

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DIEGO PESSOA ROCHA

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS
MODIFICADOS COM MATERIAIS NANO-ESTRUTURADOS DE
CARBONO**

Uberlândia-MG

2020

DIEGO PESSOA ROCHA

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS
MODIFICADOS COM MATERIAIS NANO-ESTRUTURADOS DE
CARBONO**

Tese de doutorado apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Uberlândia como
requisito para obtenção do título de Doutor
em Química.

Área de Concentração: Química Analítica

Subárea: Eletroanalítica

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Alejandro
Abarza Munõz

Uberlândia-MG

2020

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

R672
2020

Rocha, Diego Pessoa, 1989-
DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS
MODIFICADOS COM MATERIAIS NANO-ESTRUTURADOS DE
CARBONO [recurso eletrônico] / Diego Pessoa Rocha. - 2020.

Orientador: Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-
graduação em Química.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2020.200>
Inclui bibliografia.

1. Química. I. Muñoz, Rodrigo Alejandro Abarza, 1980-, (Orient.).
II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em
Química. III. Título.

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 5I - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP
38400-902
Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado Acadêmico, 102, PPGQUI				
Data:	seis de fevereiro do ano de dois mil e vinte	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	17:20
Matrícula do Discente:	11613QMI003				
Nome do Discente:	Diego Pessoa Rocha				
Título do Trabalho:	Desenvolvimento e caracterização de eletrodos modificados com materiais nano-estruturados de carbono				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Eletroquímica Aplicada				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Desenvolvimento de métodos analíticos com características portáteis visando à identificação de falsificações em produtos farmacêuticos e drogas lícitas.				

Reuniu-se na Sala de Reuniões do Instituto de Química no 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: André Luiz dos Santos e Rodrigo Amorim Bezerra da Silva, da Universidade Federal de Uberlândia; Wendell Karlos Tomazelli Coltro, da Universidade Federal de Goiânia; Wallans Torres Pio dos Santos, da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri e Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz, orientador(a) do(a) candidato(a).

Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa, Dr(a). Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz, 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(às) 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 Doutor.

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



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Alejandro Abarza Munoz, Professor(a) do Magistério Superior**, em 06/02/2020, às 17:18, 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 **Wallans Torres Pio dos Santos, Usuário Externo**, em 06/02/2020, às 17:19, 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 **Rodrigo Amorim Bezerra da Silva, Professor(a) do Magistério Superior**, em 06/02/2020, às 17:20, 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 **Andre Luiz dos Santos, Professor(a) do Magistério Superior**, em 06/02/2020, às 17:21, 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 **Wendell Karlos Tomazelli Coltro, Usuário Externo**, em 07/02/2020, às 11:31, 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, informando o código verificador **1851874** e o código CRC **37EAE543**.

“Por que você quer tanto isto? Porque disseram que eu não conseguiria! ”
(Homens de Honra)

*“Se você tiver que escolher entre ser gentil e estar certo, escolha ser gentil
e estará sempre certo! ”*
(Richard Carlson)

*“No que diz respeito ao empenho, ao compromisso, ao esforço e a
dedicação, não existe meio termo, ou você faz bem feito ou não faz. ”*
(Ayrton Senna)

*“Quando penso que cheguei em um ponto que realmente é o ideal, logo
descubro que dá para superá-lo. ”*
(Ayrton Senna)

“Na adversidade, alguns desistem, enquanto outros batem recordes. ”
(Ayrton Senna)

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente a Deus.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Munoz pela orientação, confiança e paciência durante toda esta trajetória.

A minha noiva Sarah por caminhar ao meu lado, pelo amor, pela cumplicidade, paciência e amizade em todos os momentos desta jornada. Eu amo você!

Aos meus pais Valério e Marísia por sempre me apoiarem e acreditarem em mim e terem caminhado sempre ao meu lado; obrigado por tudo, nada seria de mim sem vocês!

Aos meus demais familiares, em especial ao meu sobrinho Vinícius pela alegria que me traz só pelo fato de existir.

A todos os amigos do laboratório NUPE, por tudo que aprendi, por todos os momentos vividos e pelas amizades construídas durante esta jornada.

Aos amigos que compartilharam comigo muitos momentos felizes. É muito importante para mim tê-los em minha vida.

Aos parceiros da pós-graduação.

Aos professores do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

Aos órgãos de fomento CNPq, CAPES e FAPEMIG.

À CAPES pela bolsa concedida por meio do projeto Pro-Forenses (25/2014 23038.007073/2014-12).

A todos que torceram e que direta ou indiretamente contribuíram para esta realização.

E a todos aqueles que eventualmente não foram aqui mencionados, mas ajudaram nesta conquista.

RESUMO

Nesta tese foi demonstrado o desenvolvimento de eficientes sensores eletroquímicos à base de materiais nanoestruturados de carbono (grafeno e nanotubos). Para isso, três métodos de síntese foram usados (eletroquímico, *drop casting* e interfacial). O desempenho destes sensores foi avaliado utilizando, como moléculas modelo, hidroquinona (HQ), catecol (CT) e dopamina (DP). Na primeira seção, um eletrodo de carbono vítreo (GCE) foi utilizado como substrato para confecção de sensores amperométricos a base de óxido de grafeno quimicamente (CRGO) e eletroquimicamente (ERGO) reduzido. O sensor a base de CRGO foi produzido utilizando-se o método *drop casting*, enquanto que na síntese do sensor a base de ERGO o método eletroquímico foi empregado. As medidas de voltametria cíclica mostraram maior sinal de corrente para o CRGO em relação ao ERGO, devido ao maior número de folhas de grafeno encontradas no CRGO, bem como uma maior rugosidade e consequentemente maior área eletroativa desse eletrodo (evidenciados por técnicas microscópicas de superfície). Além disso, medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) revelaram que ambas as superfícies modificadas apresentaram menores resistências à transferência eletrônica em relação ao GCE não modificado. Através das medidas amperométricas utilizando a técnica BIA, foram obtidos menores limites de detecção (LD) (entre 12 e 55 nmol L⁻¹). Na segunda seção, foram preparados filmes de nanotubos de carbono (CNT) e CRGO pelo método interfacial. O desempenho eletroquímico do eletrodo compósito foi confrontado com aqueles obtidos para o eletrodo sem modificação e modificados individualmente com os filmes de CNT ou CRGO. As medidas de EIS evidenciaram que a transferência eletrônica foi facilitada na superfície do eletrodo compósito, todavia, não foi observado um aumento expressivo na área eletroativa do eletrodo a base de CNT/CRGO. A detecção amperométrica pela técnica BIA de DP e CT mostrou a presença de propriedades sinérgicas entre os CNTs e CRGO no desempenho do compósito, o que resultou em sensores altamente sensíveis com desempenho superior aos sensores eletroquímicos baseados individualmente em CNT ou CRGO. Ao final, apresenta-se uma aplicação forense usando ERGO para a detecção de cocaína e alguns adulterantes encontrados em amostras apreendidas pela Polícia Federal.

Palavras Chave: Sensor amperométrico, compostos fenólicos, óxido de grafeno reduzido, nanotubos de carbono, compósito, *drop casting*, método interfacial e forense.

ABSTRACT

In this thesis the development of efficient electrochemical sensors based on carbon nanostructured materials (graphene and nanotubes) was demonstrated. For this, three synthesis methods were used (electrochemical, drop casting and interfacial). The performance of these sensors was investigated using, as model analytes, hydroquinone (HQ), catechol (CT) and dopamine (DP). In the first section, a glassy carbon electrode (GCE) was used as substrate for the manufacture of chemically (CRGO) and electrochemically reduced (ERGO) graphene oxide amperometric sensors. The CRGO-based sensor was produced using the drop casting method, while in the synthesis of the ERGO-based sensor the electrochemical method was employed. The cyclic voltammetry measurements showed a higher current signal to the CRGO compared to the ERGO, due to the higher number of graphene sheets found in the CRGO, as well as a greater roughness and consequently a higher electroactive area of this electrode (evidenced by microscopic surface techniques). In addition, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements revealed that both modified surfaces showed lower resistance to electron transfer than unmodified GCE. Through amperometric measurements using the BIA technique, lower detection limits (DL) were obtained (between 12 and 55 nmol L⁻¹). In the second section, carbon nanotube (CNT) and CRGO films were prepared by the interfacial method. The electrochemical performance of the composite electrode was compared with those obtained for the electrode without modification and individually modified with CNT or CRGO films. EIS measurements showed that electronic transfer was facilitated on the surface of the composite electrode, however, there was no significant increase in the electroactive area of the CNT/CRGO electrode. Amperometric detection of the DP and CT by BIA technique showed the presence of synergistic properties between CNTs and CRGO in composite performance, which resulted in highly sensitive sensors with better performance than CNT- or CRGO-based electrochemical sensors. Finally, a forensic application using ERGO for the detection of cocaine and some adulterants found in seized samples by the Federal Police is presented.

Keywords: Amperometric sensor, phenolic compounds, reduced graphene oxide, carbon nanotubes, composite, drop casting and interfacial method and forensic.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação esquemática da estrutura do diamante (A) e do grafite (B).	25
Figura 2- Representação esquemática da molécula de fulereno.....	26
Figura 3- Representação esquemática da estrutura do grafeno.	27
Figura 4- Diagrama esquemático para a síntese do rGO a partir do grafite.	28
Figura 5- Representação esquemática de um CNT de parede simples (A) e um CNT de múltiplas paredes (B).....	29
Figura 6- Diagrama esquemático das diferentes estruturas que os CNTs podem adquirir: a) armchair; (b) zigzag; (c) quiral.....	30
Figura 7- Representação esquemática da formação do compósito entre CNTs e rGO. .	31
Figura 8- Diagrama esquemático das etapas do método de modificação de eletrodo por drop casting.	32
Figura 9- Diagrama esquemático do método interfacial para preparação de um EQM. 33	
Figura 10- Sistema BIA com detecção eletroquímica. a) estrutura da célula; b) tampa superior; c) tampa inferior; d) eletrodo de trabalho; e) eletrodo de referência; f) ponteira de micropipeta para injeção; g) eletrodo auxiliar; h) solução de eletrólito suporte.	35
Figura 11- Descrição das etapas na injeção de uma amostra sobre a superfície do eletrodo de trabalho: estado antes da injeção (A); instante em que a solução dentro da ponteira é injetada em direção ao eletrodo (B); último contato da solução injetada com o eletrodo	

(C); dispersão/diluição do conteúdo injetado no eletrólito suporte (D); superfície do eletrodo volta as condições da linha base (E)..... 36

Figura 12- Representação esquemática do procedimento de modificação do eletrodo de GCE com filme de CRGO. A figura está fora de escala. 44

Figura 13- Imagem do aparato utilizado para a síntese do filme de ERGO no GCE. WE, CE e RE são, respectivamente, os eletrodos de trabalho, auxiliar e referência. 45

Figura 14- Representação esquemática da síntese e deposição do filme de CNT, CRGO ou CNT/CRGO. 45

Figura 15- Representação da célula eletroquímica utilizada nas análises envolvendo BIA. 48

Figura 16- (A) Imagem da célula BIA com todos eletrodos inseridos, no qual CE, WE e RE são os eletrodos auxiliar, de trabalho e referência, respectivamente; (B) Sistema BIA utilizado nas medidas amperométricas, com o suporte de acrílico sob a célula e a micropipeta eletrônica utilizada para a injeção de soluções. 49

Figura 17- (A) Corte transversal da célula BIA impressa em 3D para medidas amperométricas. As letras indicam: a) WE de BDDE; b) RE; c) CE; d) ponta da micropipeta. (B) Partes da célula impressa em 3D. Os números indicam: (1) reservatório principal; (2) tampa inferior; (3) parafusos; (4) tampa superior; (5) tubo de inserção de micropipetas; (6) orings e (7) placa de inox para contato elétrico. 50

Figura 18- Corte transversal da célula impressa em 3D para medidas voltamétricas. As letras indicam: a) WE de BDDE; b) RE; c) CE. 51

Figura 19- Voltamogramas cíclicos (n=10) da redução eletroquímica do óxido de grafeno obtidos na presença de 1 mg mL^{-1} em meio de hidrogenofosfato de sódio $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura e janela de potencial foram de 75 mV s^{-1} e 0 a $-1,7 \text{ V}$,

respectivamente. A síntese foi realizada após saturação da solução com nitrogênio e em temperatura ambiente. Os voltamogramas na ausência do óxido de grafeno (n=10) são apresentados em azul. 55

Figura 20- Imagens de SEM para o CRGO (a) e ERGO (b). 56

Figura 21- Espectros Raman obtidos para os diferentes eletrodos de óxido de grafeno reduzidos: (a) CRGO e (b) ERGO. *Insets*: deconvolução Lorentziana dos espectros. ... 57

Figura 22- Imagens de AFM obtidas para o GCE modificado com CRGO (a) e ERGO (b). 58

Figura 23- (A) Espectros de EIS obtidos com GCE (●) não modificado e após modificação com ERGO (▲) e CRGO (■) na presença de $1/1 \text{ mmol L}^{-1}$ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl na faixa de frequência entre 0,1 Hz e 50000 Hz com um sinal de amplitude 10 mV com 10 pontos de frequência por década. (B) Voltamogramas cíclicos para o GCE (—) não modificado e modificado com ERGO (—) e CRGO (—). (C) Voltamogramas cíclicos normalizados pela área eletroativa para o GCE (—) não modificado e modificado com ERGO (—) e CRGO (—)..... 60

Figura 24- Voltamogramas cíclicos na presença de 1 mmol L^{-1} de HQ, CT e DP em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 a 50 mV s^{-1} de velocidade de varredura e 5 mV de incremento de potencial para o GCE não modificado (—) e modificado com ERGO (—) e CRGO (—). 61

Figura 25- Voltamogramas cíclicos na presença de 1 mmol L^{-1} de HQ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 em velocidades de varredura entre 10 e 1000 mV s^{-1} com um incremento de potencial de 5 mV para o GCE modificado com CRGO e ERGO. A e A' correspondem a I (pico anódico) versus a velocidade de varredura, enquanto que B e B' correspondem a I (pico anódico) versus a raiz quadrada da velocidade de varredura para o CRGO e ERGO, respectivamente. 64

Figura 26- Voltamogramas cíclicos na presença de 1 mmol L^{-1} de CT em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 em velocidades de varredura entre 10 e 1000 mV s^{-1} com um incremento de potencial de 5 mV para o GCE modificado com CRGO e ERGO. A e A' correspondem a I (pico anódico) versus a velocidade de varredura, enquanto que B e B' correspondem a I (pico anódico) versus a raiz quadrada da velocidade de varredura para o CRGO e ERGO, respectivamente. 65

Figura 27- Voltamogramas cíclicos na presença de 1 mmol L^{-1} de DP em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 em velocidades de varredura entre 10 e 1000 mV s^{-1} com um incremento de potencial de 5 mV para o GCE modificado com CRGO e ERGO. A e A' correspondem a I (pico anódico) versus a velocidade de varredura, enquanto que B e B' correspondem a I (pico anódico) versus a raiz quadrada da velocidade de varredura para o CRGO e ERGO, respectivamente. 66

Figura 28- Voltamogramas hidrodinâmicos de $100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de HQ, CT e DP em (\square) CRGO, (Δ) ERGO e (o) GCE usando uma célula BIA (volume injetado: $175 \text{ } \mu\text{L}$; velocidade de injeção: $153 \text{ } \mu\text{L s}^{-1}$; eletrólito suporte: HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$). 67

Figura 29- Curvas analíticas de (A) HQ, (B) CT e (C) DP (concentrações entre 1 e $1000 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) obtidas em (\square) CRGO, (Δ) ERGO e (o) GCE usando uma célula BIA (volume injetado: $100 \text{ } \mu\text{L}$; velocidade de injeção: $153 \text{ } \mu\text{L s}^{-1}$; eletrólito suporte: HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$). 69

Figura 30- Registros amperométricos de (A) HQ, (B) CT e (C) DP (injeções em triplicata de soluções padrão com concentrações entre 1 e $1000 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) obtidas em eletrodo modificado com CRGO usando uma célula BIA (volume injetado: $100 \text{ } \mu\text{L}$; velocidade de injeção: $153 \text{ } \mu\text{L s}^{-1}$; eletrólito suporte: HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$). 70

Figura 31- Imagens de microscopia eletrônica de varredura para os filmes de CNT (a, b); CRGO (c, d); compósito CNT/CRGO (e, f). 76

Figura 32- Espectros Raman obtidos para (a) CNT/CRGO, (b) CNT e (c) CRGO. 77

Figura 33- Espectros de infravermelho obtidos para os diferentes filmes. 78

Figura 34- Imagens AFM obtidas para o BDDE modificado com CNT (a), CRGO (b) e CNT/CRGO (c). 79

Figura 35- (A) Espectros de EIS e (B) voltamogramas cíclicos obtidos para o BDDE não modificado (preto) e após modificações com CRGO (vermelho), CNT (verde) e compósito CNT/CRGO (azul) na presença de $1/1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl na faixa de frequência entre 0,1 Hz e 50000 Hz com um sinal de amplitude 10 mV com 10 pontos de frequência por década. Velocidade de varredura em B: 50 mV s^{-1} . Os respectivos voltamogramas do branco estão apresentados como linhas pontilhadas para os eletrodos modificados e não modificado..... 81

Figura 36- Voltamogramas cíclicos de uma solução contendo 1 mmol L^{-1} de CT (A) e 1 mmol L^{-1} de DP (B) no BDDE não modificado (linha preta) e modificado com CRGO (linha vermelha), CNT (linha verde) e CNT/CRGO (linha azul). Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} . As linhas tracejadas indicam os voltamogramas dos respectivos brancos (HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$)...... 82

Figura 37- Voltamogramas cíclicos de 1 mmol L^{-1} de CT variando-se a velocidade de varredura de 10 a 1000 mV s^{-1} no BDDE não modificado (linha preta) e modificado com CRGO (linha vermelha), CNT (linha verde) e CNT/CRGO (linha azul). *Inset*: gráficos de $\log I_p$ vs $\log v$ 85

Figura 38- Voltamogramas cíclicos de 1 mmol L^{-1} de DP variando-se a velocidade de varredura de 10 a 1000 mV s^{-1} no BDDE não modificado (linha preta) e modificado com CRGO (linha vermelha), CNT (linha verde) e CNT/CRGO (linha azul). *Inset*: gráficos de $\log I_p$ vs $\log v$ 86

Figura 39- Voltamogramas hidrodinâmicos de $25 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CT (A) e $25 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DP (B) no BDDE não modificado (\square) e modificado com CNT (\blacktriangledown), CRGO (\circ) e

CNT/CRGO (Δ). Os valores de $153 \mu\text{L s}^{-1}$ e $100 \mu\text{L}$ foram utilizados como velocidade e volume de injeção, respectivamente. 87

Figura 40- Registro amperométrico de injeções em triplicata do branco (*inset*: a) e $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DP (A) e $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CT (B). $153 \mu\text{L s}^{-1}$ e $100 \mu\text{L}$ foram utilizados como velocidade e volume de injeção, respectivamente. Potencial aplicado: $+0,8\text{V}$ 88

Figura 41- Registros amperométricos para injeções em triplicata de CT (A) e DP (B) de concentrações crescentes e decrescentes de (a) 1, (b) 10, (c) 25, (d) 50, (e) 100, (f) 300, (g) 500, (h) 600, (i) 800 e (h) $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$. Curvas analíticas obtidas para detecção de CT (C) e DP (D) no BDDE não modificado (\square) e modificado com CRGO (\circ), CNT (∇) e CNT/CRGO (Δ). $153 \mu\text{L s}^{-1}$ e $100 \mu\text{L}$ foram utilizados como velocidade e volume de injeção, respectivamente. Potencial aplicado: $+0,8\text{V}$ 89

Figura 42- Registro amperométrico de injeções alternadas de soluções contendo 10 e $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CT (A) e DP (B) na superfície do BDDE modificada com o filme de CNT/CRGO. Valores de $153 \mu\text{L s}^{-1}$ e $100 \mu\text{L}$ foram utilizados como velocidade e volume de injeção, respectivamente. Potencial aplicado: $+0,8 \text{ V}$ 91

Figura 43- Registros amperométricos para injeções em quadruplicata de CT (A) e DP (B) de soluções com concentrações crescentes de (a) 0,1, (b) 0,2, (c) 0,4, (d) 0,6, (e) 0,8 e (f) $1 \mu\text{mol L}^{-1}$. *Insets*: respectivas curvas analíticas. 92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Reagentes utilizados no desenvolvimento do trabalho.....	40
Tabela 2- Valores de I_p , E_p (para o pico anódico) e ΔE_p dos voltamogramas cíclicos. 62	
Tabela 3- Dados da curva analítica (sensibilidade, faixa linear e coeficiente de correlação), desvio padrão relativo (RSD) e limite de detecção obtidos dos registros amperométricos, usando uma célula BIA, para HQ, CT e DP no GCE não modificado e modificado com CRGO e ERGO.	71
Tabela 4- Comparação das características analíticas do eletrodo modificado com ERGO e CRGO com outros sensores baseados em rGO.	74
Tabela 5- Valores de I_p , E_p (para o pico anódico) e ΔE_p dos voltamogramas cíclicos. 84	
Tabela 6- Dados obtidos das regressões lineares dos gráficos de $\log I_p$ vs $\log v$ apresentados nas figuras 37 e 38.	85
Tabela 7- Dados da curva analítica (sensibilidade, faixa linear e coeficiente de correlação), valores do desvio padrão relativo (RSD) e limite de detecção obtidos a partir dos registros amperométricos para DP e CT no BDDE não modificado e modificado com CRGO, CNT, CNT/CRGO, usando uma célula BIA. Potencial aplicado: +0,8 V para ambos os compostos.	90
Tabela 8- Dados da curva analítica (sensibilidade, faixa linear e coeficiente de correlação), valores do desvio padrão relativo (RSD) e limite de detecção obtidos a partir dos registros amperométricos para DP e CT no composto revestindo os diferentes substratos: GCE, ouro e BDDE. $153 \mu\text{L s}^{-1}$ e $100 \mu\text{L}$ foram utilizados como velocidade e volume de injeção, respectivamente. Potencial aplicado: +0,8V.	93

Tabela 9- Comparação das características analíticas do eletrodo modificado com CNT/CRGO com outros sensores baseados em compósitos compostos de CNTs e rGO.	95
--	----

Tabela 10- Dados da curva analítica (sensibilidade, faixa linear e coeficiente de correlação), valores do desvio padrão relativo (RSD) e limite de detecção obtidos a partir dos registros amperométricos para DP e CT no BDDE modificado com o filme de CNT/CRGO e no GCE modificado com CRGO.	97
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABS- Acrilonitrilo butadieno estireno

AFM- do inglês, *atomic force microscopy*- Microscopia de força atômica

ATR- do inglês, *attenuated total reflectance*- Reflectância total atenuada

BDDE- do inglês, *boron doped diamond electrode*- Eletrodo de diamante dopado com boro

BIA- do inglês, *batch injection analysis*- Análise por injeção em batelada

CE- do inglês, *counter electrode*- Eletrodo auxiliar

CNT- do inglês, *carbon nanotubes*- Nanotubos de carbono

CRGO- do inglês, *chemically reduced graphene oxide*- Óxido de grafeno reduzido quimicamente

CT- Catecol

CV- do inglês, *cyclic voltammetry*- Voltametria cíclica

DMF- N-N Dimetilformamida

DP- Dopamina

DPV- do inglês, *differential pulse voltammetry*- Voltametria de pulso diferencial

EIS- do inglês, *electrochemical impedance spectroscopy*- Espectroscopia de impedância eletroquímica

Ep- Potencial de pico

EQM- Eletrodo quimicamente modificado

ERGO- do inglês, *electrochemically reduced graphene oxide*- Óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente

EUA- Estados Unidos da América

FT-IR- Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

GCE- do inglês, *glassy carbon electrode*- Eletrodo de carbono vítreo

GO- do inglês, *graphene oxide*- Óxido de grafeno

Gr-O- do inglês, *graphite oxide*- Óxido de grafite

HQ- Hidroquinona

Ip- Corrente de pico

IR- do inglês, *infrared*- Infravermelho

LD- Limite de detecção

LQ- Limite de quantificação

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

PVC- Policloreto de vinila

RE- do inglês, *reference electrode*- Eletrodo de referência

rGO- do inglês, *reduced graphene oxide*- Óxido de grafeno reduzido

RSD- do inglês, *relative standard deviation*- Desvio padrão relativo

SEM- do inglês, *scanning electron microscopy*- Microscopia eletrônica de varredura

SWCNT- do inglês, *singles-walled carbon nanotubes*- Nanotubos de carbono de paredes simples

WE- do inglês, *working electrode*- Eletrodo de trabalho

Ø- Diâmetro

ΔE_p - Diferença entre o potencial de pico anódico e catódico

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	24
1.1- Eletrodos quimicamente modificados	24
1.2- Carbono	25
1.2.1- Grafeno	26
1.2.1.1-Síntese do grafeno e sua redução	27
1.2.2- Nanotubos de carbono (CNTs).....	29
1.2.3- Compósito formado a partir de rGO e CNT	30
1.3- Métodos de modificação de eletrodos	31
1.3.1- Drop casting.....	32
1.3.2- Método eletroquímico	32
1.3.3- Método interfacial	33
1.4- Sensores baseados em CNTs e rGO	34
1.5- Análise por injeção em batelada	34
2- OBJETIVOS	38
2.1- Objetivos Gerais.....	38
2.2- Objetivos específicos	38
3- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	40
3.1- Reagentes e soluções.....	40
3.1.1- Reagentes.....	40
3.1.2- Soluções.....	41
3.2- Preparação do óxido de grafeno e sua redução química	41
3.3- Preparação do filme de CNT/CRGO (compósito)	42
3.4- Preparação dos filmes individuais de CRGO e CNT	42
3.5- Preparação dos eletrodos.....	42
3.5.1- Preparação do eletrodo modificado com CRGO (drop casting).....	43
3.5.2- Preparação do eletrodo modificado com ERGO	44
3.5.3- Preparação do eletrodo modificado com CNT/CRGO, CNT ou CRGO pelo método interfacial	45
3.6- Eletrodo de trabalho, referência e auxiliar	46
3.6.1- Eletrodo de carbono vítreo	46
3.6.2- Eletrodo de diamante dopado com boro	46
3.6.3- Eletrodos auxiliar e referência	46

3.7- Instrumentação	46
3.7.1- Sistema BIA.....	47
3.7.1.1- Célula BIA para eletrodo de trabalho de bastão (GCE).....	47
3.7.1.2- Célula BIA para eletrodo de trabalho planar (BDDE).....	49
3.7.2- Célula para medidas voltamétricas com eletrodo de trabalho planar (BDDE)	50
3.8- Espectroscopia de impedância eletroquímica	51
3.9- Espectroscopia Raman	51
3.10- Microscopia eletônica de varredura	52
3.11- Microscopia de força atômica	52
3.12- Análise espectroscópica na região do infravermelho	52
4-RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
4.1- Óxido de grafeno reduzido: preparo por redução química versus eletroquímica na obtenção de sensores amperométricos e voltamétricos	54
4.1.1- Redução eletroquímica do óxido de grafeno (ERGO)	54
4.1.2- Caracterizações dos rGOs.....	56
4.1.2.1- SEM	56
4.1.2.2- Espectroscopia Raman	56
4.1.2.3- AFM.....	57
4.1.3- Estudo da área eletroativa.....	58
4.1.4- Estudo de impedância eletroquímica.....	59
4.1.5- Estudo da resposta eletroquímica dos compostos fenólicos no GCE não modificado e modificado com ERGO e CRGO.....	60
4.1.6- Estudo do transporte de massa	62
4.1.7- Otimização dos parâmetros do sistema BIA	67
4.1.7.1- Voltamogramas hidrodinâmicos	67
4.1.7.2- Estudos do volume e da velocidade de injeção.....	68
4.1.8- Características analíticas	68
4.1.9- Comparação com outros trabalhos da literatura	73
4.2- Síntese, caracterização e aplicações eletroanalíticas de nanocompósito a base de óxido de grafeno quimicamente reduzido e nanotubo de carbono formado pelo método interfacial.....	75
4.2.1- Caracterização dos filmes de carbono	75
4.2.1.1- SEM	75
4.2.1.2- Espectroscopia Raman	76

4.2.1.3- Análise espectroscópica na região do infravermelho.....	77
4.2.1.4- AFM.....	78
4.2.2- Estudo de impedância eletroquímica.....	79
4.2.3- Estudo da área eletroativa.....	81
4.2.4- Estudo da resposta eletroquímica dos compostos fenólicos no BDDE não modificado e modificado com CNT, CRGO e CNT/CRGO	82
4.2.5- Estudo do transporte de massa	84
4.2.6- Otimização dos parâmetros do sistema BIA	86
4.2.6.1- Voltamogramas hidrodinâmicos	86
4.2.6.2- Estudos do volume e da velocidade de injeção.....	88
4.2.7- Características analíticas	89
4.2.8- Comparação com outros trabalhos	94
4.3- Comparação entre os eletrodos com melhor desempenho desenvolvidos nesta tese	96
5- CONCLUSÕES.....	99
6- REFERÊNCIAS	102
APÊNDICES.....	116

ESTRUTURA DA TESE

O desenvolvimento de eletrodos modificados com compostos nanoestruturados de carbono é descrito nesta tese. Para isso, foram empregados como substratos os eletrodos de carbono vítreo e diamante dopado com boro, e, além disso, diferentes métodos de produção de eletrodos quimicamente modificados (eletroquímica via voltametria cíclica, *drop casting* e interfacial) foram usados.

O primeiro trabalho apresentado é o desenvolvimento de sensores contendo óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente e quimicamente, utilizando como substrato o eletrodo de carbono vítreo, por meio do método eletroquímico e *drop casting*, respectivamente. Por meio de medidas eletroquímicas, observou-se que o eletrodo modificado com o óxido de grafeno quimicamente reduzido apresentou melhor desempenho que foi explicado pelas análises de caracterização da superfície, as quais mostraram que esse eletrodo possui maior rugosidade de superfície e consequentemente uma maior área eletroativa. Esse primeiro trabalho encontra-se publicado (Sensors and Actuators B-chemical, v. 254, p. 701-708, 2018 (Apêndice 1)).

Um trabalho que é derivado desse primeiro, encontra-se em sua íntegra no apêndice 2 desta tese e está publicado (Electroanalysis, v. 29, p. 2418-2422, 2017). Nesse trabalho, foi utilizado um eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno eletroquimicamente reduzido na detecção eletroquímica simultânea (via voltametria de onda quadrada) de cocaína e seus adulterantes mais comumente encontrados em amostras apreendidas (paracetamol, cafeína e levamisol). A vantagem da redução eletroquímica em relação ao método químico consiste na não necessidade de qualquer agente químico (os elétrons fazem a redução do óxido de grafeno). O desenvolvimento desse trabalho foi realizado em parceria com a Polícia Federal e é de grande relevância devido ao fato de a cocaína ser, provavelmente, a droga ilegal mais consumida no mundo. Vale destacar que

as amostras de cocaína apreendidas geralmente contêm vários adulterantes que são adicionados deliberadamente para aumentar o volume, melhorar ou imitar um efeito farmacológico ou para ajudar na distribuição de drogas. Assim, os consumidores de substâncias ilegais também podem ser expostos a efeitos adicionais proporcionados pelas moléculas adulterantes. Portanto, esse projeto, de cunho forense, abriu um novo campo de aplicações para os materiais nanoestruturados de carbono. Este trabalho não será discutido no corpo da tese.

O segundo trabalho demonstrado é o desenvolvimento de sensores utilizando óxido de grafeno quimicamente reduzido, nanotubos de carbono, e o compósito formado por estes dois compostos carbonáceos. Nesse trabalho, foi empregado um eletrodo de diamante dopado com boro como substrato e o método de modificação usado foi o interfacial. Por meio das análises eletroquímicas, foi constatado que o eletrodo quimicamente modificado pelo compósito forneceu resultados superiores quando comparados com aqueles obtidos nos eletrodos sem modificação e modificados individualmente pelos filmes de óxido de grafeno quimicamente reduzido ou nanotubos de carbono. Esse fato está relacionado as propriedades sinérgicas entre os compostos de carbono. Esse segundo trabalho encontra-se publicado (Sensors and Actuators B-chemical, v. 269, p. 293-303, 2018 (Apêndice 1)).

INTRODUÇÃO

1- INTRODUÇÃO

1.1- Eletrodos quimicamente modificados

Um das propriedades almejadas no desenvolvimento de novos sensores são: sensibilidade, seletividade, boa estabilidade, precisão, exatidão, custo reduzido, robustez e grande número de análises em um curto período de tempo, ou seja, alta frequência analítica. Atualmente, devido à crescente demanda por análises nas áreas médicas, industriais e ambientais, a criação de vários tipos de sensores tem sido estimulada [1].

O termo eletrodo quimicamente modificado (EQM) foi primeiramente aplicado na eletroquímica por Murray *et al.* [2], desde então, houve um grande interesse no desenvolvimento de métodos para a modificação de superfícies e consequentemente desenvolvimento de novos sensores. Um dos objetivos da alteração da superfície de um eletrodo é pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo solução, buscando as propriedades descritas anteriormente. Várias aplicações utilizando os EQMs podem ser citadas, tais como: agentes para rápida transferência de elétrons [3], eletrocatalise [4], pré-concentração [5], entre outras.

As partes constituintes de um EQM são o modificador e o eletrodo base (substrato). O método utilizado, bem como a escolha do modificador, no preparo de um EQM são etapas muito importantes do processo e são determinadas pelas propriedades analíticas almejadas para o sensor. Sendo assim, o desenvolvimento de novos sensores com características diferenciadas é um campo em expansão e de grande interesse da eletroquímica e eletroanalítica. As técnicas voltamétricas ou amperométricas estão envolvidas na grande maioria das aplicações analíticas de EQMs. Todavia, há na literatura alguns casos de aplicação de EQMs como eletrodos íon seletivos [6].

Outro fator importante no desenvolvimento de um EQM é a escolha do material do substrato, cuja superfície será modificada. Este substrato deve ser apropriado para o método de modificação escolhido, além de apresentar propriedades eletroquímicas adequadas. Entre os materiais convencionais, podem-se destacar os eletrodos metálicos como platina, ouro e mercúrio, bem como os eletrodos a base de compostos de carbono, tais como: carbono vítreo, fibras de carbono e pasta de carbono [7].

Ligação covalente a sítios da superfície do substrato, adsorção e recobrimento com filmes poliméricos, de forma geral, são os métodos mais importantes e empregados para promover a modificação do substrato [7]. O método de ligação covalente ocorre quando

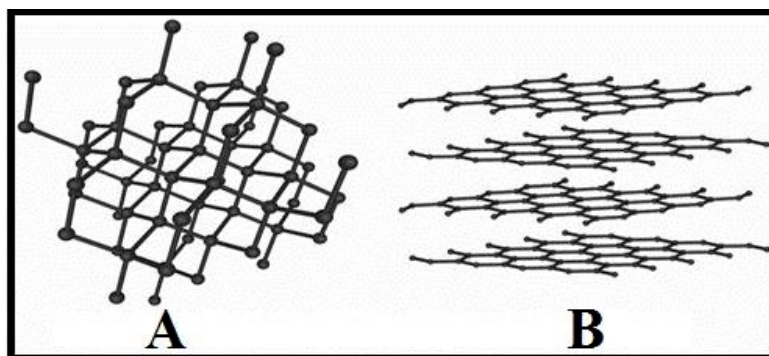
o modificador se liga covalentemente aos grupos funcionais presentes na superfície do substrato, enquanto o método por adsorção se baseia na incorporação do material por contato com a superfície do eletrodo [8].

1.2- Carbono

A palavra carbono deriva do latim e significa carvão. Este elemento químico, é um não metal e é representado pelo símbolo C, possui um número atômico 6 pertencendo ao grupo 14 da tabela periódica. Em temperatura ambiente é um sólido e é o décimo quinto elemento químico mais abundante na crosta terrestre e o quarto mais abundante do universo [9]. Normalmente faz quatro ligações covalentes, e devido sua flexibilidade, é encontrado em uma variedade de compostos, dependendo das diferentes hibridizações (sp , sp^2 ou sp^3) que pode fazer [10]. Sendo assim, o carbono apresenta-se na natureza em uma infinidade de diferentes formas alotrópicas, destacando-se: diamante, grafite, lonsdaleíta, fulerenos, carbono amorfo e nanotubos de carbono, as quais vêm sendo estudadas apresentando importantes aplicações [11].

O grafite e o diamante são as formas de carbono elementar mais conhecidas, no entanto, estes dois materiais, devido a suas estruturas, possuem propriedades bem diferentes. O diamante (Figura 1A), devido ao carbono estar hibridizado na forma sp^3 e ter uma estrutura tetraédrica, é um material isolante de alta dureza, enquanto o carbono no grafite (Figura 1B) faz ligações duplas conjugadas assumindo assim uma hibridização do tipo sp^2 em uma estrutura hexagonal lamelar, o que lhe confere ótima condutividade elétrica. Além disso, o grafite é um material de baixa dureza e opaco [12].

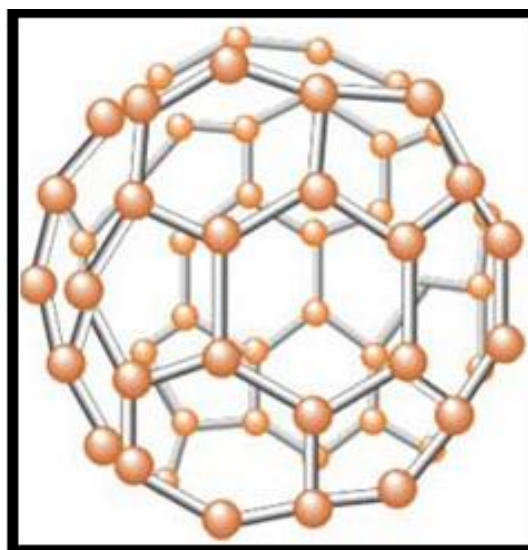
Figura 1- Representação esquemática da estrutura do diamante (A) e do grafite (B).



Fonte: Adaptado de [13].

Outra forma alotrópica de carbono elementar são os fulerenos. Eles são moléculas de alta estabilidade, formadas por átomos de carbono hibridizados na forma sp^2 , em que o C_{60} é a forma mais estável. A estrutura de um icosaedro regular confere alta estabilidade a esta molécula, haja visto que os átomos de carbono estão distribuídos em 12 pentágonos e 20 hexágonos, formando uma estrutura de alta simetria (Figura 2). Devido à sua estrutura, essa molécula apresenta elevada condutividade térmica e elétrica [14].

Figura 2- Representação esquemática da molécula de fulereno.



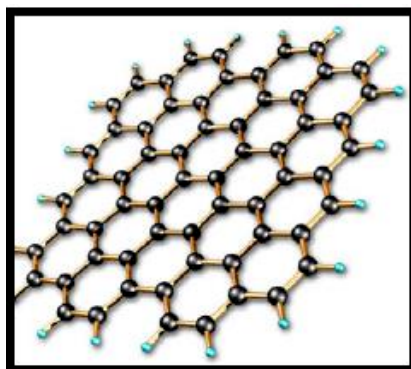
Fonte: Adaptado de [15].

Outras formas alotrópicas de carbono que despertam grande interesse, devido a suas propriedades, são o grafeno e os nanotubos de carbono. Sendo assim, estes materiais serão discutidos com mais detalhes nas próximas seções.

1.2.1- Grafeno

Além das outras formas alotrópicas de carbono expostas anteriormente, tem-se o grafeno. Esse material pertence a uma nova classe de nanomateriais de carbono, apresentando-se em uma estrutura bidimensional plana composta inteiramente de carbonos sp^2 conjugados dispostos em uma estrutura similar a um favo de mel (Figura 3) [16].

Figura 3- Representação esquemática da estrutura do grafeno.



Fonte: Adaptado de [13].

