por plasma frio de  $\text{O}_2$  (GP  $\text{O}_2$ ) e após tratamento por plasma frio de  $\text{CO}_2$  (GP  $\text{CO}_2$ ). .... 50

**Figura 23.** Estudo do volume injetado no sistema BIA, usando uma solução de  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  de dopamina tendo como eletrólito o tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,0, para os eletrodos de folha grafite sem tratamento (A), após tratamento eletroquímico (B), após tratamento por plasma frio de  $\text{O}_2$  (C) e após tratamento por plasma frio de  $\text{CO}_2$  (D). .... 51

**Figura 24.** Estudo da velocidade de injeção no sistema BIA, nas velocidades  $16,5$ ,  $33,2$ ,  $48,7$ ,  $78,1$ ,  $164$ ,  $213$ ,  $277$  e  $370 \mu\text{L s}^{-1}$  usando uma solução de  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  de DP tendo como eletrólito o tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,0, para os eletrodos de folha de grafite sem tratamento (A), após tratamento eletroquímico (B), após tratamento por plasma frio de  $\text{O}_2$  (C) e após tratamento por plasma frio de  $\text{CO}_2$  (D). .... 53

**Figura 25.** Repetibilidade no sistema BIA para os eletrodos de folha de grafite sem tratamento, tratado eletroquimicamente, tratado com plasma de  $\text{O}_2$  e tratado com plasma de  $\text{CO}_2$ . Injeções de  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  de Dopamina em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  tampão fosfato pH 7,0. Potencial fixo em  $+0,3$ , volume de injeção de  $100 \mu\text{L}$  e velocidade de  $277 \mu\text{L s}^{-1}$ . .... 54

<b>Figura 26.</b> Repetibilidade no sistema BIA para os eletrodos de folha de grafite sem tratamento, tratado eletroquimicamente, tratado com plasma de O <sub>2</sub> e tratado com plasma de CO <sub>2</sub> para 3 eletrodos diferentes. Injeções de 50 µmol L <sup>-1</sup> de Dopamina em 0,1 mol L <sup>-1</sup> tampão fosfato pH 7,0. Potencial fixo em +0,3, volume de injeção de 100 µL e velocidade de 277 µL s <sup>-1</sup> .....	56
<b>Figura 27.</b> Coluna esquerda: Amperograma obtido em BIA utilizando a folha de grafite sem tratamento (A), após tratamento eletroquímico (B), após tratamento por plasma frio de O <sub>2</sub> (C) e após tratamento por plasma frio de CO <sub>2</sub> (D). Coluna esquerda: Respectivas curvas analíticas .....	58
<b>Figura 28.</b> Curvas analíticas para dopamina obtidas em BIA utilizando como eletrodo de trabalho as folhas de grafite sem tratamento (GP), após tratamento eletroquímico (GP E), após tratamento por plasma frio de O <sub>2</sub> (GP O <sub>2</sub> ) e após tratamento por plasma frio de CO <sub>2</sub> (GP CO <sub>2</sub> ). ....	59

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Lista de reagentes utilizados .....	27
Tabela 2 Comparação dos tratamentos ácidos.....	35
<b>Tabela 3.</b> Valores obtidos das medidas de EIS .....	41
<b>Tabela 4.</b> Resultados dos gráficos de log (i) versus log (v).....	45
<b>Tabela 5.</b> Estimativa da área efetiva dos eletrodos.....	46
<b>Tabela 6.</b> Dados obtidos pelo estudo da repetibilidade dos eletrodos de folha de grafite sem tratamento, tratado eletroquimicamente, tratado com plasma de O <sub>2</sub> e tratado com plasma de CO <sub>2</sub> , para dopamina.....	55
<b>Tabela 7.</b> Dados obtidos pelo estudo da repetibilidade de diferentes eletrodos de folha de grafite sem tratamento, tratado eletroquimicamente, tratado com plasma de O <sub>2</sub> e tratado com plasma de CO <sub>2</sub> , para dopamina.....	57
<b>Tabela 8.</b> Comparação das características analíticas obtidas para as superfícies da folha de grafite para determinação de DP utilizando BIA acoplado com detecção amperométrica. ....	59

## LISTA DE ABREVIASÕES, SIGLAS E SÍMBOLOS

**SPE** – do inglês, *screen printed electrode* – eletrodos impressos

**BIA** – do inglês, *batch injection analysis* – análise por injeção em batelada

**CD** – do inglês, *compact disk* – disco compacto

**DNA** – do inglês, *deoxyribonucleic acid* – ácido desoxirribonucleico

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

**GC** – do inglês, *glassy carbon* – carbono vítreo

**PGS** – do inglês, *pyrolytic graphite sheet* – folha de grafite pirolisado

**FIA** – do inglês, *flow injection analysis* – injeção por análise em fluxo

**DP** – Dopamina

**GP** – do inglês, *graphite paper* – folha de grafite

**GP E** – folha de grafite tratada eletroquimicamente

**GP O<sub>2</sub>** – folha de grafite tratada com plasma de O<sub>2</sub>

**GP CO<sub>2</sub>** – folha de grafite tratada com plasma de CO<sub>2</sub>

**ABS** – acrilonitrilo butadieno estireno

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

**R<sub>ct</sub>** – do inglês, *resistance to the charge transfer* – resistência à transferência de carga

**R<sub>s</sub>** – Resistencia da solução

**SEM** – do inglês, *scanning electron microscopy* – microscopia eletrônica de varredura

**LD** – Limite de detecção

**R** – coeficiente de correlação linear

## **1 Introdução**

### **1.1 Considerações gerais**

Sensores químicos são dispositivos que possibilitam a obtenção de informações a partir de dados coletados, a partir de mínima adulteração no sistema. Diferentemente dos métodos instrumentais de grande porte, que são cada vez mais precisos, sensíveis e seletivos, sensores químicos têm qualidades adicionais que lhe permitem a possibilidade de análises *in situ* e em tempo real (LOWINSOHN; BERTOTTI, 2006).

Materiais alternativos e descartáveis têm sido usados como eletrodos em técnicas eletroquímicas, com objetivo de facilitar ainda mais as análises no local de coleta das amostras, sendo opções baratas e com boa aplicabilidade neste tipo de análise. São encontrados trabalhos na literatura que abordam a utilização de SPEs (do inglês *screen printed electrodes*, que são eletrodos produzidos por serigrafia ou simplesmente conhecidos como eletrodos impressos), (CHEN, J. C. *et al.*, 2006; KADARA; JENKINSON; BANKS, 2009; LI, H. *et al.*, 2016) silicone (KALTENBRUNNER *et al.*, 2013), poliimida (SEKITANI *et al.*, 2010), cera de grafite adsorvido com amina (PRABAKAR; NARAYANAN, 2007), folhas de grafite (OLIVEIRA, A. G., MUÑOZ; ANGNES, 2010), grafite de lápis (ÖZCAN; ŞAHİN, 2010), filme de ouro de discos compactos (CDs) (ANGNES *et al.*, 2000), dentre outros.

Os materiais baseados em carbono são empregados com sucesso para este fim devido à suas propriedades especiais, tais como alta condutividade e área superficial, ampla janela de potencial, e baixas correntes de fundo. (MCCREERY, 2008; MCCREERY; MCDERMOTT, 2012) Dentre estes materiais carbonáceos, se destacam as folhas de grafite, pois além das características citadas, este material também possui baixo custo e peso, além da flexibilidade e o fácil manuseio.

Sistemas eletroquímicos portáteis alimentados por bateria tem sido cada vez mais usados, devido à criação de celulas eletroquímicas e eletrodos menos volumosos. Dada a tendência crescente da miniaturização dos métodos analíticos para aplicação *in situ*, a utilização de eletrodos flexíveis e descartáveis acoplados à estes sistemas portáteis é uma opção viável. (WANG, J., 2002)

A aplicação da tecnica de análise por injeção em batelada (BIA, do inglês Batch Injecton Analysis) destaca-se como uma alternativa para os sistemas portáteis, por realizar análises rápidas, e eficientes. Nos sistemas de BIA com aplicação eletroquímica, são gastos pequenos

volumes de amostra, além da fácil adaptação à sistemas portáteis. (BAKKER; TELTING-DIAZ, 2002b)

## 1.2 Sensores eletroquímicos

Existem várias classificações para tipos de sensores, baseando-se em tamanho, tipo de mecanismo ou de aplicação, e até mesmo tipo de resposta. Relacionado ao tipo de transdutor, os sensores podem ser classificados em potenciométrico, amperométrico, piezoelétrico, óptico, térmico, condutométrico, dentre outros. (BRETT; BRETT, 1994)

Os sensores eletroquímicos representam uma importante subclasse dos sensores químicos, principalmente por atenderem ao tamanho, custos, e outros requisitos para que o monitoramento possa ser realizado no local de coleta. (BAKKER; TELTING-DIAZ, 2002a; TAILLEFERT; LUTHER; NUZZIO, 2000) As características dos sensores eletroquímicos incluem alta sensibilidade e seletividade, possibilidade de análises com mínima quantidade de equipamentos, e instrumentação de relativo baixo custo. (HANRAHAN; PATIL; WANG, 2004)

Existem três tipos de técnicas eletroquímicas, e estas apresentam diferentes graus de seletividades. São elas:

*Condutometria:* Através da medida da resistência da solução, se obtém a concentração das espécies. Por este motivo, tal técnica não é seletiva para nenhuma espécie. Apesar disto, sensores condutométricos podem ser utilizados em situações em que se faz necessário determinar se a concentração total de íons em uma solução está abaixo de um nível máximo admissível. (BRETT; BRETT, 1994)

*Potenciometria:* o potencial de um eletrodo é medido contra um eletrodo de referência, utilizando um voltímetro, enquanto que a passagem de corrente entre os dois eletrodos é mínima. Em um eletrodo como o de platina, que é inerte, o potencial medido é uma mistura de potenciais, em função das espécies presentes na solução e suas respectivas concentrações. Uma escolha cuidadosa do material condutor pode contribuir com o aumento da seletividade, quando aplicado para análises para algum íon específico, tornando mínimas as interferências de outros íons que possam estar presentes na solução. Limites de detecção na ordem de 100 nmol L<sup>-1</sup> podem ser medidas com esta técnica. (BRETT; BRETT, 1994)

*Voltametria:* as correntes são medidas em função do potencial aplicado, proporcionando mais informações, e menores limites de detecção. Espécies que sofrem oxidação ou redução em diferentes potenciais aplicados podem ser determinadas e quantificadas no mesmo experimento,

sem necessidade de separação pré-análise. Limites de detecção muito baixos (na ordem de picomolar) podem ser alcançados quando se utiliza esta técnica. (BRETT; BRETT, 1994)

As técnicas voltamétricas geralmente são mais empregadas, devido aos menores limites de detecção e maior seletividade. As células eletroquímicas utilizadas em análises voltamétricas são do tipo eletrolítica, e podem ter dois ou três eletrodos. Para os sistemas com dois eletrodos, são empregados o eletrodo de trabalho e de referência. Nesta disposição, há somente a polarização do eletrodo de trabalho, e isto gera alguns problemas, pois a corrente resultante das varreduras passa pelo eletrodo de referência. Além disso, a resistência da célula aumenta, consequentemente aumentando a corrente que passará pelos eletrodos em casos de meios não aquosos, provocando distorções nos sinais obtidos, e inviabilizando esta técnica em tais condições. (BRETT; BRETT, 1994)

Com intenções de minimizar estas limitações, são empregados com maior frequência sistemas com três eletrodos. Além dos eletrodos de trabalho e de referência, um eletrodo auxiliar (ou contra-eletrodo) podendo ser de carbono vítreo, platina, dentre outros. A utilização deste eletrodo se dá para assegurar uma configuração em que todos os três eletrodos são conectados à um amplificador operacional, que fará com que a resistência do eletrodo de referência aumente e a do eletrodo auxiliar diminua quando aplicada uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. Desta forma, a corrente passará entre os eletrodos de trabalho e auxiliar, evitando a possibilidade de distúrbios no eletrodo de referência. Desta forma o eletrodo de referência irá manter o potencial constante durante as medições. Tal disposição de eletrodos é mais adequada para análises em soluções diluídas, e pode ser utilizada para soluções com alta resistência. (PACHECO *et al.*, 2013)

Dentre as técnicas eletroquímicas, a amperometria é a mais utilizadas em sistemas eletroquímicos de fluxo descritos na literatura. (AUSTIN-HARRISON; JOHNSON, 1989; ERDEN; KILIÇ, 2013; MARTIN *et al.*, 2002; STETTER; LI, 2008) Este tipo de análise se baseia na medida da corrente a um potencial fixo aplicado (E). Desta forma, um sensor amperométrico é um sensor voltamétrico, onde o potencial é mantido constante. (BRETT; BRETT, 1994) A instrumentação necessária para aplicação de técnicas amperométricas é bem simples e de baixo custo.

Os eletrodos de trabalho utilizados evoluíram de gotas de mercúrio (utilizado inicialmente nas técnicas polarográficas) passando por eletrodos metálicos, de ligas metálicas, compósitos e pastas, e atualmente para materiais nanoestruturados, que são mais comumente usados devido à suas propriedades, tais como condutividade elétrica, térmica, dentre outros. Além disso,

algumas modificações químicas são relatadas em trabalhos da literatura, de acordo com a aplicação pretendida. (PACHECO *et al.*, 2013)

Outra crescente tendência para técnicas eletroquímicas é o desenvolvimento e uso de sensores descartáveis, que proporcionam análises baratas, *in situ*, e com possibilidade de produção em massa de eletrodos. Até então, os trabalhos que apresentam sensores descartáveis são, em sua grande maioria baseados em SPEs. (LI, M. *et al.*, 2012; OLIVEIRA, A. G.; MUÑOZ; ANGNES, 2010; THIYAGARAJAN *et al.*, 2014)

### 1.3 Eletrodos descartáveis

Vários eletrodos descartáveis são propostos na literatura, tais como SPEs, folhas de grafite, CDs de ouro, e até mesmo papel filtro. (CINTI *et al.*, 2016)

Existe uma grande diversidade de SPEs que podem ser produzidos em laboratório, ou obtidos comercialmente. (Cinti 2016/ Khan 2016) Tais eletrodos são muitos utilizados, devido à facilidade de modificação de suas superfícies, para proporcionar maior seletividade com base na finalidade desejada (LI, M. *et al.*, 2012; MOHAMED, 2016; RENEDO; ALONSO-LOMILLO; MARTÍNEZ, 2007; THIYAGARAJAN *et al.*, 2014). Esta modificação por ser apenas superficial (química ou eletroquimicamente) ou por meio da variação da composição das tintas que são usadas nas impressões de SPEs incorporando polímeros, metais ou complexantes, garante versatilidade a estes eletrodos. (HART *et al.*, 2004)

Algumas opções de baixo custo também são citadas na literatura, tais como a utilização de eletrodos de ouro obtidos a partir de discos compactos graváveis (CDs) para detecção de cobre, como reportado por Angnes e colaboradores. (ANGNES *et al.*, 2000) Os autores reportam a obtenção de um filme de ouro com espessura entre 50 e 10 nm após a remoção da camada polimérica do CD (que traz a impressão da marca do fabricante) com ácido nítrico concentrado por alguns minutos expondo a película de ouro que se situa logo abaixo da camada polimérica. Wang e colaboradores descrevem a detecção de crômio em amostras de água de torneira, utilizando um eletrodo de ouro com espessura de aproximadamente 12nm, que foi produzido sobre uma fita condutora de carbono. (WANG, W. *et al.*, 2016)

Cinti e colaboradores também propuseram a possibilidade da utilização de papel filtro comum como sensor eletroquímico para detecção de fosfato. A construção do eletrodo é descrita em 3 etapas simples: os desenhos impressos no papel foram criados utilizando um software de desenho, e o papel foi colocado em um forno por 2 minutos a 100° C, e o processo de aquecimento derreteu a cera impressa, que penetrou no substrato produzindo uma substância

hidrofóbica; a área hidrofílica foi definida, e modificada com uma 10 µL de uma solução contendo 100 mmol L<sup>-1</sup> de íons molibdato, 10 mmol L<sup>-1</sup> de cloreto de potássio, e 100 mmol L<sup>-1</sup> de ácido sulfúrico; finalmente o material foi deixado à temperatura ambiente para evaporação dos reagentes. Tal material foi eficiente na determinação de íons fosfato em soluções padrão e amostras reais de rio. (CINTI *et al.*, 2016)

Alguns materiais de carbono são amplamente utilizados na produção de eletrodos descartáveis. Kuralay e colaboradores apresentaram a modificação de um eletrodo de grafite (lápis de grafite) com óxido de titânio e grafeno, e foi utilizado como biossensor para determinação de DNA. (KURALAY *et al.*, 2016) O uso de uma camada fina eletroativa de hexacianoferrato de cobalto (CoHCF) depositada numa superfície de um eletrodo de cera de grafite adsorvido com amina (que é uma mistura de pó de grafite com parafina) foi analisado por Prabakar e coautores. Segundo os autores, o método de preparo dos eletrodos é simples: foi feito um estudo de proporção entre parafina e pó de grafite, e o eletrodo é mergulhado em uma solução de CoCl<sub>2</sub> por 2 horas para incorporação de íons Co<sup>2+</sup>, e estes íons são posteriormente derivatizados à CoHCF através de voltametrias cíclicas entre -0,2 e 1,0V em uma solução de ferrocianeto de potássio 0,02 mol L<sup>-1</sup> tendo como eletrólito uma solução de KNO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> para obter um filme fino de CoHCF na superfície do eletrodo. Este eletrodo foi empregado com sucesso para determinação de paracetamol em comprimidos. (PRABAKAR; NARAYANAN, 2007)

#### 1.4 Eletrodos baseados em carbono

A diversidade de materiais de carbono utilizados como eletrodos se dá pela sua capacidade de polimorfismo estrutural, estabilidade química, e fortes ligações carbono-carbono presentes internamente e também com compostos que modificam sua superfície. Os mais conhecidos alótropos de carbono são grafite, diamante e fulerenos, que podem existir em várias formas diferentes, e consequentemente, possuem propriedades eletroquímicas diferentes. (MCCREERY, 2008)

Recentemente, materiais baseados em carbono estudados para aplicação em técnicas eletroquímicas trouxeram inovações importantes para a utilização em análises de compostos orgânicos e biológicos. Diamante dopado com boro (BDD, do inglês *Boron-Doped Diamond*), fulerenos, filmes de carbono depositados por vapor e nano estruturas de carbono oferecem propriedades distintas dos outros eletrodos. (MCCREERY, 2008)

Um dos mais conhecidos alótropos de carbono é o diamante, principalmente por possuir várias propriedades químicas e físicas extraordinárias. (COBB; AYRES; MACPHERSON, 2018; MACPHERSON, 2015) No processo de síntese deste material, alguns materiais dopantes podem ser adicionados, como por exemplo o boro, o que confere a este material a capacidade semicondutora, o tornando interessante para aplicação em eletroquímica. O eletrodo de BDD possui características atrativas, tais como, ampla janela de potencial e baixa corrente residual, o que faz com que ele seja amplamente usado em técnicas eletroquímicas. (MACPHERSON, 2015)

Outro material de carbono extensivamente usado na eletroquímica é o carbono vítreo (GC, do inglês *glassy carbon*), que é produzido a partir do tratamento de polímeros, mais comumente a poliacronitrila. A estrutura é geralmente apresentada como fitas aleatoriamente entrelaçadas formando planos grafíticos, o que resulta numa incerteza sobre a microestrutura deste composto. (MCDERMOTT; MCCREERY; MCDERMOTT, 1993; MCDERMOTT; MCCREERY, 1994)

Fibras de carbono também são extensivamente usadas na eletroquímica, geralmente em aplicações que exigem monitoramento de tecidos vivos. Elas geralmente tem o diâmetro entre 5 e 50  $\mu\text{m}$ . (HEIEN; JOHNSON; WIGHTMAN, 2004; HERMANS *et al.*, 2006; WIGHTMAN, 2006)

Os materiais mais comuns são baseados na estrutura do grafite, e consistem basicamente numa infinidade de folhas de grafeno empilhadas paralelamente. Todos os átomos de carbono são hibridizados em  $\text{sp}^2$ . (MCCREERY, 2008) O grafeno nada mais é do que uma monocamada bidimensional de átomos de carbono com hibridização  $\text{sp}^2$ . (NOVOSELOV, 2004)

Os fulerenos mais utilizados em eletroquímica são os nanotubos de carbono, que podem ser de parede única ou de paredes múltiplas, e são basicamente monocamada ou multicamadas de grafeno “enroladas”, que formam tubos cilíndricos de variados diâmetros, espessura e terminações. (IIJIMA, 1991; ZARBIN; OLIVEIRA, 2013) Dentre as propriedades que o fazem ser atrativo na eletroquímica estão resistência mecânica, condutividades térmica e elétrica elevadas, e facilidade de funcionalização. (ALLEN *et al.*, 2011)

