



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**

**Instituto de Química - IQUFU**

**Programa de Pós-Graduação em Química - Doutorado**

**AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA FUNCIONALIZAÇÃO POR  
TRATAMENTO ÁCIDO NO DESEMPENHO ELETROANALÍTICO DE  
ELETRODOS MODIFICADOS COM NANOTUBOS DE CARBONO DE  
PAREDES MÚLTIPLAS**

**JÉSSICA SANTOS STEFANO**

Tese de Doutorado

**UBERLÂNDIA - MG**

**2020**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**

Instituto de Química – IQUFU

Programa de Pós-Graduação em Química - Doutorado

**AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA FUNCIONALIZAÇÃO POR  
TRATAMENTO ÁCIDO NO DESEMPENHO ELETROANALÍTICO DE  
ELETRODOS MODIFICADOS COM NANOTUBOS DE CARBONO DE  
PAREDES MÚLTIPLAS**

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

**Aluna:** Jéssica Santos Stefano

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

**Área de concentração:** Química Analítica

**UBERLÂNDIA - MG**

**2019**

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

---

S816a  
2019 Stefano, Jéssica Santos, 1991-  
Avaliação dos efeitos da funcionalização por tratamento ácido no desempenho eletroanalítico de eletrodos modificados com nanotubos de carbono de paredes múltiplas [recurso eletrônico] / Jéssica Santos Stefano. - 2019.

Orientador: Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz.  
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.  
Modo de acesso: Internet.  
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2020.3001>  
Inclui bibliografia.  
Inclui ilustrações.

1. Química. 2. Nanotubos de carbono. 3. Ciprofloxacina. 4. Omeprazol. 5. Química analítica. 6. Eletrodos. I. Muñoz, Rodrigo Alejandro Abarza, 1980-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

---

CDU: 54



## 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](http://www.cpgquimica.iq.ufu.br) - [cpgquimica@ufu.br](mailto:cpgquimica@ufu.br)



### ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado Acadêmico, 103, PPGQUI				
Data:	quatorze de fevereiro de dois mil e vinte	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	20:00
Matrícula do Discente:	11613QMI005				
Nome do Discente:	Jéssica Santos Stefano				
Título do Trabalho:	Avaliação dos efeitos da funcionalização por tratamento ácido no desempenho eletroanalítico de eletrodos modificados com nanotubos de carbono de paredes múltiplas.				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Eletroquímica Aplicada				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Novos materiais e estratégias para a produção de sensores eletroquímicos de alto desempenho.				

Reuniu-se no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, 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: Regina Massako Takeuchi e Djenaine de Souza, da Universidade Federal de Uberlândia; Cristiane Luisa Jost, da Universidade Federal de Santa Catarina; Fabiana da Silva Felix, da Universidade Federal de Lavras 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):

Aprovada.

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 interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Alejandro Abarza Munoz, Professor(a) do Magistério Superior**, em 14/02/2020, às 19:58, 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 **Regina Massako Takeuchi, Professor(a) do Magistério Superior**, em 14/02/2020, às 19:59, 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 **Djenaine de Souza, Professor(a) do Magistério Superior**, em 14/02/2020, às 20:00, 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 **Cristiane Luisa Jost, Usuário Externo**, em 15/02/2020, às 01:32, 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 **Fabiana da Silva Felix, Usuário Externo**, em 17/02/2020, às 14:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://www.sei.ufu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1870692** e o código CRC **DB8BC558**.

## AGRADECIMENTOS

- ❖ Agradeço aos meus pais que acreditaram em mim e me apoiaram em toda minha jornada acadêmica; obrigada por todo o apoio, não seria nada sem vocês!
- ❖ Agradeço imensamente ao meu orientador, Prof. Dr. Rodrigo Muñoz pela orientação, confiança, paciência e conhecimento proporcionados durante toda minha trajetória, muito obrigada por todos os aprendizados proporcionados.
- ❖ Agradeço aos meus irmãos e, em especial aos meus afilhados Pedro, Davi e Maria Luiza por toda a alegria proporcionada, minha vida é muito mais feliz com vocês.
- ❖ Aos queridos amigos do NuPE por toda a ajuda e companheirismo, todos são muito especiais.
- ❖ Aos amigos do XuPE (Kel, Xavid, Shil, Xuiz, Thi, Xhonys, Tchablo, Iana, Xian, Ana, Diego, Shebersinho, Mi e Alice) pelos cafés, comidas e risadas que compartilhamos, amo muito vocês.
- ❖ Ao professor Dr. Eduardo Richter pelas contribuições científicas proporcionadas e por todo o suporte oferecido durante minha trajetória.
- ❖ Ao Prof. Dr. Wolfgang Schuhmann por ter me aceitado e recebido tão bem durante meu período de doutorado sanduíche na Alemanha, obrigada por todo conhecimento proporcionado, foi de extrema importância para mim.
- ❖ Ao querido Felipe que tive o prazer em conhecer durante o doutorado sanduíche, e que me ajudou imensamente e teve toda a paciência necessária comigo.
- ❖ Agradeço também às pessoas especiais que conheci durante o doutorado sanduíche, em especial Thomas, Alex, João e Swapnil.
- ❖ Aos professores e técnicos do Instituto de Química da UFU pela ajuda sempre que necessário.

- ❖ À Prof<sup>a</sup> Dra. Clésia Cristina Nascentes da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) pelo auxílio nas análises forenses de resíduo de explosivos.
- ❖ À Prof<sup>a</sup> Dra. Paola de Azevedo Mello da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) pela contribuição neste trabalho com a determinação dos metais nos CNTs.
- ❖ Aos membros da banca pelo aceite e pelas contribuições concedidas no aprimoramento deste trabalho.
- ❖ À CAPES pelo apoio financeiro concedido com as bolsas de doutorado tanto no Brasil quanto de doutorado sanduíche (processo nº 88881.1887/2018-01).
- ❖ E a todos que não foram aqui mencionados, mas contribuíram de alguma forma nesta conquista.

Obrigada!

## RESUMO

As propriedades únicas dos nanotubos de carbono fazem deste material um alvo de grande interesse, possuindo importantes aplicações em eletroanálise, destacando-se suas propriedades eletrocatalíticas como modificadores de superfícies eletródicas na fabricação de sensores eletroquímicos. O presente trabalho demonstra que o comportamento eletroquímico de diferentes moléculas como fármacos, incluindo omeprazol e ciprofloxacina, compostos fenólicos como catecol, dopamina, hidroquinona e o tert-butil-hidroquinona, ou mesmo moléculas de interesse forense, como o 2,4,6-trinitrotolueno (TNT), em eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) é afetado pela funcionalização ácida deste material. Estudos voltamétricos e amperométricos mostraram que o eletrodo de carbono vítreo modificado com MWCNT não funcionalizados (NF-MWCNTs) apresentou melhor desempenho analítico em comparação com o eletrodo modificado com mesmo material, porém após processo de funcionalização por tratamento ácido (F-MWCNT). Alteração da área superficial dos nanomateriais de carbono e a remoção de impurezas metálicas presentes nos MWCNTs foram efeitos observados após processo de funcionalização com  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ , e ambos processos contribuíram para o melhor desempenho dos eletrodos modificados com NF-MWCNTs. Resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram maior facilidade no processo de transferência de elétrons com o uso de NF-MWCNT. Um aumento nas respostas voltamétricas (até 10 vezes), maiores valores de inclinação da reta em estudos amperométricos (até 7 vezes) e, em alguns casos, faixa linear de trabalho mais ampla, foram verificados. Embora a funcionalização ácida introduza grupos oxigenados e defeitos na estrutura dos MWCNTs verificados por técnicas de caracterização superficial que poderiam contribuir para efeito eletrocatalítico de MWCNTs, a presença de impurezas metálicas nos MWCNTs não tratados, como Fe, Mo e Co, tem papel fundamental na sensibilidade dos sensores eletroquímicos. A funcionalização removeu quase completamente impurezas residuais metálicas dos MWCNTs e resultou na diminuição da área superficial específica do material, o que também pode ter contribuído para a perda em sensibilidade dos sensores. Esta característica foi explorada tanto na oxidação quanto na redução de espécies eletroativas, permitindo a produção de sensores amperométricos e voltamétricos mais sensíveis.

**Palavras-chave:** Nanotubos de carbono, Funcionalização ácida, Impurezas metálicas residuais, Compostos fenólicos, Ciprofloxacina, Omeprazol, TNT.



## ABSTRACT

The unique properties of carbon nanotubes make this material a target of great interest, with important applications in electroanalysis, highlighting its electrocatalytic properties as electrodic surface modifiers in the manufacture of electrochemical sensors. This work demonstrates that the electrochemical behavior of different molecules, such as drugs, including omeprazole and ciprofloxacin, phenolic compounds such as catechol, dopamine, hydroquinone and tert-butylhydroquinone, or even molecules with forensic interest such as 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) on a glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) is affected by the acid functionalization of this material. Voltammetric and amperometric measurements showed that glassy carbon electrode modified with non-functionalized MWCNTs (NF-MWCNTs) presented better analytical performance in comparison with the electrode modified with the same material, but after the functionalization process using acid treatment (F-MWCNT). Changes in the surface area of the carbon nanomaterials and the removal of metallic impurities present in MWCNTs were effects observed after functionalization process with  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ , and both processes contribute to the improved performance of NF-MWCNTs modified electrodes. Electrochemical impedance spectroscopy measurements revealed higher electron transfer rate when using NF-MWCNTs. Increase in voltammetric responses (up to 10-fold), higher slope values for the amperometric studies (up to 7-fold) and, for some cases, widening of the linear working range, were verified. Although acid functionalization introduced oxygenated groups and structural defects on the MWCNTs structure verified by surface characterization techniques which may contribute for electrocatalytic effect of MWCNTs, the presence of metallic impurities on non-treated MWCNTs, such as Fe, Mo and Co, play major role on the sensitivity of the electrochemical sensors. The functionalization removed almost completely the metallic residual impurities from MWCNTs and resulted in a decrease in the specific surface area of the material, which may have contributed to the loss in sensitivity of the sensors. This characteristic was exploited in both oxidation and reduction of electroactive species, providing the production of more sensitive amperometric and voltammetric sensors.

**Keywords:** Carbon nanotubes, Acid functionalization, Residual metallic impurities, Phenolic compounds, Ciprofloxacin, Omeprazole, TNT.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Esquema representativo do método de modificação do eletrodo por <i>dropcasting</i> .	20
<b>Figura 2.</b> Estruturas dos nanotubos de carbono de paredes simples (A) e múltiplas (B) a partir de folhas de grafeno.	22
<b>Figura 3.</b> Esquema ilustrativo de funcionalização química de nanotubos de carbono.	23
<b>Figura 4.</b> Representação esquemática do processo de funcionalização dos nanotubos de carbono utilizado neste trabalho.	31
<b>Figura 5.</b> Representação esquemática do processo modificação do eletrodo de carbono vítreo pelo método dropcasting.	32
<b>Figura 6.</b> Imagem do GCE antes (A) e após (B) modificação com MWCNTs não funcionalizados pelo método dropcasting.	32
<b>Figura 7.</b> Esquema representativo da célula BIA usada nos experimentos amperométricos realizados neste trabalho.	34
<b>Figura 8.</b> Esquema representativo da célula estacionária utilizada neste trabalho.	35
<b>Figura 9.</b> Fórmula estrutural das moléculas de antioxidantes estudadas no presente trabalho.	38
<b>Figura 10.</b> Fórmula estrutural dos fármacos analisados no presente trabalho.	39
<b>Figura 11.</b> Voltamogramas cíclicos para 1 mmol L <sup>-1</sup> omeprazol em 0,12 mol L <sup>-1</sup> de tampão BR pH = 2,0 (—), 4,0 (—), 6,0 (—), 7,0 (—), 8,0 (—) e 10,0 (—) e relação entre corrente de pico e pH (■) e corrente de pico por potencial (●) correspondente aos voltamogramas apresentados. Eletrodo de trabalho: NF-MWCNT-GCE. Velocidade de varredura: 50 mV s <sup>-1</sup> .	40
<b>Figura 12.</b> Voltamogramas cíclicos registrados para 1 mmol L <sup>-1</sup> de OM variando-se o volume da gota (A) usada na formação do filme de NF-MWCNTs em superfície de GCE (5 (—), 10 (—) e 15 µL (—)), e o número de camadas sobrepostas (B): 1 (—), 2 (—) e 3 camadas (—) usando 10 µL de dispersão. Eletrólito suporte: solução tampão BR 0,12 mol L <sup>-1</sup> (pH 6,0).	42
<b>Figura 13.</b> Curvas analíticas amperométricas para injeções de 100 µL de omeprazol (10, 20, 30, 40 e 50 µmol L <sup>-1</sup> ) variando-se o volume da gota de dispersão (A) usada na formação do filme de NF-MWCNTs em superfície de GCE (5 (—), 10 (—) e 15 µL (—)), e o número de	

camadas de NF-MWCNTs sobrepostas (B): 1 (—), 2 (—) e 3 camadas (—) usando 10  $\mu\text{L}$  de dispersão. Potencial de trabalho: +1,0 V; Velocidade de injeção: 193  $\mu\text{L s}^{-1}$ .....43

**Figura 14.** Voltamogramas cíclicos para 1 mmol  $\text{L}^{-1}$  de CT, DP, HQ e TBHQ em  $\text{HClO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ , CF em solução tampão BR 0,12 mol  $\text{L}^{-1}$  (pH 4,0) e OM em solução tampão BR 0,12 mol  $\text{L}^{-1}$  (pH 6,0) contendo 5% (v/v) de etanol, obtidos em GCE modificado com NF-MWCNT (—) e F-MWCNT (—) e seus respectivos brancos (linha pontilhada). Velocidade de varredura: 50  $\text{mV s}^{-1}$ . Incremento de potencial: 5 mV.....46

**Figura 15.** Relação entre corrente de pico e velocidade de varredura ( $I_p$  vs  $v^{1/2}$  (à esquerda), e  $\log I_p$  vs  $\log v$  (à direita)), para a oxidação de 1 mmol  $\text{L}^{-1}$  de CT, DP, HQ e TBHQ em eletrodo de carbono vítreo modificado com NF-MWCNT. ....50

**Figura 16.** Relação entre corrente de pico e velocidade de varredura ( $I_p$  vs  $v^{1/2}$  e  $\log I_p$  vs  $\log v$ ) para 1 mmol  $\text{L}^{-1}$  de CF em NF-MWCNT (A) e F-MWCNT (B) e 1 mmol  $\text{L}^{-1}$  de OM em NF-MWCNT (C) e F-MWCNT (D). ....52

**Figura 17.** Voltamogramas hidrodinâmicos obtidos por meio dos valores de corrente de pico obtidos ( $n = 3$ ) para 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de CT, DP, HQ e TBHQ, 30  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de CF, e 40  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de OM (dissolvido em etanol) em função dos potenciais aplicados em um sistema amperométrico de detecção utilizando-se GCE modificado com F-MWCNT (●) e NF-MWCNT (■). Eletrólito suporte:  $\text{HClO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  (CT, DP, HQ e TBHQ), solução tampão BR 0,12 mol  $\text{L}^{-1}$ , pH = 4,0 (CF) e pH = 6,0 (OM).....56

**Figura 18.** Otimização do volume de injeção para injeções em triplicata de 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de CT, DP, HQ e TBHQ, 30  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de CF e 40  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de OM (dissolvido em etanol) utilizando-se GCE modificado com F-MWCNT (●) e NF-MWCNT (■). Eletrólito suporte:  $\text{HClO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  (CT, DP, HQ e TBHQ), solução tampão BR 0,12 mol  $\text{L}^{-1}$ , pH = 4,0 (CF) e pH = 6,0 (OM). Velocidade de injeção: 153  $\mu\text{L s}^{-1}$ ; potencial de trabalho: +0,6 V (CT); +0,7 V (DP e HQ); +0,5 V (TBHQ); +1,2 V (CF) e +1,0 V (OM). ....58

**Figura 19.** Otimização de velocidade de injeção (28, 43, 57, 75, 100, 113, 153, 193, 257 e 345  $\mu\text{L s}^{-1}$ ) para injeções em triplicata de 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de CT, DP, HQ e TBHQ, 30  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de CF e 40  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de OM (dissolvido em etanol) utilizando-se GCE modificado com F-MWCNT (●) e NF-MWCNT (■). Eletrólito suporte:  $\text{HClO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  (CT, DP, HQ e TBHQ), solução tampão BR 0,12 mol  $\text{L}^{-1}$ , pH = 4,0 (CF) e pH = 6,0 (OM). Potencial de trabalho: +0,6 V (CT); +0,7 V (DP e HQ); +0,5 V (TBHQ); +1,2 V (CF) e +1,0 V (OM). ....59

<b>Figura 20.</b> Amperogramas obtidos em F- e NF-MWCNT para injeções em triplicata em concentrações crescentes e decrescentes (10, 20, 30, 40 e 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) de CT, DP, HQ, TBHQ CF e OM no sistema BIA utilizando condições otimizadas apresentadas na Tabela 7.....	61
<b>Figura 21.</b> Curvas de calibração obtidas a partir dos amperogramas da Figura 20 para concentrações crescentes (■) e decrescentes (●) (10, 20, 30, 40 e 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) de CT, DP, HQ, TBHQ, CF e OM no sistema BIA sob condições otimizadas em F- e NF-MWCNT-GCE. ....	63
<b>Figura 22.</b> EIS para GCE sem modificação (▲), modificado com F-MWCNT (●) e NF-MWCNT (■) para 5/5 mmol $\text{L}^{-1}$ de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ em KCl 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ . Voltagem AC aplicada: 10 mV, frequência: 0,1 Hz a 30 kHz.....	67
<b>Figura 23.</b> Espectro de Infravermelho (modo de reflectância total atenuada - ATR) dos sólidos de F-MWCNTs (—) e NF-MWCNTs (—).....	69
<b>Figura 24.</b> Espectros de Raman para os sólidos de NF-MWCNTs (—) e F-MWCNTs (—)....	70
<b>Figura 25.</b> Imagens de SEM para NF-MWCNTs e F-MWCNTs.....	71
<b>Figura 26.</b> Voltamogramas cíclicos para 1 mmol $\text{L}^{-1}$ de TNT em solução de KCl 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ (1% v/v de acetonitrila) obtidos em GCE limpo (—), e após modificação com F-MWCNT (—) e NF-MWCNT (—). Velocidade de varredura: 100 $\text{mV s}^{-1}$ . As linhas pontilhadas correspondem ao respectivo branco. ....	73
<b>Figura 27.</b> Representação esquemática dos possíveis mecanismos para a redução completa de TNT a 2,4,6-triaminotolueno.....	74
<b>Figura 28.</b> Voltamogramas cíclicos para 1 mmol $\text{L}^{-1}$ de TNT em KCl 0,1 mol $\text{L}^{-1}$ (1% v/v de acetonitrila) obtidos em GCE modificado com F-DWCNT (—) e NF-DWCNT (—) de maior e menor tamanho. Velocidade de varredura: 100 $\text{mV s}^{-1}$ . Linhas pontilhadas correspondem ao respectivo branco. ....	75
<b>Figura 29.</b> Resultado de espectroscopia por energia dispersiva do filme de NF-MWCNT (A) e L-DWCNT sem funcionalizar (B) e após funcionalização (C). ....	77
<b>Figura 30.</b> Difratomogramas de raios X para os sólidos de NF-MWCNT (—) e L-DWCNT (—). ....	78
<b>Figura 31.</b> Imagens de AFM para GCE limpo e modificado com modificado com NF-MWCNTs e F-MWCNTs. ....	81

<b>Figura 32.</b> Voltamogramas cíclicos para 1 mmol L <sup>-1</sup> de TNT em diferentes eletrólitos suporte, todos em concentração de 0,1 mol L <sup>-1</sup> cada contendo 1% v/v de acetonitrila: HCl (—), KCl (—), solução tampão acetato pH 4,5 (—), e solução tampão fosfato pH 7,0 (—) utilizando-se GCE modificado com NF-MWCNT. Velocidade de varredura: 100 mV s <sup>-1</sup> . As linhas pontilhadas correspondem ao respectivo branco. ....	84
<b>Figura 33.</b> SWVs realizados por varredura direta (—), aplicação de OCP (—) e aplicando-se potencial de deposição (—) em (A) NF-MWCNT (30 μmol L <sup>-1</sup> de TNT; $\alpha$ : 50 mV; $f$ : 20 s <sup>-1</sup> ; $\Delta E$ s: 4 mV) e (B) F-MWCNT (100 μmol L <sup>-1</sup> de TNT; $\alpha$ : 30 mV; $f$ : 60 s <sup>-1</sup> ; $\Delta E$ s: 6 mV).....	85
<b>Figura 34.</b> Relação entre área de pico e potencial ou tempo de deposição para 30 (A) e 100 μmol L <sup>-1</sup> (B) de TNT em KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> (1% ACN) obtidos por SWV. $t_{dep}$ fixo: 60 s; velocidade de agitação: 750 rpm; $\alpha$ : 30 mV; $\Delta E$ s: 4 mV; $f$ : 10 s <sup>-1</sup> . Eletrodo de trabalho: GCE modificado com NF-MWCNT (A) e F-MWCNT (B).....	87
<b>Figura 35.</b> Relação entre área de pico e velocidade de agitação obtidos a partir de SWV variando-se a velocidade de agitação do sistema durante a etapa de pré-concentração de 30 (A) e 100 μmol L <sup>-1</sup> (B) de TNT em KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> (1% ACN). $E_{dep}$ : -0,3 (A) e -1,2 (B); $t_{dep}$ : 60; $\alpha$ : 30 mV; $\Delta E$ s: 4 mV; $f$ : 10 s <sup>-1</sup> . Eletrodo de trabalho: GCE modificado com NF-MWCNT (A) e F-MWCNT (B). ....	88
<b>Figura 36.</b> Otimização dos parâmetros de SWV (A: frequência, B: amplitude e C: incremento de potencial) para 30 μmol L <sup>-1</sup> de TNT em 0,1 mol L <sup>-1</sup> de KCl (1% ACN) em eletrodo de carbono vítreo modificado com NF-MWCNT. $E_{dep}$ : -0,3 V; $t_{dep}$ : 60 s.....	90
<b>Figura 37.</b> Otimização dos parâmetros de SWV (A: frequência, B: amplitude e C: incremento de potencial) para 100 μmol L <sup>-1</sup> de TNT em 0,1 mol L <sup>-1</sup> de KCl (1% ACN) em eletrodo de carbono vítreo modificado com F-MWCNT. $E_{dep}$ : -1,2 V; $t_{dep}$ : 60 s.....	91
<b>Figura 38.</b> Estudo de repetibilidade (n = 15) para 1 (—), 30 (—), 50 (—) e 100 μmol L <sup>-1</sup> (—) de TNT sob as condições otimizadas apresentadas na Tabela 13 para GCE modificado com NF-MWCNT (A) e F-MWCNT (B). ....	93
<b>Figura 39.</b> Curvas de faixa linear registradas por SWV-AdS para TNT em A: NF-MWCNT (0,5, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 125 e 150 μmol L <sup>-1</sup> ) e B: F-MWCNT (5, 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 125, 200, 250, 400 e 600 μmol L <sup>-1</sup> ) sob condições otimizadas apresentadas na Tabela 13. ....	94

**Figura 40.** Curvas registradas por SWV-AdS para TNT em A: NF-MWCNT (1, 5, 10, 15 e 20  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) e B: F-MWCNT (5, 15, 20, 30, 40 e 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) sob condições otimizadas apresentadas na Tabela 13. Linha pontilhada corresponde ao branco.....96

**Figura 41.** SWV-AdS registrada para simulação de manuseio de TNT, coletado em diferentes superfícies usando-se GCE modificado com NF-MWCNT em KCl 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  (1% ACN) sob condições otimizadas apresentadas na Tabela 13.....98

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Lista de reagentes utilizados no presente trabalho e sua procedência. ....	28
<b>Tabela 2.</b> Moléculas estudadas e os respectivos eletrólitos suporte utilizados neste trabalho. ....	40
<b>Tabela 3.</b> Inclinações de reta e coeficiente de correlação para a variação em volume de MWCNTs. ....	44
<b>Tabela 4.</b> Inclinações de reta e coeficiente de correlação para a variação no número de camadas de MWCNTs. Volume: 10 µL. ....	44
<b>Tabela 5.</b> Valores de variação de potenciais de pico anódico e catódico para as espécies fenólicas utilizando-se nanotubos de carbono antes e após funcionalização. ....	47
<b>Tabela 6.</b> Porcentagem de aumento nos valores de corrente de pico para os analitos estudados usando NF-MWCNTs em comparação com F-MWCNTs. ....	48
<b>Tabela 7.</b> Condições ótimas de trabalho para os analitos estudados. ....	60
<b>Tabela 8.</b> Valores de inclinação das retas e coeficiente de correlação linear obtido por meio das curvas de calibração para os diferentes analitos. ....	64
<b>Tabela 9.</b> Características analíticas obtidas com o uso de GCE modificado com NF-MWCNTs na determinação dos compostos descritos por BIA-AMP. ....	65
<b>Tabela 10.</b> Concentração total de metais encontrada nos MWCNTs e DWCNTs antes e após funcionalização ácida. ....	79
<b>Tabela 11.</b> Valores de rugosidade encontrados para os MWCNTs a partir das imagens de AFM. ....	82
<b>Tabela 12.</b> Desvios padrão relativos obtidos a partir dos testes de repetibilidade apresentados na Figura 33. ....	85
<b>Tabela 13.</b> Parâmetros de SWV-AdS otimizados para a análise de TNT em diferentes superfícies eletródicas. ....	92
<b>Tabela 14.</b> Resumo das características analíticas do método proposto. ....	97
<b>Tabela 15.</b> Quantidades de TNT obtidas nos testes de simulação de seu manuseio em diferentes superfícies. ....	99

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

**$\Delta E_p$ :** variação do potencial de pico

**$\Delta E_s$ :** incremento de potencial

**$a$ :** amplitude de aplicação de pulsos de potencial

**ACN:** acetonitrila

**AFM:** microscopia de força atômica, do inglês, “*Atomic Force Microscopy*”

**ATR:** modo de reflexão total atenuada, do inglês, “*Attenuated Total Reflectance*”

**BIA:** sistema de análise por injeção em batelada, do inglês “*Batch Injection Analysis*”

**BIA-AMP:** sistema de análise por injeção em batelada, do inglês “*Batch Injection Analysis*” com detecção amperométrica

**BOPE-PMMG:** Batalhão de Operações Policiais Especiais da Polícia Militar de Minas Gerais

**BR:** solução tampão Britton-Robinson

**CD-Rs:** disco compacto gravável, do inglês “*Compact Disc - Recordable*”

**CF:** ciprofloxacina

**CNT:** nanotubos de carbono, do inglês “*Carbon Nanotubes*”

**CPE:** elemento de fase constante

**CT:** catecol

**CVD:** deposição por vapor químico, do inglês “*Chemical Vapor Deposition*”

**DMF:** dimetilformamida



**DP:** dopamina

**DWCNT:** nanotubos de carbono de parede dupla, do inglês “*Double-walled Carbon Nanotubes*”

**EA:** eletrodo auxiliar

**$E_{\text{dep}}$ :** potencial de deposição

**EDS:** Espectroscopia de energia dispersiva, do inglês “*Energy Dispersive Spectroscopy*”

**EIS:** espectroscopia de impedância eletroquímica, do inglês “*Electrochemical Impedance Spectroscopy*”

**EQM:** eletrodos quimicamente modificados

**ER:** eletrodo de referência

**ET:** eletrodo de trabalho

**$f$ :** frequência de aplicação de pulsos de potencial

**F-MWCNT:** nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados, do inglês “*Functionalized Multi-walled Carbon Nanotubes*”

**GCE:** eletrodo de carbono vítreo, do inglês, “*Glassy Carbon Electrode*”

**HQ:** hidroquinona

**ICP-MS:** espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente, do inglês “*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*”

**ICP OES:** espectrometria ótica de emissão com fonte de plasma acoplado indutivamente, do inglês “*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*”

**$I_p$ :** corrente de pico

**IR:** espectroscopia de infravermelho, do inglês *“Infrared Spectroscopy”*

**LOD:** limite de detecção, do inglês *“Limit of Detection”*

**LOQ:** limite de quantificação, do inglês *“Limit of Quantification”*

**L-DWCNT:** nanotubos de carbono de parede dupla de maior comprimento, do inglês *“Larger Double-walled Carbon Nanotubes”*

**MWCNT:** nanotubos de carbono de paredes múltiplas, do inglês *“Multi-walled Carbon Nanotubes”*

**NF-MWCNT:** nanotubos de carbono de paredes múltiplas não funcionalizados, do inglês *“Non-Functionalized Multi-walled Carbon Nanotubes”*

**OCP:** potencial de circuito aberto, do inglês *“Open Circuit Potential”*

**OM:** omeprazol

**PETN:** tetranitrato de pentaeritrina, do inglês *“Pentaerythritol Tetranitrate”*

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

**rpm:** rotações por minuto

**R<sub>s</sub>:** resistência da solução

**RSD:** desvio padrão relativo, do inglês *“Relative Standard Deviation”*

**S-DWCNT:** nanotubos de carbono de parede dupla de menor comprimento, do inglês *“Shorter Double-walled Carbon Nanotubes”*

**SEM:** microscopia eletrônica de varredura, do inglês *“Scanning Electron Microscopy”*

**SWV-AdS:** voltametria de onda quadrada com redissolução adsortiva, do inglês *“Square-wave Adsorptive Stripping Voltammetry”*

**SWCNT:** nanotubos de carbono de paredes simples, do inglês “*Single-walled Carbon Nanotubes*”

**SWV:** voltametria de onda quadrada, do inglês “*Square-wave Voltammetry*”

**TBHQ:** tert-butil-hidroquinona

**t<sub>dep</sub>:** tempo de deposição

**TNT:** 2,4,6-trinitrotolueno

**v:** velocidade de varredura

**XRD:** difratômetro de raios X, do inglês, “*X-ray diffractometer*”

**Z<sub>w</sub>:** impedância de Warburg

## Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>18</b>
1.1	Considerações Gerais.....	18
1.2	Eletrodos quimicamente modificados (EQM) .....	19
1.3	Nanotubos de carbono (CNTs) .....	21
1.4	Funcionalização dos CNTs por tratamento ácido .....	23
1.5	Aplicações eletroquímicas .....	24
<b>2</b>	<b>Objetivos .....</b>	<b>26</b>
2.1	Objetivo Geral.....	26
2.2	Objetivos Específicos .....	26
<b>3</b>	<b>Procedimento Experimental.....</b>	<b>28</b>
3.1	Reagentes e soluções .....	28
3.2	Instrumentação .....	30
3.3	Medidas eletroquímicas .....	30
3.4	Funcionalização dos MWCNTs e DWCNTs .....	30
3.5	Preparo dos Eletrodos Modificados .....	31
3.6	Medidas Amperométricas .....	33
3.7	Medidas Voltamétricas .....	34
3.8	Caracterização dos MWCNTs .....	35
3.8.1	<i>Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)</i> .....	35
3.8.2	<i>Espectroscopia de infravermelho (IR)</i> .....	35
3.8.3	<i>Espectroscopia Raman</i> .....	36
3.8.4	<i>Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)</i> .....	36
3.8.5	<i>ICP OES e ICP-MS</i> .....	36
3.8.6	<i>Difração de raios X (XRD)</i> .....	36
3.8.7	<i>Microscopia de força atômica (AFM)</i> .....	37

<b>4</b>	<b>Resultados e Discussões .....</b>	<b>38</b>
4.1	Medidas eletroquímicas para oxidação de CT, DP, HQ, TBHQ, CF e OM .....	38
4.1.1	<i>Otimização do eletrólito suporte.....</i>	38
4.1.2	<i>Otimização quanto ao filme de MWCNTs.....</i>	41
4.1.3	<i>Avaliação do desempenho dos sensores.....</i>	44
4.1.3.1	<i>Voltametria cíclica .....</i>	44
4.1.3.2	<i>Avaliação da cinética eletródica.....</i>	48
4.1.3.3	<i>Efeito da área eletroativa.....</i>	53
4.1.3.4	<i>Respostas amperométricas .....</i>	54
4.1.4	<i>Conclusões parciais .....</i>	65
4.2	Investigação do efeito das propriedades dos CNTs no desempenho analítico .....	66
4.2.1	<i>Caracterização eletroquímica.....</i>	66
4.2.2	<i>Caracterizações espectroscópicas (IR e Raman).....</i>	68
4.2.3	<i>Caracterização por microscopia (SEM) .....</i>	71
4.2.4	<i>Conclusões parciais .....</i>	72
4.3	Estudo e aplicação dos EQMs no processo de redução de TNT.....	72
4.3.1	<i>Comportamento dos eletrodos modificados na redução de TNT.....</i>	72
4.3.1.1	<i>Voltametria cíclica .....</i>	72
4.3.1.2	<i>Espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....</i>	76
4.3.1.3	<i>Caracterização por difração de raios X (XRD) .....</i>	78
4.3.1.4	<i>Determinação de impurezas metálicas - ICP OES e ICP-MS em CNTs.....</i>	79
4.3.1.5	<i>Microscopia de força atômica (AFM).....</i>	81
4.3.2	<i>Conclusões parciais .....</i>	82
4.3.3	<i>Aplicação forense dos sensores.....</i>	83
4.3.4	<i>Conclusões parciais .....</i>	99
<b>5</b>	<b>Conclusões.....</b>	<b>100</b>
	<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>102</b>
	<b>Artigos publicados.....</b>	<b>120</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Considerações Gerais

O uso de medidas elétricas para fins analíticos tem sido explorado para aplicações diversas, incluindo monitoramento ambiental, controle de qualidade industrial e análises biomédicas. O surgimento de ultramicroeletrodos, o aprimoramento no design de superfícies eletródicas, o uso de componentes biológicos e transdutores eletroquímicos e o desenvolvimento de técnicas voltamétricas para análise de níveis ultratrazo levaram a um aumento substancial na popularidade da eletroanálise (WANG, 2006).

O emprego da eletroanalítica fornece algumas características vantajosas no desenvolvimento de um método analítico, as quais vem sendo buscadas como diferenciais dos métodos usuais, como por exemplo portabilidade, baixo custo (quando comparado a técnicas cromatográficas), elevada sensibilidade e detectabilidade nas determinações (BARD; FAULKNER, 2001; BRETT; BRETT, 1996), possibilidade de miniaturização dos eletrodos e uso de diferentes materiais podendo ser de baixo custo e/ou reaproveitáveis. Como materiais utilizados para a análise de pequenos volumes pode-se citar o uso de eletrodos de películas metálicas como ouro ou prata aproveitados de CD-Rs (ANGNES et al., 2000; RICHTER et al., 2004), fios de ouro (WANG; GRÜNDLER, 2003), platina (LI et al., 1999), amalgama de prata (GAJDÁR; BAREK; FISCHER, 2019; SILVA; DE SOUZA, 2018), fibra de carbono (MOHAMMADZADEH K, 2019; PARK; EUN, 2016) eletrodos de pasta de carbono (ONI; WESTBROEK; NYOKONG, 2003), diamante dopado com boro (COBB; AYRES; MACPHERSON, 2018; OLIVEIRA et al., 2016; ROCHA et al., 2020) compósitos de grafite (O'HARE; MACPHERSON; WILLOWS, 2002) e os nanotubos de carbono (FELIX et al., 2016; MONTES et al., 2014; WILDGOOSE et al., 2006).

Nanomateriais tem sido cada vez mais empregados na fabricação de sensores diversos nas últimas décadas. A possibilidade de utilizar materiais nanoestruturados no desenvolvimento de sensores eletroquímicos e promovendo melhoria no seu desempenho tem atraído atenção de diversas áreas de atuação como, por exemplo, em diagnósticos clínicos, indústria de alimentos, fármacos e ambiental. A utilização de materiais nanoestruturados como material eletródico em eletroanálise oferece propriedades únicas a estes materiais, tais como aumento no transporte de massa, elevada área superficial e maior relação sinal-ruído (diminuição da corrente residual). A elevada área superficial de eletrodos com dimensão micro ou nanométrica, oferece ainda

valores de densidade de corrente (amperes por unidade de área) muito maiores do que eletrodos de dimensão convencional (macroeletrodos) (PAIXÃO; BERTOTTI, 2009).