Desde seu isolamento em 2004 [17], *via* esfoliação mecânica do grafite, e subsequente Prêmio Nobel de Física de 2010 concedido a Andre Geim e Konstantin Novoselov, a pesquisa com esse novo material teve um crescimento expressivo. A principal razão disso são suas propriedades únicas, tais como: ótima condutividade elétrica, alta resistência mecânica, alta condutividade térmica e alta área superficial. Logo, o grafeno é um material que pode ser utilizado para diferentes fins [17–20].

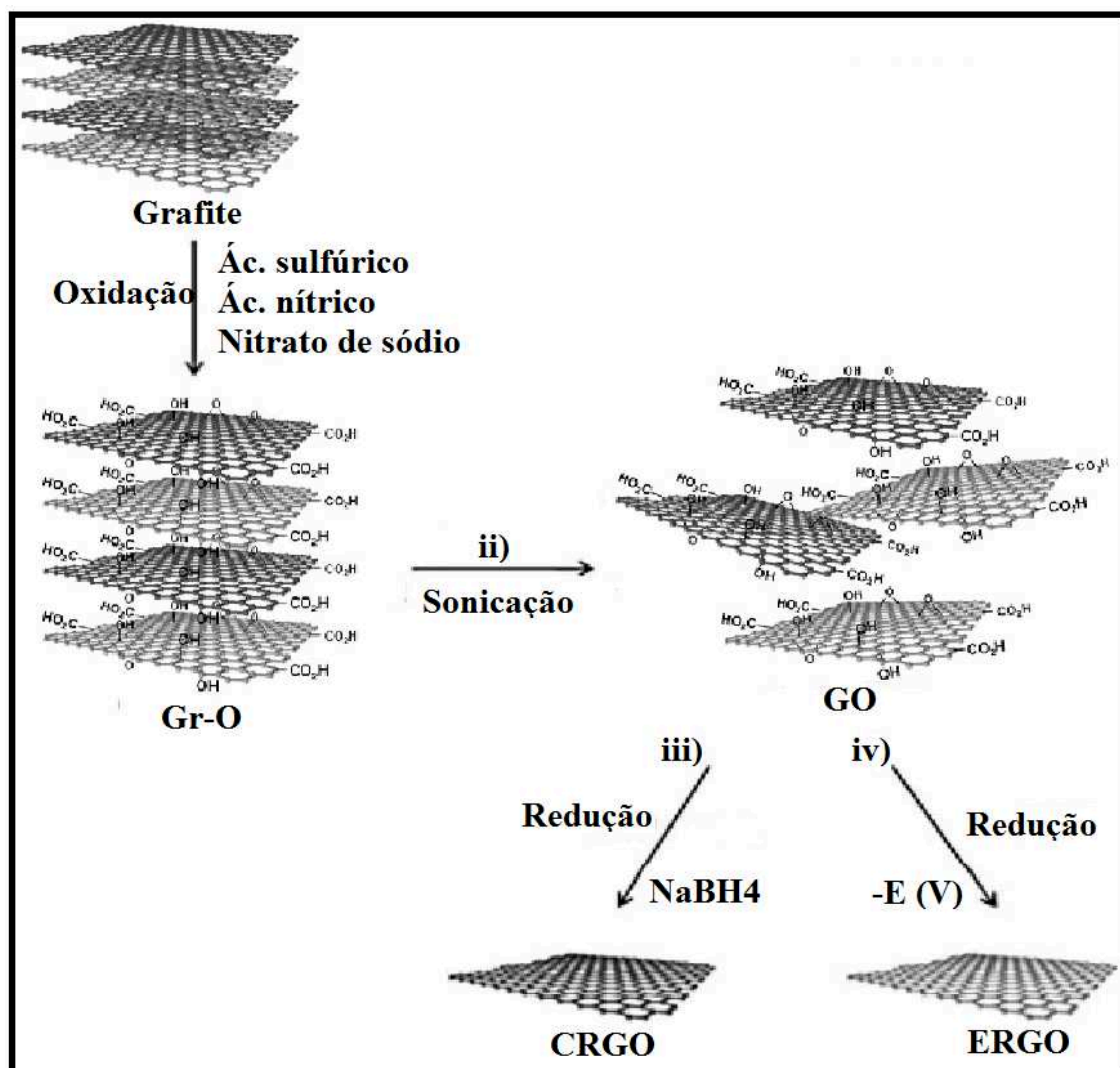
1.2.1.1- Síntese do grafeno e sua redução

Atualmente a síntese de grafeno pode ser dividida em duas abordagens. A primeira procura construir folhas de grafeno a partir de moléculas simples constituídas por carbono, como o metano e o etanol. Por outro lado, a segunda se baseia na ideia fundamental de extrair camadas de grafeno a partir de grafite. Ambos os métodos fornecem grafeno de qualidade e com bom rendimento. Todavia, em termos de alto rendimento e baixo custo, a segunda abordagem via oxidação e redução química é o método mais conveniente até o momento [16]. Além disso, o grafeno obtido por meio desse tratamento químico é importante para várias aplicações como produção de compósitos, revestimentos, camadas condutivas transparentes, bio aplicações, armazenamento de energia e eletroanálise [21–25].

O óxido de grafite (Gr-O) é obtido pela oxidação do grafite [26]. Quando o grafite é tratado com agentes oxidantes ocorre a introdução de grupos oxigenados em sua estrutura inicial, além disso, ocorre a conversão do estado de hibridização sp^2 para sp^3 de alguns átomos de carbono levando a formação do Gr-O [13]. Esse procedimento ocasiona

um distanciamento entre as camadas de grafite, facilitando sua exfoliação [27]. A formação de carbonos no estado de hibridização sp^3 promove uma diminuição na condutividade elétrica do Gr-O [28], sendo assim, uma das maneiras de reestabelecer as propriedades condutivas do material, é por meio da redução do Gr-O para óxido de grafeno reduzido (rGO), em que as ligações sp^2 entre os carbonos são reestabelecidas e os grupos oxigenados são removidos. Essa redução pode ser química, levando à formação do CRGO (óxido de grafeno reduzido quimicamente), ou seja, na presença de agentes redutores, ou eletroquímica, levando à formação do ERGO (óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente), no qual um potencial é aplicado objetivando a síntese do rGO. A Figura 4 apresenta um diagrama esquemático para a síntese do rGO a partir do grafite.

Figura 4- Diagrama esquemático para a síntese do rGO a partir do grafite.



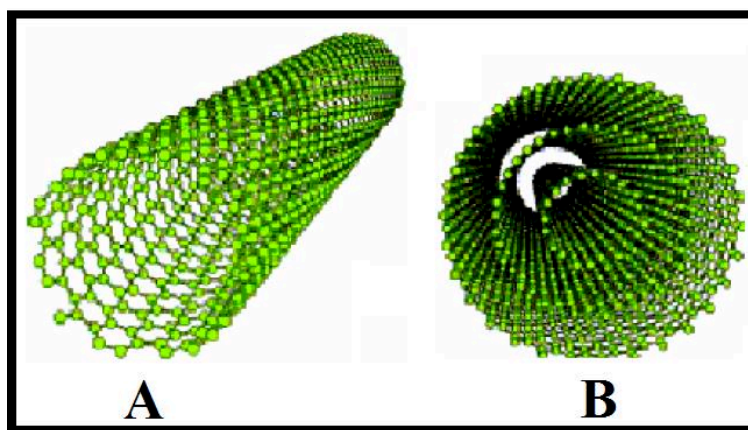
Fonte: Adaptado de [29].

1.2.2- Nanotubos de carbono (CNTs)

Em 1991, o pesquisador japonês Sumio Iijima descobriu os CNTs como subproduto da síntese de fulerenos [30]. Iijima, pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão, observou uma estrutura em forma de tubo formada por camadas de folhas de grafeno com diâmetro de dimensões nanométricas. A partir daí, houve um grande interesse no estudo dessas estruturas.

Os CNTs são uma das formas alotrópicas de carbono em que arranjos hexagonais desses átomos, possuindo hibridização sp^2 , se dispõem ao longo de uma nanoestrutura cilíndrica de diâmetros da ordem de nanômetros e comprimentos da ordem de micrômetros [31], ou seja, eles são formados por folhas de grafeno que se enrolam formando uma cavidade interna oca similar a estrutura de um cano [31]. Eles estão distribuídos em duas classes: de parede simples (SWCNT, do inglês *single-walled carbon nanotubes*), em que há a ocorrência de uma única folha de grafeno enrolada (Figura 5A); e de paredes múltiplas (MWCNT, do inglês *multi-walled carbon nanotubes*), com duas ou mais folhas de grafeno concêntricas enroladas com espaçamento entre as camadas (Figura 5B).

Figura 5- Representação esquemática de um CNT de parede simples (A) e um CNT de múltiplas paredes (B).

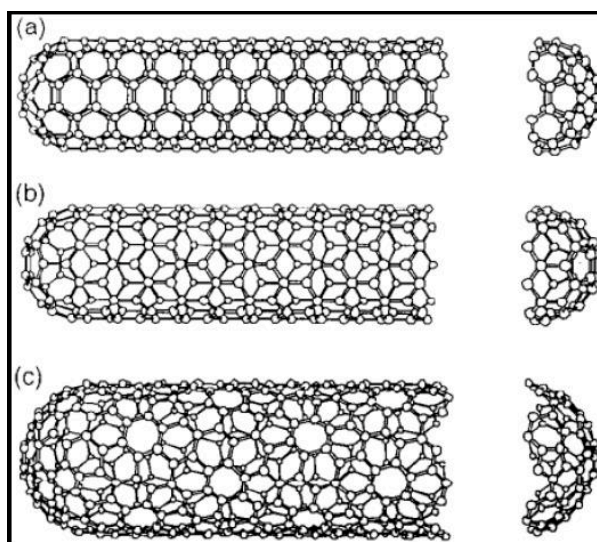


Fonte: Adaptado de [32].

A maneira pela qual a folha de grafeno é enrolada determina a estrutura dos nanotubos e suas propriedades, ou seja, conforme o diâmetro dos cilindros, esses

materiais apresentarão propriedades mecânicas e eletrônicas diferentes. A Figura 6 apresenta as diferentes estruturas que os CNTs podem adquirir.

Figura 6- Diagrama esquemático das diferentes estruturas que os CNTs podem adquirir: a) armchair; (b) zigzag; (c) quiral.



Fonte: Adaptado de [33].

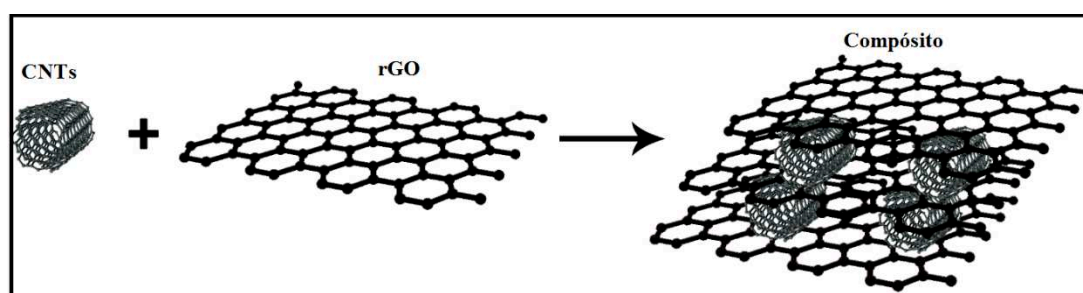
As três estruturas apresentam diferentes diâmetros, no qual a estrutura armchair é a que apresenta melhor condução elétrica, com condutividade semelhante a de um metal [34]. No entanto, todos os CNTs apresentam boa condutividade elétrica e alta resistência mecânica, e devido a suas propriedades excepcionais, eles possuem grande quantidade de aplicações, podendo ser citadas a utilização como catalisadores [35], materiais compósitos [36], sensores [37], pontas para microscópio de força atômica [38], filmes condutores [39], materiais nano-biotecnológicos [40] e dispositivos nanoeletrônicos [41].

1.2.3- Compósito formado a partir de rGO e CNT

Os materiais compósitos são formados pela junção de duas ou mais fases que apresentam diferentes naturezas. Cada fase, individualmente, mantém suas características, contudo a mistura pode apresentar novas propriedades físicas, químicas ou biológicas. Compósitos com propriedades condutoras são utilizados na confecção de sensores eletroquímicos com resultados interessantes [42].

Compósitos constituídos por rGO e CNTs têm sido explorados para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos melhorados, combinando as propriedades individuais de ambos os nanomateriais, a fim de obter sensores de alto desempenho devido ao efeito sinérgico das propriedades de ambos, que são ótimos condutores e apresentam alta área superficial [43–45]. A explicação para esse fenômeno está na estrutura desses materiais, na qual o grafeno possui uma rede de carbonos sp^2 que interage com outras folhas de grafeno, pelas interações π - π , tendendo a formar agregados [46]. A inserção de CNTs na estrutura do grafeno minimiza esses agregados, haja visto que ocorre um aumento dos espaços entre as folhas de grafeno pela presença dos CNTs, resultando em um aumento das vias condutivas facilitando a ocorrência das reações eletroquímicas e transporte de elétrons [47,48]. A Figura 7 representa um esquema de formação do compósito entre CNTs e rGO, com diminuição das interações π - π entre as folhas de grafeno devido à presença dos CNTs.

Figura 7- Representação esquemática da formação do compósito entre CNTs e rGO.



Fonte: Adaptado de [49].

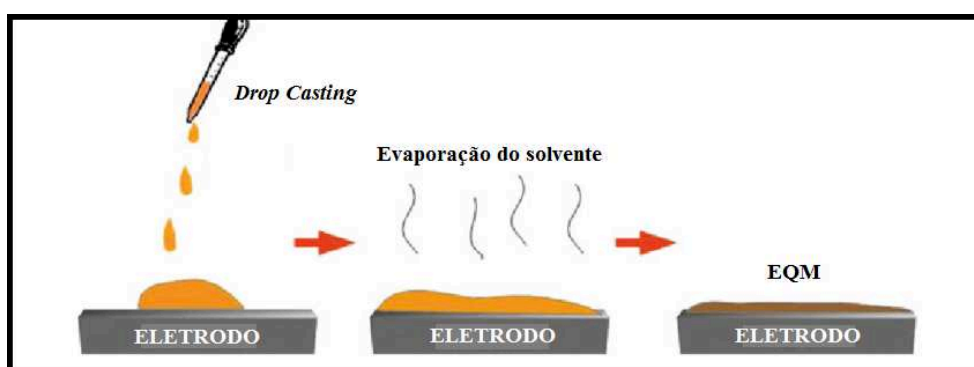
1.3- Métodos de modificação de eletrodos

A escolha do método de modificação de um eletrodo caracteriza-se como uma importante etapa do processo de desenvolvimento de um novo sensor, isto é, alguns parâmetros devem ser avaliados com a finalidade de se obter um filme com boa estabilidade e qualidade na superfície do EQM. Sendo assim, o método de modificação irá definir o tipo de interação entre o filme e a superfície do eletrodo, bem como o tempo gasto para sua modificação [7]. Entre os métodos utilizados na deposição de filmes nas superfícies de eletrodos destacam-se: *drop casting*, eletroquímico e interfacial.

1.3.1- Drop casting

O *drop casting* é um método de deposição de material modificador, que se encontra disperso em um solvente adequado, na superfície de um substrato. Ele é um método simples e de baixo custo para a produção de um EQM. A dispersão contendo o material modificador é gotejada sobre a superfície de um substrato, em que a espessura e as propriedades do filme dependem do volume da dispersão e da concentração do material modificador. Outras variáveis que afetam a estrutura do filme são a forma de disposição da dispersão sobre o substrato, a taxa de evaporação e o processo de secagem. Os solventes voláteis são geralmente preferidos quando se utiliza esse método. A interação do material modificador com a superfície do substrato, na maioria dos casos (principalmente quando são utilizados materiais nanoestruturados de carbono), se dá pelas forças de Van der Waals. Existem várias deficiências desse método, incluindo a dificuldade em controlar a espessura do filme e, ainda, existe a possibilidade de formação de um filme não uniforme sobre a superfície do eletrodo, resultando em aglomerados e consequentemente a formação de ilhas de material modificador [50]. Na Figura 8 é mostrado um esquema do preparo de um EQM pelo método *drop casting*.

Figura 8- Diagrama esquemático das etapas do método de modificação de eletrodo por *drop casting*.



Fonte: Adaptado de [50].

1.3.2- Método eletroquímico

O método eletroquímico de modificação de um eletrodo consiste na aplicação de um potencial a um eletrodo de trabalho em eletrólitos aquosos ou orgânicos, em que o material modificador irá se depositar na superfície do substrato tornando-a diferente de

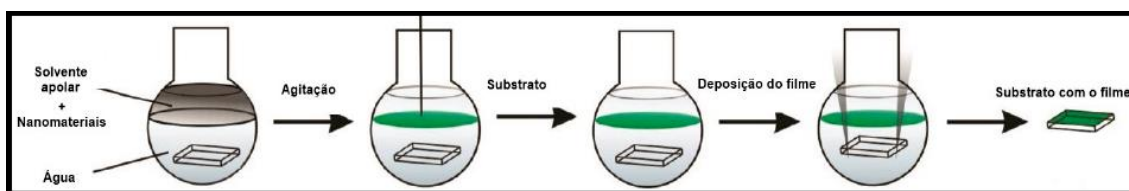
sua composição inicial [51]. Esse método é uma ferramenta eficaz para modificar diferentes substratos, sendo assim pode-se destacar sua simplicidade, rapidez, ausência de agentes redutores que podem contaminar os materiais resultantes e, além disso, é considerado um método verde, haja visto que não utiliza nenhum reagente ou solvente químico perigoso ou tóxico [52–54]. Pode-se destacar também que esse método permite o maior controle do processo de modificação, o que pode fornecer uma rota fácil para ajustar a composição superficial e as propriedades eletroquímicas dos filmes [54].

O GO, precursor do rGO, pode ser reduzido em vários substratos utilizando o método eletroquímico [55]. Na redução eletroquímica do GO, o alto potencial negativo pode superar as barreiras de energia necessárias para a redução dos grupos oxigenados (-OH, C-O-C no plano e -COOH na borda), assim, o GO esfoliado pode ser eficientemente reduzido (ERGO); e o eletrodo modificado pode ser usado posteriormente em bioanálise, biossensor e eletrocatalise [52].

1.3.3- Método interfacial

Outro método bastante atrativo para a preparação de eletrodos modificados é o interfacial, o qual é baseado na formação de um filme na interface de duas soluções imiscíveis, sendo uma polar e a outra apolar, com subsequente transposição desse filme para a superfície de uma plataforma pela ascendência dessa em direção ao filme, ocorrendo o seu total recobrimento [56]. Diferentemente do método *drop casting*, que pode ocorrer a formação de ilhas com o material modificador, o método interfacial é mais reprodutível e, como consequência disso, obtém-se uma superfície modificada com o material modificador mais homogeneamente distribuído [57]. A Figura 9 apresenta um diagrama esquemático do método interfacial para preparação de um EQM.

Figura 9- Diagrama esquemático do método interfacial para preparação de um EQM.



Fonte: Adaptado de [56].

1.4- Sensores baseados em CNTs e rGO

Devido as excelentes propriedades condutoras dos CNTs e rGO, estes materiais têm sido utilizados para as mais variadas aplicações, destacando-se o desenvolvimento de supercapacitores [58,59], células de biocombustível de membrana de troca de prótons [60,61], células solares [62,63], células de biocombustível [64], baterias [65,66], biosensores [67,68] e sensores eletroquímicos [69,70].

Sensores eletroquímicos baseados em CNTs, rGO e seus compósitos, são amplamente utilizados para a determinação de compostos fenólicos tais como hidroquinona (HQ), catecol (CT) e dopamina (DP) [43,67,71–87]. Essas moléculas são definidas como compostos que apresentam anel aromático com um ou mais substituintes hidroxílicos. Além da ação antioxidante, esses compostos possuem vários outros efeitos benéficos tais como efeitos anti-inflamatório e anti-viral. Todavia, dependendo da concentração, eles podem apresentar malefícios a saúde das plantas e animais, pois conseguem penetrar facilmente a pele e membranas celulares [88]. Sendo assim, é de extrema importância o desenvolvimento de novos sensores que, em combinação com diferentes técnicas eletroanalíticas, sejam sensíveis, robustos e baratos para a determinação dessa classe de moléculas em amostras diversas.

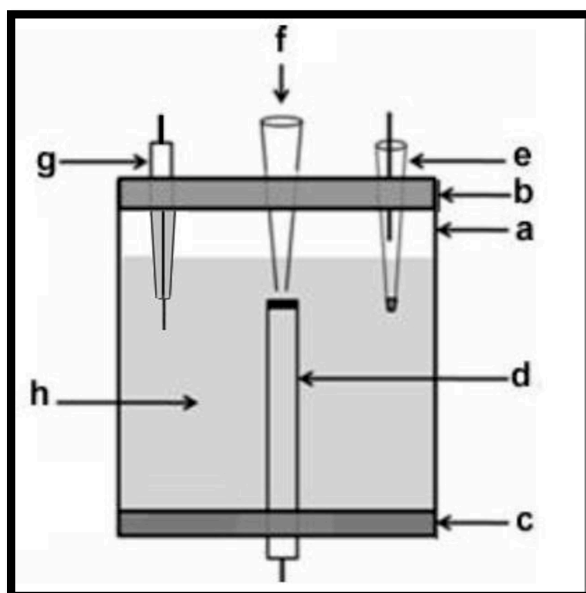
Várias técnicas eletroanalíticas, em combinação com diferentes sensores a base de CNTs e rGO, têm sido empregadas na determinação de HQ, CT e DP, destacando-se a amperometria, voltametria de pulso diferencial e voltametria cíclica. Trabalhos publicados anteriormente em nosso grupo de pesquisa [89–91], mostraram o emprego da amperometria acoplada a técnica de injeção por batelada (BIA) como uma poderosa ferramenta para a determinação de compostos fenólicos. Portanto, essa técnica que foi amplamente utilizada nos trabalhos apresentados nessa tese será discutida com mais detalhes na seção seguinte.

1.5- Análise por injeção em batelada

Wang e Taha, em 1991 [92], propuseram a técnica conhecida como análise por injeção por batelada (BIA). Essa técnica foi introduzida para agregar vantagens em análises eletroanalíticas. O princípio de funcionamento está baseado na injeção de pequenos volumes dos analitos, com a ajuda de uma pipeta injetora, sobre a superfície de um eletrodo de trabalho. Este encontra-se na posição oposta a pipeta (configuração *wall-*

jet) em uma grande quantidade de eletrólito. A Figura 10 apresenta um diagrama esquemático de uma célula BIA.

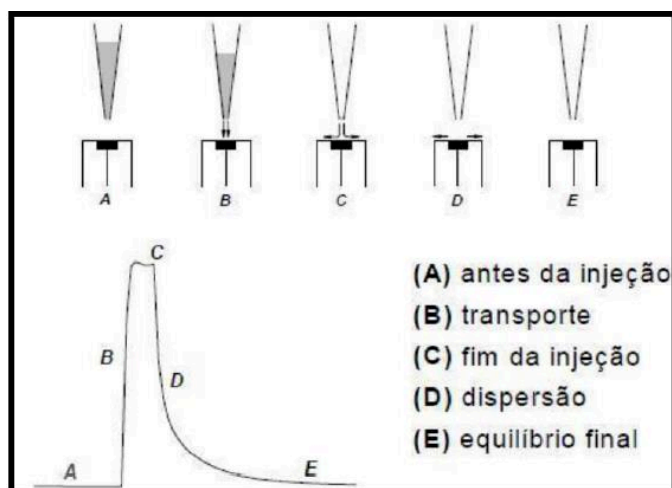
Figura 10- Sistema BIA com detecção eletroquímica. a) corpo da célula; b) tampa superior; c) tampa inferior; d) eletrodo de trabalho; e) eletrodo de referência; f) ponteira de micropipeta para injeção; g) eletrodo auxiliar; h) solução de eletrólito suporte.



Fonte: Adaptado de [93].

Com base na Figura 11, pode-se explicar o princípio da medida eletroquímica através de uma célula BIA, no qual pequenos volumes de solução (na ordem de microlitros (geralmente 100 μL)) contendo o analito são injetados (utilizando uma pipeta injetora) formando uma região que se dispersa em direção ao eletrodo de trabalho de forma homogênea [94]. Sinais transientes são obtidos devido a oxidação/redução do analito, seguido de um decréscimo da intensidade até a linha base ocasionado pelo processo de “limpeza” (*washing out*) da configuração *wall-jet* [93], em que a intensidade (altura ou área) do pico transiente obtido é proporcional à concentração do analito alvo.

Figura 11- Descrição das etapas na injeção de uma amostra sobre a superfície do eletrodo de trabalho: estado antes da injeção (A); instante em que a solução dentro da ponteira é injetada em direção ao eletrodo (B); último contato da solução injetada com o eletrodo (C); dispersão/diluição do conteúdo injetado no eletrólito suporte (D); superfície do eletrodo volta as condições da linha base (E).



Fonte: Adaptado de [93].

Aspectos interessantes são atingidos utilizando essa técnica em aplicações eletroanalíticas, como: facilidade de operação, alta frequência analítica, sensibilidade, baixo custo, grande poder de diluição (altos volumes de eletrólito são utilizados (entre 10 e 300 mL)) e minimização da adsorção de analitos no eletrodo de trabalho devido a redução no tempo de contato entre o analito e a superfície do eletrodo de trabalho, podendo utilizar agitação quando este fenômeno ocorre [95,96]. Com a finalidade de evitar possíveis perturbações geradas pela injeção de eletrólito, produzindo um sinal indesejável, a distância entre o eletrodo de trabalho e a ponteira da pipeta injetora, que se encontram na posição *wall-jet*, deve ser fixada criteriosamente. Se essa distância for grande, pode ocorrer perda de sensibilidade devido à dispersão da solução injetada contendo o analito no eletrólito suporte, enquanto que se essa distância for pequena pode ocorrer efeitos de retorno (fluxo reverso) [97]. A distância recomendada é entre 2 mm e 3 mm [98].

Sendo assim, a técnica BIA vêm sendo utilizada por possibilitar várias vantagens, tais como: análises rápidas, baixo consumo de amostra e reagentes, menor passivação do eletrodo de trabalho, satisfatória sensibilidade e precisão, bem como um baixo custo dos componentes do sistema e a possibilidade de análises em campo [99].

OBJETIVOS

2- OBJETIVOS

2.1- Objetivos Gerais

O trabalho tem como objetivo geral avaliar e comparar o desempenho eletroquímico e analítico de diferentes sensores desenvolvidos (carbono vítreo (GCE) sem modificação e modificado por ERGO e CRGO, bem como do BDDE sem modificação e modificado com os filmes de CNT, CRGO e CNT/CRGO) frente à detecção e quantificação de três compostos fenólicos (hidroquinona (HQ), catecol (CT) e dopamina (DP)), por voltametria cíclica e amperometria empregando a técnica BIA. Além disso, caracterizar esses sensores por técnicas de superfície e correlacionar com as propriedades eletroanalíticas observadas.

2.2- Objetivos específicos

- Desenvolver diferentes sensores amperométricos a base de compostos nanoestruturados de carbono;
- Utilizar os métodos *drop casting*, eletroquímico e interfacial no desenvolvimento dos sensores;
- Caracterizar os diferentes sensores por microscopia eletrônica de varredura (SEM), Raman, microscopia de força atômica (AFM) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS);
- Estudar o comportamento voltamétrico dos eletrodos modificados e sem modificação frente aos compostos fenólicos HQ, CT e DP;
- Utilizar a técnica BIA com detecção amperométrica para avaliação do desempenho dos sensores através da resposta analítica de HQ, CT e DP;
- Comparar, pelas respostas obtidas, o GCE não modificado e modificado por ERGO e CRGO;
- Comparar, pelas respostas obtidas, o BDDE sem modificação e modificado com os filmes de CNT, CRGO e CNT/CRGO;
- Comparar, pelas respostas obtidas, o BDDE modificado com o filme de CNT/CRGO com o GCE modificado pelo CRGO (sensores com melhores desempenhos analíticos);
- Avaliar as propriedades dos sensores de acordo com os resultados eletroquímicos obtidos.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1- Reagentes e soluções

3.1.1- Reagentes

Todos os reagentes (Tabela 1) utilizados no desenvolvimento dos trabalhos apresentados nessa tese foram de grau analítico e, portanto, utilizados sem purificação prévia. As soluções foram preparadas com água deionizada de alta pureza (com uma resistividade de pelo menos 18 MΩ cm) obtida de um sistema de purificação Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA).

Tabela 1- Reagentes utilizados no desenvolvimento do trabalho.

Reagente	Procedência	Teor
Dopamina	Acros (Nova Jersey, EUA)	>99%
Hidroquinona	Fluka Analytical (Steinheim, Alemanha)	>99%
Catecol	Fluka Analytical (Steinheim, Alemanha)	>99%
Ácido perclórico	Reagan (Rio de Janeiro, Brasil)	70%
Boro hidreto de sódio	Vetec (Rio de Janeiro, Brasil)	PA
Ferrocianeto de potássio	CAAL (São Paulo, Brasil)	PA
Ferricianeto de potássio	Proquimios (Rio de Janeiro, Brasil)	PA
Ácido sulfúrico	Vetec (Rio de Janeiro, Brasil)	98%
Ácido clorídrico	Synth (Diadema, Brasil)	37%
N-N Dimetilformamida	Vetec (Rio de Janeiro, Brasil)	PA
Permanganato de potássio	Vetec (Rio de Janeiro, Brasil)	PA
Peróxido de hidrogênio	Synth (Diadema, Brasil)	35%
Hidrogeno fosfato de sódio	Synth (Diadema, Brasil)	99%
Grafite	Aldrich (Milwaukee, EUA)	99%
Cloreto de potássio	Synth (Diadema, Brasil)	>99%
Nanotubo de carbono (diam.= 6-9 nm e comp.= 5 µm)	Aldrich (Milwaukee, EUA)	>90%
Ciclohexano	Alphatec (Brasil)	99%

Fonte: Próprio autor.

3.1.2- Soluções

Como eletrólito suporte foi utilizada uma solução de ácido perclórico na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ [89–91]. Todos os dias antes dos experimentos, as soluções estoque dos analitos (HQ, CT e DP), bem como todas as diluições realizadas no preparo das soluções de trabalho, foram feitas nesse meio.

As soluções de ferricianeto e ferrocianeto de potássio, em meio de cloreto de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, foram utilizadas durante as análises de espectroscopia de impedância (EIS) eletroquímica e nos cálculos das áreas eletroativas de todos os eletrodos propostos neste trabalho.

3.2- Preparação do óxido de grafeno e sua redução química

O processo de síntese do óxido de grafeno foi realizado através da esfoliação oxidativa do grafite mediante a ação de oxidantes fortes (Mn_2O_7 , KMnO_4 , H_2SO_4 e NaNO_3). A primeira etapa, adaptada da literatura [100], consistiu na oxidação do grafite natural, utilizando como agente oxidante o heptóxido de dimangânês (Mn_2O_7) na presença de nitrato de sódio. Esse oxidante é gerado através da reação entre o ácido sulfúrico e permanganato de potássio conforme equação química abaixo (Eq. 1).



Sendo assim, aproximadamente 1 g de grafite foi oxidado por uma mistura contendo cerca de 60 mL de H_2SO_4 concentrado, 500 mg de NaNO_3 e 3,5 g de KMnO_4 . Após o período da reação de oxidação (75 minutos), foram adicionados cerca de 200 mL de uma solução de peróxido de hidrogênio (3% v/v). Posteriormente, o sólido foi filtrado e lavado com água até pH próximo de 7. Em seguida, o sólido foi seco em uma temperatura de 60°C e o material obtido foi o óxido de grafite (Gr-O). Esse processo é comumente chamado de método de Hummers [100].

Após a obtenção do Gr-O, esse material foi disperso em água utilizando um banho ultrassônico. O resultado desse procedimento foi uma dispersão de óxido de grafeno (GO).

Objetivando a síntese química do óxido de grafeno reduzido a partir do GO, foi realizada uma redução com boro hidreto de sódio (NaBH_4) seguindo a proporção de 1 mL

de dispersão aquosa de GO para 6 mg de NaBH_4 [101]. O sólido obtido, de coloração preta, foi denominado de óxido de grafeno reduzido quimicamente (CRGO). Este material foi então filtrado, lavado várias vezes com água destilada e seco a 100 °C durante 24 horas em estufa.

3.3- Preparação do filme de CNT/CRGO (compósito)

O método interfacial [56,102–107] foi utilizado no preparo do filme de CNT/CRGO (compósito). Para isso, 0,3 mg de CNT foi disperso em 10 mL de ciclohexano com o auxílio de uma sonda ultrassônica durante 10 minutos (pulsos de 50 segundos ON e 10 segundos OFF) com 35% de amplitude. Em outro frasco, 2,0 mg de CRGO foi disperso em 10 mL de ciclohexano num banho de ultrassom durante 30 min. Essas quantidades de CNT e CRGO (0,3 e 2,0 mg, respectivamente) foram fixadas com base na quantidade máxima que cada material poderia ser disperso no respectivo volume de ciclohexano. Em seguida, as duas dispersões foram transferidas para um balão de fundo redondo de 50 mL contendo 20 mL de água destilada. O sistema composto por duas fases foi mantido sob intensa agitação magnética. Após 24 horas, a agitação magnética foi interrompida e uma película transparente foi formada na interface dos dois líquidos.

3.4- Preparação dos filmes individuais de CRGO e CNT

Para fins de comparação, também foram estudados individualmente os filmes dos materiais precursores da síntese do compósito (CNT ou CRGO). Eles foram preparados de acordo com o procedimento descrito na seção anterior excluindo a etapa em que ocorre a mistura dos dois filmes. Para o filme de CRGO, 2,0 mg do material de carbono foi disperso em 20 mL de ciclohexano, enquanto que na preparação do filme de CNT, foi disperso 0,3 mg deste material no mesmo volume de ciclohexano. Em seguida, as respectivas dispersões foram transferidas separadamente para frascos de fundo redondo de 50 mL contendo 20 mL de água destilada.

3.5- Preparação dos eletrodos

O carbono vítreo (GCE) foi utilizado como substrato para o preparo de sensores a base de óxido de grafeno quimicamente (CRGO) e eletroquimicamente (ERGO)

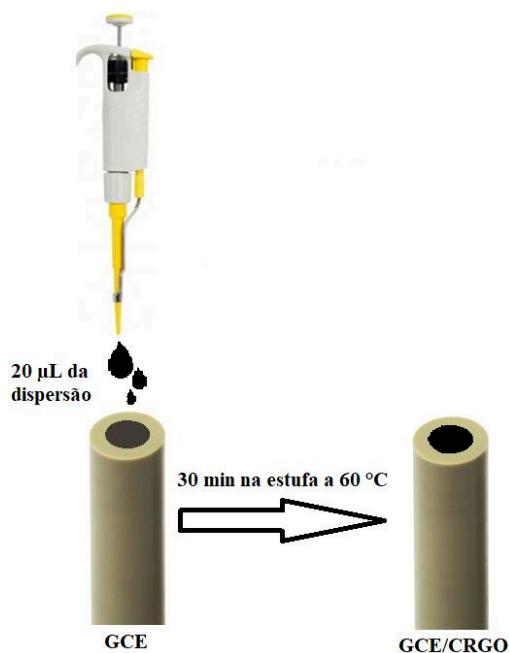
reduzido. Antes de realizar as modificações com CRGO ou ERGO, o GCE foi submetido a uma limpeza e condicionamento de sua superfície. A limpeza consistiu em duas etapas. Primeiramente foi realizado um polimento mecânico do eletrodo usando uma suspensão de alumina pulverizada ($0,3\ \mu\text{m}$), com posterior lavagem da superfície com água ultrapura. Em seguida, o eletrodo foi submetido a sonicação em água/etanol (50:50, v/v) durante 5 minutos.

Uma película fina de diamante dopado com boro (BDD) depositada sobre uma base de silício (NeoCoat SA, La Chaux-de-Fonds, Suíça) foi utilizada como substrato para o filme de CNT/CRGO, bem como para as modificações com os filmes precursores do compósito (CNT ou CRGO). A superfície do BDDE foi catodicamente tratada (aplicação de $-0,01\ \text{A}$ durante 1000 segundos em meio de $\text{H}_2\text{SO}_4\ 0,1\ \text{mol L}^{-1}$) antes dos experimentos de controle (eletrodo não modificado) e das modificações com CNT, CRGO e CNT/CRGO.

3.5.1- Preparação do eletrodo modificado com CRGO (drop casting)

A síntese do filme de CRGO no GCE foi adaptada da literatura [108]. A dispersão foi preparada pela adição de 1,0 mg do CRGO a 2 mL do solvente DMF (concentração final de $0,5\ \text{mg mL}^{-1}$). Em seguida, essa dispersão foi submetida à sonicação com uma ponta ultrassônica de alta frequência em uma amplitude de 30% durante 10 minutos com pulso de 5 para 2 segundos. Para a obtenção do GCE modificado foram dispostos 20 μL da dispersão preparada, utilizando uma micropipeta, sobre a superfície previamente limpa do GCE (*drop casting*). O eletrodo foi colocado sobre um suporte e então aquecido durante 30 min a $60\ ^\circ\text{C}$ em estufa para total evaporação do solvente e formação de um filme de CRGO na superfície do GCE. A Figura 12 apresenta um esquema do preparo do eletrodo modificado com CRGO.

Figura 12- Representação esquemática do procedimento de modificação do eletrodo de GCE com filme de CRGO. A figura está fora de escala.



Fonte: Próprio autor.

3.5.2- Preparação do eletrodo modificado com ERGO

A síntese do filme de ERGO no GCE foi adaptada de trabalhos da literatura [52,109]. Uma dispersão de GO (obtido pelo procedimento descrito no item 3.2) foi preparada colocando-se 10 mg de GO em 10 mL de uma solução de hidrogenofosfato de sódio 0,05 mol L⁻¹. A dispersão foi submetida à sonicação durante 30 min em banho de ultrassom (Unique, 40 KHz) para completa homogeneização. Em seguida, para remoção do oxigênio dissolvido presente na dispersão, foi borbulhado N₂ sob agitação durante 10 minutos [110]. A síntese eletroquímica do filme de ERGO no GCE foi realizada por voltametria cíclica em uma faixa de potencial, quantidade de ciclos e velocidade de varredura de 0 a -1,7 V, 10 e 75 mV s⁻¹, respectivamente. Essa síntese foi realizada em uma célula com três eletrodos, sob agitação, como mostrado na Figura 13 (notar que para melhor visualização da disposição de todos os eletrodos, bem como da barra magnética dentro da célula, ela foi preenchida com água, no entanto foi utilizado uma dispersão de GO em hidrogenofosfato de sódio na concentração de 0,05 mol L⁻¹).

Figura 13- Imagem do aparato utilizado para a síntese do filme de ERGO no GCE. WE, CE e RE são, respectivamente, os eletrodos de trabalho, auxiliar e referência.

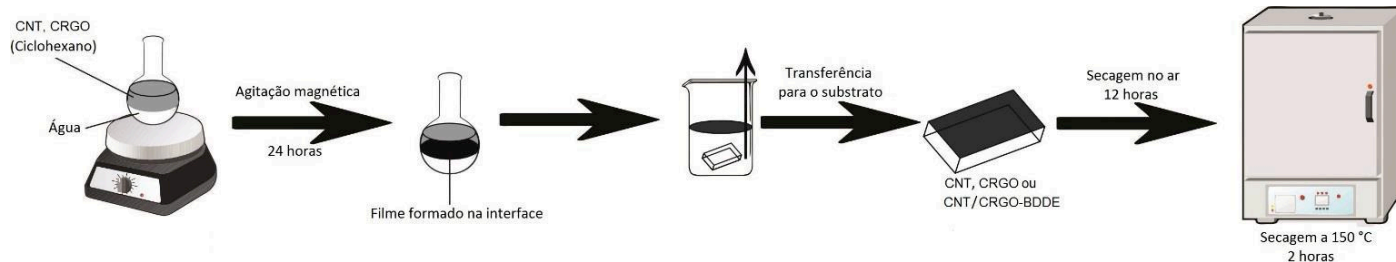


Fonte: Próprio autor.