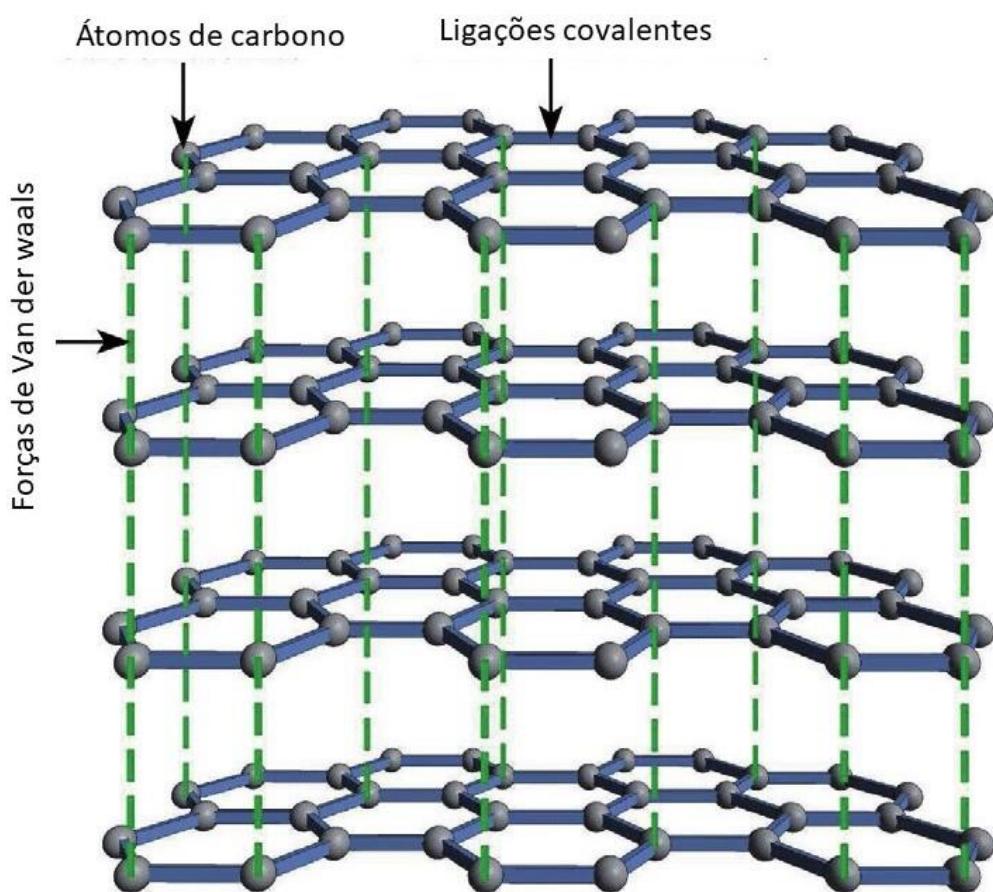
Folhas de grafite também têm sido usadas como eletrodos e como base para construção de eletrodos para determinação de vários compostos e também na fabricação de supercapacitores. (ZHANG, J. *et al.*, 2012). Por exemplo, Oliveira e colaboradores usaram folhas de grafite para incorporação de filme de mercúrio para detecção de Zn e sem qualquer modificação para detecção de paracetamol (LIU *et al.*, 2015; OLIVEIRA, A. G.; MUÑOZ;

ANGNES, 2010). Já o uso direto da folha como eletrodo foi reportado por Silva para determinação de dopamina, catecol, ciprofloxacina, cadmio e chumbo. (ANDRÉ *et al.*, 2018)

### 1.5 Folha de grafite pirolisado

A folha de grafite pirolisado (PGS, do inglês, *Pyrolytic Graphite Sheet*) é um material produzido artificialmente, que é composto por camadas orientadas paralelamente empilhadas de grafeno, conforme demonstrado na Figura 1, e tem sido apresentado como um bom material no armazenamento de energia em eletroquímica.

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



Fonte: Adaptado de (ADETAYO; RUNSEWE, 2019).

A produção detalhada, assim como morfologia da folha de grafite pirolisado é muito pouco discutida na literatura. Grisdale e colaboradores reportaram em 1951 que a produção de

filmes de grafite pirolisado se dá a partir da pirólise (ou “quebra”), ou decomposição térmica de hidrocarbonetos. Este processo deve ser feito sobre superfícies adequadamente inertes, em um forno com a presença do hidrocarboneto em questão. Os autores também reportaram que existem duas formas de realizar a pirólise: manter constante a pressão de vapor do hidrocarboneto em um forno, ou empregando um gás de arraste adequado para diluir e transportar o hidrocarboneto através do forno com pressão constante. De acordo com os autores, não existem diferenças nas propriedades dos filmes obtidos pelas duas formas de produção. (GRISDALE; PFISTER; VAN ROOSBROECK, 1951)

O mecanismo de produção do grafite pirolisado se dá pela desidrogenação dos hidrocarbonetos em fase gasosa. No caso do metano, que é o hidrocarboneto mais simples, é verificada a geração de radicais livres, tais como metil e metileno, que se combinam ou se polimerizam, e os produtos resultantes perdem hidrogênio. (GRISDALE; PFISTER; VAN ROOSBROECK, 1951) O metano e o propano são empregados na maioria dos casos porque, sendo hidrocarbonetos mais termicamente estáveis, sua deposição pode ser controlada de modo a produzir filmes mais finos e puros. Yajima e colaboradores descreveram as etapas para produção do grafite pirolisado. (YAJIMA; SATOW; HIRAI, 1965a, b)

Algumas empresas oferecem este material comercialmente, com diferentes espessuras e resistências. Silva e colaboradores apresentaram uma análise de tais produtos, demonstrando que o melhor material para aplicação em sensores eletroquímicos foi a folha de 0,07 mm de espessura com resistência elétrica de  $2,5 \Omega$ , e condutividade elétrica de  $55,6 \text{ S cm}^{-1}$  disponibilizada pela empresa Panassonic. (SILVA *et al.*, 2018)

Cercado e colaboradores usaram as folhas de grafite diretamente como eletrodos de trabalho, porém após oxidações térmica, química e eletroquímica. Eles observaram que todos os tratamentos levaram a um aumento na área superficial, e consequentemente uma melhora na performance eletroquímica dos eletrodos. (CERCADO *et al.*, 2016) Cai e colaboradores também usaram a folha de grafite diretamente como eletrodo de trabalho, após uma simples esfoliação com fita adesiva. Os autores demonstraram melhora na atividade eletroquímica do eletrodo para detecção simultânea de ácido ascórbico, dopamina, e ácido úrico. (CAI *et al.*, 2014)

Liu e colaboradores utilizaram a folha de grafite como substrato para a fabricação de um eletrodo de nanofolhas verticais de NiO, para detecção não enzimática de peróxido de hidrogênio. (LIU *et al.*, 2015) Fan e colaboradores desenvolveram um eletrodo também baseado na folha de grafite, sendo este como suporte para a deposição de nanopartículas de ouro. Os

autores demonstraram que o eletrodo foi aplicado com sucesso para detecção de catecol e hidroquinona (FAN; LI; KAN, 2016).

## 1.6 Sistemas portáteis

A eletroanálise possibilita a redução de sistemas analíticos, com recursos que proporcionam alta sensibilidade, baixo custo, instrumentação simples que pode ser alimentada com baterias, miniaturização, e compatibilidade com tecnologias avançadas atuais. Isto permite a substituição dos eletrodos tradicionais volumosos, e células pesadas por sistemas eletroquímicos miniaturizados mais simples. Tais características possibilitam análises mais rápidas, e no local onde se deseja realizar o monitoramento, não necessariamente no laboratório. (WANG, J., 2002)

Um sistema portátil de baixo consumo foi proposto por Reay e colaboradores em 1996. Tal sistema consistia em um sensor feito de um arranjo de eletrodos, um potenciómetro de alto desempenho, e um circuito microcontrolador. Este sistema foi aplicado para detecção de metais pesados, e segundo os autores, foi possível a detecção na ordem de partes por bilhão. (REAY *et al.*, 1996)

Freitas e coautores reportaram que a utilização de medidas eletroquímicas acopladas com o sistema de análise por injeção em batelada é uma opção interessante para aplicação em análises forenses rápidas e sequenciais, aplicadas em muitas amostras sem necessidade de troca do eletrólito suporte. (FREITAS, 2019)

Tormin e colaboradores demonstraram a possibilidade de combinar eletrodos impressos (SPE's) com análise por injeção em batelada (BIA) em uma célula especialmente projetada para análises em campo. Segundo os autores, o uso de componentes movidos a bateria (micropipeta, minipotenciómetro e um laptop) possibilita que as análises possam ser feitas no local da coleta da amostra. Nesse trabalho foi possível a determinação de diclofenaco e peróxido de hidrogênio, assim como de alguns metais (Pb, Cu e Hg). (TORMIN *et al.*, 2014)

Um outro sistema portátil foi relatado por Zhang e colaboradores para detecção de trinitrotolueno (TNT) através das respostas de impedância eletroquímica, controlados por um celular. Os autores demonstram o uso de SPEs modificados com peptídeos específicos para o TNT apresentaram detecção na ordem de  $10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>. (ZHANG, D. *et al.*, 2015).

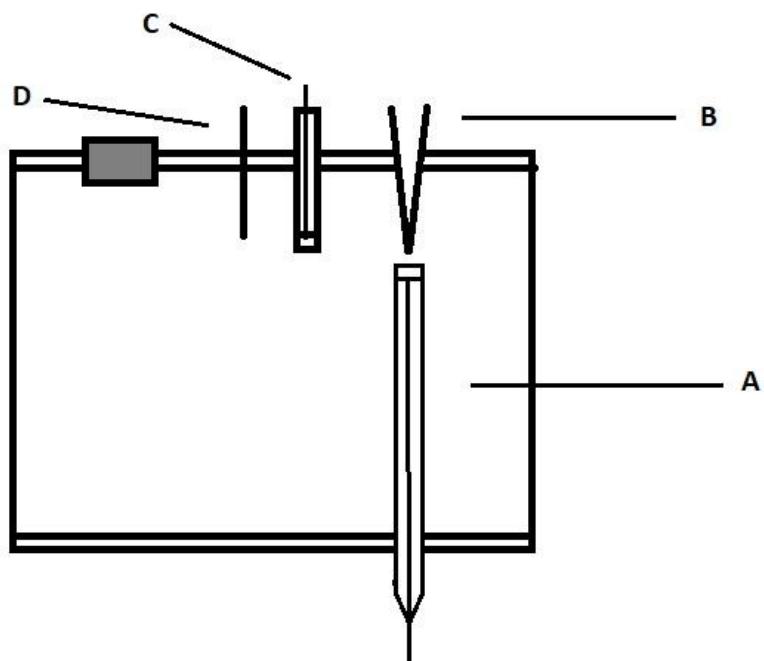
## 1.7 Análise por injeção em batelada

O método de análise por injeção em batelada (BIA, do inglês *batch injection analysis*) tem similaridades com o método de análise por injeção em fluxo (FIA, do *inglês flow injection analysis*), que é um método mais popular no qual a amostra é transportada em direção ao eletrodo por uma solução carreadora. No caso do BIA, a amostra é injetada por uma micropipeta diretamente à superfície plana do sensor. Alguns trabalhos demonstram que análises por BIA apresentam maior sensibilidade e frequência analítica, assim como menor consumo de reagentes (eletrólito, padrão e amostra), além de serem mais portáteis, em comparação em métodos que empregam FIA. (BACKES *et al.*, 2017)

O sistema BIA foi introduzido por Wang em 1991, e apresenta como diferencial uso de pequenos volumes de analito, além da obtenção de picos nítidos e bem definidos, repetibilidade, sensibilidade e rapidez. (QUINTINO, 2003) Acreditava-se que o método BIA necessitava de características de lavagem, e por este motivo, as análises eram realizadas em células com volume alto de eletrólito, o que fazia com que volumes pequenos de amostra injetados fossem rapidamente dispersos e diluídos pelo volume de eletrólitos na célula. Recentemente, Mendonça e colaboradores demonstraram um sistema em que as análises por injeção em batelada podem ser realizadas com injeções na ordem de  $\mu\text{L}$  (MENDONÇA *et al.*, 2019).

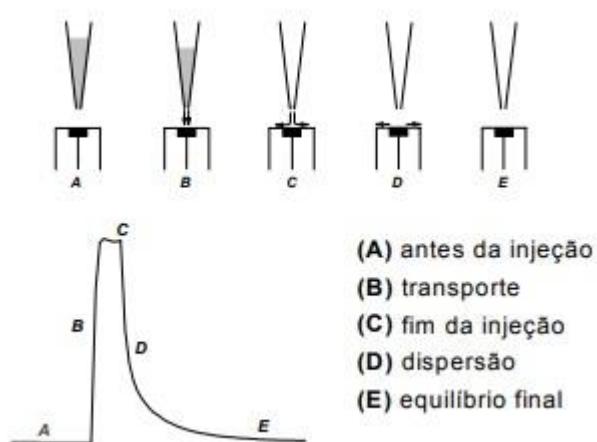
A Figura 2 ilustra o conceito da célula BIA inicialmente utilizada em trabalhos, onde (A) representa o eletrodo de trabalho, (B) a ponteira da micropipeta, (C) o eletrodo de referência e (D) o eletrodo auxiliar. (WANG, J.; TAHA, 1991) Numa célula BIA as injeções são realizadas diretamente na superfície do eletrodo de trabalho, que é posicionado de forma oposta à injeção, ao contrário dos sistemas convencionais. Geralmente são utilizadas micropipetas eletrônicas, por fornecerem maior precisão nas injeções, permitindo a possibilidade de programar volumes e velocidades de injeção de maneira eletrônica, fazendo com que estes sejam constantes. (WANG, J. *et al.*, 1992) Conforme apresentado na Figura 2, a ponteira da micropipeta é inserida em um orifício na tampa da célula e disposta na direção oposta ao eletrodo de trabalho, mantendo constante a distância entre a ponteira e o eletrodo. Brett e colaboradores determinaram em 1994 que a distância ideal entre a ponteira da micropipeta e a superfície do eletrodo de trabalho é entre 2,0 e 3,0 mm. (BRETT; BRETT; MITOSERIU, 1995)

**Figura 2.** Representação esquemática de uma célula BIA.



Fonte: Adaptado de (WANG, J.; TAHIA, 1991)

**Figura 3.** Etapas da aquisição do sinal analítico para um sistema BIA.



Fonte: Quintino, 2003 (QUINTINO, 2003).

As etapas do processo de obtenção do sinal analítico amperométrico são apresentadas na Figura 3. Em (A), observa-se uma corrente constante, que se refere somente ao eletrólito suporte, no qual não ocorre o processo redox. Em (B), observa-se o aumento repentino da corrente devido à reação de oxirredução do analito (oxidação ou redução), que é transportado

de forma mecânica pela micropipeta. Em (C) observa-se o valor máximo de corrente que se mantém constante por pouco tempo, até que a injeção termine. Neste momento (D), observa-se a dispersão do analito (*washing out*), gerando uma grande queda na corrente. Em (E) se observa novamente as condições iniciais, que existiam antes da injeção, onde o sinal constante de corrente corresponde somente à presença do eletrólito. (DA SILVA, 2012)

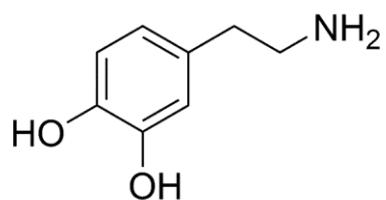
Em relação aos métodos voltamétricos convencionais, a análise por injeção em batelada oferece vantagens tais como, baixo consumo de amostra e reagentes, menor contaminação do eletrodo de trabalho, sensibilidade alta e repetibilidade adequada, além de alta frequência analítica. Seus componentes são de baixo custo, e apresentam possibilidade de miniaturização, facilitando a possibilidade de análise *in loco* (DA SILVA, 2012). Este sistema analítico já foi aplicado a análise de amostras ambientais, alimentícias e biológicas (ROCHA *et al.*, 2018). Dentre as amostras biológicas, destaca-se a aplicação a análise de fluidos biológicos (CAETANO *et al.*, 2018), como sangue, plasma, urina e saliva, onde marcadores são determinados, incluindo a dopamina.

## 1.8 Dopamina

A dopamina (1,2-dihidroxibenzeno-5-etanoamina) é um neurotransmissor da classe das catecolaminas que desenvolve um papel fundamental no funcionamento das atividades central nervosa, cardiovascular, renal, e sistemas hormonais dos mamíferos.

Ela tem papel significativo na regulagem de funções cognitivas, tais como estresse e concentração. A dopamina existe em forma de cátions orgânicos em fluídos corporais e tecidos cerebrais. Anormalidades nas concentrações de dopamina podem gerar inúmeras doenças, tais como Parkinson e Esquizofrenia. (CHEN, P. Y. *et al.*, 2009; ZHAO; ZHANG; YUAN, 2001).

**Figura 4.** Fórmula estrutural da dopamina.

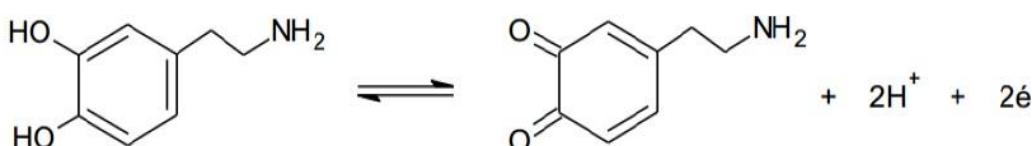


Fonte: (LIMA, A. P. DE, 2017)

Para o diagnóstico desta doença é necessária uma medida muito precisa das amostras biológicas de DP. O fato de esta molécula ser eletroquimicamente ativa faz com que as técnicas eletroanalíticas sejam cada vez mais empregadas para este tipo de análise. (CHEN, P. Y. *et al.*, 2009; ZHAO; ZHANG; YUAN, 2001)

O mecanismo de oxidação eletroquímica da DP é bem discutido na literatura, e é demonstrado na Figura 5. (OLIVEIRA, A. C. D. E., 2004; ZHAO; ZHANG; YUAN, 2001). A oxidação acontece em uma única etapa, que envolve a perda de 2 elétrons e 2 prótons, produzindo um derivado quinônico.

**Figura 5.** Mecanismo da oxidação eletroquímica da dopamina.



Fonte: Oliveira, 2004 (OLIVEIRA, A. C. D. E., 2004).

Alguns fatores podem interferir na análise eletroquímica de DP, como exemplo, a interferência de outros compostos em amostras biológicas, tais como ácido úrico e ácido ascórbico, e que possuem potencial de oxidação eletroquímica próximos ao potencial da dopamina; (SAJID *et al.*, 2016)

Foi reportado por Popa e colaboradores a detecção eletroquímica de dopamina na presença de ácido ascórbico utilizando como eletrodos filmes finos condutivos de diamante. Os autores apresentam limite de detecção de 50 nmol L<sup>-1</sup>. (POPA *et al.*, 1999) Suzuki e colaboradores demonstraram a utilização do eletrodo de diamante dopado com boro (BDD) para a análise qualitativa das mesmas moléculas. (SUZUKI *et al.*, 2007)

Kim e colaboladores demonstraram a detecção eletroquímica de dopamina utilizando um eletrodo de grafeno, produzido a partir do método de Hummer modificado. Segundo os autores, o eletrodo apresentou bom desempenho para a detecção da molécula, mesmo na presença de concentrações suficientes de ácido ascórbico, com limite de detecção de aproximadamente 2,64 µmol L<sup>-1</sup>. (KIM *et al.*, 2010)

Wu e colaboradores demonstraram a determinação simultânea de dopamina e serotonina usando um eletrodo de carbono vítreo quimicamente modificado com nanotubos de carbono.

(WU; FEI; HU, 2003) Sun e colaboradores demonstraram a determinação eletroquímica simultânea de ácido ascórbico, dopamina, e ácido úrico em um eletrodo de carbono vítreo modificado com grafeno e nanopartículas de platina. (SUN *et al.*, 2011).

No entanto, observa-se a necessidade de eletrodos que diminuam o potencial de oxidação da molécula, com intuito de reduzir a possibilidade de oxidação de interferentes em condições similares de detecção, e neste sentido, a modificação das folhas de grafite pode ser uma proposta para resolver este problema.

## **2 Objetivos**

### **2.1 Objetivo geral**

Comparar as mudanças superficiais causadas nas folhas de grafite pirolisado pelos tratamentos por plasma de O<sub>2</sub>, plasma de CO<sub>2</sub> e tratamento eletroquímico, com a folha sem nenhum tratamento, e avaliar a performance destes materiais para aplicação em eletroanálise.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Tratar as superfícies das folhas de grafite com plasmas dos gases O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>;
- Tratar eletroquimicamente as superfícies da folha de grafite em meio ácido;
- Avaliar as superfícies tratadas e comparar com a superfície sem tratamento;
- Comparar os comportamentos eletroquímicos das diferentes superfícies sendo usadas como eletrodo de trabalho em técnicas voltamétricas aplicadas em moléculas com comportamento eletroquimicamente conhecidos.
- Comparar os comportamentos das diferentes superfícies quando aplicados em eletroanálise utilizando a molécula de Dopamina.