## 1.2 Eletrodos quimicamente modificados (EQM)

A denominação de eletrodos quimicamente modificados (EQMs) foi dada em 1975 por Murray e colaboradores (MOSES; WLER; MURRAY, 1975). Trata-se da imobilização de espécies quimicamente ativas sobre uma superfície eletródica, alterando-se a reatividade e seletividade do substrato base após sua modificação. Os EQMs podem ser desenvolvidos visando-se aumento na taxa de transferência de elétrons, eletrocatalise, possibilidade de pré-concentração de espécies em solução, dentre outras características (BAIG; SAJID; SALEH, 2019; NOSSOL, 2009; POURNARA et al., 2019; SRIVASTAVA et al., 2019). EQMs podem ser usados para fins diversos, como em estudos de eletrocatalise e de cinética de transferência de elétrons, permeação de membranas, fotoeletroquímica, dentre outros, no entanto, se destaca seu uso em eletroanálise (DE FÁTIMA BRITO SOUZA, 1997).

Os CNTs tem sido amplamente utilizados na área da eletroquímica como modificadores de eletrodos principalmente devido ao seu suposto efeito eletrocatalítico, que proporciona algumas vantagens na eletroanálise, assim como diminuição nos sobrepotenciais, além de melhora nas respostas de corrente e ganho em sensibilidade (BANKS et al., 2006; CARDOSO et al., 2015; STEFANO et al., 2017a; WANG, 2005).

A preparação de EQMs pode ser realizada de diferentes maneiras, sendo necessário a presença de um substrato base o qual possua características eletroquímicas apropriadas, dentre os mais amplamente utilizados estão ouro, platina, pasta de carbono e carbono vítreo. O carbono vítreo apresenta excelentes propriedades mecânicas e elétricas, além de uma amplo intervalo de potencial de trabalho, resistência ao ataque de solventes e boa performance em eletroanálise, isto faz deste material um ótimo substrato na fabricação de eletrodos quimicamente modificados (DEKANSKI et al., 2001; WANG, 2006).

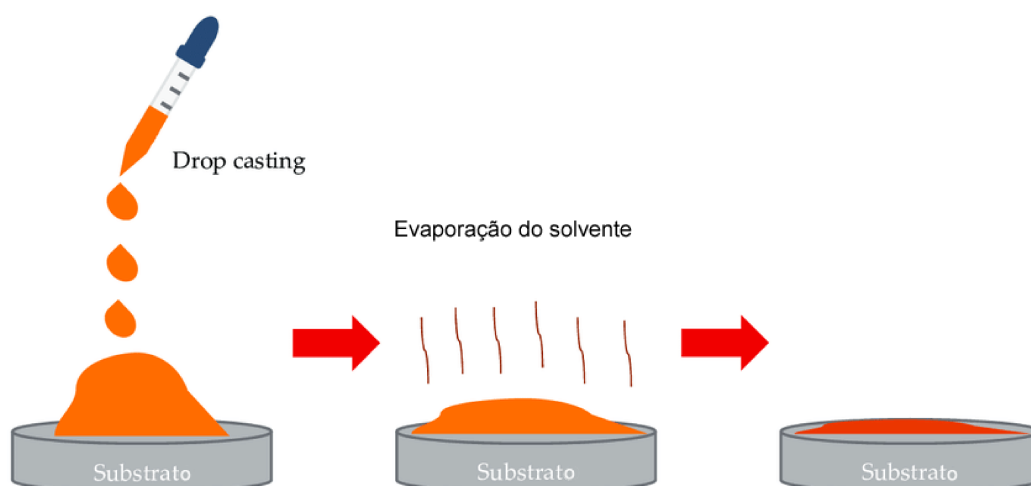
Além do substrato, necessita-se de um modificador o qual será imobilizado na superfície do substrato. Os modificadores mais amplamente utilizados são o grafeno, o *carbon black*, óxidos e partículas metálicas, nanotubos de carbono, dentre outros. Os métodos de imobilização podem ser por adsorção, formação de compósitos, no qual o substrato é geralmente carbono em pó, e o compósito consiste na mistura entre substrato e modificador, formação de ligação

covalente e por recobrimento com membranas poliméricas (DE FÁTIMA BRITO SOUZA, 1997).

Alguns dos procedimentos são descritos na literatura para a inserção de CNTs em substratos eletródicos, principalmente na forma de pasta misturada com óleo mineral (eletrodos de pasta de carbono), misturada com tintas condutoras para produzir eletrodos impressos e como filmes, especialmente sobre eletrodos de carbono vítreo. O último procedimento é mais comumente aplicado em eletroanálise, e os CNTs são dispersados em dimetilformamida (DMF) ou solubilizados em Nafion para posteriormente serem adicionados em uma superfície de carbono vítreo por método *dropcasting* (VALCÁRCEL; CÁRDENAS; SIMONET, 2007). No entanto, devido à dificuldade de dispersão dos CNTs, sua manipulação é dificultada, e o processo de funcionalização é comumente realizado antes de sua dispersão nos solventes (GONZÁLEZ-SEGURA et al., 2012; PIFFERI et al., 2014; VALCÁRCEL; CÁRDENAS; SIMONET, 2007).

A modificação por adsorção vem sendo bastante utilizada por sua simplicidade, e o uso de CNTs como modificador leva à formação de modificações estáveis, com baixa probabilidade de dessorção do modificador prejudicando a reprodutibilidade do sinal analítico durante a análise (LIMA, 2017). O método utilizado neste trabalho foi o denominado *dropcasting* (Figura 1), o qual é um método de modificação por adsorção, neste método, uma gota da dispersão do modificador é transferida para a superfície e a secagem pode ocorrer de diversas maneiras, incluindo filtração à vácuo e evaporação (MUHLBAUER; GERHARDT, 2012; MUHLBAUER; JOSHI; GERHARDT, 2013) .

**Figura 1.** Esquema representativo do método de modificação do eletrodo por *dropcasting*.



**Fonte:** adaptado de (BORMASHENKO; BORMASHENKO; FRENKEL, 2019)

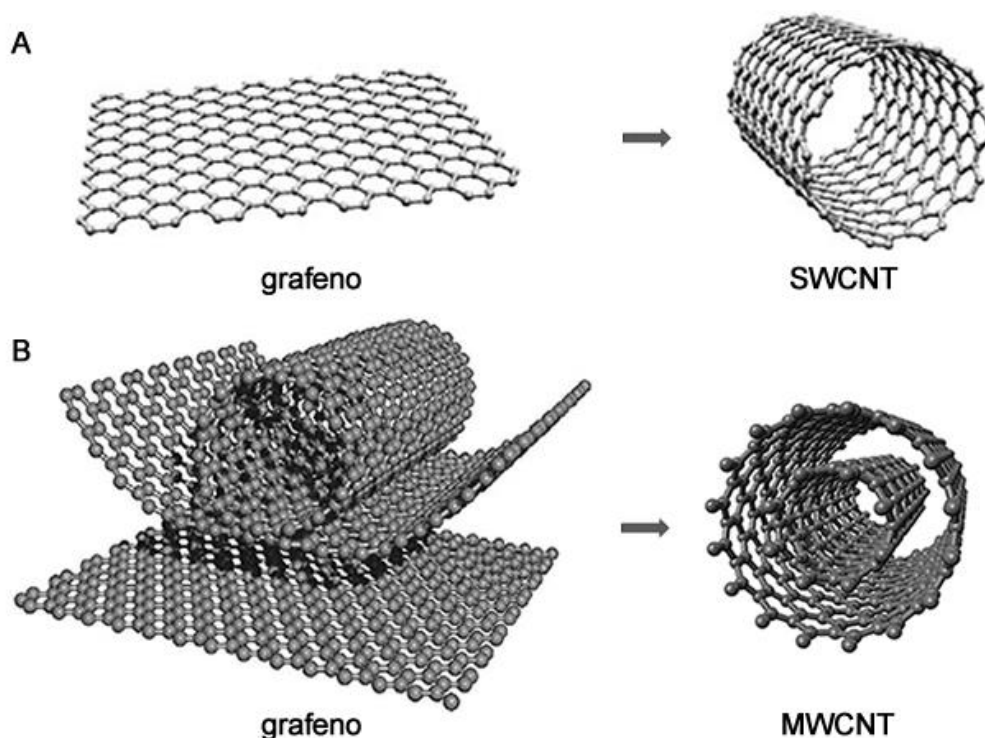


### 1.3 Nanotubos de carbono (CNTs)

Nanotubos de carbono (CNTs) são materiais amplamente utilizados no desenvolvimento de sensores eletroquímicos (BOZAL-PALABIYIK et al., 2013; CAÑETE-ROSALES et al., 2012; JI et al., 2010; MOUTAB SAHIHAZAR et al., 2019; PUMERA, 2012; PÉREZ-LÓPEZ; MERKOÇI, 2012). As características únicas dos CNTs, incluindo diâmetro na escala nanométrica, peso ultraleve e grande área superficial específica, potencial eletrostático neutro e capacidade de transporte de fármacos fazem deste material muito atrativo para este fim (MEHRA; JAIN, 2014). Este material apresenta propriedades de grande interesse, especialmente nos campos da física, química e ciências de materiais. Sua alta estabilidade química, condutividade elétrica e excepcional força mecânica o tornam alvo de vários estudos, incluindo pesquisas na área de sensores eletroquímicos (MERKOÇI et al., 2005; RIVAS et al., 2017; SHANTA et al., 2017).

Trata-se de estruturas cilíndricas formadas por folhas de grafeno (Figura 2), compostas por retículos hexagonais de carbonos  $sp^2$ , enroladas concêntricamente sem emendas, possuindo vários nanômetros de diâmetro e alguns microns de comprimento, e que vem sendo explorados desde a sua descoberta, em 1991 por Iijima e empregados para usos diversos desde então (IIJIMA, 1991). Os nanotubos podem ser formados por uma única folha de grafeno, como observado na Figura 2A, e são então denominados nanotubos de carbono de paredes simples, do inglês “*single-walled carbon nanotubes* - SWCNT” ou mais de uma folha enroladas concêntricamente, como observado na Figura 2B, denominadas então nanotubos de carbono de paredes múltiplas, do inglês “*multi-walled carbon nanotubes* - MWCNT”, neste caso, a interação existente entre os tubos é do tipo Van der Waals (IIJIMA, 2002; THOSTENSON; REN; CHOU, 2001). Dentre os MWCNTs, encontram-se os DWCNTs (nanotubos de carbono de parede dupla, do inglês, *double-walled carbon nanotubes*), que são aqueles que possuem apenas duas folhas de grafeno tubulares enroladas concêntricamente, e vem sendo explorados mais recentemente (LIMA et al., 2019).

**Figura 2.** Estruturas dos nanotubos de carbono de paredes simples (A) e múltiplas (B) a partir de folhas de grafeno.



**Fonte:** adaptado de VIDU et al., 2014.

Os nanotubos de carbono podem ser produzidos por diferentes métodos, dentre eles se destacam a descarga por arco elétrico (*carbon arc method*), que envolve a sublimação do carbono causada pela alta temperatura atingida após uma descarga elétrica entre dois eletrodos de grafite (KRÄTSCHMER et al., 1990; LIU et al., 2004), ablação por laser, na qual um laser pulsado e focalizado vaporiza o carbono a partir de um disco de grafite a temperatura controlada a 1200 °C sendo os CNTs condensados em uma superfície coletora refrigerada de cobre (GUO et al., 1995; WANG, 2005), ou por deposição por vapor químico ou CVD, do inglês “*chemical vapor deposition*” (CASSELL et al., 1999). Este último produz CNTs através da decomposição de gases contendo átomos de carbono na superfície de catalisadores metálicos, comumente nanopartículas de Fe, Ni, Mo e Co. O uso destes catalisadores faz com que estes metais se tornem impurezas nos CNTs (JAURIS et al., 2011; MENDOZA et al., 2005; PUMERA; IWAI, 2009). Os MWCNTs obtidos cataliticamente contém metais residuais entre as camadas dos nanotubos (JONES et al., 2007; PUMERA, 2007).

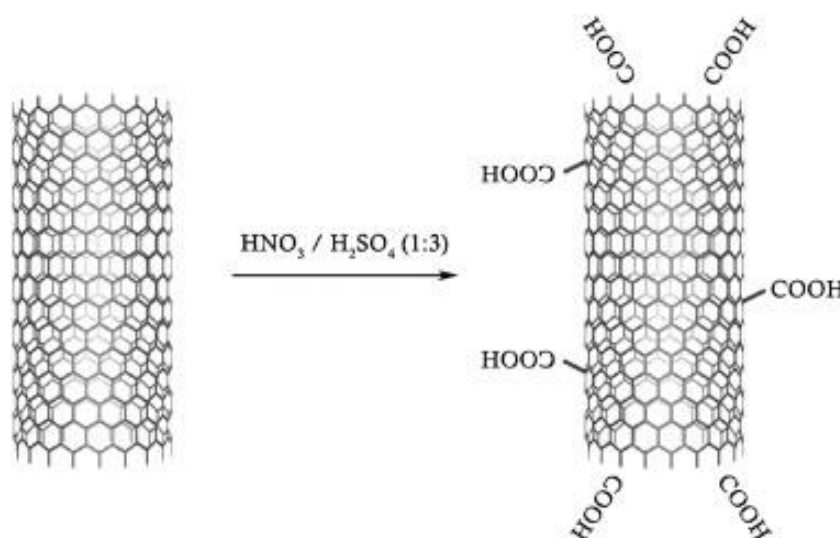
A presença de impurezas metálicas pode afetar significativamente a estabilidade das nanoestruturas de carbono e, conseqüentemente, a repetibilidade dos experimentos

(ALWARAPPAN et al., 2009) e pode até mesmo controlar as propriedades eletroquímicas dos materiais de carbono (WANG et al., 2016). Alguns estudos atribuem o efeito eletrocatalítico observado nas nanoestruturas de carbono a impurezas de óxido de ferro (BANKS et al., 2006; KRUUSMA et al., 2007; SLJUKIĆ; BANKS; COMPTON, 2006), ou nanopartículas de cobre metálico, os quais ficam ocluídos dentro das paredes dos CNTs (DAI; WILDGOOSE; COMPTON, 2006). Uma forma de purificação dos CNTs após sua produção consiste na funcionalização deste material. A funcionalização pode ocorrer através de suas paredes, pontas ou por encapsulamento e tem sido vista como uma forma potencial de se explorar os CNTs (DE SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).

#### 1.4 Funcionalização dos CNTs por tratamento ácido

Na funcionalização de CNTs, átomos ou moléculas podem ser adsorvidos ou ligados a este nanomaterial alterando então suas propriedades originais. Pode-se realizar a funcionalização de CNTs pela adsorção de átomos ou moléculas (FAGAN et al., 2004a; MICKELSON et al., 1999), dopagens substitucionais dos tubos (BAIERLE et al., 2001; CHOI et al., 2000), deformações estruturais (FAGAN; DA SILVA; MOTA, 2003; ZHAO et al., 2004) ou ainda por adsorção de grupos químicos (FAGAN et al., 2004). Esta última forma de funcionalização vem sendo intensamente analisada e, por meio desta, ligam-se grupos químicos covalentemente à superfície dos tubos, destacando-se grupos COOH (considerado grupo padrão para este propósito) como observado na Figura 3 (DE SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).

**Figura 3.** Esquema ilustrativo de funcionalização química de nanotubos de carbono.



**Fonte:** adaptado de (BIKIARIS et al., 2008)

A funcionalização química dos CNTs pode ser realizada usando-se ácidos concentrados ( $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) sob aquecimento ou sonicação. Como resultado deste tratamento ácido, ocorre abertura das pontas dos CNTs e surgem defeitos na estrutura  $\text{sp}^2$  dos CNTs e grupos carboxílicos, cetonas e álcoois são inseridos na superfície dos CNTs, os quais podem ser detectados por espectroscopia Raman, os valores de  $I_D/I_G$ , correlacionam as intensidades da banda D e G obtidas pelo espectro Raman, uma maior relação  $I_D/I_G$  está relacionada a um maior número de defeitos estruturais (CARDOSO et al., 2015; GONZÁLEZ-SEGURA et al., 2012; MARTINS FERREIRA et al., 2010). A inserção destes grupos faz com que ocorra um aumento na polaridade desta estrutura, aumentando sua solubilidade em solventes polares (BANKS et al., 2006; GONZÁLEZ-SEGURA et al., 2012). Além disso, este tratamento ácido remove uma série de impurezas que podem estar presentes nos CNTs, originados do seu processo de produção, assim como fulerenos, carbono amorfo e resíduos de catalisadores utilizados neste processo (VALCÁRCEL; CÁRDENAS; SIMONET, 2007).

A presença de impurezas metálicas é reduzida quando os CNTs passam por processos de tratamento ácido, no entanto, uma completa eliminação destas impurezas não ocorre (PUMERA, 2007; STEFANO et al., 2017; BANKS et al., 2006). Metais residuais presentes na estrutura dos CNTs podem afetar a resposta eletroquímica obtida para moléculas como a hidrazina (BANKS et al., 2006), peróxido de hidrogênio (SLJUKIĆ; BANKS; COMPTON, 2006), peróxidos orgânicos (STUART; PUMERA, 2010), glicose (BATCHELOR-MCAULEY et al., 2008; SIEGERT et al., 2009), aminoácidos (PUMERA; IWAI; MIYAHARA, 2009), sulfetos (CHNG; PUMERA, 2011), glutatona (AMBROSI; PUMERA, 2010), e dopamina e adenosina (GOYAL; SINGH, 2008). Com os CNTs sendo considerados como livres de resíduos metálicos, ou tendo a contribuição destes resíduos negligenciada na eletroquímica de um sensor baseado em CNTs, tem-se atribuído sua atividade eletrocatalítica à presença de planos de borda nas extremidades dos tubos e a defeitos em sua estrutura (BANKS et al., 2006; VALCÁRCEL; CÁRDENAS; SIMONET, 2007).

### 1.5 Aplicações eletroquímicas

O uso de eletrodos de carbono vítreo modificados com nanotubos de carbono aumentou significativamente nas últimas décadas. Esta procura se deu, provavelmente devido à busca de sensores com propriedades desejadas como a eletrocatalise por exemplo. Nanotubos de carbono são conhecidos por suas propriedades eletrocatalíticas, incluindo diminuição nos

sobrepotenciais e aumento nas respostas de corrente de pico (BANKS et al., 2006; BEITOLLAHI et al., 2019; RODRÍGUEZ; RUBIANES; RIVAS, 2008).

Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) têm sido muito usados como modificadores no desenvolvimento de sensores eletroquímicos aplicados na determinação de compostos de interesse farmacêutico, como a epinefrina (BEITOLLAHI; SHEIKHSHOAIE, 2011), acetaminofeno (BEITOLLAHI et al., 2012), norepinefrina (BEITOLLAHI; MOHAMMADI, 2013), levodopa (BEITOLLAHI; MOSTAFAVI, 2014), carbidopa (BEITOLLAHI; MOSTAFAVI, 2014) dopamina (DP) (WANG et al., 2003; WU; FEI; HU, 2003), ciprofloxacina (CF) (GAYEN; CHAPLIN, 2016; STEFANO et al., 2016), e omeprazol (OM) (KAROLIA; TIWARI; JAIN, 2015), assim como antioxidantes como pirogalol (ZIYATDINOVA et al., 2012), hidroquinona (HQ) (QI; ZHANG, 2005), catecol (CT) (CARDOSO et al., 2015; XU et al., 2004) e tert-butil-hidroquinona (TBHQ) (CARDOSO et al., 2015). Nenhum trabalho anterior a esta tese relatou o efeito de impurezas metálicas em nanotubos de carbono não funcionalizados (NF-MWCNTs) para os analitos anteriormente mencionados, com exceção de dopamina em eletrodo modificado com nanotubos de carbono de paredes simples (GOYAL; SINGH, 2008). Além disto, investigações sobre o efeito de impurezas metálicas em NF-MWCNTs no desenvolvimento de sensores amperométricos também não foram reportados.

Os processos eletroquímicos do explosivo 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) são amplamente investigados devido ao seu perfil voltamétrico (YU et al., 2017) e devido a questões forenses (DE ARAUJO et al., 2018; PEREIRA DE OLIVEIRA et al., 2018). O uso de eletrodo de carbono vítreo (GCE) modificado com CNTs para a determinação de TNT fornece medidas voltamétricas por redissolução adsortiva mais sensíveis, uma vez que se observa uma forte acumulação desta molécula na superfície do eletrodo (HRAPOVIC et al., 2006; O'MAHONY; WANG, 2013; WANG; HOCEVAR; OGOREVC, 2004). Embora outros trabalhos mostrem o uso de CNTs, entre outros nanomateriais de carbono, para a detecção de TNT com alta sensibilidade, até onde se sabe, não há investigação que elucide como os CNTs afetam a resposta eletroquímica do TNT.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o efeito de impurezas metálicas residuais presentes nos MWCNTs sem purificação prévia e após tratamento ácido (funcionalização), incluindo efeitos de área superficial e propor o uso dos MWCNTs sem tratamento ácido como modificador da superfície de um eletrodo de carbono vítreo no desenvolvimento de sensores amperométricos e voltamétricos altamente sensíveis para determinação de diversas moléculas, incluindo fármacos como ciprofloxacina (CF) e omeprazol (OM), antioxidantes como catecol (CT), dopamina (DP), hidroquinona (HQ) e tert-butil-hidroquinona (TBHQ) e explosivos como o 2,4,6-trinitrotolueno (TNT).

### 2.2 Objetivos Específicos

- Funcionalização dos MWCNTs por meio de tratamento ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ ) e remoção de impurezas metálicas;
- Modificação de eletrodo de carbono vítreo com dispersão de MWCNTs antes e após o processo de funcionalização por método *dropcasting*.
- Aplicação do eletrodo de carbono vítreo modificado com MWCNTs funcionalizados e não funcionalizados no desenvolvimento de sensores amperométricos para a oxidação de moléculas diversas dentre compostos fenólicos (CT, DP, HQ e TBHQ) e fármacos (CF e OM) para comparação do desempenho dos dois sensores obtidos;
- Caracterização dos nanomateriais e das superfícies modificadas por técnicas microscópicas de alta resolução;
- Avaliação de propriedades como condutividade e resistência à transferência de carga destes materiais através das técnicas de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica;

- Avaliação do efeito de impurezas metálicas e área superficial na determinação destas moléculas;
- Aplicação do sensor modificado no processo eletroquímico de redução de TNT avaliando-se o comportamento de ambas as superfícies modificadas usando-se voltametria de onda quadrada por redissolução catódica;
- Determinação de resíduos de TNT coletados após manuseio de amostras para aplicação do sensor desenvolvido.

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Reagentes e soluções

Nanotubos de carbono comerciais sem tratamento prévio com diferentes tamanhos foram utilizados neste trabalho, MWCMTs (D x L 6 - 9 nm x 5  $\mu$ m, > 95%) e DWCNTs de diferentes comprimentos (S-DWCNTs referente ao de menor comprimento: D x L 3,5 nm x 3  $\mu$ m, > 95% e L-DWCNT referente ao de maior comprimento: D x L 3,5 nm x 1 – 10  $\mu$ m, > 95%), todos foram obtidos da empresa Aldrich® de Milwaukee, Wisconsin, Estados Unidos. Todos os reagentes utilizados neste trabalho apresentaram grau de pureza analítico e foram usados sem purificação prévia. A Tabela 1 lista os reagentes usados neste estudo com suas respectivas procedências e grau de pureza.

**Tabela 1.** Lista de reagentes utilizados no presente trabalho e sua procedência.

Reagente	Fórmula química	Fabricante	Pureza (%)
2,4,6-trinitrotolueno	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	BOPE-PMMG	96
Acetonitrila	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	Neon	99,5
Ácido acético	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Carlo Erba	99,7
Ácido bórico	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	QM	99,8
Ácido clorídrico	HCl	Vetec	37
Ácido fosfórico	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Impex	85
Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	Synth	65
Ácido perclórico	HClO <sub>4</sub>	Reagen	70
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Vetec	97,5
Álcool etílico	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Dinamica	95,5
Catecol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Acros	99
Ciprofloxacina	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	Fluka Analytical	98
Cloreto de potássio	KCl	Synth	99
Dimetilformamida	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	Merck	99,5
Dopamina	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	99
Ferricianeto de potássio	C <sub>6</sub> N <sub>6</sub> FeK <sub>3</sub>	Proquimios	99
Ferrocianeto de potássio	C <sub>6</sub> N <sub>6</sub> FeK <sub>4</sub>	CAAL	98,5
Hidroquinona	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	Vetec	99



Hidróxido de sódio	NaOH	Dinamica	97
Omeprazol	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	Sigma-Aldrich	99
Óxido de alumínio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Buehler	99,5
Peróxido de hidrogênio	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Química Moderna	30
PETN	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	BOPE-PMMG	96
<i>tert</i> -butil-hidroquinona	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	Fluka Analytical	98

**BOPE-PMMG:** Batalhão de Operações Policiais Especiais da Polícia Militar de Minas Gerais.

**PETN:** Tetranitrato de pentaeritrina

Os explosivos 2,4,6-trinitrolueno (TNT) e tetranitrato de pentaeritrina (PETN) foram obtidos pela sua apreensão realizada pelo Esquadrão de Bombas do Batalhão de Operações Especiais da Polícia Militar de Minas Gerais.

Os ácidos fosfórico, bórico e acético glacial, juntamente com hidróxido de sódio foram usados no preparo da solução tampão universal Britton-Robinson, a qual foi utilizado neste trabalho em concentração de 0,12 mol L<sup>-1</sup>.

Todas as soluções estoque usadas neste trabalho foram preparadas em eletrólito suporte adequado para cada molécula. Para a análise dos compostos fenólicos (CT, DP, HQ e TBHQ), uma solução estoque em concentração de 10 mmol L<sup>-1</sup> foi preparada antes da realização dos experimentos, dissolvendo-se uma quantidade adequada do sólido em HClO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. As soluções estoque (1 mmol L<sup>-1</sup>) de CF e OM foram preparadas em solução tampão BR 0,12 mol L<sup>-1</sup> e as soluções de TNT foram preparadas dissolvendo-se o sólido em acetonitrila, obtendo-se uma solução estoque concentrada (10 mmol L<sup>-1</sup>), e posterior diluição em eletrólito suporte (KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>). Todas as soluções foram preparadas logo antes de seu uso.

No teste de simulação do manuseio de TNT, 10 mg do sólido foi atritado em superfícies diversas com as quais possivelmente se encontraria este tipo de amostra em uma cena de crime, tais como superfícies metálicas, mesa de laboratório, notas de dinheiro e mãos. O excesso do sólido foi removido e os resíduos foram então coletados com o auxílio de um swab comercial, o qual consistiu em uma haste de madeira com ponta de algodão para coleta de amostras, umedecido com água e, em seguida, submerso em uma solução de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> contendo 10% de acetonitrila. Após agitação vigorosa, a solução foi transferida para uma célula eletroquímica para realizar as leituras voltamétricas. Um total de 6 amostras foram analisadas, incluindo-se uma amostra composta por uma mistura de TNT e PETN (1:1).

### 3.2 Instrumentação

Todas as soluções usadas neste trabalho foram preparadas utilizando-se água deionizada de alta pureza a partir de um sistema de purificação Milli-Q<sup>®</sup> da Millipore, de Bedford em Massachusetts, Estados Unidos de resistividade maior que 18 M $\Omega$  cm. Todos os reagentes foram usados sem purificação prévia.

Um banho ultrassônico UltraCleaner 1400A da Unique (São Paulo, Brasil) foi utilizado para dissolver os sólidos utilizados neste trabalho e na limpeza da superfície do eletrodo de carbono vítreo.

Neste trabalho foi utilizado um potenciostato/galvanostato  $\mu$ -Autolab<sup>®</sup> Tipo III da Eco Chemie (Utrecht, Holanda) controlado pelo software NOVA<sup>®</sup> (versão 1.11) com interface a um computador com sistema operacional Windows<sup>®</sup> 10. As medidas eletroquímicas realizadas *in loco* na determinação de TNT foram realizadas utilizando-se um bipotenciostato portátil Dropsens  $\mu$ STAT200 da Dropsens (Oviedo, Espanha) conectado a um notebook com software DropView 8400 e sistema operacional Windows<sup>®</sup> XP. Um cabo flexível (modelo BICAST) foi utilizado neste caso para conexão dos eletrodos com o potenciostato.

### 3.3 Medidas eletroquímicas

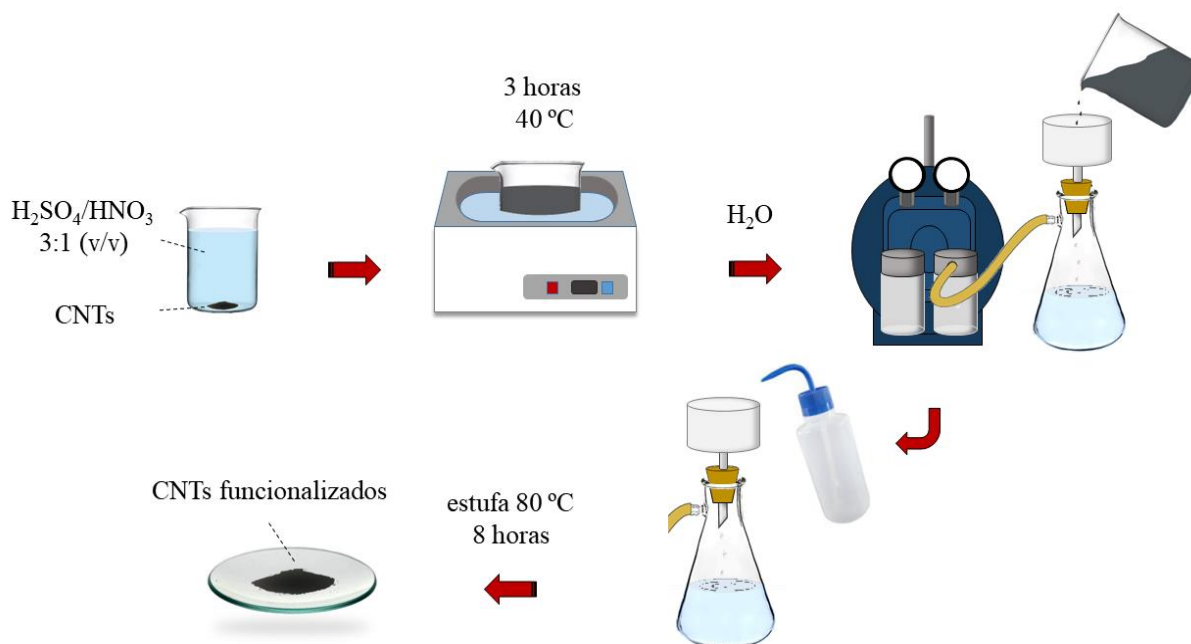
Um eletrodo de carbono vítreo em forma de disco (3,0 mm de diâmetro), da empresa Basi Inc. (Indiana, Estados Unidos) foi utilizado como eletrodo de trabalho, um fio de platina foi usado como contra eletrodo e um eletrodo miniaturizado de Ag/AgCl/saturado com KCl foi usado como eletrodo de referência (PEDROTTI; ANGNES; GUTZ, 1996). Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente e na presença de oxigênio dissolvido, sem que houvesse a necessidade de purga do sistema.

### 3.4 Funcionalização dos MWCNTs e DWCNTs

O tratamento ácido (funcionalização) dos CNTs foi realizado de acordo com adaptações da literatura (VUKOVIĆ et al., 2009). Para a funcionalização, 1,0 g de CNTs foi primeiramente tratado com 1 L de uma mistura 3:1 de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HNO<sub>3</sub> concentrados, e essa mistura foi deixada em banho de ultrassom para sonicação por 3 h a 40 °C. Após sonicada e resfriada até temperatura ambiente, adicionaram-se 3 L de água deionizada aos CNTs e filtrou-se a mistura a vácuo utilizando um papel de filtro (tamanho do poro de 0,05  $\mu$ m). Após filtração, o filtrado

foi lavado com água deionizada até pH 7 e os nanotubos foram secos em forno a 80 °C durante 8 h. Os CNTs secos foram então raspados do papel de filtro e reservados em frasco âmbar para posterior uso. A Figura 4 resume as etapas envolvidas no processo descrito.

**Figura 1.** Representação esquemática do processo de funcionalização dos nanotubos de carbono utilizado neste trabalho.



**Fonte:** a autora.

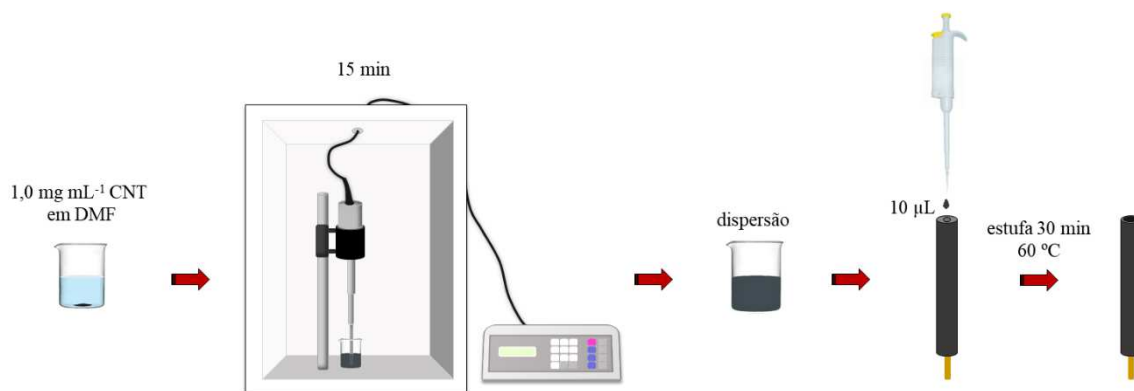
### 3.5 Preparo dos Eletrodos Modificados

Antes do uso, o eletrodo de carbono vítreo passou por um processo de polimento manual com suspensão de alumina (granulometria de  $0,3\text{ }\mu\text{m}$ ) e água deionizada em um tecido polidor de feltro. Após limpeza, o eletrodo foi enxaguado abundantemente com água deionizada e sonificado em banho ultrassônico por 5 minutos na presença de solução hidroetanólica 50% (v/v) para que qualquer resíduo de alumina fosse removido da superfície do eletrodo. O eletrodo foi então enxaguado e seco antes de passar pelo processo de modificação.

Neste trabalho, a modificação da superfície eletródica foi realizada por método *dropcasting*. Para isto, uma suspensão contendo  $1,0\text{ mg mL}^{-1}$  de MWCNTs em DMF foi sonificada usando a ponta de um processador ultrassônico do tipo Cole Parmer (Illinois, Estados Unidos) em pulsos de 5:2 segundos (5 s ligado e 2 s desligado repetidamente) e potência de 130W com frequência de 20 kHz durante 15 minutos. Em seguida, uma alíquota de  $10\text{ }\mu\text{L}$  da

dispersão foi gotejada sobre a superfície limpa do eletrodo de carbono vítreo, e o mesmo foi levado para a estufa por 30 minutos a 60 °C. A Figura 5 apresenta um resumo do processo descrito.

**Figura 2.** Representação esquemática do processo modificação do eletrodo de carbono vítreo pelo método *dropcasting*.



**Fonte:** a autora.

Após retirado da estufa e atingir a temperatura ambiente, o eletrodo foi enxaguado com água deionizada e inserido na célula eletroquímica contendo eletrólito suporte. Ao final do processo de modificação, o eletrodo se apresentou como na Figura 6 à direita.

**Figura 3.** Imagem do GCE antes (A) e após (B) modificação com MWCNTs não funcionalizados pelo método *dropcasting*.



**Fonte:** a autora.

Para finalizar, cerca de cinco voltamogramas cíclicos foram registrados em eletrólito suporte apropriado em uma faixa de potenciais de 0 a 1000 mV (vs. Ag/AgCl) com velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  para avaliação e ativação do eletrodo para posterior uso.