3.5.3- Preparação do eletrodo modificado com CNT/CRGO, CNT ou CRGO pelo método interfacial

O filme de CNT/CRGO (obtido pelo procedimento descrito no item 3.3) foi transferido para um bécker contendo o BDDE (substrato) fixado em uma haste de cobre. Ao levantar a haste, o filme presente na interface ciclohexano/água foi depositado sobre o BDDE. Em seguida, o filme foi mantido em atmosfera ambiente durante 12 horas e seco a 150 °C durante 2 horas em estufa (Figura 14). Na modificação com os precursores (CNT ou CRGO) foi seguido o procedimento descrito anteriormente, no entanto cada filme foi preparado com apenas um dos materiais de carbono por vez.

Figura 14- Representação esquemática da síntese e deposição do filme de CNT, CRGO ou CNT/CRGO.



Fonte: Próprio autor.

3.6- Eletrodo de trabalho, referência e auxiliar

3.6.1- Eletrodo de carbono vítreo

Foi utilizado um GCE que possui um disco de carbono vítreo ($\varnothing = 3,0$ mm, BASI Inc., EUA), sem modificação ou modificado com CRGO e ERGO.

Os filmes de CRGO e ERGO foram preparados diariamente antes do início dos experimentos seguindo os procedimentos de síntese descritos anteriormente. Previamente antes das análises, para condicionamento do eletrodo, bem como uma possível descontaminação ainda existente, volmogramas cíclicos em eletrólito suporte foram realizados. Ao fim das medidas, os eletrodos foram submetidos a limpeza mecânica para completa remoção dos filmes.

3.6.2- Eletrodo de diamante dopado com boro

Foi utilizado como WE o BDDE (NeoCoat SA, La Chaux-de-Fonds, Suíça) não modificado e modificado com CNT, CRGO e CNT/CRGO. Previamente antes das modificações e dos experimentos de controle (eletrodo não modificado), a superfície do BDDE foi catodicamente tratada. Também foi utilizada a voltametria cíclica (em eletrólito suporte) para condicionamento do eletrodo.

3.6.3- Eletrodos auxiliar e referência

Como eletrodo auxiliar e referência foram utilizados um fio de platina e um Ag|AgCl|KCl_{sat} [111] miniaturizado, respectivamente.

3.7- Instrumentação

As medidas eletroquímicas (voltamétricas e amperométricas) foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Ivium (VERTEX, Eindhoven, Holanda), acoplado a um computador que continha o software (IviumSoft 2.5) apropriado para aquisição e tratamento dos dados. Também foi utilizado um potenciostato μ -Autolab Tipo III (Eco Chemie, Utrecht, Holanda), controlado pelo software NOVA 1.11. Todos os

experimentos foram realizados em temperatura ambiente e na presença de oxigênio dissolvido.

Uma sonda ultrassônica (Cole-Parmer), modelo CPX 130 com potência igual a 130 W e frequência de 20 KHz foi utilizada para a dispersão da amostra de CRGO em DMF.

Em todo o trabalho também foram utilizados os seguintes equipamentos: balança analítica (Shimadzu, AUY220), pHmetro (BEL Engineering, W3B) e micropipeta eletrônica (Eppendorf® Multipette stream).

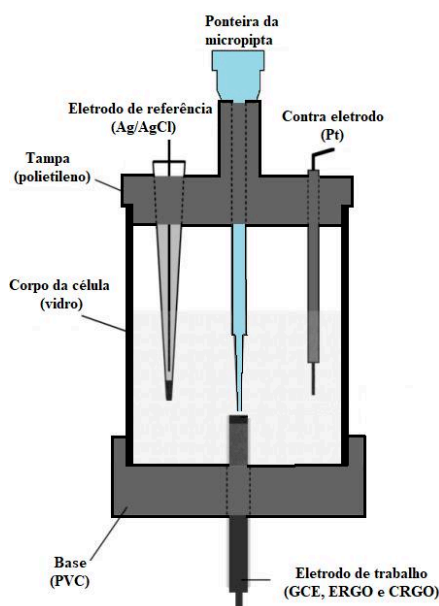
3.7.1- Sistema BIA

Todas as medidas amperométricas do trabalho foram realizadas utilizando a técnica BIA em duas células projetadas e construídas no nosso grupo de trabalho. A primeira foi projetada para receber como eletrodo de trabalho o GCE (bastão), já a segunda, impressa em 3D, foi construída para acomodar um eletrodo de trabalho planar (BDDE).

3.7.1.1- Célula BIA para eletrodo de trabalho de bastão (GCE)

Esta célula é constituída por um cilindro de vidro que possui diâmetro interno, altura e volume total de 7,3 cm, 7,1 cm e 200 mL, respectivamente. A Figura 15 apresenta uma representação esquemática da célula descrita anteriormente.

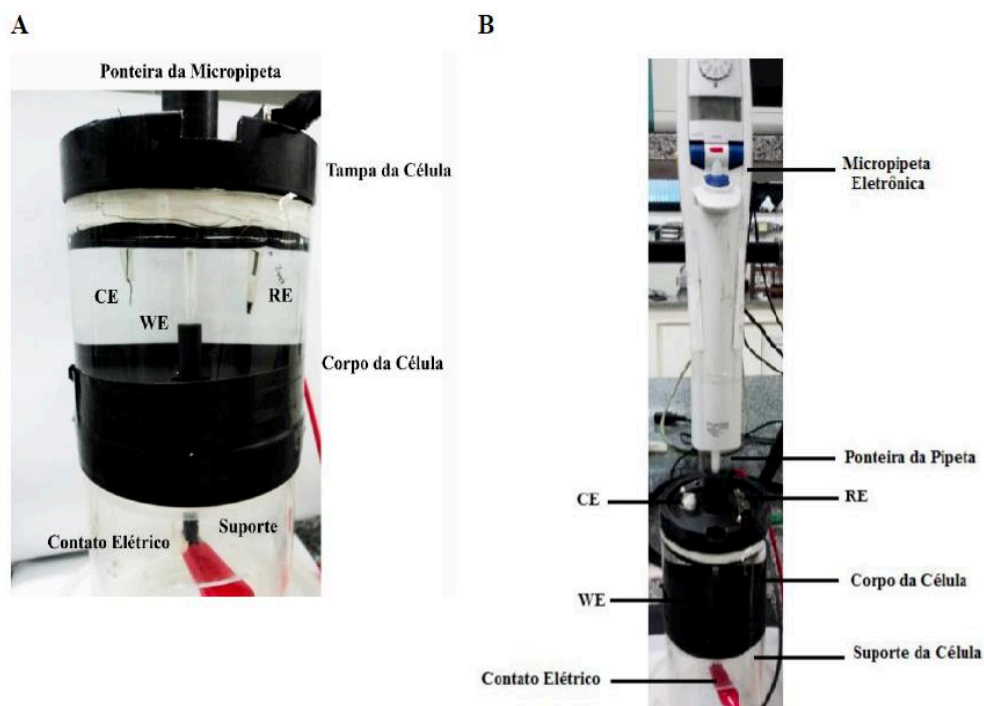
Figura 15- Representação da célula eletroquímica utilizada nas análises envolvendo BIA.



Fonte: Adaptado de [112].

Esta célula possui duas tampas que são firmemente acopladas ao corpo da célula (cilindro de vidro). A tampa superior, que é fabricada em polietileno, possui três orifícios para acomodar os seguintes componentes: ponteira da micropipeta (orifício central), eletrodos de referência (RE) e auxiliar (CE). A tampa inferior fabricada em PVC, possui um orifício de 11,5 mm de diâmetro em seu centro para acomodar o eletrodo de trabalho (no caso desse trabalho o GCE) não modificado e modificado com CRGO e ERGO. Esta célula foi disposta sobre um suporte de acrílico fabricado no laboratório que permitiu melhor desempenho durante os experimentos. Para realizar as injeções, foi utilizada uma micropipeta eletrônica Eppendorf (Multipette® stream), alimentada por bateria, que possibilita injeções com volumes e velocidades entre 10 e 1000 μL e 28 e 345 $\mu\text{L s}^{-1}$, respectivamente. As injeções descritas anteriormente foram realizadas em uma configuração “*wall jet*” (posição invertida em relação ao eletrodo de trabalho com distância aproximada de 2 mm). A Figura 16 apresenta uma imagem do sistema descrito anteriormente.

Figura 16- (A) Imagem da célula BIA com todos eletrodos inseridos, no qual CE, WE e RE são os eletrodos auxiliar, de trabalho e referência, respectivamente; (B) Sistema BIA utilizado nas medidas amperométricas, com o suporte de acrílico sob a célula e a micropipeta eletrônica utilizada para a injeção de soluções.



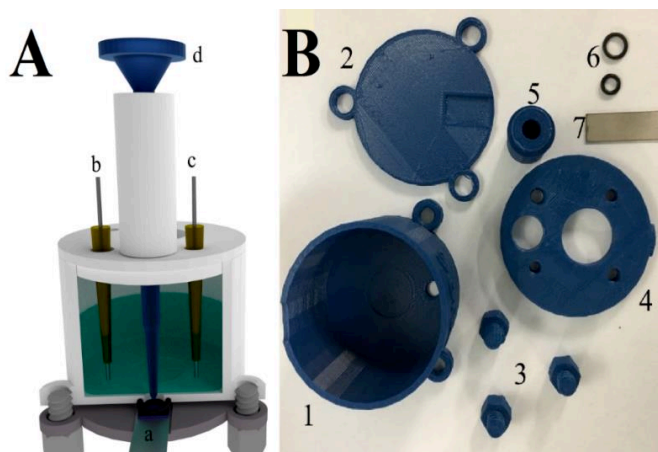
Fonte: Retirado de [113].

3.7.1.2- Célula BIA para eletrodo de trabalho planar (BDDE)

A célula BIA para WE planar foi manufaturada utilizando uma impressora 3D (Core A1 GTMax3D[®], Campinas, Brasil) equipada com uma extrusora que modela e deposita o filamento fundido, sendo o acrílonitrilo butadieno estireno (ABS) o polímero termoplástico utilizado na confecção dessa célula. A Figura 17 A mostra um esquema da célula BIA destacando o posicionamento do WE na parte inferior da célula sobre uma placa de aço inoxidável (contato elétrico do WE). Esse conjunto foi pressionado em um anel de borracha (o-ring) (5,28 mm de diâmetro interno; área geométrica do eletrodo = 0,22 cm²) com a ajuda de parafusos impressos em ABS também na impressora 3D. Nessa célula, a ponta da micropipeta é colocada a cerca de 2 mm do WE em uma configuração “wall jet”. Os eletrodos RE e CE foram posicionados em dois orifícios na tampa superior da célula. Esse projeto foi baseado em versões anteriores de células BIA relatadas na literatura [114,115]. A Figura 17 B apresenta uma imagem das peças impressas para montagem da célula descrita anteriormente. As peças impressas apresentadas na Figura

17 B são: (1) reservatório principal, que possui uma pequena depressão esférica no fundo para a inserção do o-ring de maior diâmetro, nas extremidades deste reservatório são encontradas três porcas para receber os parafusos; (2) tampa inferior, que inclui 3 furos para a inserção dos parafusos; (3) parafusos; (4) tampa superior com os orifícios para acomodação dos eletrodos e agitador; (5) tubo de inserção de micropipetas; (6) o-rings; (7) placa de inox para contato elétrico. A fabricação e montagem desta célula pode ser visualizada em [116].

Figura 17- (A) Corte transversal da célula BIA impressa em 3D para medidas amperométricas. As letras indicam: a) WE de BDDE; b) RE; c) CE; d) ponta da micropipeta. (B) Partes da célula impressa em 3D. Os números indicam: (1) reservatório principal; (2) tampa inferior; (3) parafusos; (4) tampa superior; (5) tubo de inserção de micropipetas; (6) orings e (7) placa de inox para contato elétrico.

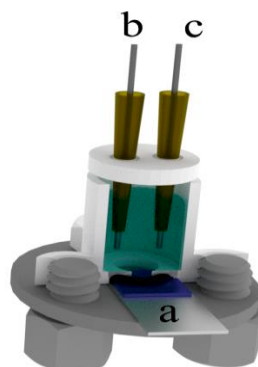


Fonte: Próprio autor.

3.7.2- Célula para medidas voltamétricas com eletrodo de trabalho planar (BDDE)

Uma célula impressa em 3D com o polímero ABS (processo de impressão semelhante ao da célula BIA descrita anteriormente) para eletrodo planar, com capacidade de 3 mL de volume interno, foi utilizada para medições de voltametria cíclica (Figura 18).

Figura 18- Corte transversal da célula impressa em 3D para medidas voltamétricas. As letras indicam: a) WE de BDDE; b) RE; c) CE.



Fonte: Próprio autor.

3.8- Espectroscopia de impedância eletroquímica

As medidas de EIS foram realizadas em um PGSTAT 128N (Eco Chemie-Metrohm) com módulo de impedância (FRA2). As medidas foram realizadas na faixa de frequência de 0,1 a 50 KHz com um sinal de amplitude de 10 mV com 10 pontos de frequência por década. O controle do equipamento, bem como aquisição e tratamento dos dados, foi realizado pelo software NOVA 1.11.

3.9- Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro LabRAM HR Evolution (HORIBA, Kyoto, Japão), controlado pelo software LabSpec 6. O laser utilizado foi de Argônio (em 532 nm) com uma incidência de 25% em uma faixa de 4000–200 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos para as amostras depositadas na forma de filmes em substrato de GCE (CRGO e ERGO) e ouro (CNT, CRGO e CNT/CRGO). Essas análises foram realizadas no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores – LNMIS do Instituto de física da Universidade Federal de Uberlândia. A deconvolução das bandas dos espectros foi realizada através do programa Origin 8.0, com o uso da ferramenta *fitting multi-peaks Lorentziano* nas diferentes regiões espectrais.

3.10- Microscopia eletônica de varredura

As imagens de SEM dos filmes de CRGO, ERGO, CNT, CNT/CRGO foram produzidas por um microscópio Vega 3 LMU (TESCAN, Brno-Kohoutovice, República Tcheca), operado a 30 kV, equipado com um detector de elétrons secundários. As imagens foram geradas diretamente nos filmes depositados no eletrodo de GCE (CRGO e ERGO) e BDDE (CNT, CRGO e CNT/CRGO). O aumento mínimo utilizado foi de 50000 vezes e o aumento máximo de 200000 vezes. Esse equipamento está localizado no laboratório multiusuário (LMIQ – UFU) do instituto de química da Universidade Federal de Uberlândia. Os filmes não foram submetidos a tratamento prévio antes das análises.

3.11- Microscopia de força atômica

Os dados de AFM foram obtidos no modo dinâmico utilizando um microscópio de sonda de varredura Shimadzu (SPM-9600) sem controle de temperatura e em atmosfera ambiente. Para aquisição das imagens foi usada uma ponteira de silicone Tap300Al-G Budget Sensors, frequência 300 kHz e força constante de 40 N/m. As imagens foram adquiridas para as amostras depositadas na forma de filmes. As análises foram realizadas no LNMIS.

3.12- Análise espectroscópica na região do infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos através de um espectrofotômetro FT-IR Frontier Single Range – MIR (Perkin Elmer), entre 4000 e 600 cm^{-1} . As análises das amostras foram realizadas no estado sólido, utilizando o acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante. O espectrofotômetro utilizado nas análises pertence ao Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo (GMIT) localizado no Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (LAFOT-CM) do instituto de química da Universidade Federal de Uberlândia.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4-RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1- Óxido de grafeno reduzido: preparo por redução química versus eletroquímica na obtenção de sensores amperométricos e voltamétricos

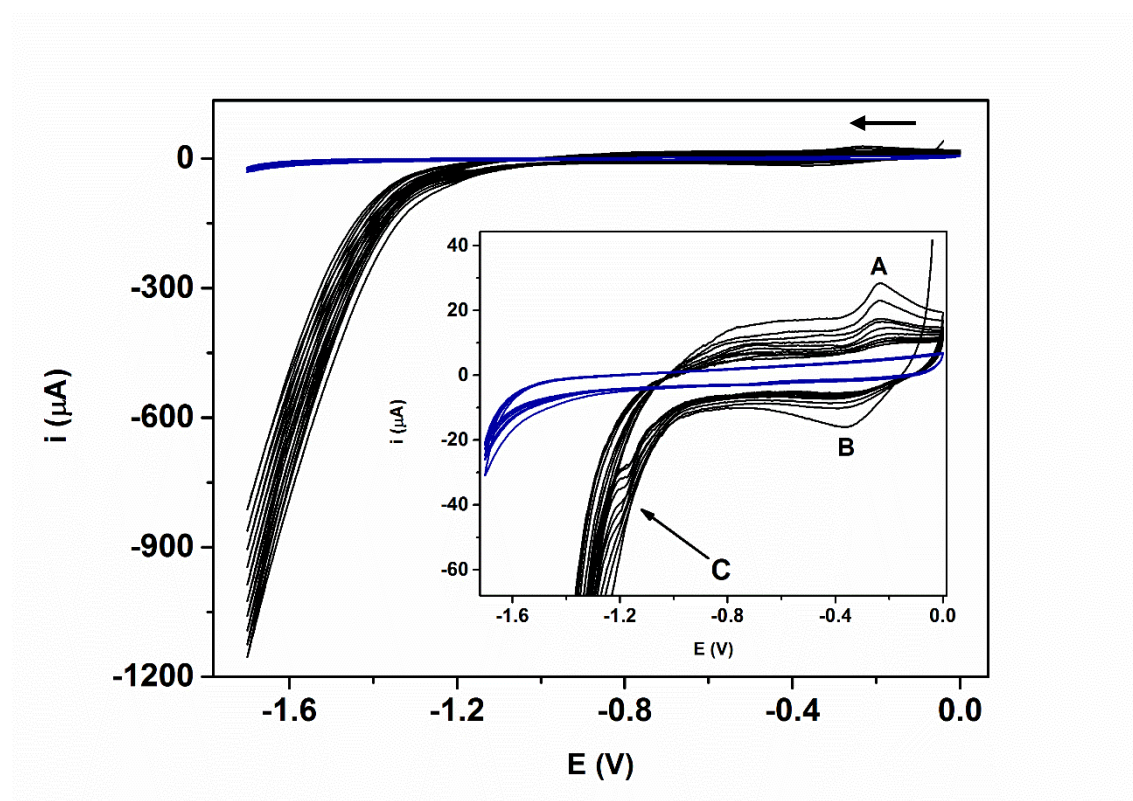
4.1.1- Redução eletroquímica do óxido de grafeno (ERGO)

A redução eletroquímica do GO tem recebido grande destaque em relação aos outros métodos, uma vez que é considerado um método “verde”. Além disso, a película fina de óxido de grafeno reduzido pode ser facilmente preparada por esse método na superfície condutora de um substrato para aplicações eletroquímicas [71,117,118].

A síntese eletroquímica do rGO na superfície do GCE (ERGO) descrita na literatura [52,109] foi realizada utilizando-se como janela de potencial, número de ciclos e velocidade de varredura 0 a $-1,5$ V, 10 e 50 mV s^{-1} , respectivamente. Todavia, para otimizar o processo de síntese, estes parâmetros foram variados e a avaliação foi realizada com base na resposta voltamétrica de CT, DP e HQ, observando os melhores perfis dos voltamogramas, bem como maiores intensidades de corrente. Verificou-se que a varredura entre 0 e $-1,7$ V resultou em voltamogramas com maiores correntes e melhor reversibilidade eletroquímica (menor ΔE_p) para os compostos fenólicos. Esse resultado provavelmente se deve a uma redução mais efetiva dos sítios do GO na superfície do GCE, uma vez que correntes mais altas foram observadas durante a redução nesta janela em comparação na faixa de 0 a $-1,5$ V.

A velocidade de varredura foi estudada ($5, 20, 50, 75$ e 100 mV s^{-1}) fixando-se 10 ciclos em uma janela de potencial entre 0 e $-1,7$ V. Os três compostos fenólicos apresentaram maior reversibilidade eletroquímica (menor ΔE_p) e maior intensidade de corrente quando o ERGO foi sintetizado pela aplicação de 75 mV s^{-1} . Por último, foi estudado o número de ciclos (5, 10, 20 e 50 ciclos) e a melhor resposta foi alcançada quando 10 ciclos foram utilizados. O perfil da síntese do ERGO na superfície do GCE é mostrado na Figura 19.

Figura 19- Voltamogramas cíclicos (n=10) da redução eletroquímica do óxido de grafeno obtidos na presença de 1 mg mL^{-1} em meio de hidrogenofosfato de sódio $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura e janela de potencial foram de 75 mV s^{-1} e 0 a $-1,7 \text{ V}$, respectivamente. A síntese foi realizada após saturação da solução com nitrogênio e em temperatura ambiente. Os voltamogramas na ausência do óxido de grafeno (n=10) são apresentados em azul.



Fonte: Próprio autor.

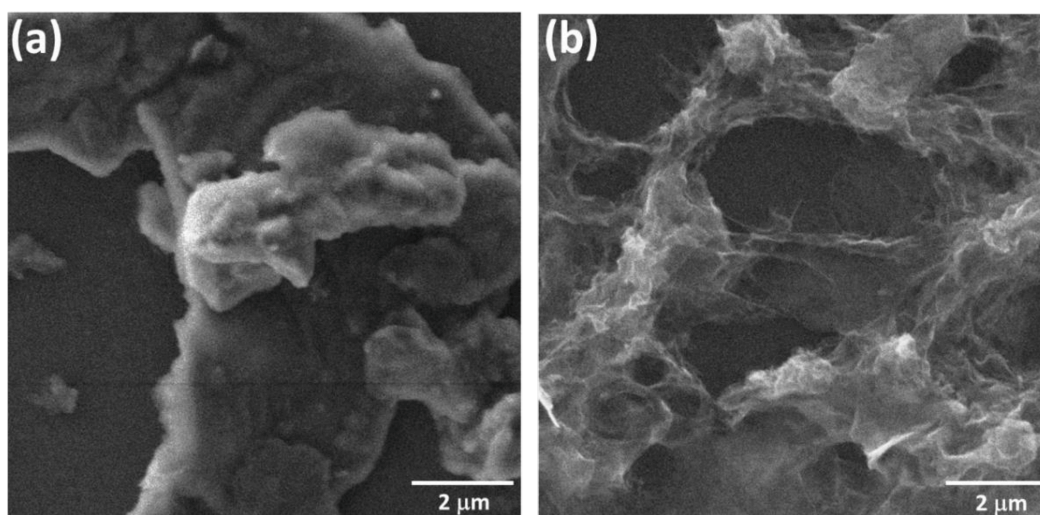
É possível notar na Figura 19 que durante o processo de síntese ocorre o aparecimento de um pico anódico (A) próximo a $-0,2 \text{ V}$ e dois picos catódicos (B e C) próximos a $-0,4 \text{ V}$ e $-1,2 \text{ V}$, respectivamente. O processo catódico C é atribuído a redução eletroquímica irreversível de alguns grupos oxigenados inicialmente presentes no GO [52,119,120], a medida que cada ciclo é completado, este pico vai desaparecendo, indicando a remoção destes grupamentos da estrutura do GO. O processo anódico A e catódico B são atribuídos ao par redox de alguns grupos contendo oxigênio eletroquimicamente ativos do GO (quinona-hidroquinona) [121], os quais também vão desaparecendo a medida que os ciclos são completados. A eletrodeposição do grafeno pode ocorrer em qualquer superfície condutora e, além disso, o revestimento de grafeno é muito estável como resultado de sua pobre solubilidade em solventes comuns [71].

4.1.2- Caracterizações dos rGOs

4.1.2.1- SEM

Com o objetivo de avaliar as possíveis alterações morfológicas de acordo com os diferentes procedimentos de síntese de rGO, as imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas diretamente da superfície dos eletrodos previamente modificados por ERGO e CRGO. A Figura 20 (a) revela a presença de folhas de grafeno na superfície modificada pelo CRGO. Os tamanhos dos flocos de grafeno estão na faixa entre 2 e 5 μm . Para o ERGO (Figura 20 (b)) é possível notar uma estrutura porosa composta de maior número de pequenas folhas de grafeno (dimensões entre 0,5 e 2 μm).

Figura 20- Imagens de SEM para o CRGO (a) e ERGO (b).



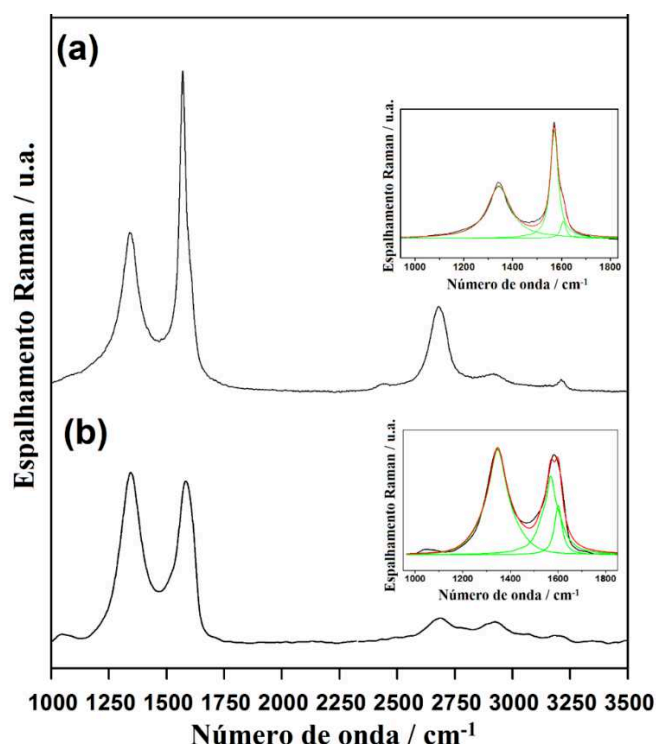
Fonte: Próprio autor.

4.1.2.2- Espectroscopia Raman

Tanto para o CRGO quanto para o ERGO, os espectros Raman (Figura 21) exibem as bandas D, G, D' e 2D. As bandas D e D' (relacionadas com a desordem) em 1350 cm^{-1} apareceram devido à presença de defeitos nas bordas da estrutura do grafeno e são relacionadas às vibrações fora do plano das ligações carbono sp^2 . A banda G, por volta de 1580 cm^{-1} , é característica das vibrações no plano das ligações de carbonos hibridizados na forma sp^2 [122]. Assim, a relação D/G pode ser utilizada como parâmetro

de avaliação da organização estrutural. É notório que a relação I_D/I_G (Figura 21, *inset*) do ERGO é maior (1,73) do que para o CRGO (1,38), destacando a presença de mais defeitos, como consequência do menor tamanho médio de cristais para o rGO sintetizado eletroquimicamente [123]. A banda 2D em 2647 cm^{-1} está associada ao número de camadas de grafeno, como observado nos espectros Raman, esta banda é mais intensa no CRGO do que no ERGO, indicando um maior número de folhas para o CRGO, o que está de acordo com as imagens de SEM. A deconvolução Lorentziana foi realizada para a obtenção das áreas das bandas, que é utilizada para a comparação pela razão entre as áreas das bandas D e G.

Figura 21- Espectros Raman obtidos para os diferentes eletrodos de óxido de grafeno reduzidos: (a) CRGO e (b) ERGO. *Insets*: deconvolução Lorentziana dos espectros.



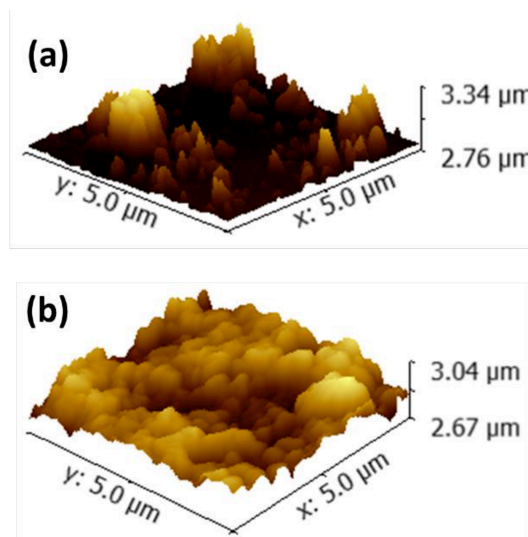
Fonte: Próprio autor.

4.1.2.3- AFM

As imagens de AFM dos eletrodos modificados com CRGO e ERGO são mostradas na Figura 22. A partir dessas imagens, a rugosidade foi calculada para ambas as superfícies e os valores obtidos foram de 89,8 e 57,8 nm para as superfícies modificadas com CRGO e ERGO, respectivamente. Portanto, a superfície modificada

com CRGO apresentou uma rugosidade de superfície superior (cerca de 1,6 vezes maior que o ERGO) e isso pode afetar diretamente a resposta eletroquímica, haja visto que uma maior área eletroativa é esperada para o eletrodo com maior rugosidade.

Figura 22- Imagens de AFM obtidas para o GCE modificado com CRGO (a) e ERGO (b).



Fonte: Próprio autor.

4.1.3- Estudo da área eletroativa

As áreas eletroativas do GCE não modificado e modificado com ERGO e CRGO foram calculadas através da equação de Randles-Sevcik para um processo eletroquímico reversível e controlado por difusão (1 mmol L^{-1} de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KCl). Para o cálculo das áreas eletroativas foi utilizada a técnica de voltametria cíclica, em que um estudo variando as velocidades de varredura ($10\text{-}1000 \text{ mV s}^{-1}$) foi realizado.

As áreas eletroativas calculadas para o GCE modificado por CRGO e ERGO foram $0,48 \text{ cm}^2$ e $0,15 \text{ cm}^2$, respectivamente, enquanto que a área encontrada para o GCE não modificado foi de $0,08 \text{ cm}^2$. Esses resultados estão de acordo com os dados obtidos pelas medidas de AFM, em que a superfície modificada pelo CRGO apresentou uma maior rugosidade. Houve um aumento da área eletroativa de cerca de 2 e 6 vezes para o ERGO e CRGO, respectivamente, em relação ao GCE não modificado, ao mesmo tempo que o aumento da área do CRGO foi de cerca de 3 vezes frente ao ERGO. O fator de rugosidade calculado pelo quociente entre a área eletroativa e a área geométrica do

eletrodo [124] foi de 2,11, 6,76, e 1,13 para o ERGO, CRGO e GCE não modificado, respectivamente. O valor desse fator encontrado na literatura, para o GCE não modificado, varia entre 1,5 e 2,5 [125], sendo assim o resultado obtido (1,13) está coerente com os dados previamente publicados.

Os resultados obtidos indicam que as duas formas de modificação da superfície do GCE com rGO aumentam significativamente a área eletroativa do eletrodo em relação a superfície não modificada. Outra explicação para a maior área eletroativa do CRGO, além da rugosidade, está relacionada ao processo de modificação do eletrodo. Na síntese do ERGO, o material é depositado eletroquimicamente na superfície do eletrodo. O processo de modificação do GCE pelo CRGO consiste na adição quantitativa de 10 µg de CRGO diretamente na superfície do GCE (*drop casting*), essa quantidade é muito maior do que o material eletrodepositado no processo de obtenção do ERGO, podendo ser observado a olho nu. Portanto, toda a superfície do GCE é coberta pelo CRGO conforme revelado pelas imagens de SEM, gerando uma região com uma alta área superficial. Assim, para o CRGO, os compostos eletroativos são oxidados em uma área maior, a qual possui um grande número de sítios eletroativos.

4.1.4- Estudo de impedância eletroquímica

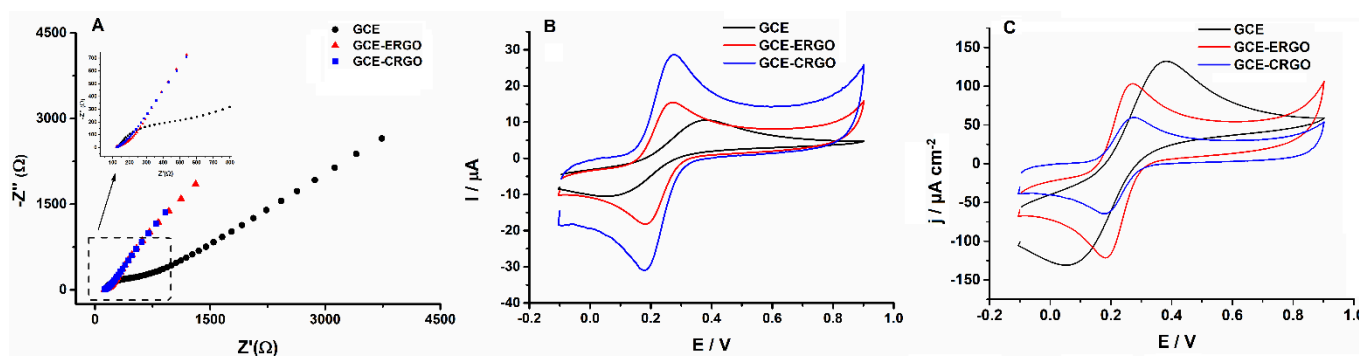
A resistência à transferência eletrônica na interface eletrodo-solução foi estudada empregando a EIS. Nesse caso, avaliou-se como a modificação da superfície do GCE pelo ERGO e CRGO influenciou na transferência eletrônica, isto é, se esse processo foi facilitado ou não com a modificação frente a superfície do GCE não modificado. As análises de EIS foram realizadas utilizando o par redox $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ na concentração de 1/1 mmol L⁻¹ em solução 0,1 mol L⁻¹ de KCl.

É possível observar na Figura 23 (A) que o GCE não modificado apresentou maior resistência à transferência eletrônica, uma vez que o diâmetro do semicírculo (arco capacitivo) do gráfico de Nyquist foi superior aos obtidos com os dois eletrodos modificados (*inset*). Os eletrodos modificados apresentaram perfis muito semelhantes, o que indica que ambas as modificações contribuíram para uma melhor transferência de elétrons.

A Figura 23 (B) apresenta os voltamogramas cíclicos para o GCE não modificado e modificado com ERGO e CRGO. É possível observar que os resultados obtidos estão em concordância com os dados de EIS, uma vez que as separações entre os picos anódicos

e catódicos (ΔE_p) diminuíram consideravelmente nos eletrodos modificados, sendo estimadas em 90,6 mV, 95,7 mV e 327,3 mV para o CRGO, ERGO e o GCE não modificado, respectivamente. Por meio desses resultados é possível inferir que a transferência de elétrons foi facilitada em comparação ao eletrodo não modificado. Os maiores valores de corrente nos voltamogramas cíclicos no eletrodo modificado com CRGO podem ser explicados como sendo resultado da maior rugosidade dessa superfície em comparação a superfície modificada com ERGO, como discutido anteriormente. É evidenciado na parte C da Figura 23, que o CRGO apresentou a menor densidade de corrente (j) devido a sua maior área eletroativa. É possível notar também que o GCE não modificado apresentou o maior j frente aos eletrodos modificados, evidenciando um aumento da área eletroativa após os processos de modificação da superfície do GCE.

Figura 23- (A) Espectros de EIS obtidos com GCE (●) não modificado e após modificação com ERGO (▲) e CRGO (■) na presença de $1/1 \text{ mmol L}^{-1}$ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl na faixa de frequência entre 0,1 Hz e 50000 Hz com um sinal de amplitude 10 mV com 10 pontos de frequência por década. (B) Voltamogramas cíclicos para o GCE (—) não modificado e modificado com ERGO (—) e CRGO (—). (C) Voltamogramas cíclicos normalizados pela área eletroativa para o GCE (—) não modificado e modificado com ERGO (—) e CRGO (—).



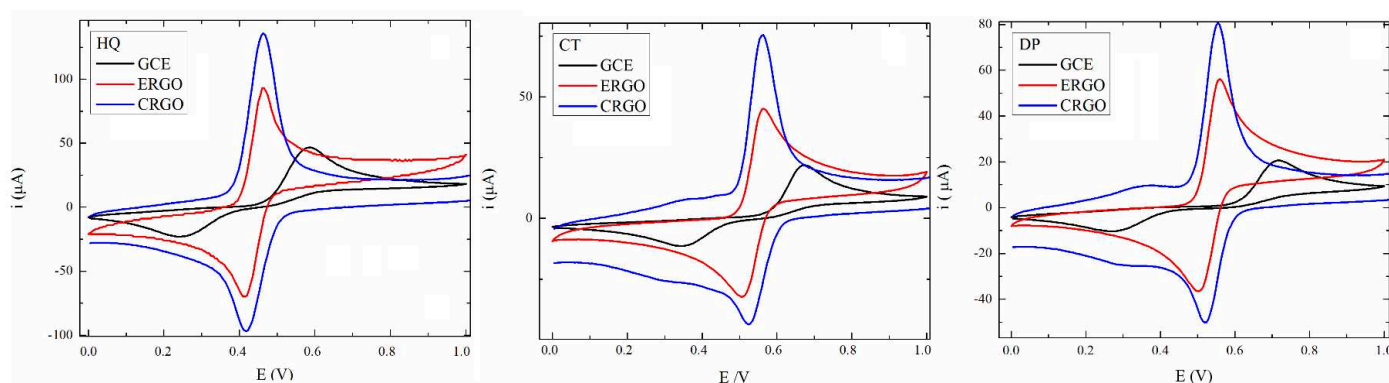
Fonte: Próprio autor.

4.1.5- Estudo da resposta eletroquímica dos compostos fenólicos no GCE não modificado e modificado com ERGO e CRGO

Após a caracterização dos eletrodos, foram registrados voltamogramas cíclicos na presença de HQ, CT e DP no GCE não modificado e modificado com ERGO e CRGO

para estudar o comportamento eletroquímico dos compostos fenólicos nas diferentes superfícies. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 24.

Figura 24- Voltamogramas cíclicos na presença de 1 mmol L⁻¹ de HQ, CT e DP em 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄ a 50 mV s⁻¹ de velocidade de varredura e 5 mV de incremento de potencial para o GCE não modificado (—) e modificado com ERGO (—) e CRGO (—).



Fonte: Próprio autor.

É possível notar na Figura 24 que o ERGO, apresentou melhores resultados em termos de potencial de pico (E_p), corrente de pico (I_p) e ΔE_p frente ao GCE não modificado. Todavia, o eletrodo modificado com CRGO apresentou resultados ainda melhores do que aqueles obtidos com o ERGO (para HQ, CT e DP).

Para todos compostos fenólicos, houve um incremento no I_p de cerca de 3 vezes para o GCE modificado com CRGO em relação ao GCE não modificado. Houve um decréscimo no ΔE_p de aproximadamente 8, 11 e 15 vezes para HQ, CT e DP, respectivamente, para a superfície de CRGO em relação ao GCE não modificado. Esses resultados mostram que a modificação aumentou significativamente a reversibilidade eletroquímica para os compostos estudados, o que está de acordo com os estudos por EIS. Contudo, ao normalizar as correntes de pico obtidas pelas áreas eletroativas dos diferentes eletrodos, nota-se que o eletrodo modificado por CRGO apresentou o menor j frente ao ERGO e o GCE sem modificação, evidenciando o efeito de área neste tipo de EQM. A Tabela 2 apresenta os valores de E_p , I_p , j e ΔE_p .

Tabela 2- Valores de I_p , j , E_p (para o pico anódico) e ΔE_p dos voltamogramas cíclicos.

	I_p (μA)	j^* ($\mu A\ cm^{-2}$)	E_p (mV)	ΔE_p (mV)
HQ				
GCE	39	487,5	585	345
ERGO-GCE	85	566,7	465	55
CRGO-GCE	127	264,6	463	45
CT				
GCE	18	225,0	675	335
ERGO-GCE	40	266,7	558	51
CRGO-GCE	63	131,2	559	30
DP				
GCE	17	212,5	715	445
ERGO-GCE	47	313,3	560	60
CRGO-GCE	69	143,7	553	30

* valores de densidade de corrente normalizados pela área eletroativa dos eletrodos (0,08, 0,15 e 0,48 cm^2 para o GCE não modificado e modificado por ERGO e CRGO, respectivamente).