### **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, assim como informações referentes ao teor e procedência.

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

<b>Reagente</b>	<b>Teor (%)</b>	<b>Empresa</b>	<b>Origem</b>
Folha de grafite	-	Panasonic	Texas (EUA)
Ácido acético	99,7	Vetec	Rio de Janeiro (Brasil)
Ácido fosfórico	85,0	Vetec	Rio de Janeiro (Brasil)
Ácido perclórico	70,0	Vetec	Rio de Janeiro (Brasil)
Ferricianeto de Potássio	99,0	Synth	Diadema (Brasil)
Ferrocianeto de Potássio	98,5	Synth	Diadema (Brasil)
Hidróxido de Sódio	97,0	Dinâmica	Diadema (Brasil)
Dopamina	$\geq 98,0$	Sigma-Aldrich	St. Louis (EUA)
Cloreto de Hexaamino-rutenio (II)	98,0	Sigma-Aldrich	St. Louis (EUA)
Argônio	99,9	White Martins Co.	Rio de Janeiro (Brasil)
CO <sub>2</sub>	99,9	White Martins Co.	Rio de Janeiro (Brasil)
O <sub>2</sub>	99,9	White Martins Co.	Rio de Janeiro (Brasil)

#### **3.2 Preparação das folhas de grafite**

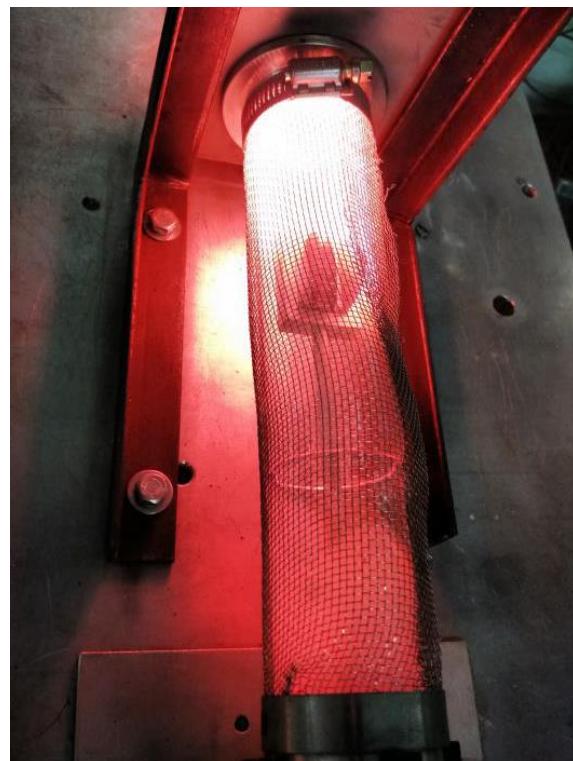
##### **3.2.1 Tratamento por plasma**

As folhas de grafite foram cortadas em pedaços com diâmetro de 3 cm, e foram tratadas com um sistema desenvolvido sob medida de deposição de vapor químico por plasma. (KHARE *et al.*, 2015) A Figura 6 demonstra o sistema de plasma reativo usado para os tratamentos. O sistema apresenta uma bomba rotativa e os gases são admitidos e controlados por uma válvula de agulha. A câmara tubular é evacuada pela bomba rotativa, gerando uma pressão residual

(sem gás) de 7,5 mTorr, e a entrada do gás é controlada pelas válvulas em formato de agulha. (PATIL *et al.*, 2016)

Foram realizadas descargas com plasmas de CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> nas superfícies das folhas de grafite. Para o plasma de CO<sub>2</sub> a descarga durou 15 minutos e a pressão aplicada foi 150 mTorr. Para o plasma de O<sub>2</sub> a descarga durou 2 minutos e a pressão aplicada foi de 50 mTorr. Em ambos os casos, foi incluída na câmara do plasma o gás Argônio na pressão de 350 mTorr.

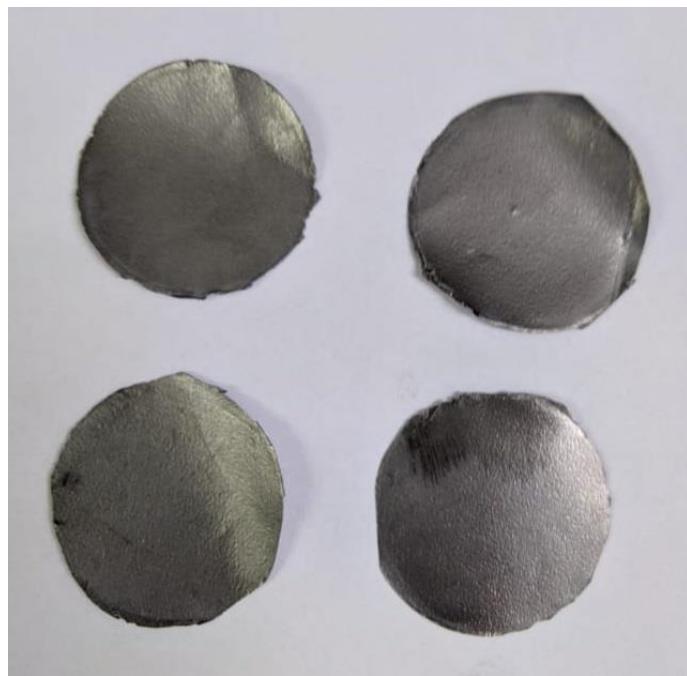
**Figura 6.** Sistema de plasma reativo usado para o tratamento das folhas de grafite



Fonte: (GELAMO *et al.*, 2016)

As descargas com CO<sub>2</sub> geram muitas espécies ionizadas que são ativadas pela radiação micro-ondas, tais como CO, O, CH, OH, e outras, como elétrons livres. Da mesma forma, as descargas com O<sub>2</sub> formam espécies tais como O, OH, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sup>+</sup> e outras espécies em menor proporção. (ICHIKAWA; WU; KANEDA, 1990)

**Figura 7.** Folhas de grafite cortadas para submissão ao tratamento por plasma frio.



Fonte: o Autor.

### 3.2.2 Tratamento eletroquímico

As folhas de grafite são cortadas em pedaços quadrados de 3,0 cm<sup>2</sup>, e utilizadas como eletrodos de trabalho e tratadas em uma voltametria cíclica simples, utilizando como eletrólito uma solução aquosa de ácido. Os ácidos testados foram ácido perclórico (HClO<sub>4</sub>), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ácido clorídrico (HCl) e ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), todos com concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup>. As voltametrias cíclicas foram realizadas na janela de potencial entre -1,0V e + 1,0V com uma velocidade de varredura de 100 mV s<sup>-1</sup>.

## 3.3 Instrumentação

### 3.3.1 Célula eletroquímica

Todos os experimentos foram realizados utilizando uma célula eletroquímica de 5 mL, e uma célula eletroquímica de análise por injeção em batelada (BIA) com volume de 100 mL, ambas desenvolvidas no grupo de pesquisa, construídas com uma impressora 3D utilizando filamento ABS.

Ambas as células apresentam um orifício pequeno, por onde o eletrodo de trabalho planar entra em contato com a solução eletrolítica, sendo vedado por uma tampa no inferior da célula, parafusada com 3 parafusos. A área do eletrodo ( $A = 22,8 \text{ mm}^2$ ) que entra em contato com a solução é delimitada por dois O-rings, com diâmetros internos de 7,7 mm e 5,4 mm respectivamente, dispostos entre o corpo da célula e a superfície do eletrodo de trabalho. Estes O-rings também auxiliam na vedação da célula, evitando vazamentos.

Para a célula de 5 mL, os eletrodos auxiliar e referência são imersos na parte superior. A Figura 8 demonstra a célula utilizada.

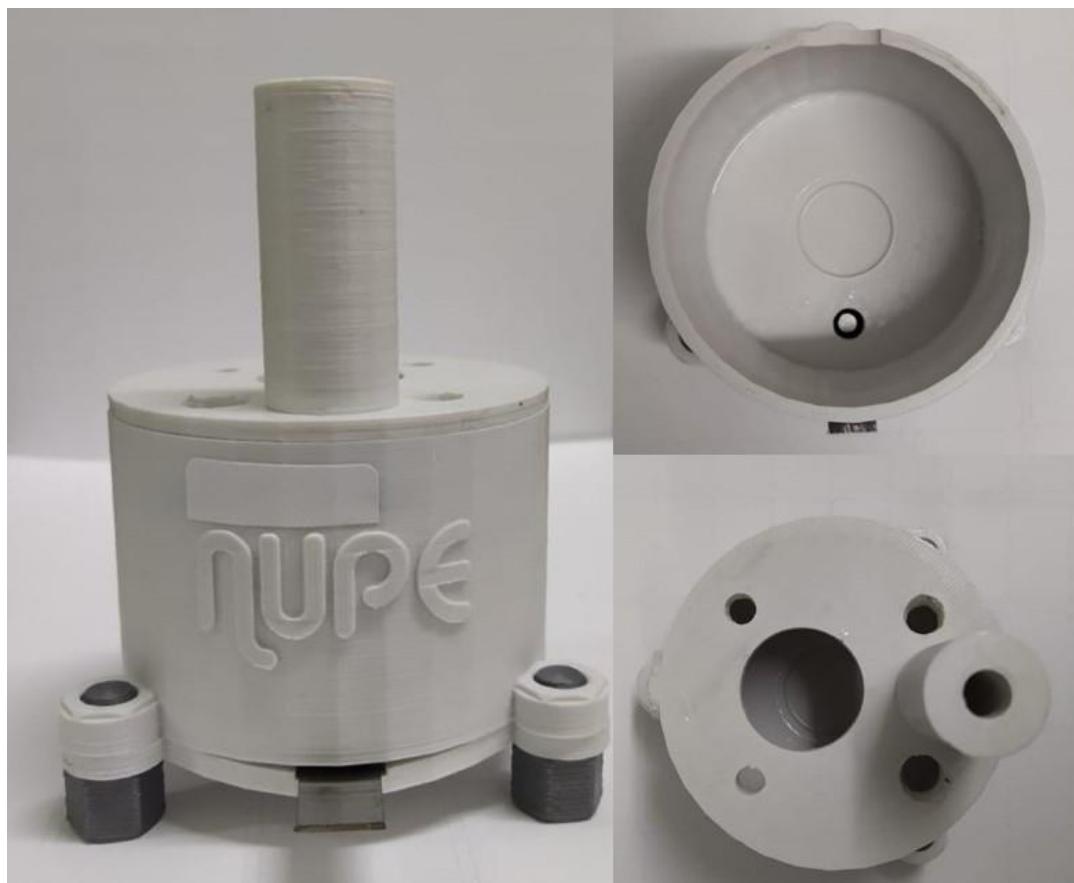
**Figura 8.** Célula eletroquímica de 5 mL.



Fonte: o autor.

A célula de 100 mL para análise por BIA apresenta, além dos itens detalhados acima, uma tampa na parte superior da célula com suporte para a ponteira da micropipeta eletrônica disposta na configuração wall-jet, e orifícios para encaixe dos eletrodos auxiliar e referência. (CARDOSO *et al.*, 2018) A distância entre a ponta da micropipeta e o eletrodo de trabalho foi mantida constante em aproximadamente 2 mm. (BRETT; BRETT; MITOSERIU, 1995) A Figura 9 demonstra a célula BIA utilizada. Uma micropipeta eletrônica (Eppendorf Multipipette) foi usada para realizar injeções com volumes e velocidades de injeção controladas. Ela permite injeções de volumes entre 10 e 1000  $\mu\text{L}$  e velocidades de injeções que variam entre 28 e  $345 \mu\text{L s}^{-1}$ . A Figura 10 demonstra o sistema BIA montado.

**Figura 9.** Célula eletroquímica para análises BIA, de 100 mL.



Fonte: o autor

**Figura 10.** Sistema BIA.



Fonte: o autor.

Foi utilizado como referência um eletrodo miniaturizado de Ag/AgCl/KCl<sub>(sat.)</sub> construído no próprio laboratório. O procedimento se baseia na imersão de um fio de prata em solução aquosa de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e na aplicação de um potencial de +0,3 V por 2 h, causando a eletrodeposição de AgCl (PEDROTTI; ANGNES; GUTZ, 1996). Como eletrodo auxiliar, foi utilizado um fio de platina.

### 3.3.2 Medidas eletroquímicas

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando um potenciómetro Autolab PGSTAT128N, controlado pelo software NOVA 1.11, que é responsável pela aquisição dos dados. A técnica de voltametria cíclica (CV) foi utilizada para estudo do comportamento eletroquímico da dopamina e da sonda [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>/[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>. A técnica de amperometria foi aplicada para estudos quantitativos envolvendo a molécula de dopamina. Todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente e na presença de oxigênio atmosférico dissolvido.

### 3.3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS, do inglês *electrochemical impedance spectroscopy*) é uma técnica desenvolvida para fornecer características elétricas de grande importância na eletroquímica, com relação à interface eletrodo/solução. (CARVALHO; ANDRADE; BUENO, 2006) O método permite medidas em diferentes materiais sem causar danos ao material estudado. Ela consiste na aplicação de um estímulo elétrico contínuo ao eletrodo de trabalho (que pode ser voltagem ou corrente), onde é sobreposto um estímulo elétrico alternado de baixa amplitude à uma frequência. Esta aplicação permite a obtenção da resistência de materiais que conduzem eletricidade. (SILVA, 2017)

Com objetivo de avaliar o comportamento relacionado à resistência à transferência de carga ( $R_{ct}$ ), foi aplicada a técnica de EIS. O experimento foi realizado em potencial fixo de circuito aberto e os dados foram coletados em frequências entre  $10^4$  e  $10^{-2}$  Hz, com sinal de amplitude de 1,0 mV e 10 pontos de frequência por década.

### 3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A microscopia eletrônica de varredura (SEM, do inglês *Scanning Electron Microscopy*) é uma técnica aplicada para identificação de morfologias superficiais. Ela se baseia na

incidência de um feixe de elétrons sobre a amostra, e a detecção dos elétrons espalhados. Estes elétrons se deslocam pela superfície por várias vezes, posteriormente são deslocados para fora dela. A imagem que se observa é formada pelo deslocamento dos elétrons incididos para fora da amostra. Amostras não condutoras devem ser recobertas por uma camada metálica fina.

Dois tipos de colisão podem ocorrer quando o feixe de elétrons incide sobre a amostra. As colisões podem ser inelásticas, que promovem a transferência de energia dos elétrons para a amostra, ou elásticas, onde somente a trajetória dos elétrons é modificada, fazendo com que estes sejam retroespalhados. (LIMA, 2013)

As superfícies foram avaliadas usando um microscópio eletrônico de varredura TESCAN Vega 3, com energia de feixe de elétrons de 20 kV, controlado pelo software Vega TC.

### **3.3.5 Espectroscopia Infravermelho**

Na espectroscopia de infravermelho no modo ATR, o feixe de radiação passa pelo cristal de ATR, que é um meio mais denso, para a amostra, que é um meio menos denso, onde ocorre uma reflexão. Este cristal proporciona uma análise direta e não destrutiva, sem necessidade de preparo de amostra. (SKOOG; HOLLER, 2001) Foi utilizado um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) MIR/FIR (PerkinElmer, Waltham, USA), com ATR.

### **3.3.6 Espectroscopia Raman**

Durante a incidência de radiação em um meio transparente, frações do feixe incidido são espalhadas em todas as direções. O espectro Raman é obtido ao irradiar um laser de radiação monocromática visível na amostra. Durante a irradiação, o espectro espalhado é medido a um ângulo de 90°. Esta técnica de caracterização não é destrutiva. (SKOOG; HOLLER, 2001)

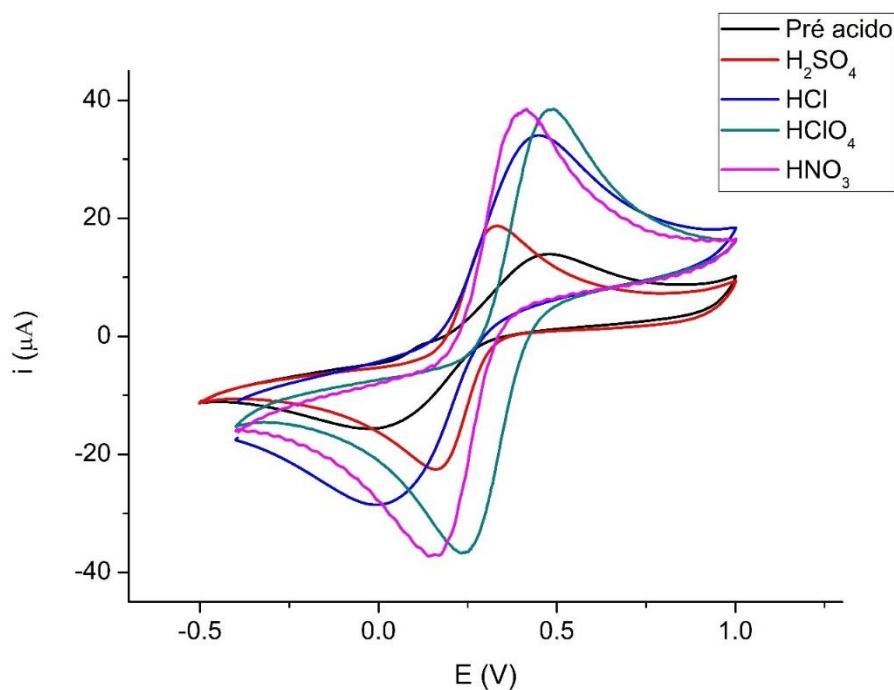
O espectro Raman foi obtido em um espectofotômetro Horiba Scientific, LabRAM HR Evolution, com um laser de He-Ne 633 nm vermelho, controlado pelo software LabSpec 6.

## 4 Resultados e Discussões

### 4.1 Otimização ácida

Com objetivo de verificar o melhor ácido para tratamento eletroquímico das folhas de grafite, foram realizados testes com quatro ácidos diferentes, e a Figura 11 apresenta os resultados. Os ácidos usados foram sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), clorídrico ( $\text{HCl}$ ), perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) e nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), todos com concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Todas as superfícies tratadas foram utilizadas como eletrodo de trabalho numa voltametria cíclica utilizando o par redox de comportamento eletroquímico conhecido  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , com concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , usando como eletrólito uma solução de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{KCl}$ .

**Figura 11.** Voltamogramas cíclicos para os diferentes tratamentos ácidos da folha de grafite, usando o par redox  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ .



É observado que após o tratamento com todos os ácidos, o perfil eletroquímico apresenta maior reversibilidade eletroquímica. Os valores de  $\Delta E_{\text{pico}}$ , assim como  $E/2$  e  $i_{\text{pa}}$  e  $i_{\text{pc}}$ .

Tabela 2 Comparação dos tratamentos ácidos.

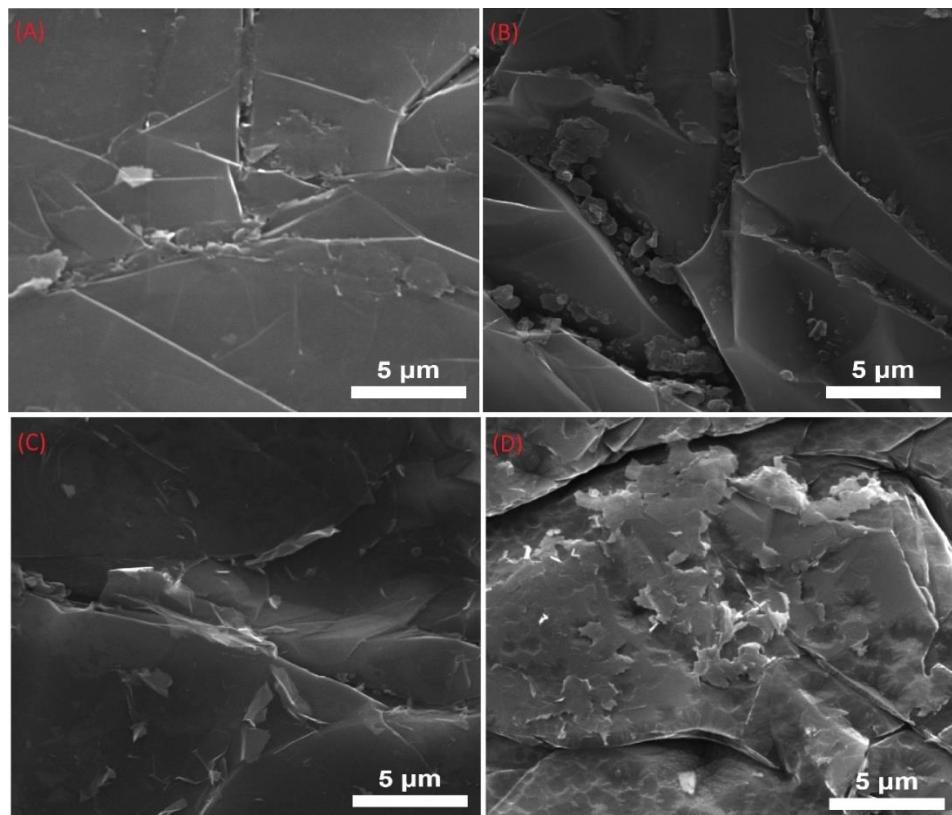
	$\Delta E$ (V)	$E/2$ (V)	$i_{pa}$ ( $\mu A$ )	$i_{pc}$ ( $\mu A$ )	$i_{pa}/i_{pc}$
Sem tratamento	0,48	0,31	12,79	-9,96	1,28
$H_2SO_4$	0,17	0,23	19,05	-19,70	0,96
$HCl$	0,43	0,30	29,22	-20,51	1,42
$HClO_4$	0,24	0,37	36,29	-36,14	1,00
$HNO_3$	0,25	0,31	35,74	-35,08	1,01

Os valores apresentados na tabela demonstram que qualquer ácido poderia ser escolhido para o tratamento eletroquímico, pois proporcionam uma melhor relação de reversibilidade eletroquímica (menor  $\Delta E$  e razão  $i_{pa}/i_{pc}$  próxima a 1) quando comparados com o eletrodo sem tratamento. O ácido escolhido para o tratamento eletroquímico foi o  $HClO_4$ , pois além da melhora na reversibilidade no processo de oxirredução, resultou em maior sinal de corrente

#### 4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As superfícies das folhas de grafite tratadas por plasma de gás carbônico (GP  $CO_2$ ), por plasma de gás oxigênio (GP  $O_2$ ), tratada eletroquimicamente (GP E) e a folha sem tratamento (GP) foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, e as imagens são apresentadas na Figura 12.