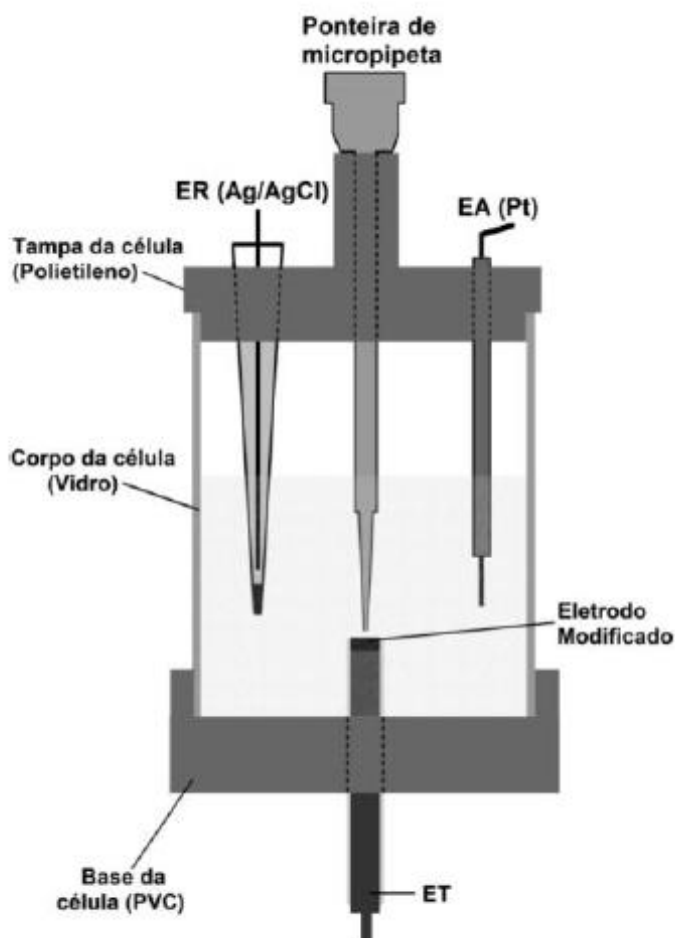
### 3.6 Medidas Amperométricas

As medidas amperométricas foram realizadas por meio de um sistema de análise por injeção em batelada (BIA) utilizando-se uma célula desenvolvida e construída no próprio laboratório de pesquisa. Uma micropipeta eletrônica Eppendorf® (Multipette stream) foi responsável pela injeção dos analitos diretamente na superfície do eletrodo de trabalho, controlando o volume de solução a ser injetada e a velocidade de dispensa. Tais parâmetros foram avaliados, variando-se o volume de 25 a 200  $\mu\text{L}$  e a velocidade de dispensa de 28 a 345  $\mu\text{L s}^{-1}$ , respectivamente.

Neste sistema, o eletrodo de trabalho foi fixado em uma célula de vidro com capacidade de 180 mL de solução eletrolítica, a qual não necessitou ser substituída durante todo um dia de experimento (devido à alta diluição da solução injetada no eletrólito encontrado no interior da célula). A distância entre a ponta da micropipeta e a superfície do eletrodo de trabalho foi mantida por volta de 2 mm, sendo que este valor foi otimizado segundo a literatura (QUINTINO; ANGNES, 2004).

Os eletrodos auxiliar (fio de Pt) e referência ( $\text{Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat.}}$ ) foram fixados na tampa superior da célula, como pode ser visto pelo esquema representativo da Figura 7, e o eletrodo de trabalho foi fixado na base da célula, em posição oposta à ponteira da micropipeta eletrônica (responsável pela injeção das amostras e padrões), em uma configuração “wall-jet”.

**Figura 4.** Esquema representativo da célula BIA usada nos experimentos amperométricos realizados neste trabalho.



**Fonte:** adaptado de SILVA et al. (2012).

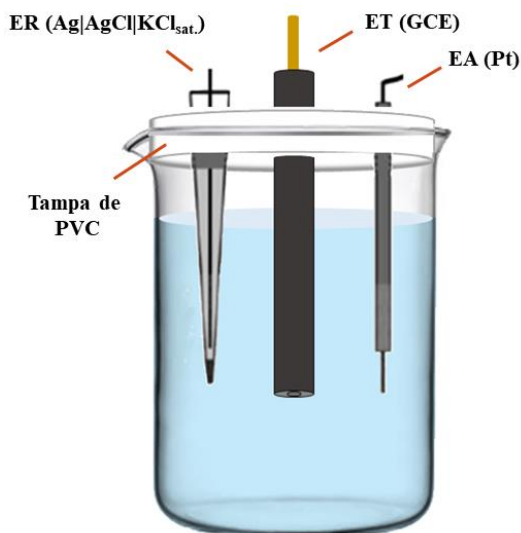
Este sistema foi utilizado nos estudos amperométricos para os compostos fenólicos CT, DP, HQ e TBHQ e para os fármacos CF e OM após otimização dos parâmetros controlados pela micropipeta eletrônica (volume de injeção e velocidade de dispensa).

### 3.7 Medidas Voltamétricas

As análises voltamétricas e de impedância eletroquímica foram realizadas utilizando uma célula eletroquímica estacionária de vidro com capacidade para 10 mL (béquer) como representado na Figura 8. Uma tampa de polipropileno removível foi utilizada para fixar o sistema de três eletrodos (referência, auxiliar e trabalho) na célula. Um módulo de agitação (IME 663 com um agitador 728) controlado pelo software NOVA<sup>®</sup> versão 1.11 foi usado com

uma barra magnética de 0,3 cm de diâmetro e 1 cm de comprimento (250 a 2500 rpm) nas análises de voltametria de onda quadrada para a etapa de pré-concentração.

**Figura 5.** Esquema representativo da célula estacionária utilizada neste trabalho.



**Fonte:** a autora.

### 3.8 Caracterização dos MWCNTs

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

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas usando o módulo FRA2<sup>®</sup> acoplado ao potenciostato PGSTAT 128N<sup>®</sup>, e o software NOVA<sup>®</sup> versão 1.11 foi usado para aquisição dos dados. Todas as medidas foram registradas em triplicata, usando-se uma solução de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> contendo 5:5 (mmol L<sup>-1</sup>) de K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> : K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> com variação de frequência de 0,1 a 30000 Hz, amplitude de 10 mV e 10 pontos por década de frequência. A resistência à transferência de carga foi obtida pela análise da região não linear do semicírculo do gráfico de Nyquist ( $Z_{\text{imaginário}}$  vs  $Z_{\text{real}}$ ).

#### 3.8.2 Espectroscopia de infravermelho (IR)

Os experimentos de espectroscopia de infravermelho (IR) foram realizados usando um equipamento Spectrum Two<sup>®</sup> da Perkin Elmer (Massachusetts, Estados Unidos) usando modo de refletância total atenuada (ATR). As medidas foram coletadas em uma faixa de 4000-600 cm<sup>-1</sup> com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

### 3.8.3 Espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman também foi utilizada para a caracterização dos MWCNT, e um microscópio LabRAM HR Evolution da HORIBA (Kyoto, Japão) foi empregado, aplicando-se um laser de He-Ne em 633 nm.

### 3.8.4 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Medidas em microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram realizadas usando um equipamento modelo Vega 3 LMU da TESCAN (Brno-Kohoutovice, República Tcheca), operado em 20 kV usando um detector de elétrons secundários em conjunto com um detector EDX (Oxford Instruments, Bucks, Inglaterra). Para a aquisição dos espectros foi utilizado uma voltagem de 10 kV. As amostras foram dispersas em etanol e gotejadas em um substrato de silicone.

### 3.8.5 ICP OES e ICP-MS

Para a determinação da concentração total de impurezas metálicas residuais presentes nos CNTs, ambos MWCNTs e DWCNTs (funcionalizado e não funcionalizado) foram digeridos por via úmida em forno de alta pressão assistido por micro-ondas e os metais determinados por espectrometria ótica de emissão com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP OES) modelo Optima 4300 DV da Perkin Elmer (Massachusetts, Estados Unidos) e espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) Elan DRC II da Perkin-Elmer SCIEX (Canadá) de acordo com a literatura (KRZYZANIAK et al., 2019). Assim, 25 mg de MWCNTs foram transferidos para vasos de digestão contendo 6 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 % (v/v) e um programa de aquecimento de 65 minutos foi executado para se obter a completa digestão dos CNTs.

### 3.8.6 Difração de raios X (XRD)

Um difratômetro de raios X do tipo Bruker D2 Phaser equipado com radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda$  = 1.5418 Å) foi usado na faixa  $2\theta$  de 5° a 90° em 30 kV e 15 mA com 0,05° por degrau para investigar a estrutura, cristalinidade e presença de metais nos MWCNTs.



### **3.8.7 Microscopia de força atômica (AFM)**

Nas análises de rugosidade dos eletrodos foi utilizado um microscópio de força atômica (AFM) da Shimadzu (kyoto, Japão) tipo SPM 9600 com uma ponta de silicone PointProbe Plus de frequência de 204 - 497 kHz, 125  $\mu\text{m}$  de comprimento e raio de curvatura  $< 10 \text{ nm}$ .

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como já discutido, nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) são amplamente utilizados como modificadores de eletrodo, e neste trabalho, investigou-se o efeito da funcionalização por tratamento ácido deste material ao ser empregado como modificador de superfícies eletródicas. Para isto, um estudo eletroquímico foi realizado para moléculas modelo com comportamento redox já conhecido previamente na literatura utilizando-se esta superfície.

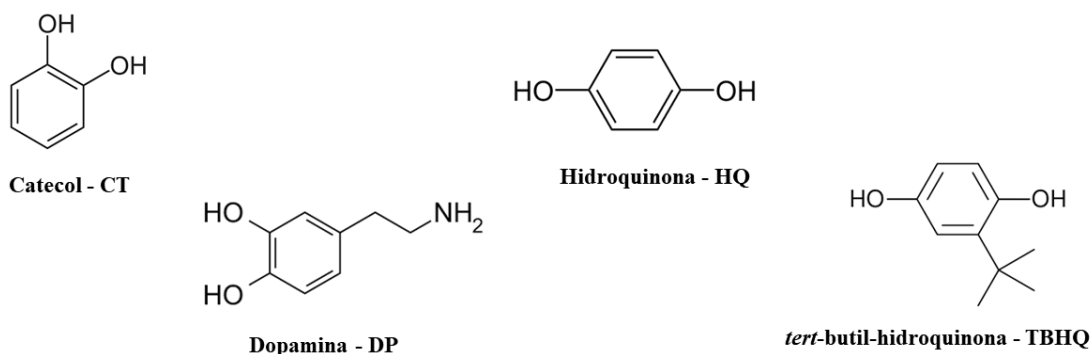
### 4.1 Medidas eletroquímicas para oxidação de CT, DP, HQ, TBHQ, CF e OM

#### 4.1.1 Otimização do eletrólito suporte

De forma a se estudar o desempenho dos sensores obtidos após modificação, diversas moléculas foram testadas, incluindo os antioxidantes catecol (CT), dopamina (DP), hidroquinona (HQ) e *tert*-butil-hidroquinona (TBHQ), os fármacos ciprofloxacina (CF) e omeprazol (OM) e, posteriormente (resultados apresentados na seção 4.3), o explosivo 2,4,6-trinitrotolueno (TNT), que é a única das moléculas estudadas que apresenta processo de redução eletroquímica.

Os antioxidantes possuem um comportamento redox bastante conhecido na literatura, e a Figura 9 apresenta a fórmula molecular dos que foram estudados neste trabalho. Devido à sua capacidade antioxidante pela eliminação de radicais, estes compostos tem sido usados em indústrias alimentícias e na medicina (CHENG et al., 2002). Os quatro compostos fenólicos (CT, DP, HQ e TBHQ) apresentam processo redox quase-reversível envolvendo a transferência de dois elétrons e dois prótons (CARDOSO et al., 2015; ENACHE; OLIVEIRA-BRETT, 2011).

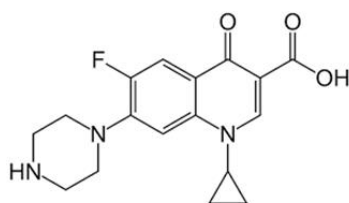
**Figura 6.** Fórmula estrutural das moléculas de antioxidantes estudadas no presente trabalho.



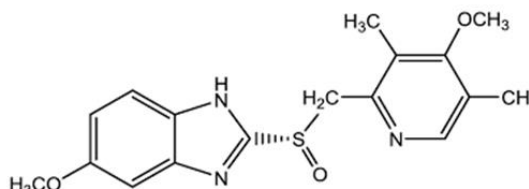
Fonte: a autora.

Os fármacos estudados neste trabalho foram a ciprofloxacina e o omeprazol (Figura 10), ambos possuem mecanismos de oxidação bem conhecidos na literatura em superfícies de carbono. A ciprofloxacina é uma molécula pertencente ao grupo das quinolonas contendo um átomo de flúor (fluoroquinolona) e é utilizada como antibiótico, sua determinação é de grande importância para propósitos clínicos e farmacêuticos na área de controle de qualidade (FOTOUHI; ALAHYARI, 2010; GAYEN; CHAPLIN, 2016). O processo de oxidação da CF é dependente do pH e envolve a transferência do mesmo número de prótons e elétrons ( $n = 2$ ) (ENSAFI et al., 2010; FOTOUHI; ALAHYARI, 2010; STEFANO et al., 2016). O omeprazol é um derivado benzimidazol amplamente utilizado no tratamento de úlceras gastroduodenais (ESPINOSA BOSCH et al., 2007). A oxidação eletroquímica do omeprazol é bem estabelecida na literatura, sendo afetada pelo pH do meio. Esta molécula apresenta dois picos de oxidação, sendo que o primeiro deles, mais próximo de zero, envolve a troca de um próton e um elétron, e o segundo, o qual aparece apenas em pHs variando de 2 a 7, envolve a troca de dois prótons e dois elétrons. Neste trabalho, apenas a corrente do primeiro pico foi considerada (JORGE; PONTINHA; OLIVEIRA-BRETT, 2010; STEFANO et al., 2017b).

**Figura 7.** Fórmula estrutural dos fármacos analisados no presente trabalho.



**Ciprofloxacina - CF**



**Omeprazol - OM**

**Fonte:** a autora.

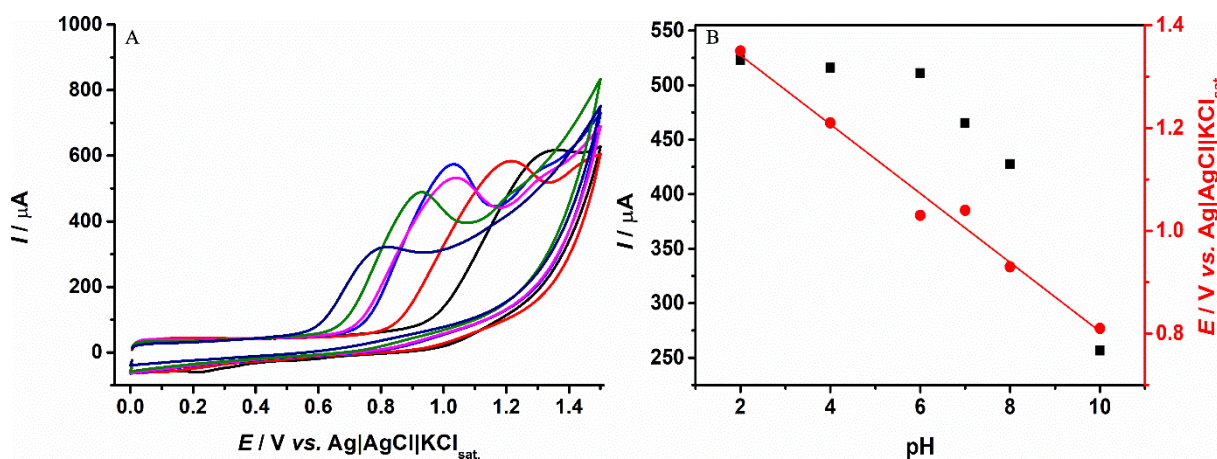
As condições de trabalho foram pré-estabelecidas de forma a se obter maiores respostas eletroquímicas para cada analito. A escolha do eletrólito de suporte foi previamente otimizada para todos os analitos (com exceção do OM) e apresentada em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa utilizando-se os mesmos reagentes e materiais eletródicos empregados neste trabalho (Tabela 2), desta forma, o estudo não foi repetido aqui. A Tabela 2 apresenta as respectivas soluções de eletrólito suporte adequadas para a análise da oxidação eletroquímica das moléculas estudadas neste trabalho.

**Tabela 2.** Moléculas estudadas e os respectivos eletrólitos suporte utilizados neste trabalho.

Molécula	Eletrólito suporte	Referência
Catecol	HClO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup>	(CARDOSO et al., 2015)
Dopamina	HClO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup>	(CARDOSO et al., 2015)
Hidroquinona	HClO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup>	(CARDOSO et al., 2015)
TBHQ	HClO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup>	(CARDOSO et al., 2015)
Ciprofloxacina	solução tampão BR 0,12 mol L <sup>-1</sup> (pH 4,0)	(STEFANO et al., 2016)
Omeprazol	solução tampão BR 0,12 mol L <sup>-1</sup> (pH 6,0)	Este trabalho

Para a molécula de OM, uma vez que não houve estudo desta molécula com os MWCNTs apresentados neste trabalho, foi necessário a realização da otimização do melhor pH para a oxidação eletroquímica em GCE modificado com MWCNTs, portanto, avaliou-se a influência do pH sobre o perfil voltamétrico desta molécula utilizando-se a técnica de voltametria cíclica (Figura 11) com solução tampão Britton-Robinson 0,12 mol L<sup>-1</sup> em pHs de 2,0 a 10,0.

**Figura 8.** Voltamogramas cíclicos para 1 mmol L<sup>-1</sup> omeprazol em 0,12 mol L<sup>-1</sup> de tampão BR pH = 2,0 (—), 4,0 (—), 6,0 (—), 7,0 (—), 8,0 (—) e 10,0 (—) e relação entre corrente de pico e pH (■) e corrente de pico por potencial (●) correspondente aos voltamogramas apresentados. Eletrodo de trabalho: NF-MWCNT-GCE. Velocidade de varredura: 50 mV s<sup>-1</sup>.



É possível observar que em baixos valores de pH (de 2,0 a 6,0) o OM gera picos mais intensos (maiores sinais de corrente) com variação mínima nos valores de corrente de pico neste intervalo, e em pHs maiores que 6,0, o sinal de corrente do OM decresce. De forma a se garantir maior seletividade na análise, uma vez que uma menor gama de compostos é oxidada em menores pulsos de potencial, valores de potencial de pico mais baixos foram priorizados, mantendo-se altas correntes de pico, desta forma, a solução tampão BR com pH 6,0 foi escolhida como eletrólito suporte na análise de OM. Além disso, observa-se pelo gráfico da relação entre potencial de pico e pH um comportamento linear, com inclinação de reta de -67 mV, como mostrado na equação de reta obtida e apresentada abaixo:

$$y = 1,476 - 0,067 x, \text{ com } R = 0,991$$

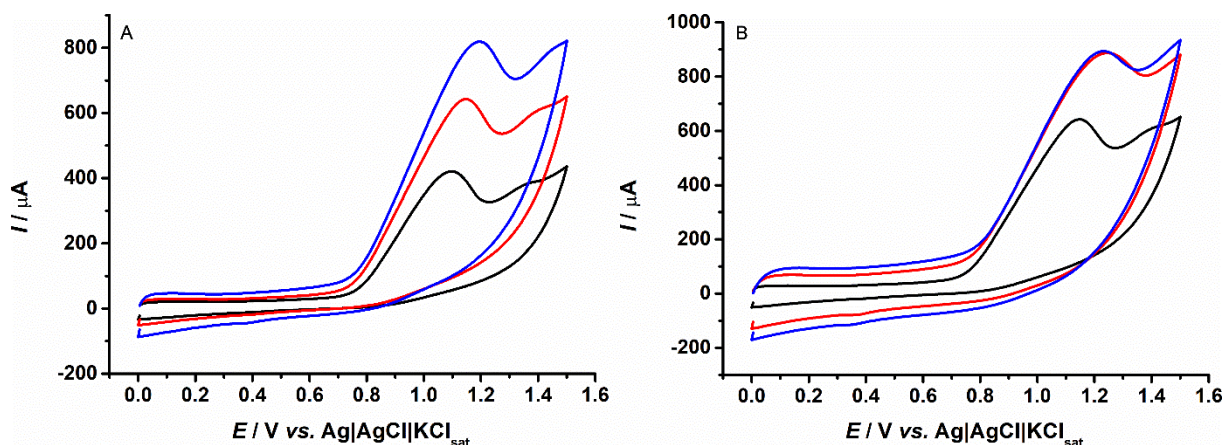
O valor de inclinação de reta obtido encontra-se próximo ao valor teórico para processos que envolvem o mesmo número de prótons e elétrons (-59 mV), portanto, a oxidação eletroquímica do OM envolve mesmo número de prótons e elétrons transferidos na reação, o que está de acordo com a literatura (JORGE; PONTINHA; OLIVEIRA-BRETT, 2010).

#### **4.1.2 Otimização quanto ao filme de MWCNTs**

Após estabelecidos os eletrólitos suporte para todas as moléculas, fez-se uma breve avaliação quanto ao volume de dispersão de MWCNTs usado na formação do filme no eletrodo, e da quantidade de camadas de MWCNTs a ser utilizada, para então realizar-se o teste de desempenho dos sensores.

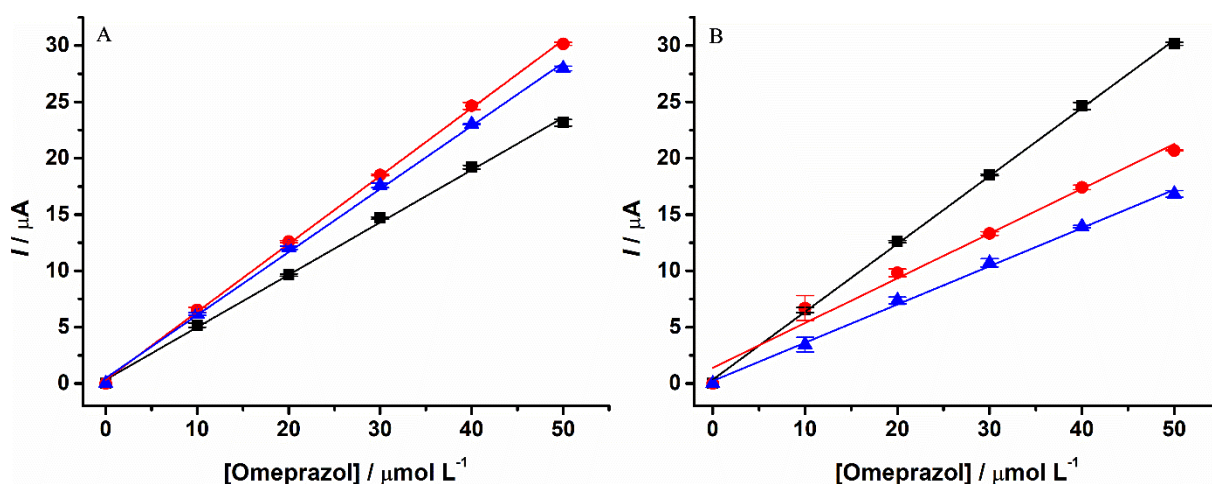
Um breve estudo acerca do efeito da quantidade de dispersão de MWCNTs utilizada na formação do filme, e da quantidade de camadas de filmes de MWCNTs sobrepostas foi realizado. O estudo da quantidade de camadas foi realizado através da modificação do eletrodo pelo processo já descrito anteriormente, porém após secagem do filme, uma (ou duas) nova alíquota de 10 µL foi adicionada sobre a anterior, e levada novamente para secagem. A Figura 12 apresenta os voltamogramas cíclicos deste estudo em GCE modificado com NF-MWCNTs para a molécula de OM.

**Figura 9.** Voltamogramas cíclicos registrados para  $1 \text{ mmol L}^{-1}$  de OM variando-se o volume da gota (A) usada na formação do filme de NF-MWCNTs em superfície de GCE (5 (—), 10 (—) e 15  $\mu\text{L}$  (—)), e o número de camadas sobrepostas (B): 1 (—), 2 (—) e 3 camadas (—) usando 10  $\mu\text{L}$  de dispersão. Eletrólito suporte: solução tampão BR  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 6,0).



Observa-se que com o aumento no volume de dispersão utilizada na modificação do eletrodo, maior o sinal de corrente observado no estudo de voltametria cíclica, no entanto, os resultados amperométricos apresentados na Figura 13, realizados em sistema BIA com injeção em triplicata de OM em concentrações crescentes, mostram que volume maior que 10  $\mu\text{L}$  de MWCNTs não proporciona aumento na sensibilidade das análises. Isto pode ocorrer devido à provável maior espessura do filme de MWCNTs formado, dificultando a transferência de elétrons entre o sensor e o analito quando este se encontra em menor concentração, sendo 10  $\mu\text{L}$  o melhor volume de dispersão a ser utilizado. O menor volume estudado (5  $\mu\text{L}$ ) não forneceu melhor sensibilidade provavelmente devido ao recobrimento incompleto da superfície do GCE pelo filme, observado mesmo a olho nu, o que não foi observado com o uso de volumes maiores de dispersão.

**Figura 10.** Curvas analíticas amperométricas para injeções de 100  $\mu\text{L}$  de omeprazol (10, 20, 30, 40 e 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) variando-se o volume da gota de dispersão (A) usada na formação do filme de NF-MWCNTs em superfície de GCE (5 (—), 10 (—) e 15  $\mu\text{L}$  (—)), e o número de camadas de NF-MWCNTs sobrepostas (B): 1 (—), 2 (—) e 3 camadas (—) usando 10  $\mu\text{L}$  de dispersão. Potencial de trabalho: +1,0 V; Velocidade de injeção: 193  $\mu\text{L s}^{-1}$ .



Quanto à quantidade de camadas, observa-se que a partir de duas camadas de NF-MWCNTs, não ocorre alteração no sinal de corrente por voltametria cíclica (Figura 12), no entanto, testes amperométricos apresentados na Figura 13 mostraram que apenas uma camada de MWCNTs no eletrodo fornece resultados mais sensíveis na determinação de OM. Uma possível explicação para o fato seria que apesar do maior sinal de corrente observado quando se tem mais de uma camada de filme, maior também a corrente capacitiva, indicada pela maior largura na base dos voltamogramas cíclicos, desta forma o uso de apenas uma camada do filme é ideal para aplicação do sensor. A Tabela 3 apresenta os valores de inclinação de reta e coeficiente de correlação (R) para a variação em volume e a Tabela 4 para a variação no número de camadas de MWCNTs.

**Tabela 3.** Inclinações de reta e coeficiente de correlação para a variação em volume de MWCNTs.

Volume de MWCNTs	Inclinação da reta ( $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$ )	R
5 $\mu\text{L}$	0,455	0,998
10 $\mu\text{L}$	0,593	0,999
15 $\mu\text{L}$	0,546	0,999

**Tabela 4.** Inclinações de reta e coeficiente de correlação para a variação no número de camadas de MWCNTs. Volume: 10  $\mu\text{L}$ .

n° de camadas	Inclinação da reta ( $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$ )	R
1	0,593	0,999
2	0,356	0,998
3	0,333	0,996

Maior sensibilidade na análise, indicada pelo maior valor de inclinação da reta, é atingida com o uso de uma camada de filme de MWCNTs e um volume de 10  $\mu\text{L}$  da dispersão de MWCNTs. Pode-se concluir, portanto, que de acordo com as curvas obtidas, o aumento no número de camadas de MWCNTs dificulta o processo de transferência de elétrons, e causa diminuição na sensibilidade da análise, logo, apenas uma camada do filme de MWCNTs é ideal para a determinação eletroquímica de OM. Além disso, a adição de 10  $\mu\text{L}$  da dispersão NF-MWCNT em DMF (1 mg/mL) fornece melhores respostas para o uso deste sensor na determinação de OM.

### 4.1.3 Avaliação do desempenho dos sensores

#### 4.1.3.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é a técnica mais amplamente utilizada para aquisição de informações qualitativas a respeito de reações eletroquímicas. A importância dada a esta técnica está associada com sua habilidade de fornecer informações rapidamente a respeito da termodinâmica de processos redox e sobre a cinética das reações de transferência de elétrons, portanto, esta técnica é frequentemente o primeiro experimento realizado em estudos eletroanalíticos (WANG, 2006).

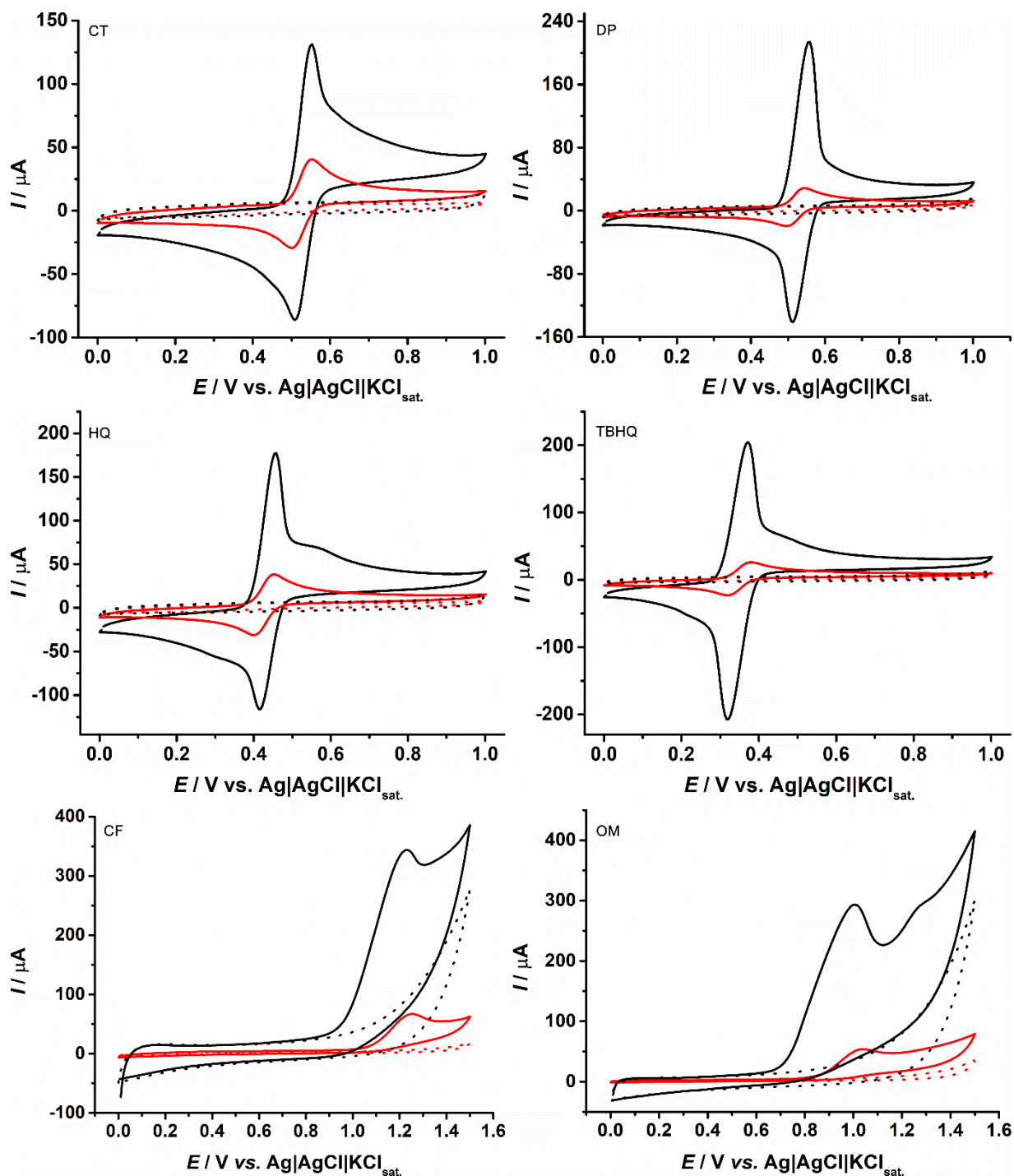
Esta técnica consiste na varredura linear de potencial aplicado a um eletrodo de trabalho estacionário com o tempo. Este processo resulta na ocorrência de reações de oxidação ou redução de espécies eletroativas em solução (processos faradaicos), possivelmente devido à



adsorção de espécies de acordo com o potencial aplicado, e uma corrente capacitiva devido ao carregamento da dupla camada elétrica (BRETT; BRETT, 1996).

A técnica foi utilizada aqui com a finalidade de se observar os perfis voltamétricos das moléculas nas diferentes superfícies eletródicas, e a Figura 14 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos por varredura no sentido anódico, utilizando-se o eletrodo de carbono vítreo modificado com MWCNT funcionalizado e não funcionalizado na determinação das 6 moléculas de interesse.

**Figura 11.** Voltamogramas cíclicos para 1 mmol L<sup>-1</sup> de CT, DP, HQ e TBHQ em HClO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, CF em solução tampão BR 0,12 mol L<sup>-1</sup> (pH 4,0) e OM em solução tampão BR 0,12 mol L<sup>-1</sup> (pH 6,0) contendo 5% (v/v) de etanol, obtidos em GCE modificado com NF-MWCNT (—) e F-MWCNT (—) e seus respectivos brancos (linha pontilhada). Velocidade de varredura: 50 mV s<sup>-1</sup>. Incremento de potencial: 5 mV.



Pode-se observar que o tratamento ácido, apesar de facilitar a dispersão dos nanotubos de carbono em solventes polares, facilitando a formação dos filmes na superfície do eletrodo, causa diminuição na resposta eletroquímica obtida com o uso deste material na fabricação de sensores eletroquímicos. Um aumento substancial na corrente de pico (de 4 a 10 vezes) é notado na resposta eletroquímica de todas as moléculas estudadas neste trabalho quando se usam os nanotubos de carbono de paredes múltiplas não funcionalizados (NF-MWCNT) em comparação com os funcionalizados (F-MWCNT). Além disso, os valores de  $\Delta E_p$  (variação entre os potenciais de pico anódico e catódico) variam consideravelmente com o efeito da funcionalização, como pode ser observado na Tabela 5.

**Tabela 5.** Valores de variação de potenciais de pico anódico e catódico para as espécies fenólicas utilizando-se nanotubos de carbono antes e após funcionalização.

	$\Delta E_p$ (F-MWCNT) / mV	$\Delta E_p$ (NF-MWCNT) / mV
Catecol	55	45
Dopamina	50	45
Hidroquinona	55	40
TBHQ	61	50

Na oxidação eletroquímica quase-reversível das espécies fenólicas estudadas, além do aumento de corrente, observa-se ainda uma diminuição no  $\Delta E_p$  em comparação com F-MWCNT e principalmente com GCE sem modificação prévia (CARDOSO et al., 2015). Para os processos eletroquímicos irreversíveis (CF e OM), uma ligeira diminuição no potencial de pico de oxidação (25 mV para CF e 32 mV para OM) foi observada. A Tabela 6 apresenta a porcentagem de aumento na corrente de pico com o uso de NF-MWCNTs em comparação com F-MWCNTs, e um aumento de até 87% nas correntes de pico foi obtido. Portanto, baseado no grande aumento de corrente de pico observado para NF-MWCNT em comparação com F-MWCNT apresentado na Tabela 6, pode-se concluir que o GCE modificado com NF-MWCNT fornece melhores respostas analíticas desejadas no desenvolvimento de um sensor para a determinação destas moléculas.

**Tabela 6.** Porcentagem de aumento nos valores de corrente de pico para os analitos estudados usando NF-MWCNTs em comparação com F-MWCNTs.