Fonte: Próprio autor.

É possível observar que ambas as superfícies modificadas por ERGO e CRGO claramente aumentam a reversibilidade eletroquímica (menor ΔE_p) para as transferências eletrônicas dos analitos estudados em comparação ao GCE não modificado, como mostrado na Tabela 2. As maiores intensidades de corrente obtidas utilizando o CRGO nas medidas de voltametria cíclica podem ser explicadas pela maior quantidade de material adicionado na superfície do GCE e a presença de um número maior de folhas de grafeno (comprovado pelas imagens de SEM e medidas espectroscópicas Raman). Outro fator é a maior rugosidade desse eletrodo (verificada pelos dados de AFM), assim como a maior área eletroativa. Na síntese do ERGO, uma pequena quantidade de rGO é depositada na superfície do GCE, enquanto que na modificação com o CRGO aproximadamente 10 μg de rGO são dispostos na superfície do GCE pelo método *drop casting*.

4.1.6- Estudo do transporte de massa

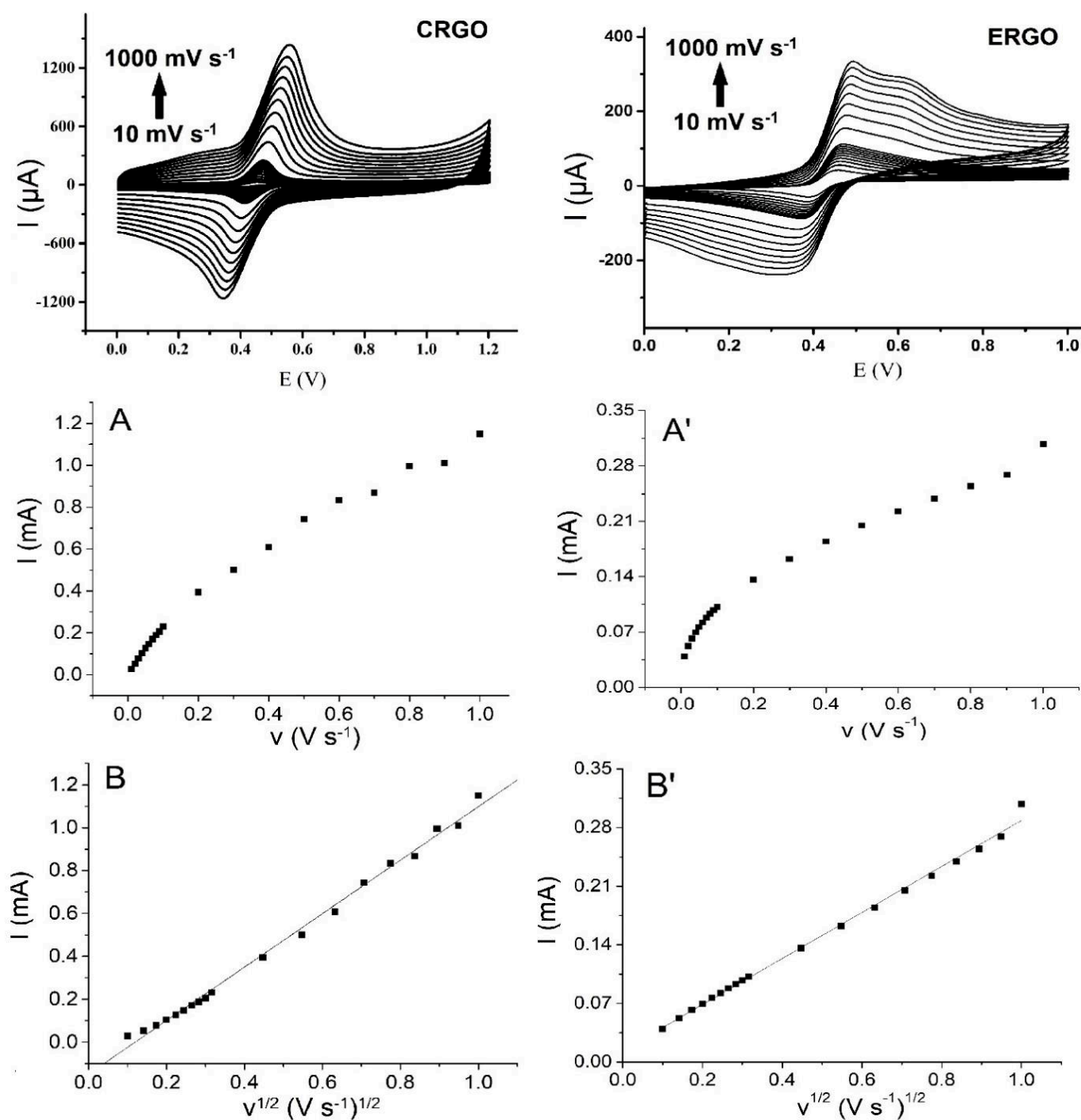
O transporte de massa foi avaliado para o GCE modificado com ERGO e CRGO através da técnica de voltametria cíclica, em que voltamogramas na presença dos compostos fenólicos (HQ, CT e DP) foram realizados variando-se a velocidade de

varredura entre 10 e 1000 mV s^{-1} . Esse estudo foi realizado para compreender se a etapa lenta do processo eletroquímico é governada pela difusão do analito em direção ao eletrodo ou pela transferência eletrônica entre o analito e o eletrodo. Os voltamogramas cíclicos estão registrados nas Figuras 25, 26 e 27.

Foram coletados os valores de corrente de pico anódica para HQ, CT e DP nas velocidades de varredura entre 10 e 1000 mV s^{-1} . Esses dados foram colocados nos gráficos de I_p *versus* a velocidade de varredura (Figuras 25, 26 e 27, A e A', para CRGO e ERGO, respectivamente) e I_p *versus* a raiz quadrada da velocidade de varredura (Figuras 25, 26 e 27, B e B', para CRGO e ERGO, respectivamente). Pelo perfil desses gráficos é possível descrever qual mecanismo ocorre na superfície do eletrodo, haja visto que um comportamento linear para o gráfico de I_p *versus* a velocidade de varredura evidencia que a espécie eletroativa está imobilizada na superfície do eletrodo, enquanto que um comportamento linear para o gráfico de I_p *versus* a raiz quadrada da velocidade de varredura evidencia processos difusionais.

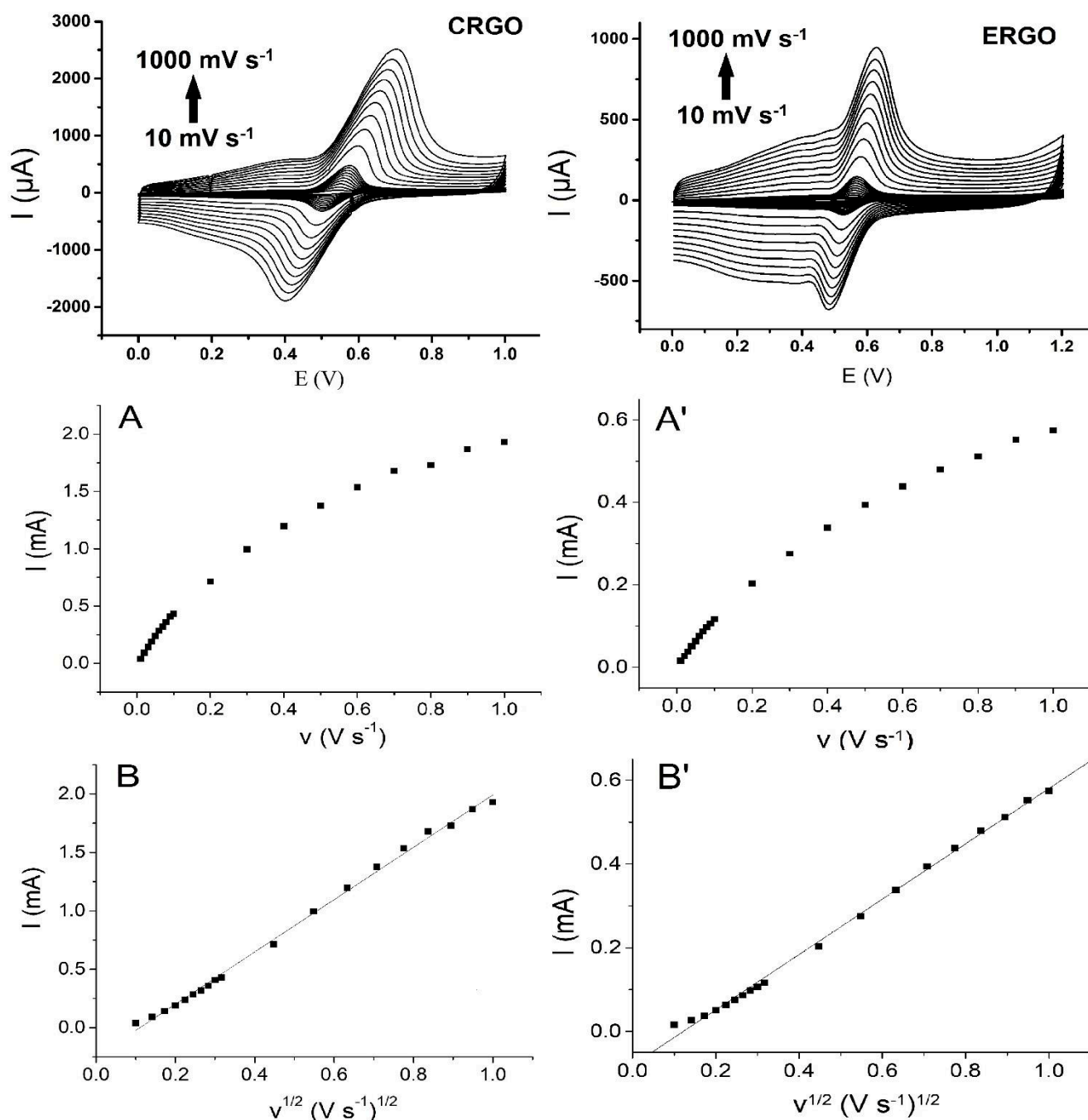
Primeiramente, é possível observar nas Figuras 25, 26 e 27 (voltamogramas) que há um aumento na corrente de pico para o eletrodo modificado com CRGO em relação ao ERGO para as três moléculas fenólicas. É possível notar também que o transporte de massa, para ambos eletrodos modificados (CRGO e ERGO), é controlado por difusão, uma vez que é evidenciado um comportamento linear do gráfico de I (pico anódico) *versus* a raiz quadrada da velocidade de varredura ($R^2 > 0,99$) para todos os analitos estudados (HQ, CT e DP).

Figura 25- Voltamogramas cíclicos na presença de 1 mmol L^{-1} de HQ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 em velocidades de varredura entre 10 e 1000 mV s^{-1} com um incremento de potencial de 5 mV para o GCE modificado com CRGO e ERGO. A e A' correspondem a I (pico anódico) *versus* a velocidade de varredura, enquanto que B e B' correspondem a I (pico anódico) *versus* a raiz quadrada da velocidade de varredura para o CRGO e ERGO, respectivamente.



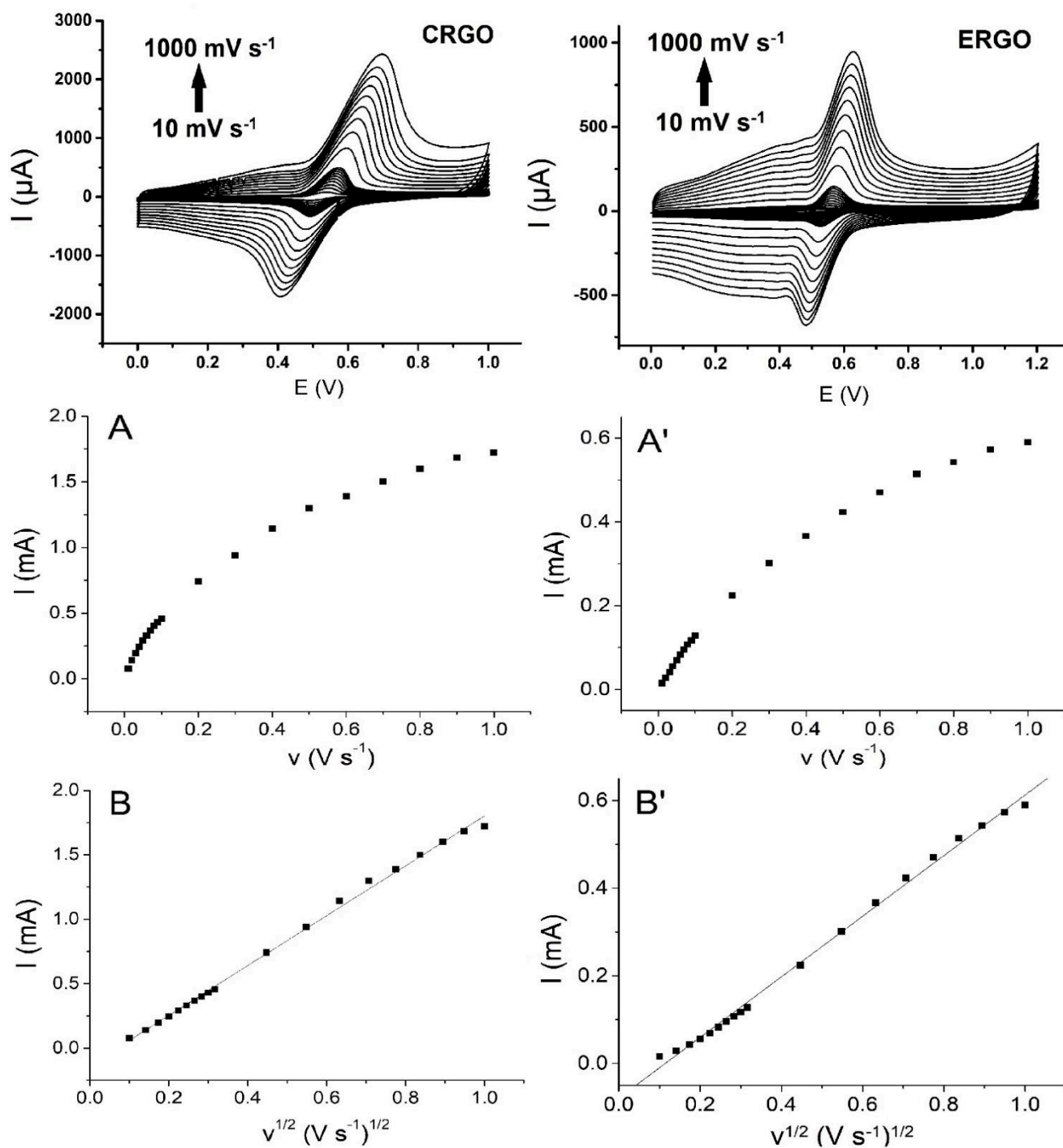
Fonte: Próprio autor.

Figura 26- Voltamogramas cíclicos na presença de 1 mmol L^{-1} de CT em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 em velocidades de varredura entre 10 e 1000 mV s^{-1} com um incremento de potencial de 5 mV para o GCE modificado com CRGO e ERGO. A e A' correspondem a I (pico anódico) *versus* a velocidade de varredura, enquanto que B e B' correspondem a I (pico anódico) *versus* a raiz quadrada da velocidade de varredura para o CRGO e ERGO, respectivamente.



Fonte: Próprio autor.

Figura 27- Voltamogramas cíclicos na presença de 1 mmol L^{-1} de DP em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 em velocidades de varredura entre 10 e 1000 mV s^{-1} com um incremento de potencial de 5 mV para o GCE modificado com CRGO e ERGO. A e A' correspondem a I (pico anódico) *versus* a velocidade de varredura, enquanto que B e B' correspondem a I (pico anódico) *versus* a raiz quadrada da velocidade de varredura para o CRGO e ERGO, respectivamente.



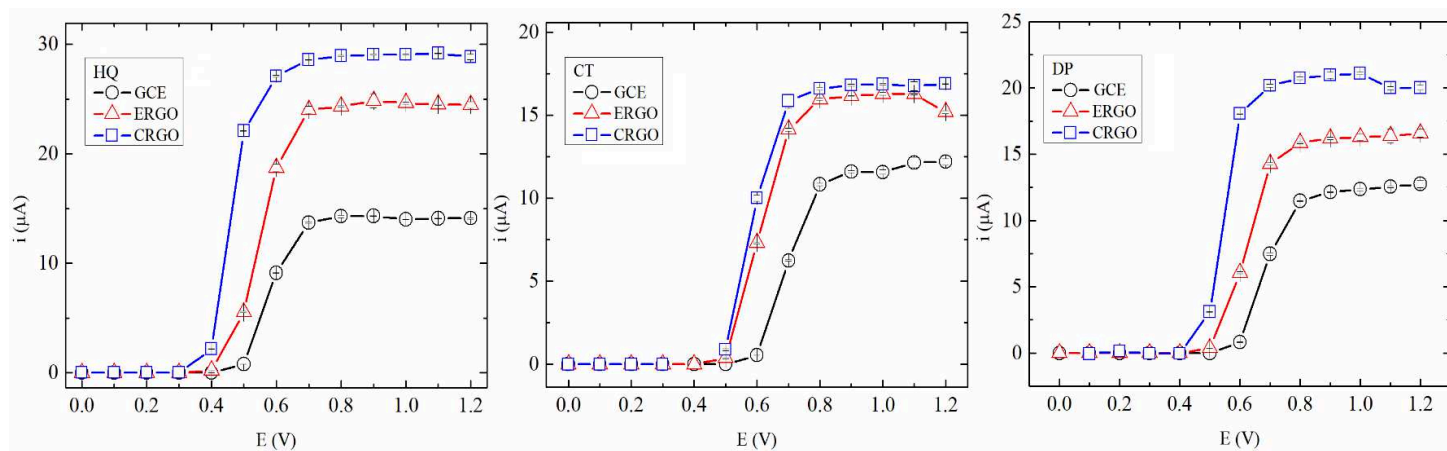
Fonte: Próprio autor.

4.1.7- Otimização dos parâmetros do sistema BIA

4.1.7.1- Voltamogramas hidrodinâmicos

Os potenciais a serem fixados em todas as análises amperométricas no sistema BIA foram investigados via voltametria hidrodinâmica. Esse estudo foi realizado individualmente para o GCE não modificado e modificado com ERGO e CRGO. A Figura 28 mostra os voltamogramas hidrodinâmicos de HQ, CT e DP obtidos nos três eletrodos na faixa de potencial entre 0 e 1200 mV. As injeções foram realizadas em triplicata com a ajuda de uma micropipeta eletrônica. Foi utilizado HClO_4 0,1 mol L^{-1} como eletrólito suporte e 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ foi a concentração utilizada de cada analito.

Figura 28- Voltamogramas hidrodinâmicos de 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de HQ, CT e DP em (\square) CRGO, (Δ) ERGO e (\circ) GCE usando uma célula BIA (volume injetado: 175 μL ; velocidade de injeção: 153 $\mu\text{L s}^{-1}$; eletrólito suporte: HClO_4 0,1 mol L^{-1}).



Fonte: Próprio autor.

A modificação do eletrodo com rGO melhorou a resposta eletroquímica de HQ, CT e DP (intensidade de corrente e antecipação do processo de oxidação) em relação ao eletrodo não modificado. Os processos de oxidação eletroquímica nos eletrodos modificados com rGO foram antecipados em 100 mV para todas as moléculas. Em todos os casos, a superfície modificada com CRGO, devido sua maior rugosidade, forneceu correntes maiores em comparação ao GCE modificado com ERGO. Os potenciais aplicados para posterior detecção amperométrica dos analitos, foram selecionados

considerando o potencial menos positivo em que ocorreu a oxidação no GCE sem modificação. Com base nesse estudo, os potenciais de +500 mV, +600 mV e +600 mV foram selecionados para detecção amperométrica de HQ, CT e DP, respectivamente.

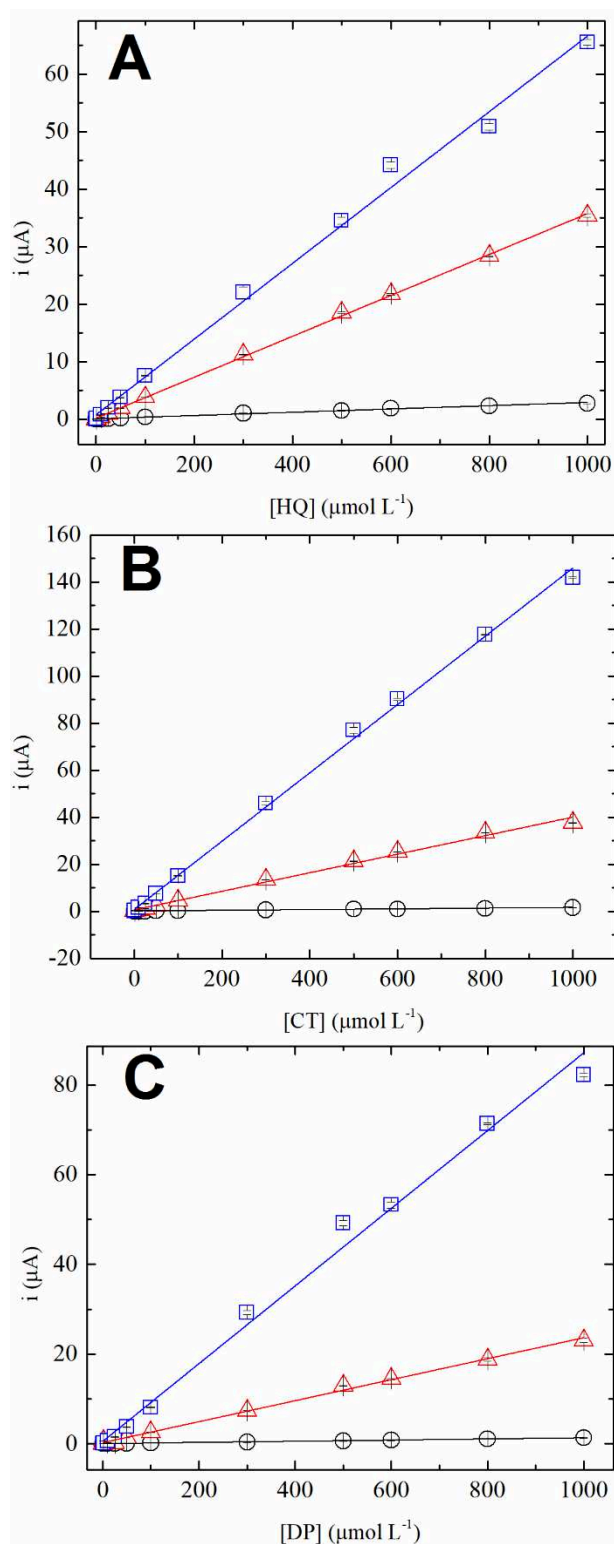
4.1.7.2- Estudos do volume e da velocidade de injeção

Outras condições usadas na técnica BIA com detecção amperométrica foram otimizadas. Os parâmetros estudados foram a velocidade (entre 28 e 257 $\mu\text{L s}^{-1}$) e o volume (entre 25 e 200 μL) de injeção da micropipeta eletrônica para o GCE não modificado e modificado com CRGO e ERGO. Maiores correntes e menores desvios foram obtidos quando foram utilizados como velocidade e volume de injeção 153 $\mu\text{L s}^{-1}$ e 100 μL , respectivamente. Portanto esses parâmetros foram mantidos nos experimentos posteriores.

4.1.8- Características analíticas

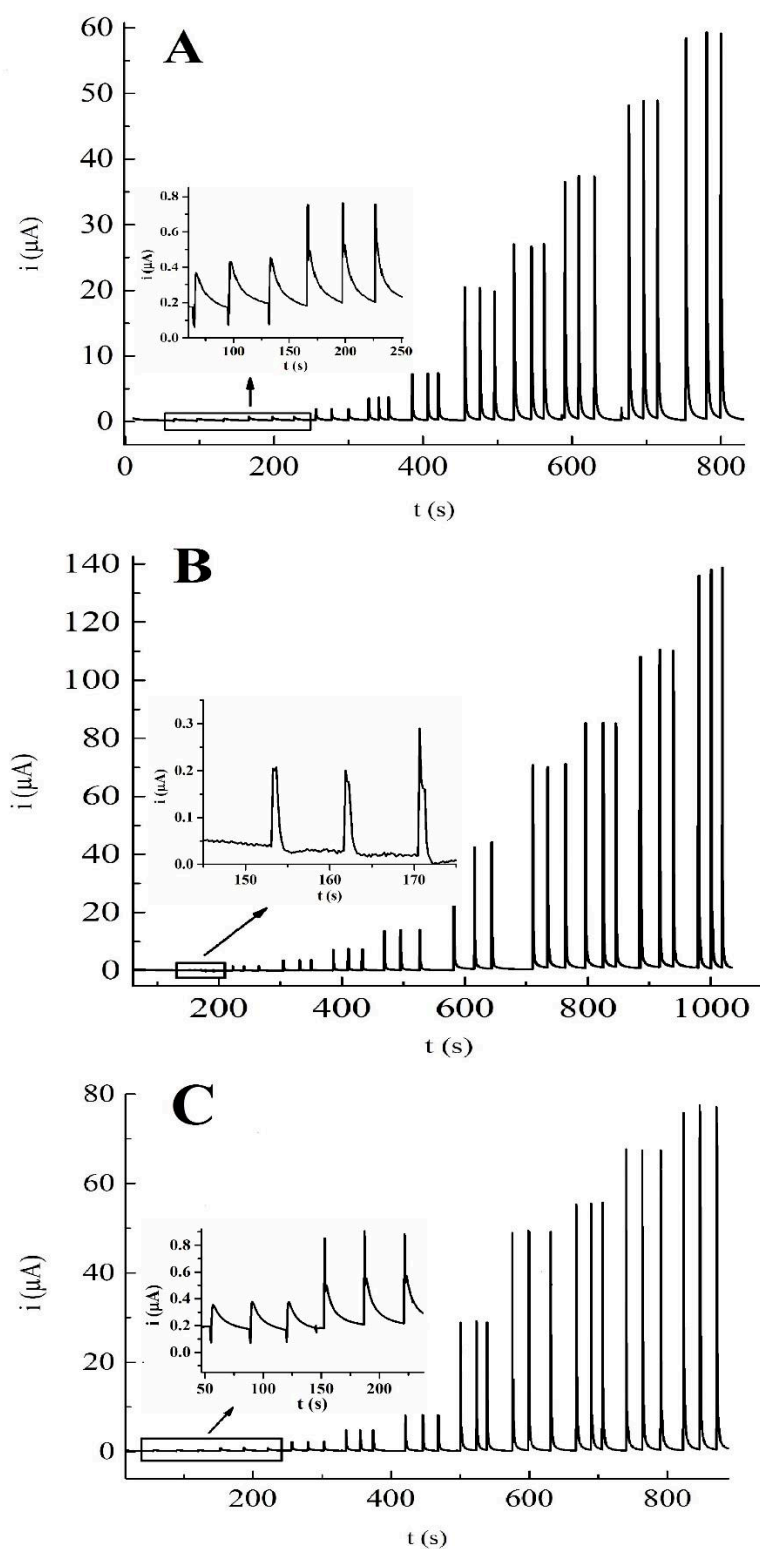
Utilizando as condições otimizadas dos parâmetros que influenciam na resposta amperométrica do sistema BIA, foram obtidas curvas analíticas (Figura 29) por meio da injeção em triplicata de soluções padrão contendo 1, 10, 25, 50, 100, 300, 500, 600, 800 e 1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de HQ, CT e DP no GCE não modificado e modificado com ERGO e CRGO, utilizando como eletrólito suporte HClO_4 0,1 mol L^{-1} . A Figura 30 apresenta os amperogramas obtidos para o eletrodo modificado por CRGO para os três compostos estudados.

Figura 29- Curvas analíticas de (A) HQ, (B) CT e (C) DP (concentrações entre 1 e 1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$) obtidas em (\square) CRGO, (Δ) ERGO e (\circ) GCE usando uma célula BIA (volume injetado: 100 μL ; velocidade de injeção: 153 $\mu\text{L s}^{-1}$; eletrólito suporte: HClO_4 0,1 mol L^{-1}).



Fonte: Próprio autor.

Figura 30- Registros amperométricos de (A) HQ, (B) CT e (C) DP (injeções em triplicata de soluções padrão com concentrações entre 1 e 1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$) obtidas em eletrodo modificado com CRGO usando uma célula BIA (volume injetado: 100 μL ; velocidade de injeção: 153 $\mu\text{L s}^{-1}$; eletrólito suporte: HClO_4 0,1 mol L^{-1}).



Fonte: Próprio autor.

É possível notar nos amperogramas (Figura 30) que praticamente não houve desvio durante as injeções em triplicata dos analitos. Além disso, frequências de amostragem maiores que 100 h^{-1} (número de injeções por hora) foram alcançadas. Para todos os analitos avaliados, os valores das sensibilidades das curvas analíticas obtidas para o GCE modificado com ERGO e CRGO foram substancialmente mais elevados do que os obtidos para o eletrodo não modificado. Quando ERGO e CRGO são comparados, é possível notar que o GCE modificado pelo CRGO apresentou características analíticas melhores. Para HQ (Figura 30 A), a sensibilidade obtida para o CRGO ($0,0659 \mu\text{A}/\mu\text{mol L}^{-1}$) foi cerca de duas vezes maior do que aquela obtida para o ERGO ($0,0355 \mu\text{A}/\mu\text{mol L}^{-1}$). Para CT e DP (Figuras 30 B e 30 C), a sensibilidade obtida para o CRGO ($0,1452$ e $0,0866 \mu\text{A}/\mu\text{mol L}^{-1}$) foi cerca de 4 vezes maior do que as obtidas para o ERGO ($0,0394$ e $0,0234 \mu\text{A}/\mu\text{mol L}^{-1}$). Devido aos maiores valores de inclinação da curva analítica e também considerando o sinal de ruído da linha base, menores valores de limite de detecção foram obtidos para o GCE modificado por CRGO. Todas as curvas apresentaram boa linearidade ($R^2 > 0,99$) como mostra a Tabela 3.

Tabela 3- Dados da curva analítica (sensibilidade, faixa linear e coeficiente de correlação), desvio padrão relativo (RSD) e limite de detecção obtidos dos registros amperométricos, usando uma célula BIA, para HQ, CT e DP no GCE não modificado e modificado com CRGO e ERGO.

	Sensibilidade ($\mu\text{A}/\mu\text{mol L}^{-1}$)	Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	RSD (%) para n=10 (1 e $10 \mu\text{mol L}^{-1}$)	Limite de detecção ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	R^2
HQ					
GCE	0,00285	1 - 1000	5,8 e 6,2	0,158	0,992
ERGO-GCE	0,03555	1 - 1000	4,1 e 2,3	0,057	0,999
CRGO-GCE	0,06587	1 - 1000	8,4 e 5,3	0,052	0,995
CT					
GCE	0,00151	1 - 1000	7,2 e 4,2	0,626	0,990
ERGO-GCE	0,03942	1 - 1000	3,2 e 1,1	0,031	0,994
CRGO-GCE	0,14516	1 - 1000	8,7 e 5,4	0,012	0,998
DP					
GCE	0,00129	1 - 1000	7,4 e 6,7	0,331	0,997
ERGO-GCE	0,02339	1 - 1000	3,4 e 1,4	0,030	0,997
CRGO-GCE	0,08662	1 - 1000	10,8 e 2,5	0,055	0,992

Fonte: Próprio autor

A precisão (Tabela 3) foi avaliada através do desvio padrão relativo (RSD) de dez medidas consecutivas do sinal gerado por injeções alternadas de soluções contendo 1 e 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de HQ, CT e DP. É possível notar que foram obtidos desvios aceitáveis para os eletrodos modificados, bem como o eletrodo não modificado para todos os analitos estudados. O valor de precisão para o ERGO e CRGO foi inferior a 4,1% e 10,8%, respectivamente, mostrando que as medidas foram mais reprodutíveis no GCE modificado com ERGO. A repetibilidade inter-eletrodo ($n=4$) para o ERGO e CRGO foi avaliada realizando-se injeções de soluções padrão contendo 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de HQ, CT e DP em superfícies diferentes. Os valores de RSD obtidos foram de aproximadamente 25% e 12% para o eletrodo modificado por CRGO e ERGO, respectivamente, para os três compostos estudados. Estes valores a princípio parecem muito altos, entretanto uma maneira de contornar esse problema seria a construção contínua de curvas analíticas posteriormente ao processo de modificação. O CRGO por ser obtido pelo método *drop casting* proporcionou uma menor reprodutibilidade inter eletrodo, enquanto que o ERGO, que utiliza o método eletroquímico de modificação, gerou melhores resultados em relação a reprodutibilidade.

Os valores do limite de detecção (LD) foram calculados multiplicando por três o desvio padrão de 10 medidas aleatórias do sinal do ruído da linha base, dividido pela inclinação de cada curva analítica. Os valores obtidos são mostrados na Tabela 3. Os valores de LD estimados com os eletrodos modificados são substancialmente menores ($12\text{-}57 \text{ nmol L}^{-1}$) do que os valores obtidos para o GCE não modificado. Houve uma diminuição de aproximadamente 3, 52 e 6 vezes no LD para HQ, CT e DP para o CRGO em relação ao GCE, respectivamente, enquanto que para o ERGO essa redução foi de aproximadamente 3, 20 e 11 vezes para HQ, CT e DP, respectivamente. Esses resultados mostram que houve um aumento considerável na detectabilidade das moléculas estudadas após o processo de modificação do GCE, tanto com CRGO quanto com ERGO. Entretanto, quando se compara o GCE modificado com ERGO e CRGO, é possível notar que apesar das sensibilidades do eletrodo modificado com CRGO serem notavelmente maiores, foram obtidos LDs próximos ou menores que aqueles estimados para a superfície modificada pelo ERGO. Isto é atribuído ao maior ruído da linha de base apresentada pelo eletrodo modificado pelo CRGO.

Pode-se afirmar que a rugosidade da superfície modificada com rGO afeta a resposta eletroquímica de compostos fenólicos e determina o desempenho de sensores amperométricos. As medidas de EIS revelaram que as superfícies modificadas com

ERGO e CRGO apresentam resistência reduzida a transferência de elétrons em comparação com o GCE não modificado. No entanto, devido a maior quantidade de rGO na superfície do GCE modificada com CRGO, que resultou em uma maior rugosidade e consequentemente maior área eletroativa, foram obtidas melhores características na detecção amperométrica de HQ, CT e DP para esse eletrodo.

4.1.9- Comparação com outros trabalhos da literatura

Na literatura existem alguns trabalhos que utilizam diferentes eletrodos a base de rGO, incluindo óxido de grafeno eletroquimicamente (ERGO) e quimicamente (CRGO) reduzido na determinação de DP, CT e HQ em diferentes matrizes. A Tabela 4 apresenta uma comparação das características analíticas do eletrodo modificado com ERGO e CRGO, do presente trabalho, com outros sensores baseados em rGO.

Voltametria cíclica (CV) e voltametria de pulso diferencial (DPV), empregando eletrodos modificados com ERGO, foram aplicadas na determinação de DP, obtendo LDs de $3 \mu\text{mol L}^{-1}$ [72] e $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ [73]; este último trabalho propôs a aplicação em amostras de urina. CV e DPV, usando um eletrodo de GCE modificado com CRGO, também foram aplicadas para determinar DP, obtendo LDs de $2,64 \mu\text{mol L}^{-1}$ [74] e $0,6 \mu\text{mol L}^{-1}$ [75], respectivamente (este último trabalho realizou a aplicação em amostras de soro sanguíneo). Outro trabalho relatou a detecção de CT utilizando um eletrodo modificado com CRGO, um LD de $0,01 \mu\text{mol L}^{-1}$ foi obtido usando DPV [76]. Em outro trabalho obteve-se um LD de $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ para CT em um eletrodo de GCE modificado por ERGO [71]. Este último trabalho realizou também a determinação de HQ por DPV e foi obtido um LD de $0,2 \mu\text{mol L}^{-1}$. Du *et al.* (2010) [76] realizaram a determinação de HQ em amostras de água de torneira e um LD de $0,015 \mu\text{mol L}^{-1}$ foi obtido. Sendo assim, existem diferentes investigações que demonstram a viabilidade do uso de eletrodos modificados com ERGO e CRGO para compostos fenólicos, no entanto, não há trabalhos que realizaram a comparação do desempenho analítico entre os dois procedimentos de modificação. Neste trabalho foram obtidos LDs na região nanomolar e, outro ponto a se destacar, são as amplas faixas lineares obtidas em ambas as superfícies modificadas (ERGO e CRGO). As amplas faixas lineares obtidas podem ser atribuídas ao uso da técnica BIA, em que devido ao reduzido tempo de contato entre a solução contendo o analito e o eletrodo de trabalho, há uma minimização no processo de passivação. Sendo

assim, as características analíticas obtidas no presente trabalho foram comparáveis ou superiores a aquelas já relatadas anteriormente na literatura.

Tabela 4- Comparação das características analíticas do eletrodo modificado com ERGO e CRGO com outros sensores baseados em rGO.

Eletrodo*	Método de síntese	Analito	Técnica**	Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Ref.
EG/GCE	Eletroquímico	HQ e CT	DPV	HQ- 6 a 200 CT- 1 a 200	HQ- 0,2 CT- 0,1	[71]
ERGO	Eletroquímico	DP	DPV	5 a 600	3	[72]
ERGO	Eletroquímico	DP	DPV	0,5 a 60	0,5	[73]
CRGO	<i>Drop casting</i>	DP	DPV	4 a 100	2,64	[74]
CRGO	<i>Drop casting</i>	DP	DPV	4 a 52	0,6	[75]
CRGO	<i>Drop casting</i>	HQ e CT	DPV	HQ- 1 a 50 CT- 1 a 50	HQ- 0,015 CT- 0,010	[76]
ERGO	Eletroquímico	HQ, CT e DP	Amp	HQ- 1 a 1000 CT- 1 a 1000 DP- 1 a 1000	HQ- 0,057 CT- 0,031 DP- 0,030	Este trabalho
CRGO	<i>Drop casting</i>	HQ, CT e DP	Amp	HQ- 1 a 1000 CT- 1 a 1000 DP- 1 a 1000	HQ- 0,052 CT- 0,012 DP- 0,055	Este trabalho

***Eletrodos:** EG/GCE – Grafeno eletrodepositado no GCE; **ERGO** – Óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente; **CRGO** – Óxido de grafeno reduzido quimicamente.