**Figura 12.** Microscopia eletrônica de varredura (SEM). Imagens aumentadas 10,000x das superfícies das folhas de grafite sem tratamento (A), tratada eletroquimicamente (B), tratada com plasma frio de O<sub>2</sub> (C), e tratada com plasma frio de CO<sub>2</sub> (D).

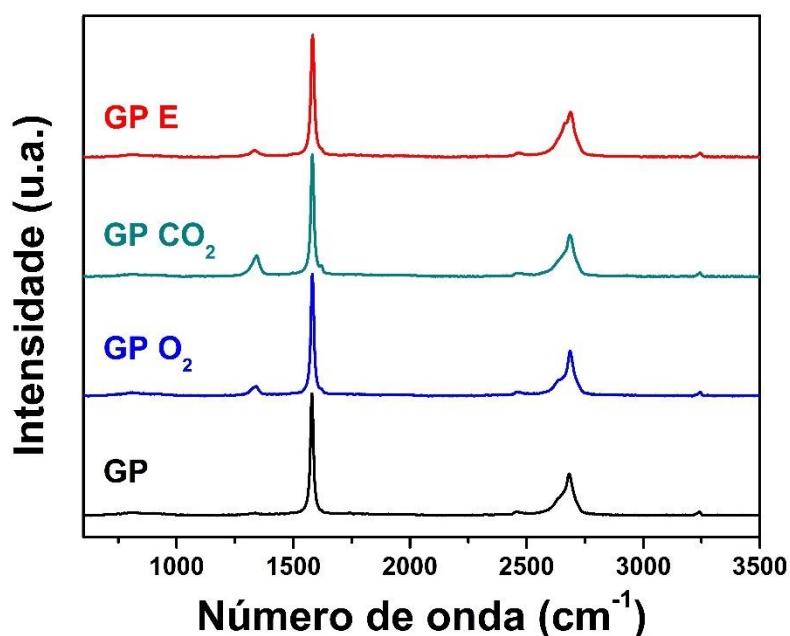


Na Figura 12 A podem ser vistas várias camadas finas bem definidas, que são características de materiais grafíticos sem nenhum tratamento. (KWON; VIDIC; BORGUET, 2002) Na Figura 12 B é possível identificar uma leve raspagem do grafite, provocando a formação de fragmentos de tamanhos menores entre as lâminas de grafite. O mesmo perfil é observado após o tratamento da folha de grafite com plasma frio de O<sub>2</sub> (Figura 12 C), mas com fragmentos espalhados aleatoriamente pela superfície do grafite. A imagem mostra defeitos que resultam na formação de fragmentos menores, e consequentemente um aumento da área superficial. Após o tratamento com plasma frio de CO<sub>2</sub> (Figura 12 D), a superfície da folha de grafite apresentou um aumento da rugosidade entre as camadas, e uma deformação das extremidades, assegurando um aumento ainda maior da área superficial, quando comparado com o tratamento com plasma frio de O<sub>2</sub>. (KWON; VIDIC; BORGUET, 2002; WANG, S. C.; CHANG; YUAN, 2009).

### 4.3 Espectroscopia Raman

Foi aplicada a técnica de Espectroscopia Raman para todas as superfícies, e o espectro obtido está apresentado na Figura 13.

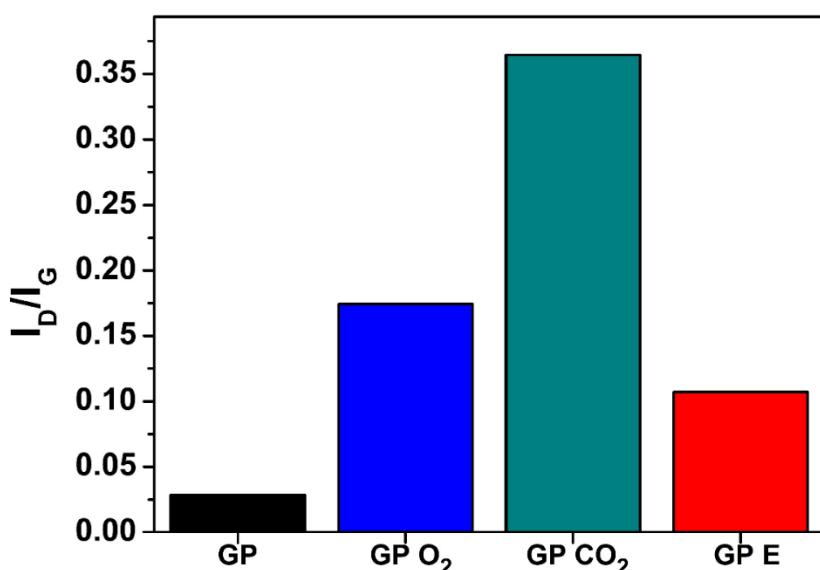
**Figura 13.** Espectro Raman das folhas de grafite sem tratamento (GP), após tratamento eletroquímico (GP E), após tratamento por plasma frio de O<sub>2</sub> (GP O<sub>2</sub>) e após tratamento por plasma frio de CO<sub>2</sub> (GP CO<sub>2</sub>).



O perfil do espectro Raman de materiais carbonáceos é bem conhecido, e o espectro apresenta duas bandas características. A banda G é localizada em torno de 1581 cm<sup>-1</sup> nas folhas tratadas e não tratadas, como pode ser visualizado na Figura 13. Esta banda representa o alargamento da ligação C=C em átomos de carbono hibridizados em sp<sup>2</sup>, que compõem a estrutura bidimensional das camadas do grafite. A outra banda é denominada D, e representa os defeitos no plano bidimensional, pela formação de ligações sp<sup>3</sup>. Ela é geralmente encontrada próximo de 1338 cm<sup>-1</sup>, e é bem baixo na superfície de grafite não tratada (GP). A folha tratada por plasma de CO<sub>2</sub> apresentou o maior número de defeitos superficiais, o que é claramente demonstrado no espectro Raman. As superfícies tratadas por plasma de O<sub>2</sub> e tratada eletroquimicamente apresentaram valores intermediários de intensidade da banda D, quando comparados com os outros, o que corresponde a defeitos significativos na estrutura do material.

Uma importante ferramenta para comparar a relação de defeitos em materiais carbonáceos é a relação  $I_D/I_G$ , que demonstra a correlação de intensidade entre estas duas bandas. Esta relação é demonstrada na Figura 14. Uma maior relação  $I_D/I_G$  está relacionada à um maior número de defeitos. (BOKOBZA; BRUNEL; COUZI, 2014; PATIL *et al.*, 2016).

**Figura 14.** Relação  $I_D/I_G$  das folhas de grafite sem tratamento (GP), após tratamento eletroquímico (GP E), após tratamento por plasma frio de O<sub>2</sub> (GP O<sub>2</sub>) e após tratamento por plasma frio de CO<sub>2</sub> (GP CO<sub>2</sub>).



A Figura 14 mostra claramente que a folha tratada com plasma frio de CO<sub>2</sub> apresenta maior quantidade de defeitos, seguida pela folha tratada com plasma frio de O<sub>2</sub>, e posteriormente pela folha tratada eletroquimicamente, com uma intensidade pouco menor.

Durante as descargas com plasma de CO<sub>2</sub>, várias espécies ionizadas são geradas pela radiação micro-ondas, tais como CO, O, CH, OH, e outras espécies de radicais livres, contribuindo para a formação de defeitos, quebrando as ligações C=C da superfície do grafite e removendo espécies voláteis.

Da mesma forma, as descargas de plasma de O<sub>2</sub> levam a formação de O, OH e CO, assim como outras espécies de radicais livres, o que também resulta na quebra da ligação C=C e prováveis oxidações. (KHARE *et al.*, 2015; PATIL *et al.*, 2016) A maior intensidade na banda de defeitos na superfície da folha de grafite tratada com plasma frio de CO<sub>2</sub> pode ser devido ao

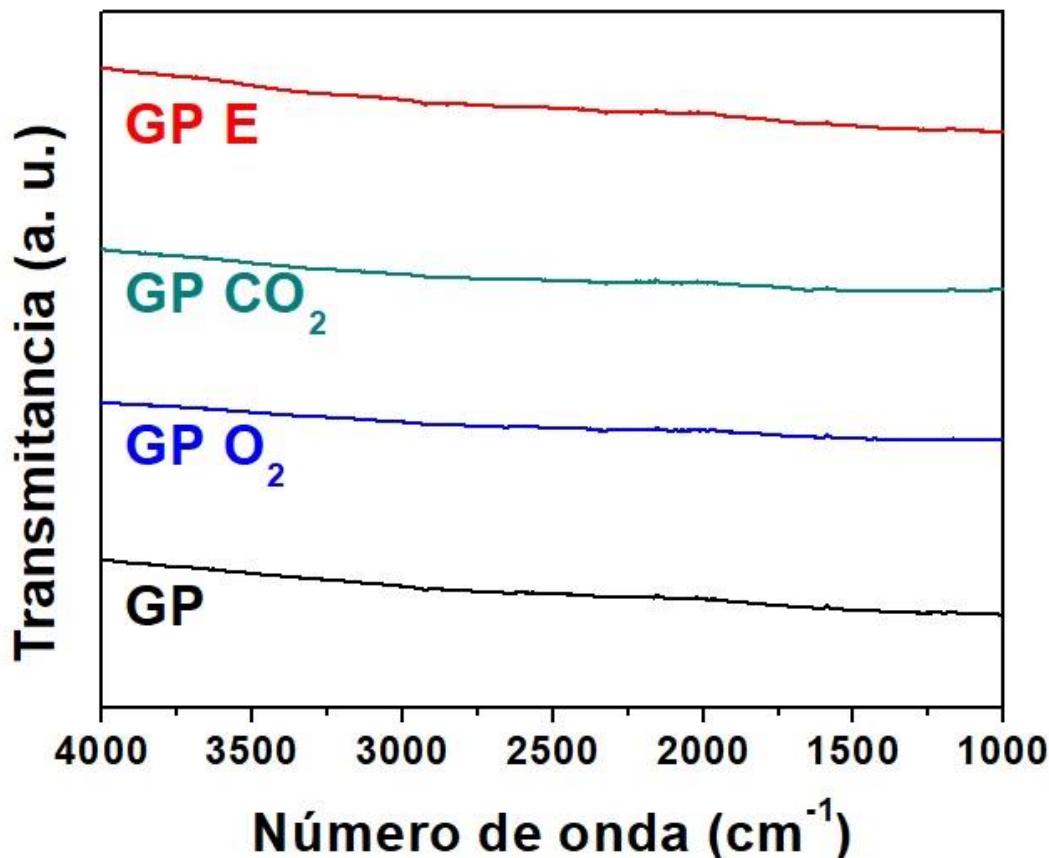
maior tempo de exposição ao plasma (GP CO<sub>2</sub> 15 min e GP O<sub>2</sub> 2 min). Este estudo condiz com o verificado nas figuras de MEV.

#### 4.4 Espectroscopia Infravermelho

Na espectroscopia de infravermelho não foi possível verificar a geração de nenhum grupo funcional, como pode ser observado na Figura 15.

Pode ser observado que o mesmo perfil obtido para a folha sem tratamento (GP) é apresentado para todos os tratamentos das folhas (GP E, GP O<sub>2</sub> e GP CO<sub>2</sub>), sem nenhuma banda sendo formada, demonstrando que não há formação de novos grupos funcionais na superfície dos eletrodos.

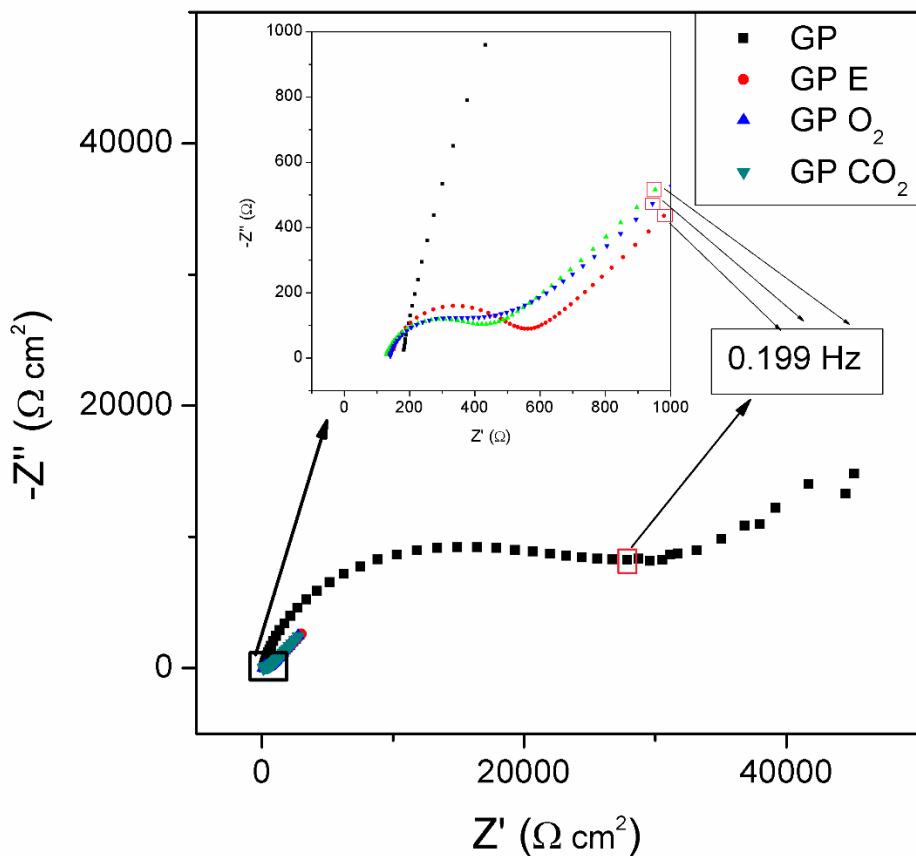
**Figura 15.** Espectro de infravermelho para os eletrodos sem tratamento (GP), após tratamento eletroquímico (GP E), após tratamento por plasma frio de O<sub>2</sub> (GP O<sub>2</sub>) e após tratamento por plasma frio de CO<sub>2</sub> (GP CO<sub>2</sub>),



#### 4.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Um dos gráficos obtidos pela impedância é o diagrama de Nyquist ( $Z''$  vs  $Z'$ ), e ele é obtido através das medidas de EIS. O diagrama de Nyquist para as superfícies tratadas e não tratada é apresentado na Figura 16.

**Figura 16.** Diagramas de Nyquist para os eletrodos sem tratamento (GP), após tratamento eletroquímico (GP E), após tratamento por plasma frio de  $O_2$  (GP  $O_2$ ) e após tratamento por plasma frio de  $CO_2$  (GP  $CO_2$ ), no intervalo de frequência entre 0,1 Hz e 50.000 Hz, com amplitude de 10 mV.

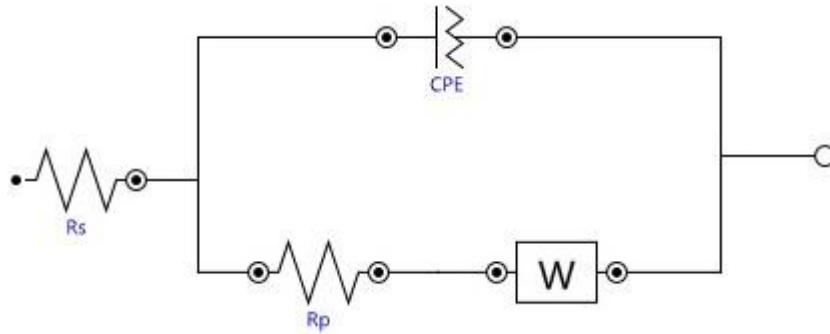


É observado um semicírculo na região de alta frequência, e extrapolando para a região da impedância real, pode ser adquirida a resistência à transferência de carga ( $R_{ct}$ ), que corresponde ao processo de transferência de carga. Este processo pode ser eletricamente descrito pela resistência em paralelo com um capacitor (que corresponde a transferência de carga) e pela dupla camada elétrica (interface eletrodo/eletrolito), respectivamente.

Nas regiões de frequência intermediária é observada uma relação linear, com ângulo de aproximadamente  $45^\circ$ , o que corresponde à região da difusão semi-infinita das espécies de

Warburg. O circuito de Randles foi proposto como equivalente ao perfil apresentado no diagrama de Nyquist, e este circuito é apresentado na Figura 17. (GERISCHER, 1961)

**Figura 17.** Circuito de Randles, proposto como equivalente para os sistemas estudados.



Os perfis observados foram parecidos para todos as superfícies da folha de grafite. Para todos os tratamentos, observa-se uma queda repentina do tamanho do semicírculo, o que indica menores valores de  $R_{ct}$ . Os valores de  $R_{ct}$  são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 3.** Valores obtidos das medidas de EIS.

	$Rs (\Omega \text{ cm}^2)$	$R_{ct} (\Omega \text{ cm}^2)$
GP	166	24964
GP E	142	405
GP O <sub>2</sub>	126	301
GP CO <sub>2</sub>	150	267

O valor de resistência à transferência de carga obtida para GP E ( $405 \Omega \text{ cm}^2$ ) é próximo ao obtido para GP O<sub>2</sub> ( $301 \Omega \text{ cm}^2$ ) e GP CO<sub>2</sub> ( $267 \Omega \text{ cm}^2$ ). Todas as superfícies tratadas apresentam valores menores de  $R_{ct}$  (como pode ser visto na Figura 15) quando comparadas com a folha sem nenhum tratamento (GP), que apresentou valor de  $R_{ct}$  de  $24\ 964 \Omega \text{ cm}^2$ . Estes resultados corroboram com o que foi apresentado no espectro Raman. O menor valor de  $R_{ct}$  é encontrado no eletrodo que apresentou maior quantidade de defeitos na superfície (GP CO<sub>2</sub>). Além disso, de acordo com as medidas de impedância, a ordem crescente dos valores de resistência à transferência de carga é GP CO<sub>2</sub>, GP O<sub>2</sub>, GP E, e GP, respectivamente.

Posteriormente, os valores obtidos de  $R_{ct}$  foram usados para obter as constantes heterogêneas de transferência de elétrons, para os eletrodos, conforme a equação:

$$k^0 = \frac{RT}{n^2 F^2 R_{ct} C}$$

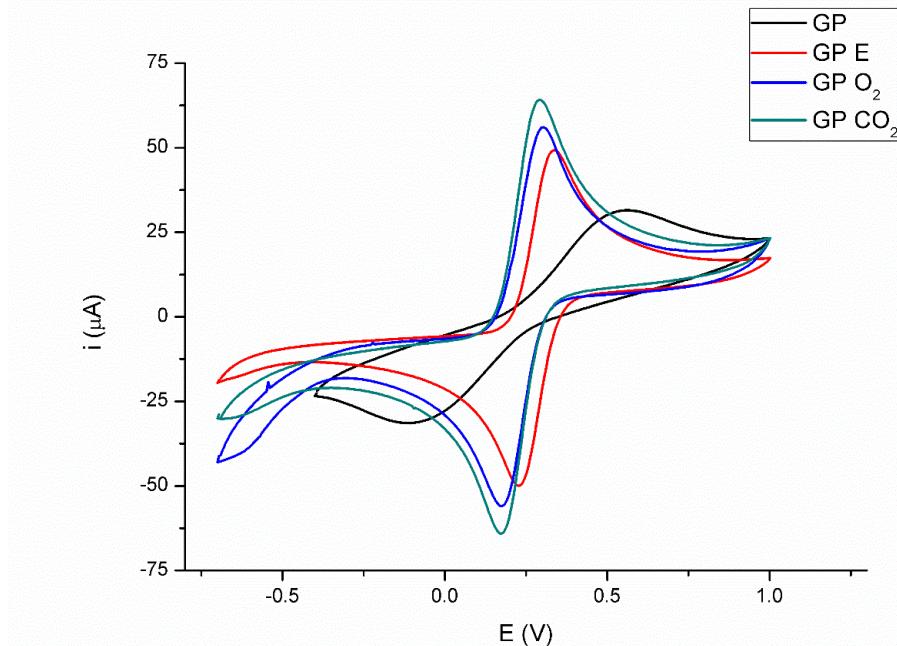
Na qual R é a constante dos gases ( $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ), T é a temperatura (298.15 K), n é o número de elétrons envolvidos na reação (1), F é a constante de Faraday ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $R_{ct}$  são os valores obtidos para resistência à transferência de carga ( $\Omega$ ), e C a concentração do par redox ferri/ferrocianeto de potássio. (BARD; FAULKNER; BAGOTSKY, 2001)

Os valores obtidos de  $k^0$  para os eletrodos de GP, GP E, GP O<sub>2</sub> e GP CO<sub>2</sub> foram de  $2,13 \times 10^{-7}$ ,  $1,32 \times 10^{-5}$ ,  $1,77 \times 10^{-5}$  e  $1,99 \times 10^{-5}$  respectivamente. Um sistema com valor baixo de  $k^0$  alcançará o equilíbrio num período maior de tempo, enquanto um sistema com valor alto de  $k^0$  atingirá o equilíbrio em um período menor de tempo. Desta forma, o eletrodo que apresenta transferência de carga mais rápida é GP CO<sub>2</sub>, sendo seguido por GP O<sub>2</sub>, GP E, e GP. (BARD; FAULKNER; BAGOTSKY, 2001)

#### 4.6 Estudos voltamétricos preliminares: [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>/[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>

Com objetivo de observar os perfis voltamétricos para a reação de oxirredução de uma molécula com comportamento eletroquímico conhecido, foram realizadas voltametrias cíclicas para a sonda [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>/[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>, com concentração de 0,1 mmol L<sup>-1</sup>, usando como eletrólito uma solução de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de KCl. Foram usados e comparados como eletrodos de trabalho as superfícies da folha de grafite sem tratamento, após tratamento eletroquímico, após tratamento por plasma frio de O<sub>2</sub> e plasma frio de CO<sub>2</sub>. A Figura 18 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos.