	Aumento $I_p$ anódica (%)	Aumento $I_p$ catódica (%)
Catecol	70	66
Dopamina	87	86
Hidroquinona	78	73
TBHQ	87	89
Ciprofloxacina	81	-
Omeprazol	82	-

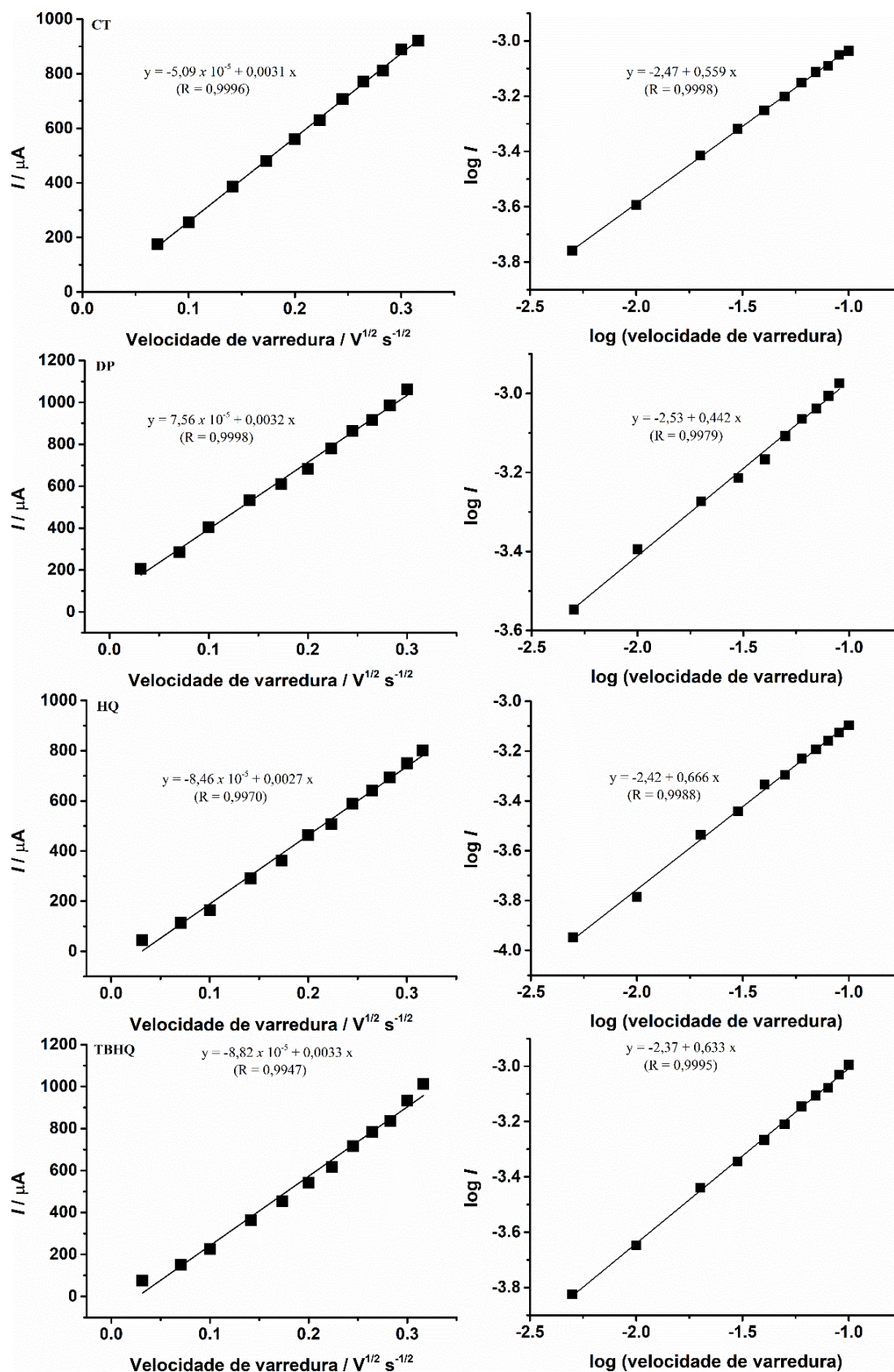
#### 4.1.3.2 Avaliação da cinética eletródica

A corrente obtida em um sistema eletroquímico depende da cinética da transferência de elétrons, a qual pode ser governada pela velocidade na qual ocorre a difusão das espécies (transporte de massa) ou pela transferência eletrônica do analito adsorvido na superfície do eletrodo (WANG, 2006). Uma mudança no processo que rege a cinética de transferência de elétrons pode acarretar em aumento ou diminuição nos valores de corrente de pico obtidos na superfície de um eletrodo modificado (HENSTRIDGE et al., 2010; KEELEY; LYONS, 2009; MONTES; RICHTER; MUNOZ, 2012; SIMS et al., 2010). De forma a investigar se os processos eletródicos foram afetados pelos diferentes modificadores do eletrodo, o efeito da variação na velocidade de varredura por voltametria cíclica foi avaliado para todas as moléculas estudadas.

Os gráficos de corrente de pico ( $I_p$ ) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ( $v$ , de 1 a 1000  $\text{mV s}^{-1}$ ) foram obtidos para todos os compostos fenólicos (Figura 15) no eletrodo modificado com NF-MWCNT, e observou-se que as curvas obtidas foram lineares ( $R > 0,99$ ) e passaram pela origem, o que indica que a cinética de transferência de elétrons foi predominantemente controlada pela difusão das espécies. Além disso, os gráficos de  $\log I_p$  em função de  $\log v$  (Figura 12) ficaram lineares com valores de coeficiente angular entre 0,4 e 0,6, próximo ao valor teórico de 0,5 para processos controlados pela velocidade de difusão (em processos governados por cinética adsortiva, o valor teórico é 1,0). O mesmo estudo já realizado anteriormente, porém utilizando-se GCE modificado com F-MWCNT para os mesmos

compostos fenólicos (CARDOSO et al., 2015) forneceu respostas similares, atestando que a cinética de transferência de elétrons é regida preferencialmente por difusão, deste modo, pode-se dizer que o aumento de corrente observado na voltametria cíclica, neste caso, não ocorre devido à mudança na cinética eletródica. Caso fossem verificados processos adsorptivos neste estudo ou de aprisionamento do analito no filme do eletrodo modificado, estes poderiam ser a causa do aumento de corrente observado nos voltamogramas conforme mostrado em estudos da literatura (HENSTRIDGE et al., 2010; KEELEY; LYONS, 2009; MONTES et al., 2014; SIMS et al., 2010).

**Figura 12.** Relação entre corrente de pico e velocidade de varredura ( $I_p$  vs  $v^{1/2}$  (à esquerda), e  $\log I_p$  vs  $\log v$  (à direita)), para a oxidação de 1 mmol L<sup>-1</sup> de CT, DP, HQ e TBHQ em eletrodo de carbono vítreo modificado com NF-MWCNT.



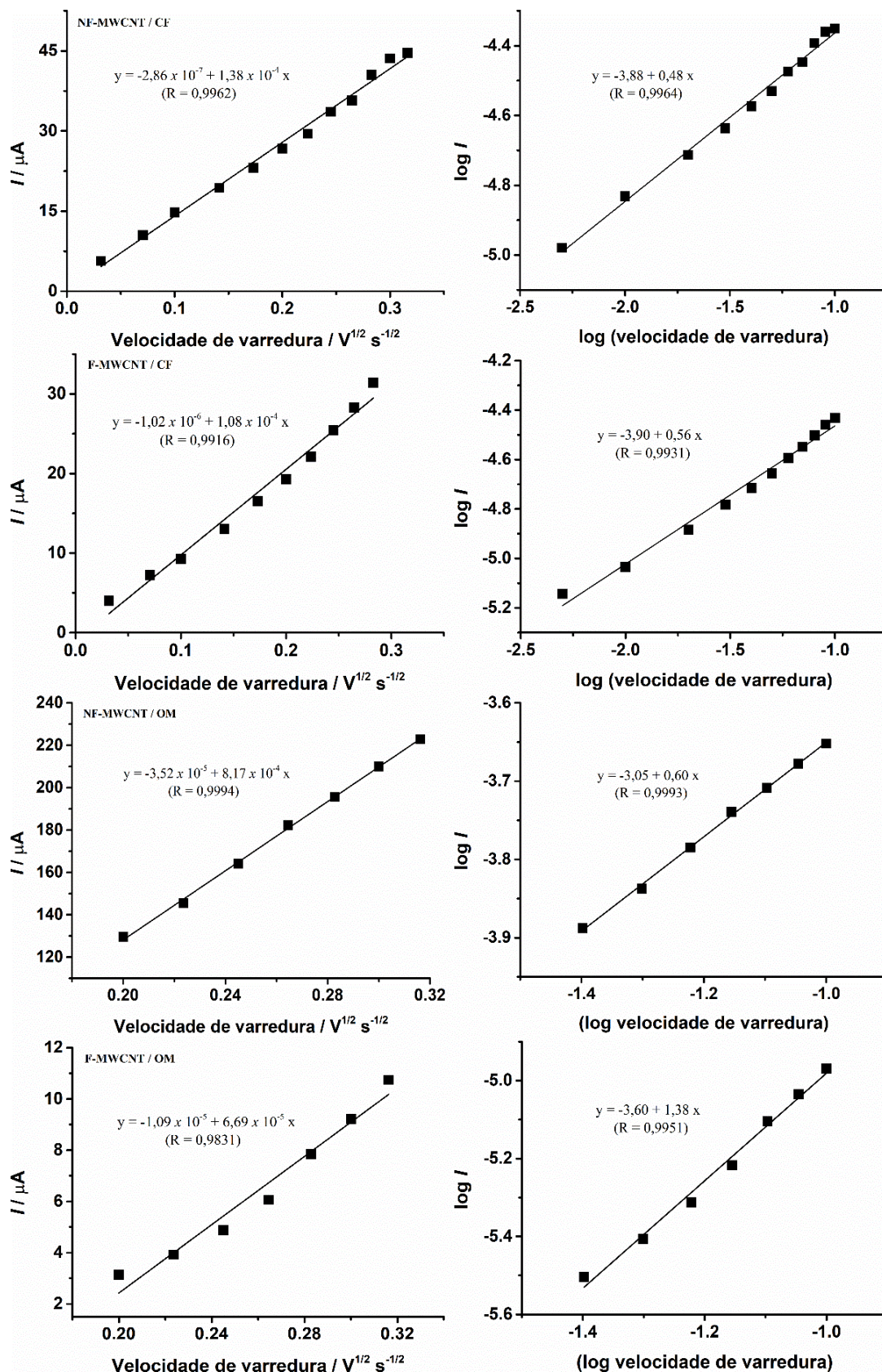
Para a molécula de CF, o mesmo comportamento foi observado. A Figura 16 apresenta os gráficos de  $I_p$  em função da velocidade de varredura e pode-se observar um comportamento linear ( $R > 0,99$ ). O gráfico de  $\log I_p$  vs  $\log v$  também apresentou comportamento linear, e os valores de coeficiente angular destas retas foram próximos de 0,5 (0,48 em NF-MWCNT e 0,56 em F-MWCNT) atestando que não houve mudança na cinética da transferência de elétrons também para esta molécula, sendo esta governada pela difusão das espécies.

Por outro lado, varreduras voltamétricas realizadas apenas em eletrólito suporte (solução do branco), logo após voltamogramas cíclicos realizados na presença dos compostos fenólicos e de CF, mesmo após lavagem do eletrodo com eletrólito antes da varredura, mostraram sinais residuais das espécies eletroativas, o que indica que parte do analito encontrou-se ainda aprisionado na superfície do eletrodo modificado, tanto em F-MWCNT quanto NF-MWCNT. Isso indica que um regime misto, governado tanto pela velocidade da difusão quanto pela adsorção de espécies pode ocorrer. No entanto, O efeito de adsorção deve ser mínimo uma vez que todos os gráficos referentes ao estudo da velocidade de varredura indicaram a ocorrência predominante de processo governado pela velocidade da difusão das espécies.

A partir dos experimentos de voltametria cíclica para OM observa-se uma relação linear entre a corrente de pico em função da velocidade de varredura em F-MWCNT-GCE, indicando que a adsorção desta molécula governa a cinética da transferência de elétrons. Observa-se que o gráfico de  $\log I_p$  vs  $\log v$  apresentou comportamento linear, e os valores de coeficiente angular desta reta foram próximos a 1 (1,38 em F-MWCNT). Por outro lado, experimentos realizados usando-se NF-MWCNT indicaram uma mistura de regime de transferência de elétrons, governado tanto pela velocidade da difusão quanto pela adsorção de espécies como observado para os compostos fenólicos, mencionado anteriormente. O gráfico de  $\log I_p$  vs  $\log v$  nesta superfície apresentou comportamento linear, com valores de coeficiente angular de reta próximo de 0,5 (0,60 em NF-MWCNT). Deste modo, os grupos funcionais inseridos nos F-MWCNTs após a funcionalização podem ter afetado os resultados voltamétricos para OM resultando em uma cinética de transferência de elétrons regida predominantemente pela adsorção das espécies. No entanto, como maiores correntes de pico para OM foram observadas em NF-MWCNT neste trabalho, pode-se dizer que os efeitos de adsorção dos F-MWCNTs, os quais contribuem para o aumento de corrente, não foram predominantes sobre os efeitos adicionais do GCE modificado com NF-MWCNT.



**Figura 13.** Relação entre corrente de pico e velocidade de varredura ( $I_p$  vs  $v^{1/2}$  e  $\log I_p$  vs  $\log v$ ) para 1 mmol L<sup>-1</sup> de CF em NF-MWCNT (A) e F-MWCNT (B) e 1 mmol L<sup>-1</sup> de OM em NF-MWCNT (C) e F-MWCNT (D).





#### 4.1.3.3 Efeito da área eletroativa

Uma variável que pode afetar o comportamento eletroquímico (aumento de sensibilidade) destes analitos é a área eletroativa dos eletrodos modificados. A área eletroativa geralmente é diferente da área geométrica do eletrodo, e, na maior parte dos casos, a área geométrica é maior, uma vez que nem toda superfície do eletrodo é eletroativa. A modificação de superfícies com nanotubos de carbono proporciona um aumento da rugosidade da superfície do eletrodo, deste modo, a taxa de transferência de elétrons na interface eletrodo/solução é aumentada, e por consequência, a área eletroativa do eletrodo também será maior. Desta forma, eletrodos modificados geralmente apresentam melhor desempenho que aqueles sem modificação (MONTES, 2015).

A área eletroativa do GCE modificado com F-MWCNT e NF-MWCNT foi analisada por meio da técnica de voltametria cíclica e calculada usando-se a equação de Randles-Sevcik (Equação 1) para o par redox ferricianeto/ferrocianeto (cinética eletródica controlada pela difusão das espécies) (BARD; FAULKNER, 2001; SKOOG et al., 2006).

$$A = \frac{I_p}{v^{1/2}} \times \frac{1}{2,686 \times 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C_0} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

A = Área ativa do eletrodo (cm<sup>2</sup>);

I<sub>p</sub> = Corrente de pico (Ampére);

v = Velocidade de varredura (V s<sup>-1</sup>);

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

D = Coeficiente de difusão da espécie eletrolítica (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>);

C<sub>0</sub> = Concentração das espécies reduzidas ou oxidadas (mol cm<sup>-3</sup>).

A oxidação eletroquímica do par redox ferricianeto/ferrocianeto foi reversível e controlada por difusão uma vez que no gráfico linear de corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura, a razão  $I_{\text{oxidação}}/I_{\text{redução}}$  ficou próxima de 1, e a separação dos picos foi de 101, 76 e 81 mV para GCE não modificado e modificado com NF-MWCNT e F-MWCNT (diferença aceitável de 59 mV vs. Ag/AgCl). A média dos valores (n = 3) de área obtidos foi de 10,3 ± 0,7 e 4,5 ± 0,5 mm<sup>2</sup> para GCE modificado com NF-MWCNT e F-MWCNT, respectivamente. A diminuição na área eletroativa dos MWCNTs após

funcionalização com  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  já foi previamente reportada na literatura (CAÑETE-ROSALES et al., 2012; LI; WU; XU, 2006; MKHONDO; MAGADZU, 2014). Contrariamente à funcionalização com  $\text{HNO}_3$  puro, que promove um aumento na área superficial dos MWCNTs possivelmente devido à abertura das extremidades fechadas dos CNTs, resultando em um aumento de poros com 5 a 10 nm, o tratamento com a mistura de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  promoveu a diminuição na área superficial. Isto ocorreu, provavelmente, pela remoção de resíduos metálicos que existiam neste material, os quais contribuíam para o tamanho da área superficial, resultando em tamanhos de poro de 10 a 50 nm (LI; WU; XU, 2006). Portanto, este efeito na diminuição da área superficial dos MWCNTs também deve ser considerado para explicar as diferenças nas respostas de corrente de pico observadas na Figura 14, além do possível efeito eletrocatalítico proporcionado por impurezas metálicas presentes nos NF-MWCNTs.

#### 4.1.3.4 Respostas amperométricas

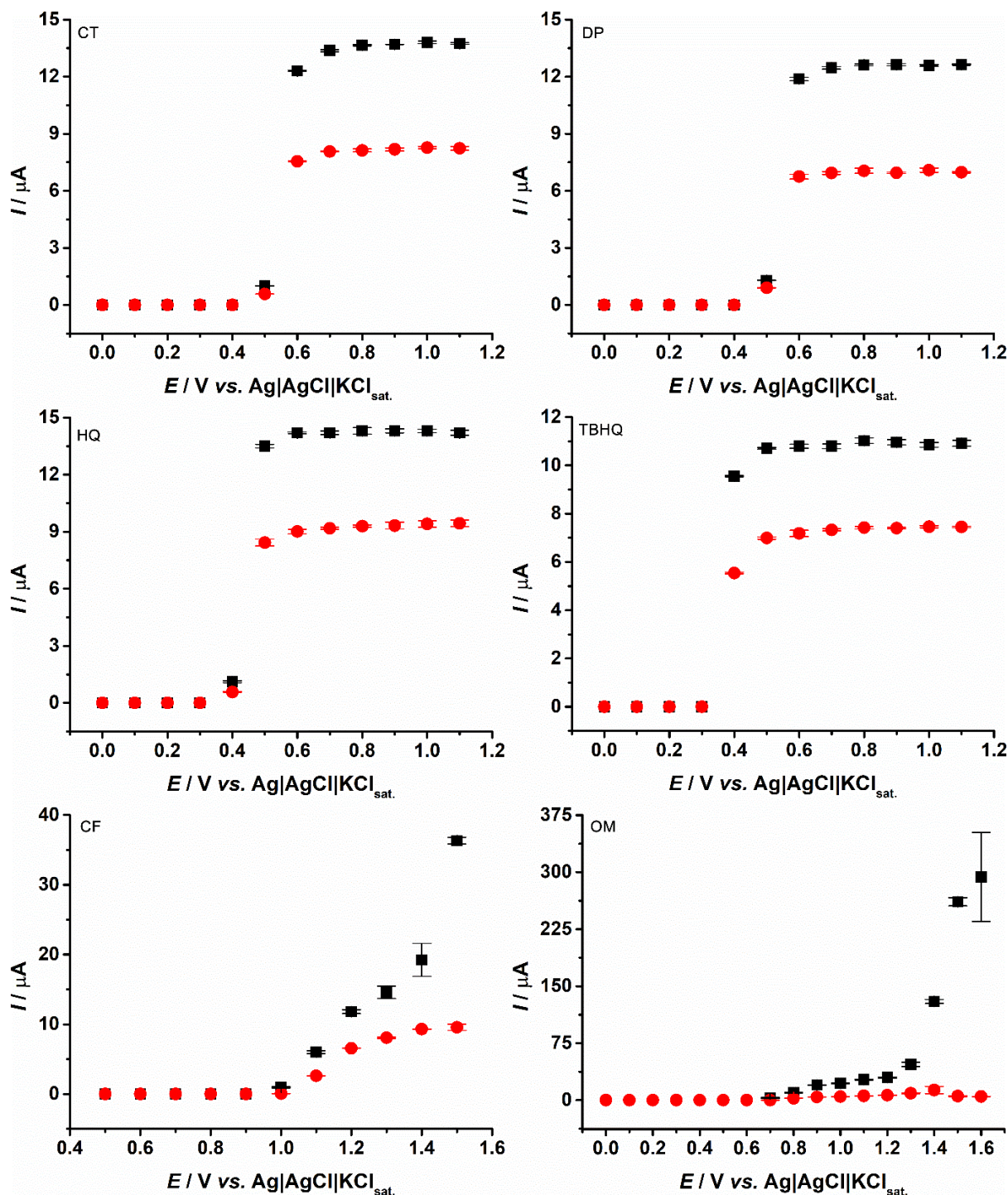
Um sensor amperométrico mede uma corrente a um potencial aplicado fixo. Na amperometria convencional, o eletrodo de trabalho é normalmente mantido em um potencial constante adequado para que ocorra a oxidação ou redução eletroquímica de compostos eletroativos de interesse. Esses detectores apresentam alta sensibilidade, sendo possível a medição de correntes baixíssimas (na ordem de até  $\text{nmol L}^{-1}$ ) e, portanto, a quantificação de baixas concentrações de espécies. Uma ausência de corrente capacitiva e menor efeito na contaminação da superfície do eletrodo de trabalho é observada devido ao menor tempo de contato da amostra e dos produtos do processo de oxidação/redução com o eletrodo (comparando aos processos estacionários) (BRETT; BRETT, 1996). Com isso, respostas mais estáveis podem ser alcançadas, proporcionando alta reprodutibilidade nos resultados obtidos. Quando associada a métodos de análise de alta velocidade, tais como FIA e BIA esta técnica torna-se ainda mais atrativa .

De forma a se observar se o comportamento das superfícies modificadas se mantém para uma possível quantificação de espécies, o perfil amperométrico dos eletrodos modificados foi analisado. Para isto, primeiramente os eletrodos modificados foram avaliados sob condições hidrodinâmicas utilizando-se um sistema de análise por injeção em batelada (BIA) com detecção amperométrica. Neste sistema, pequenas alíquotas de um analito são injetadas diretamente na superfície do eletrodo de trabalho, sendo esta configuração denominada “*wall-jet*”. A injeção da amostra ou das soluções padrão foi realizada com o auxílio de uma micropipeta eletrônica, e forneceu sinais transientes semelhantes àqueles obtidos em análise em

fluxo, no qual a magnitude da corrente do pico está diretamente relacionada com a concentração da espécie injetada.

Para a escolha do potencial de trabalho mais adequado para a oxidação de cada molécula estudada foram construídos voltamogramas hidrodinâmicos. Para isto, injeções em triplicata foram realizadas para cada solução padrão contendo os analitos em concentração fixa, e a corrente amperométrica foi monitorada em diferentes valores de potencial aplicado. Os voltamogramas hidrodinâmicos foram obtidos para todos os analitos estudados e são apresentados na Figura 17.

**Figura 14.** Voltamogramas hidrodinâmicos obtidos por meio dos valores de corrente de pico obtidos ( $n = 3$ ) para  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CT, DP, HQ e TBHQ,  $30 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CF, e  $40 \mu\text{mol L}^{-1}$  de OM (dissolvido em etanol) em função dos potenciais aplicados em um sistema amperométrico de detecção utilizando-se GCE modificado com F-MWCNT (●) e NF-MWCNT (■). Eletrólito suporte:  $\text{HClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (CT, DP, HQ e TBHQ), solução tampão BR  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 4,0 (CF) e pH = 6,0 (OM).



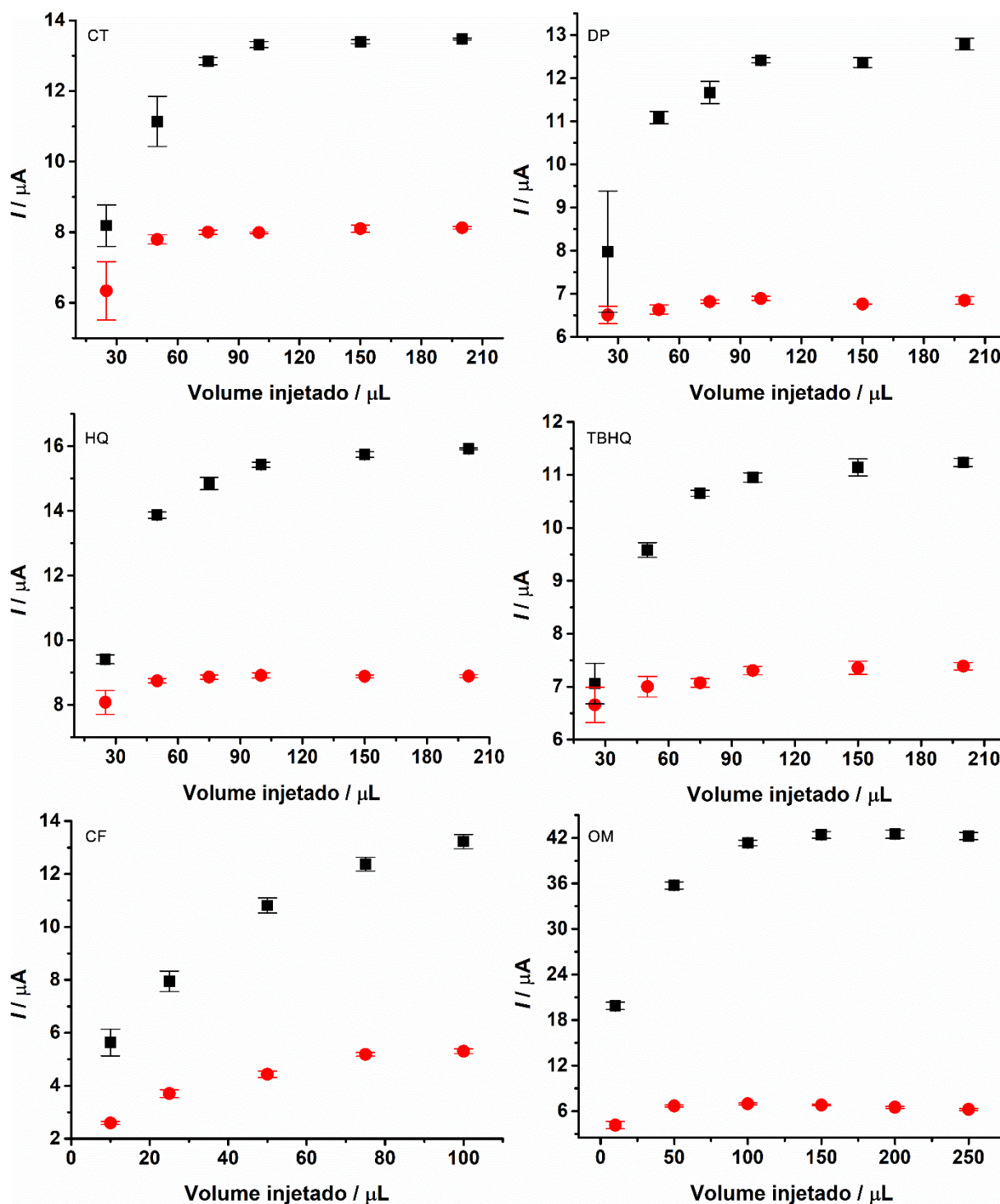
Os voltamogramas hidrodinâmicos indicaram uma tendência similar ao observado nos experimentos de voltametria cíclica, na qual os potenciais iniciais de oxidação das espécies são os mesmos observados nos voltamogramas hidrodinâmicos. No entanto, o aumento na resposta de corrente não foi tão pronunciado quanto o observado no estudo de voltametria cíclica, sendo observado um ganho de corrente de apenas 2 vezes, exceto para CF e OM. Este ganho de corrente de 2 vezes para os compostos fenólicos (Figura 17) é proporcional ao aumento da área eletroativa calculada anteriormente. Para CF, um aumento de 3 vezes na corrente é observado em +1,5 V, o que indica que não apenas efeito de área contribui para sua resposta eletroquímica. Um aumento de 10 vezes foi observado para OM em uma mesma região de potencial em comparação com F-MWCNT-GCE.

A maior diferença em sinal de corrente pode ser relacionada ao baixo desempenho do eletrodo modificado com F-MWCNT para a determinação de OM. Como poderá ser observado posteriormente com as curvas de calibração para esta molécula, ocorreu uma contaminação do eletrodo com o aumento das concentrações de OM injetadas devido a uma adsorção de produtos de oxidação. Além do mais, o aumento de corrente mais intenso observado em potenciais mais positivos para OM pode estar relacionado com a adsorção das espécies, a qual contribui para o maior aumento nas correntes de pico observado em potenciais maiores de +1,3 V (Figura 17) e ocorre principalmente em função do segundo processo de oxidação adicionalmente ao primeiro, gerando maiores valores de corrente de oxidação. Desta forma, os NF-MWCNTs forneceram respostas de corrente melhoradas para OM que não podem ser apenas atribuídas à diminuição na área eletroativa devido ao processo de funcionalização.

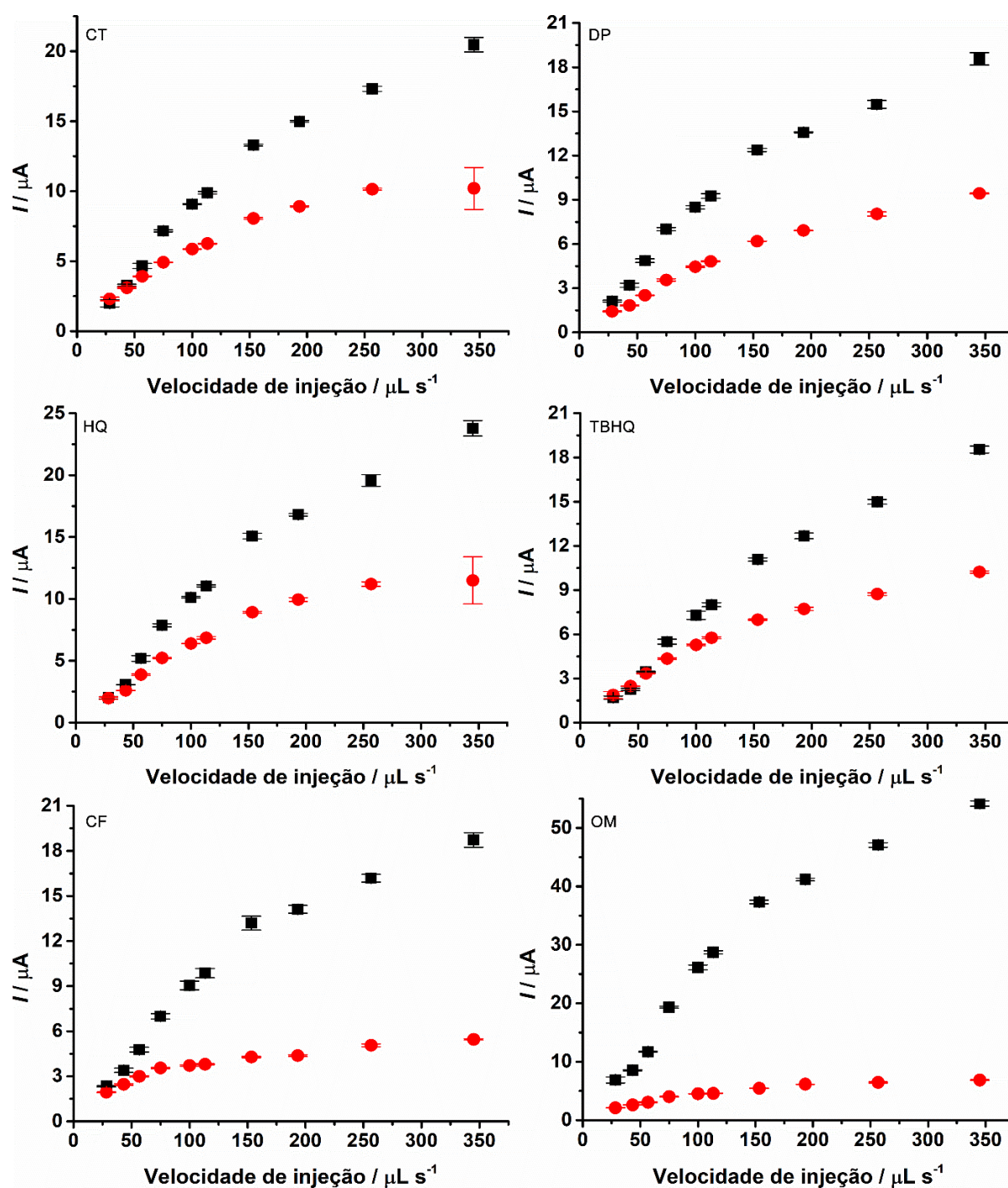
Baseado nos voltamogramas hidrodinâmicos, um valor de potencial de trabalho foi selecionado para cada analito para posteriores medidas amperométricas. Estes valores de potencial de trabalho escolhidos para cada molécula encontram-se na Tabela 7. O valor de potencial de trabalho foi selecionado de acordo com maiores respostas de corrente obtidas em um potencial aplicado menos positivo (de forma a melhorar a seletividade da análise). Em seguida, parâmetros do sistema BIA como volume de injeção e velocidade de dispensa foram também otimizados para cada molécula em ambos os eletrodos modificados. A Figura 18 apresenta os resultados obtidos de corrente em função do volume de injeção e a Figura 19 velocidade de injeção para as moléculas estudadas.



**Figura 15.** Otimização do volume de injeção para injeções em triplicata de  $50 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CT, DP, HQ e TBHQ,  $30 \mu\text{mol L}^{-1}$  de CF e  $40 \mu\text{mol L}^{-1}$  de OM (dissolvido em etanol) utilizando-se GCE modificado com F-MWCNT (●) e NF-MWCNT (■). Eletrólito suporte:  $\text{HClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (CT, DP, HQ e TBHQ), solução tampão BR  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 4,0 (CF) e pH = 6,0 (OM). Velocidade de injeção:  $153 \mu\text{L s}^{-1}$ ; potencial de trabalho: +0,6 V (CT); +0,7 V (DP e HQ); +0,5 V (TBHQ); +1,2 V (CF) e +1,0 V (OM).



**Figura 16.** Otimização de velocidade de injeção (28, 43, 57, 75, 100, 113, 153, 193, 257 e 345  $\mu\text{L s}^{-1}$ ) para injeções em triplicata de 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de CT, DP, HQ e TBHQ, 30  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de CF e 40  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de OM (dissolvido em etanol) utilizando-se GCE modificado com F-MWCNT (●) e NF-MWCNT (■). Eletrólito suporte:  $\text{HClO}_4$  0,1  $\text{mol L}^{-1}$  (CT, DP, HQ e TBHQ), solução tampão BR 0,12  $\text{mol L}^{-1}$ , pH = 4,0 (CF) e pH = 6,0 (OM). Potencial de trabalho: +0,6 V (CT); +0,7 V (DP e HQ); +0,5 V (TBHQ); +1,2 V (CF) e +1,0 V (OM).



Os valores de volume de injeção e velocidade de dispensa foram selecionados com base nos maiores valores de corrente obtidos. Um perfil padrão no aumento da corrente em função do volume de injeção foi observado para todas as moléculas analisadas, e na maioria dos casos, a corrente foi aumentada até certo ponto e então se estabilizou. Um aumento nos valores de corrente de pico foi observado com o aumento das velocidades de injeção para todas as moléculas analisadas, sem atingir um máximo. Volumes de injeção que forneceram maiores valores de corrente de pico e baixos desvios foram escolhidos (maior sinal analítico e repetibilidade) e são apresentados na Tabela 3.

O mesmo critério foi utilizado para a escolha da velocidade de injeção, considerando-se adicionalmente o número de pontos registrados no ponto máximo do pico amperométrico (na curva amperométrica, um ponto foi registrado a cada intervalo de tempo de 100 ms), uma vez que quanto menos pontos forem observados, menor a confiabilidade da injeção. Também são apresentados na Tabela 7 os valores ótimos de velocidade de injeção para todas as moléculas. Nota-se ainda o aumento substancial nas correntes observadas para OM em NF-MWCNT-GCE tanto com a variação de volume de injeção quanto de velocidade de dispensa como observado no estudo de voltametria hidrodinâmica (Figura 18).