****Técnica:** DPV – Voltametria de pulso diferencial; **Amp** – Amperometria;

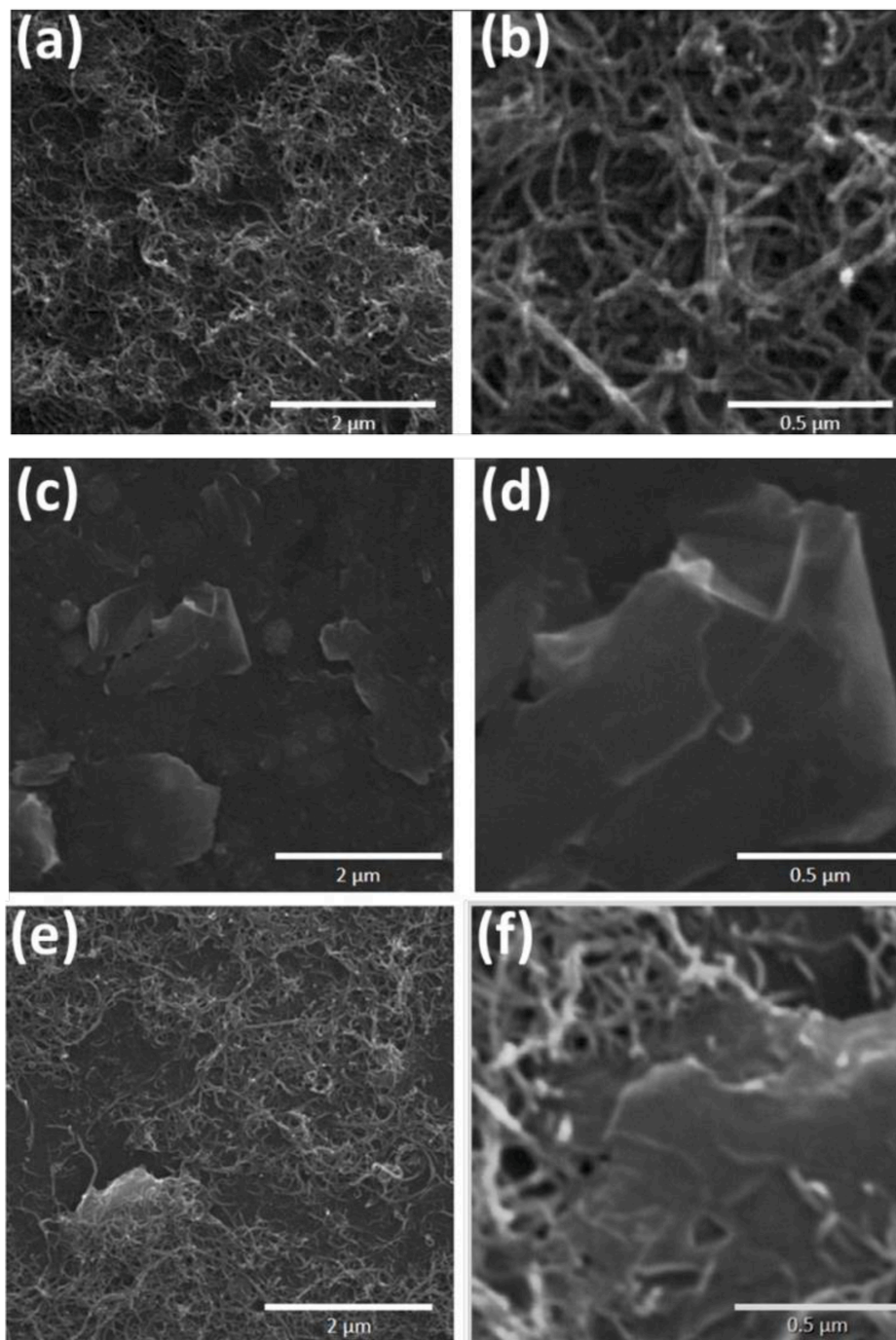
4.2- Síntese, caracterização e aplicações eletroanalíticas de nanocompósito a base de óxido de grafeno quimicamente reduzido e nanotubo de carbono formado pelo método interfacial

4.2.1- Caracterização dos filmes de carbono

4.2.1.1- SEM

As morfologias dos filmes de CNT, CRGO e CNT/CRGO foram analisadas por SEM em diferentes ampliações. As Figuras 31a-b e 31c-d mostram, respectivamente, que uma grande quantidade de CNTs e folhas de CRGO estão distribuídas de forma homogênea na superfície do eletrodo. Na Figura 31e-f é possível observar pelas imagens a formação do compósito entre o CRGO e os CNTs, em que os CNTs estão preenchendo os espaços entre as folhas de CRGO, proporcionando um contato efetivo entre os dois materiais de carbono. Uma das vantagens dessa forma de síntese utilizada para a preparação dos filmes (método interfacial) é conseguir uma transferência completa de CNT da dispersão para a interface água/ciclohexano. Assim, mesmo não utilizando uma alta quantidade de nanotubos de carbono (0,3 g / 10 mL), o filme de CNT resultante cobriu o substrato de forma completa, como pode ser visto nas imagens de SEM. Quando concentrações mais baixas de CNTs e CRGO foram usadas na síntese dos filmes, não foi possível obter esse resultado.

Figura 31- Imagens de microscopia eletrônica de varredura para os filmes de CNT (a, b); CRGO (c, d); compósito CNT/CRGO (e, f).



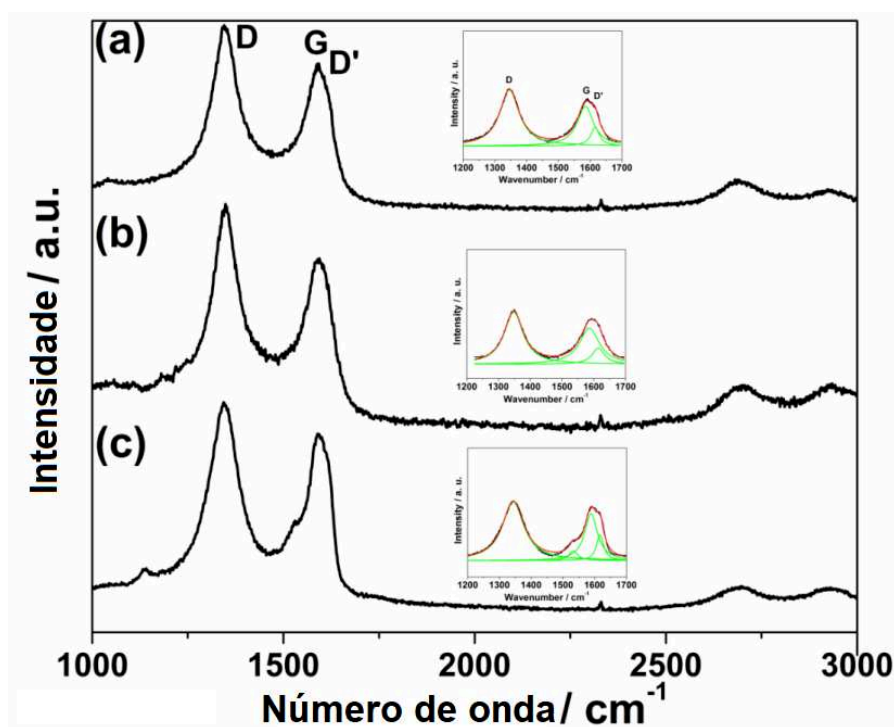
Fonte: Próprio autor.

4.2.1.2- Espectroscopia Raman

A Figura 32 apresenta os espectros Raman obtidos para os filmes de CNT, CRGO e CNT/CRGO depositados no BDDE. Três picos distintos são observados para todas as amostras em 1345, 1594 e 2680 cm^{-1} , correspondendo às bandas D, G e 2D,

respectivamente. O pico G representa o alongamento da ligação de carbonos hibridizados na forma sp^2 [126,127]. O pico D aparece devido ao modo de vibração dos átomos de carbono em anéis aromáticos e está relacionado com a presença de defeitos [126,127] e a banda 2D em 2647 cm^{-1} está associada ao número de camadas de material de carbono. Considerando a atribuição de bandas, a relação D/G pode ser utilizada como um parâmetro de organização estrutural. Os valores similares obtidos para CNT/CRGO (1,94), CRGO (2,10) e CNTs (2,03) indicam que o método utilizado para a preparação dos filmes não aumentou o número de defeitos na amostra. A deconvolução Lorentziana foi realizada para a obtenção das áreas das bandas.

Figura 32- Espectros Raman obtidos para (a) CNT/CRGO, (b) CNT e (c) CRGO.



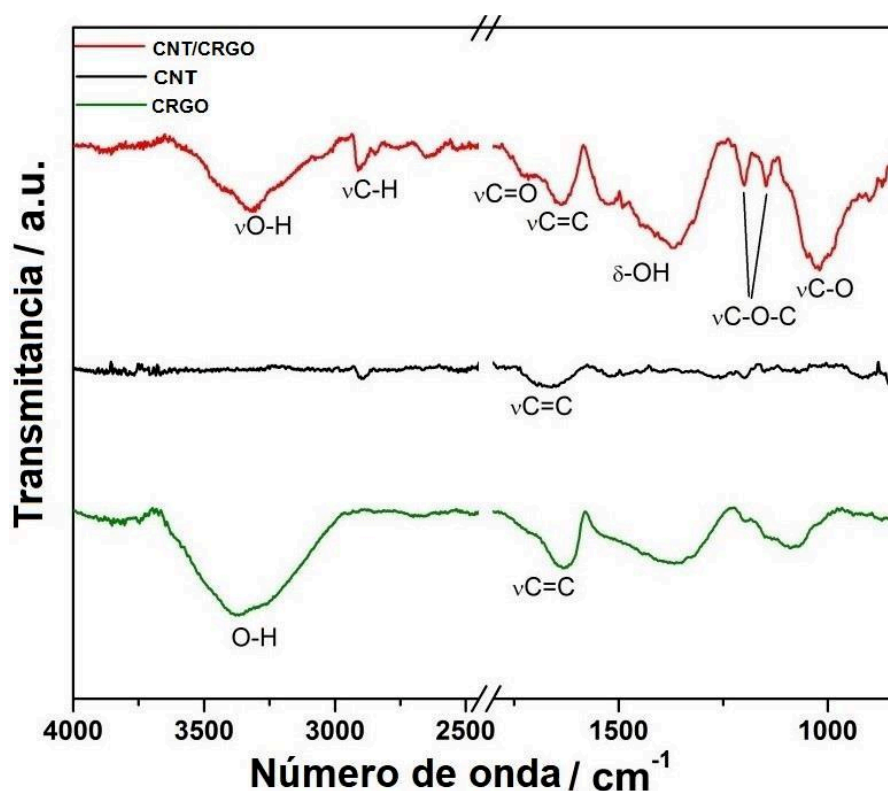
Fonte: Próprio autor.

4.2.1.3- Análise espectroscópica na região do infravermelho

A Figura 33 apresenta os espectros de FT-IR dos filmes de CNT, CRGO e CNT/CRGO. O espectro obtido para o filme de CNT/CRGO apresenta uma série de bandas referentes aos modos de alongamento e deformação. Esses sinais são atribuídos aos grupos oxigenados residuais presentes no CRGO, e as bandas principais são as seguintes: região entre 2800 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} , correspondendo as vibrações das ligações O-H e

COOH; ν C-H em 2930 e 2855 cm^{-1} ; ν C=O de ácidos carboxílicos em 1720 cm^{-1} ; ν C-O em 1045 e 1104 cm^{-1} ; ν C-O-C de epóxido em 1205 e 1246 cm^{-1} e ν C=C em 1580 cm^{-1} . É interessante notar que a intensidade das bandas no CRGO é muito menor do que as observadas no compósito. Embora a atenuação de alguns modos vibracionais em contato com superfícies de nanotubos de carbono tenha sido observada antes [128], o aumento no sinal IR também foi detectado [129]. Como o filme de CNT/CRGO é formado na interface líquido-líquido, o campo elétrico existente na interface da solução orgânica/aquosa pode ser suficiente para aumentar os momentos de dipolo no CRGO, promovendo a intensificação das bandas [130].

Figura 33- Espectros de infravermelho obtidos para os diferentes filmes.



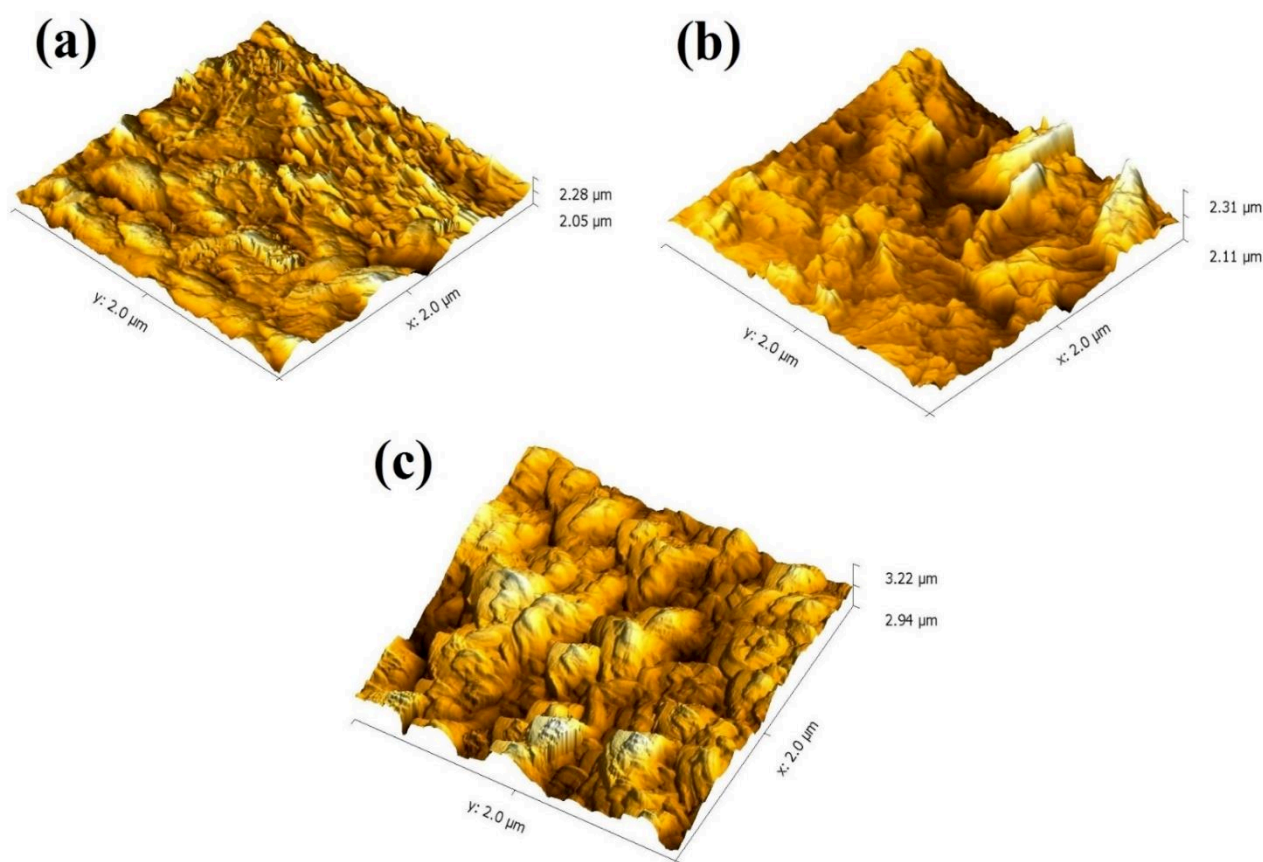
Fonte: Próprio autor.

4.2.1.4- AFM

As imagens obtidas na análise de AFM para os eletrodos modificados com CNT, CRGO e CNT/CRGO são mostradas na Figura 34. As rugosidades calculadas a partir destas imagens foram 8,6; 9,4 e 10,7 nm para o filme de CNT, CRGO e CNT/CRGO,

respectivamente. Através desses resultados, observa-se que houve um leve aumento na rugosidade do eletrodo modificado com o filme de CNT/CRGO em relação aos eletrodos modificados individualmente com os filmes de CNT e CRGO. Portanto, é possível concluir que não houve aumento significativo na rugosidade devido aos diferentes tipos de modificações.

Figura 34- Imagens AFM obtidas para o BDDE modificado com CNT (a), CRGO (b) e CNT/CRGO (c).



Fonte: Próprio autor.

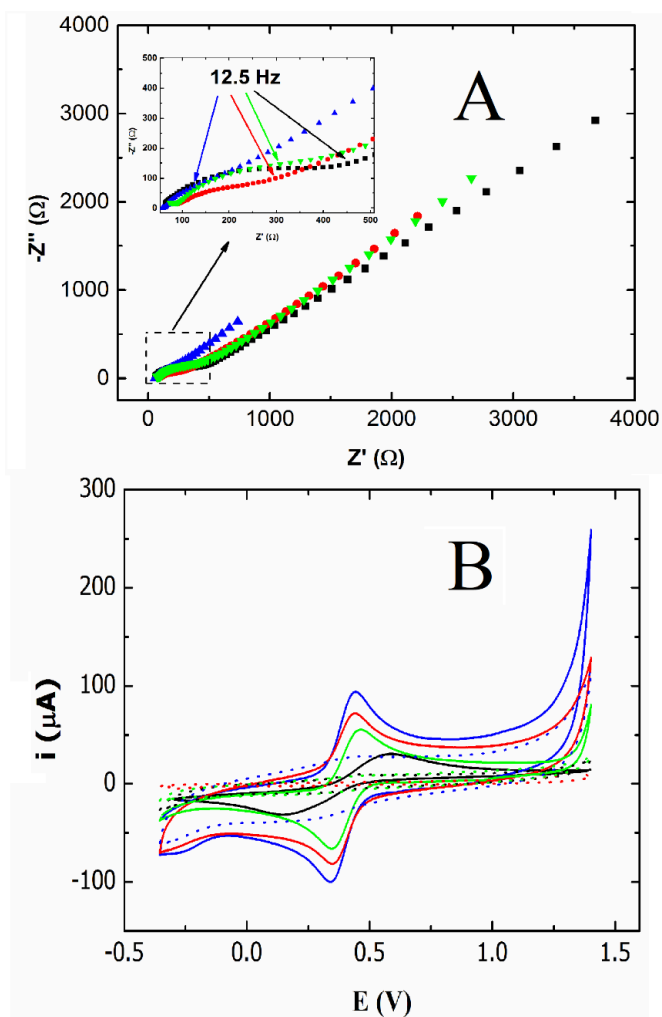
4.2.2- Estudo de impedância eletroquímica

As medidas de EIS para os diferentes filmes (CNT, CRGO e CNT/CRGO), bem como para o eletrodo limpo (BDDE (controle)), foram realizadas da mesma maneira descrita no item 4.1.4 desta tese, ou seja, usando como sonda eletroquímica uma solução de ferricianeto/ferrocianeto em meio de cloreto de potássio. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 35.

É possível notar pela Figura 35 (A) perfis diferentes para cada superfície. As maiores resistências a transferência eletrônica foram observadas para o BDDE sem modificação e modificado com CNT, uma vez que os diâmetros dos semicírculos do gráfico de Nyquist foram maiores para essas duas superfícies em relação aos eletrodos modificados com CRGO e CNT/CRGO. É possível observar também que o eletrodo modificado com CNT/CRGO proporcionou a menor impedância e consequentemente menor resistência a transferência eletrônica. A baixa impedância do filme de CNT/CRGO é devido à natureza destes materiais que são excelentes condutores e ao serem utilizados juntos (compósito) proporcionaram um efeito sinérgico na resposta eletroquímica.

Os voltamogramas apresentados na Figura 35 (B) estão de acordo com os dados de EIS, haja visto que maiores correntes foram obtidas para os eletrodos modificados com CNT/CRGO e CRGO, respectivamente, enquanto que as menores correntes foram observadas para o eletrodo modificado com CNT e sem modificação, respectivamente. Para o BDDE sem modificação, a transferência eletrônica não foi facilitada, resultando em um menor valor de corrente e um maior valor de ΔE_p . A literatura mostra perfis de voltametria cíclica para o par redox ferricianeto/ferrocianeto na superfície do BDDE catodicamente tratada com valores de ΔE_p menores que o obtido nesse trabalho [131]. No entanto, devido ao uso contínuo, pode ocorrer diminuição do nível de dopagem de boro, levando a uma redução da quantidade de átomos de boro livres na superfície do BDDE [132]. Esse fato pode afetar diretamente a resposta eletroquímica e pode explicar o maior valor no ΔE_p obtido para esta sonda redox no eletrodo sem modificação catodicamente tratado em relação à literatura.

Figura 35- (A) Espectros de EIS e (B) voltamogramas cíclicos obtidos para o BDDE não modificado (preto) e após modificações com CRGO (vermelho), CNT (verde) e compósito CNT/CRGO (azul) na presença de $1/1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl na faixa de frequência entre 0,1 Hz e 50000 Hz com um sinal de amplitude de 10 mV com 10 pontos de frequência por década. Velocidade de varredura em B: 50 mV s^{-1} . Os respectivos voltamogramas do branco estão apresentados como linhas pontilhadas para os eletrodos modificados e não modificado.



Fonte: Próprio autor.

4.2.3- Estudo da área eletroativa

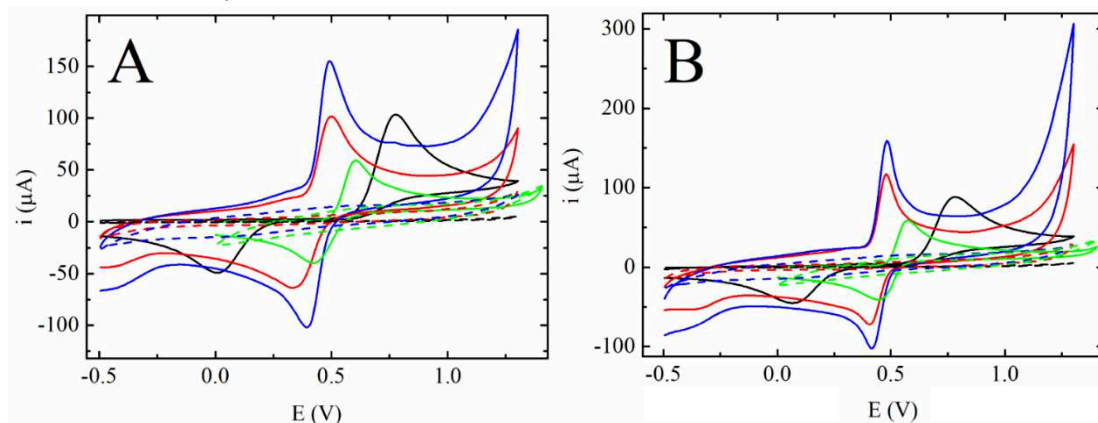
As áreas eletroativas das superfícies modificadas com CNT, CRGO e CNT/CRGO, bem como do eletrodo não modificado (BDDE), foram calculadas usando a equação de Randles-Sevick aplicada a voltamogramas cíclicos obtidos na presença de

uma sonda redox seguindo o procedimento descrito anteriormente no item 4.1.3 desta tese. Os valores obtidos foram 0,13; 0,16; 0,15 e 0,17 cm^2 para o BDDE não modificado e modificado com CRGO, CNT e CNT/CRGO, respectivamente. Esses valores indicam um aumento na área eletroativa (em torno de 20%) após a modificação do eletrodo em comparação ao eletrodo limpo. No entanto, é possível observar que não houve diferença significativa nas áreas calculadas entre as superfícies modificadas, haja visto que um aumento de cerca de 6% e 12% foi obtido para o eletrodo modificado com CNT/CRGO em relação aos eletrodos modificados com CRGO e CNT, respectivamente. Estes dados estão de acordo com a rugosidade calculada usando as medidas de AFM (entre 8,6 e 10,7 nm), que mostraram que praticamente não houve um aumento significativo nas rugosidades entre as superfícies.

4.2.4- Estudo da resposta eletroquímica dos compostos fenólicos no BDDE não modificado e modificado com CNT, CRGO e CNT/CRGO

A Figura 36 apresenta os registros dos voltamogramas cíclicos para o BDDE não modificado e após modificações com os filmes de CNT, CRGO e CNT/CRGO na presença de catecol (CT) e dopamina (DP).

Figura 36- Voltamogramas cíclicos de uma solução contendo 1 mmol L^{-1} de CT (A) e 1 mmol L^{-1} de DP (B) no BDDE não modificado (linha preta) e modificado com CRGO (linha vermelha), CNT (linha verde) e CNT/CRGO (linha azul). Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} . As linhas tracejadas indicam os voltamogramas dos respectivos brancos (HClO_4 0,1 mol L^{-1}).



Fonte: Próprio autor.

Por meio das Figuras 36 A e 36 B é possível observar que houve uma melhora no sinal analítico para a superfície modificada com CNT/CRGO na detecção de CT e DP quando comparado com as superfícies modificadas, individualmente, com CNT ou CRGO, bem como do eletrodo não modificado. É possível notar também que a oxidação de ambos os compostos fenólicos é antecipada (E_p) em 300 mV, com um aumento de corrente de pico (I_p) de 80% para DP e 36% para CT em comparação com o eletrodo não modificado. Ao comparar o compósito com as outras superfícies modificadas (CRGO ou CNT), conclui-se que a superfície modificada com CNT/CRGO também apresentou um maior I_p e um E_p reduzido. Entre o eletrodo modificado com o filme de CNT/CRGO e a superfície modificada apenas com CRGO houve um aumento no I_p de cerca de 45% e 36% para DP e CT, respectivamente. No entanto, praticamente não houve variação no E_p . Por outro lado, entre o compósito e o eletrodo modificado com CNT constata-se que o I_p aumentou cerca de 136% e 115% para DP e CT, respectivamente, além de ocorrer uma redução no E_p de cerca de 100 mV para os dois compostos avaliados.

A maior reversibilidade eletroquímica observada na superfície modificada com CNT/CRGO (menor ΔE_p) é outro indicativo da rápida transferência eletrônica e do comportamento eletrocatalítico deste novo material. Além disso, o perfil voltamétrico de ambos os compostos nas superfícies modificadas e não modificadas não apresentou correlação direta com a área eletroativa dos eletrodos, haja visto que a menor área eletroativa foi observada para o BDDE não modificado e o sinal de corrente obtido para este eletrodo foi semelhante ou superior aos encontrados para as superfícies modificadas com CNT ou CRGO. Uma menor condutividade é esperada para o BDDE sem modificação devido ao maior teor de carbono sp^3 típico da superfície do BDDE [133], isto também pode explicar o maior ΔE_p observado na Figura 36. A condutividade superior do eletrodo modificado com CNT/CRGO pode ser explicada pela interação entre o CRGO e CNTs, em que os nanotubos conectam os espaços entre as folhas de CRGO, e o grafeno atua no cobrimento da área vazia entre os nanotubos [134]. Portanto, apenas o efeito da área superficial é insuficiente para explicar o melhor perfil voltamétrico obtido para o eletrodo modificado com CNT/CRGO. A Tabela 5 apresenta os valores de I_p , E_p e ΔE_p .

Tabela 5- Valores de I_p , E_p (para o pico anódico) e ΔE_p dos voltamogramas cíclicos.

	I_p (μA)	E_p (mV)	ΔE_p (mV)
	DP		
BDDE	69	774	710
CRGO-BDDE	86	482	76
CNT-BDDE	53	574	126
CNT/CRGO-BDDE	125	482	66
	CT		
BDDE	84	774	761
CRGO-BDDE	73	497	156
CNT-BDDE	53	604	176
CNT/CRGO-BDDE	114	492	96

Fonte: Próprio autor.

Os resultados obtidos por voltametria cíclica estão de acordo com os dados observados nas medidas de EIS, o que indica uma maior atividade eletrocatalítica do eletrodo modificado com CNT/CRGO.

4.2.5- Estudo do transporte de massa

Para avaliar o transporte de massa dos compostos fenólicos, foi utilizada a técnica de voltametria cíclica variando-se a velocidade de varredura de cada ciclo entre 10 e 1000 $mV s^{-1}$ (mesmo procedimento adotado no item 4.1.6 desta tese). Os gráficos de I_p vs as raízes quadradas da velocidade de varredura mostraram um perfil linear ($R^2 > 0,99$) para todas as moléculas em todos os eletrodos, indicando que os processos eletroquímicos são controlados pela difusão das espécies no BDDE não modificado e modificado com os filmes. Além disso, as regressões lineares dos gráficos de $\log I_p$ vs $\log v$ apresentaram valores de inclinação próximos a 0,5, confirmando que o transporte de massa é controlado por difusão dos analitos na superfície dos eletrodos (Figuras 37 e 38 apresentam todos os voltamogramas cíclicos obtidos neste estudo, bem como os respectivos gráficos de $\log I_p$ vs $\log v$ e a Tabela 6 apresenta os respectivos valores de inclinação, tal como o valor do coeficiente de correlação).

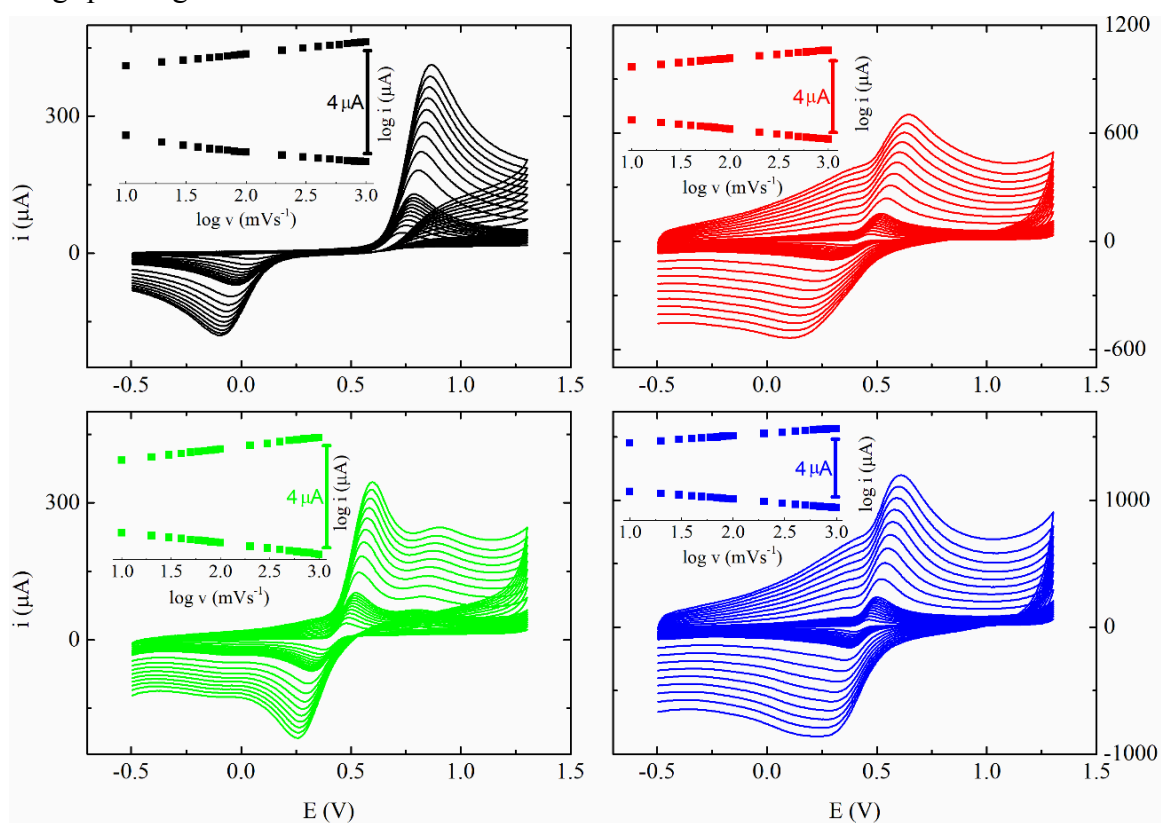
Tabela 6- Dados obtidos das regressões lineares dos gráficos de $\log I_p$ vs $\log v$ apresentados nas figuras 37 e 38.

	Coefficiente angular ($\mu\text{A}/\text{mV s}^{-1}$)	R^2
DP		
BDDE	0,469 ^a /0,445 ^b	0,9993 ^a /0,9882 ^b
CRGO-BDDE	0,546 ^a /0,546 ^b	0,9999 ^a /0,9988 ^b
CNT-BDDE	0,452 ^a /0,400 ^b	0,9996 ^a /0,9979 ^b
CNT/CRGO-BDDE	0,589 ^a /0,610 ^b	0,9998 ^a /0,9974 ^b
CT		
BDDE	0,468 ^a /0,457 ^b	0,9998 ^a /0,9888 ^b
CRGO-BDDE	0,467 ^a /0,549 ^b	0,9992 ^a /0,9986 ^b
CNT-BDDE	0,456 ^a /0,426 ^b	0,9994 ^a /0,9978 ^b
CNT/CRGO-BDDE	0,508 ^a /0,569 ^b	0,9997 ^a /0,9982 ^b

*^a pico anódico e *^b pico catódico;

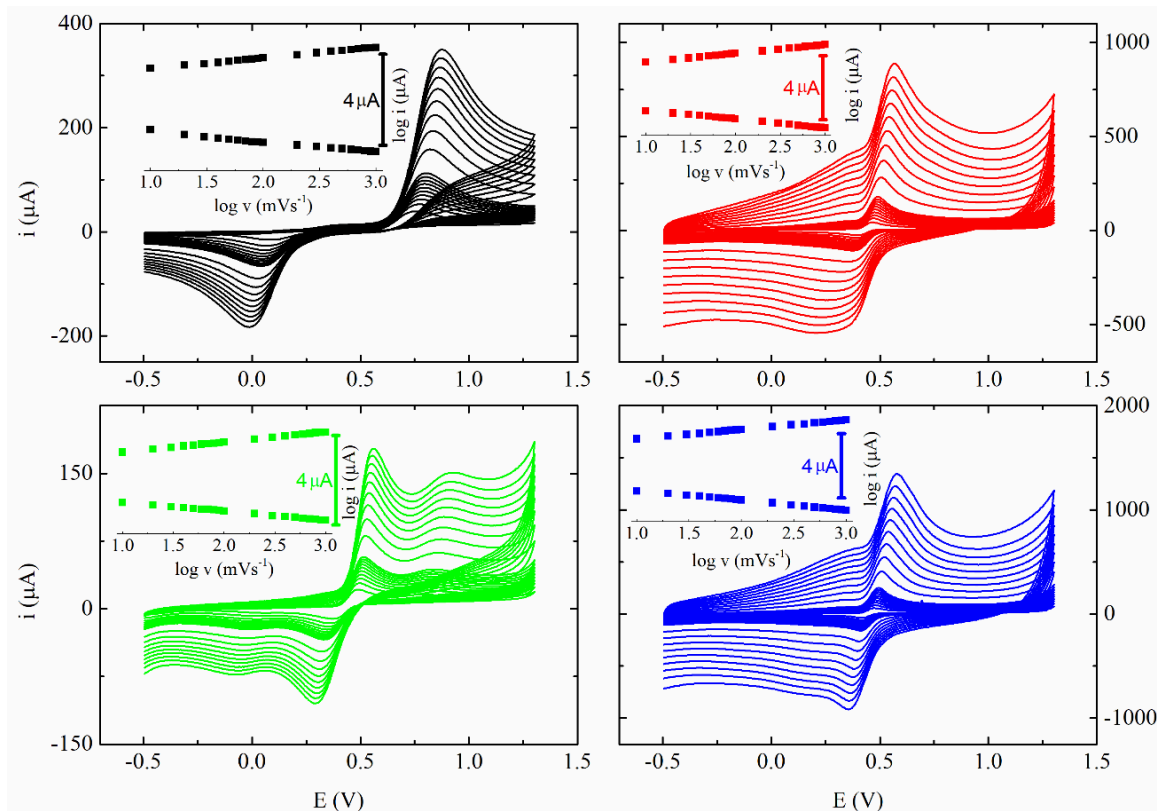
Fonte: Próprio autor.

Figura 37- Voltamogramas cíclicos de 1 mmol L⁻¹ de CT variando-se a velocidade de varredura de 10 a 1000 mV s⁻¹ no BDDE não modificado (linha preta) e modificado com CRGO (linha vermelha), CNT (linha verde) e CNT/CRGO (linha azul). *Inset*: gráficos de $\log I_p$ vs $\log v$.



Fonte: Próprio autor.

Figura 38-Voltamogramas cíclicos de 1 mmol L⁻¹ de DP variando-se a velocidade de varredura de 10 a 1000 mV s⁻¹ no BDDE não modificado (linha preta) e modificado com CRGO (linha vermelha), CNT (linha verde) e CNT/CRGO (linha azul). *Inset*: gráficos de log I_p vs log v.



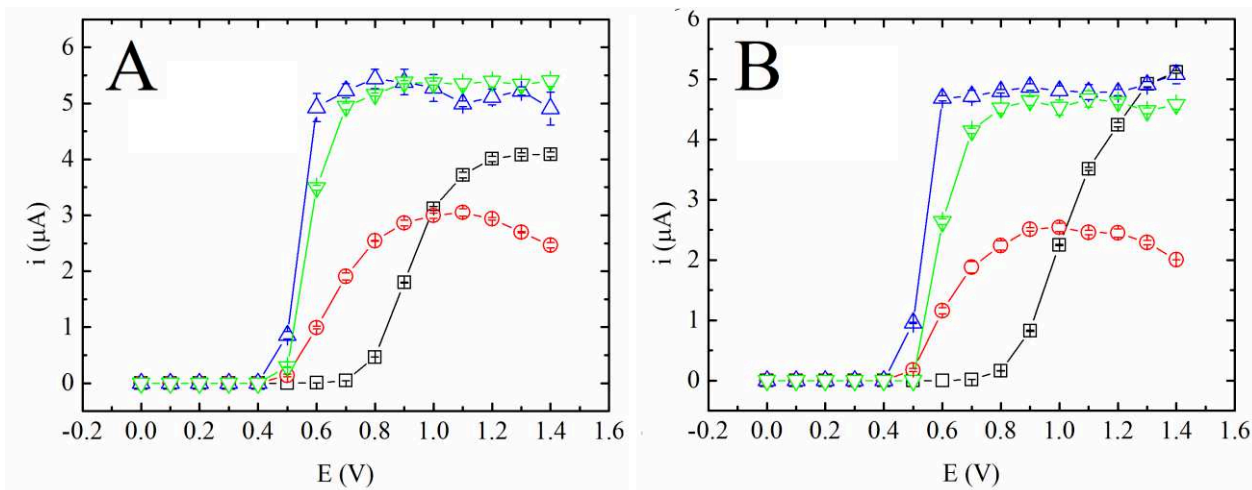
Fonte: Próprio autor.

4.2.6- Otimização dos parâmetros do sistema BIA

4.2.6.1- Voltamogramas hidrodinâmicos

Este procedimento foi executado de forma semelhante ao item 4.1.7.1 desta tese. A Figura 39 apresenta os voltamogramas hidrodinâmicos obtidos para CT (A) e DP (B) no BDDE não modificado e modificado com CNT, CRGO e CNT/CRGO. Foi utilizado uma faixa de potencial entre 0 e 1,4 V e todas as injeções foram feitas em triplicata para cada analito em cada superfície.

Figura 39- Voltamogramas hidrodinâmicos de 25 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CT (A) e 25 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de DP (B) no BDDE não modificado (\square) e modificado com CNT (\blacktriangledown), CRGO (\circ) e CNT/CRGO (\blacktriangle). Os valores de 153 $\mu\text{L s}^{-1}$ e 100 μL foram utilizados como velocidade e volume de injeção, respectivamente.



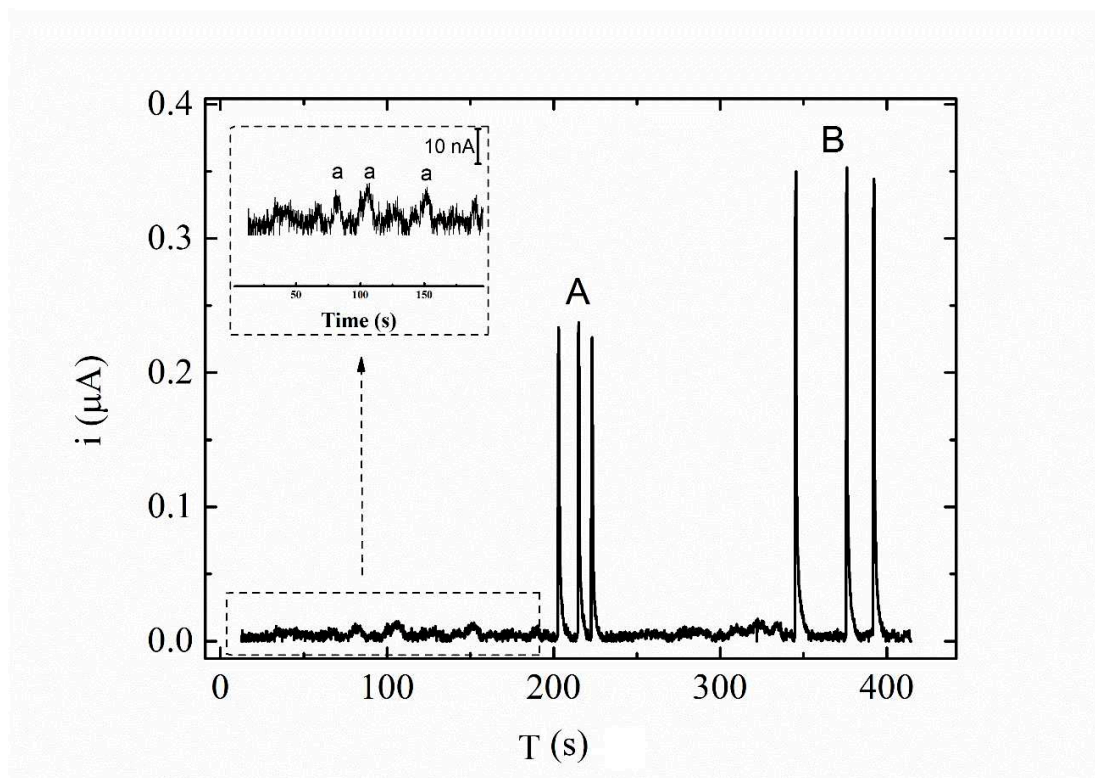
Fonte: Próprio autor.