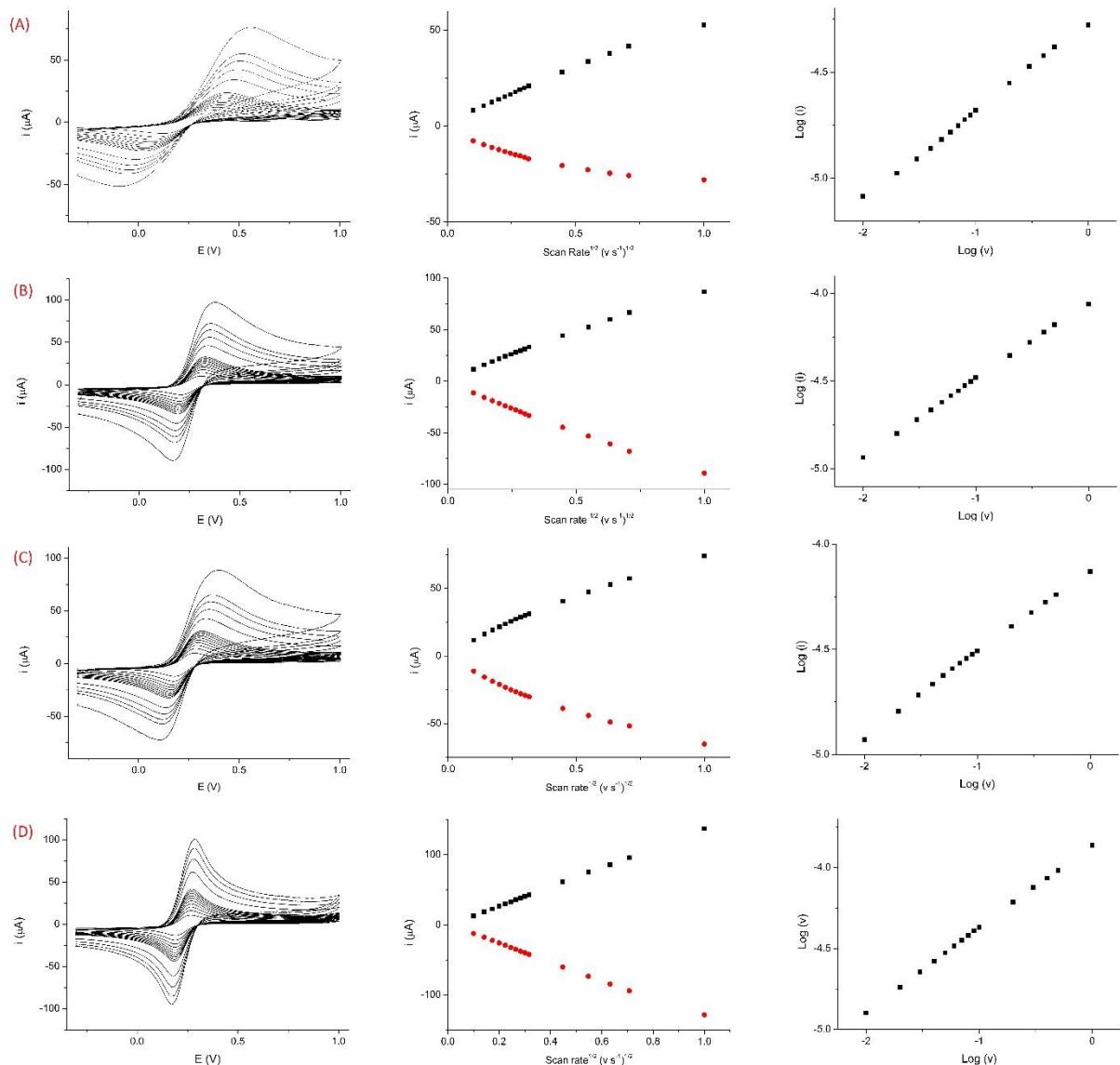
**Figura 18.** Voltamogramas cíclicos obtidos para 0,1 mmol L<sup>-1</sup> [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>/[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> nos eletrodos de folha de grafite sem tratamento (GP), após tratamento eletroquímico (GP E), após tratamento por plasma frio de O<sub>2</sub> (GP O<sub>2</sub>) e após tratamento por plasma frio de CO<sub>2</sub> (GP CO<sub>2</sub>).



É evidente que há uma mudança no perfil dos voltamogramas dos eletrodos tratados, quando comparados ao eletrodo sem nenhum tratamento. Os valores de  $\Delta E_{\text{pico}}$  foram 0,664, 0,105, 0,130 e 0,114 para os eletrodos GP, GP E, GP O<sub>2</sub> e GP CO<sub>2</sub>, respectivamente. Isto confirma os resultados anteriores, de que a resistência à transferência de carga é muito menor para as superfícies tratadas. Como pode ser observado, existe uma pequena diferença no sinal de corrente obtido, demonstrando que o melhor eletrodo, de acordo com os testes realizados até então, é o GP CO<sub>2</sub>. Portanto, a melhora no perfil voltamétrico do par redox pode ser explicada pelo maior número de defeitos na superfície da folha de grafite, que já foi discutida na literatura. (BANKS *et al.*, 2005; JI *et al.*, 2006)

Com objetivo de investigar a cinética envolvida na transferência de carga para cada tratamento, foi realizado o estudo da velocidade de varredura na voltametria cíclica, entre as velocidades 10 e 1000 mV s<sup>-1</sup>. Este experimento também foi realizado usando o par redox [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>/[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>, com concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup>, usando como eletrólito uma solução de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de KCl. Os resultados são apresentados na Figura 19.

**Figura 19.** Coluna esquerda: Voltamogramas cíclicos de  $1 \text{ mmol L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de KCl, de 10 a  $1000 \text{ mV s}^{-1}$  obtido para (A) GP, (B) GP E, (C) GP O<sub>2</sub>, e (D) GP CO<sub>2</sub>. Coluna central: gráfico corrente (*i*) versus raiz quadrada da velocidade de varredura (*v*). Coluna direita: Gráfico de log (*i*) versus log (*v*).



O perfil observado indica que ambos os processos de oxidação e redução apresentam uma relação linear da corrente do pico *versus* a raiz quadrada da velocidade de varredura, para todos os eletrodos (tratados e não tratados). Tal comportamento demonstra que a reação eletroquímica é controlada pelo processo de difusão da espécie  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  em direção à superfície do eletrodo.

Em concordância, observa-se que os gráficos de log (*i*) *versus* log (*v*) apresentam uma relação linear para todos os eletrodos, com coeficiente angular próximo a 0,5 (Tabela 3), o que

confirma que a difusão das espécies é o que limita a velocidade da reação. De acordo com a equação  $I_p = Kv^x$ , valores de x iguais a 1,0 e 0,5 são esperados para processos de eletrodos governados por, respectivamente, adsorção e difusão. (GOSSER, 1994)

Com estas informações, também é possível afirmar que os tratamentos aplicados não afetam o processo de transporte de massa do par redox nas superfícies das folhas de grafite avaliadas. (MONTES *et al.*, 2014; MONTES; RICHTER; MUÑOZ, 2012; STREETER *et al.*, 2008)

**Tabela 4.** Resultados dos gráficos de log (i) versus log (v).

	Coeficiente angular	R <sup>2</sup>
GP	0,41	0,99
GP E	0,43	0,99
GP O <sub>2</sub>	0,39	0,99
GP CO <sub>2</sub>	0,51	0,99

A partir deste experimento também é possível estimar as áreas efetivas dos eletrodos. De acordo com a equação de Randles-Sevcik, existe uma relação entre a área ativa do eletrodo com a corrente de pico nos sistemas reversíveis, que tenham a transferência de massa controlada pela difusão. A equação de Randles-Sevcik pode fornecer a área efetiva de um eletrodo de trabalho desde que se conheça os seguintes valores: número de elétrons envolvidos na reação, coeficiente de difusão, concentração da espécie electroativa, velocidade de varredura e corrente de pico em uma determinada temperatura.(OLDHAM, 1979; RANDLES, 1948; ŠEVČÍK, 1948) Tal equação é apresentada abaixo:

$$I_p = 2,687 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C_0 v^{1/2}$$

Que também pode ser escrita como:

$$B = 2,687 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C_0$$

$$\Downarrow \\ I_p \propto v^{1/2}$$

Onde A é a área efetiva do eletrodo (cm<sup>2</sup>), i<sub>p</sub> é a corrente de pico (Ampere), n é o número de elétrons envolvidos na reação, v é a velocidade de varredura (V s<sup>-1</sup>), D é o coeficiente de difusão

da espécie eletrolítica ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ) ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) e  $C_0$  é a concentração das espécies ( $\text{mol cm}^{-3}$ ).

Os valores das variáveis para o sistema estudado são:  $n= 1$ ;  $C_0= 1 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$ ;  $D= 6,39 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . (ZOSKI, 2007) Os valores de coeficiente angular das retas dos gráficos de velocidade de varredura, assim como os valores calculados de área ativa são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 5.** Estimativa da área efetiva dos eletrodos.

	Coeficiente angular	Área efetiva ( $\text{cm}^2$ )
GP	$5,14 \times 10^{-5}$	0,077
GP E	$8,47 \times 10^{-5}$	0,125
GP O <sub>2</sub>	$6,91 \times 10^{-5}$	0,102
GP CO <sub>2</sub>	$1,32 \times 10^{-4}$	0,194

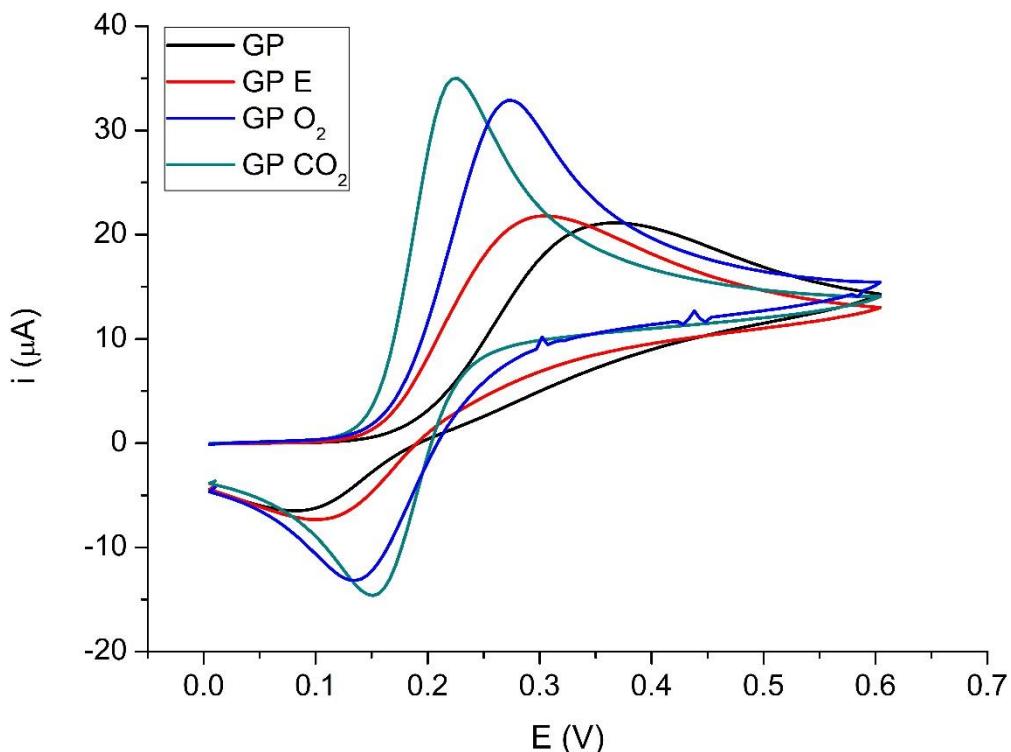
Nota-se que todos os tratamentos proporcionaram um aumento na área ativa dos eletrodos, sendo novamente o tratamento por plasma de CO<sub>2</sub> o que causa uma maior modificação na folha de grafite.

#### 4.7 Estudos voltamétricos preliminares: Dopamina

Com o objetivo de confirmar a possibilidade de aplicação dos eletrodos propostos em eletroanálise, foi escolhida como analito a molécula de dopamina, que é considerada um analito modelo. (SIMS *et al.*, 2010) Os testes foram feitos usando como eletrólito o tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup>, como é demonstrado em alguns trabalhos da literatura, em pH 7,0. (ALOTHMAN *et al.*, 2010; HUANG *et al.*, 2008)

Inicialmente foram realizadas voltametrias cíclicas para todas os eletrodos tratados com plasma e o eletrodo tratado eletroquimicamente, assim como o eletrodo sem tratamento. Os voltamogramas são apresentados na Figura 20.

**Figura 20.** Voltamogramas cíclicos obtidos para 0,5 mmol L<sup>-1</sup> de dopamina nos eletrodos de folha de grafite sem tratamento (GP), após tratamento eletroquímico (GP E), após tratamento por plasma frio de O<sub>2</sub> (GP O<sub>2</sub>) e após tratamento por plasma frio de CO<sub>2</sub>.



Como podemos ver na imagem, mais uma vez, as superfícies tratadas apresentaram melhora nas respostas eletroquímicas para a detecção de Dopamina. O valor de  $\Delta E_{\text{pico}}$  obtido para a superfície não tratada (GP) reduz de 0,28V para 0,19V, 0,14V e 0,0075V nos eletrodos GP E, GP O<sub>2</sub> e GP CO<sub>2</sub>, respectivamente.

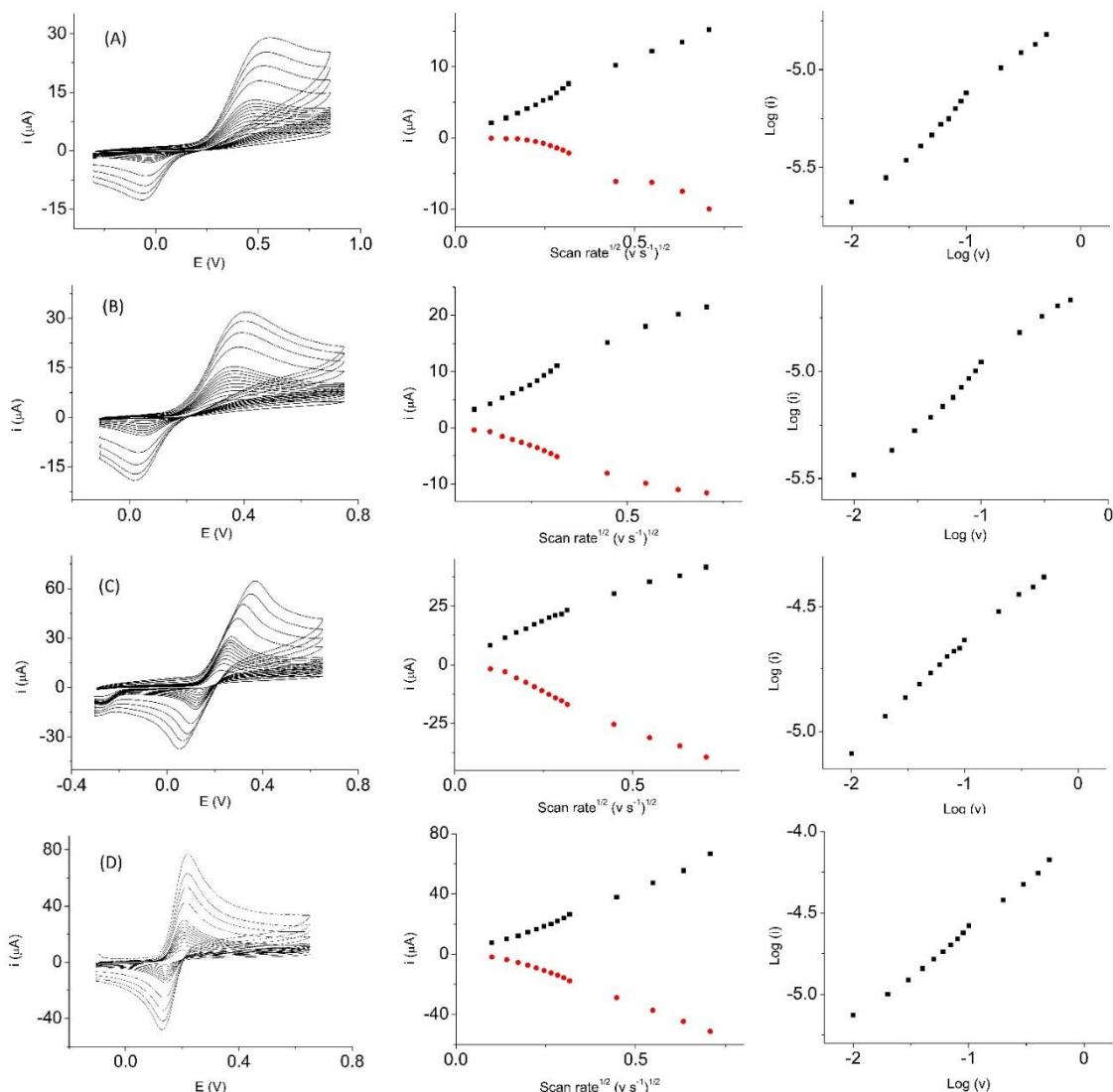
A corrente de oxidação aumenta drasticamente nas superfícies tratadas por plasma frio, com antecipação do potencial de pico de oxidação, especialmente para a superfície tratada com plasma frio de CO<sub>2</sub>, que deslocou 141 mV quando comparada com a superfície sem nenhum tratamento.

Os voltamogramas cíclicos nas folhas de grafite sem tratamento e tratada eletroquimicamente apresentaram curvas mais achatadas, ao contrário das curvas em formato de pico observadas nos voltamogramas para os eletrodos tratados com plasma frio. A maior quantidade de defeitos gerada pelo tratamento com descargas de plasma frio de CO<sub>2</sub>, e observada pela espectroscopia Raman, resultou numa melhora na atividade eletroquímica das superfícies de GP CO<sub>2</sub> (antecipação do potencial de oxidação e menor valor de  $\Delta E_{\text{pico}}$ ). De forma similar, as descargas de plasma de O<sub>2</sub> geraram um número maior de defeitos do que o

tratamento eletroquímico, o que consequentemente levou a uma melhora na atividade eletroquímica.

Da mesma forma, com o objetivo de investigar a cinética envolvida na transferência de carga para cada eletrodo, foi realizado o estudo da velocidade de varredura na voltametria cíclica, entre as velocidades 10 e 500 mV s<sup>-1</sup>. Este experimento foi realizado usando a molécula de dopamina, com concentração de 0,05 mmol L<sup>-1</sup>. A Figura 21 mostra os resultados obtidos.

**Figura 21.** Coluna esquerda: Voltamogramas cílicos de 0,5 mmol L<sup>-1</sup> dopamina em 0,1 mol L<sup>-1</sup> de Tampão fosfato, pH 7,2, de 10 a 500 mV s<sup>-1</sup> obtido para (A) GP, (B) GP E, (C) GP O<sub>2</sub> e (D) GP CO<sub>2</sub>. Coluna central: gráfico corrente (*i*) versus raiz quadrada da velocidade de varredura (*v*). Coluna direita: Gráfico de Log (*i*) versus Log (*v*).



O perfil apresentado é parecido com o observado com a sonda  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ . Ambos os processos, oxidação e redução, apresentam relação linear entre a corrente de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura para todas as superfícies estudadas, o que indica que há uma combinação de difusão e adsorção das espécies, de acordo com a equação de Randles-Sevcik. Além disso, o gráfico de  $\log(i)$  versus  $\log(v)$  obtido em todas as superfícies das folhas de grafite apresentam relação linear, novamente com inclinações próximas a 0,5, confirmando que a reação é controlada pelo processo de difusão das espécies. (GOSSER, 1994) Neste sentido, fica evidente que a contribuição da difusão pode sugerir ‘melhora na atividade eletroquímica’ nas superfícies das folhas de grafite é insignificante.