**Tabela 7.** Condições ótimas de trabalho para os analitos estudados.

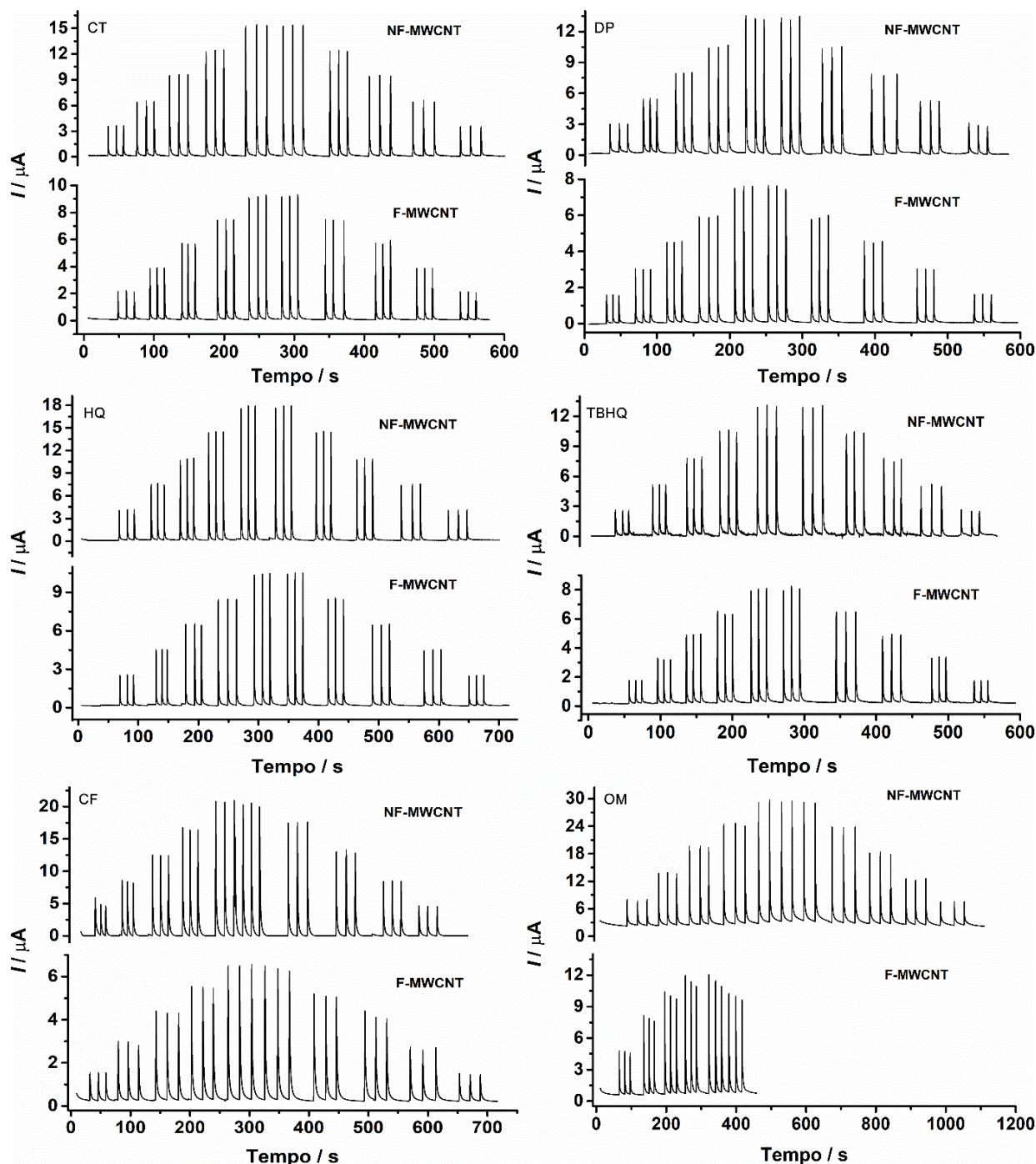
	<b>Eletrólito suporte</b>	<b>Potencial de trabalho (V)</b>	<b>Volume de injeção (<math>\mu\text{L}</math>)</b>	<b>Velocidade de dispensa (<math>\mu\text{L s}^{-1}</math>)</b>
<b>CT</b>	$\text{HClO}_4$ 0,1 mol $\text{L}^{-1}$	+ 0,7	100	193
<b>DP</b>	$\text{HClO}_4$ 0,1 mol $\text{L}^{-1}$	+ 0,7	100	193
<b>HQ</b>	$\text{HClO}_4$ 0,1 mol $\text{L}^{-1}$	+ 0,6	100	193
<b>TBHQ</b>	$\text{HClO}_4$ 0,1 mol $\text{L}^{-1}$	+ 0,5	100	193
<b>CF</b>	Tampão BR 0,12 mol $\text{L}^{-1}$ (pH 4,0)	+ 1,2	75	153
<b>OM</b>	Tampão BR 0,12 mol $\text{L}^{-1}$ (pH 6,0)	+ 1,0	100	193

As condições otimizadas para análises no sistema BIA, apresentadas na Tabela 7, foram empregadas na construção de curvas de calibração (corrente *versus* concentração) por meio da injeção em triplicata de cada analito em concentrações crescentes seguido de injeções em concentrações decrescentes (mostrando a presença ou não de efeitos de memória nas análises).



A Figura 20 apresenta as curvas amperométricas (amperogramas) obtidas em GCE modificado com F- e NF-MWCNT.

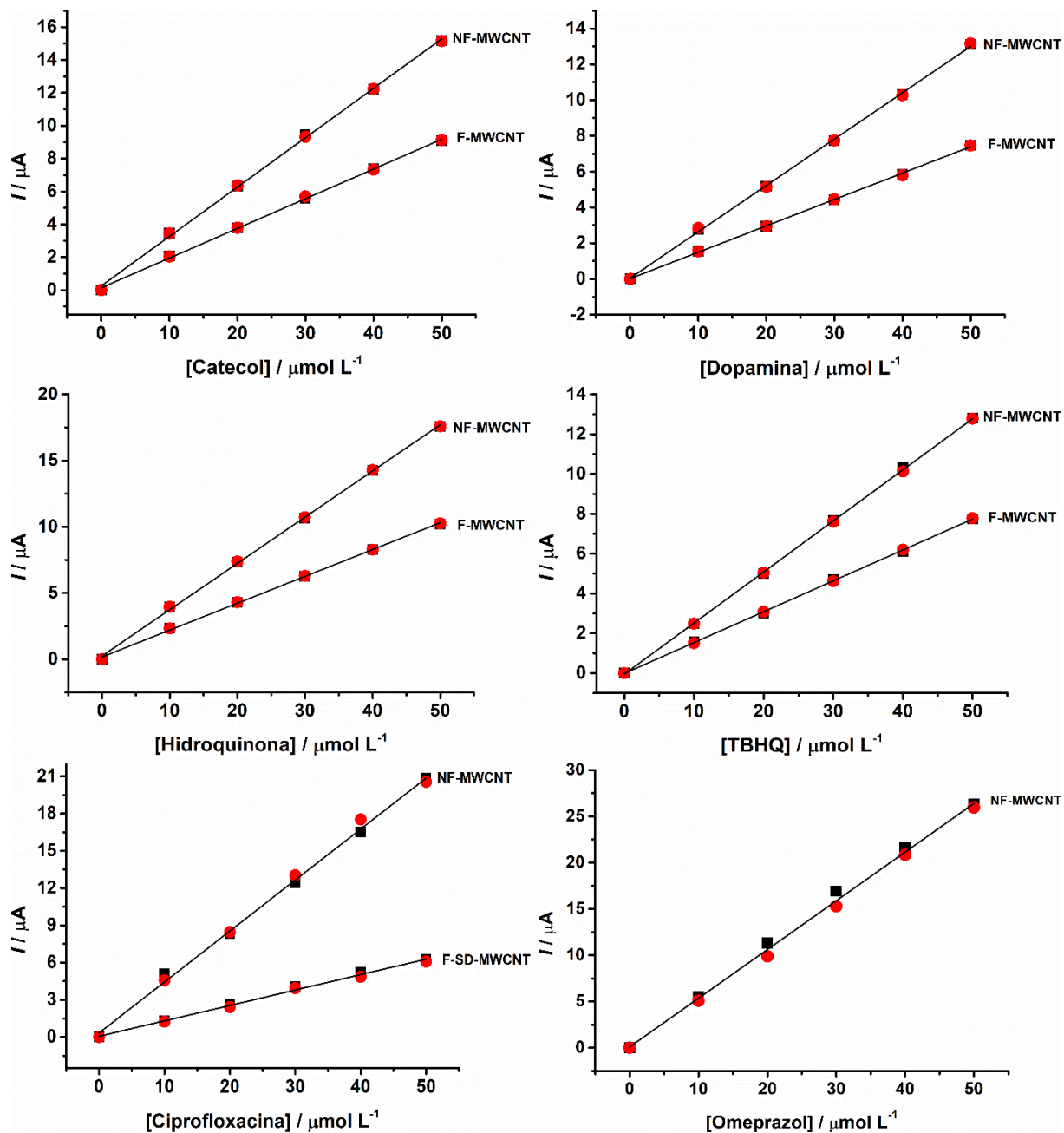
**Figura 17.** Amperogramas obtidos em F- e NF-MWCNT para injeções em triplicata em concentrações crescentes e decrescentes (10, 20, 30, 40 e 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) de CT, DP, HQ, TBHQ, CF e OM no sistema BIA utilizando condições otimizadas apresentadas na Tabela 7.



Observou-se nos amperogramas que o comportamento observado nos testes de voltametria cíclica foi mantido, sendo que o processo de funcionalização dos MWCNTs diminui os valores de corrente de pico para os analitos estudados. As respectivas curvas de calibração foram construídas e são apresentadas na Figura 21. Faixas lineares foram obtidas e os valores de inclinação de reta e coeficientes de correlação para todas as curvas de calibração são apresentadas na Tabela 8 para ambas as superfícies estudadas. Os valores de inclinação de reta indicaram maior sensibilidade em todos os casos para o eletrodo modificado com NF-MWCNT.

Para os compostos fenólicos (CT, DP, HQ e TBHQ), a diminuição da área eletroativa dos MWCNTs funcionalizados explicou a menor inclinação das retas (por volta de 2 vezes), a qual é proporcional à diferença nas áreas eletroativas. Para CF, o valor de inclinação de reta aumentou por um fator de 3 vezes, portanto, não se pode considerar apenas a área eletroativa para explicar a melhor performance dos NF-MWCNTs. No caso do OM, observou-se uma falta de repetibilidade no eletrodo modificado com F-MWCNT, impossibilitando a obtenção da curva utilizando-se este eletrodo (Figura 20). Uma possível explicação está relacionada com a presença dos grupos oxigenados nesta superfície oriundos do tratamento ácido, que contribuem para forte adsorção de OM mesmo sob condições hidrodinâmicas, bloqueando a superfície do eletrodo. Um estudo anterior reportou que a oxidação eletroquímica de OM em GCE sem modificação envolve a adsorção de produtos de reação não eletroativos na superfície do eletrodo, contaminando a superfície do mesmo e (JORGE; PONTINHA; OLIVEIRA-BRETT, 2010).

**Figura 18.** Curvas de calibração obtidas a partir dos amperogramas da Figura 20 para concentrações crescentes (■) e decrescentes (●) (10, 20, 30, 40 e 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) de CT, DP, HQ, TBHQ, CF e OM no sistema BIA sob condições otimizadas em F- e NF-MWCNT-GCE.



**Tabela 8.** Valores de inclinação das retas e coeficiente de correlação linear obtido por meio das curvas de calibração para os diferentes analitos.

		Inclinação das retas ( $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$ )			
		Crescente	r	Decrescente	r
<b>CT</b>	NF-MWCNT	0,301	0,9995	0,300	0,9996
	F-MWCNT	0,180	0,9996	0,181	0,9995
<b>DP</b>	NF-MWCNT	0,259	0,9998	0,259	0,9996
	F-MWCNT	0,148	0,9998	0,147	0,9997
<b>HQ</b>	NF-MWCNT	0,349	0,9996	0,349	0,9997
	F-MWCNT	0,184	0,9995	0,203	0,9996
<b>TBHQ</b>	NF-MWCNT	0,258	0,9999	0,255	0,9999
	F-MWCNT	0,154	0,9998	0,155	0,9999
<b>CF</b>	NF-MWCNT	0,407	0,9989	0,418	0,9987
	F-MWCNT	0,127	0,9987	0,122	0,9986
<b>OM</b>	NF-MWCNT	0,531	0,9990	0,521	0,9998
	F-MWCNT	-	-	-	-

Os valores de limite de detecção (LOD) calculados para as moléculas estudadas são apresentados na Tabela 9. Eles foram calculados de acordo com as regras IUPAC, na qual:  $\text{LOD} = 3s_b/b$ , onde  $s_b$  é o desvio padrão do ruído da linha base e  $b$  é a sensibilidade analítica das curvas de calibração apresentadas na Tabela 9.

**Tabela 9.** Características analíticas obtidas com o uso de GCE modificado com NF-MWCNTs na determinação dos compostos descritos por BIA-AMP.

<b>Analito</b>	<b>Faixa linear (<math>\mu\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	<b>LOD (<math>\mu\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	<b>Frequência analítica <math>\text{h}^{-1}</math></b>
<b>CT</b>	0,5 a 1000	0,06	180
<b>DP</b>	0,5 a 1000	0,04	180
<b>HQ</b>	0,5 a 1000	0,05	154
<b>TBHQ</b>	1 a 2000	0,52	180
<b>CF</b>	0,1 a 300	0,04	154
<b>OM</b>	1 a 50	0,01	98

Os valores de limite de detecção obtidos no GCE modificado por NF-MWCNT para os compostos fenólicos, CT, DP, HQ e TBHQ, estavam na faixa de 0,04 a 0,5  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , dentro dos valores obtidos em trabalhos anteriores usando eletrodos modificados baseados em CNT (CARDOSO et al., 2015; QI; ZHANG, 2005; WANG et al., 2003; WU; FEI; HU, 2003; XU et al., 2004; ZIYATDINOVA et al., 2012). Os valores para CF e OM foram 0,04 e 0,01  $\text{mmol L}^{-1}$ , respectivamente, próximos aos valores relatados na literatura para a detecção desses fármacos em eletrodos modificados com compósitos contendo MWCNTs (GAYEN; CHAPLIN, 2016; KAROLIA; TIWARI; JAIN, 2015; STEFANO et al., 2016).

O acoplamento deste sensor à detecção amperométrica usando o sistema BIA possibilitou a realização análises com alta frequência analítica para todos os analitos estudados, permitindo a realização de análises em curto espaço de tempo e mantendo a boa sensibilidade, ampla faixa linear e alta detectabilidade do eletrodo modificado.

#### 4.1.4 Conclusões parciais

O processo de funcionalização afetou a oxidação eletroquímica das espécies, diminuindo o desempenho do eletrodo na determinação dos compostos estudados. Além disso, uma mudança de processo cinético que governa a transferência de elétrons pode ter contribuído para os resultados observados até então, porém apenas na oxidação eletroquímica de omeprazol, onde observou-se uma alteração de cinética de transferência de elétrons, que inicialmente era

governada pela difusão das espécies e passou a ser governada pela adsorção. A adsorção de produtos não eletroativos da reação dificultou a análise em F-MWCNT devido à contaminação da superfície do eletrodo bloqueando os sítios de reação do mesmo.

Além disso, a diminuição na área eletroativa do eletrodo após funcionalização dos MWCNTs foi proporcional à diferença nas inclinações das retas amperométricas (sensibilidade) obtidas para os compostos fenólicos, porém não explica a maior diferença observada para CF e OM.

## **4.2 Investigação do efeito das propriedades dos CNTs no desempenho analítico**

### **4.2.1 Caracterização eletroquímica**

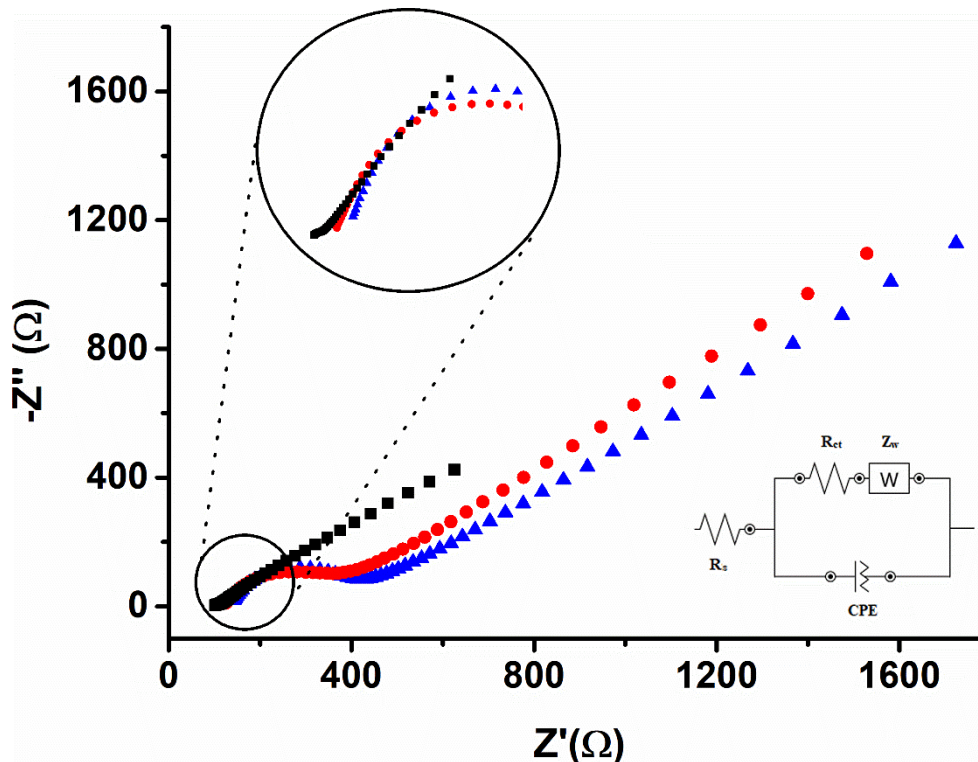
De forma a entender melhor as diferenças entre os F-MWCNTs e NF-MWCNTs, algumas técnicas de caracterização foram aplicadas. A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é utilizada para se obter características elétricas de um sistema eletroquímico, e fornece informações sobre processo de transferência de elétrons que ocorre em uma interface eletrodo/solução (DE CARVALHO; DE ANDRADE; BUENO, 2006). Esta técnica é bastante adequada para a determinação de parâmetros de equilíbrio e cinéticos em um dado potencial aplicado e leva a informações sobre estados de superfície e circuitos representativos das interfaces (WHITE; BOCKRIS; CONWAY, 2002).

Nesta técnica, ocorre a aplicação de um estímulo elétrico contínuo em forma de voltagem ou corrente elétrica ao eletrodo de trabalho sobreposto a um estímulo elétrico alternado de baixa amplitude em uma varredura de frequência. Esta aplicação permite a obtenção da resistência à condução de corrente elétrica dos materiais submetidos a EIS seguindo-se à lei de Ohm (SILVA, 2017).

Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas neste trabalho nos eletrodos GCE sem modificação e modificado com F-MWCNTs e NF-MWCNTs, e o gráfico de Nyquist é apresentado na Figura 22. A função de impedância ( $Z$ ) é uma medida da tendência de um sistema à resistir ou impedir a passagem de um fluxo de corrente elétrica alternada (PAULIUKAITE et al., 2009).



**Figura 19.** EIS para GCE sem modificação ( $\blacktriangle$ ), modificado com F-MWCNT ( $\bullet$ ) e NF-MWCNT ( $\blacksquare$ ) para 5/5 mmol L<sup>-1</sup> de K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Voltagem AC aplicada: 10 mV, frequência: 0,1 Hz a 30 kHz.



A partir dos resultados obtidos, pode ser observado que o eletrodo de carbono vítreo não modificado apresenta maior resistência à transferência de carga, como evidenciado pela maior porção do semicírculo no gráfico de Nyquist e pelos maiores valores de  $Z_{\text{real}}$ . Para o eletrodo modificado com NF-MWCNT, o semicírculo de Nyquist é muito menor quando comparado aos dados obtidos com F-MWCNT-GCE, isso indica que a transferência de elétrons na sonda redox K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> é mais facilitada quando os CNT não passaram por tratamento ácido. Além disso, as porções lineares em baixas frequências mostraram intensidades semelhantes para todos os eletrodos testados, o que indica similaridade nos efeitos de difusão desses materiais.

Este resultado indica que GCE modificado com NF-MWCNT se mostra bastante atrativo para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos. O circuito eletroquímico mais adequado para representar as superfícies estudadas neste trabalho é o circuito de Randles, inserido na Figura 22, no qual são apresentadas as resistências  $R_s$ , a qual informa a resistência da solução eletrolítica utilizada, e  $R_{ct}$ , a qual está relacionada com o processo de transferência de carga, além da impedância de warburg ( $Z_w$ ), referente à camada de difusão das moléculas.

A presença de semicírculos observados no gráfico de Nyquist em baixas frequências sugere um comportamento não ideal do capacitor, conduzindo à introdução do elemento de fase constante (CPE), o qual não pode ser representado como capacitância pura, e sim como um capacitor em paralelo a um resistor (RIBEIRO; SOUZA; ABRANTES, 2015).

Os valores de  $R_{ct}$  estão em concordância com os resultados obtidos, uma vez que NF-MWCNT apresenta valor de  $R_{ct}$  muito menor que F-MWCNT ( $19,6 \, \Omega$  para NF-MWCNT e  $310 \, \Omega$  para F-MWCNT), atestando transferência de carga facilitada com o uso de NF-MWCNT.

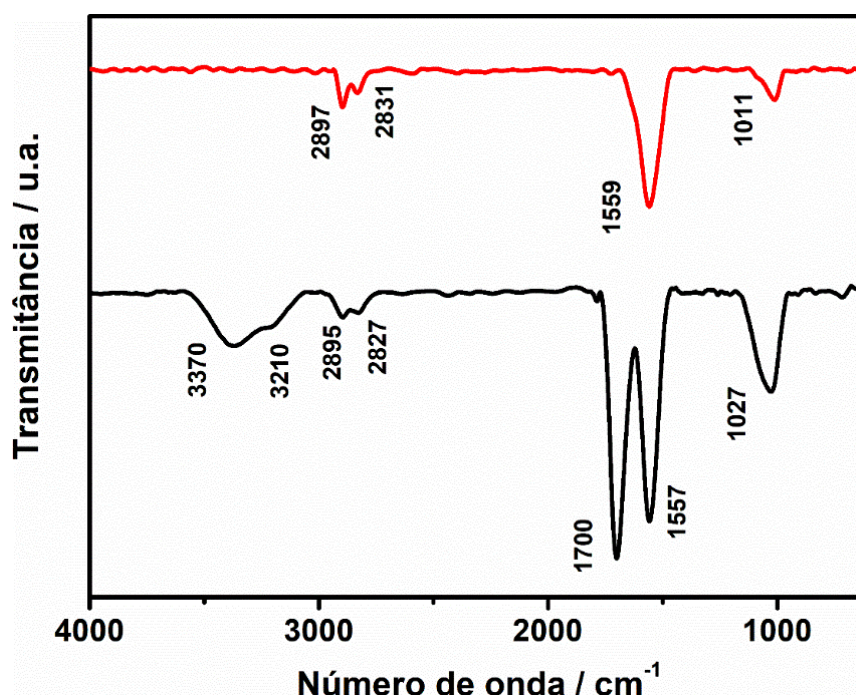
#### 4.2.2 Caracterizações espectroscópicas (IR e Raman)

A espectroscopia de infravermelho (IR) é uma técnica de caracterização importante na identificação de grupos funcionais presentes em compostos como os CNTs por exemplo. Esta técnica se baseia nas mudanças no estado de energia causadas pelas transições das moléculas de um estado vibracional ou rotacional para o outro. Para absorver a radiação IR, uma molécula deve sofrer uma mudança líquida no momento dipolar à medida que vibra ou gira. Somente nessas circunstâncias o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar alterações na amplitude de um de seus movimentos. O momento dipolar é determinado pela magnitude da diferença de carga e pela distância entre os dois centros de carga. À medida que uma molécula vibra, ocorre uma flutuação regular em seu momento dipolar, e é estabelecido um campo que pode interagir com o campo elétrico associado à radiação. Se a frequência da radiação corresponde exatamente a uma frequência vibracional natural da molécula, ocorre a absorção da radiação que produz uma alteração na amplitude da vibração molecular. Da mesma forma, a rotação de moléculas assimétricas em torno de seus centros de massa resulta em flutuações periódicas do momento dipolar que permitem a interação com o campo de radiação (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2017).

Neste trabalho, a técnica de IR foi aplicada para verificar a eficiência da funcionalização por tratamento ácido. Os espectros de infravermelho (Figura 23) dos NF-MWCNTs apresentaram vibrações de estiramento nas ligações  $sp^2$  C-H ( $2897 \, cm^{-1}$ ) e  $sp^3$  C-H ( $2831 \, cm^{-1}$ ) (XUE et al., 2016). Estas bandas C-H são relacionadas com defeitos nas extremidades e nas paredes laterais dos nanotubos de carbono, os quais são sítios para posterior funcionalização. Também pode ser notada uma banda em  $1559 \, cm^{-1}$ , correspondente à vibração C=C na estrutura hexagonal dos nanotubos de carbono.



**Figura 20.** Espectro de Infravermelho (modo de reflectância total atenuada - ATR) dos sólidos de F-MWCNTs (—) e NF-MWCNTs (—).



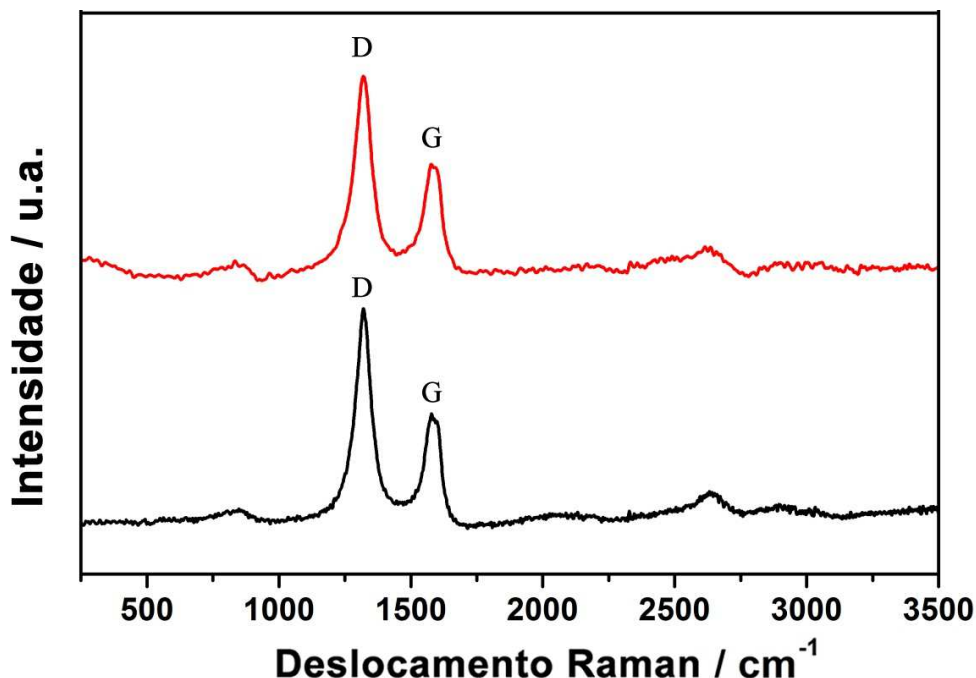
O espectro para F-MWCNT claramente revelou que o processo de funcionalização ocorreu, uma vez que foi possível observar-se o surgimento de uma banda em  $1700\text{ cm}^{-1}$  característica de vibrações de estiramento C=O de grupos carboxílicos (MCPHAIL et al., 2009). Outra evidência da funcionalização é a presença de duas bandas em  $3210$  e  $3370\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas ao estiramento O-H, relacionado a grupos hidroxila e ácido carboxílico. Estes grupos contribuem para o aumento de propriedades adsorptivas do material, isto explica por exemplo o comportamento amperométrico do OM observado em GCE modificado com F-MWCNT, onde a construção da curva de calibração foi impossibilitada pelo forte efeito adsorptivo desta molécula na superfície do F-MWCNT, bloqueando os sítios ativos do eletrodo.

A espectroscopia Raman proporciona informações precisas a respeito da estrutura de materiais carbonáceos como os CNTs por exemplo, possibilitando a investigação conjunta de propriedades eletrônicas e vibracionais. Quando a radiação passa através de um meio transparente, as espécies presentes espalham uma fração do feixe em todas as direções. A dispersão Raman resulta do mesmo tipo de mudanças vibracionais quantizadas associadas com absorção de infravermelho. Embora a espectroscopia de infravermelho ainda seja a ferramenta espectroscópica vibracional mais amplamente usada, para vários problemas, a espectroscopia

Raman pode fornecer informações mais úteis e seletivas (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2017).

A espectroscopia Raman foi utilizada neste trabalho para fornecer informações sobre a inserção de defeitos na estrutura dos MWCNTs, os quais podem estar correlacionados com a atividade eletroquímica do eletrodo modificado. Um dos principais parâmetros obtidos por esta técnica é o grau de desordem de um material, observado pela quantidade de defeitos apresentados. Uma maior relação entre a intensidade das bandas D (relativa a defeitos estruturais) e G (relativa ao grau de grafitização do material) indicam um maior número de defeitos estruturais presentes (LIMA, 2017). Resultados obtidos por espectroscopia Raman (Figura 24) indicam que a densidade de defeitos na estrutura dos MWCNTs não mudou significativamente após a funcionalização, uma vez que a razão  $I_D/I_G$  tanto para F-MWCNT quanto para NF-MWCNT foi de 2,40 e 2,52, respectivamente. A razão  $I_D/I_G$  tem sido amplamente utilizada para correlacionar a quantidade de anéis de carbonos  $sp^2$  e  $sp^3$  (FERRARI; BASKO, 2013). Esta pequena diferença de valores mostra que o tratamento ácido não aumentou significativamente o grau de desordem dos MWCNTs.

**Figura 21.** Espectros de Raman para os sólidos de NF-MWCNTs (—) e F-MWCNTs (—).

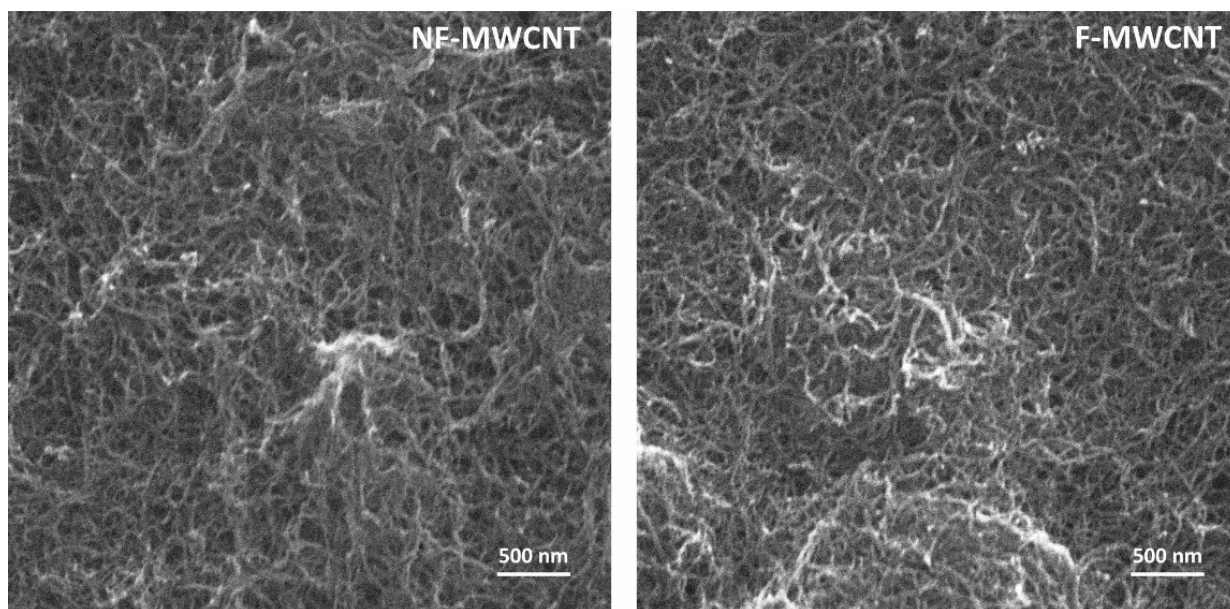


#### 4.2.3 Caracterização por microscopia (SEM)

O método clássico para obtenção de informações detalhadas da natureza física das superfícies é a microscopia óptica, no entanto, resoluções muito maiores são obtidas usando-se um dos métodos de microscopia eletrônica. A técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM) é responsável por fornecer informações morfológicas e topográficas a respeito de uma ampla variedade de superfícies sólidas (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2017).

A Figura 25 mostra imagens SEM obtidas para os nanotubos de carbono funcionalizado e não funcionalizado se mostraram similares, não foi possível notar alterações estruturais nos nanotubos de carbono após os mesmos terem sido submetidos a tratamento ácido. Este resultado está de acordo com as informações obtidas por espectroscopia Raman, indicando que não houve quebra na estrutura dos CNTs após o tratamento ácido, logo a funcionalização ácida não proporcionou aumento significativo na densidade de defeitos na sua estrutura, mas a inserção de grupos carboxílicos e hidroxilas, os quais podem contribuir com a atividade eletroquímica dos eletrodos modificados, deve ser considerada.

**Figura 22.** Imagens de SEM para NF-MWCNTs e F-MWCNTs.



Como já discutido, uma variável que pode contribuir para o aumento de corrente eletroquímica seria o efeito da área eletroativa. No entanto, o acréscimo na corrente de pico foi superior à contribuição do aumento da área eletroativa (duas vezes maior em NF-MWCNTs)

nos estudos de voltametria cíclica, portanto, efeitos adicionais possuem contribuição e serão discutidos posteriormente.

#### **4.2.4 Conclusões parciais**

O processo de funcionalização ocorreu de fato, como observado por resultados obtidos por espectroscopia de infravermelho com a inserção de grupamentos oxigenados na estrutura dos MWCNTs, no entanto, não houve alteração na estrutura morfológica dos MWCNTs após o tratamento ácido como evidenciado por imagens de SEM e pelo espectro Raman obtido. A transferência de elétrons é mais efetiva em NF-MWCNTs como indicado pelo menor valor da resistência à transferência de carga nesta superfície no experimento de impedância eletroquímica.

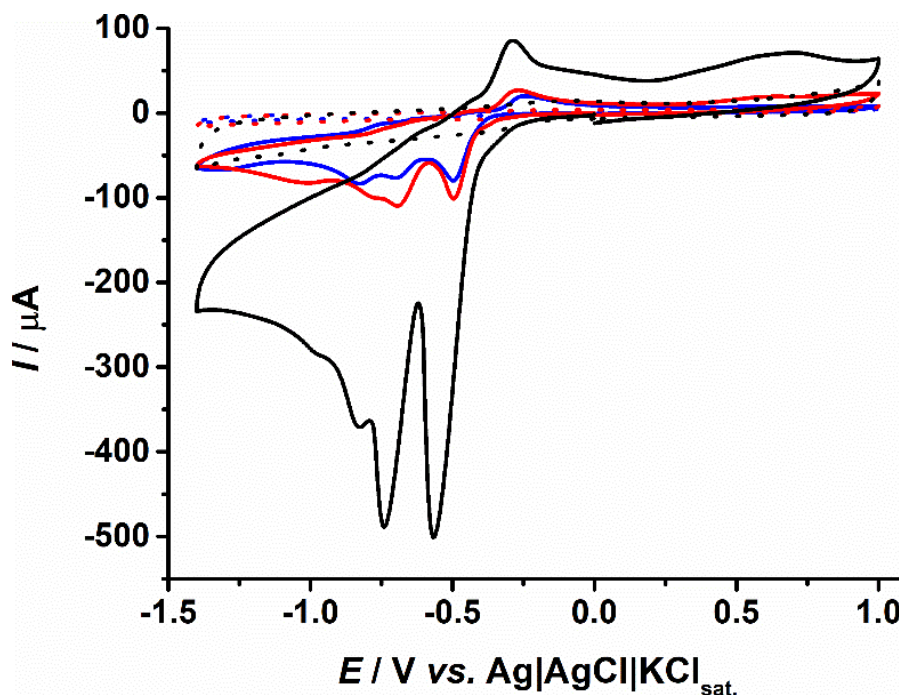
### **4.3 Estudo e aplicação dos EQMs no processo de redução de TNT**

#### **4.3.1 Comportamento dos eletrodos modificados na redução de TNT**

##### **4.3.1.1 Voltametria cíclica**

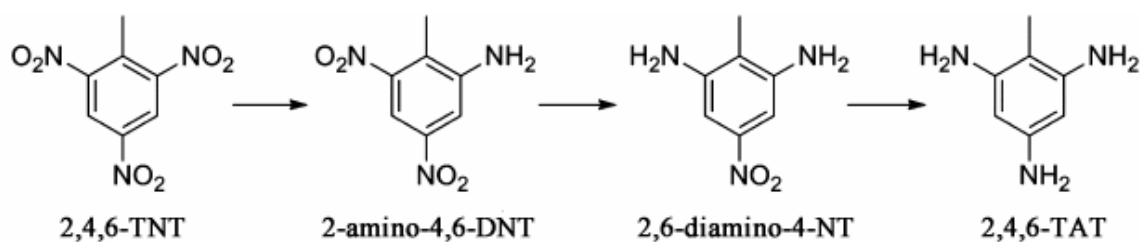
Como demonstrado até então, o uso dos NF-MWCNTs fornece respostas analíticas muito atrativas em comparação com F-MWCNTs. De forma a avaliar se este comportamento é mantido no processo de redução eletroquímica, este sensor foi utilizado na determinação de 2,4,6-trinitrotolueno (TNT), o qual é uma molécula que possui um grande interesse forense. Para avaliar se os resultados observados até então se aplicam para esta molécula, voltamogramas cíclicos foram registrados (Figura 26) com GCE limpo e modificado com F-MWCNTs e NF-MWCNTs.