Por meio da Figura 39 é possível observar a atividade eletrocatalítica dos eletrodos modificados em comparação ao BDDE não modificado. Estes resultados estão de acordo com os voltamogramas cíclicos e medidas de EIS. Foi obtida uma antecipação do potencial de pico anódico para CT e DP nos eletrodos modificados de cerca de 300 mV, em relação ao BDDE não modificado (como mostrado na Figura 39 A e B). É possível notar que as correntes obtidas para o eletrodo modificado com CNT/CRGO foram mais altas quando comparadas com aquelas obtidas para os eletrodos modificados individualmente com os filmes de CNT ou CRGO, embora estes últimos também mostrarem grande melhora frente ao eletrodo não modificado. O aumento da corrente, no potencial de +0,8 V, na superfície modificada com CNT/CRGO foi de aproximadamente 9 vezes em relação ao BDDE não modificada para os dois compostos fenólicos. Portanto, com base nos resultados expostos anteriormente, para posterior detecção amperométrica dos analitos, o potencial foi selecionado considerando o potencial menos positivo em que a oxidação ocorreu no BDDE sem modificação (+0,8 V para ambos os compostos).

Para avaliar uma possível contribuição nas correntes que poderia ter como origem o branco, foi realizado a injeção em triplicata de apenas alíquotas de eletrólito suporte (HClO_4 0,1 mol L^{-1} (branco)), bem como de soluções individuais contendo 1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de DP e 1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CT (Figura 40). Pode ser observado na Figura 40 que a contribuição

da corrente gerada pela injeção do eletrólito suporte é insignificante (variação na corrente próxima a corrente de fundo) frente às correntes geradas pelas injeções de baixas concentrações de ambos os compostos fenólicos.

Figura 40- Registro amperométrico de injeções em triplicata do branco (*inset*: a) e $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DP (A) e $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CT (B). $153 \mu\text{L s}^{-1}$ e $100 \mu\text{L}$ foram utilizados como velocidade e volume de injeção, respectivamente. Potencial aplicado: $+0,8\text{V}$.



Fonte: Próprio autor.

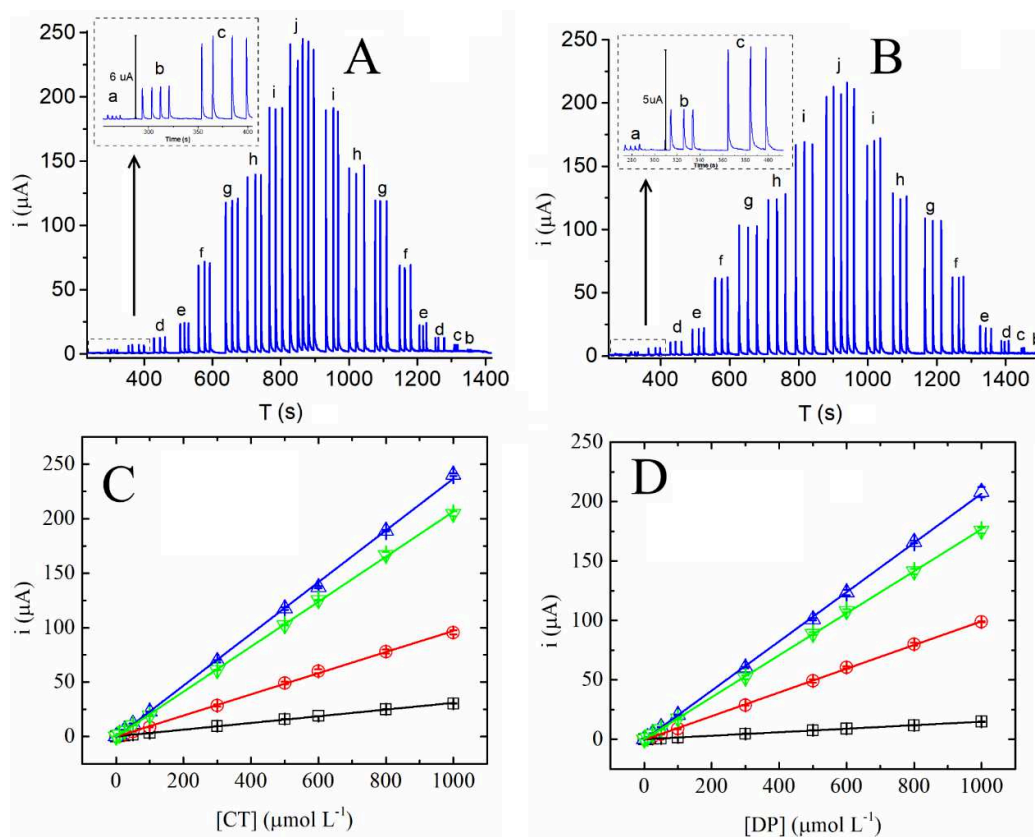
4.2.6.2- Estudos do volume e da velocidade de injeção

Fatores como velocidade e volume de injeção podem afetar diretamente a detecção amperométrica na técnica BIA. Portanto, a fim de obter o melhor desempenho analítico, estes parâmetros foram otimizados. A velocidade e o volume de injeção da micropipeta eletrônica na célula BIA foram estudados entre 28 e $257 \mu\text{L s}^{-1}$ e 25 e $125 \mu\text{L}$, respectivamente. Picos com maiores intensidade de corrente e baixos desvios foram obtidos usando $153 \mu\text{L s}^{-1}$ e $100 \mu\text{L}$ de velocidade e volume de injeção, respectivamente. Estas condições foram mantidas em todos os experimentos posteriores.

4.2.7- Características analíticas

Sob condições otimizadas, as faixas lineares foram obtidas para concentrações crescentes de CT e DP na superfície modificada com CNT/CRGO. Os registros amperométricos através da técnica BIA, para injeções em triplicata, são mostrados na Figura 41 (A e B). Também foram realizadas injeções com concentrações decrescentes a fim de avaliar possíveis efeitos de memória. Curvas analíticas foram obtidas para CT e DP na faixa de concentração entre 1 e 1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$ no eletrodo não modificado e modificado com CNT, CRGO e CNT/CRGO. A Figura 41 (C e D) apresenta as respectivas curvas analíticas.

Figura 41- Registros amperométricos para injeções em triplicata de CT (A) e DP (B) de concentrações crescentes e decrescentes de (a) 1, (b) 10, (c) 25, (d) 50, (e) 100, (f) 300, (g) 500, (h) 600, (i) 800 e (h) 1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Curvas analíticas obtidas para detecção de CT (C) e DP (D) no BDDE não modificado (\square) e modificado com CRGO (\circ), CNT (\blacktriangledown) e CNT/CRGO (\blacktriangle). 153 $\mu\text{L s}^{-1}$ e 100 μL foram utilizados como velocidade e volume de injeção, respectivamente. Potencial aplicado: +0,8V.



Fonte: Próprio autor.

Para ambos os analitos, os valores de inclinação das curvas analíticas obtidas nos eletrodos modificados foram muito superiores aos obtidos no eletrodo não modificado. Para detecção de DP, os eletrodos modificados com os filmes de CNT/CRGO, CNT e CRGO proporcionaram um aumento de aproximadamente 14, 12 e 6 vezes nos valores de inclinação quando comparados com o BDDE não modificado, respectivamente, enquanto que na detecção de CT, este aumento foi de cerca de 7, 6 e 3 vezes, respectivamente. Assim, a detecção amperométrica melhorada de CT e DP (maiores valores de inclinação obtidos) pode ser resultado das propriedades sinérgicas entre os CNTs e o CRGO no desempenho eletroquímico do compósito, ou seja, essa melhora pode ser atribuída as altas taxas de transferência eletrônica, haja visto que o grafeno, que possui grande área, fornece uma via condutiva, enquanto que os CNTs conectam as folhas individuais de grafeno promovendo uma rede condutiva mais extensa no eletrodo compósito [135].

A Tabela 7 resume as características analíticas de todos os eletrodos para ambos os analitos.

Tabela 7- Dados da curva analítica (sensibilidade, faixa linear e coeficiente de correlação), valores do desvio padrão relativo (RSD) e limite de detecção obtidos a partir dos registros amperométricos para DP e CT no BDDE não modificado e modificado com CRGO, CNT, CNT/CRGO, usando uma célula BIA. Potencial aplicado: +0,8 V para ambos os compostos.

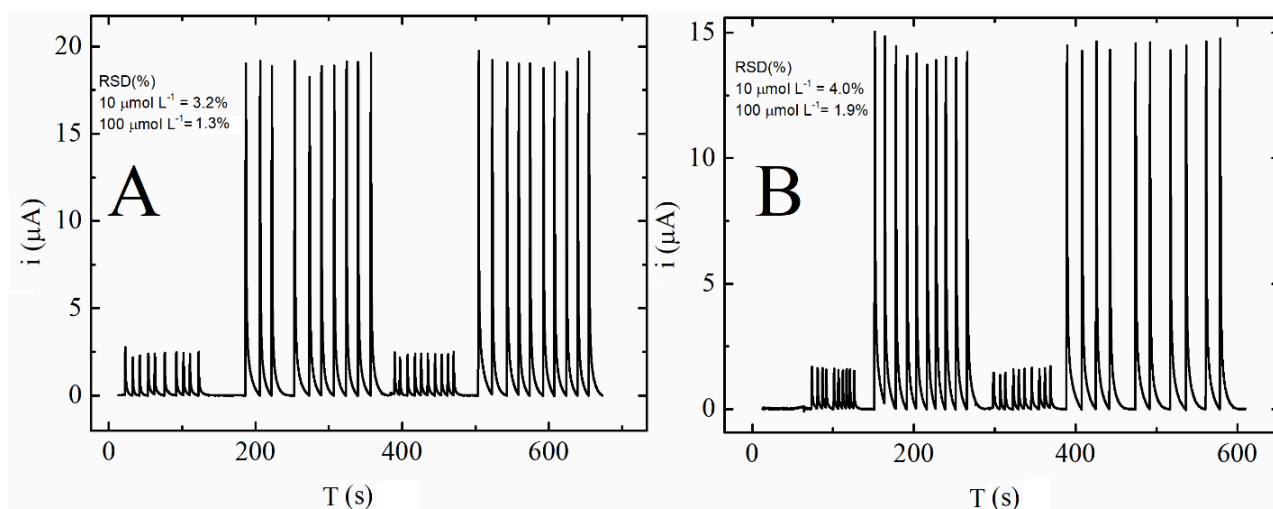
	Sensibilidade ($\mu\text{A}/\mu\text{mol L}^{-1}$)	Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	R^2	RSD (%) n=20 ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Limite de detecção ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
DP					
BDDE	0,015 ^a /0,015 ^b	1 – 1000	0,9998 ^a /0,9998 ^b	8,22 ^c 1,33 ^d	0,102
CRGO-BDDE	0,100 ^a /0,100 ^b	1 - 1000	0,9999 ^a /0,9998 ^b	7,63 ^c 3,87 ^d	0,086
CNT-BDDE	0,177 ^a /0,176 ^b	1 - 1000	0,9999 ^a /0,9998 ^b	2,58 ^c 1,78 ^d	0,079
CNT/CRGO-BDDE	0,207 ^a /0,209 ^b	0,2 - 1000	0,9998 ^a /0,9997 ^b	1,48 ^c 1,67 ^d	0,016
CT					
BDDE	0,031 ^a /0,031 ^b	1 - 1000	0,9991 ^a /0,9995 ^b	4,78 ^c 0,95 ^d	0,124
CRGO-BDDE	0,097 ^a /0,096 ^b	1 - 1000	0,9993 ^a /0,9996 ^b	4,18 ^c 2,15 ^d	0,056
CNT-BDDE	0,207 ^a /0,206 ^b	1 - 1000	0,9998 ^a /0,9999 ^b	1,94 ^c 2,39 ^d	0,021
CNT/CRGO-BDDE	0,237 ^a /0,239 ^b	0,1 - 1000	0,9994 ^a /0,9993 ^b	1,12 ^c 1,35 ^d	0,012

*^acurva ascendente e *^bcurva descendente; *^cRSD para 1 $\mu\text{mol L}^{-1}$; *^dRSD para 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Fonte: Próprio autor.

As curvas analíticas, ascendentes (injeções de soluções com concentrações crescentes) e descendentes (injeções de soluções com concentrações decrescentes), para CT e DP na superfície do BDDE não modificada e modificada com os filmes de CNT, CRGO e CNT/CRGO apresentaram sensibilidades bastante similares, bem como coeficientes de correlação próximos à unidade ($R^2 > 0,99$) (Tabela 7), o que demonstra a ausência de possíveis efeitos de memória causados pelas injeções de soluções com diferentes níveis de concentração. Adicionalmente, para comprovar a ausência de envenenamento do eletrodo, foi realizada a injeção de modo alternado de soluções contendo 10 e 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de ambos os compostos (Figura 42) e os valores obtidos do desvio padrão relativo (RSD) para dez injeções de cada solução padrão foram inferiores a 4% para ambos os analitos, o que demonstra a não existência ou insignificantes efeitos de envenenamento.

Figura 42- Registro amperométrico de injeções alternadas de soluções contendo 10 e 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CT (A) e DP (B) na superfície do BDDE modificada com o filme de CNT/CRGO. Valores de 153 $\mu\text{L s}^{-1}$ e 100 μL foram utilizados como velocidade e volume de injeção, respectivamente. Potencial aplicado: +0,8 V.

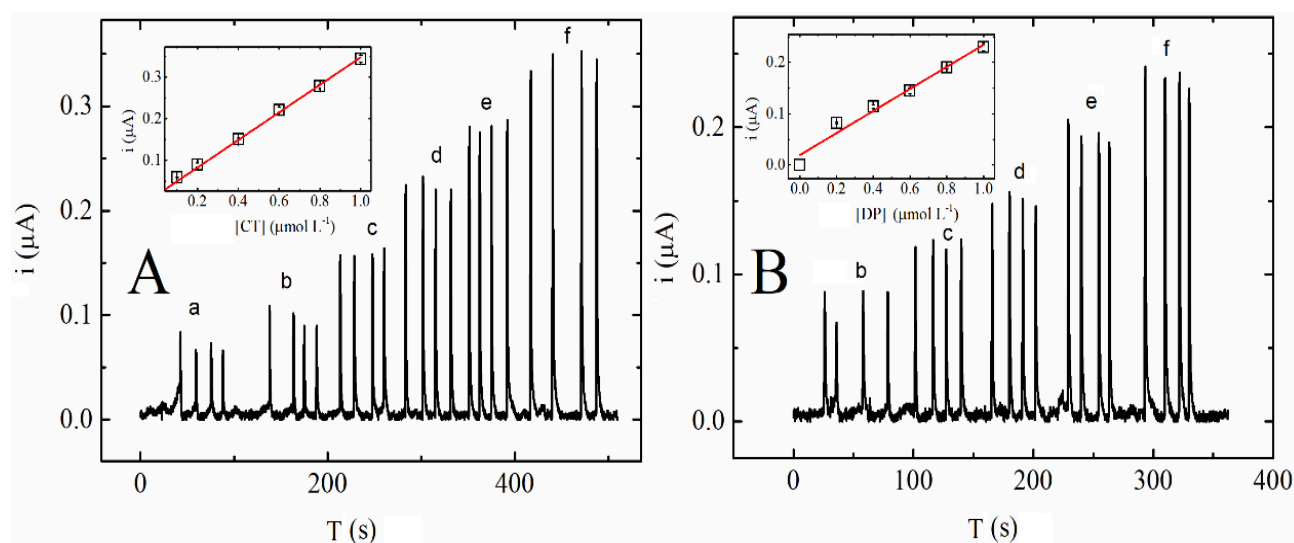


Fonte: Próprio autor.

Para avaliar a precisão, o RSD foi estimado para dez injeções de 1 e 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de ambos os compostos em todas as superfícies propostas neste trabalho. É notório que o compósito apresentou menores valores de RSD (Tabela 7) para ambos os analitos, o que indica que esse sensor fornece respostas mais estáveis. Para as outras superfícies, os valores de RSD calculados mostraram que as medidas também foram precisas.

Os valores de limite de detecção (LD) foram calculados da seguinte forma: $LD = 3sB/S$, em que sB é o desvio padrão de dez medidas aleatórias do ruído da linha base e S é a inclinação da curva analítica. Como pode ser visto na Tabela 7, os eletrodos modificados apresentaram valores mais baixos de LD para os dois analitos, especialmente o eletrodo modificado com o filme de CNT/CRGO (16 e 12 nmol L^{-1} para DP e CT, respectivamente). Estes valores foram cerca de 6 e 10 vezes menores em relação aos valores obtidos para o eletrodo não modificado para DP e CT, respectivamente. Adicionalmente, o eletrodo modificado com o filme de CNT/CRGO foi aplicado na quantificação de concentrações menores que $1 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, a fim de averiguar se este sensor seria capaz de detectar o valor de LD calculado. A Figura 43 apresenta os registros amperométricos e as respectivas curvas analíticas para ambos os analitos. A menor concentração quantificada pelo sensor foi de $0,2$ e $0,1 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de DP e CT, respectivamente. Considerando que o limite de quantificação (LQ) pode ser calculado como $LQ = 10sB/S$, os valores de LQ correspondem a $0,053$ e $0,040 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ para DP e CT, respectivamente. Portanto, a concentração que o sensor pode quantificar experimentalmente (valor real do LQ) é pelo menos 4 vezes maior que os valores calculados de acordo com a definição da IUPAC. A faixa linear do sensor de CNT/CRGO pode então ser considerada de $0,2$ a $1000 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ para DP e de $0,1$ a $1000 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ para CT.

Figura 43- Registros amperométricos para injeções em quadruplicata de CT (A) e DP (B) de soluções com concentrações crescentes de (a) $0,1$, (b) $0,2$, (c) $0,4$, (d) $0,6$, (e) $0,8$ e (f) $1 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Insets: respectivas curvas analíticas.



Fonte: Próprio autor.

Para comparar o desempenho do BDDE como substrato para modificação com o filme de CNT/CRGO, foram avaliadas também as superfícies de carbono vítreo (GCE (diâmetro interno de 3,3 mm, $A = 8,55 \text{ mm}^2$, adquirido da BAS Inc., West Lafayette, EUA)) e um disco de ouro [136] (diâmetro interno de 5,4 mm definidos por um oring; $A = 22,82 \text{ mm}^2$). A Tabela 8 compara as características analíticas obtidas para DP e CT nos diferentes substratos (GCE, ouro e BDDE). Os substratos de ouro e GCE apresentaram maiores valores de inclinação do que os obtidos para o BDDE (10-20% maior), no entanto a faixa linear alcançada pelo substrato de BDDE foi ligeiramente mais ampla para DP e CT. Por outro lado, os valores de LD foram menores para o eletrodo de BDDE modificado devido a reduzida corrente de fundo. Para a DP, no substrato de BDDE, houve uma redução de aproximadamente 5 vezes no LD em relação ao substrato de ouro, enquanto que para CT esta redução foi de cerca 14 vezes. O substrato de GCE e especialmente o de ouro apresentaram correntes de fundo com maiores níveis de ruído e isto contribuiu significativamente para os valores de LD mais elevados.

Tabela 8- Dados da curva analítica (sensibilidade, faixa linear e coeficiente de correlação), valores do desvio padrão relativo (RSD) e limite de detecção obtidos a partir dos registros amperométricos para DP e CT no compósito revestindo os diferentes substratos: GCE, ouro e BDDE. $153 \mu\text{L s}^{-1}$ e $100 \mu\text{L}$ foram utilizados como velocidade e volume de injeção, respectivamente. Potencial aplicado: $+0,8\text{V}$.

Substrato	Sensibilidade ($\mu\text{A}/\mu\text{mol L}^{-1}$)	Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	R ²	RSD (%) n=20 ($\mu\text{mol L}^{-1}$)		Limite de detecção ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
DP						
GCE ^a	0,275 ^b /0,262 ^c	1 - 1000	0,9927 ^b /0,9989 ^c	4,86 ^d	1,93 ^e	0,019
Ouro	0,223 ^b /0,220 ^c	1 - 1000	0,9980 ^b /0,9991 ^c	3,99 ^d	3,01 ^e	0,087
BDDE	0,207 ^b /0,209 ^c	0,2 - 1000	0,9998 ^b /0,9997 ^c	1,48 ^d	1,67 ^e	0,016
CT						
GCE ^a	0,312 ^b /0,307 ^c	1 - 1000	0,9998 ^b /0,9864 ^c	2,46 ^d	1,13 ^e	0,021
Ouro	0,248 ^b /0,254 ^c	1 - 1000	0,9960 ^b /0,9887 ^c	7,26 ^d	6,89 ^e	0,172
BDDE	0,237 ^b /0,239 ^c	0,1 - 1000	0,9994 ^b /0,9993 ^c	1,12 ^d	1,35 ^e	0,012

^aos valores de sensibilidade no GCE foram corrigidos considerando a variação da área geométrica dos eletrodos; ^bcurva ascendente e ^c curva descendente; ^dRSD para $1 \mu\text{mol L}^{-1}$; ^eRSD para $10 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Fonte: Próprio autor.

A reprodutibilidade inter-eletrodo ($n = 3$) para o BDDE modificado com o filme de CNT/CRGO foi investigada realizando-se injeções de soluções padrão de 10 e 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de DP e CT sob as condições previamente otimizadas. Os valores de RSD obtidos ficaram na faixa de 10-11% e 16-17% para DP e CT, respectivamente. A estabilidade deste eletrodo foi avaliada após injeções contínuas (6 h por dia) durante uma semana de experiências, em que no final de cada dia de trabalho, o eletrodo foi enxaguado com excesso de água desionizada e mantido fixado na célula eletroquímica, descrita no procedimento experimental, na presença de sílica para a retirada da umidade. A resposta de corrente de pico para DP e CT variou em torno de 10% da corrente inicial de cada analito. Este valor indica que este sensor é muito estável para detecção amperométrica de ambos os compostos fenólicos utilizados neste trabalho.

4.2.8- Comparação com outros trabalhos

A Tabela 9 compara as características analíticas obtidas pelo BDDE modificado pelo filme de CNT/CRGO com outros sensores a base de compósitos entre CNTs e rGO. É possível observar nesta tabela os eletrodos modificados e seus respectivos métodos de fabricação, bem como uma comparação entre as características analíticas (faixa linear e LD) do sensor amperométrico proposto para a detecção de DP e CT com os dados da literatura. A maioria dos procedimentos empregados na síntese do compósito CNT/CRGO encontrados na literatura envolve a mistura e a sonicação dos materiais precursores em diferentes solventes para posterior modificação do eletrodo por *drop casting*. Neste trabalho, uma película fina de CNT/CRGO foi formada na interface líquido-líquido de duas soluções para subsequente modificação do eletrodo, este método proporciona uma modificação homogênea da superfície, enquanto que na modificação por *drop casting* pode ocorrer a formação de “ilhas” com maior ou menor concentração do material modificador, levando a uma superfície modificada de forma heterogênea [57,137]. Consequentemente, os valores de LD obtidos neste trabalho (0,016 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 0,012 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para DP e CT, respectivamente), em que o filme de CNT/CRGO foi sintetizado pelo método interfacial, são inferiores em comparação com os valores obtidos na maioria dos trabalhos encontrados na literatura [45,78–87,135,138–140]. Além disso, as faixas lineares obtidas (0,2 a 1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 0,1 a 1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para DP e CT, respectivamente) foram mais amplas do que aquelas encontradas em outros estudos.

Portanto, o acoplamento deste sensor com detecção amperométrica utilizando a técnica BIA, forneceu alta frequência analítica, ampla faixa linear e alta detectabilidade.

Tabela 9- Comparação das características analíticas do eletrodo modificado com CNT/CRGO com outros sensores baseados em compósitos compostos de CNTs e rGO.

Eletrodo	Método de síntese	Analito	Técnica de detecção	Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Ref.
Core-shell GONR-MWCNT	Mistura em água, etanol e Nafion, sonicação e <i>drop casted</i>	DP	Amp e DPV	Amp-0,15 a 12,5 DPV-0,5 a 50	Amp-0,08	[138]
GO-MWCNT	Mistura em água, sonicação e <i>drop casted</i>	DP	DPV	0,2 a 400	0,022	[78]
SWCNT-GrNS	Mistura em DMF, sonicação e <i>drop casted</i>	DP	DPV	0,1 a 525	0,01	[45]
MWCNT- <i>graphene bridged mesocellular</i>	Mistura em DMF, sonicação e <i>drop casted</i>	DP	DPV	0,3 a 10	0,06	[79]
rGO-PAMAM-MWCNT-AuNPs	Mistura em água, sonicação, centrifugação e <i>drop casted</i>	DP	DPV	10 a 320	3,3	[80]
rGO-MWCNTs-PTA	Mistura em ácido sulfúrico, sonicação e eletrodeposição	DP	DPV	0,5 a 20	1,14	[139]
Pt-Gr-CNT	Uma etapa RF-CVD, dispersão em água e <i>drop casted</i>	DP	DPV	0,2 a 30	0,01	[135]
3D <i>graphene</i> -CNT	Duas etapas CVD: Gr e depois CNT	DP	Amp	2 a 64	0,02	[81]
rGO/ <i>carbon dots</i>	Mistura em água, autoclave e <i>drop casted</i>	DP	DPV	0,010 a 450	0,015	[82]
CNT/CRGO	Método interfacial	DP	Amp	0,2 a 1000	0,016	Este trabalho
ERGO-MWCNT	Mistura em DMF, <i>drop casted</i> e redução eletroquímica	CT	VC	n.m.	-	
MWCNT-SH@Au-Gr	Mistura em água, sonicação e <i>drop casted</i>	CT	DPV	11 a 126	1,00	[84]
MWCNTs-PDDA-Gr	Mistura em solução aquosa de PDDA, sonicação e <i>drop casted</i>	CT	DPV	0,5 a 400	0,018	[85]
CTAB-GO-MWCNT	Mistura em solução aquosa de CTAB, sonicação e <i>drop casted</i>	CT	VC	0,1 a 400	0,01	[86]
rGO-MWCNT	Mistura em água, sonicação, centrifugação e <i>drop casted</i>	CT	DPV	5,5 a 540	1,8	[87]

GO/CNT/sCS	Mistura em água, sonicação e <i>drop casted</i>	CT	Amp	1,25 a 878	0,020	[140]
CNT/CRGO	Método interfacial	CT	Amp	0,1 a 1000	0,012	Este trabalho

Eletrodos: Gr – Grafeno; GO – Óxido de grafeno; MWCNT – Nanotubos de paredes múltiplas; GONR – Nanofitas de óxido de grafeno; rGO – Óxido de grafeno reduzido; GrNS – Nanofolhas de grafeno; AuNPs – nanopartículas de ouro; PAMAM - Poly(amido-amina); PTA - Ácido Fosfotúngstico; ERGO – Óxido de grafeno eletroquimicamente reduzido; SH@Au-Gr - *Gold nanoparticle-graphene nanohybrids* e 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole; PDDA - Poli(cloreto de dialildimetilamônio); CTAB - Brometo de hexadecil trimetil amônio; sCS - Quitosana sulfonada. **Método de síntese:** RF – Radio frequência; CVD – Deposição de vapor químico; DMF - N, N-dimetilformamida. **Método de detecção:** VC – Voltametria cíclica; DPV – Voltametria de pulso diferencial; Amp – Amperometria.

Fonte: Próprio autor.

4.3- Comparação entre os eletrodos com melhor desempenho desenvolvidos nesta tese

A Tabela 10 apresenta uma comparação entre os eletrodos desenvolvidos nesta tese com melhor desempenho eletroanalítico. Essa comparação foi realizada com base nos parâmetros da curva analítica (sensibilidade, faixa linear e coeficiente de correlação), bem como o RSD e limite de detecção. É possível observar que o BDDE modificado com o filme compósito de CNT/CRGO apresentou melhores resultados do que aqueles obtidos para o GCE modificado com CRGO para ambos compostos fenólicos. A sensibilidade obtida para o compósito foi cerca de 2,4 e 1,6 vezes maior para DP e CT, respectivamente, enquanto que uma ligeira melhora na faixa linear foi obtida neste eletrodo. É possível notar também que o compósito apresentou menores desvios em ambas as concentrações (1 e 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$) para os dois analitos. Houve uma melhora no limite de detecção (cerca de 3,4 vezes menor) para DP no compósito, no entanto não foi observado melhora para CT. Ambos eletrodos mostraram excelente coeficiente de correlação para DP e CT. Essa melhora no desempenho eletroanalítico no eletrodo compósito pode ser explicada pela forma de modificação da superfície do substrato, haja visto que para a modificação com CRGO foi utilizado o *drop casting* e regiões com maior ou menor quantidade de material modificador podem ocorrer ao utilizar este método, ocasionando uma superfície heterogênea [57,137]. No entanto, neste trabalho o método interfacial foi utilizado na

síntese do compósito para posterior modificação do substrato, este método proporciona uma modificação mais homogênea da superfície, levando a resultados mais precisos. Outro fator que podemos atribuir esta melhora está relacionado com as propriedades sinérgicas entre os CNTs e o CRGO, como explicado anteriormente.

Tabela 10- Dados da curva analítica (sensibilidade, faixa linear e coeficiente de correlação), valores do desvio padrão relativo (RSD) e limite de detecção obtidos a partir dos registros amperométricos para DP e CT no BDDE modificado com o filme de CNT/CRGO e no GCE modificado com CRGO.

	Sensibilidade ($\mu\text{A}/\mu\text{mol L}^{-1}$)	Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	RSD (%) n=20 (1 e 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$)	Limite de detecção ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	R ²
DP					
CNT/CRGO-BDDE	0,20700	0,2 - 1000	1,48 – 1,67	0,016	0,9998
CRGO-GCE	0,08662	1,0 - 1000	10,8 – 2,50	0,055	0,9920
CT					
CNT/CRGO-BDDE	0,23700	0,1 - 1000	1,12 – 1,35	0,012	0,9994
CRGO-GCE	0,14516	1,0 - 1000	8,70 – 5,40	0,012	0,9980

Fonte: Próprio autor.

CONCLUSÕES

5- CONCLUSÕES

Foi demonstrado nesta tese o desenvolvimento, com sucesso, de diferentes sensores eletroanalíticos a base de compostos nanoestruturados de carbono. Para isto, três métodos de modificação de eletrodos foram empregados (*drop casting*, eletroquímico (voltametria cíclica) e interfacial) e mostraram ser satisfatórios no desenvolvimento de novos sensores.

O GCE modificado com ERGO e CRGO, utilizando o método eletroquímico e *drop casting*, respectivamente, apresentou respostas eletroquímicas aprimoradas para HQ, CT e DP em relação a resposta destes analitos obtidas no GCE sem modificação. A voltametria cíclica indicou maiores correntes para os três compostos no CRGO frente aos outros eletrodos devido ao aumento da área superficial ocasionado pelo processo de modificação. As imagens de SEM mostraram uma maior quantidade de material e maior número de folhas de grafeno na superfície modificada pelo CRGO, enquanto que uma maior rugosidade foi verificada pela análise dos dados de AFM. As medidas de EIS e Raman revelaram um comportamento similar entre as superfícies modificadas com ERGO e CRGO, apresentando resistências reduzidas a transferência de elétrons da sonda redox em comparação com a superfície do GCE não modificada. Utilizando a técnica BIA com detecção amperométrica, foi obtido para os três analitos, um melhor desempenho (menores limites de detecção e maiores sensibilidade) do eletrodo modificado com CRGO. Este desempenho melhorado desta superfície, como dito anteriormente, pode ser atribuída a sua maior área eletroativa.

Uma aplicação forense utilizando o eletrodo de GCE modificado com ERGO foi realizada. Amostras de cocaína, apreendidas pela polícia federal, foram analisadas na presença de adulterantes (caféina, paracetamol e levamisol) via voltametria de onda quadrada. A modificação da superfície permitiu a triagem simultânea de todas as espécies e isso não seria possível usando o GCE sem modificação. Além disso, o eletrodo contendo o ERGO forneceu uma melhor seletividade e sensibilidade. Nesse contexto, o procedimento proposto torna-se uma alternativa para um teste rápido e barato (em termos de equipamento e reagentes) em relação aos métodos analíticos convencionais mais utilizados no controle de amostras forenses.

Na segunda seção do trabalho foi demonstrado um novo protocolo, utilizando o método interfacial, para produzir um eletrodo compósito a partir de CNT e CRGO. Os dados de EIS mostraram uma maior atividade eletrocatalítica do eletrodo compósito

frente aos eletrodos modificados com os materiais precursores individualmente (CNT ou CRGO), bem como o eletrodo sem modificação. Também foi evidenciado que a transferência de elétrons foi facilitada para a sonda redox na superfície modificada com CNT/CRGO. O efeito do aumento da área eletroativa foi mínimo, uma vez que o valor da superfície do CNT/CRGO foi de 6% e 12% mais elevado do que o obtido nas superfícies modificadas com CNT e CRGO, respectivamente. As imagens de SEM mostraram um contato bastante coeso entre o CNT e CRGO na superfície do eletrodo compósito, e como resultado disso, as respostas amperométricas foram superiores (maiores sensibilidades e menores limites de detecção), além de serem mais estáveis (menores RSD) para DP e CT. Esse novo método para a fabricação do compósito pôde ser facilmente aplicado para diferentes tipos de substratos, mostrando ser um método bastante versátil.

Por fim, pode-se dizer que o eletrodo compósito apresentou melhor desempenho eletroanalítico, para os compostos fenólicos, frente todos os eletrodos desenvolvidos e apresentados nesta tese. Isto pode ser atribuído aos efeitos sinérgicos entre as propriedades dos CNTs e CRGO, bem como ao método de modificação. Pode-se concluir também que todos os eletrodos modificados apresentaram melhores respostas do que aquelas obtidas com os eletrodos sem modificação.

REFERÊNCIAS

6- REFERÊNCIAS

- [1] V.B. Nascimento, L. Angnes, Eletrodos fabricados por “silk-screen,” *Quim. Nova.* 21 (1998) 614–629. doi:10.1590/S0100-40421998000500014.
- [2] P.R. Moses, L. Wler, R.W. Murray, Chemically Modified Tin Oxide Electrode, *Anal. Chem.* 47 (1975) 1882–1886. doi:10.1021/ac60362a043.
- [3] S. Liu, H. Ju, Reagentless glucose biosensor based on direct electron transfer of glucose oxidase immobilized on colloidal gold modified carbon paste electrode, *Biosens. Bioelectron.* 19 (2003) 177–183. doi:10.1016/S0956-5663(03)00172-6.
- [4] S. Shahrokhian, A. Souri, H. Khajehsharifi, Electrocatalytic oxidation of penicillamine at a carbon paste electrode modified with cobalt salophen, *J. Electroanal. Chem.* 565 (2004) 95–101. doi:10.1016/j.jelechem.2003.09.039.
- [5] P. González, V.A. Cortínez, C.A. Fontán, Determination of nickel by anodic adsorptive stripping voltammetry with a cation exchanger-modified carbon paste electrode, *Talanta.* 58 (2002) 679–690. doi:10.1016/S0039-9140(02)00381-8.
- [6] M. De Fátima Brito Souza, Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: Uma breve abordagem, *Quim. Nova.* 20 (1997) 191–195. doi:10.1590/S0100-40421997000200011.
- [7] L.T. Kubota, A.C. Pereira, A.D.S. Santos, Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas, *Quim. Nova.* 25 (2002) 1012–1021. doi:10.1590/S0100-40422002000600019.
- [8] A. Merkoci, Y. Lin, M. Musameh, J. Wang, Low-potential stable NADH detection at carbon-nanotube-modified glassy carbon electrodes, *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 743–746. doi:10.1016/S1388-2481(02)00451-4.
- [9] The Internet Encyclopedia of Science, Biological Abundance of Elements, *Sci. Am.* (1972). <http://www.daviddarling.info/encyclopedia/E/elbio.html> (accessed January 20, 2019).
- [10] M.S. Dresselhaus, M. Terrones, Carbon-based nanomaterials from a historical perspective, *Proc. IEEE.* 101 (2013) 1522–1535. doi:10.1109/JPROC.2013.2261271.
- [11] M.S. Dresselhaus, Future directions in carbon science, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 27 (1997) 1–34. doi:10.1146/annurev.matsci.27.1.1.
- [12] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes part II, *Sci. Fullerenes Carbon Nanotub.* (1996) 556–615. doi:10.1016/B978-0-12-221820-0.X5000-X.