## 4.8 Aplicação em eletroanálise

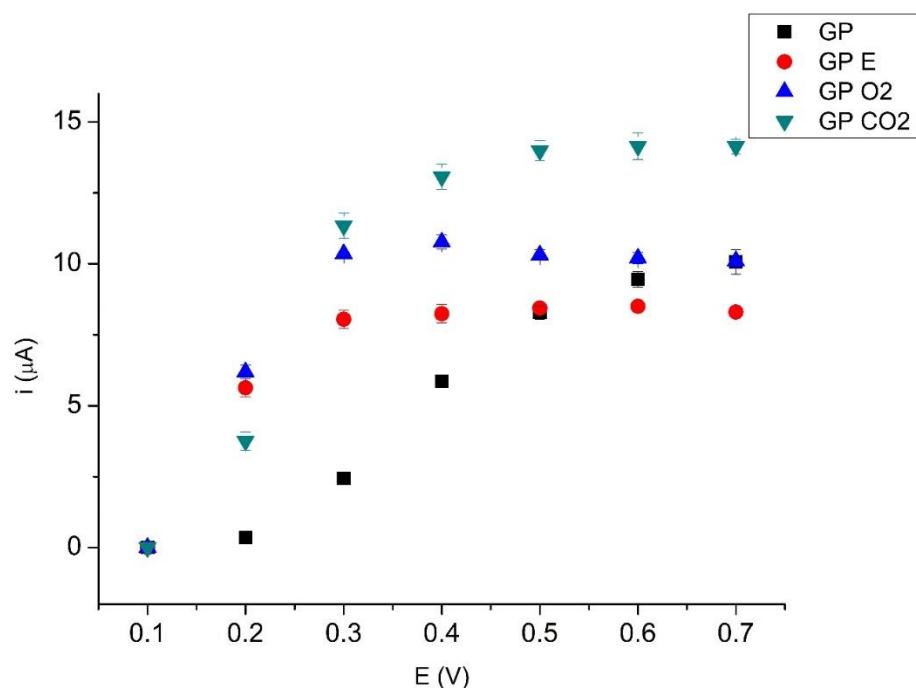
### 4.8.1 Otimização dos parâmetros BIA

#### 4.8.1.1 Teste hidrodinâmico

As folhas de grafite foram avaliadas para determinação de dopamina, com objetivo de confirmar sua eficácia na aplicação em eletroanálise.

O primeiro estudo foi realizado para investigar qual o potencial seria fixado nas análises. O estudo foi realizado para o eletrodo sem tratamento (GP) e os eletrodos tratados (GP E, GP O<sub>2</sub> e GP CO<sub>2</sub>) separadamente. Foram selecionados potenciais de 0,1 a 0,7, nos quais foram realizadas injeções em triplicata das soluções padrão, tendo como eletrólito o tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 7,0, contendo 50 µmol L<sup>-1</sup> de dopamina em todos os casos. A Figura 22 apresenta as comparações dos valores de corrente de pico obtidos pela média das três injeções, para cada potencial estudado.

**Figura 22.** Voltamogramas hidrodinâmicos obtidos através das representações gráficas dos valores médios de corrente de pico de  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  de dopamina em função dos potenciais aplicados para os eletrodos de folha de grafite sem tratamento (GP), após tratamento eletroquímico (GP E), após tratamento por plasma frio de O<sub>2</sub> (GP O<sub>2</sub>) e após tratamento por plasma frio de CO<sub>2</sub> (GP CO<sub>2</sub>).



É possível observar um aumento significativo de corrente a partir do potencial 0,2 V, com acréscimos até o potencial 0,5 V. A partir deste potencial, observa-se que a corrente atinge um patamar. Este comportamento é observado para todos os eletrodos tratados. O eletrodo sem nenhum tratamento apresenta sinal de corrente significativo a partir do potencial 0,3 V. Isto demonstra que as modificações foram favoráveis, causando um deslocamento do início da oxidação para potenciais mais próximos de 0,0 V.

Também é possível observar que o eletrodo que apresenta os maiores sinais de corrente é o tratado com plasma de CO<sub>2</sub>, mais uma vez corroborando com todos os resultados verificados até então. Os demais também seguem a mesma tendência observada nos experimentos anteriores, tendo como ordem de maiores sinais de corrente obtidos os eletrodos GP CO<sub>2</sub>>GP O<sub>2</sub>>GP E>GP.

Alguns trabalhos demonstram a determinação de dopamina com potenciais de oxidação entre 0,4 V e 0,7 V. (GOPALAN *et al.*, 2007; LIMA, A. P. DE, 2017) A dopamina geralmente é encontrada em misturas que também contém ácido úrico. A presença deste pode causar alterações nos sinais eletroquímicos obtidos, uma vez que este sofre oxidação em potenciais em

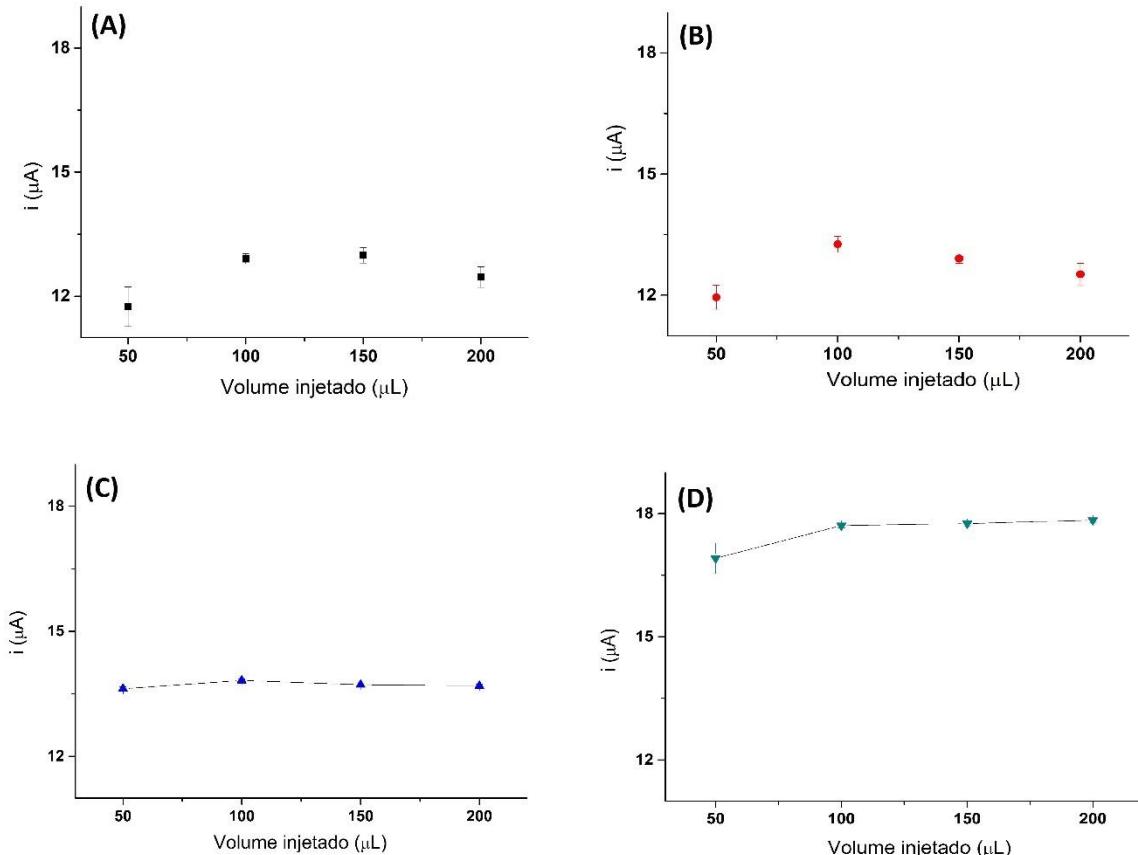
torno de 0,6 V. (HUANG *et al.*, 2008) Neste sentido, o potencial escolhido para as análises posteriores foi 0,3V por apresentar sinal de corrente para todos os eletrodos. Além disso, por ser um potencial próximo à 0 V, o risco de que algum outro composto possa interferir em análises com aplicação em amostras reais é menor.

#### 4.8.1.2 Estudo dos volumes injetados

Outro parâmetro que deve ser ajustado para análises aplicando o sistema BIA é o volume a ser injetado. Novamente, o teste foi realizado separadamente para os eletrodos sem tratamento (GP) e os eletrodos tratados (GP E, GP O<sub>2</sub> e GP CO<sub>2</sub>). Os volumes avaliados foram 50, 100, 150, e 200 µL. Os volumes são selecionados diretamente na micropipeta eletrônica e injetados diretamente na superfície do eletrodo, em triplicata. Os testes foram realizados usando uma solução de 50 µmol L<sup>-1</sup> de dopamina tendo como eletrólito o tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 7,0. A Figura 23 apresenta os resultados obtidos.

**Figura 23.** Estudo do volume injetado no sistema BIA, usando uma solução de 50 µmol L<sup>-1</sup> de dopamina tendo como eletrólito o tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 7,0, para os eletrodos de folha

grafite sem tratamento (A), após tratamento eletroquímico (B), após tratamento por plasma frio de O<sub>2</sub> (C) e após tratamento por plasma frio de CO<sub>2</sub> (D).



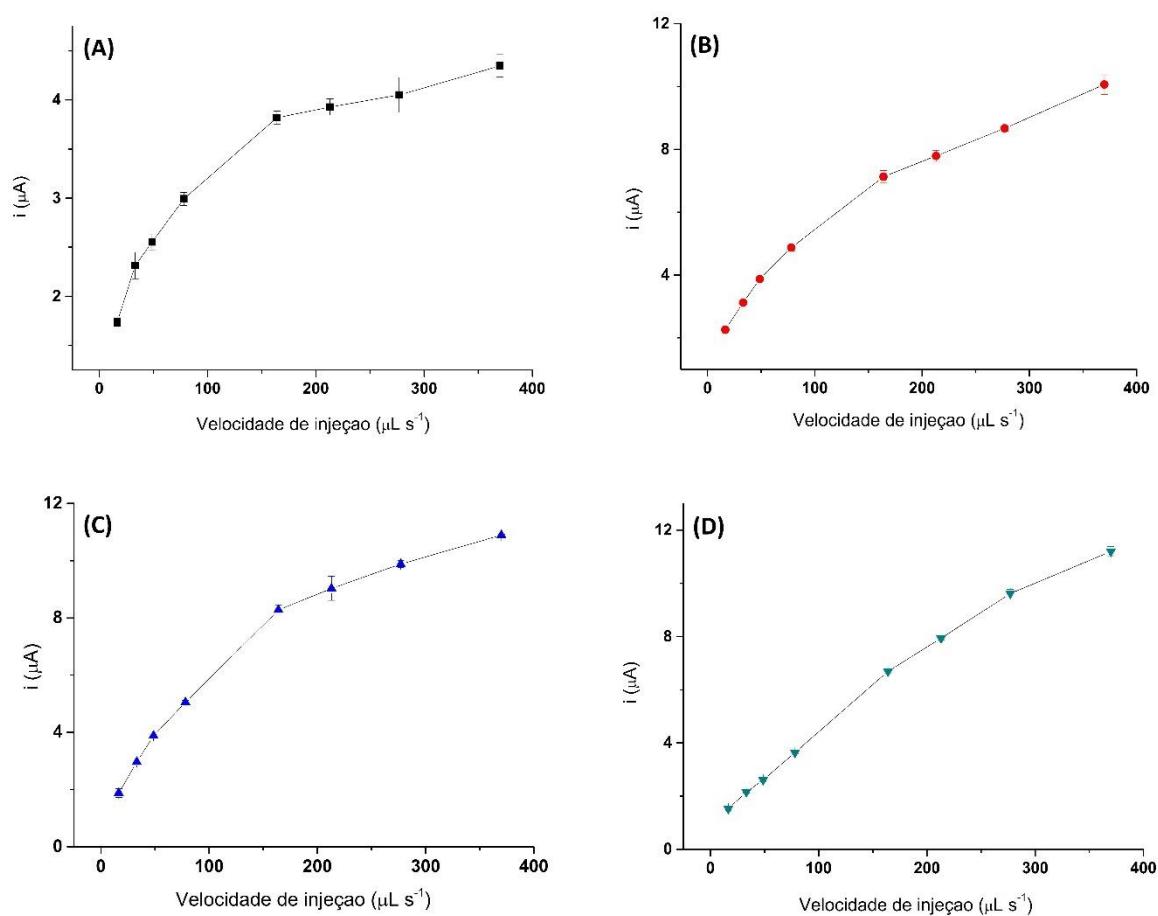
Como pode ser observado na Figura 22, diferentes valores de corrente são apresentados para os diferentes volumes injetados. Para o eletrodo GP foi observado um maior valor de corrente para injeções com volume de 150  $\mu\text{L}$ , mas uma menor variação entre as 3 injeções para o volume de 100  $\mu\text{L}$ . Para GP E observa-se maior sinal de corrente para injeção de 100  $\mu\text{L}$ , e variações entre as três injeções parecidas para todos os volumes analisados. Para o eletrodo GP O<sub>2</sub>, pode ser observado que o maior sinal de corrente também é obtido para injeções com volume de 100  $\mu\text{L}$ , mas a menor variação para injeções de 150  $\mu\text{L}$ . O eletrodo GP CO<sub>2</sub> apresenta pequeno aumento de sinal de corrente a partir de 100  $\mu\text{L}$ , assim como variação entre as injeções em triplicatas praticamente constante. O volume de 100  $\mu\text{L}$  foi escolhido para ser fixado nas demais análises, por apresentar sinal de corrente significativo para todos os eletrodos, assim como pequena variação entre as 3 injeções.

#### 4.8.1.3 Estudo das velocidades de injeção

A velocidade de injeção corresponde à velocidade em que a solução contendo a espécie analisada é despejada pela micropipeta, entrando em contato com a superfície do eletrodo de trabalho. Novamente, o estudo foi realizado usando uma solução de  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  de DP tendo como eletrólito o tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,0.

As velocidades de injeção estudadas foram de  $16,5 \mu\text{L s}^{-1}$  a  $370 \mu\text{L s}^{-1}$ . A Figura 24 mostra a resposta em sinal de corrente de cada eletrodo, em função da velocidade de injeção.

**Figura 24.** Estudo da velocidade de injeção no sistema BIA, nas velocidades  $16,5, 33,2, 48,7, 78,1, 164, 213, 277$  e  $370 \mu\text{L s}^{-1}$  usando uma solução de  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  de DP tendo como eletrólito o tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,0, para os eletrodos de folha de grafite sem tratamento (A), após tratamento eletroquímico (B), após tratamento por plasma frio de  $\text{O}_2$  (C) e após tratamento por plasma frio de  $\text{CO}_2$  (D).

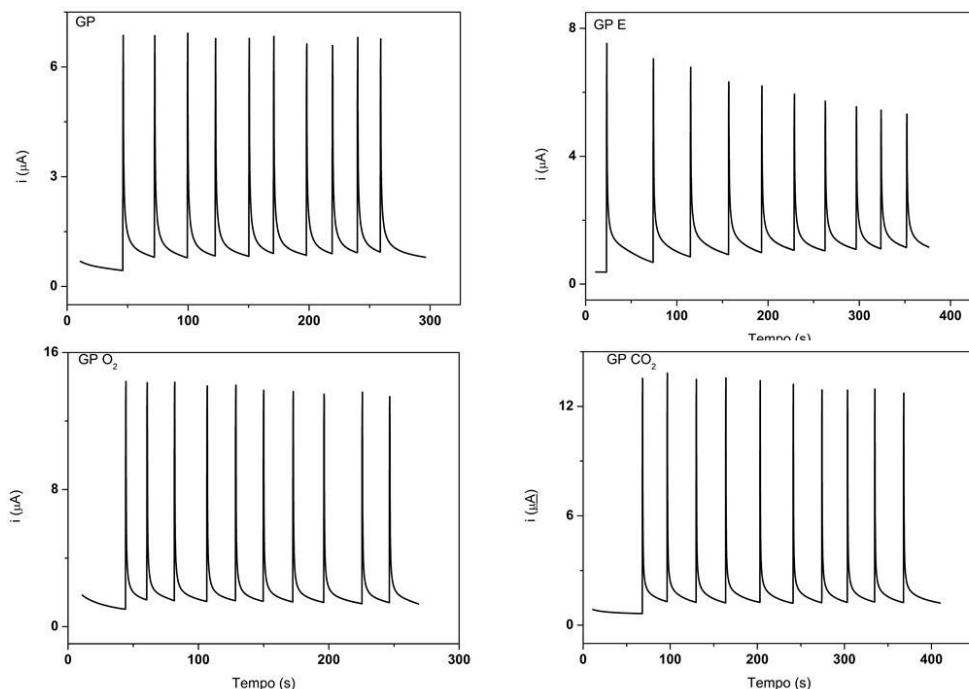


Como pode ser observado na Figura 24, as diferentes velocidades de injeção mostraram comportamentos diferentes, o que foi observado em todos os eletrodos. À medida que a velocidade de injeção aumenta, a corrente obtida também aumenta. Observando pelo gráfico, o valor provável a ser escolhido de velocidade seria o maior, porém com velocidades maiores de injeção, maiores variações do sinal de corrente nas injeções em triplicata são evidenciadas. Por este motivo, a velocidade escolhida para os próximos testes foi de  $277 \mu\text{L s}^{-1}$ .

#### 4.8.1.4 Estudo de repetibilidade: injeções consecutivas

Foi realizado o estudo de repetibilidade, baseando-se em injeções sucessivas do analito, com o objetivo de avaliar a estabilidade e eficiência do sistema BIA. Foi realizado o teste para todos os eletrodos, com 10 injeções consecutivas de  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  de DP em tampão fosfato em pH 7,0. Potencial fixado de 0,3 V, volume de injeção de  $100 \mu\text{L}$ , e velocidade de injeção de  $277 \mu\text{L s}^{-1}$ . A Figura 25 apresenta os resultados obtidos.

**Figura 25.** Repetibilidade no sistema BIA para os eletrodos de folha de grafite sem tratamento, tratado eletroquimicamente, tratado com plasma de O<sub>2</sub> e tratado com plasma de CO<sub>2</sub>. Injeções de  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  de Dopamina em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  tampão fosfato pH 7,0. Potencial fixo em +0,3, volume de injeção de  $100 \mu\text{L}$  e velocidade de  $277 \mu\text{L s}^{-1}$ .



Pode ser observado que para todos os eletrodos foram obtidas respostas reproduutíveis e estáveis, demonstrando valores próximos de sinal de corrente, exceto para o eletrodo tratado eletroquimicamente, que demonstrou certa instabilidade. Os valores de média de corrente ( $\mu\text{A}$ ), desvio padrão ( $\mu\text{A}$ ) e desvio padrão relativo (%) são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 6.** Dados obtidos pelo estudo da repetibilidade dos eletrodos de folha de grafite sem tratamento, tratado eletroquimicamente, tratado com plasma de O<sub>2</sub> e tratado com plasma de CO<sub>2</sub>, para dopamina.

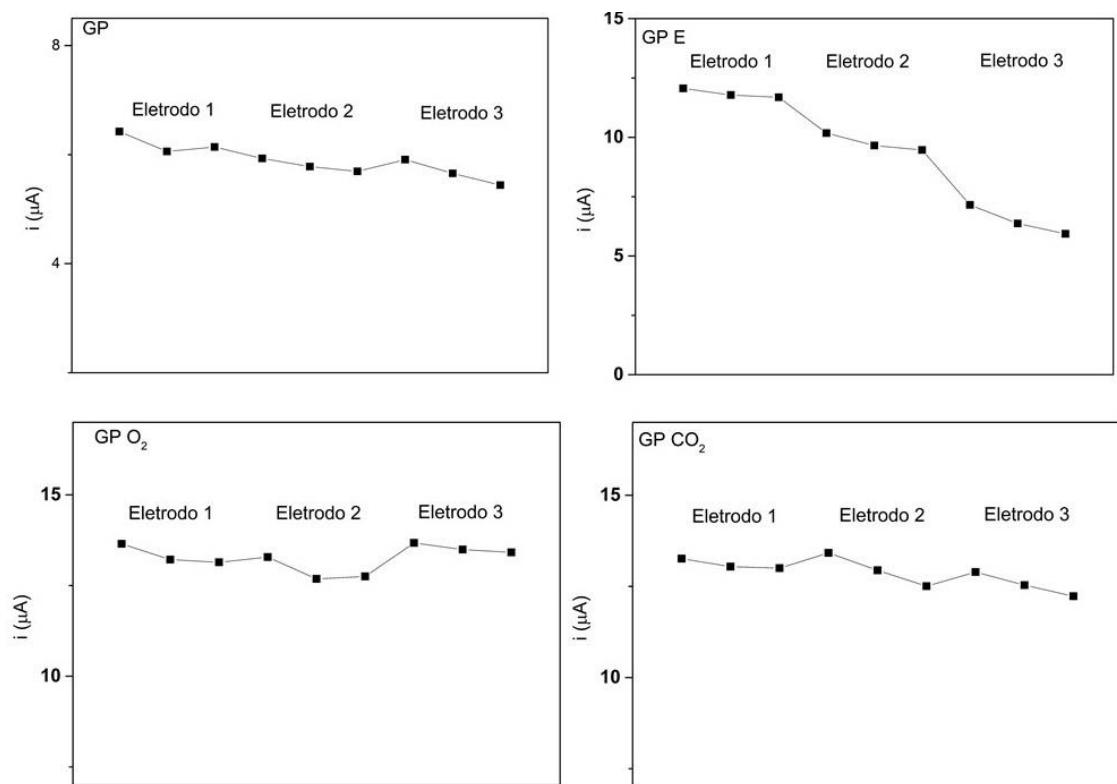
Eletrodo	Média $i$ ( $\mu\text{A}$ )	Desvio Padrão ( $\mu\text{A}$ )	Desvio Padrão Relativo (%)
GP	5,9	0,2	3,5
GP E	5,3	0,9	18,4
GP O <sub>2</sub>	12,5	0,3	2,9
GP CO <sub>2</sub>	12,2	0,4	3,8

Como observado anteriormente, valores maiores de corrente são observados para os eletrodos tratados com plasma. Além disso, os desvios padrão e os desvios relativos apresentaram valores aceitáveis para os eletrodos GP, GP O<sub>2</sub> e GP CO<sub>2</sub>.