**Figura 23.** Voltamogramas cíclicos para 1 mmol L<sup>-1</sup> de TNT em solução de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> (1% v/v de acetonitrila) obtidos em GCE limpo (—), e após modificação com F-MWCNT (—) e NF-MWCNT (—). Velocidade de varredura: 100 mV s<sup>-1</sup>. As linhas pontilhadas correspondem ao respectivo branco.



Pode-se observar a presença dos três picos de redução característicos para a molécula de TNT em todas as três superfícies avaliadas. Cada pico de redução corresponde à redução de um grupo nitro individualmente da molécula de TNT (Figura 27), e cada etapa envolve a transferência de seis elétrons. A redução de cada grupo nitro leva à formação de um grupo amino, deste modo, o primeiro pico de redução (menos negativo), obtido por volta de -0,56 V em NF-MWCNT-GCE e -0,50 V para GCE e F-MWCNT-GCE está relacionado com a redução do primeiro grupo amino em posição *orto* com o grupo metila, formando (preferencialmente) o 2-amino-4,6-dinitrotolueno (2-amino-4,6-DNT). O segundo pico de redução, observado em -0,74 V em NF-MWCNT e -0,69 V em GCE e F-MWCNT está relacionado ao segundo processo de redução da molécula de TNT, a qual ocorre prioritariamente no segundo grupo nitro também de posição *orto*, formando o 2,6-diamino-4-tolueno (Figura 27). Por fim, a última redução eletroquímica ocorre no grupo nitro restante (de posição *para*) por volta de -0,83 V para GCE e NF-MWCNT, e -0,78 V no eletrodo modificado com F-MWCNT, formando o 2,4,6-triaminotolueno (CASTRO et al., 2019; CHUA; PUMERA; RULÍŠEK, 2012).

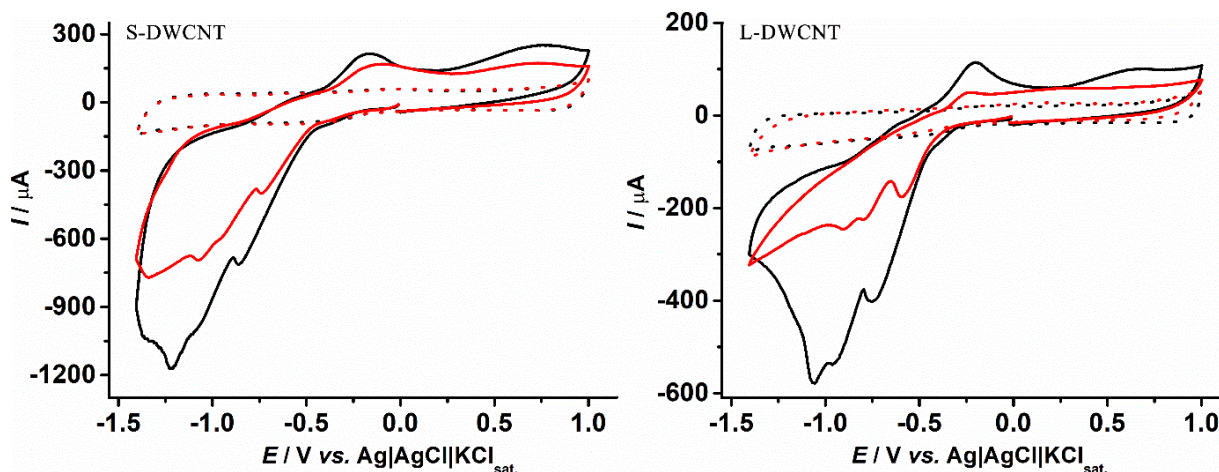
**Figura 24.** Representação esquemática dos possíveis mecanismos para a redução completa de TNT a 2,4,6-triaminotolueno.



**Fonte:** adaptado de (CHUA; PUMERA; RULÍŠEK, 2012).

Como o primeiro pico de redução (menos negativo) é o mais bem resolvido dentre os três, este foi utilizado para a obtenção das correntes de pico e posterior construção de curvas de calibração neste trabalho. O pico característico de oxidação (YANG et al., 2012) proveniente da oxidação das espécies reduzidas também é observado (por volta de -0,3 V) nas superfícies estudadas, envolvendo um intermediário hidroxilamina. Como já esperado, os voltamogramas cíclicos para TNT mostraram o melhor desempenho dos NF-MWCNTs, com uma corrente de pico 5 vezes maior (considerando-se o primeiro pico de redução) em comparação com GCE limpo e modificado com F-MWCNTs (correspondendo a uma diminuição de 80% na corrente devido à funcionalização). Na análise do TNT, nanotubos de carbono de parede dupla (DWCNTs) também foram avaliados com relação ao efeito da funcionalização ácida, de forma a se fazer relação com os resultados obtidos até então. O comportamento do TNT também foi estudado nesta superfície, e dois tipos de DWCNTs foram avaliados, um de maior (L-DWCNT) e outro de menor (S-DWCNT) tamanho. A Figura 28 apresenta os voltamogramas cíclicos para 1 mmol L<sup>-1</sup> de TNT em GCE limpo e após modificação com DWCNTs funcionalizados e não funcionalizados.

**Figura 25.** Voltamogramas cíclicos para 1 mmol L<sup>-1</sup> de TNT em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> (1% v/v de acetonitrila) obtidos em GCE modificado com F-DWCNT (—) e NF-DWCNT (---) de maior e menor tamanho. Velocidade de varredura: 100 mV s<sup>-1</sup>. Linhas pontilhadas correspondem ao respectivo branco.



Mais uma vez, os voltamogramas cíclicos apresentaram os três picos de redução para TNT em ambos, F- e NF-DWCNT. No entanto, o primeiro pico de redução não ficou tão bem definido como o observado para os MWCNTs na Figura 26, e os potenciais foram deslocados para potenciais mais negativos (reduções ocorrendo entre -0,65 e -0,85 V). Este resultado indica que a transferência de elétrons é facilitada nos MWCNTs (Figura 26) em comparação com DWCNTs (Figura 28). Analisando-se os efeitos da funcionalização, de acordo com o observado na Figura 26 para MWCNTs, as respostas voltamétricas para TNT em GCE modificado com NF-DWCNT foram maiores que as respostas obtidas em GCE modificado com F-DWCNT. A corrente de pico do TNT diminuiu em 44% no eletrodo modificado com S-DWCNTs, e 57% com L-DWCNTs (Figura 28).

A funcionalização ácida dos CNTs pode contribuir para a geração de grupos oxigenados e defeitos na estrutura das nanoestruturas carbonáceas como já mencionado previamente. Trabalhos anteriores usando os mesmos MWCNTs e DWCNTs deste trabalho mostraram que a funcionalização ácida foi responsável pela inserção de diferentes grupos funcionais contendo oxigênio (C-O, C=O e -COO) como revelado por espectroscopia de infravermelho e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (BANKS et al., 2006; LIMA et al., 2019). Este efeito é comumente correlacionado com maior taxa de transferência de elétrons, o que resulta em maiores correntes para processos redox envolvendo espécies eletroativas. No entanto, os resultados mostrados nas Figuras 26 e 28 revelaram altas correntes de pico quando se usa GCE modificado com MWCNTs ou DWCNTs sem funcionalização, portanto, efeitos

adicionais, demonstrados posteriormente, predominam sobre a inserção de grupos oxigenados e aumento na desordem dos CNTs.

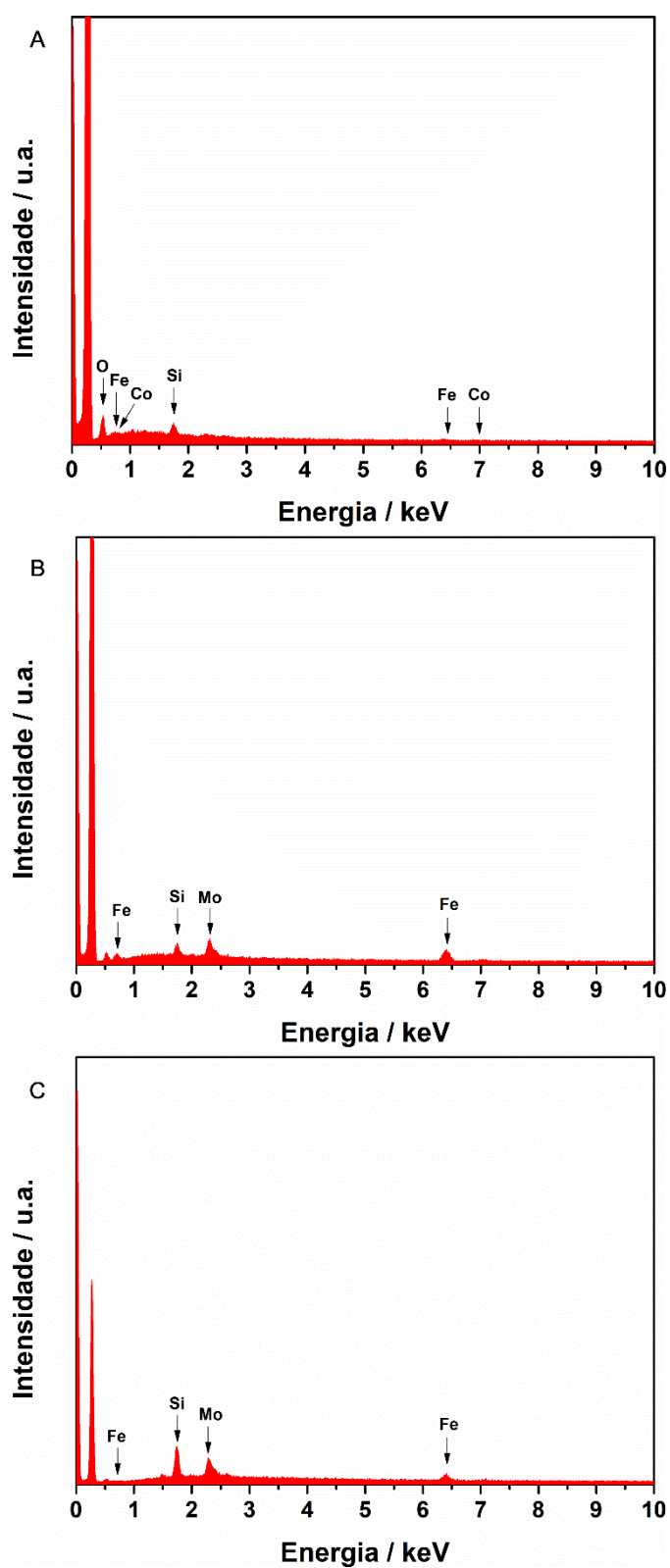
#### **4.3.1.2 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)**

A literatura relata a presença de metais em MWCNTs de diferentes fabricantes comerciais (LEVINE et al., 2014), uma vez que a presença de metais pode afetar a eletroquímica de algumas espécies eletroativas. Portanto, avaliou-se a presença de resíduos de impurezas metálicas nos MWCNTs e DWCNTs antes e após o processo de funcionalização por tratamento ácido.

A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) é uma das técnicas usadas na análise elementar de uma amostra, e foi empregada neste trabalho para se avaliar a composição elementar dos filmes de NF-MWCNT e L-DWCNT não funcionalizado e L-DWCNT funcionalizado também foi avaliado (Figura 29).



**Figura 26.** Resultado de espectroscopia por energia dispersiva do filme de NF-MWCNT (A) e L-DWCNT sem funcionalizar (B) e após funcionalização (C).

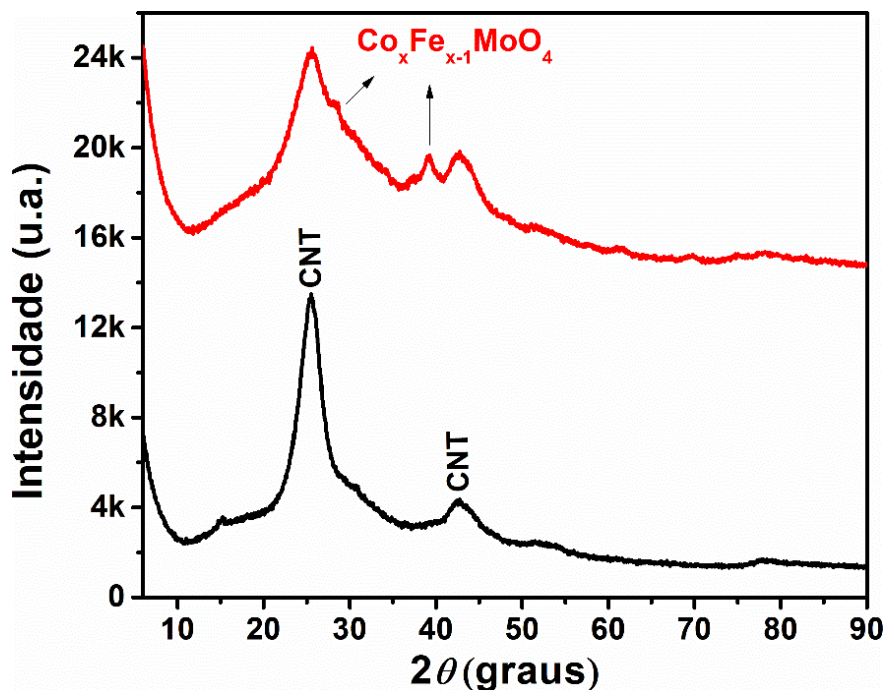


Picos característicos de Fe e Co foram observados no filme de NF-MWCNT, e adicionalmente, Mo foi observado no filme de L-DWCNT atestando que os CNTs utilizados apresentaram resíduos de impurezas metálicas em sua estrutura, as quais podem ter contribuído para as respostas eletroquímicas obtidas. Um pico de Si também foi observado, no entanto este é proveniente do substrato base utilizado na formação do filme nesta análise.

#### 4.3.1.3 Caracterização por difração de raios X (XRD)

Para melhor compreensão da natureza dos metais encontrados, nos CNTs foram realizadas medidas de difração de raios X (XRD) para NF-MWCNTs e L-DWCNTs funcionalizados. Os difratogramas da Figura 30 apresentaram perfil típico para MWCNTs (GUPTA; SALEH, 2011), além disso, claramente mostram a presença de picos em  $2\theta = 25.5^\circ$  e  $42.7^\circ$  que podem ser bem atribuídos aos planos (002) e (100) dos MWCNTs. Adicionalmente, um ombro largo, observado na faixa de  $27$  a  $35^\circ$ , assim como um pico em  $39,1^\circ$  foram atribuídos ao óxido ternário  $\text{Co}_x\text{Fe}_{x-1}\text{MoO}_4$  (Crystallography Open Database, COD 2008874) (EHRENBERG et al., 1999), como relatado em DWCNTs impuros (STUART; PUMERA, 2010).

**Figura 27.** Difratogramas de raios X para os sólidos de NF-MWCNT (—) e L-DWCNT (—).



#### 4.3.1.4 Determinação de impurezas metálicas - ICP OES e ICP-MS em CNTs

Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente é um dos métodos mais poderosos para análise quantitativa e qualitativa de elementos em nível ultra-traço. Este método é baseado no uso de uma fonte de ionização de alta temperatura (plasma) acoplado a um espectrômetro de massas (ABOU-SHAKRA, 2003). De forma a se ter uma análise mais completa acerca da presença de resíduos metálicos nos CNTs, as técnicas de plasma acoplado foram utilizadas neste trabalho.

Para isto, os CNTs foram digeridos em forno de micro-ondas de alta pressão para decompor completamente sua matriz orgânica, ocorrendo a total liberação dos metais presentes em solução para posterior análise por ICP OES e ICP-MS. A Tabela 10 apresenta a concentração das espécies metálicas encontradas nos CNTs usados neste trabalho, considerando-se os metais encontrados na solução ácida após a etapa de funcionalização. Em um trabalho anterior, 24 amostras comercialmente disponíveis de MWCNTs foram analisadas, e encontrou-se Fe em todas as amostras analisadas, Ni em 20 das 24 amostras e Co e Mo em 16 amostras (LEVINE et al., 2014). Foram detectados Fe, Cu, Co, Mo, Ni, Pb, e Cd, e destes, Fe, Co e Mo foram encontrados em maiores quantidades. A Tabela 10 mostra resultados similares para os CNTs usados neste trabalho.

**Tabela 10.** Concentração total de metais encontrada nos MWCNTs e DWCNTs antes e após funcionalização ácida.

CNT	[Fe] / mg g <sup>-1</sup>	[Co] / mg g <sup>-1</sup>	[Ni] / mg g <sup>-1</sup>	[Mo] / mg g <sup>-1</sup>
NF-MWCNT	2,11	1,15	< 0,006	0,261
F-MWCNT	0,0097 (*)	< 0,002 (*)	< 0,006	< 0,002 (*)
NF-S-DWCNT	19,65	0,0047	0,154	23,05
F-S-DWCNT	13,11 (-33%)	0,0020 (-57%)	0,090 (-42%)	8,86 (-62%)
NF-L-DWCNT	19,11	0,0021	0,181	24,49
F-L-DWCNT	16,00 (-16%)	0,0014 (-33%)	0,130 (-18%)	13,89 (-43%)

Valores entre parênteses correspondem à porcentagem de metal removida; (\*) significa 100% de remoção.

Após a funcionalização ácida, as concentrações de Co e Mo em F-MWCNT ficaram abaixo dos limites de detecção (<0,002 mg g<sup>-1</sup> ou < 2 ppm) e a quantidade residual de Fe foi de

0,0097 mg g<sup>-1</sup> ou <0,00097% m/m (concentração muito baixa, próxima ao limite de detecção do método). O Fe presente após o tratamento ácido apenas foi detectado por conta da alta detectabilidade da técnica de ICP OES. Estes resultados indicam então que a funcionalização com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> foi responsável por remover praticamente todo o conteúdo metálico dos NF-MWCNTs (99,5% de remoção), o qual é considerado impureza metálica dos MWCNTs. Desta forma, a melhor resposta analítica dos NF-MWCNTs indicada por medidas de EIS está provavelmente relacionada às impurezas metálicas.

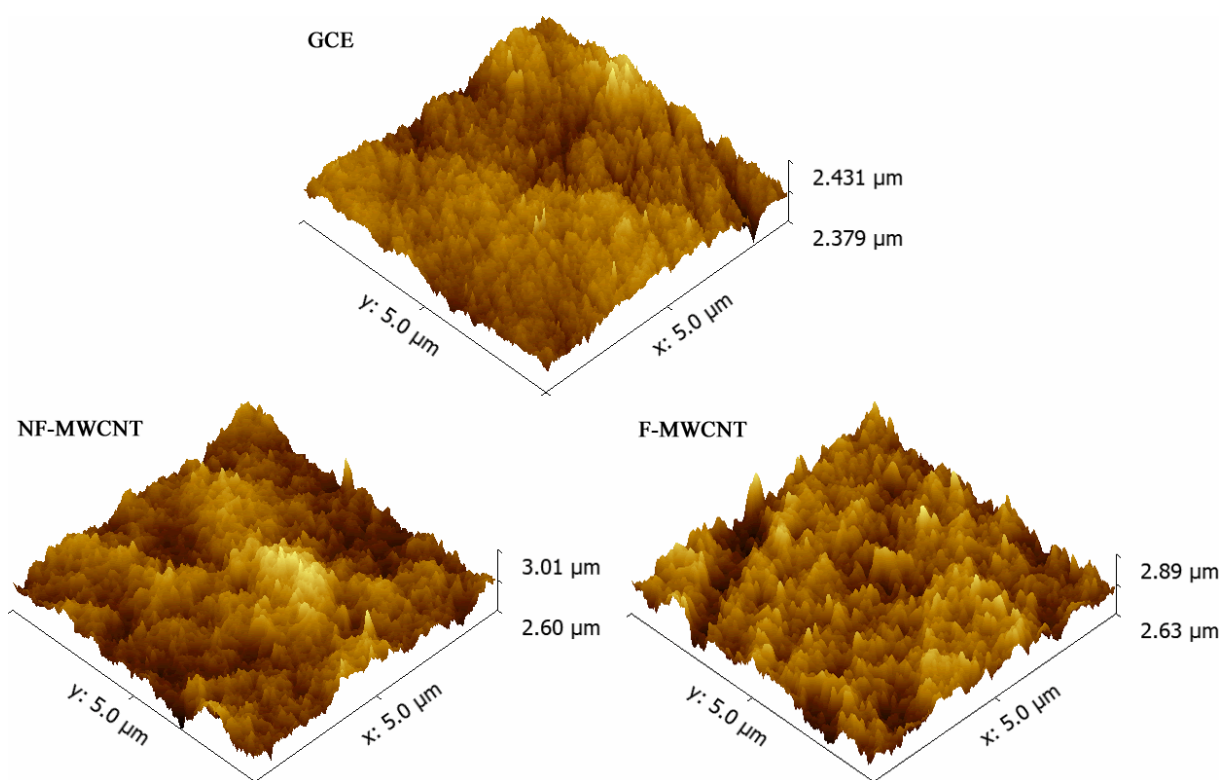
Ambos os DWCNTs apresentaram uma quantidade significativamente maior de resíduos metálicos, em geral de Fe e Mo, quando comparados com MWCNTs. Por outro lado, a remoção de impurezas metálicas dos DWCNTs foi parcial, o que indica que impurezas metálicas residuais ainda permanecem nos DWCNTs em concentração considerável. Os MWCNTs apresentam maior diâmetro do que ambos os DWCNTs, o que pode ter facilitado na remoção destas impurezas metálicas dos tubos. Comparando-se ambos os DWCNTs, a remoção dos metais do DWCNT de menor tamanho (S-DWCNT) foi mais eficiente que do de maior tamanho (L-DWCNT), isto pode ser explicado pelo próprio tamanho do CNT, uma vez que o menor é mais acessível ao ataque ácido. Considerando-se a grande quantidade de metais residuais quantificados e listados na Tabela 10, pode-se afirmar que estes metais se encontram predominantemente presentes no interior dos tubos.

Correlacionando-se os dados da Tabela 10 com todos os voltamogramas cíclicos obtidos até então, a remoção dos metais após a funcionalização deve explicar a grande diminuição (até 80% em MWCNTs) nas correntes de pico observada nos voltamogramas cíclicos. Quando a remoção dos metais não é tão efetiva (44% e 57% em S-DWCNTs e L-DWCNTs, respectivamente), a diminuição na corrente de pico não é tão pronunciada (Figura 28), assim sendo, a quantidade de metais presente nos CNTs é diretamente relacionada à diminuição das correntes de pico. Além de causar a remoção de impurezas metálicas, o processo de funcionalização também é responsável pela inserção de grupos oxigenados nos MWCNTs e defeitos estruturais (STEFANO et al., 2017) que poderiam fornecer um potencial efeito catalítico na redução do TNT. No entanto, a presença de metais supera esses efeitos, como pode ser observado nos voltamogramas cíclicos apresentados nas Figuras 14, 26 e 28.

#### 4.3.1.6 Microscopia de força atômica (AFM)

A técnica de microscopia de força atômica (AFM) consiste na varredura da superfície de uma amostra por uma ponteira flexível com sensor de força. A força que atua entre a ponteira e a superfície da amostra causa pequenas deflexões na ponteira as quais são detectadas opticamente. Durante uma varredura, a força da ponteira é mantida constante para movimentos na vertical, fornecendo informações topográficas (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2017). O AFM é uma ferramenta importante para avaliar indiretamente a área ativa dos eletrodos modificados fornecendo uma estimativa da rugosidade da superfície. A Figura 31 mostra imagens AFM para GCE limpo e após modificação com F- e NF-MWCNTs.

**Figura 28.** Imagens de AFM para GCE limpo e modificado com modificado com NF-MWCNTs e F-MWCNTs.



Os valores de rugosidade calculados a partir de imagens de AFM (Figura 31) mostraram que o GCE modificado com NF-MWCNTs apresentou maior rugosidade superficial do que o modificado com F-MWCNTs e GCE não modificado. Portanto a rugosidade superficial, proporcional à área eletroativa, contribuiu parcialmente (em torno de 40%) para o aumento da corrente de TNT observado por voltametria cíclica. Este resultado está de acordo com o cálculo

da área eletroativa usando a equação de Randles Sevcik para a sonda redox (ferricianeto/ferrocianeto) que mostrou um aumento de cerca de 50% para GCE modificado com F- e NF-MWCNT. Os valores de rugosidade obtidos são apresentados na Tabela 11

**Tabela 111.** Valores de rugosidade encontrados para os MWCNTs a partir das imagens de AFM.

Rugosidade (nm)	
GCE	5,1
F-MWCNT	33
NF-MWCNT	54

Considerando que o ganho de corrente para TNT na voltametria cíclica é muito maior que essa relação (aumento de corrente de 5 vezes versus aumento de área superficial de 2 vezes), podemos assumir que as impurezas metálicas presentes nos MWCNTs também contribuem para o aumento de corrente. Portanto, esses resultados mostram que as impurezas metálicas presentes nos CNTs afetam os resultados voltamétricos do TNT e a resposta líquida observada nos NF-MWCNTs pode resultar da contribuição combinada de ambos, nanomateriais de carbono e presença de partículas metálicas. De fato, a literatura relata alguns trabalhos sobre o uso de CNTs combinados com nanopartículas metálicas (nanopartículas de Pt, Au e Cu foram propositalmente adicionadas aos CNTs para gerar um nanocompósito) que mostra um efeito sinérgico entre ambos os nanomateriais na resposta eletroquímica de nitrocompostos (AL-KAHTANI et al., 2018; HAREESH et al., 2016; HRAPOVIC et al., 2006; KIM; JEONG; KIM, 2014).

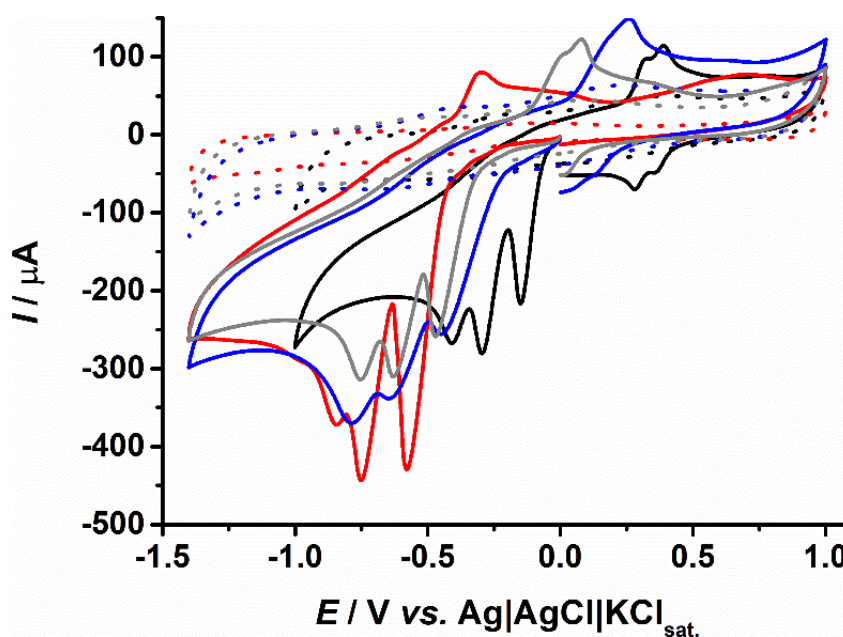
#### 4.3.2 Conclusões parciais

A presença de impurezas metálicas contribuiu significativamente nas respostas de corrente obtidas em eletrodo de carbono vítreo modificado com CNTs na redução de TNT e na oxidação dos fármacos omeprazol e ciprofloxacina. Com a funcionalização dos MWCNTs ocorreu remoção dos metais residuais provenientes da produção deste material, e como consequência, a resposta eletroquímica diminuiu.

### 4.3.3 Aplicação forense dos sensores

Devido ao melhor desempenho nos experimentos de voltametria cíclica, o eletrodo modificado com NF-MWCNT foi selecionado para a determinação de TNT em amostras forenses. A escolha da solução de eletrólito de suporte, testando-se soluções de HCl, KCl, tampão acetato (pH 4,6) e tampão fosfato (pH 7,0), todas em concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , foi realizada por voltametria cíclica. Como pode ser observado na Figura 32, o perfil voltamétrico típico para TNT, apresentando três picos de redução e um pico principal de oxidação na varredura direta foi observado em todas as soluções eletrolíticas. O voltamograma em meio de KCl resultou em três picos de redução em -0,6, -0,75 e -0,8 V e um pico de oxidação em -0,3 V na varredura reversa. No tampão fosfato, os picos de redução ocorreram em -0,5, -0,7 e -0,75 V, enquanto no tampão acetato os picos ocorreram praticamente nos mesmos potenciais. Por outro lado, o pico de oxidação na varredura reversa foi deslocado para potenciais mais positivos, ocorrendo em 0,0 V em tampão fosfato e em +0,25 V em solução tampão acetato, o que era esperado, pois essa reação é facilitada em soluções mais ácidas. Em HCl, os três picos de redução do TNT se deslocaram para potenciais menos negativos, ocorrendo em -0,2, -0,3 e -0,4 V, enquanto o pico de oxidação na varredura reversa apareceu em +0,3 V. Comparando os voltamogramas em HCl ou KCl com os obtidos em soluções tamponadas, os picos para a redução de TNT são melhor definidos nas soluções que contém espécies cloretos (KCl ou HCl) e as correntes são mais altas. O deslocamento do potencial em direção a potenciais mais positivos em meio ácido deve-se ao mecanismo de redução eletroquímica do TNT que depende do pH. Embora a solução de HCl forneceu sinais voltamétricos mais próximos de zero, a solução de KCl foi escolhida como eletrólito suporte devido ao valor de corrente duas vezes maior quando comparado à solução de HCl. Esse resultado é concordante com os dados obtidos com o uso de outros eletrodos à base de carbono relatados anteriormente na literatura (YU et al., 2017).

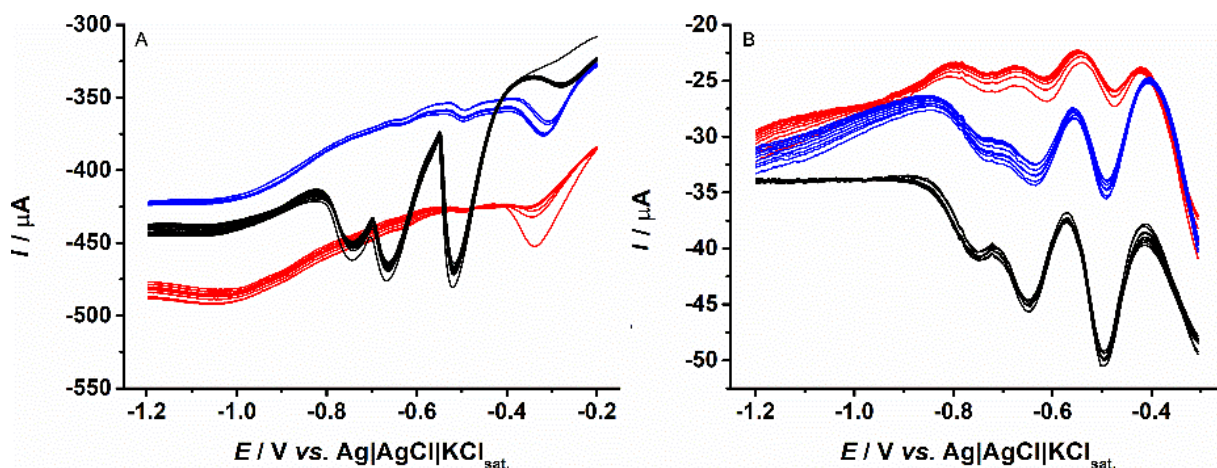
**Figura 29.** Voltamogramas cíclicos para 1 mmol L<sup>-1</sup> de TNT em diferentes eletrólitos suporte, todos em concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup> cada contendo 1% v/v de acetonitrila: HCl (—), KCl (—), solução tampão acetato pH 4,5 (—), e solução tampão fosfato pH 7,0 (—) utilizando-se GCE modificado com NF-MWCNT. Velocidade de varredura: 100 mV s<sup>-1</sup>. As linhas pontilhadas correspondem ao respectivo branco.



O uso de eletrodos de carbono modificados com CNTs leva a um intenso efeito adsorptivo de TNT (WANG; HOCEVAR; OGOREVC, 2004), por isso e devido à alta área superficial fornecida pelos CNTs não funcionalizados, avaliou-se o uso da voltametria por redissolução adsorptiva do TNT. Um estudo de repetibilidade ( $n = 9$ ) foi realizado com 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT em GCE modificado com F-MWCNT (B) e 30  $\mu\text{mol L}^{-1}$  em NF-MWCNT (A), de forma a se respeitar as faixas lineares de cada eletrodo (estudo mostrado adiante), a partir de varredura direta, onde o SWV foi registrado diretamente sem etapa de pré-concentração, após aplicação do potencial de circuito aberto (OCP) e após a aplicação de potencial de deposição para pré-concentração de TNT já otimizado (-0,3 V e -1,2 V para NF-MWCNT e F-MWCNT, respectivamente, como apresentado em estudo adiante na Figura 34), e os resultados obtidos podem ser observados na Figura 33.



**Figura 30.** SWVs realizados por varredura direta (—), aplicação de OCP (—) e aplicando-se potencial de deposição (—) em (A) NF-MWCNT (30  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT;  $\alpha$ : 50 mV;  $f$ : 20  $\text{s}^{-1}$ ;  $\Delta E$ s: 4 mV) e (B) F-MWCNT (100  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT;  $\alpha$ : 30 mV;  $f$ : 60  $\text{s}^{-1}$ ;  $\Delta E$ s: 6 mV).



Com base nos voltamogramas de onda quadrada, o primeiro pico de redução, com maior resolução (obtido em potenciais menos negativos) foi utilizado, e os valores de área deste pico foram utilizados na obtenção dos resultados apresentados nesta seção. Observa-se que nas diferentes superfícies estudadas, a pré-concentração do analito forneceu um aumento significativo na sensibilidade analítica, sendo que em GCE modificado com NF-MWCNT, a varredura direta não possibilitou o surgimento dos picos de redução em superfície de NF-MWCNTs. Além disso, observou-se uma melhora na repetibilidade das medidas após a etapa de pré-concentração especialmente sob condições otimizadas, como pode ser observado pelos valores de RSD apresentados na Tabela 12.