- [13] A.J.G. Zarbin, M.M. Oliveira, Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis?, *Quim. Nova.* 36 (2013) 1533–1539. doi:10.1590/S0100-40422013001000009.
- [14] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, S.R.E. C, C 60 —The Third Man, *Nature.* 318 (1985) 162–163. doi:10.1109/TIT.1967.1053964.
- [15] Photobucket, (n.d.).
<http://photobucket.com/gallery/user/Meiqi888/media/bWVkaWFJZDoxMjM3MTI5Nw==/?ref=> (accessed January 26, 2019).
- [16] C.K. Chua, M. Pumera, Chemical reduction of graphene oxide: A synthetic chemistry viewpoint, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 291–312. doi:10.1039/c3cs60303b.
- [17] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, I. V Grigorieva, A.A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* (80-.). 306 (2004) 666–669. doi:10.1126/science.1102896.
- [18] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat. Mater.* 6 (2007) 183–191. doi:10.1038/nmat1849.
- [19] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruoff, Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications, *Adv. Mater.* 22 (2010) 3906–3924. doi:10.1002/adma.201001068.
- [20] M.J. Allen, V.C. Tung, R.B. Kaner, Honeycomb Carbon: A Review of Graphene, *Chem. Rev.* 110 (2010) 132–145. doi:10.1021/cr900070d.
- [21] K.S. Novoselov, V.I. Fal'ko, L. Colombo, P.R. Gellert, M.G. Schwab, K. Kim, A roadmap for graphene, *Nature.* 490 (2012) 192–200. doi:10.1038/nature11458.
- [22] M. Pumera, Graphene-based nanomaterials for energy storage, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 668–674. doi:10.1039/C0EE00295J.
- [23] X. Huang, Z. Yin, S. Wu, X. Qi, Q. He, Q. Zhang, Q. Yan, F. Boey, H. Zhang, Graphene-Based Materials: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications, *Small.* 7 (2011) 1876–1902. doi:10.1002/sml.201002009.
- [24] B. Pérez-López, A. Merkoçi, Carbon nanotubes and graphene in analytical sciences, *Microchim. Acta.* 179 (2012) 1–16. doi:10.1007/s00604-012-0871-9.
- [25] X. Yang, B. Feng, X. He, F. Li, Y. Ding, J. Fei, Carbon nanomaterial based electrochemical sensors for biogenic amines, *Microchim. Acta.* 180 (2013) 935–956. doi:10.1007/s00604-013-1015-6.
- [26] C. Matos, S.S.H. Domingues, A.J.G. Zarbin, The effect of variation of reactional

- parameters in the preparation of graphene by oxidation and reduction of graphite, *Quim. Nova.* 37 (2014) 1639–1645. doi:10.5935/0100-4042.20140252.
- [27] J.E.D. V. Segundo, E.O. Vilar, Grafeno: uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos, *Rev. Eletrônica Mater. E Process.* 11 (2016) 54–57.
- [28] S. Drewniak, R. Muzyka, A. Stolarczyk, T. Pustelny, M. Kotyczka-Morańska, M. Setkiewicz, Studies of reduced graphene oxide and graphite oxide in the aspect of their possible application in gas sensors, *Sensors (Switzerland).* 16 (2016) 103–118. doi:10.3390/s16010103.
- [29] A. Ambrosi, A. Bonanni, Z. Sofer, J.S. Cross, M. Pumera, Electrochemistry at chemically modified graphenes, *Chem. - A Eur. J.* 17 (2011) 10763–10770. doi:10.1002/chem.201101117.
- [30] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature.* 354 (1991) 56–58. doi:10.1038/354056a0.
- [31] P.M. Ajayan, Nanotubes from Carbon, *Chem. Rev.* 99 (1999) 1787–1800. doi:10.1021/cr970102g.
- [32] Nanotubos e a nova era do carbono, (n.d.). <http://ramonflores.br.tripod.com/ler-portugues/mozilla/nanotubos.html> (accessed January 28, 2019).
- [33] A.M.. Herbst, M. H.; Macedo, M. I. F.; Rocco, Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar, *Quim. Nova.* 27 (2004) 986–992. doi:10.1590/S0100-40422004000600025.
- [34] J.J. Gooding, Nanostructuring electrodes with carbon nanotubes: A review on electrochemistry and applications for sensing, *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 3049–3060. doi:10.1016/j.electacta.2004.08.052.
- [35] X.. Pan, X.; Fan, Z.; Chen, W.; Ding, Y.; Luo, H.; Bao, Enhanced ethanol production inside carbon-nanotube reactors containing catalytic particles, *Nat. Mater.* 6 (2007) 507–511. doi:10.1038/nmat1916.
- [36] I.W. Mattaj, A recipe for strength, *Nature.* 399 (1999) 210–211. doi:https://doi-org.ez34.periodicos.capes.gov.br/10.1038/20326.
- [37] H.. Kong, J.; Franklin, N. R.; Zhou, C.; Chapline, M. G.; Peng, S.; Cho, K.; Dai, Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors, *Science (80-.).* 287 (2000) 622–625. doi:10.1126/science.287.5453.622.
- [38] C. V Nguyen, Q. Ye, M. Meyyappan, Carbon nanotube tips for scanning probe microscopy: fabrication and high aspect ratio nanometrology, *Meas. Sci. Technol.*

- 16 (2005) 2138–2146. doi:10.1088/0957-0233/16/11/003.
- [39] Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J.M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J.R. Reynolds, D.B. Tanner, A.F. Hebard, A.G. Rinzler, Transparent, conductive carbon nanotube films., *Science*. 305 (2004) 1273–6. doi:10.1126/science.1101243.
- [40] C.R. Martin, P. Kohli, The emerging field of nanotube biotechnology, *Nat. Rev. Drug Discov.* 2 (2003) 29–37. doi:10.1038/nrd988.
- [41] S.J. Kang, C. Kocabas, H.S. Kim, Q. Cao, M.A. Meitl, D.Y. Khang, J.A. Rogers, Printed multilayer superstructures of aligned single-walled carbon nanotubes for electronic applications, *Nano Lett.* 7 (2007) 3343–3348. doi:10.1021/nl071596s.
- [42] S. Alegret, Rigid carbon–polymer biocomposites for electrochemical sensing. A review, *Analyst*. 121 (1996) 1751–1758. doi:10.1039/AN9962101751.
- [43] C.L. Sun, C.T. Chang, H.H. Lee, J. Zhou, J. Wang, T.K. Sham, W.F. Pong, Microwave-assisted synthesis of a core-shell MWCNT/GONR heterostructure for the electrochemical detection of ascorbic acid, dopamine, and uric acid, *ACS Nano*. 5 (2011) 7788–7795. doi:10.1021/nn2015908.
- [44] S. Cheemalapati, S. Palanisamy, V. Mani, S.-M. Chen, Simultaneous electrochemical determination of dopamine and paracetamol on multiwalled carbon nanotubes/graphene oxide nanocomposite-modified glassy carbon electrode, *Talanta*. 117 (2013) 297–304. doi:10.1016/j.talanta.2013.08.041.
- [45] X. Chen, J. Zhu, Q. Xi, W. Yang, A high performance electrochemical sensor for acetaminophen based on single-walled carbon nanotube-graphene nanosheet hybrid films, *Sensors Actuators, B Chem.* 161 (2012) 648–654. doi:10.1016/j.snb.2011.10.085.
- [46] Y. Wimalasiri, L. Zou, Carbon nanotube/graphene composite for enhanced capacitive deionization performance, *Carbon N. Y.* 59 (2013) 464–471. doi:10.1016/j.carbon.2013.03.040.
- [47] M. Sun, G. Wang, X. Li, C. Li, Irradiation preparation of reduced graphene oxide/carbon nanotube composites for high-performance supercapacitors, *J. Power Sources*. 245 (2014) 436–444. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.06.145.
- [48] X. Yang, J. Zhu, L. Qiu, D. Li, Bioinspired Effective Prevention of Restacking in Multilayered Graphene Films: Towards the Next Generation of High-Performance Supercapacitors, *Adv. Mater.* 23 (2011) 2833–2838. doi:10.1002/adma.201100261.

- [49] S.V.F. CASTRO, Sensor voltamétrico para detecção de trinitrotolueno baseado em nanocompósito de óxido de grafeno reduzido e nanotubos de carbono. 85 *f*, Dissertação de Mestrado, Uberlândia, Universidade Federal de Uberlândia, UFU, 2018. <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.1192>
- [50] P. Kajal, K. Ghosh, S. Powar, Manufacturing Techniques of Perovskite Solar Cells, *Appl. Sol. Energy.* (2018) 341–364. doi:10.1007/978-981-10-7206-2_16.
- [51] A. Ambrosi, C.K. Chua, N.M. Latiff, A.H. Loo, C.H.A. Wong, A.Y.S. Eng, A. Bonanni, M. Pumera, Graphene and its electrochemistry – an update, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 2458–2493. doi:10.1039/C6CS00136J.
- [52] H.L. Guo, X.F. Wang, Q.Y. Qian, F.B. Wang, X.H. Xia, A green approach to the synthesis of graphene nanosheets, *ACS Nano.* 3 (2009) 2653–2659. doi:10.1021/nn900227d.
- [53] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F.M. Blighe, Z. Sun, S. De, I.T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y.K. Gun'Ko, J.J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A.C. Ferrari, J.N. Coleman, High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 563–568. doi:10.1038/nnano.2008.215.
- [54] A. Ambrosi, M. Pumera, Precise Tuning of Surface Composition and Electron-Transfer Properties of Graphene Oxide Films through Electroreduction, *Chem. - A Eur. J.* 19 (2013) 4748–4753. doi:10.1002/chem.201204226.
- [55] J. Molina, J. Fernández, C. García, A.I. del Río, J. Bonastre, F. Cases, Electrochemical characterization of electrochemically reduced graphene coatings on platinum. Electrochemical study of dye adsorption, *Electrochim. Acta.* 166 (2015) 54–63. doi:10.1016/j.electacta.2015.03.054.
- [56] R. V Salvatierra, M.M. Oliveira, A.J.G. Zarbin, One-Pot Synthesis and Processing of Transparent, Conducting, and Freestanding Carbon Nanotubes/Polyaniline Composite Films, *Chem. Mater.* 22 (2010) 5222–5234. doi:10.1021/cm1012153.
- [57] S.V.F. Castro, M.N.T. Silva, T.F. Tormin, M.H.P. Santana, E. Nossol, E.M. Richter, R.A.A. Munoz, Highly-sensitive voltammetric detection of trinitrotoluene on reduced graphene oxide/carbon nanotube nanocomposite sensor, *Anal. Chim. Acta.* 1035 (2018) 14–21. doi:10.1016/j.aca.2018.06.055.
- [58] Z. Fan, J. Yan, L. Zhi, Q. Zhang, T. Wei, J. Feng, M. Zhang, W. Qian, F. Wei, A Three-Dimensional Carbon Nanotube/Graphene Sandwich and Its Application as Electrode in Supercapacitors, *Adv. Mater.* 22 (2010) 3723–3728.

- doi:10.1002/adma.201001029.
- [59] X. Lu, H. Dou, B. Gao, C. Yuan, S. Yang, L. Hao, L. Shen, X. Zhang, A flexible graphene/multiwalled carbon nanotube film as a high performance electrode material for supercapacitors, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 5115–5121. doi:10.1016/j.electacta.2011.03.066.
 - [60] R.I. Jafri, T. Arockiadoss, N. Rajalakshmi, S. Ramaprabhu, Nanostructured Pt Dispersed on Graphene-Multiwalled Carbon Nanotube Hybrid Nanomaterials as Electrocatalyst for PEMFC, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) B874–B879. doi:10.1149/1.3374353.
 - [61] M. Sahoo, B.P. Vinayan, S. Ramaprabhu, Platinum-decorated chemically modified reduced graphene oxide–multiwalled carbon nanotube sandwich composite as cathode catalyst for a proton exchange membrane fuel cell, *RSC Adv.* 4 (2014) 26140–26148. doi:10.1039/c4ra02542c.
 - [62] J. Kim, V.C. Tung, J. Huang, Water Processable Graphene Oxide:Single Walled Carbon Nanotube Composite as Anode Modifier for Polymer Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 1052–1057. doi:10.1002/aenm.201100466.
 - [63] M.-Y. Yen, M.-C. Hsiao, S.-H. Liao, P.-I. Liu, H.-M. Tsai, C.-C.M. Ma, N.-W. Pu, M.-D. Ger, Preparation of graphene/multi-walled carbon nanotube hybrid and its use as photoanodes of dye-sensitized solar cells, *Carbon N. Y.* 49 (2011) 3597–3606. doi:10.1016/j.carbon.2011.04.062.
 - [64] Inamuddin, Beenish, A.A. Ahmed, M. Naushad, Electrochemical study of single wall carbon nanotubes/graphene/ferritin composite for biofuel cell applications, *Russ. J. Electrochem.* 52 (2016) 245–250. doi:10.1134/S1023193516030058.
 - [65] L. Sun, W. Kong, Y. Jiang, H. Wu, K. Jiang, J. Wang, S. Fan, Super-aligned carbon nanotube/graphene hybrid materials as a framework for sulfur cathodes in high performance lithium sulfur batteries, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 5305–5312. doi:10.1039/C4TA06255H.
 - [66] M.-Q. Zhao, X.-F. Liu, Q. Zhang, G.-L. Tian, J.-Q. Huang, W. Zhu, F. Wei, Graphene/Single-Walled Carbon Nanotube Hybrids: One-Step Catalytic Growth and Applications for High-Rate Li–S Batteries, *ACS Nano.* 6 (2012) 10759–10769. doi:10.1021/nn304037d.
 - [67] Y.-Y. Ling, Q.-A. Huang, M.-S. Zhu, D.-X. Feng, X.-Z. Li, Y. Wei, A facile one-step electrochemical fabrication of reduced graphene oxide–multiwall carbon nanotubes–phosphotungstic acid composite for dopamine sensing, *J. Electroanal.*

- Chem. 693 (2013) 9–15. doi:10.1016/j.jelechem.2013.01.001.
- [68] Q. Zhang, S. Yang, J. Zhang, L. Zhang, P. Kang, J. Li, J. Xu, H. Zhou, X.-M. Song, Fabrication of an electrochemical platform based on the self-assembly of graphene oxide–multiwall carbon nanotube nanocomposite and horseradish peroxidase: direct electrochemistry and electrocatalysis, *Nanotechnology*. 22 (2011) 494010–494916. doi:10.1088/0957-4484/22/49/494010.
- [69] J. Li, D. Kuang, Y. Feng, F. Zhang, Z. Xu, M. Liu, D. Wang, Electrochemical tyrosine sensor based on a glassy carbon electrode modified with a nanohybrid made from graphene oxide and multiwalled carbon nanotubes, *Microchim. Acta*. 180 (2013) 49–58. doi:10.1007/s00604-012-0905-3.
- [70] S. Woo, Y.-R. Kim, T.D. Chung, Y. Piao, H. Kim, Synthesis of a graphene–carbon nanotube composite and its electrochemical sensing of hydrogen peroxide, *Electrochim. Acta*. 59 (2012) 509–514. doi:10.1016/j.electacta.2011.11.012.
- [71] L. Chen, Y. Tang, K. Wang, C. Liu, S. Luo, Direct electrodeposition of reduced graphene oxide on glassy carbon electrode and its electrochemical application, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 133–137. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2010.11.033.
- [72] H. Wang, F. Ren, R. Yue, C. Wang, C. Zhai, Y. Du, Macroporous flower-like graphene-nanosheet clusters used for electrochemical determination of dopamine, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 448 (2014) 181–185. doi:10.1016/j.colsurfa.2014.02.028.
- [73] L. Yang, D. Liu, J. Huang, T. You, Simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid at electrochemically reduced graphene oxide modified electrode, *Sensors Actuators, B Chem.* 193 (2014) 166–172. doi:10.1016/j.snb.2013.11.104.
- [74] Y.R. Kim, S. Bong, Y.J. Kang, Y. Yang, R.K. Mahajan, J.S. Kim, H. Kim, Electrochemical detection of dopamine in the presence of ascorbic acid using graphene modified electrodes, *Biosens. Bioelectron.* 25 (2010) 2366–2369. doi:10.1016/j.bios.2010.02.031.
- [75] S.Q. Liu, W.H. Sun, F.T. Hu, Graphene nano sheet-fabricated electrochemical sensor for the determination of dopamine in the presence of ascorbic acid using cetyltrimethylammonium bromide as the discriminating agent, *Sensors Actuators, B Chem.* 173 (2012) 497–504. doi:10.1016/j.snb.2012.07.052.
- [76] H. Du, J. Ye, J. Zhang, X. Huang, C. Yu, A voltammetric sensor based on

- graphene-modified electrode for simultaneous determination of catechol and hydroquinone, *J. Electroanal. Chem.* 650 (2011) 209–213. doi:10.1016/J.JELECHEM.2010.10.002.
- [77] S. Ramakrishnan, K.R. Pradeep, A. Raghul, R. Senthilkumar, M. Rangarajan, N.K. Kothurkar, One-step synthesis of Pt-decorated graphene–carbon nanotubes for the electrochemical sensing of dopamine, uric acid and ascorbic acid, *Anal. Methods*. 7 (2015) 779–786. doi:10.1039/C4AY02487G.
- [78] S. Cheemalapati, S. Palanisamy, V. Mani, S.M. Chen, Simultaneous electrochemical determination of dopamine and paracetamol on multiwalled carbon nanotubes/graphene oxide nanocomposite-modified glassy carbon electrode, *Talanta*. 117 (2013) 297–304. doi:10.1016/j.talanta.2013.08.041.
- [79] H. Li, Y. Wang, D. Ye, J. Luo, B. Su, S. Zhang, J. Kong, An electrochemical sensor for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, uric acid and tryptophan based on MWNTs bridged mesocellular graphene foam nanocomposite, *Talanta*. 127 (2014) 255–261. doi:10.1016/j.talanta.2014.03.034.
- [80] S. Wang, W. Zhang, X. Zhong, Y. Chai, R. Yuan, Simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid using a multi-walled carbon nanotube and reduced graphene oxide hybrid functionalized by PAMAM and Au nanoparticles, *Anal. Methods*. 7 (2015) 1471–1477. doi:10.1039/C4AY02086C.
- [81] X. Dong, Y. Ma, G. Zhu, Y. Huang, J. Wang, M.B. Chan-Park, L. Wang, W. Huang, P. Chen, Synthesis of graphene–carbon nanotube hybrid foam and its use as a novel three-dimensional electrode for electrochemical sensing, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 17044. doi:10.1039/c2jm33286h.
- [82] S. Hu, Q. Huang, Y. Lin, C. Wei, H. Zhang, W. Zhang, Z. Guo, X. Bao, J. Shi, A. Hao, Reduced graphene oxide-carbon dots composite as an enhanced material for electrochemical determination of dopamine, *Electrochim. Acta*. 130 (2014) 805–809. doi:10.1016/j.electacta.2014.02.150.
- [83] V.V. Sharma, I. Gualandi, Y. Vlamidis, D. Tonelli, Electrochemical behavior of reduced graphene oxide and multi-walled carbon nanotubes composites for catechol and dopamine oxidation, *Electrochim. Acta*. 246 (2017) 415–423. doi:10.1016/j.electacta.2017.06.071.
- [84] C. Yang, Y. Chai, R. Yuan, W. Xu, S. Chen, Gold nanoparticle–graphene nanohybrid bridged 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole-functionalized multiwall carbon nanotubes for the simultaneous determination of hydroquinone, catechol,

- resorcinol and nitrite, *Anal. Methods*. 5 (2013) 666–672. doi:10.1039/C2AY26016F.
- [85] D. Song, J. Xia, F. Zhang, S. Bi, W. Xiang, Z. Wang, L. Xia, Y. Xia, Y. Li, L. Xia, Multiwall carbon nanotubes-poly(diallyldimethylammonium chloride)-graphene hybrid composite film for simultaneous determination of catechol and hydroquinone, *Sensors Actuators, B Chem.* 206 (2015) 111–118. doi:10.1016/j.snb.2014.08.084.
- [86] Y.J. Yang, L. Weikun, Simultaneous Determination of Catechol, Hydroquinone, and Resorcinol on CTAB Functionalized Graphene Oxide/Multiwalled Carbon Nanotube Modified Electrode, *Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostructures*. 23 (2014) 410–417. doi:10.1080/1536383X.2014.924509.
- [87] F. Hu, S. Chen, C. Wang, R. Yuan, D. Yuan, C. Wang, Study on the application of reduced graphene oxide and multiwall carbon nanotubes hybrid materials for simultaneous determination of catechol, hydroquinone, p-cresol and nitrite, *Anal. Chim. Acta*. 724 (2012) 40–46. doi:10.1016/j.aca.2012.02.037.
- [88] F. Ferreres, R. Figueiredo, S. Bettencourt, I. Carqueijeiro, J. Oliveira, A. Gil-Izquierdo, D.M. Pereira, P. Valentão, P.B. Andrade, P. Duarte, A.R. Barceló, M. Sottomayor, Identification of phenolic compounds in isolated vacuoles of the medicinal plant *Catharanthus roseus* and their interaction with vacuolar class III peroxidase: an H₂O₂ affair?, *J. Exp. Bot.* 62 (2011) 2841–2854. doi:10.1093/jxb/erq458.
- [89] R.M. Cardoso, R.H.O. Montes, A.P. Lima, R.M. Dornellas, E. Nossol, E.M. Richter, R.A.A. Munoz, Multi-walled carbon nanotubes: Size-dependent electrochemistry of phenolic compounds, *Electrochim. Acta*. 176 (2015) 36–43. doi:10.1016/j.electacta.2015.06.117.
- [90] J.S. Stefano, D.P. Rocha, R.M. Dornellas, L.C.D. Narciso, S.R. Krzyzaniak, P.A. Mello, E. Nossol, E.M. Richter, R.A.A. Munoz, Highly sensitive amperometric detection of drugs and antioxidants on non-functionalized multi-walled carbon nanotubes: Effect of metallic impurities?, *Electrochim. Acta*. 240 (2017) 80–89. doi:10.1016/j.electacta.2017.04.050.
- [91] A.P. Lima, A.C. Catto, E. Longo, E. Nossol, E.M. Richter, R.A.A. Munoz, Investigation on acid functionalization of double-walled carbon nanotubes of different lengths on the development of amperometric sensors, *Electrochim. Acta*. 299 (2019) 762–771. doi:10.1016/j.electacta.2019.01.042.

- [92] J. Wang, Z. Taha, Batch injection analysis, *Anal. Chem.* 63 (1991) 1053–1056. doi:10.1021/ac00010a025.
- [93] M.S.M. Quintino, L. Angnes, Batch injection analysis: An almost unexplored powerful tool, *Electroanalysis*. 16 (2004) 513–523. doi:10.1002/elan.200302878.
- [94] J. Wang, L. Chen, L. Angnes, B. Tian, Computerized pipettes with programmable dispensation, *Anal. Chim. Acta.* 267 (1992) 171–177. doi:10.1016/0003-2670(92)85020-7.
- [95] P.F. Pereira, M.C. Marra, R.A.A. Munoz, E.M. Richter, Fast batch injection analysis system for on-site determination of ethanol in gasohol and fuel ethanol, *Talanta*. 90 (2012) 99–102. doi:10.1016/j.talanta.2012.01.004.
- [96] D.P. Rocha, R.M. Cardoso, T.F. Tormin, W.R. DeAraujo, R.A.A. Munoz, E.M. Richter, L. Angnes, Batch-Injection Analysis Better Than Ever: New Materials for Improved Electrochemical Detection and On-Site Applications, *Electroanalysis*. 30 (2018) 1–15. doi:10.1002/elan.201800042.
- [97] C.M.A. Brett, A.M.O. Brett, L.C. Mitoseriu, Amperometric batch injection analysis: Theoretical aspects of current transients and comparison with wall-jet electrodes in continuous flow, *Electroanalysis*. 7 (1995) 225–229. doi:10.1002/elan.1140070305.
- [98] D.P. Rocha, R.M. Cardoso, D.M.H. Mendonça, E.M. Richter, S.G. da Silva, A.D. Batista, R.A.A. Muñoz, Solenoid Micro-Pumps: A New Tool for Sample Introduction in Batch Injection Analysis Systems with Electrochemical Detection, *Electroanalysis*. (n.d.). doi:10.1002/elan.201700607.
- [99] A.L. Squizzato, W.P. Silva, A.T.S. Del Claro, D.P. Rocha, R.M. Dornellas, E.M. Richter, C.W. Foster, C.E. Banks, R.A.A. Munoz, Portable electrochemical system using screen-printed electrodes for monitoring corrosion inhibitors, *Talanta*. 174 (2017) 420–427. doi:10.1016/J.TALANTA.2017.06.042.
- [100] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339. doi:10.1021/ja01539a017.
- [101] W. Gao, L.B. Alemany, L. Ci, P.M. Ajayan, New insights into the structure and reduction of graphite oxide, *Nat. Chem.* 1 (2009) 403–408. doi:10.1038/nchem.281.
- [102] F.O. Rodrigues, R. V. Salvatierra, A.J.G. Zarbin, M.L.M. Rocco, Investigation of carbon nanotube/polyaniline nanocomposite thin films produced by interfacial polymerization through electron desorption, *J. Mol. Struct.* 1037 (2013) 93–98.

- doi:10.1016/j.molstruc.2012.12.050.
- [103] V.H.R. De Souza, M.M. Oliveira, A.J.G. Zarbin, Thin and flexible all-solid supercapacitor prepared from novel single wall carbon nanotubes/polyaniline thin films obtained in liquid-liquid interfaces, *J. Power Sources*. 260 (2014) 34–42. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.02.070.
- [104] E. Nossol, V.H.R. Souza, A.J.G. Zarbin, Carbon nanotube/Prussian blue thin films as cathodes for flexible, transparent and ITO-free potassium secondary battery, *J. Colloid Interface Sci.* 478 (2016) 107–116. doi:10.1016/j.jcis.2016.05.056.
- [105] H. Mehl, M.M. Oliveira, A.J.G. Zarbin, Thin and transparent films of graphene/silver nanoparticles obtained at liquid-liquid interfaces: Preparation, characterization and application as SERS substrates, *J. Colloid Interface Sci.* 438 (2015) 29–38. doi:10.1016/j.jcis.2014.09.068.
- [106] R. V. Salvatierra, S.H. Domingues, M.M. Oliveira, A.J.G. Zarbin, Tri-layer graphene films produced by mechanochemical exfoliation of graphite, *Carbon N. Y.* 57 (2013) 410–415. doi:10.1016/j.carbon.2013.02.013.
- [107] V.H.R. Souza, S. Husmann, E.G.C. Neiva, F.S. Lisboa, L.C. Lopes, R. V. Salvatierra, A.J.G. Zarbin, Flexible, Transparent and Thin Films of Carbon Nanomaterials as Electrodes for Electrochemical Applications, *Electrochim. Acta*. 197 (2016) 200–209. doi:10.1016/j.electacta.2015.08.077.
- [108] M. Zhou, Y. Zhai, S. Dong, Electrochemical Sensing and Biosensing Platform Based on Chemically Reduced Graphene Oxide, *Anal. Chem.* 81 (2009) 5603–5613. doi:10.1021/ac900136z.
- [109] C. Liu, K. Wang, S. Luo, Y. Tang, L. Chen, Direct electrodeposition of graphene enabling the one-step synthesis of graphene-metal nanocomposite films, *Small*. 7 (2011) 1203–1206. doi:10.1002/sml.201002340.
- [110] D.P. Rocha, R.M. Dornellas, E. Nossol, E.M. Richter, S.G. Silva, M.H.P. Santana, R.A.A. Munoz, Electrochemically Reduced Graphene Oxide for Forensic Electrochemistry: Detection of Cocaine and its Adulterants Paracetamol, Caffeine and Levamisole, *Electroanalysis*. 29 (2017) 2418–2422. doi:10.1002/elan.201700437.
- [111] J.J. Pedrotti, L. Angnes, I.G.R. Gutz, Miniaturized reference electrodes with microporous polymer junctions, *Electroanalysis*. 8 (1996) 673–675. doi:10.1002/elan.1140080713.
- [112] R.H. Montes, “ Efeito Do Tamanho De Nanotubos De Carbono De Paredes

- Múltiplas Em Sensores Eletroquímicos Para Moléculas De Interesse Farmacêutico E Ambiental ”. *152 f*, Tese de Doutorado, Uberlândia, Universidade Federal de Uberlândia, UFU, 2015.
- [113] A.P. Lima, Caracterização Espectroscópica, Microscópica e Eletroquímica de Eletrodos Modificados Com Diferentes Nanotubos de Carbono Para a Detecção de Catecol e Dopamina. *139 f*, Dissertação de Mestrado, Uberlândia, Universidade Federal de Uberlândia, UFU, 2017. <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2017.177>
- [114] R.A.B. Silva, R.H.O. Montes, E.M. Richter, R.A.A. Munoz, Rapid and selective determination of hydrogen peroxide residues in milk by batch injection analysis with amperometric detection, *Food Chem.* 133 (2012) 200–204. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.01.003>.
- [115] T.F. Tormin, R.R. Cunha, E.M. Richter, R.A.A. Munoz, Fast simultaneous determination of BHA and TBHQ antioxidants in biodiesel by batch injection analysis using pulsed-amperometric detection, *Talanta.* 99 (2012) 527–531. doi:[10.1016/j.talanta.2012.06.024](http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2012.06.024).
- [116] Batch injection analysis 3D printed cell, (n.d.). <https://www.youtube.com/watch?v=IaPjMZrojpU> (accessed January 29, 2019).
- [117] M.A. Raj, S.A. John, Fabrication of Electrochemically Reduced Graphene Oxide Films on Glassy Carbon Electrode by Self-Assembly Method and Their Electrocatalytic Application, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 4326–4335. doi:[10.1021/jp400066z](http://dx.doi.org/10.1021/jp400066z).
- [118] S. Xu, L. Yong, P. Wu, One-Pot, Green, Rapid Synthesis of Flowerlike Gold Nanoparticles/Reduced Graphene Oxide Composite with Regenerated Silk Fibroin As Efficient Oxygen Reduction Electrocatalysts, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 654–662. doi:[10.1021/am302076x](http://dx.doi.org/10.1021/am302076x).
- [119] Y. Shao, J. Wang, M. Engelhard, C. Wang, Y. Lin, Facile and controllable electrochemical reduction of graphene oxide and its applications, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 743–748. doi:[10.1039/B917975E](http://dx.doi.org/10.1039/B917975E).
- [120] M. Zhou, Y. Wang, Y. Zhai, J. Zhai, W. Ren, F. Wang, S. Dong, Controlled Synthesis of Large-Area and Patterned Electrochemically Reduced Graphene Oxide Films, *Chem. - A Eur. J.* 15 (2009) 6116–6120. doi:[10.1002/chem.200900596](http://dx.doi.org/10.1002/chem.200900596).
- [121] V.N. de Ataíde, Desenvolvimento de sensores eletroquímicos de carbono visando à detecção de furosemda em amostras farmacêuticas e clínicas. *112 f*, Dissertação

- de Mestrado, São Paulo, Universidade de São Paulo, USP, 2018. doi:10.11606/D.46.2018.tde-20072018-083427.
- [122] A. Ambrosi, M. Pumera, Electrochemically Exfoliated Graphene and Graphene Oxide for Energy Storage and Electrochemistry Applications, *Chemistry (Easton)*. 22 (2016) 153–159. doi:10.1002/chem.201503110.
- [123] M. Gao, Y. Xu, X. Wang, Y. Sang, S. Wang, Analysis of Electrochemical Reduction Process of Graphene Oxide and its Electrochemical Behavior, *Electroanalysis*. 28 (2016) 1377–1382. doi:10.1002/elan.201501063.
- [124] T.A. Benites, W.C. Ribeiro, M.S. Góes, A.A.P. Ferreira, P.R. Bueno, Efeitos da rugosidade superficial nas propriedades de passivação de monocamadas orgânicas automontadas, *Quim. Nova*. 37 (2014) 1533–1537. doi:10.5935/0100-4042.20140241.
- [125] N.M. Pontikos, R.L. McCreery, Microstructural and morphological changes induced in glassy carbon electrodes by laser irradiation, *J. Electroanal. Chem.* 324 (1992) 229–242. doi:10.1016/0022-0728(92)80048-9.
- [126] L. Shi, J. Yang, Z. Huang, J. Li, Z. Tang, Y. Li, Q. Zheng, Fabrication of transparent, flexible conducting graphene thin films via soft transfer printing method, *Appl. Surf. Sci.* 276 (2013) 437–446. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.113.
- [127] J. Chen, X. Zheng, F. Miao, J. Zhang, X. Cui, W. Zhen, Engineering graphene/carbon nanotube hybrid for direct electron transfer of glucose oxidase and glucose biosensor, *J. Appl. Electrochem.* 42 (2012) 875–881. doi:10.1007/s10800-012-0461-x.
- [128] D. V. Kazachkin, Y. Nishimura, H.A. Witek, S. Irle, E. Borguet, Dramatic reduction of IR vibrational cross sections of molecules encapsulated in carbon nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 8191–8198. doi:10.1021/ja108903u.
- [129] F. Lozovyi, K. Ivanenko, S. Nedilko, S. Revo, S. Hamamda, Thermal analysis of polyethylene + X% carbon nanotubes, *Nanoscale Res. Lett.* 11 (2016) 97. doi:10.1186/s11671-016-1315-y.
- [130] S.. Foley, J. K.; Pons, In situ infrared spectroelectrochemistry, *Anal. Chem.* 57 (1985) 945A–956A. doi:10.1116/1.583002.
- [131] G.R. Salazar-Banda, L.S. Andrade, P.A.P. Nascente, P.S. Pizani, R.C. Rocha-Filho, L.A. Avaca, On the changing electrochemical behaviour of boron-doped diamond surfaces with time after cathodic pre-treatments, *Electrochim. Acta*. 51

- (2006) 4612–4619. doi:10.1016/J.ELECTACTA.2005.12.039.
- [132] R.F. Brocenschi, P. Hammer, C. Deslouis, R.C. Rocha-Filho, Assessments of the Effect of Increasingly Severe Cathodic Pretreatments on the Electrochemical Activity of Polycrystalline Boron-Doped Diamond Electrodes, *Anal. Chem.* 88 (2016) 5363–5368. doi:10.1021/acs.analchem.6b00676.
- [133] S. Garcia-Segura, E. Vieira dos Santos, C.A. Martínez-Huitle, Role of sp³/sp² ratio on the electrocatalytic properties of boron-doped diamond electrodes: A mini review, *Electrochem. Commun.* 59 (2015) 52–55. doi:10.1016/J.ELECOM.2015.07.002.
- [134] L. Peng, Y. Feng, P. Lv, D. Lei, Y. Shen, Y. Li, W. Feng, Transparent, Conductive, and Flexible Multiwalled Carbon Nanotube/Graphene Hybrid Electrodes with Two Three-Dimensional Microstructures, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 4970–4978. doi:10.1021/jp209180j.
- [135] S. Ramakrishnan, K.R. Pradeep, A. Raghul, R. Senthilkumar, M. Rangarajan, N.K. Kothurkar, One-step synthesis of Pt-decorated graphene–carbon nanotubes for the electrochemical sensing of dopamine, uric acid and ascorbic acid, *Anal. Methods* 7 (2015) 779–786. doi:10.1039/C4AY02487G.
- [136] L. Angnes, E.M. Richter, M.A. Augelli, G.H. Kume, Gold Electrodes from Recordable CDs, *Anal. Chem.* 72 (2000) 5503–5506. doi:10.1021/ac000437p.
- [137] M. Eslamian, F. Soltani-Kordshuli, Development of multiple-droplet drop-casting method for the fabrication of coatings and thin solid films, *J. Coatings Technol. Res.* 15 (2018) 271–280. doi:10.1007/s11998-017-9975-9.
- [138] C.-L. Sun, C.-T. Chang, H.-H. Lee, J. Zhou, J. Wang, T.-K. Sham, W.-F. Pong, Microwave-Assisted Synthesis of a Core–Shell MWCNT/GONR Heterostructure for the Electrochemical Detection of Ascorbic Acid, Dopamine, and Uric Acid, *ACS Nano* 5 (2011) 7788–7795. doi:10.1021/nn2015908.
- [139] Y.Y. Ling, Q.A. Huang, M.S. Zhu, D.X. Feng, X.Z. Li, Y. Wei, A facile one-step electrochemical fabrication of reduced graphene oxide-multilayer carbon nanotubes-phosphotungstic acid composite for dopamine sensing, *J. Electroanal. Chem.* 693 (2013) 9–15. doi:10.1016/j.jelechem.2013.01.001.
- [140] Y.-T. Shieh, B.-R. Huang, M.-L. Tsai, Graphene Oxide-Assisted Dispersion of Carbon Nanotubes in Sulfonated Chitosan-Modified Electrode for Simultaneous Detections of Sodium Nitrite, Hydroquinone, and Catechol, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 3867–3884. doi: 10.1016/j.jelechem.2014.11.008.

APÊNDICE 1

DADOS CURRICULARES

1 DADOS PESSOAIS

Nome: Diego Pessoa Rocha

Nacionalidade: Brasileiro

Nascimento: 09/02/1989

Naturalidade: Uberlândia – MG

Endereço Profissional: Universidade Federal de Uberlândia

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Instituto de Química.

Av. João Naves de Avila, Santa Mônica

38408204 - Uberlândia, MG - Brasil

URL da Homepage: www.ufu.br

Endereço eletrônico: diego_co2@hotmail.com

2 FORMAÇÃO ACADÊMICA

2007 – 2011

Graduação em Bacharelado em Química

Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Brasil.

2007 – 2011

Graduação em Licenciatura em Química

Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Brasil.

2013 – 2015

Mestrado em Química

Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Brasil.

Título: Extração e pré-concentração em linha de flúor em águas e determinação pelo método de SPADNS.

Orientador: Nívia Maria Melo Coelho.

2016 - 2020

Doutorado em Química

Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Brasil.

Título: Desenvolvimento e caracterização de eletrodos modificados com materiais nano-estruturados de carbono.

Orientador: Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz.

2018 - 5 meses

Doutorado Sanduiche

Universidade Metropolitana de Manchester, MMU, Inglaterra.

Título: *The use of 3D printing in the development of electrochemical sensors for application in forensic analyses.*

Supervisor: Craig E. Banks.

3 PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos completos publicados em periódicos referentes a esta tese

1. Rocha, D. P.; Dornellas, R. M.; Cardoso, R. M.; Narciso, L. C. D.; Silva, M. N. T.; Nossol, Edson; Richter, E. M.; Munoz, R. A. A.. Chemically versus electrochemically reduced graphene oxide: Improved amperometric and voltammetric sensors of phenolic compounds on higher roughness surfaces. **Sensors and Actuators B-chemical**, v. 254, p. 701-708, 2018.

2. Rocha, D. P.; Silva, M. N. T.; Cardoso, R. M.; Castro, S. V. F.; Tormin, T. F.; Richter, E. M.; Nossol, E.; Munoz, R. A. A.. Carbon nanotube/reduced graphene oxide thin-film nanocomposite formed at liquid-liquid interface: Characterization and potential electroanalytical applications. **Sensors and Actuators B-chemical**, v. 269, p. 293-303, 2018.

3. Rocha, D. P.; Dornellas, R. M.; Nossol, E.; Richter, E. M.; Silva, S. G.; Santana, M. H. P.; Munoz, R. A. A.. Electrochemically Reduced Graphene Oxide for Forensic Electrochemistry: Detection of Cocaine and its Adulterants Paracetamol, Caffeine and Levamisole. **Electroanalysis**, v. 29, p. 2418-2422, 2017.

4. Pereira, L. O.; **Rocha, D. P.;** Araujo, W. R.; Munoz, R. A. A.; Paixão, T. R. L. C.; Oliveira, S. M.. Forensics in hand: new trends in forensic devices (2013-2017), **Analytical Methods**, v. 10, p. 5135-5163, 2018.

5. Rocha, D. P.; Cardoso, R. M.; Tormin, T. F.; Araújo, W. R.; Munoz, R. A. A.; Richter, E. M.; Angnes, L.. Batch-Injection Analysis Better Than Ever: New Materials for

Improved Electrochemical Detection and On-Site Applications. **Electroanalysis**, v. 30, p. 1386-1399, 2018.

Outros artigos completos publicados em periódicos durante o doutoramento

1. Rocha, D. P.; Squissato, A. L.; Silva, S. M.; Richter, E. M.; Munoz, R. A. A.. Improved electrochemical detection of metals in biological samples using 3D-printed electrode: Chemical/electrochemical treatment exposes carbon-black conductive sites. **Electrochimica Acta**, 2020.

2. Silva, S. M.; Squissato, A. L.; **Rocha, D. P.**; Vasconcellos, M. L. S.; de Q. Ferreira, R.; Richter, E. M.; Munoz, R. A. A.. Improved anodic stripping voltammetric detection of zinc on a disposable screen-printed gold electrode. **Ionics**, 2020.

3. Rodrigues, G.; Silva, W. P.; **Rocha, D. P.**; Richter, E. M.; Munoz, R. A. A.; Batista, A. D.. Electrochemical determination of 2-Naphthylamine in perfume samples using boron-doped diamond electrode. **Química Nova**, 2020.

4. Richter, E. M.; **Rocha, D. P.**; Cardoso, R. M.; Keefe, E. M.; Foster, C. W.; Munoz, R. A. A.; Banks, C. E. A complete additively manufactured (3D-printed) electrochemical sensing platform. **Analytical Chemistry**, v. 91, p. 12844-12851, 2019.

5. Cardoso, R. M.; Silva, P. R. L.; Lima, A. P.; **Rocha, D. P.**; Oliveira, T. C.; Do Prado, T. M.; Fava, E. L.; Fatibello-Filho, O.; Richter, E. M.; Muñoz, R. A. A.. 3D-Printed graphene/polylactic acid electrode for bioanalysis: Biosensing of glucose and simultaneous determination of uric acid and nitrite in biological fluids. **Sensors and Actuators B-chemical**, v. 307, p. 127621, 2019.

6. Da Silva, F.; **Rocha, D. P.**; Silva, M.; Nossol, E.; Muñoz, R. A. A.; Semaan, F.; Dornellas, R. M.. Chemically Reduced Graphene Oxide on Gold Electrodes from Recordable CDs: Characterization and Potential Sensing Applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2019.