#### 4.8.1.5 Estudo de repetibilidade: eletrodos diferentes

Foi realizado o estudo de repetibilidade, baseando-se em 3 injeções de uma solução de 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de DP em tampão fosfato em pH 7,0, com potencial fixado de 0,3 V, volume de injeção de 100  $\mu\text{L}$ , e velocidade de injeção de 277  $\mu\text{L s}^{-1}$  em 3 eletrodos diferentes, com objetivo de confirmar que a modificação realizada é passível de repetição, com resultados próximos. A Figura 26 apresenta os resultados obtidos.

**Figura 26.** Repetibilidade no sistema BIA para os eletrodos de folha de grafite sem tratamento, tratado eletroquimicamente, tratado com plasma de O<sub>2</sub> e tratado com plasma de CO<sub>2</sub> para 3 eletrodos diferentes. Injeções de 50 μmol L<sup>-1</sup> de Dopamina em 0,1 mol L<sup>-1</sup> tampão fosfato pH 7,0. Potencial fixo em +0,3, volume de injeção de 100 μL e velocidade de 277 μL s<sup>-1</sup>.



Pode ser observado novamente que para todos os eletrodos foram obtidas respostas reproduutíveis e estáveis, demonstrando valores próximos de sinal de corrente, exceto para o eletrodo tratado eletroquimicamente, que novamente demonstrou instabilidade entre os tratamentos. Os valores de média de corrente (μA), desvio padrão (μA) e desvio padrão relativo (%) são apresentados na Tabela 5.

**Tabela 7.** Dados obtidos pelo estudo da repetibilidade de diferentes eletrodos de folha de grafite sem tratamento, tratado eletroquimicamente, tratado com plasma de O<sub>2</sub> e tratado com plasma de CO<sub>2</sub>, para dopamina.

<b>Eletrodo</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>Desvio Padrão Relativo</b>
	<b>i (μA)</b>	<b>(μA)</b>	<b>(%)</b>
GP	5,9	0,3	5,0
GP E	9,4	2,4	25,3
GP O <sub>2</sub>	13,6	0,4	2,7
GP CO <sub>2</sub>	12,9	0,4	3,0

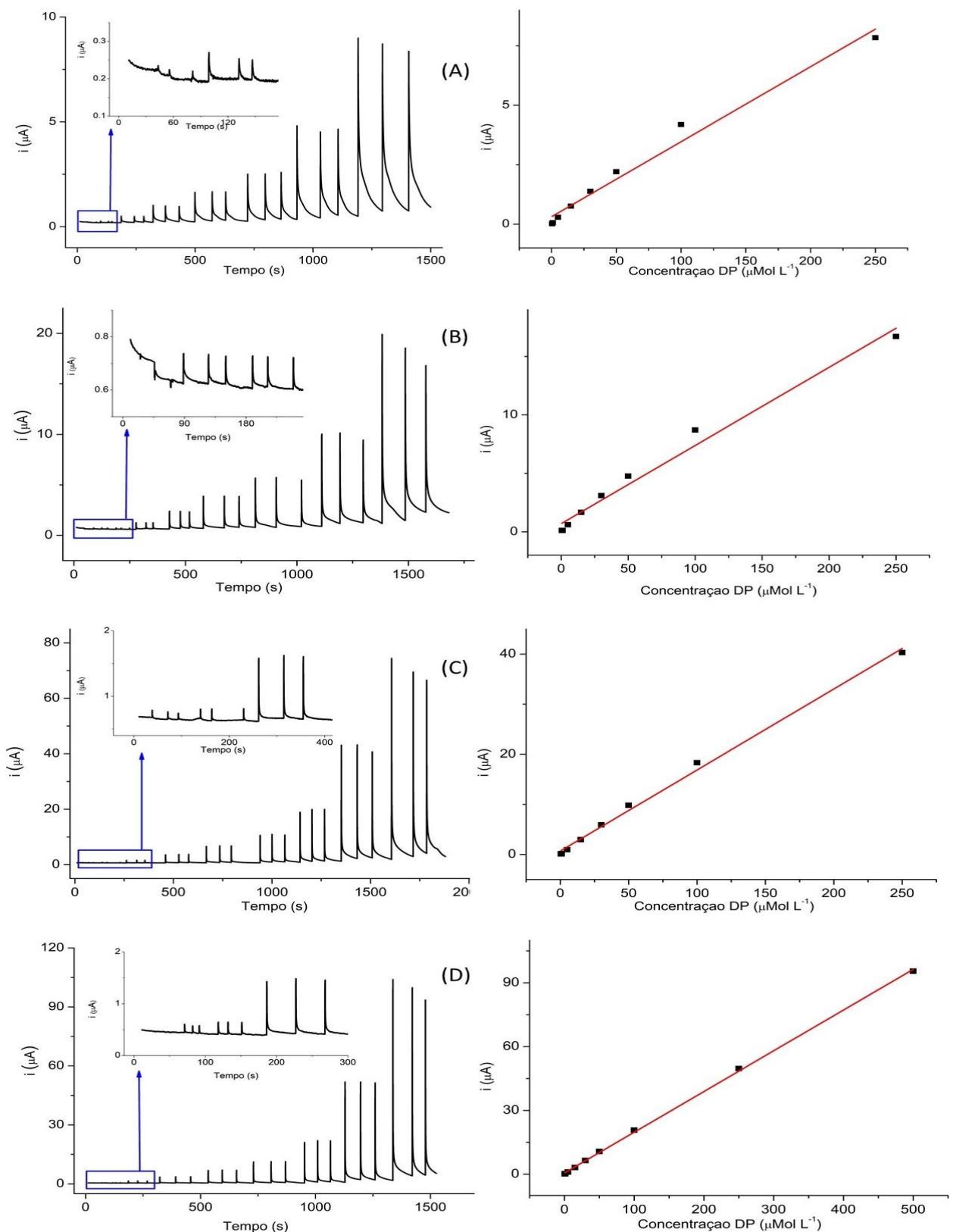
#### 4.8.2 Estudo da faixa linear de trabalho

Após as otimizações dos parâmetros BIA e do estudo de repetibilidade, foram realizadas as construções das curvas analíticas para cada uma das superfícies analisadas (folha de grafite sem tratamento (GP), após tratamento eletroquímico (GP E), após tratamento por plasma frio de O<sub>2</sub> (GP O<sub>2</sub>) e após tratamento por plasma frio de CO<sub>2</sub> (GP CO<sub>2</sub>)).

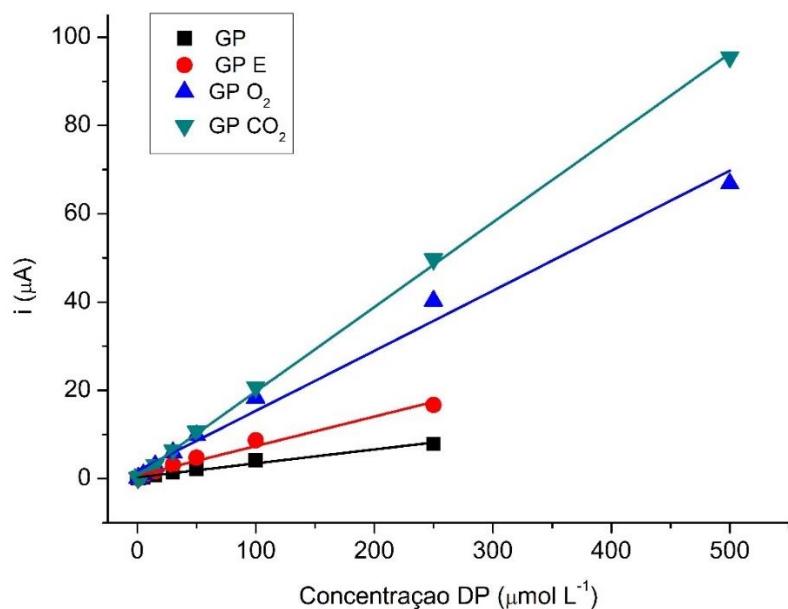
Foi construída uma curva analítica a partir da solução em triplicata de soluções padrão com concentrações de 0,5, 1,0, 5,0, 15,0, 30,0, 50,0, 100,0, 250,0, e 500 μmol L<sup>-1</sup> de dopamina, usando como eletrólito uma solução de tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 7,0. A Figura 27 apresenta os amperogramas e suas respectivas curvas analíticas para os eletrodos GP, GP E, GP O<sub>2</sub> e GP CO<sub>2</sub>.

A melhora na sensibilidade em todas as superfícies tratadas demonstrara que tais tratamentos provocam melhora na atividade do material como eletrodo de trabalho, e a maior inclinação é evidente ao plotar as inclinações no mesmo gráfico (Figura 28).

**Figura 27.** Coluna esquerda: Amperograma obtido em BIA utilizando a folha de grafite sem tratamento (A), após tratamento eletroquímico (B), após tratamento por plasma frio de O<sub>2</sub> (C) e após tratamento por plasma frio de CO<sub>2</sub> (D). Coluna esquerda: Respectivas curvas analíticas



**Figura 28.** Curvas analíticas para dopamina obtidas em BIA utilizando como eletrodo de trabalho as folhas de grafite sem tratamento (GP), após tratamento eletroquímico (GP E), após tratamento por plasma frio de O<sub>2</sub> (GP O<sub>2</sub>) e após tratamento por plasma frio de CO<sub>2</sub> (GP CO<sub>2</sub>).



A Tabela 6 apresenta um resumo dos dados obtidos a partir das curvas analíticas feitas em cada eletrodo.

**Tabela 8.** Comparaçāo das características analíticas obtidas para as superfícies da folha de grafite para determinação de DP utilizando BIA acoplado com detecção amperométrica.

	Inclinação ( $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$ )	R	LD ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Faixa linear ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )
GP	$3,15 \times 10^{-8}$	0,99	0,36	0,5 – 250
GPE	$6,69 \times 10^{-8}$	0,99	0,27	1,0 – 250
GP O <sub>2</sub>	$1,62 \times 10^{-7}$	0,99	0,29	0,5 – 500
GP CO <sub>2</sub>	$1,91 \times 10^{-7}$	0,99	0,19	0,5 – 500

É possível constatar que os eletrodos tratados com plasma frio (GP O<sub>2</sub> e GP CO<sub>2</sub>) apresentaram uma maior faixa linear, maior sensibilidade, e menores valores de limites de detecção. A ativação eletroquímica (GP E) provocou uma sensibilidade duas vezes maior e limites de detecção menores quando comparado com a folha de grafite sem nenhum tratamento (GP), e por ser um procedimento muito simples, é bastante aplicável para a melhora das propriedades deste material quando utilizado como sensor.

Os resultados obtidos com a folha de grafite após o tratamento com plasma, principalmente o plasma de CO<sub>2</sub>, indicam uma performance superior de sensibilidade, o que pode ser explicado pelo maior número de defeitos gerados na superfície após o tratamento aplicado.

## 5 Conclusões

Foi demonstrado que tanto o tratamento eletroquímico quanto os tratamentos por plasma alteraram as superfícies da folha de grafite, melhorando a atividade deste material para aplicação como sensor.

A melhor performance observada usando a sonda eletroquímica foi para o eletrodo tratado com plasma frio de CO<sub>2</sub>, tanto nas voltametrias cílicas, quanto na espectroscopia de impedância eletroquímica. Tais resultados foram proporcionais ao maior número de defeitos estruturais na superfície da folha de grafite, medido pela espectroscopia Raman, e visualizado pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Quando aplicado para detecção de dopamina, a mesma tendência foi verificada, indicando que o tratamento com plasma frio de CO<sub>2</sub> é bastante promissor para desenvolvimento de sensores eletroquímicos utilizando folhas de grafite.

A ativação eletroquímica em meio ácido é um procedimento muito simples, que também proporciona melhora na atividade eletroquímica da superfície das folhas de grafite. Os resultados não ficaram melhores do que os observados para as superfícies tratadas com plasma (GP O<sub>2</sub> e GP CO<sub>2</sub>), mas o procedimento é muito mais simples de ser executado, considerando que só são necessários alguns ciclos em uma voltametria cílica.

Por outro lado, o tratamento com plasma é de custo relativamente baixo (em torno de R\$ 20.000,00 em equipamentos, e com custo de aproximadamente R\$ 0,25 por tratamento, que gera em média 6 eletrodos), e pode ser facilmente implementado em qualquer laboratório.

Como perspectivas do trabalho, existem as otimizações das ativações ácidas (quantidade de ciclos e janela de potencial), assim como otimizações das ativações por plasma (tempo de submissão, plasma utilizado, e pressão). Também existe a pretensão de aplicação do plasma frio em outros eletrodos baseados em carbono, tais como PLA (ácido polilático) e eletrodos impressos (SPE). Por fim, aplicação destes eletrodos para detecção e quantificação de analitos de interesse forense (novas drogas psicoativas, NBOMes, TNT)

## 2 REFERÊNCIAS

- ADETAYO, A.; RUNSEWE, D. Synthesis and Fabrication of Graphene and Graphene Oxide: A Review. *Open Journal of Composite Materials*, v. 09, n. 02, p. 207–229, 2019.  
DOI: 10.4236/ojcm.2019.92012
- ALLEN, C. S.; ZHANG, A.; BURNELL, G.; BROWN, A. P.; ROBERTSON, J.; HICKEY, B. J. 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. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.06.100
- ALOTHMAN, Z. A.; BUKHARI, N.; WABAIDUR, S. M.; HAIDER, S. Simultaneous electrochemical determination of dopamine and acetaminophen using multiwall carbon nanotubes modified glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 146, n. 1, p. 314–320, 2010. DOI: 10.1016/j.snb.2010.02.024
- ANGNES, L.; RICHTER, E. M.; AUGELLI, M. A.; KUME, G. H. Gold electrodes from recordable CDs. *Analytical Chemistry*, v. 72, n. 21, p. 5503–5506, 2000.  
DOI: 10.1021/ac000437p
- AUSTIN-HARRISON, D. S.; JOHNSON, D. C. Pulsed amperometric detection based on direct and indirect anodic reactions: A review. *Electroanalysis*, v. 1, n. 3, p. 189–197, 1989.  
DOI: 10.1002/elan.1140010302
- BACKES, R. S.; GUEDES, T. J.; SANTOS, W. T. P.; SILVA, R. A. B. Determinação rápida e simples de citrato de sildenafila (viagra e genéricos) empregando eletrodo impresso de carbono em sistemas FIA e BIA com detecção amperométrica. *Quim. Nova*, v. 40, n. 7, p. 752–759, 2017. DOI: 10.21577/0100-4042.20170047
- BAKKER, E.; TELTING-DIAZ, M. Electrochemical Sensors. *Analytical Chemistry*. v. 74, n. 12, p. 2781–2800, 2002a. DOI: 10.1021/ac0202278
- BANKS, C. E.; DAVIES, T. J.; WILDGOOSE, G. G.; COMPTON, R. G. Electrocatalysis at graphite and carbon nanotube modified electrodes: Edge-plane sites and tube ends are the reactive sites. *Chemical Communications*, n. 7, p. 829–841, 2005. DOI: 10.1039/b413177k
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; BAGOTSKY, V. S. *Electrochemical Methods Fundamentals of Electrochemistry*, Austin, 2001.
- BOKOBZA, L.; BRUNEEL, J. L.; COUZI, M. Raman spectroscopy as a tool for the analysis of carbon-based materials (highly oriented pyrolytic graphite, multilayer graphene and multiwall carbon nanotubes) and of some of their elastomeric composites. *Vibrational Spectroscopy*, v. 74, p. 57–63, 2014. DOI: 10.1016/j.vibspec.2014.07.009
- BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. *Electrochemistry, Principles, Methods, and Applications*. , Oxford, 1993. 427 S., Broschur, 1994.

BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O.; MITOSERIU, L. C. Amperometric batch injection analysis: Theoretical aspects of current transients and comparison with wall-jet electrodes in continuous flow. *Electroanalysis*, v. 7, n. 3, p. 225–229, 1995. DOI: 10.1002/elan.1140070305

CAETANO, L. P.; LIMA, A. P.; TORMIN, T. F.; RICHTER, E. M.; ESPINOLA, F. S.; BOTELHO, F. V.; MUÑOZ, R. A. A. Carbon-nanotube Modified Screen-printed Electrode for the Simultaneous Determination of Nitrite and Uric Acid in Biological Fluids Using Batch-injection Amperometric Detection. *Electroanalysis*, v. 30, n. 8, p. 1862–1871, 2018. DOI: 10.1002/elan.201800189

CAI, W.; LAI, T.; DU, H.; YE, J. Electrochemical determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid based on an exfoliated graphite paper electrode: A high performance flexible sensor. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 193, p. 492–500, 2014. DOI: 10.1016/j.snb.2013.12.004

CARDOSO, R. M.; MENDONÇA, D. M. H.; SILVA, W. P.; SILVA, M. N. T.; NOSSOL, E. SILVA, R. A. B.; RICHTER, E. M. MUÑOZ, R. A. A. 3D printing for electroanalysis: From multiuse electrochemical cells to sensors. *Analytica Chimica Acta*, v. 1033, p. 49–57, 2018. DOI: 10.1016/j.aca.2018.06.021

CARVALHO, L. A. DE; ANDRADE, A. R. DE; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 796–804, jul. 2006. DOI: 10.1590/s0100-40422006000400029

CERCADO, B.; CHÁZARO-RUIZ, L. F.; TREJO-CÓRDOVA, G.; BUITRÓN, G.; RAZO-FLORES, E. Characterization of oxidized carbon foil as a low-cost alternative to carbon felt-based electrodes in bioelectrochemical systems. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 46, n. 2, p. 217–227, 2016. DOI: 10.1007/s10800-015-0906-0

CHEN, J. C.; SHIH, J.; LIU, C.; KUO, M.; ZEN, J. Disposable electrochemical sensor for determination of nitroaromatic compounds by a single-run approach. *Analytical Chemistry*, v. 78, n. 11, p. 3752–3757, 2006. DOI: 10.1021/ac060002n

CHEN, P. Y.; VITTAL, R.; NIEN, P.; HO, K. Enhancing dopamine detection using a glassy carbon electrode modified with MWCNTs, quercetin, and Nafion®. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 24, n. 12, p. 3504–3509, 2009. DOI: 10.1016/j.bios.2009.05.003

CINTI, S.; TALARICO, D.; PALLESCHI, G.; MOSCONE, D. ARDUINI, F. Novel reagentless paper-based screen-printed electrochemical sensor to detect phosphate. *Analytica Chimica Acta*, v. 919, p. 78–84, 2016. DOI: 10.1016/j.aca.2016.03.011

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. DOI: 10.1146/annurev-anchem-061417-010107

DA SILVA, R. A. B. Caracterizações e aplicações analíticas de eletrodos compósitos modificados com Azul da Prússia e determinações simultâneas em sistemas de análise por injeção em batelada empregando somente um eletrodo de trabalho. p. 142, 2012. Disponível em: <<https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/17508>>

ERDEN, P. E.; KILIÇ, E. A review of enzymatic uric acid biosensors based on amperometric detection. *Talanta*, v. 107, p. 312–323, 2013. DOI: 10.1016/j.talanta.2013.01.043

FAN, L.; LI, X.; KAN, X. Disposable graphite paper based sensor for sensitive simultaneous determination of hydroquinone and catechol. *Electrochimica Acta*, v. 213, p. 504–511, 2016. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.06.096

FREITAS, J. M. Desenvolvimento de métodos eletroanalíticos simples, portáteis e de baixo custo para aplicações em análises forenses. p. 120, 2019. DOI: 10.14393/ufu.te.2019.317

GELAMO, R. V.; AUGUSTO, G. S.; MACHUNO, L. G. B.; MOSHKALEV, S.; VAZ, A. R.; ROUT, C. S.; SAHOO, S. Plasma-treated multilayer graphene: Synthesis and applications. *Circuits and Systems Design, 6th WCAS - IC Design Cases, 1st INSCIT - Electronic Instrumentation and 16th SForum*. p. 2–5, 2016.  
DOI: 10.1109/SBMicro.2016.7731322

GERISCHER, H. Modern Aspects of Electrochemistry. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 29, n. 3\_4, p. 287–288, ago. 1961. DOI: 10.1524/zpch.1961.29.3\_4.287