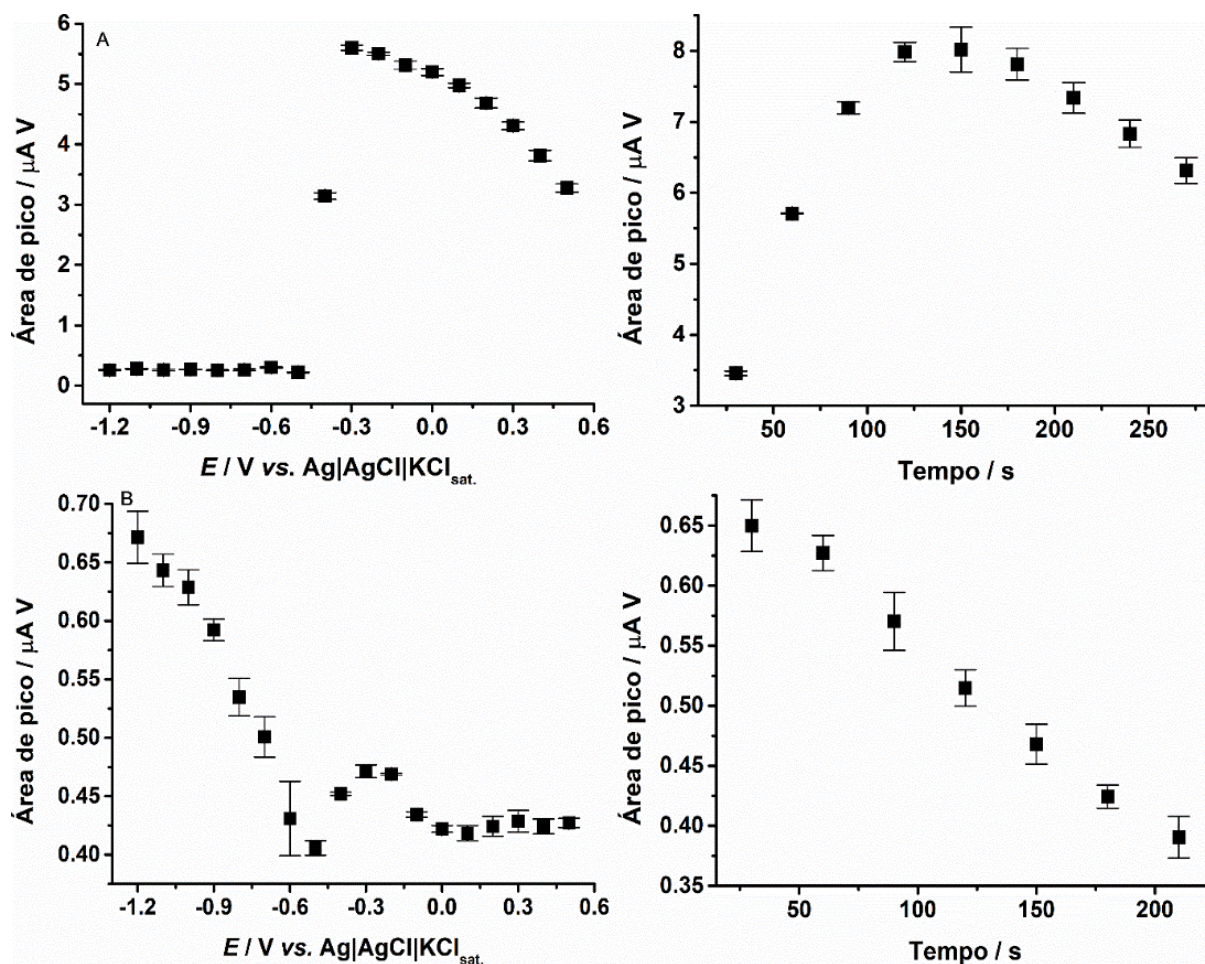
**Tabela 122.** Desvios padrão relativos obtidos a partir dos testes de repetibilidade apresentados na Figura 33.

	SWV	OCP	SWV-AdS
RSD (A) - % (n = 9)	19,3	3,2	3,1*
RSD (B) - % (n = 9)	11,4	5,6	3,2**

\*Pré-concentração: -0,3 V por 60 s; \*\*Pré-concentração: -1,2 V por 60 s.

Isto significa que a interação do TNT com as superfícies carbônicas estudadas ocorreu melhor com a aplicação de algum potencial, no qual a molécula fosse adsorvida na superfície do eletrodo, para que então ocorresse o processo de redução das espécies que foram pré-concentradas na superfície dos eletrodos. Desta forma, voltametria de onda quadrada com redissolução adsorbtiva (SWV-AdS) foi utilizada na determinação de TNT neste trabalho. Para isto, foi necessário avaliar o efeito do potencial e tempo de deposição o qual o TNT interage mais fortemente com os nanotubos de carbono. O potencial de deposição ( $E_{\text{dep}}$ ) para pré-concentração de TNT foi avaliado variando-se de -1,2 a +0,6 V durante 60 s nas duas modificações avaliadas até então. O valor de potencial que forneceu maior valor de corrente de redução para o TNT foi escolhido e aplicado na avaliação do tempo de deposição ( $t_{\text{dep}}$ ), o qual foi variado de 30 a 270 s. A aplicação de  $t_{\text{dep}}$  é um parâmetro muito importante, uma vez que determina o tempo de contato da molécula com a superfície do eletrodo, e assim como no  $E_{\text{dep}}$ , o comportamento do tempo de deposição se difere de acordo com a mudança da superfície eletródica. A Figura 34 apresenta os gráficos da área de pico obtida para TNT a partir de respostas de SWV em função do potencial e tempo de deposição.

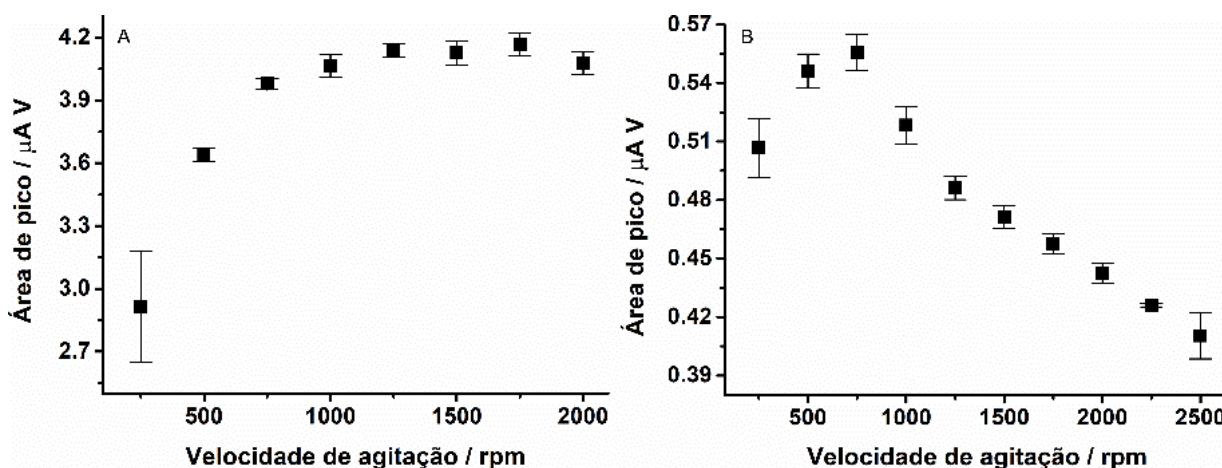
**Figura 31.** Relação entre área de pico e potencial ou tempo de deposição para 30 (A) e 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$  (B) de TNT em KCl 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  (1% ACN) obtidos por SWV.  $t_{\text{dep}}$  fixo: 60 s; velocidade de agitação: 750 rpm;  $a$ : 30 mV;  $\Delta E$ s: 4 mV;  $f$ : 10  $\text{s}^{-1}$ . Eletrodo de trabalho: GCE modificado com NF-MWCNT (A) e F-MWCNT (B).



Maiores valores de área de pico foram buscados, considerando-se uma alta detectabilidade do sensor, no entanto, de forma a diminuir o tempo de análise, tempos de deposição menores foram priorizados. Com base na Figura 34 observa-se um potencial de deposição ótimo para cada eletrodo, sendo que -0,3 V foi usado como potencial de deposição durante 60 s em GCE modificado com NF-MWCNT (Figura 34A) e -1,2 V por 60 s foi usado nos testes com F-MWCNT (Figura 34B). Observa-se um comportamento muito distinto, principalmente no estudo de potencial de deposição entre os MWCNTs antes e após tratamento ácido. A interação do TNT com a superfície é maior em potenciais próximos a zero nos NF-MWCNTs, enquanto que nos F-MWCNTs potenciais mais negativos são mais eficientes. No entanto, observando-se as magnitudes de corrente relativa à área dos picos, nota-se que a

variação da área de pico é quase negligenciável nos F-MWCNTs em comparação a NF-MWCNT, o que indica que a aplicação de potencial para pré-concentração de TNT em superfície de F-MWCNTs não altera significativamente a resposta de corrente, sendo que qualquer dos potenciais poderia ser escolhido para a análise. A velocidade de agitação do sistema durante a etapa de pré-concentração também foi avaliada já empregando-se para cada superfície  $E_{\text{dep}}$  e  $t_{\text{dep}}$  otimizados, com o uso de um agitador e barra magnética, e as velocidades variaram de 250 a 2000 rpm (Figura 35). Este parâmetro é importante uma vez que irá controlar a velocidade em que as espécies chegam à superfície do eletrodo de trabalho (renovação de espécies na superfície do eletrodo), influenciando diretamente na taxa em que ocorrerá a oxidação e/ou redução das espécies.

**Figura 32.** Relação entre área de pico e velocidade de agitação obtidos a partir de SWV variando-se a velocidade de agitação do sistema durante a etapa de pré-concentração de 30 (A) e 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$  (B) de TNT em KCl 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  (1% ACN).  $E_{\text{dep}}$ : -0,3 (A) e -1,2 (B);  $t_{\text{dep}}$ : 60;  $a$ : 30 mV;  $\Delta E_s$ : 4 mV;  $f$ : 10  $\text{s}^{-1}$ . Eletrodo de trabalho: GCE modificado com NF-MWCNT (A) e F-MWCNT (B).



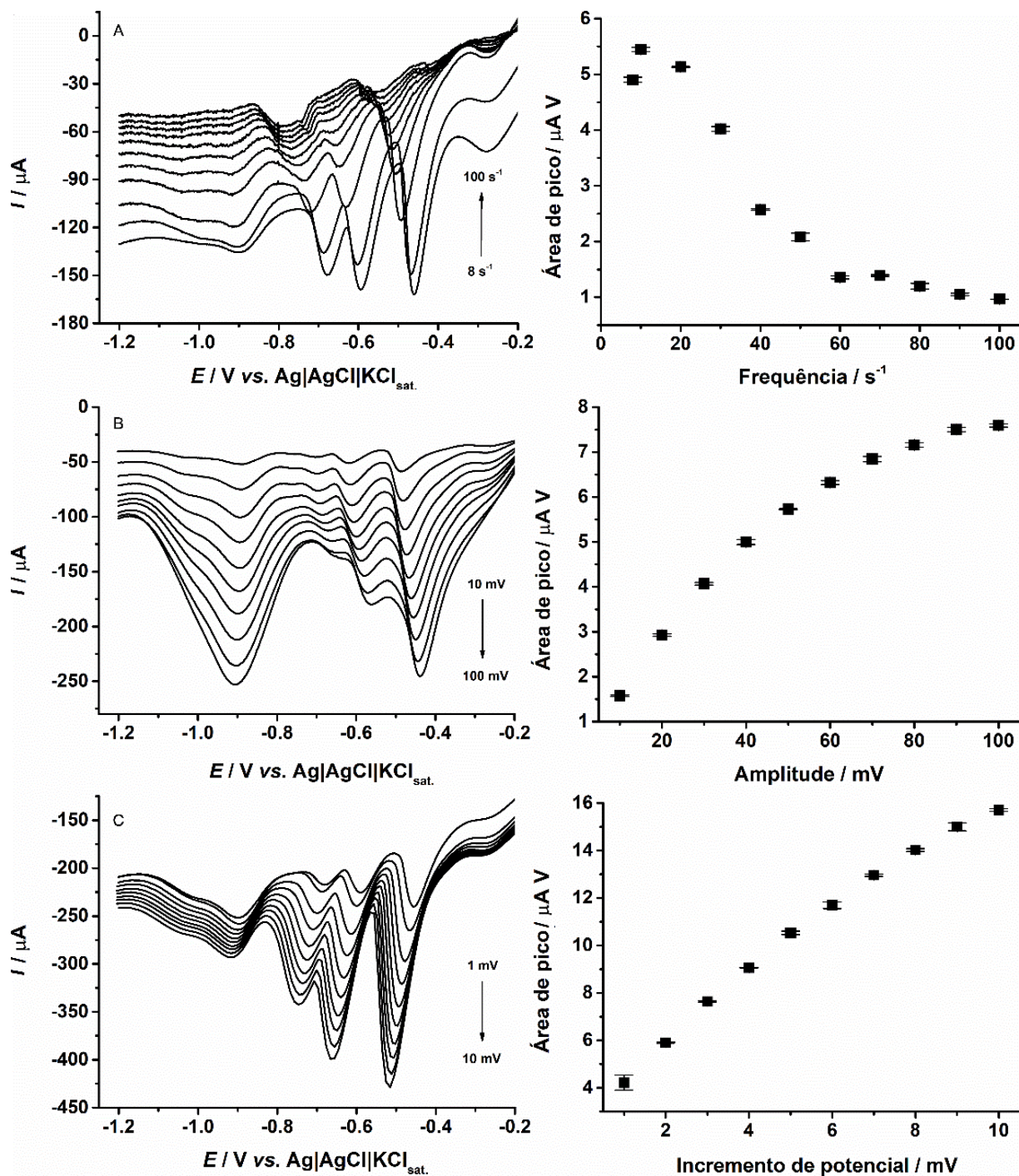
Observa-se um comportamento no qual houve um aumento na área de pico com a velocidade de agitação de 500 a 750 rpm, e a resposta de pico não variou significativamente de 750 a 2000 rpm em superfície de NF-MWCNT (A). Em GCE modificado com F-MWCNTs (B), velocidades acima de 750 rpm registraram uma queda nos valores de área de pico. Deste

modo, 750 rpm foi selecionado nos estudos posteriores. Após estabelecidos os parâmetros para a adsorção do TNT, otimizou-se os parâmetros de SWV.

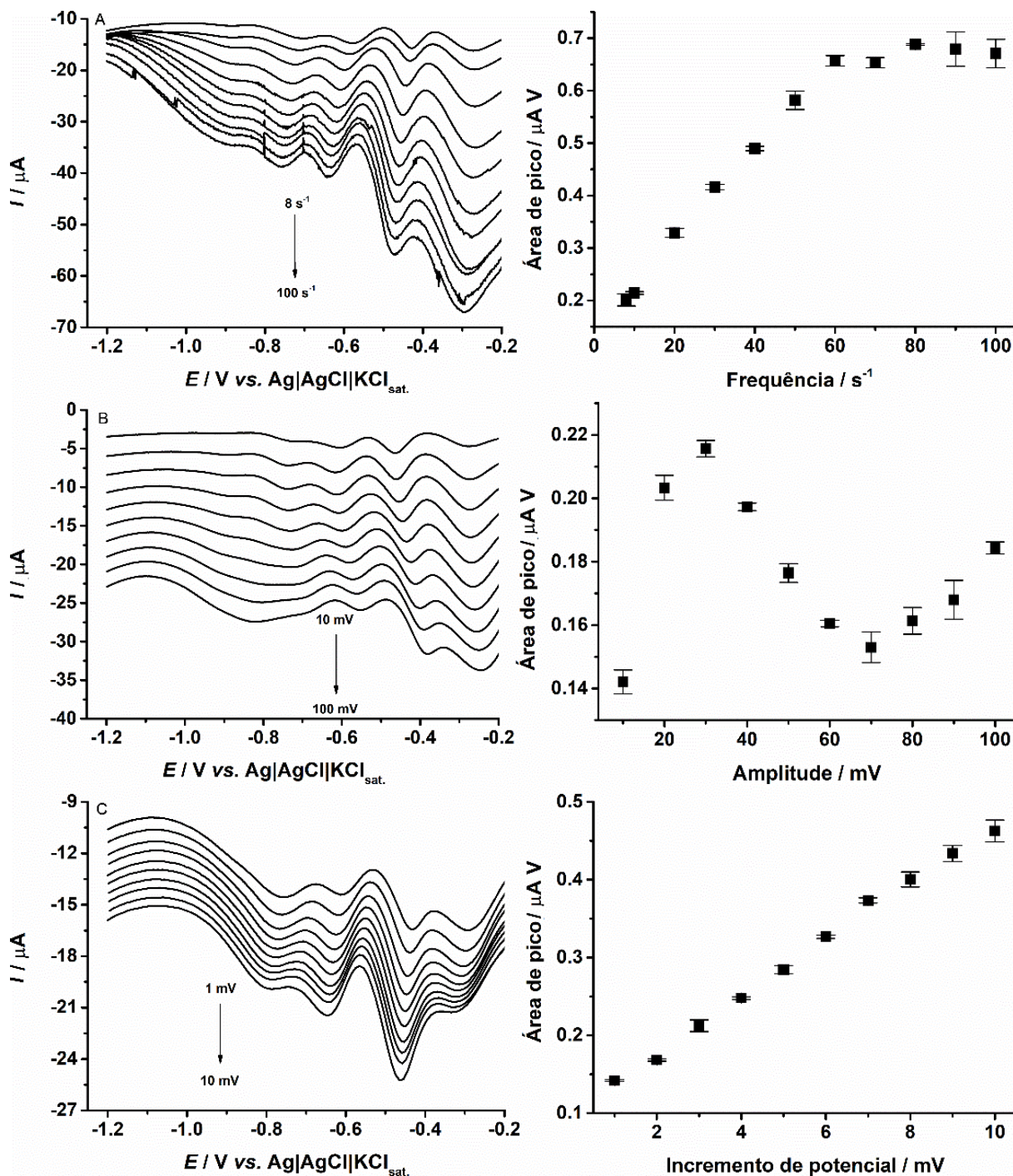
A otimização destes parâmetros foi realizada de forma univariada como já descrito previamente na literatura, na qual um dos parâmetros é variado enquanto os outros dois são mantidos fixos. Neste caso, os parâmetros mantidos fixos são sempre os mesmos, e, por questões de melhor observação dos sinais de pico, neste trabalho os valores fixos empregados foram de  $\alpha$ : 30 mV;  $\Delta E_s$ : 4 mV e  $f$ : 10 s<sup>-1</sup>. As Figuras 36 e 37 apresentam as otimizações destes parâmetros para GCE modificado com NF-MWCNT (Figura 36) e F-MWCNT (Figura 37).



**Figura 33.** Otimização dos parâmetros de SWV (A: frequência, B: amplitude e C: incremento de potencial) para 30  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT em 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  de KCl (1% ACN) em eletrodo de carbono vítreo modificado com NF-MWCNT.  $E_{\text{dep}}$ : -0,3 V;  $t_{\text{dep}}$ : 60 s.



**Figura 34.** Otimização dos parâmetros de SWV (A: frequência, B: amplitude e C: incremento de potencial) para 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT em 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  de KCl (1% ACN) em eletrodo de carbono vítreo modificado com F-MWCNT.  $E_{\text{dep}}$ : -1,2 V;  $t_{\text{dep}}$ : 60 s.



Altos valores de área de pico foram buscados, porém, visando-se uma boa resolução (separação) dos picos entre o primeiro e segundo picos de redução. Todos os parâmetros otimizados até o momento encontram-se resumidos na Tabela 13 para todas as superfícies estudadas neste trabalho.

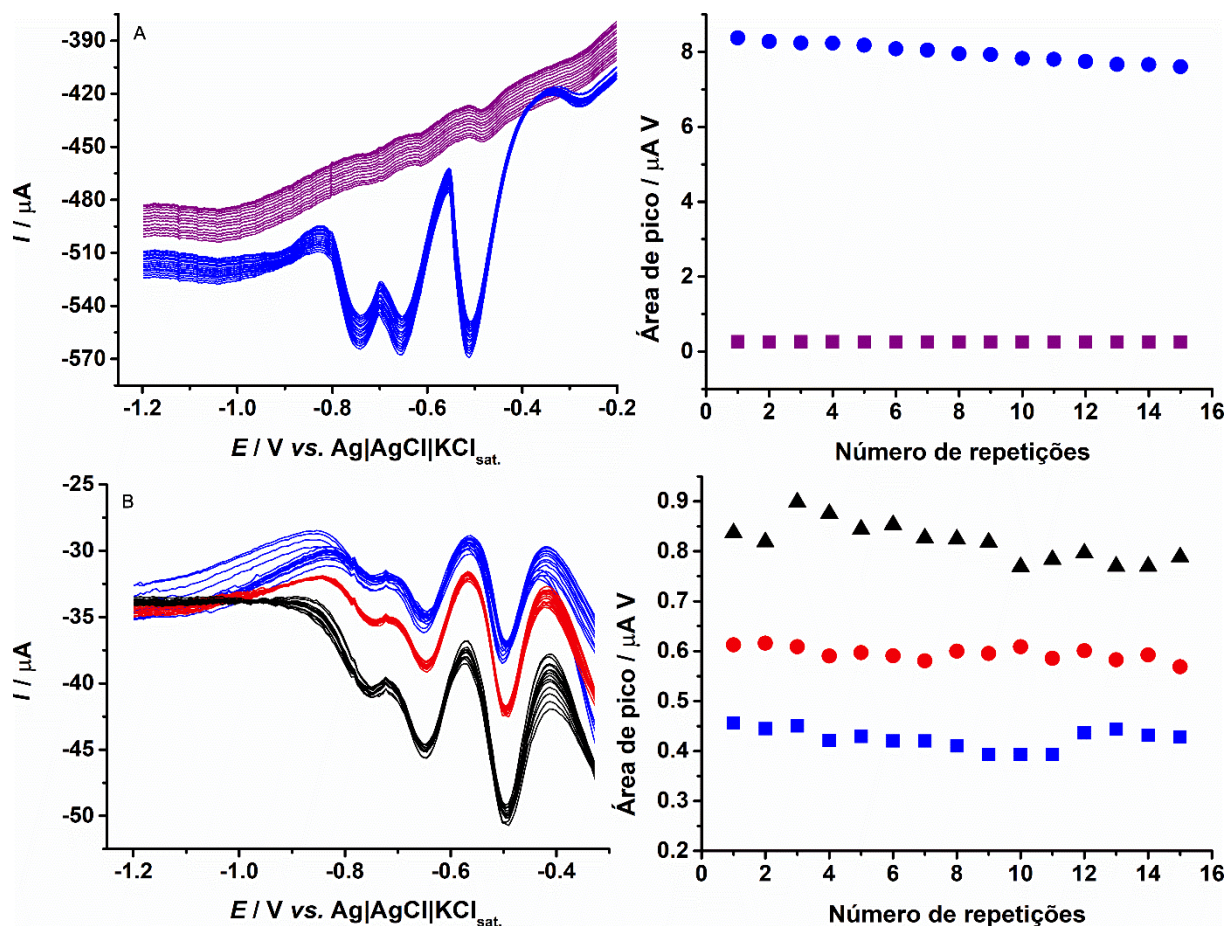
**Tabela 13.** Parâmetros de SWV-AdS otimizados para a análise de TNT em diferentes superfícies eletródicas.

Parâmetros	Faixa estudada	F-MWCNT	NF-MWCNT
$E_{\text{dep}}$ (V)	-1,2 a 0,5	-1,2	-0,3
$t_{\text{dep}}$ (s)	30 a 270	60	60
Velocidade de agitação (rpm)	250 a 2500	750	750
$\alpha$ (mV)	10 a 100	30	50
$f$ (s <sup>-1</sup> )	8 a 100	60	20
$\Delta E_s$ (mV)	1 a 10	6	4

Um estudo de repetibilidade (Figura 38) foi realizado após varreduras sucessivas de TNT ( $n = 15$ ) em diferentes concentrações, respeitando-se a faixa linear para cada eletrodo, desta forma, repetidas varreduras em concentração de 1 e 30  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de TNT foram realizadas para GCE modificado com NF-MWCNT (A) enquanto que concentrações de 30, 50 e 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$  foram utilizadas para GCE modificado com F-MWCNT (B).

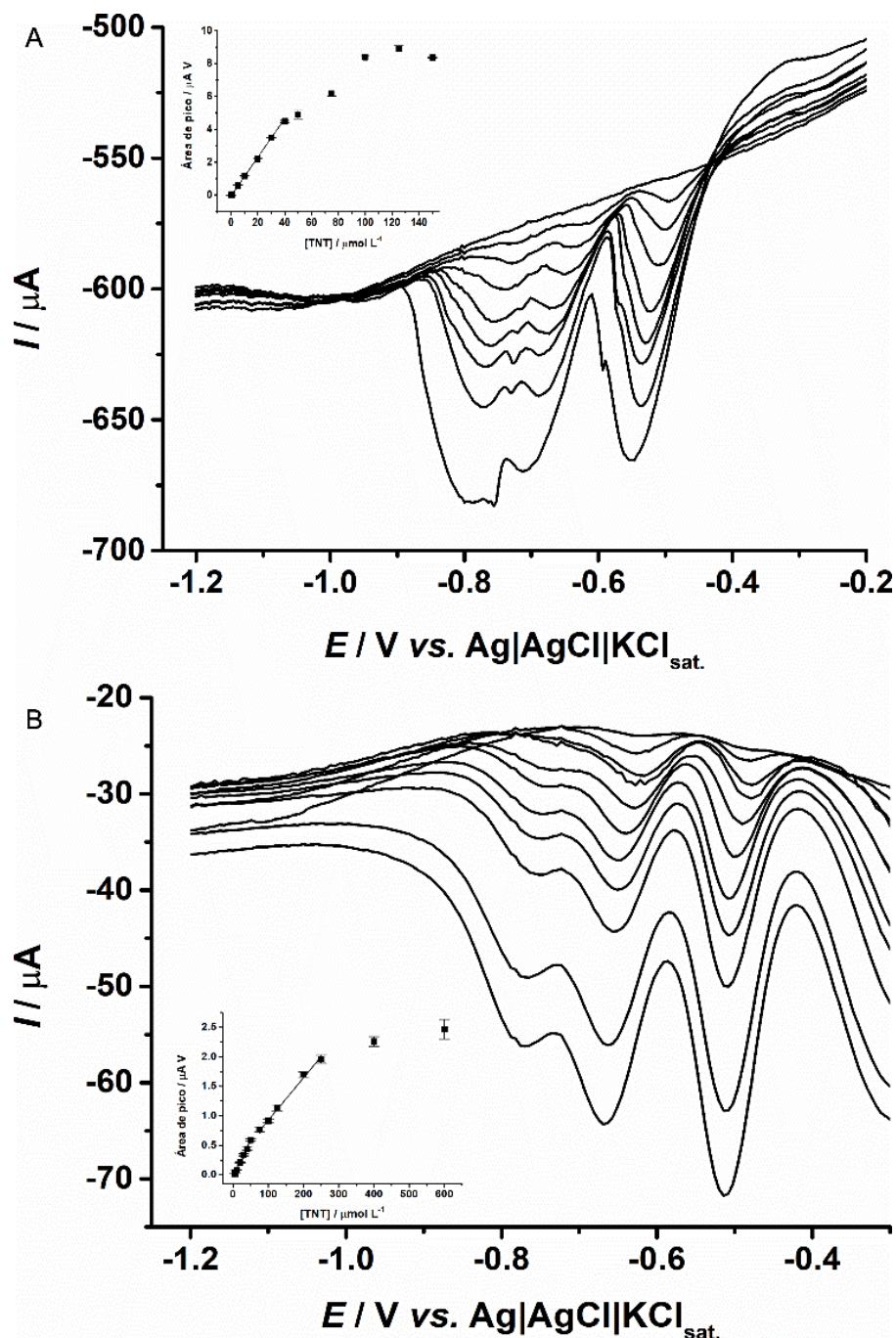


**Figura 35.** Estudo de repetibilidade ( $n = 15$ ) para 1 (—), 30 (—), 50 (—) e 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$  (—) de TNT sob as condições otimizadas apresentadas na Tabela 13 para GCE modificado com NF-MWCNT (A) e F-MWCNT (B).



Os desvios padrão relativos obtidos são apresentados na Tabela 14. Os valores de desvio padrão relativos obtidos encontraram-se dentro do valor aceitável de 5%. Um estudo de faixa linear de trabalho foi realizado registrando-se voltamogramas para concentrações crescentes de TNT, e o resultado obtido é apresentado na Figura 39.

**Figura 36.** Curvas de faixa linear registradas por SWV-AdS para TNT em A: NF-MWCNT (0,5, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 125 e 150  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) e B: F-MWCNT (5, 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 125, 200, 250, 400 e 600  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) sob condições otimizadas apresentadas na Tabela 13.

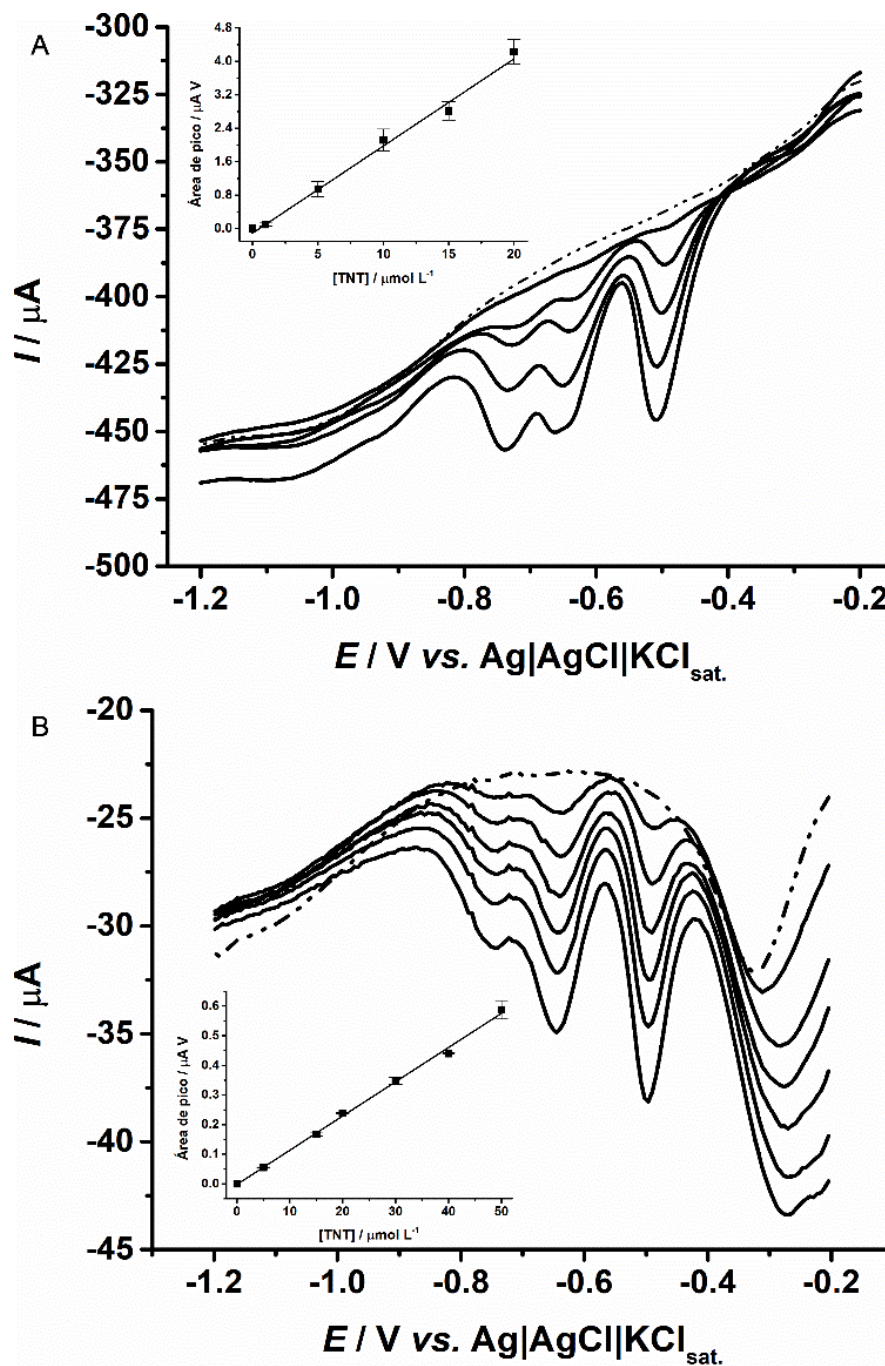


Os NF-MWCNTs forneceram a menor faixa linear de trabalho (Figura 39A), variando-se de 0,5 a 40  $\mu\text{mol L}^{-1}$  ( $y = -4,10336 \times 10^{-8} + 1,17329 \times 10^{-7} x$ , com  $R = 0,9997$ ). Os MWCNTs funcionalizados forneceram duas faixas lineares de trabalho (Figura 39B), primeiro de 5 a 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$  ( $y = -4,67016 \times 10^{-8} + 1,28295 \times 10^{-8} x$ , com  $R = 0,9994$ ) e a segunda de 75 a 250  $\mu\text{mol L}^{-1}$  ( $y = 2,11281 \times 10^{-7} + 7,25493 \times 10^{-9} x$ , com  $R = 0,9976$ ). A limitada faixa linear de trabalho para NF-MWCNT provavelmente ocorreu devido à adsorção mais intensa do TNT nesta superfície, bloqueando os sítios ativos do eletrodo, no entanto, como o objetivo neste trabalho foi determinar baixas concentrações de TNT para aplicações forenses, a estreita faixa linear obtida nesta superfície não foi um problema.

Por fim, curvas de calibração foram construídas para as diferentes superfícies estudadas (Figura 40), e a partir destas, calculou-se os valores de limite de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) para cada eletrodo.



**Figura 37.** Curvas registradas por SWV-AdS para TNT em A: NF-MWCNT (1, 5, 10, 15 e 20  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) e B: F-MWCNT (5, 15, 20, 30, 40 e 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) sob condições otimizadas apresentadas na Tabela 13. Linha pontilhada corresponde ao branco.



As características analíticas do método são apresentadas na Tabela 14. Incluindo os valores de LOD e LOQ, os quais foram observados a partir da varredura em diferentes concentrações de TNT, sendo que a menor concentração da faixa linear foi dada como LOQ e  $\text{LOD} = \text{LOQ}/3,33$ .

**Tabela 144.** Resumo das características analíticas do método proposto.

Características	F-MWCNT	NF-MWCNT
Faixa linear ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	5 a 50 75 a 250	0,5 a 40
Coefficiente de correlação	0,998	0,998
Limite de detecção ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	1,5	0,15
Limite de quantificação ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	5,0	0,50
Inclinação da reta ( $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$ )	0,011	0,209
Frequência analítica (medidas $\text{h}^{-1}$ )*	48	40
RSD (n=15)	4,9 % <sup>†</sup>	1,9 % <sup>‡</sup>
	2,2 % <sup>‡</sup>	3,2 % <sup>‡</sup>
	4,8 % <sup>§</sup>	

\* Considerando-se  $t_{\text{dep}}$ , 10 s de tempo de equilíbrio, tempo de varredura (5 s para F-MWCNT:  $\nu = 36 \text{ mV s}^{-1}$  e 21 s para NF-MWCNT:  $\nu = 80 \text{ mV s}^{-1}$ ). Dados calculados para uma varredura.

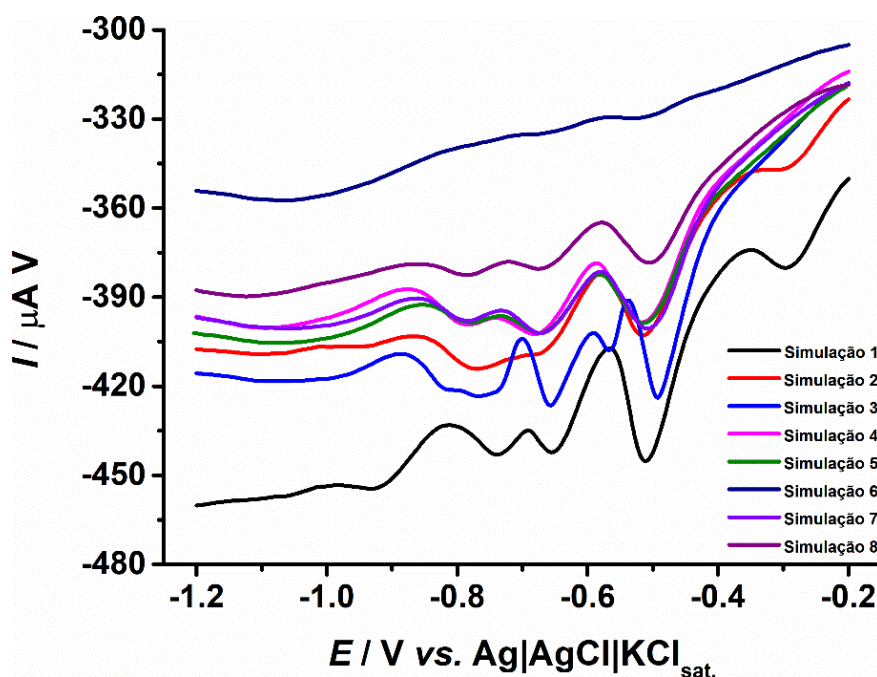
<sup>‡</sup> 1  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ; <sup>†</sup> 30  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ; <sup>‡</sup> 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ; <sup>§</sup> 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$ .