7. 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, p. 771-777, 2019.
8. Neri, T. S.; **Rocha, D. P.**; Munoz, R. A. A.; Coelho, N. M. M.; Batista, A. D.. Highly sensitive procedure for determination of Cu (II) by GF AAS using single-drop microextraction. **Microchemical Journal**, v. 147, p. 894-898, 2019.
9. Pinto, G. F.; **Rocha, D. P.**; Richter, E. M.; Muñoz, R. A. A.; Silva, S. G.. Indirect determination of formaldehyde by square-wave voltammetry based on the electrochemical oxidation of 3,5-diacetyl-1,4-dihydrolutidine using an unmodified glassy-carbon electrode. **Talanta**, v. 198, p. 237-241, 2019.
10. Squissato, A. L.; **Rocha, D. P.**; Almeida, E. S.; Richter, E. M.; Munoz, R. A. A.. Stripping Voltammetric Determination of Mercury in Fish Oil Capsules Using a Screen-Printed Gold Electrode. **Electroanalysis**, v. 30, p. 20-23, 2018.
11. **Rocha, D. P.**; Cardoso, R. M.; Mendonça, D. M. H.; Richter, E. M.; Silva, S. G.; Batista, A. D.; Munoz, R. A. A.. Solenoid Micro-Pumps: A New Tool for Sample Introduction in Batch Injection Analysis Systems with Electrochemical Detection. **Electroanalysis**, v. 30, p. 180-186, 2018.
12. Stefano, J. S.; **Rocha, D. P.**; Dornellas, R. M.; Narciso, L. C. D.; Krzyzaniak, S. R.; Mello, P. A.; Nossol, E.; Richter, E. M.; Munoz, R. A. A.. Highly sensitive amperometric detection of drugs and antioxidants on non-functionalized multi-walled carbon nanotubes: Effect of metallic impurities? **Electrochimica Acta**, v. 240, p. 80-89, 2017.
13. Squissato, A. L.; Silva, W. P.; Del claro, A. T. S.; **Rocha, D. P.**; Dornellas, R. M.; Richter, E. M.; Foster, C. W.; Banks, C. E.; Munoz, R. A. A.. Portable electrochemical system using screen-printed electrodes for monitoring corrosion inhibitors. **Talanta**, v. 174, p. 420-427, 2017.

Outros artigos completos publicados em periódicos

1. **Rocha, D. P.**; Terra, G. C.; Nery, T. S.; Tronto, J.; Pinto, F. G.; Silva, S. G.; Coelho, N. M. M.. A flow injection procedure using Layered Double Hydroxide for on line pre-concentration of fluoride. **Talanta**, v. 178, p. 102-108, 2017.
2. **Rocha, D. P.**; Pinto, G. F.; Ruggiero, R.; Oliveira, C. A.; Guerra, W.; Fontes, A. P. S.; Tavares, T. T.; Marzano, I. M.; Pereira-maia, E. C.. Coordenação de metais a antibióticos como uma estratégia de combate à resistência bacteriana. **Química Nova (Impresso)**, v. 34, p. 111-118, 2011.
3. **Rocha, D. P.**; Pinto, G. F.; Guerra, W.. Complexos metálicos como agentes terapêuticos: Uma visão geral. **Química No Brasil**, v. 4, p. 213, 2010.

Capítulos de livros publicados

1. Coelho, N. M. M.; Coelho, L. M.; **Rocha, D. P.**.. Potential exposure and risk associated with metal contamination in foods. Food Related Diseases. Potential exposure and risk associated with metal contamination in foods. Food Related Diseases. 1 ed., 2015, p. 99-123.
2. Squissato, A. L.; **Rocha, D. P.**; Cardoso, R. M.; Tormin, T. F.; Munoz, R. A. A.. Nanomaterial-Based Electrochemical Sensors for Environmental and Energy Applications. Nanomaterials Design for Sensing Applications. 1ed.: Elsevier, 2019, p. 197-228.

4 Resumos publicados em anais de congressos científicos

1. Vasconcellos, M. L. S.; Silva, L. R. G.; **Rocha, D. P.**; Castro, S. V. F.; Munoz, R. A. A.; Ferreira, R. Q.. Otimização de um método voltamétrico para determinação de chumbo, cobre e mercúrio em meio ácido usando eletrodos impressos de ouro. In: SBQ Nacional, 2019, Joinville

2. Teofilo, K. R.; **Rocha, D. P.**; Pimentel, D. M.; Arantes, L. C.; Oliveira, A. C.; Richter, E. M.; Munoz, R. A. A.; Santos, W. T. P.. Ecstasy determination by differential pulse voltametry in saliva and tablets using boron-doped diamond electrode. In: Encontro Nacional de Química Analítica, 2018, Caldas Novas.
3. Vasconcellos, M. L. S.; **Rocha, D. P.**; Castro, S. V. F.; Munoz, R. A. A.; Ferreira, R. Q.. Development of an electroanalytical method for the metal trace monitoring in struvite. In: Encontro Nacional de Química Analítica, 2018, Caldas Novas.
4. Silva, F. D.; **Rocha, D. P.**; Semaan, F. S.; Nossol, E.; Munoz, R. A. A.; Dornellas, R. M.. Chemically reduced graphene oxide drop casted gold CDtrode as a tool for the amperometric determination of dopamine. In: Encontro Nacional de Química Analítica, 2018, Caldas Novas.
5. Neri, T. S.; Rocha, D. P.; Mendonca, D. M. H.; Batista, A. D.; Coelho, N. M. M.. Estratégia de preparo de amostra para determinação de Cu (II) usando microextração em gota única diretamente imersa com detecção por GF AAS. In: Encontro Nacional de Química Analítica, 2018, Caldas Novas.
6. Mendonca, D. M. H.; **Rocha, D. P.**; Dutra, G. S. V.; Cardoso, R. M.; Batista, A. D.; Richter, E. M.; Munoz, R. A. A.. 3D-printed platform for highly-reproducible handling of microvolumes and nanofluidic injection coupled to electrochemical detection. In: SBQ Nacional, 2018, Foz do Iguaçu.
7. **Rocha, D. P.**; Castro, S. V. F.; Silva, M. N. T.; Cardoso, R. M.; Tormin, T. F.; Richter, E. M.; Nossol, E.; Munoz, R. A. A.. Carbon nanotube/reduced graphene oxide nanocomposite formed at interfacial method: Properties and potential electroanalytical applications. In: SBQ Nacional, 2018, Foz do Iguaçu.
8. Squissato, A. L.; Claro, A. T. S.; Silva, W. P.; Richter, E. M.; Munoz, R. A. A.; Dornellas, R. M.; **Rocha, D. P.**. Electrochemical determination of the corrosion inhibitor 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole using a screen-printed graphitic electrode on a batch-injection cell. In: Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2017, Natal.

- 9. Rocha, D. P.;** Pinto, G. F.; Mendonca, D. M. H.; Silva, S. G.; Richter, E. M.; Munoz, R. A. A.. Sensitive and selective determination of formaldehyde in food samples after chemical derivatization. In: Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2017, Natal.
- 10. Dornellas, R. M.; Rocha, D. P.;** Silva, M. N. T.; Nossol, E.; Richter, E. M.; Munoz, R. A. A.. Electrochemically reduced graphene oxide and reduced graphene oxide-carbon nanotubes composite films on gold electrodes obtained from recordable compact disks as new platform for the electrochemical sensors. In: Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2017, Natal.
- 11. Tormin, T. F.; Rocha, D. P.;** Cardoso, R. M.; Silva, M. N. T.; Nossol, E.; Richter, E. M.; Munoz, R. A. A.. Comparação de novos sensores eletroquímicos a base de compostos nanoestruturados de carbono utilizando como substrato eletrodo de diamante dopado com boro (BDD). In: Congresso Analítica Latin America, 2017, São Paulo.
- 12. Rocha, D. P.;** Dornellas, R. M.; Nossol, E.; Richter, E. M.; Munoz, R. A. A.. Investigation of electrochemically-reduced graphene oxide as an electrochemical sensor for phenolic antioxidants. In: 9th Brazilian-German Workshop on Applied Surface Science, 2016, São Sebastião.
- 13. Silva, S. M.; Rocha, D. P.;** Coelho, N. M. M.; Silva, S. G.. Desenvolvimento de sistemas de análises em fluxo para a determinação de íons metálicos após extração em ponto nuvem. In: SBQ Nacional, 2016, Goiânia.
- 14. Rocha, D. P.;** Dornellas, R. M.; Nossol, E.; Richter, E. M.; Munoz, R. A. A.. Comportamento eletroquímico da cocaína e seus principais adulterantes em materiais nanoestruturados de carbono. In: Encontro nacional de química forense, 2016, Ribeirão Preto.
- 15. Rocha, D. P.;** Anjos, G. T. C.; Silva, S. G.; Coelho, N. M. M.. A multicommutated flow system for preconcentration of fluoride in water. In: Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA), 2016, Florianópolis.

- 16. Rocha, D. P.;** Dornellas, R. M.; Nossol, E.; Richter, E. M.; Munoz, R. A. A.. Reduced graphene oxide synthesis: a comparative electrochemical response of phenolic compounds. In: Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA), 2016, Florianópolis.
- 17. Neri, T. S.;** **Rocha, D. P.;** Batista, A. D.; Silva, S. G.; Coelho, N. M. M.. Emprego de hidróxido duplo lamelar para preconcentração em linha de cromo total em água usando espectrometria de absorção atômica com chama. In: Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA), 2016, Florianópolis.
- 18. Rocha, D. P.;** Cardoso, R. M.; Batista, A. D.; Silva, S. G.; Richter, E. M.; Munoz, R. A. A.. The use of solenoid micropump for sample introduction in BIA system. In: Encontro Nacional de Química Analítica, 2016, Florianópolis.
- 19. Pinto, G. F.;** **Rocha, D. P.;** Silva, S. M.; Batista, A. D.; Silva, S. G.; Sousa, L. L. C.. A multi-pumping flow system for spectrophotometric determination of oxalate in tea. In: Encontro Nacional de Química Analítica, 2016, Florianópolis.
- 20. Rocha, D. P.;** Pinto, G. F.; Silva, S. G.; Munoz, R. A. A.. Estudo do comportamento eletroquímico do 3,5-diacetil-1,4- dihidrolutidina (DDL) para determinação indireta de formaldeído. In: SBQ regional, 2016, Uberlândia.
- 21. Sousa, L. L. C.;** **Rocha, D. P.;** Silva, S. M.; Munoz, R. A. A.; Silva, S. G.. Desenvolvimento de procedimentos para a determinação de espécies orgânicas e inorgânicas de manganês em amostras de infusões. In: SBQ regional, 2016, Uberlândia.
- 22. Rocha, D. P.;** Neri, T. S.; Anjos, G. T. C.; Pinto, G. F.; Coelho, N. M. M.; Silva, S. G.. Remoção de fluoreto utilizando hidróxidos duplos lamelares como extrator em fase sólida. In: SBQ Regional, 2015, Belo Horizonte.
- 23. Neri, T. S.;** **Rocha, D. P.;** Anjos, G. T. C.; Pinto, G. F.; Coelho, N. M. M.; Silva, S. G.. Desenvolvimento de metodologia utilizando cevada in natura como bioadsorvente para especiação de Cr^{3+} . In: SBQ Regional, 2015, Belo Horizonte.

24. Guerra, W.; Rodrigues, M. A.; **Rocha, D. P.**; Ruggiero, R.. Síntese e caracterização de novos complexos de paládio (II) e platina (II) contendo hidrazidas como ligantes. In: X encontro interno & XIV seminário de Iniciação Científica, 2010, Uberlândia.

APÊNDICE 2


[My Orders](#)
[My Library](#)
[My Profile](#)

 Welcome [diego_co2@hotmail.com](#) [Log out](#) | [Help](#)
[My Orders](#) > [Orders](#) > [All Orders](#)

License Details

This Agreement between Mr. Diego Rocha ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

[Print](#) [Copy](#)

License Number	4740911438249
License date	Jan 02, 2020
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	Electroanalysis
Licensed Content Title	Electrochemically Reduced Graphene Oxide for Forensic Electrochemistry: Detection of Cocaine and its Adulterants Paracetamol, Caffeine and Levamisole
Licensed Content Author	Rodrigo A. A. Munoz, Mário H. P. Santana, Sidnei G. Silva, et al
Licensed Content Date	Sep 12, 2017
Licensed Content Volume	29
Licensed Content Issue	11
Licensed Content Pages	5
Type of Use	Dissertation/Thesis
Requestor type	Author of this Wiley article
Format	Electronic
Portion	Full article
Will you be translating?	No
Title of your thesis / dissertation	Desenvolvimento e caracterização de eletrodos modificados com materiais nano-estruturados de carbono e aplicações em sistemas mecanizados
Expected completion date	Feb 2020
Expected size (number of pages)	150
Requestor Location	Mr. Diego Rocha Melo Viana 1527
	Uberlândia, 38400376 Brazil Attn: Mr. Diego Rocha EU826007151
Publisher Tax ID	
Total	0.00 USD

[BACK](#)

Electrochemically Reduced Graphene Oxide for Forensic Electrochemistry: Detection of Cocaine and its Adulterants Paracetamol, Caffeine and Levamisole

Diego P. Rocha,^[a] Rafael M. Dornellas,^[a, b] Edson Nossol,^[a] Eduardo M. Richter,^[a] Sidnei G. Silva,^[a] Mário H. P. Santana,^[c] and Rodrigo A. A. Munoz^{*[a]}

Abstract: This communication shows the improved performance of electrochemically-reduced graphene oxide (ERGO) modified electrodes for the square-wave voltammetric detection of cocaine (COC) and its main adulterants paracetamol (PAR), caffeine (CAF) and levamisole (LEV). The four compounds can be identified in a single voltammetric scan on the ERGO-modified electrode with

adequate resolution of peaks and increase in current (at least 2-fold) in comparison with the unmodified electrode. Moreover, electrode fouling typically verified during the oxidation of CAF and LEV is eliminated. CAF and PAR were determined in a real COC sample and satisfactory recovery values were obtained (103 and 85 %, respectively).

Keywords: Cocaine • Adulterants • Forensics • Electroanalysis • Graphene

Cocaine is probably the most consumed illegal drug in the world [1]. Street cocaine samples typically contain several adulterants, which are deliberately added to increase bulk, enhance or mimic a pharmacological effect or to aid drug delivery [2]. Thereby, consumers of illegal substances may also be exposed to additional effects provided by the adulterant molecules [3]. According to the United Nations Office on Drugs and Crime (UNODC), the global production of cocaine (expressed at a purity of 100%) was estimated to average approximately 746 ton/year [4].

Several analytical methods have been described for the quantitative determination of cocaine and adulterants including mass spectrometry [5–6], separation techniques [7,8], spectrophotometry [9], infrared spectroscopy [10], and Raman spectroscopy [11]. These methods were often tedious, time-consuming and dedicated to sophisticated and expensive analytical instruments.

On the other hand, electrochemical techniques offer some advantages such as simplicity, low-cost analytical instrumentation, short analysis time and have been successfully adopted for cocaine and adulterants analysis. Electrochemical investigation of the voltammetric determination of cocaine and common adulterants was investigated employing different working electrodes, such as: boron-doped diamond electrode [12], screen-printed electrodes modified with multiwalled carbon nanotubes [13], unmodified graphite [14], glassy carbon electrode modified with Schiff bases [15], and platinum electrode modified with cobalt hexacyanoferrate films [16]. Reduced graphene oxide (RGO) has appeared as a promising material for the development of electrochemical sensors due to higher conductivity and electrocatalytic properties [17]. Electrochemically reduction of graphene oxide is a green method to obtain RGO, which is

generated in situ on the electrode surface and does not require any chemical to reduce graphene oxide.

Therefore, the initial aim of this work was the characterization of electrode surface through spectroscopy and microscopy techniques and the investigation on the electrochemical behavior of cocaine (COC) and some adulterants (caffeine-CAF, levamisole-LEV, and paracetamol-PAR) on a glassy-carbon (GCE) modified with electrochemically reduced graphene oxide (ERGO). The second aim was the determination of CAF, LEV and PAR in real cocaine samples using the modified electrode.

Preliminary characterization of ERGO was performed by Raman spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). Figure S1-a (see Supporting information) displays the Raman spectrum of ERGO. It is observed the presence of D, G, D' and 2D bands. The D band at 1326 cm⁻¹ is not observed for pristine graphene, and its intense appearance can be related with presence of defects or zone boundaries on RGO. The G band at

[a] D. P. Rocha, R. M. Dornellas, E. Nossol, E. M. Richter, S. G. Silva, R. A. A. Munoz
Federal University of Uberlândia, Institute of Chemistry, 38400-902, Uberlândia, MG, Brazil Phone. +55-34-3239-4143 FAX: +55-34-3239-4208
E-mail: munoz@ufu.br

[b] R. M. Dornellas
Fluminense Federal University, Institute of Chemistry, Department of Analytical Chemistry, 24020-141, Niterói, RJ, Brazil.

[c] M. H. P. Santana
Unidade Técnico-Científica – Departamento de Polícia Federal em MG, 38408-663 Uberlândia, MG, Brazil

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/elan.201700437>

1576 cm^{-1} corresponds to in-plane vibrations of sp^2 carbon atoms of the honeycomb structure of graphene layers. Taking into account this assignment, the ratio of D and G bands (I_D/I_G) can be used as an index for the extent of defects on carbonaceous materials. The high value obtained for ERGO (2.71) is an indicative of a defective material. Another evidence of the occurrence of defects in ERGO is the presence of D' band at 1610 cm^{-1} . This band requires a symmetry-breaking processes (which can be generated by a defect) to be active [18]. The so called 2D band, centered at 2647 cm^{-1} , is originated from a two phonon inter-valley double resonance effect and its shape can be associated with a multi-layers RGO. Figure S1-b represents SEM image of ERGO showing the coverage of the electrode by the carbonaceous material. It is possible to see regions that show few layers of ERGO, related to stacking of sheets.

Cyclic voltammograms for COC and the three adulterants were performed on unmodified and ERGO-modified GCE and the results are presented in Figure 1. The voltammograms obtained on unmodified GCE did not

show a clear oxidation signal for COC (Figure 1.1 A). LEV and PAR exhibit small peaks and for CAF no appreciable peak was observed in the potential range evaluated (Figure 1.1). However, when ERGO-modified GCE was employed, an increase in current intensity was observed in all cases, presenting defined peaks with a slight potential anticipation (electrocatalytic effect) (Figure 1.2). Considering these results, it is possible to conclude that the use of ERGO-modified GCE enabled the simultaneous determination of cocaine and some adulterants improving sensitivity and resolution.

In order to investigate the real effect of ERGO modification on the GCE surface, the k^0 (electron transfer rate constant) values of the unmodified and ERGO-modified GCE surfaces were obtained using the Nicholson method (cyclic voltammetric experiments using the $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$ redox probe) as reported in the literature [19]. The k^0 values were 1.8054×10^{-2} and $5.108 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ for the unmodified and ERGO-modified GCE, respectively. These values are in agreement with values reported in the literature for modified electrodes with RGO and bare GCE surfaces [19]. Based on these results, the unmodified GCE should present better performance (improved electron transfer) than the ERGO-modified GCE for the detection of COC and its adulterants. However, this behavior was not observed and a possible explanation is related to specific oxygenated species and defects presented on the ERGO-modified electrode that may contribute to the improved electrochemical detection of COC and its adulterants, as previously reported in the literature [19].

Considering the signal improvement provided by the use of ERGO-modified GCE as working electrode, a procedure employing square-wave voltammetry (SWV) was selected for the determination of COC, CAF, LEV and PAR. SWV parameters were optimized aiming to yield maximum analytical response and better peak resolution. SWV recordings were obtained under the optimized conditions for COC, CAF, LEV and PAR solutions (Figure 2), and these results show the feasible identification of COC and its adulterants in a single run, which was not possible using other electrochemical sensors or an unmodified GCE [12–14].

As it can be seen in Figure 2, separated peaks were obtained under optimized conditions of SWV, providing the simultaneous identification of COC and some adulterants (PAR, LEV and CAF). Calibration curves were obtained using a mixture of reference solutions containing all analytes; however, in this case no linearity was obtained. Therefore, calibration curves were obtained independently for each analyte as shown in Figure 3.

The slopes of the analytical curves were 0.0034, 0.0093, 0.0120 and 0.0136 ($\mu\text{A}/\mu\text{mol L}^{-1}$) for CAF, COC, LEV and PAR respectively (R^2 greater than 0.99). The repeatability of the analytical methods was evaluated with 10 consecutive measurements of the lowest concentration of each calibration curve, obtaining a satisfactory relative standard deviation (lower than 5% for all cases). Limits

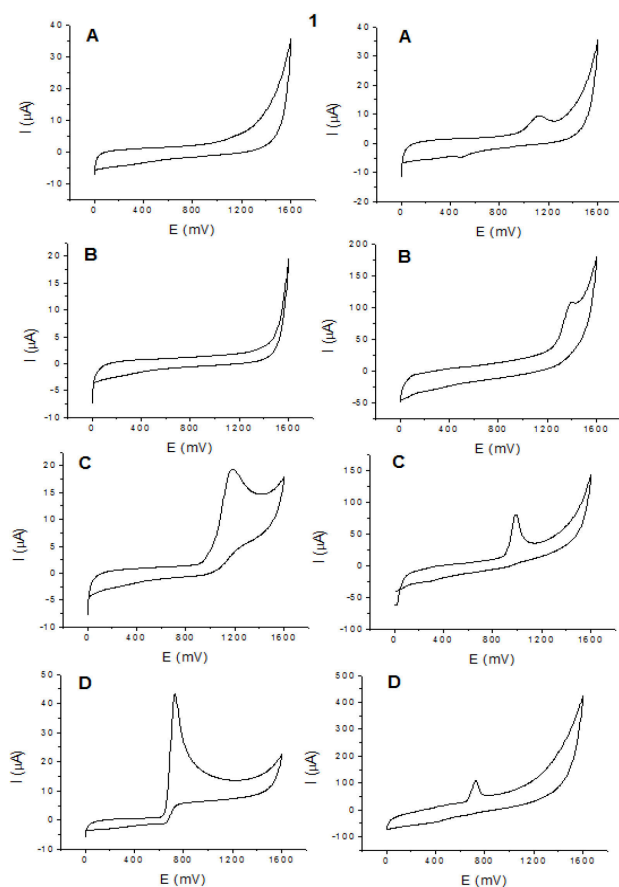


Fig. 1. Cyclic voltammograms without and with the addition of 1 mmol L^{-1} COC (A), CAF (B), LEV (C), and PAR (D) on unmodified GCE (1) and on ERGO-modified GCE (2) in 0.04 mol L^{-1} Britton-Robinson (BR) buffer (pH 9)/Acetonitrile (70:30, v/v) solution under 50 mV s^{-1} scan rate and 5 mV step potential. Note the different current scales in each plot.

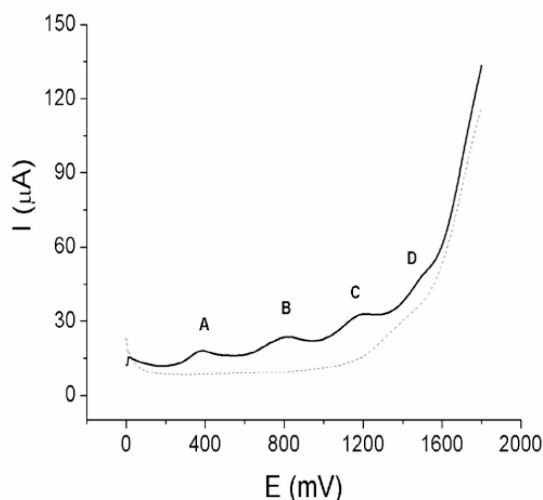


Fig. 2. Square-wave voltammograms obtained on ERGO-modified GCE without (dashed line) and with (solid line) the presence of $25 \mu\text{mol L}^{-1}$ of PAR (A), COC (B), LEV (C) and CAF (D). Experimental conditions: 0.04 mol L^{-1} BR buffer ($\text{pH}=9$) / Acetonitrile 70:30, v/v) solution, frequency of 60 Hz, pulse amplitude of 40 mV and step potential of 5 mV.

of detection values (LOD, 99.7% confidence level) were estimated according to IUPAC recommendations. The LOD values were 0.055, 0.019, 0.056 and $0.011 (\mu\text{mol L}^{-1})$ for CAF, COC, LEV and PAR, respectively.

A real sample of cocaine (without adulterants) was analyzed by the developed procedure using SWV on ERGO-modified and unmodified GCE. The sample was spiked with $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ of CAF, PAR, COC and LEV and the results were compared. On the unmodified GCE (results not shown), in the presence of CAF, the COC oxidation peak disappeared. The presence of PAR reduced greatly the CAF signal and with the subsequent addition of COC, the CAF oxidation peak practically disappeared, with a slight increase in the PAR oxidation peak. The addition of LEV leads to a decrease in the PAR signal. These results confirm that the use of an unmodified GCE did not allow the determination of CAF, PAR, COC and LEV in the presence of COC in real samples. However, the ERGO-modified GCE promoted better peak resolution, enabling the possibility of determining these adulterants in a real sample. The only exception is related to LEV, in which a peak overlap was observed with the COC peak; however, LEV may be determined in a real sample by performing a mathematical treatment of the peaks by deconvolution.

CAF (Figure 4 – A) and PAR (Figure 4 – B) were determined using the ERGO-modified GCE in a real seized sample. This sample containing only COC was fortified with known concentrations of CAF and PAR. The standard addition method was used to quantify these adulterants in the presence of COC obtaining acceptable

recoveries of 102.9 and 84.6% for CAF and PAR, respectively, as shown in Figure 4.

The proposed SWV method employing ERGO-modified GCE provides the identification of cocaine in seized samples as well as common adulterants (CAF, PAR and LEV) in a single run. The determination of COC and some adulterants (CAF and PAR) is also demonstrated. The surface modification with ERGO enables the screening of all species, which would not be reached using the bare GCE, so ERGO modification confers better selectivity and additional sensitivity. Although the k^0 for the unmodified GCE was higher than the value obtained for the ERGO-modified GCE, the improved response obtained on the modified surface seems to be related to oxygenated groups and defects presented on the ERGO structure, similarly to results presented in the literature [19–23]. In this context, the proposed procedure using ERGO-modified GCE becomes an alternative for a quick and inexpensive assay (in terms of equipment and reagents) in relation to the conventional analytical methods most used for the control of forensic samples.

Experimental

All solutions were prepared using distilled-deionized water ($18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, Milli-Q[®], Direct-Q3, Millipore, Bedford, MA, USA). Alumina powder ($0.3 \mu\text{m}$) Micropolish II was obtained from Buehler (Lake Bluff, Illinois, USA). Cocaine HCl standard, purity as cocaine base (92.45%), was provided by National Institute of Criminalistics (INC) of Brazilian Federal Police (São Paulo, Brazil). Levamisole was obtained from Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany). Paracetamol and caffeine from Synth (Diadema, SP, Brazil). Acetic, boric, sulfuric, and phosphoric acids were purchased from Synth (Diadema – Brazil). The Britton-Robinson (BR) buffer solutions ($\text{pH } 9.0$) were prepared with a mixture of 4.0 mmol L^{-1} acetic, boric, and phosphoric acids solutions. The pH was adjusted using NaOH solution. After pH adjustment, the BR buffer solutions were mixed with acetonitrile (70/30%; v/v; respectively). All reagents presented analytical grade and were used without any further purification. Stock solutions were freshly prepared just before the experiments.

Cocaine samples were analyzed qualitatively by gas chromatography with flame ionization detector (GC–FID) according to a procedure described in the literature [8].

All electrochemical measurements were performed using a PGSTAT 128 N (EcoChemie-Metrohm, Utrecht, Netherlands) controlled by NOVA 1.11 software for data acquisition and treatment. The counter and reference electrodes were a platinum wire and a miniaturised Ag/AgCl/saturated KCl electrode, respectively. Glassy carbon disk electrode ($\varnothing=1.5 \text{ mm}$, CH instrument, Austin, TX, USA) were used. All electrochemical measurements were performed at room temperature, in the presence of dissolved oxygen. Cyclic voltammetry and square wave

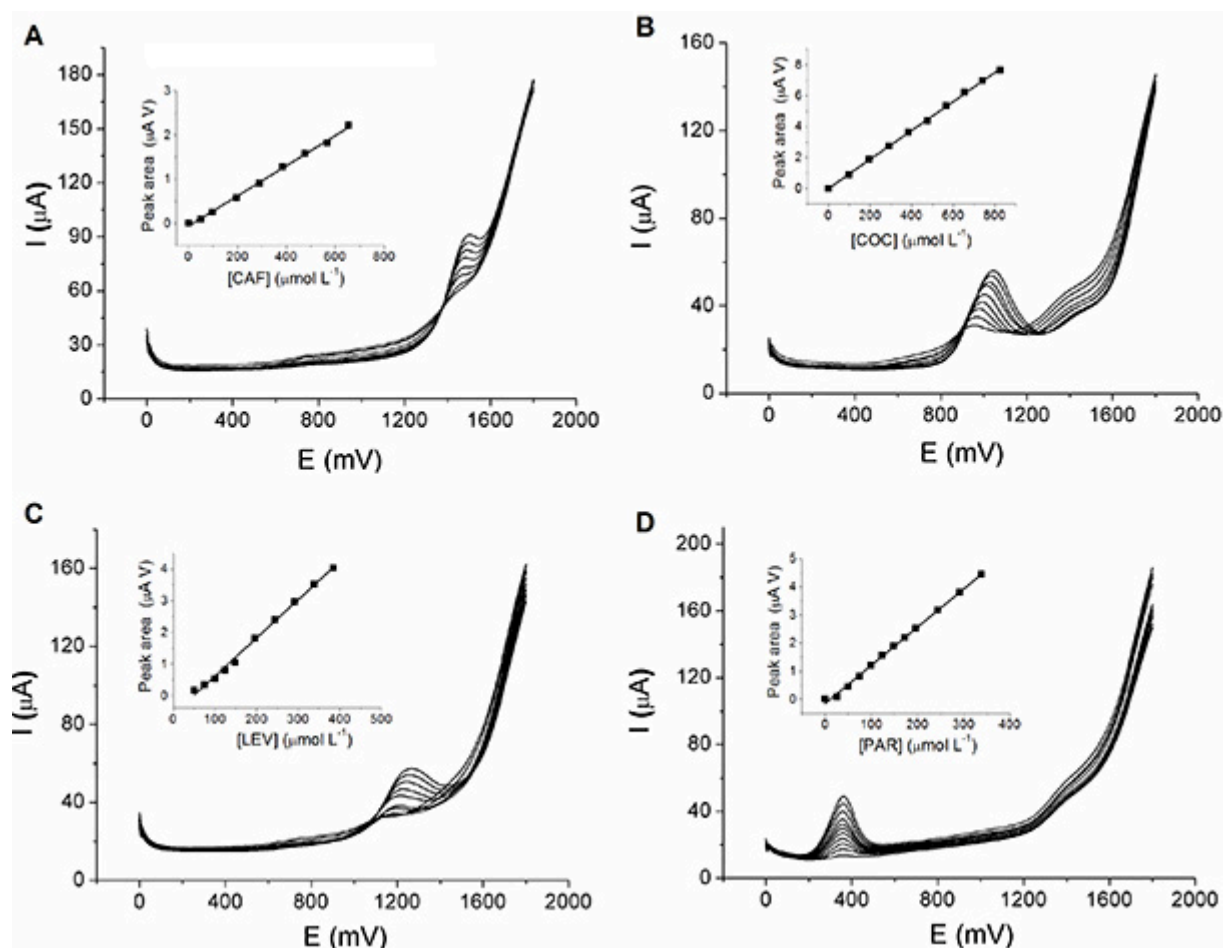


Fig. 3. SWV measurements of increasing concentrations of CAF (A), COC (B), LEV (C) and PAR (D) and respective calibration curves. Working electrode: ERGO modified GCE; Concentration ranges: CAF 50 to 650 $\mu\text{mol L}^{-1}$, COC 100 to 800 $\mu\text{mol L}^{-1}$, LEV 75 to 400 $\mu\text{mol L}^{-1}$ and PAR 25 to 350 $\mu\text{mol L}^{-1}$; buffer solution: 0.04 mol L^{-1} BR (pH 9)/Acetonitrile (70:30, v/v); frequency: 60 Hz; amplitude: 40 mV; step potential: 5 mV.

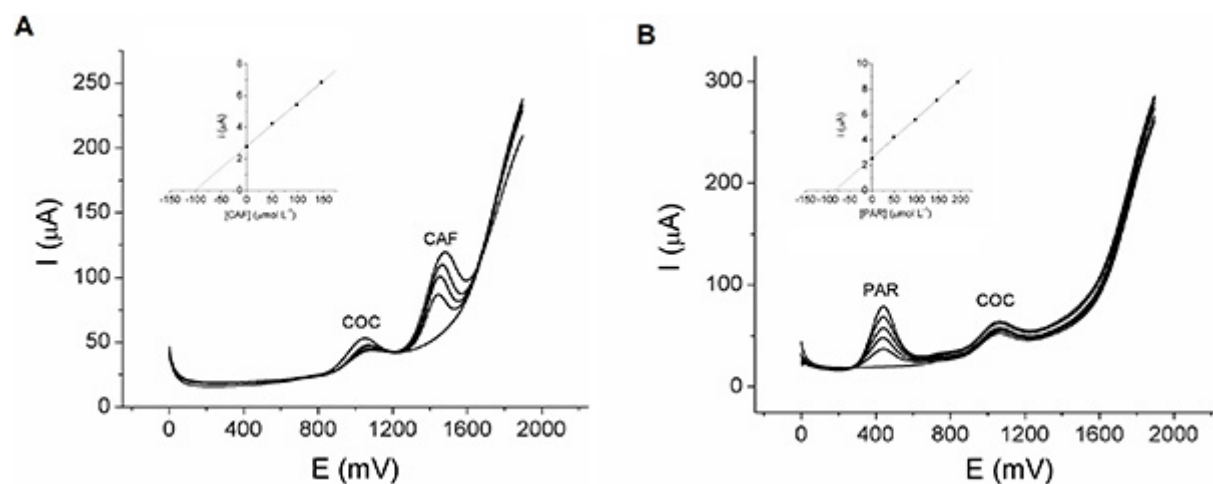


Fig. 4. SWV measurements of a cocaine sample and standard additions of 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ of CAF (A) and PAR (B) in a real sample of COC. Experimental conditions: Concentration range: CAF was 49.3 to 146.2 $\mu\text{mol L}^{-1}$ and PAR 49.3 to 194.2 $\mu\text{mol L}^{-1}$; 0.04 mol L^{-1} BR buffer pH 9/Acetonitrile (70:30, v/v), frequency: 60 Hz, amplitude: 40 mV; and step potential: 5 mV.

voltammetry were carried out using a 15 mL glass electrochemical cell containing the three-electrode system.

Scanning electron microscopy (SEM) analysis was performed using a Vega 3 LMU (TESCAN, Brno-Kohoutovice, Czech Republic) operated at 30 kV. The Raman spectra from unmodified and ERGO-modified GCE were obtained using a LabRAM HR Evolution microscope (HORIBA, Kyoto, Japan) using a 532 nm Arion laser.

The ERGO synthesis was adapted from the literature [24], and consisted in preparing a dispersion of commercial GO (1 mg mL⁻¹) in a solution of 10 mL of 0.05 mol L⁻¹ sodium phosphate. The dispersion was homogenized for 30 min in ultrasonic bath. Then dissolved oxygen was removed by bubbling N₂ for 10 min. The electrochemical synthesis on a cleaned GCE was made by cyclic voltammetry (potential range from 0 to -1.7 V, 10 cycles and scan rate of 75 mV s⁻¹) in a cell with three electrodes, as optimized in a previous work [25]. After this electrochemical deposition, the ERGO-modified surface was ready to use.

Acknowledgements

The authors are grateful to CNPq (478081/2010-3 and 305227/2010-6), FAPEMIG (CEX-APQ-01856-10) and CAPES (Pro Forenses - 23038.007073/2014-12) for financial support.

References

- [1] S. Komorsky-Lovric, I. Galic, R. Penovski. *Electroanalysis* **1999**, *11*, 120–123.
- [2] N. P. Bernardo, M. E. P. B. Siqueira, M. J. N. de Paiva, P. P. Maia. *Int. J. Drug Policy* **2003**, *14*, 331–334.
- [3] C. Cole, L. Jones, J. McVeigh, A. Kicman, Q. Syed, M. Bellis. *Drug Test. Anal.* **2011**, *3*, 89–96.
- [4] United Nations Office on Drugs and Crime (UNODC). Available from: https://www.unodc.org/doc/wdr2016/WDR_2016_Chapter_1_Cocaine.pdf, (accessed 07.22.17), (n.d.).
- [5] S. Maietti, F. Castagna, L. Molin, S. D. Ferrara, P. Traldi. *J. Mass Spectrom.* **2009**, *44*, 1124–1126.
- [6] C. A. Penido, M. T. T. Pacheco, R. A. Zângaro, L. Silveira. *J. Forensic Sci.* **2015**, *60*, 171–178.
- [7] É. D. Botelho, R. B. Cunha, A. F. C. Campos, A. O. Maldaner. *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, *25*, 611–618.
- [8] A. O. Maldaner, É. D. Botelho, J. J. Zacca, R. C. Melo, J. L. Costa, I. Zancanaro, T. R. L. C. Paixão. *J. Braz. Chem. Soc.* **2016**, *27*, 719–726.
- [9] A. Cruz, M. López-Rivadulla, A. M. Bermejo, I. Sánchez & P. Fernández. *Anal. Lett.* **1994**, *27*, 2663–2675.
- [10] T. S. Grobério, J. J. Zacca, É. D. Botelho, M. Talhavini, J. W. B. Braga. *Forensic Sci. Int.* **2015**, *257*, 297–306.
- [11] J. C. Carter, W. E. Brewer, S. M. Angel. *Appl. Spectrosc.* **2000**, *54*, 1876–1881.
- [12] J. M. Freitas, D. L. O. Ramos, R. M. F. Sousa, T. R. L. C. Paixão, M. H. P. Santana, R. A. A. Muñoz, E. M. Richter. *Sensor Actuat B-Chem.* **2017**, *243*, 557–565.
- [13] L. Asturias-Arribas, M. A. Alonso-Lomillo, O. Domínguez-Renedo, M. J. Arcos-Martínez. *Anal. Chim. Acta* **2014**, *834*, 30–36.
- [14] L. R. Cumba, A. V. Kolliopoulos, J. P. Smith, P. D. Thompson, P. R. Evans, O. B. Sutcliffe, D. R. Carmo, C. E. Banks. *Analyst* **2015**, *140*, 5536–5545.
- [15] L. S. Oliveira, M. A. Balbino, M. M. T. Menezes, E. R. Dockal, M. F. Oliveira. *Microchem. J.* **2013**, *110*, 374–378.
- [16] E. N. Oiyé, N. B. Figueiredo, J. F. Andrade, H. M. Tristão, M. F. Oliveira. *Forensic Sci. Int.* **2009**, *192*, 94–97.
- [17] W. Li, Y. J. Yang. *J. Solid State Electrochem.* **2014**, *18*, 1621–1626.
- [18] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, R. Saito. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **2010**, *1*, 89–108.
- [19] D. A. C. Brownson, P. J. Kelly, C. E. Banks. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 37281–37286.
- [20] D. A. C. Brownson, S. A. Varey, F. Hussain, S. J. Haigh, C. E. Banks. *Nanoscale* **2014**, *6*, 1607–1621.
- [21] E. P. Randviir, D. A. C. Brownson, J. P. Metters, R. O. Kadara, C. E. Banks. *Phys. Chem.* **2014**, *16*, 4598–4611.
- [22] L. C. S. Figueiredo-Filho, D. A. C. Brownson, O. Fatibello-Filho, C. E. Banks. *Analyst* **2013**, *138*, 4436–4442.
- [23] S. J. Rowley-Neale, D. A. C. Brownson, C. E. Banks. *Nanoscale* **2016**, *8*, 15241–15251.
- [24] C. Liu, K. Wang, S. Luo, Y. Tang, L. Chen. *Small* **2011**, *7*, 1203–1206.
- [25] D. P. Rocha, R. M. Dornellas, R. M. Cardoso, L. C. D. Narciso, M. N. T. Silva, E. Nossol, E. M. Richter, R. A. A. Munoz. *Sensor Actuat B-Chem.* **2018**, *254*, 701–708.

Received: July 24, 2017

Accepted: August 26, 2017

Published online on September 12, 2017