GOPALAN, A. I.; LEE, K.; MANESH, K. M.; SANTHOSH, P.; KIM, J. H.; KANG, J. S. Electrochemical determination of dopamine and ascorbic acid at a novel gold nanoparticles distributed poly(4-aminothiophenol) modified electrode. *Talanta*, v. 71, n. 4, p. 1774–1781, 2007. DOI: 10.1016/j.talanta.2006.08.026

GOSSER, D. K. Cyclic Voltammetry; Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, v. 24, n. 7, p. 1237–1238, ago. 1994. DOI: 10.1080/00945719408001398

GRISDALE, R. O.; PFISTER, A. C.; VAN ROOSBROECK, W. Pyrolytic Film Resistors: Carbon and Borocarbon. *Bell System Technical Journal*, v. 30, n. 2, p. 271–314, 1951. DOI: 10.1002/j.1538-7305.1951.tb03660.x

HANRAHAN, G.; PATIL, D. G.; WANG, J. Electrochemical sensors for environmental monitoring: Design, development and applications. *Journal of Environmental Monitoring*, v. 6, n. 8, p. 657–664, 2004. DOI: 10.1039/B403975K

HART, J. P.; CREW, A.; CROUCH, E.; HONEYCHURCH, K. C.; PEMBERTON, R. M. Some Recent Designs and Developments of Screen-Printed Carbon Electrochemical Sensors/Biosensors for Biomedical, Environmental, and Industrial Analyses. *Analytical Letters*, v. 37, n. 5, p. 789–830, 2004. DOI: 10.1081/AL-120030682

HEIEN, M. L. A. V.; JOHNSON, M. A.; WIGHTMAN, R. M. Resolving neurotransmitters detected by fast-scan cyclic voltammetry. *Analytical Chemistry*, v. 76, n. 19, p. 5697–5704, 2004. DOI: 10.1021/ac0491509

HERMANS, A.; SEIPEL, A. T.; MILLER, C. E.; WIGHTMAN, R. M. Carbon-fiber microelectrodes modified with 4-sulfobenzene have increased sensitivity and selectivity for catecholamines. *Langmuir*, v. 22, n. 5, p. 1964–1969, 2006. DOI: 10.1021/la053032e

HUANG, J.; LIU, Y.; HOU, H.; YOU, T. Simultaneous electrochemical determination of dopamine, uric acid and ascorbic acid using palladium nanoparticle-loaded carbon nanofibers modified electrode. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 24, n. 4, p. 632–637, 2008. DOI: 10.1016/j.bios.2008.06.011

ICHIKAWA, Y.; WU, R. L. C.; KANEDA, T. Theoretical and experimental characterization of positive-column plasmas in oxygen glow discharge. *Journal of Applied Physics*, v. 67, n. 1, p. 108–114, 1990. DOI: 10.1063/1.345288

IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, v. 354, n. 6348, p. 56–58, nov. 1991. DOI: 10.1038/354056a0

JI, X.; BANKS, C. E.; CROSSLEY, A.; COMPTON, R. G. Oxygenated edge plane sites slow the electron transfer of the ferro-/ferricyanide redox couple at graphite electrodes. *ChemPhysChem*, v. 7, n. 6, p. 1337–1344, 2006. DOI: 10.1002/cphc.200600098

KADARA, R. O.; JENKINSON, N.; BANKS, C. E. Disposable bismuth oxide screen printed electrodes for the high throughput screening of heavy metals. *Electroanalysis*, v. 21, n. 22, p. 2410–2414, 2009. DOI: 10.1002/elan.200900266

KALTENBRUNNER, M.; SEKITANI, T.; REEDER, J.; YOKOTA, T.; KURIBARA, K.; TOKUHARA, T.; DRACK, M.; SCHWODIAUER, R.; GRAZ, I.; BAUER-GOGONEA, S.; BAUER, S.; SOMEYA, T. An ultra-lightweight design for imperceptible plastic electronics. *Nature*, v. 499, n. 7459, p. 458–463, 2013. DOI: 10.1038/nature12314

KHARE, R. T.; GELAMO, R. V.; MORE, M. A.; LATE, D. J.; ROUT, C. S. Enhanced field emission of plasma treated multilayer graphene. *Applied Physics Letters*, v. 107, n. 12, 2015. DOI: 10.1063/1.4931626

KIM, Y.; BONG, S.; KANG, Y.; YANG, Y.; MAHAJAN, R. K.; KIM, J. S.; KIM, H. Electrochemical detection of dopamine in the presence of ascorbic acid using graphene modified electrodes. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 25, n. 10, p. 2366–2369, 2010. DOI: 10.1016/j.bios.2010.02.031

KURALAY, F.; TUNÇ, S.; BOZDUMAN, F.; OKSUZ, L.; OKSUZ, A. U. Biosensing applications of titanium dioxide coated graphene modified disposable electrodes. *Talanta*, v. 160, p. 325–331, 2016. DOI: 10.1016/j.talanta.2016.07.037

KWON, S.; VIDIC, R.; BORGUET, E. Enhancement of adsorption on graphite (HOPG) by modification of surface chemical functionality and morphology. *Carbon*, v. 40, n. 13, p. 2351–2358, 2002. DOI: 10.1016/S0008-6223(02)00155-0

LI, H.; WANG, W.; XI, G.; LV, Q.; BAI, H.; ZHANG, Q. Disposable paper-based electrochemical sensor based on stacked gold nanoparticles supported carbon nanotubes for the determination of bisphenol A. *Electrochemistry Communications*, v. 68, p. 104–107, 2016. DOI: 10.1016/j.elecom.2016.05.010

LI, M.; LI, Y.; LI, D.; LONG, Y. Recent developments and applications of screen-printed electrodes in environmental assays-A review. *Analytica Chimica Acta*, v. 734, p. 31–44, 2012. DOI: 10.1016/j.aca.2012.05.018

LIMA, A. P. Caracterização Espectroscópica, Microscópica E Eletroquímica De Eletrodos Modificados Com Diferentes Nanotubos De Carbono Para a Detecção De Catecol E Dopamina. p. 139, 2017. DOI: 10.14393/ufu.di.2017.177

LIMA, L. H. F. Síntese e Caracterização de Compósitos de Nanotubos de Carbono e Nanopartículas de Prata e sua Aplicação como Substrato SERS. p. 106, 2013. DOI: 10.11606/D.46.2013.tde-22102013-102146

LIU, W.; ZHANG, H.; YANG, B.; LI, Z.; LEI, L.; ZHANG, X. A non-enzymatic hydrogen peroxide sensor based on vertical NiO nanosheets supported on the graphite sheet. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 749, p. 62–67, 2015. DOI: 10.1016/j.jelechem.2015.04.037

LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. Sensores eletroquímicos: Considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. *Quimica Nova*, v. 29, n. 6, p. 1318–1325, 2006. DOI: 10.1590/s0100-40422006000600029

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. DOI: 10.1039/C4CP04022H

MARTIN, R. S.; VANDAVEER IV, W. R.; PASAS, S. A.; LUNTE, S. M. Recent developments in amperometric detection for microchip capillary electrophoresis. *Electrophoresis*, v. 23, p. 3667–3677, 2002. DOI: 10.1002/1522-2683(200211)23:21<3667::AID-ELPS3667>3.0.CO;2-W

MCCREERY, R. L. Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry. *Chemical Reviews*, v. 108, n. 7, p. 2646–2687, jul. 2008. DOI: 10.1021/cr068076m

MCCREERY, R. L.; McDERMOTT, M. T. Comment on Electrochemical Kinetics at Ordered Graphite Electrodes. *Analytical Chemistry*, v. 84, n. 5, p. 2602–2605, 2012. DOI: 10.1021/ac2031578

MCDERMOTT, M. T.; MCCREERY, C. A.; MCDERMOTT, R. L. Scanning Tunneling Microscopy of Carbon Surfaces: Relationships between Electrode Kinetics, Capacitance, and Morphology for Glassy Carbon Electrodes. *Analytical Chemistry*, v. 65, n. 7, p. 937–944, 1993. DOI: 10.1021/ac00055a017

MENDONÇA, D. M. H.; ROCHA, D. P.; DUTRA, G. S. V.; CARDOSO, R. M.; BATISTA, A. D.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A 3D-printed Portable Platform for Mechanized Handling and Injection of Microvolumes Coupled to Electrochemical Detection. *Electroanalysis*, v. 31, n. 4, p. 771–777, 2019. DOI: 10.1002/elan.201800834

MOHAMED, H. M. Screen-printed disposable electrodes: Pharmaceutical applications and recent developments. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, v. 82, p. 1–11, 2016. DOI: 10.1016/j.trac.2016.02.010

MONTES, R. H. O.; STÉFANO, J. S.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. Exploring Multiwalled Carbon Nanotubes for Naproxen Detection. *Electroanalysis*, v. 26, n. 7, p. 1449–1453, 2014. DOI: 10.1002/elan.201400113

MONTES, R. H. O.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. Low-potential reduction of sulfite at a ruthenium-oxide hexacyanoferrate modified electrode. *Electrochemistry Communications*, v. 21, n. 1, p. 26–29, 2012. DOI: 10.1016/j.elecom.2012.05.005

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 22 out. 2004. DOI: 10.1126/science.1102896

OLDHAM, K. B. Analytical expressions for the reversible randles-sevcik function. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 105, n. 2, p. 373–375, 1979. DOI: 10.1016/S0022-0728(79)80132-1

OLIVEIRA, A. C. Desenvolvimento E AplicaçãO De Eletrodos CompóSitos à Base De Borracha De Silicone E Grafite. p. 100, 2004. Disponível em:  
<<https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/6618>>

OLIVEIRA, A. G.; MUÑOZ, R. A. A.; ANGNES, L. Disposable graphite foil based electrodes and their application in pharmaceutical analysis. *Electroanalysis*, v. 22, n. 12, p. 1290–1296, 2010. DOI: 10.1002/elan.200900548

ÖZCAN, A.; ŞAHİN, Y. Preparation of selective and sensitive electrochemically treated pencil graphite electrodes for the determination of uric acid in urine and blood serum. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 25, n. 11, p. 2497–2502, 2010. DOI: 10.1016/j.bios.2010.04.020

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A.; AUCELIO, R. Voltammetry: A brief review about concepts. *Revista Virtual de Química*, v. 5, n. 4, p. 516–537, 2013. DOI: 10.5935/1984-6835.20130040

PATIL, U. V.; PAWBAKE, A. S.; MACHUNO, L. G. B.; GELAMO, R. V.; JADKAR, S. R.; ROUT, C. S.; LATE, D. Effect of plasma treatment on multilayer graphene: X-ray photoelectron spectroscopy, surface morphology investigations and work function measurements. *RSC Advances*, v. 6, n. 54, p. 48843–48850, 2016. DOI: 10.1039/C6RA03046G

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. DOI: 10.1002/elan.1140080713

POPA, E.; NOTSU, H.; MIWA, T.; TRYK, D. A.; FUJISHIMA, A. Selective electrochemical detection of dopamine in the presence of ascorbic acid at anodized diamond thin film electrodes. *Electrochemical and Solid-State Letters*, v. 2, n. 1, p. 49–51, 1999. DOI: 10.1149/1.1390730

PRABAKAR, S. J. R.; NARAYANAN, S. S. Amperometric determination of paracetomol by a surface modified cobalt hexacyanoferrate graphite wax composite electrode. *Talanta*, v. 72, n. 5, p. 1818–1827, 2007. DOI: 10.1016/j.talanta.2007.02.015

QUINTINO, M. DO S. M. *Desenvolvimento de sensores eletroquímicos associados a batch injection analysis (bia) para aplicações analíticas*. 2003. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003. DOI: 10.11606/T.46.2003.tde-11102006-144342

RANDLES, J. E. B. A cathode ray polarograph. The current-voltage curves. *Transactions of the Faraday Society*, v. 44, p. 327–338, 1948. DOI: 10.1039/TF9484400327

REAY, R. J.; FLANNERY, A. F.; STORMENT, C. W.; KOUNAVES, S. P.; KOVACS, G. T. A. Microfabricated electrochemical analysis system for heavy metal detection. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 34, n. 1–3, p. 450–455, 1996.  
DOI: 10.1016/S0925-4005(97)80018-4

RENEDO, O. D.; ALONSO-LOMILLO, M. A.; MARTÍNEZ, M. J. A. Recent developments in the field of screen-printed electrodes and their related applications. *Talanta*, v. 73, n. 2, p. 202–219, 2007. DOI: 10.1016/j.talanta.2007.03.050

ROCHA, D. P.; CARDOSO, R. M.; TORMIN, T. F.; ARAUJO, W. R.; MUÑOZ, R. A. A.; RICHTER, E. M.; ANGNES, L. Batch-injection Analysis Better than ever : New Materials for Improved Electrochemical Detection and On-site Applications. p. 1386–1399, 2018.  
DOI: 10.1002/elan.201800042

SAJID, M.; NAZAL, M. K.; MANSHA, M.; ALSHARAA, A.; JILLANI, M. S.; BASHEER, C. Chemically modified electrodes for electrochemical detection of dopamine in the presence of uric acid and ascorbic acid: A review. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, v. 76, p. 15–29, 2016. DOI: 10.1016/j.trac.2015.09.006

SEKITANI, T.; ZSCHIESCHANG, U.; KLAUK, H.; SOMEYA, T. Flexible organic transistors and circuits with extreme bending stability. *Nature Materials*, v. 9, n. 12, p. 1015–1022, 2010. DOI: 10.1038/nmat2896

ŠEVČÍK, A. Oscillographic polarography with periodical triangular voltage. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, v. 13, p. 349–377, 1948.  
DOI: 10.1135/cccc19480349

SILVA, L. A. J. DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ELETROQUÍMICOS DE ANÁLISE EMPREGANDO PAPEL PIROLISADO COMO ELETRODO DE TRABALHO. *Dissertação de mestrado*, p. 200, 2017. Disponível em:  
<https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/18238>

SILVA, L. A. J.; STÉFANO, J. S.; CARDOSO, R. M.; PRADO, N. S.; SOARES, P. H. T.; NOSSOL, E.; MUÑOZ, R. A. A.; ANGNES, L.; RICHTER, E. M. Evaluation of graphite sheets for production of high-quality disposable sensors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 833, n. October 2018, p. #pagerange#, 2018.  
DOI: 10.1016/j.jelechem.2018.12.029

SIMS, M. J.; REES, N. V; DICKINSON, E. J. F.; COMPTON, R. G. Effects of thin-layer diffusion in the electrochemical detection of nicotine on basal plane pyrolytic graphite (BPPG) electrodes modified with layers of multi-walled carbon nanotubes (MWCNT-BPPG). *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 144, n. 1, p. 153–158, 2010.  
DOI: 10.1016/j.snb.2009.10.055

SKOOG, A. .; HOLLER, J. . Princípios de análise instrumental. *Porto Alegre:Bookman*, 2001.

STETTER, J. R.; LI, J. Amperometric gas sensors - A review. *Chemical Reviews*, v. 108, n. 2, p. 352–366, 2008. DOI: 10.1021/cr0681039

STREETER, I.; WILDGOOSE, G. G.; SHAO, L.; COMPTON, R. G. Cyclic voltammetry on electrode surfaces covered with porous layers: An analysis of electron transfer kinetics at single-walled carbon nanotube modified electrodes. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 133, n. 2, p. 462–466, 2008. DOI: 10.1016/j.snb.2008.03.015

SUN, C.; LEE, H.; YANG, J.; WU, C. The simultaneous electrochemical detection of ascorbic acid, dopamine, and uric acid using graphene/size-selected Pt nanocomposites. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 26, n. 8, p. 3450–3455, 2011.  
DOI: 10.1016/j.bios.2011.01.023

SUZUKI, A.; IVANDINI, T. A.; YOSHIMI, K.; FUJISHIMA, A.; OYAMA, G.; NAKAZATO, T.; HATTORI, N.; KITAZAWA, S.; EINAGA, Y. Fabrication, Characterization, and Application of Boron-Doped Diamond microelectrodes for in Vivo Dopamine Detection. *Anal. Chem.* v. 79, n. 22, p. 8608–8615, 2007. DOI: 10.1021/ac071519h

TAILLEFERT, M.; LUTHER, G. W.; NUZZIO, D. B. The application of electrochemical tools for in situ measurements in aquatic systems. *Electroanalysis*, v. 12, n. 6, p. 401–412, 2000. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4109(20000401)12:6<401::AID-ELAN401>3.0.CO;2-U

THIYAGARAJAN, N.; CHANG, J.; SENTHILKUMAR, K.; ZEN, J. Disposable electrochemical sensors: A mini review. *Electrochemistry Communications*, v. 38, p. 86–90, 2014. DOI: 10.1016/j.elecom.2013.11.016

TORMIN, T. F.; CUNHA, R. R.; SILVA, R. A. B.; MUÑOZ, R. A. A.; RICHTER, E. M. Combination of screen-printed electrodes and batch injection analysis: A simple, robust, high-throughput, and portable electrochemical system. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 202, p. 93–98, 2014. DOI: 10.1016/j.snb.2014.04.096

WANG, J.; CHEN, L.; ANGNES, L.; TIAN, B. Computerized pipettes with programmable dispersion. *Analytica Chimica Acta*, v. 267, n. 1, p. 171–177, 1992.  
DOI: 10.1016/0003-2670(92)85020-7

WANG, J. Portable electrochemical systems. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, v. 21, n. 4, p. 226–232, 2002. DOI: 10.1016/S0165-9936(02)00402-8

WANG, J.; TAHA, Z. Batch injection analysis. *Analytical Chemistry*, v. 63, n. 10, p. 1053–1056, 15 maio 1991. DOI: 10.1021/ac00010a025

WANG, S. C.; CHANG, K. S.; YUAN, C. J. Enhancement of electrochemical properties of screen-printed carbon electrodes by oxygen plasma treatment. *Electrochimica Acta*, v. 54, n. 21, p. 4937–4943, 2009. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.04.006

WANG, W.; BAI, H.; LI, H.; LV, Q.; ZHANG, Q.; BAO, N. Carbon tape coated with gold film as stickers for bulk fabrication of disposable gold electrodes to detect Cr(VI). *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 236, p. 218–225, 2016. DOI: 10.1016/j.snb.2016.05.155

WIGHTMAN, R. M. Probing cellular chemistry in biological systems with microelectrodes. *Science*, v. 311, n. 5767, p. 1570–1574, 2006. DOI: 10.1126/science.1120027

WU, K.; FEI, J.; HU, S. Simultaneous determination of dopamine and serotonin on a glassy carbon electrode coated with a film of carbon nanotubes. *Analytical Biochemistry*, v. 318, n. 1, p. 100–106, 2003. DOI: 10.1016/S0003-2697(03)00174-X

YAJIMA, S.; SATOW, T.; HIRAI, T. Mechanism of the pyrolytic graphite formation. *Journal of Nuclear Materials*, v. 17, n. 2, p. 116–126, 1965a. DOI: 10.1016/0022-3115(65)90028-0

YAJIMA, S.; SATOW, T.; HIRAI, T. Microstructure and density of pyrolytic graphite. *Journal of Nuclear Materials*, v. 17, n. 2, p. 127–135, out. 1965b. DOI: 10.1016/0022-3115(65)90029-2

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis? *Química Nova*, v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013.  
DOI: 10.1590/S0100-40422013001000009.

ZHANG, D.; JIANG, J.; CHEN, J.; ZHANG, Q.; LU, Y.; YAO, Y.; LI, S.; LIU, L. G.; LIU, Q. Smartphone-based portable biosensing system using impedance measurement with printed electrodes for 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) detection. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 70, p. 81–88, 2015. DOI: 10.1016/j.bios.2015.03.004

ZHANG, J.; WANG, Y.; ZANG, J.; XIN, G.; YUAN, Y.; QU, X. Electrophoretic deposition of MnO<sub>2</sub>-coated carbon nanotubes on a graphite sheet as a flexible electrode for supercapacitors. *Carbon*, v. 50, n. 14, p. 5196–5202, 2012.  
DOI: 10.1016/j.carbon.2012.07.002

ZHAO, H.; ZHANG, Y.; YUAN, Z. Study on the electrochemical behavior of dopamine with poly(sulfosalicylic acid) modified glassy carbon electrode. *Analytica Chimica Acta*, v. 441, n. 1, p. 117–122, 2001. DOI: 10.1016/S0003-2670(01)01086-8

ZOSKI, C. G. *Handbook of electrochemistry*. New Mexico. Elsevier Science. 2007.

## **TRABALHOS DESENVOLVIDOS NO PERÍODO**

**PEREIRA, J.F.S.; BORGES, P.H.S.; MOURA, G.M.; GELAMO, R.V.; NOSSOL, E.; CANOBRE, S.C.; RICHTER, E.M.; MUÑOZ, R.A.A.;** Improved electrochemical performance of pyrolytic graphite paper: electrochemical versus reactive cold-plasma activation. **Electrochemistry Communications**, v. 105, 106497, 2019.

FARIA, L.V.; **PEREIRA, J.F.S.; AZEVEDO, G.C.; MATOS, M.A.C.; MUÑOZ R.A.A.; MATOSA, R.C.;** Square-Wave Voltammetry Determination of Ciprofloxacin in Pharmaceutical Formulations and Milk Using a Reduced Graphene Oxide Sensor. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 30, 1947, 2019