Como já esperado, GCE modificado com NF-MWCNT apresentou melhor desempenho, desta forma, um teste de simulação de manuseio do TNT foi realizado apenas nesta superfície. Este teste foi realizado de forma a simular-se o contato do explosivo em diferentes superfícies nas quais é provável que ele seja encontrado, de forma a se encontrar resíduos após seu manuseio. A simulação foi realizada em laboratório, e a quantificação foi baseada na quantidade de TNT coletada com um swab umedecido.

Para a simulação do manuseio, primeiramente 10 mg do TNT foi despejado sobre a superfície a ser testada, o sólido foi esfregado por alguns segundos sobre esta superfície. O excesso do sólido foi removido com um pedaço de papel, e os resíduos foram coletados com a

ajuda de um swab umedecido com água destilada. Este swab foi então submerso em 10 mL de eletrólito suporte (KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> contendo 1% de ACN) usando um tubo de propileno com tampa para dissolução dos resíduos de TNT presentes no swab. O tubo contendo o swab foi então agitado manualmente durante alguns segundos, de forma a se garantir que todo o TNT coletado com o swab fosse dissolvido, e finalmente esta solução foi transferida para a célula eletroquímica estacionária, e os voltamogramas foram obtidos. A Figura 41 apresenta os SWV-AdSs para cada simulação realizada.

**Figura 38.** SWV-AdS registrada para simulação de manuseio de TNT, coletado em diferentes superfícies usando-se GCE modificado com NF-MWCNT em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> (1% ACN) sob condições otimizadas apresentadas na Tabela 13.



Por meio do teste de simulação do manuseio, foi possível determinar (por impressão digital, ou *screening*) e quantificar o TNT coletado em cada superfície. A Tabela 15 apresenta as concentrações obtidas de TNT em cada superfície coletada. A simulação forneceu ótimos resultados, uma vez que todas as simulações realizadas forneceram a “impressão digital” característica do TNT, com os três picos de redução observados. Além disso, mesmo em teste de transferência da amostra, por meio de aperto de mãos (Simulação 6) no qual uma pessoa tem contato direto com o TNT, e transfere para outra pessoa por meio de um aperto de mãos, foi possível realizar a detecção de TNT.

**Tabela 155.** Quantidades de TNT obtidas nos testes de simulação de seu manuseio em diferentes superfícies.

Superfície coletada	Quantidade ( $\mu\text{g}$ )
Simulação 1: superfície metálica	396
Simulação 2: mesa de laboratório (madeira)	318
Simulação 3: notas de dinheiro	14
Simulação 4: mãos	17
Simulação 5: mãos	14
Simulação 6: aperto de mãos	2
Simulação 7: superfície metálica	17
Simulação 8: mãos	11

**Simulações 7 e 8:** amostra contendo TNT e Tetranitrato de pentaeritrina - PETN.

Pode-se dizer, portanto, que o uso de GCE modificado com NF-MWCNTs é um sensor apropriado para a análise de baixas concentrações de TNT, uma vez que esta molécula adsorve fortemente neste nanomaterial de carbono, possibilitando a análise do TNT com alta detectabilidade.

#### 4.3.4 Conclusões parciais

O uso de NF-MWCNTs na determinação voltamétrica de TNT é muito eficaz quando comparado a F-MWCNTs. A pré-concentração de TNT na superfície do eletrodo melhorou significativamente a resposta eletroquímica obtida, permitindo a determinação e quantificação de TNT em testes de manuseio do explosivo na ordem de  $\mu\text{g}$ .

## 5 CONCLUSÕES

O presente trabalho demonstrou que a modificação do eletrodo de carbono vítreo com NF-MWCNTs forneceu melhoras significativas nas respostas para o desenvolvimento de sensores amperométricos para uma ampla gama de moléculas em comparação com F-MWCNTs. As impurezas metálicas presentes nos MWCNTs provenientes do seu processo de fabricação afetaram a sensibilidade na detecção amperométrica de CF e OM. Esta melhora na resposta eletroquímica dos NF-MWCNTs estava em concordância com medidas de EIS.

O aumento na área eletroativa pode ter contribuído para o aumento na corrente verificado nas medidas voltamétricas e amperométricas do CT, DP, HQ e TBHQ. Um aumento adicional na corrente, verificado por voltametria em estado estacionário, deve ter ocorrido devido a efeitos de adsorção dos MWCNTs. O tratamento ácido introduziu grupos oxigenados nos MWCNTs, contribuindo para maior adsorção de OM, mas este efeito não contribuiu para a melhora nas respostas amperométricas ou voltamétricas. Portanto, o aumento na corrente e na sensibilidade verificado nos NF-MWCNTs para alguns analitos pode ser proveniente da manutenção da condutividade elétrica dos MWCNTs, da maior área eletroativa e da cinética de transferência de elétrons melhorada observada pelas medições de EIS dos MWCNTs contendo impurezas metálicas. Portanto, a presença de metais residuais nos NF-MWCNTs se mostrou um grande diferencial, especialmente na determinação de TNT, fornecendo um sensor o qual proporciona uma análise mais sensível e reprodutível para esta molécula. Além disso, a maior rugosidade dos NF-MWCNTs fornece mais sítios de adsorção para a molécula de TNT, facilitando o processo de pré-concentração (por SWV-AdS).

O efeito de impurezas metálicas parece ser predominante quando MWCNTs e DWCNTs foram comparados. Um óxido do tipo  $\text{Co}_x\text{Fe}_{x-1}\text{MoO}_4$  foi encontrado e identificada nos DWCNTs não tratados. A área dos CNTs diminuiu após funcionalização com ácido conforme mostrado pela análise eletroquímica usando uma sonda redox (área eletroativa) e AFM dos eletrodos modificados (rugosidade). A diminuição na área de superfície foi de cerca de 50% (ou seja, aumento atual de 2 vezes na média devido à área de superfície usando MWCNTs), enquanto o aumento de corrente para TNT foi muito maior que essa proporção (5 vezes). Aproveitando a elevada área superficial dos MWCNTs, a determinação voltamétrica de onda quadrada por redissolução adsorptiva do TNT em GCE modificado com NF-MWCNT foi realizada para a análise de resíduos de TNT em diferentes superfícies, após a amostragem dos resíduos usando um swab seguido de dissolução simples em eletrólito. A rugosidade mais alta



desse material fornece mais locais de adsorção para a molécula, facilitando o processo de pré-concentração (SWV-AdS). A presença de impurezas metálicas nos NF-MWCNTs aumentou a detectabilidade do TNT, permitindo a quantificação de microgramas do explosivo após a coleta com swab.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOU-SHAKRA, F. R. Biomedical applications of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) as an element specific detector for chromatographic separations. In: **Handbook of Analytical Separations**. Elsevier, 2003. v. 4p. 351–371.
- AL-KAHTANI, A. A.; ALMUQATI, T.; ALHOKBANY, N.; AHAMAD, T.; NAUSHAD, M.; ALSHEHRI, S. M. A clean approach for the reduction of hazardous 4-nitrophenol using gold nanoparticles decorated multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Cleaner Production**, v. 191, p. 429–435, 1 ago. 2018. <<http://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.197>>
- ALWARAPPAN, S.; ERDEM, A.; LIU, C.; LI, C.-Z. Probing the Electrochemical Properties of Graphene Nanosheets for Biosensing Applications. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 20, p. 8853–8857, 2009. <<http://doi.org/10.1021/jp9010313>>
- AMBROSI, A.; PUMERA, M. Regulatory Peptides Are Susceptible to Oxidation by Metallic Impurities within Carbon Nanotubes. **Chemistry - A European Journal**, v. 16, n. 6, p. 1786–1792, 2010. <<http://doi.org/10.1002/chem.200902534>>
- ANGNES, L.; RICHTER, E. M.; AUGELLI, M. A.; KUME, G. H. Gold Electrodes from Recordable CDs. **Analytical Chemistry**, v. 72, n. 21, p. 5503–5506, 2000. <<http://doi.org/10.1021/ac000437p>>
- BAIERLE, R. J.; FAGAN, S. B.; MOTA, R.; DA SILVA, A. J. R.; FAZZIO, A. Electronic and structural properties of silicon-doped carbon nanotubes. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 64, n. 8, p. 854131–854134, 2001. <<http://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.085413>>
- BAIG, N.; SAJID, M.; SALEH, T. A. Recent trends in nanomaterial-modified electrodes for electroanalytical applications. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 111, p. 47–61, 2019. <<http://doi.org/10.1016/j.trac.2018.11.044>>
- BANKS, C. E.; CROSSLEY, A.; SALTER, C.; WILKINS, S. J.; COMPTON, R. G. Carbon nanotubes contain metal impurities which are responsible for the “electrocatalysis” seen at some nanotube-modified electrodes. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 45, n. 16, p. 2533–2537, 2006. <<http://doi.org/10.1002/anie.200600033>>

BARD, A.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications**. 2. ed. New York: Wiley, 2001.

BATCHELOR-MCAULEY, C.; WILDGOOSE, G. G.; COMPTON, R. G.; SHAO, L.; GREEN, M. L. H. Copper oxide nanoparticle impurities are responsible for the electroanalytical detection of glucose seen using multiwalled carbon nanotubes. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 132, n. 1, p. 356–360, 2008.  
<<http://doi.org/10.1016/j.snb.2008.01.049>>

BEITOLLAHI, H.; MOHADESI, A.; MOHAMMADI, S.; AKBARI, A. Electrochemical behavior of a carbon paste electrode modified with 5-amino-3',4'-dimethyl-biphenyl-2-ol/carbon nanotube and its application for simultaneous determination of isoproterenol, acetaminophen and N-acetylcysteine. **Electrochimica Acta**, v. 68, p. 220–226, 2012.  
<<http://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.02.072>>

BEITOLLAHI, H.; MOHAMMADI, S. Selective voltammetric determination of norepinephrine in the presence of acetaminophen and tryptophan on the surface of a modified carbon nanotube paste electrode. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, n. 6, p. 3214–3219, 2013. <<http://doi.org/10.1016/j.msec.2013.03.050>>

BEITOLLAHI, H.; MOSTAFAVI, M. Nanostructured base electrochemical sensor for simultaneous quantification and voltammetric studies of levodopa and carbidopa in pharmaceutical products and biological samples. **Electroanalysis**, v. 26, n. 5, p. 1090–1098, 2014. <<http://doi.org/10.1002/elan.201400074>>

BEITOLLAHI, H.; MOVAHEDIFAR, F.; TAJIK, S.; JAHANI, S. A Review on the Effects of Introducing CNTs in the Modification Process of Electrochemical Sensors. **Electroanalysis**, v. 31, n. 7, p. 1195–1203, 2019. <<http://doi.org/10.1002/elan.201800370>>

BEITOLLAHI, H.; SHEIKHSHOAIE, I. Electrocatalytic oxidation and determination of epinephrine in the presence of uric acid and folic acid at multiwalled carbon nanotubes/molybdenum(VI) complex modified carbon paste electrode. **Analytical Methods**, v. 3, n. 8, p. 1810–1814, 2011. <<http://doi.org/10.1039/c1ay05211j>>

BIKIARIS, D.; VASSILIOU, A.; CHRISAFIS, K.; PARASKEVOPOULOS, K. M.; JANNAKOUDAKIS, A.; DOCOSLIS, A. Effect of acid treated multi-walled carbon nanotubes on the mechanical, permeability, thermal properties and thermo-oxidative stability

of isotactic polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 5, p. 952–967, 2008. <<http://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.01.033>>

BORMASHENKO, E.; BORMASHENKO, Y.; FRENKEL, M. Formation of hierarchical porous films with breath-figures self-assembly performed on oil-lubricated substrates. **Materials**, v. 12, n. 18, 2019. <<http://doi.org/10.3390/ma12183051>>

BOZAL-PALABIYIK, B.; DOGAN-TOPAL, B.; USLU, B.; CAN, A.; OZKAN, S. A. Sensitive voltammetric assay of etoposide using modified glassy carbon electrode with a dispersion of multi-walled carbon nanotube. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 17, n. 11, p. 2815–2822, 2013. <<http://doi.org/10.1007/s10008-013-2184-2>>

BRETT, A. M. C. F. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Coimbra: Almedina, 1996.

CAÑETE-ROSALES, P.; ORTEGA, V.; ÁLVAREZ-LUEJE, A.; BOLLO, S.; GONZÁLEZ, M.; ANSÓN, A.; MARTÍNEZ, M. T. Influence of size and oxidative treatments of multi-walled carbon nanotubes on their electrocatalytic properties. **Electrochimica Acta**, v. 62, p. 163–171, 2012. <<http://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.12.043>>

CARDOSO, R. M.; MONTES, R. H. O.; LIMA, A. P.; DORNELLAS, R. M.; NOSSOL, E.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Multi-walled carbon nanotubes: Size-dependent electrochemistry of phenolic compounds. **Electrochimica Acta**, v. 176, p. 36–43, 2015. <<http://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.06.117>>

CASSELL, A. M.; RAYMAKERS, J. A.; KONG, J.; DAI, H. Large scale CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 31, p. 6484–6492, 1999. <[http://doi.org/10.1142/9789812560049\\_0004](http://doi.org/10.1142/9789812560049_0004)>

CASTRO, S. V. F.; CARDOSO, R. M.; SANTANA, M. H. P.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Graphite sheet as a novel material for the collection and electrochemical sensing of explosive residues. **Talanta**, v. 203, p. 106–111, 2019. <<http://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.05.048>>

CHENG, Z.; REN, J.; LI, Y.; CHANG, W.; CHEN, Z. Phenolic antioxidants: electrochemical behavior and the mechanistic elements underlying their anodic oxidation reaction. **Taylor & Francis**, v. 7, n. 6, p. 395–402, 2013. <<http://doi.org/10.1179/135100002125001171>>

- CHNG, E. L. K.; PUMERA, M. Metallic impurities are responsible for electrocatalytic behavior of carbon nanotubes towards sulfides. **Chemistry - An Asian Journal**, v. 6, n. 9, p. 2304–2307, 2011. <<http://doi.org/10.1002/asia.201100318>>
- CHOI, H. J.; IHM, J.; LOUIE, S. G.; COHEN, M. L. Defects, quasibound states, and quantum conductance in metallic carbon nanotubes. **Physical Review Letters**, v. 84, n. 13, p. 2917–1920, 2000. <<http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.2917>>
- CHUA, C. K.; PUMERA, M.; RULÍŠEK, L. Reduction pathways of 2,4,6-trinitrotoluene: An electrochemical and theoretical study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 6, p. 4243–4251, 2012. <<http://doi.org/10.1021/jp209631x>>
- COBB, S. J.; AYRES, Z. J.; MACPHERSON, J. V. Boron doped diamond: A designer electrode material for the twenty-first century. **Annual Review of Analytical Chemistry**, v. 11, n. 1, p. 463–484, 2018. <<http://doi.org/10.1146/annurev-anchem-061417-010107>>
- DAI, X.; WILDGOOSE, G. G.; COMPTON, R. G. Apparent “electrocatalytic” activity of multiwalled carbon nanotubes in the detection of the anaesthetic halothane: occluded copper nanoparticles. **The Analyst**, v. 131, n. 8, p. 901–906, 2006. <<http://doi.org/10.1039/b606197d>>
- DE ARAUJO, W. R.; CARDOSO, T. M. G.; DA ROCHA, R. G.; SANTANA, M. H. P.; MUÑOZ, R. A. A.; RICHTER, E. M.; PAIXÃO, T. R. L. C.; COLTRO, W. K. T. Portable analytical platforms for forensic chemistry: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1034, p. 1–21, 2018. <<http://doi.org/10.1016/j.aca.2018.06.014>>
- DE CARVALHO, L. A.; DE ANDRADE, A. R.; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 796–804, 2006. <<http://doi.org/10.1590/s0100-40422006000400029>>
- DE FÁTIMA BRITO SOUZA, M. Chemically modified electrodes applied to electroanalysis: A brief presentation. **Química Nova**, v. 20, n. 2, p. 191–195, 1997. <<http://doi.org/10.1590/S0100-40421997000200011>>
- DE SOUZA FILHO, A. G.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1695–1703, 2007. <<http://doi.org/10.1590/s0100-40422007000700037>>

DEKANSKI, A.; STEVANOVIĆ, J.; STEVANOVIĆ, R.; NIKOLIĆ, B. Ž.; JOVANOVIĆ, V. M. Glassy carbon electrodes: I. Characterization and electrochemical activation. **Carbon**, v. 39, n. 8, p. 1195–1205, 2001. <[http://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00228-1](http://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00228-1)>

EHRENBERG, H.; SVOBODA, I.; WIESMANN, M.; WEITZEL, H. A mixed transition metal molybdate,  $\beta$ -(Co 0.7 Fe 0.3 )MoO 4. **Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications**, v. 55, n. 9, p. 1383–1384, 1999. <<http://doi.org/10.1107/S0108270199007805>>

ENACHE, T. A.; OLIVEIRA-BRETT, A. M. Phenol and para-substituted phenols electrochemical oxidation pathways. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 655, n. 1, p. 9–16, 15 maio 2011. <<http://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.02.022>>

ENSAFI, A. A.; TAEI, M.; KHAYAMIAN, T.; HASANPOUR, F. Simultaneous voltammetric determination of enrofloxacin and ciprofloxacin in urine and plasma using multiwall carbon nanotubes modified glassy carbon electrode by least-squares support vector machines. **Analytical Sciences**, v. 26, n. 7, p. 803–808, 2010. <<http://doi.org/10.2116/analsci.26.803>>

ESPINOSA BOSCH, M.; RUIZ SÁNCHEZ, A. J.; SÁNCHEZ ROJAS, F.; BOSCH OJEDA, C. Analytical methodologies for the determination of omeprazole: An overview. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 44, n. 4, p. 831–844, 2007. <<http://doi.org/10.1016/j.jpba.2007.04.022>>

FAGAN, S. B.; MOTA, R.; DA SILVA, A. J. R.; FAZZIO, A. An ab initio study of manganese atoms and wires interacting with carbon nanotubes. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 16, n. 21, p. 3647–3661, 2004a. <<http://doi.org/10.1088/0953-8984/16/21/013>>

FAGAN, S. B.; SOUZA FILHO, A. G.; LIMA, J. O. G.; MENDES FILHO, J.; FERREIRA, O. P.; MAZALI, I. O.; ALVES, O. L.; DRESSELHAUS, M. S. 1,2-Dichlorobenzene interacting with carbon nanotubes. **Nano Letters**, v. 4, n. 7, p. 1285–1288, 2004b. <<http://doi.org/10.1021/nl0493895>>

FAGAN, S. B.; DA SILVA, L. B.; MOTA, R. Ab initio study of radial deformation plus vacancy on carbon nanotubes: Energetics and electronic properties. **Nano Letters**, v. 3, n. 3, p. 289–291, 2003. <<http://doi.org/10.1021/nl0340374>>

FELIX, F. S.; DANIEL, D.; MATOS, J. R.; LUCIO DO LAGO, C.; ANGNES, L. Fast analysis of terbutaline in pharmaceuticals using multi-walled nanotubes modified electrodes from recordable compact disc. **Analytica Chimica Acta**, v. 928, p. 32–38, 2016.

<<http://doi.org/10.1016/j.aca.2016.04.045>>

FERRARI, A. C.; BASKO, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. **Nature Nanotechnology**, v. 8, n. 4, p. 235–246, 2013.

<<http://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>>

FOTOUHI, L.; ALAHYARI, M. Electrochemical behavior and analytical application of ciprofloxacin using a multi-walled nanotube composite film-glassy carbon electrode. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 81, n. 1, p. 110–114, nov. 2010.

<<http://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.06.030>>

GAJDÁR, J.; BAREK, J.; FISCHER, J. Electrochemical microcell based on silver solid amalgam electrode for voltammetric determination of pesticide difenzoquat. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 299, p. 1–6, 2019. <<http://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126931>>

GAYEN, P.; CHAPLIN, B. P. Selective electrochemical detection of ciprofloxacin with a porous nafion/multiwalled carbon nanotube composite film electrode. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 3, p. 1615–1626, 2016.

<<http://doi.org/10.1021/acsami.5b07337>>

GONZÁLEZ-SEGURA, K.; CAÑETE-ROSALES, P.; DELRIO, R.; YÁÑEZ, C.; FERREYRA, N. F.; RIVAS, G. A.; BOLLO, S. Effect of the Dispersing Agent on the Electrochemical Response of Glassy Carbon Electrodes Modified with Dispersions of Carbon Nanotubes. **Electroanalysis**, v. 24, n. 12, p. 2317–2323, 2012.

<<http://doi.org/10.1002/elan.201200505>>

GOYAL, R. N.; SINGH, S. P. Simultaneous voltammetric determination of dopamine and adenosine using a single walled carbon nanotube - Modified glassy carbon electrode. **Carbon**, v. 46, n. 12, p. 1556–1562, 2008. <<http://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.06.051>>

GUO, T.; NIKOLAEV, P.; RINZLER, A. G.; TOMANEK, D.; COLBERT, D. T.; SMALLEY, R. E. Self-assembly of tubular fullerenes. **Journal of physical chemistry**, v. 99, n. 27, p. 10694–10697, 1995. <<http://doi.org/10.1021/j100027a002>>

GUPTA, V.; SALEH, T. A. Syntheses of carbon nanotube-metal oxides composites;

adsorption and photo-degradation. In: **Carbon Nanotubes - From Research to Applications**. p. 295–312, 2011.

HAREESH, H. N.; MINCHITHA, K. U.; VENKATESH, K.; NAGARAJU, N.; KATHYAYINI, N. Environmentally benign selective hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes and reduction of aromatic nitro compounds using Cu based bimetallic nanoparticles supported on multiwalled carbon nanotubes and mesoporous carbon. **RSC Advances**, v. 6, n. 85, p. 82359–82369, 2016. <<http://doi.org/10.1039/c6ra04241d>>

HENSTRIDGE, M. C.; DICKINSON, E. J. F.; ASLANOGLU, M.; BATCHELOR-MCAULEY, C.; COMPTON, R. G. Voltammetric selectivity conferred by the modification of electrodes using conductive porous layers or films: The oxidation of dopamine on glassy carbon electrodes modified with multiwalled carbon nanotubes. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 145, n. 1, p. 417–427, 2010. <<http://doi.org/10.1016/j.snb.2009.12.046>>

HRAPOVIC, S.; MAJID, E.; LIU, Y.; MALE, K.; LUONG, J. H. T. Metallic nanoparticle-carbon nanotube composites for electrochemical determination of explosive nitroaromatic compounds. **Analytical Chemistry**, v. 78, n. 15, p. 5504–5512, 2006. <<http://doi.org/10.1021/ac060435q>>

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991. <<http://doi.org/10.1038/354056a0>>

IJIMA, S. Carbon nanotubes: past, present, and future. **Physica B: Condensed Matter**, v. 323, n. 1, p. 1–5, 2002. <[http://doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)00869-4](http://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)00869-4)>

Jauris, I.; KAULFMANN, C. G.; PAULA, A.; VILLALBA, B. T.; DIAS, Y. P.; ALVES, M. P.; RAFFIN, R.; CERETTA, E.; BINOTTO, S. Produção de nanotubos de carbono via técnica de deposição química de vapor. **Disciplinarum Scientia**, v. 12, n. 1, p. 125–137, 2011.

Ji, X.; KADARA, R. O.; KRUSMA, J.; CHEN, Q.; BANKS, C. E. Understanding the physicoelectrochemical properties of carbon nanotubes: Current state of the art. **Electroanalysis**, v. 22, n. 1, p. 7–19, 2010. <<http://doi.org/10.1002/elan.200900493>>

JONES, C. P.; JURKSCHAT, K.; CROSSLEY, A.; COMPTON, R. G.; RIEHL, B. L.; BANKS, C. E. Use of high-purity metal-catalyst-free multiwalled carbon nanotubes to avoid potential experimental misinterpretations. **Langmuir**, v. 23, n. 18, p. 9501–9504, 2007.



<<http://doi.org/10.1021/la701522p>>

JORGE, S. M. A.; PONTINHA, A. D. R.; OLIVEIRA-BRETT, A. M. Electrochemical redox behavior of omeprazole using a glassy carbon electrode. **Electroanalysis**, v. 22, n. 6, p. 625–631, 2010. <<http://doi.org/10.1002/elan.200900377>>

KAROLIA, P.; TIWARI, D. C.; JAIN, R. Electrocatalytic sensing of omeprazole. **Ionics**, v. 21, n. 8, p. 2355–2362, 2015. <<http://doi.org/10.1007/s11581-015-1394-2>>

KEELEY, G. P.; LYONS, M. E. G. The effects of thin layer diffusion at glassy carbon electrodes modified with porous films of single-walled carbon nanotubes. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 4, n. 6, p. 794–809, 2009.

KIM, E.; JEONG, H. S.; KIM, B. M. Efficient chemoselective reduction of nitro compounds and olefins using Pd-Pt bimetallic nanoparticles on functionalized multi-wall-carbon nanotubes. **Catalysis Communications**, v. 45, p. 25–29, 2014.  
<<http://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.09.016>>

KRÄTSCHMER, W.; LAMB, L. D.; FOSTIROPOULOS, K.; HUFFMAN, D. R. Solid C60: a new form of carbon. **Nature**, v. 347, n. 6291, p. 354–358, 1990.  
<<http://doi.org/10.1038/347354a0>>

KRUUSMA, J.; MOULD, N.; JURKSCHAT, K.; CROSSLEY, A.; BANKS, C. E. Single walled carbon nanotubes contain residual iron oxide impurities which can dominate their electrochemical activity. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 9, p. 2330–2333, 2007.  
<<http://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.06.024>>

KRZYZANIAK, S. R.; IOP, G. D.; HOLKEM, A. P.; FLORES, E. M. M.; MELLO, P. A. Determination of inorganic contaminants in carbon nanotubes by plasma- based techniques : Overcoming the limitations of sample preparation. **Talanta**, v. 192, p. 255–262, 2019.  
<<http://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.09.050>>

LEVINE, K. E.; HAN, L.; MCWILLIAMS, A. C.; ESSADER, A. S.; AMATO, K. E.; FERNANDO, R. A.; BROWNING, D. B.; GREENE, L. C.; ENSOR, D. S.; WALKER, N. J.; ROBINSON, V. G.; COLLINS, B. J. Characterization of an assortment of commercially available multiwalled carbon nanotubes. **Microchimica Acta**, v. 181, n. 1, p. 171–179, 2014.  
<<http://doi.org/10.1007/s00604-013-1088-2>>

LI, L.; WU, G.; XU, B. Q. Electro-catalytic oxidation of CO on Pt catalyst supported on carbon nanotubes pretreated with oxidative acids. **Carbon**, v. 44, n. 14, p. 2973–2983, 2006. <<http://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.05.027>>

LI, Q. S.; YE, B. C.; LIU, B. X.; ZHONG, J. J. Improvement of the performance of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation at low working potential by incorporating TTF-TCNQ into a platinum wire electrode for glucose determination. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 14, n. 3, p. 327–334, 1999. <[http://doi.org/10.1016/S0956-5663\(98\)00122-5](http://doi.org/10.1016/S0956-5663(98)00122-5)>

LIMA, A. P.; CATTO, A. C.; LONGO, E.; NOSSOL, E.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Investigation on acid functionalization of double-walled carbon nanotubes of different lengths on the development of amperometric sensors. **Electrochimica Acta**, v. 299, p. 762–771, 2019. <<http://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.01.042>>

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

LIU, Y.; XIAOLONG, S.; TINGKAI, Z.; JIEWU, Z.; HIRSCHER, M.; PHILIPP, F. Amorphous carbon nanotubes produced by a temperature controlled DC arc discharge. **Carbon**, v. 42, n. 8, p. 1852–1855, 2004. <<http://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.069>>

MARTINS FERREIRA, E. H.; MOUTINHO, M. V. O.; STAVALE, F.; LUCCHESI, M. M.; CAPAZ, R. B.; ACHETE, C. A.; JORIO, A. Evolution of the Raman spectra from single-, few-, and many-layer graphene with increasing disorder. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 82, n. 12, p. 125429, 2010. <<http://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.125429>>

MCPHAIL, M. R.; SELLS, J. A.; HE, Z.; CHUSUEI, C. C. Charging nanowalls: Adjusting the carbon nanotube isoelectric point via surface functionalization. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 32, p. 14102–14109, 2009. <<http://doi.org/10.1021/jp901439g>>

MEHRA, N. K.; JAIN, N. K. Functionalized carbon nanotubes and their drug delivery applications. In: **Section nanostructured drug delivery. Multi volume nanomedicine**. v. 4, p. 327–329, 2014.

MENDOZA, E.; HENLEY, S. J.; POA, C. H. P.; CHEN, G. Y.; GIUSCA, C. E.; ADIKAARI,

A. A. D. T.; CAREY, J. D.; SILVA, S. R. P. Large area growth of carbon nanotube arrays for sensing platforms. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 109, n. 1, p. 75–80, 2005.

<<http://doi.org/10.1016/j.snb.2005.03.030>>

MERKOÇI, A.; PUMERA, M.; LLOPIS, X.; PÉREZ, B.; DEL VALLE, M.; ALEGRET, S. New materials for electrochemical sensing VI: Carbon nanotubes. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 24, n. 9, p. 826–838, 2005.

<<http://doi.org/10.1016/j.trac.2005.03.019>>

MICKELSON, E. T.; CHIANG, I. W.; ZIMMERMAN, J. L.; BOUL, P. J.; LOZANO, J.; LIU, J.; SMALLEY, R. E.; HAUGE, R. H.; MARGRAVE, J. L. Solvation of fluorinated single-wall carbon nanotubes in alcohol solvents. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 21, p. 4318–4322, 1999. <<http://doi.org/10.1021/jp9845524>>

MKHONDO, N. B.; MAGADZU, T. Effects of different acid-treatment on the nanostructure and performance of carbon nanotubes in electrochemical hydrogen storage. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 9, n. 4, p. 1331–1338, 2014.

MOHAMMADZADEH K, R. A review to recent developments in modification of carbon fiber electrodes. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 7, p. 1783–1794, 2019.

<<http://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.11.058>>

MONTES, R. H. **Efeito do tamanho de nanotubos de carbono de paredes múltiplas em sensores eletroquímicos para moléculas de interesse farmacêutico e ambiental**. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

MONTES, R. H. O.; STEFANO, J. S.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Exploring multiwalled carbon nanotubes for naproxen detection. **Electroanalysis**, v. 26, n. 7, p. 1449–1453, 2014. <<http://doi.org/10.1002/elan.201400113>>

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

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

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

MOUTAB SAHIHAZAR, M.; AHMADI, M. T.; NOURI, M.; RAHMANI, M. Quantum conductance investigation on carbon nanotube-based antibiotic sensor. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 23, n. 6, p. 1641–1650, 2019. <<http://doi.org/10.1007/s10008-019-04261-1>>

MUHLBAUER, R. L.; GERHARDT, R. A. A review on the synthesis of carbon nanotube thin films. In: **Carbon Nanotubes: Synthesis and Properties**. p. 107–155, 2012.

MUHLBAUER, R. L.; JOSHI, S. M.; GERHARDT, R. A. The effect of substrate pore size on the network interconnectivity and electrical properties of dropcasted multiwalled carbon nanotube thin films. **Journal of Materials Research**, v. 28, n. 12, p. 1617–1624, 2013. <<http://doi.org/10.1557/jmr.2013.143>>

NOSSOL, E. **Novos eletrodos construídos a partir de diferentes nanoestruturas de carbono**. 2009. 153 f. Dissertação (Mestrado em Química), Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

O'HARE, D.; MACPHERSON, J. V.; WILLOWS, A. On the microelectrode behaviour of graphite-epoxy composite electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 4, n. 3, p. 245–250, 2002. <[http://doi.org/10.1016/S1388-2481\(02\)00265-5](http://doi.org/10.1016/S1388-2481(02)00265-5)>

OLIVEIRA, T. D. C.; FREITAS, J. M.; ABARZA MUNOZ, R. A.; RICHTER, E. M. A batch injection analysis system with square-wave voltammetric detection for fast and simultaneous determination of naphazoline and zinc. **Talanta**, v. 152, p. 308–313, 2016. <<http://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.02.031>>

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

ONI, J.; WESTBROEK, P.; NYOKONG, T. Electrochemical behavior and detection of dopamine and ascorbic acid at an iron(II)tetrakisulfophthalocyanine modified carbon paste microelectrode. **Electroanalysis**, v. 15, n. 10, p. 847–854, 2003. <<http://doi.org/10.1002/elan.200390104>>

PAIXÃO, T. R. L. C.; BERTOTTI, M. Métodos para fabricação de microeletrodos visando a detecção em microambientes. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1306–1314, 2009. <<http://doi.org/10.1590/S0100-40422009000500037>>

PARK, J.; EUN, C. Electrochemical Behavior and Determination of Salicylic Acid at Carbon-fiber Electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 194, p. 346–356, 2016.

<<http://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.103>>

PAULIUKAITE, R.; GHICA, M. E.; FATIBELLO-FILHO, O.; BRETT, C. M. A. Electrochemical impedance studies of chitosan-modified electrodes for application in electrochemical sensors and biosensors. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 6239–6247, 2009.

<<http://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.09.055>>

PEDROTTI, J. J.; ANGNES, L.; GUTZ, I. G. R. Miniaturized reference electrodes with microporous polymer junctions. **Electroanalysis**, v. 8, n. 7, p. 673–675, 1996.

<<http://doi.org/10.1002/elan.1140080713>>

PEREIRA DE OLIVEIRA, L.; ROCHA, D. P.; REIS DE ARAUJO, W.; ABARZA MUÑOZ, R. A.; LONGO CESAR PAIXÃO, T. R.; OLIVEIRA SALLES, M. Forensics in hand: New trends in forensic devices (2013-2017). **Analytical Methods**, v. 10, n. 43, p. 5135–5163, 2018. <<http://doi.org/10.1039/c8ay01389f>>

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

PIFFERI, V.; CAPPELLETTI, G.; BARI, C. DI; MERONI, D.; SPADAVECCHIA, F.; FALCIOLA, L. Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs) modified electrodes: Effect of purification and functionalization on the electroanalytical performances. **Electrochimica Acta**, v. 146, p. 403–410, 2014. <<http://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.09.099>>

POURNARA, A. D.; TARLAS, G. D.; PAPAEFSTATHIOU, G. S.; MANOS, M. J. Chemically modified electrodes with MOFs for the determination of inorganic and organic analytes via voltammetric techniques: a critical review. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 6, n. 12, p. 3440–3455, 2019. <<http://doi.org/10.1039/c9qi00965e>>

PUMERA, M. Carbon nanotubes contain residual metal catalyst nanoparticles even after washing with nitric acid at elevated temperature because these metal nanoparticles are sheathed by several graphene sheets. **Langmuir**, v. 23, n. 11, p. 6453–6458, 2007.

<<http://doi.org/10.1021/la070088v>>

PUMERA, M. Voltammetry of carbon nanotubes and graphenes: Excitement, disappointment, and reality. **Chemical Record**, v. 12, n. 1, p. 201–213, 2012.

<<http://doi.org/10.1002/tcr.201100027>>

PUMERA, M.; IWAI, H. Metallic impurities within residual catalyst metallic nanoparticles are in some cases responsible for “electrocatalytic” effect of carbon nanotubes. **Chemistry - An Asian Journal**, v. 4, n. 4, p. 554–560, 2009. <<http://doi.org/10.1002/asia.200800420>>

PUMERA, M.; IWAI, H.; MIYAHARA, Y. Bimetallic nickel-iron impurities within single-walled carbon nanotubes exhibit redox activity towards the oxidation of amino acids.

**ChemPhysChem**, v. 10, n. 11, p. 1770–1773, 2009.

<<http://doi.org/10.1002/cphc.200900355>>

QI, H.; ZHANG, C. Simultaneous determination of hydroquinone and catechol at a glassy carbon electrode modified with multiwall carbon nanotubes. **Electroanalysis**, v. 17, n. 10, p. 832–838, 2005. <<http://doi.org/10.1002/elan.200403150>>

QUINTINO, M. S. M.; ANGNES, L. Batch Injection Analysis: An Almost Unexplored Powerful Tool. **Electroanalysis**, v. 16, n. 7, p. 513–523, 2004.

<<http://doi.org/10.1002/elan.200302878>>

RIBEIRO, D. V.; SOUZA, C. A. C.; ABRANTES, J. C. C. Uso da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para monitoramento da corrosão em concreto armado.

**Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 8, n. 4, p. 529–546, 2015.

<<http://doi.org/10.1590/S1983-41952015000400007>>

RICHTER, E. M.; FRACASSI DA SILVA, J. A.; ROLF GUTZ, I. G.; DO LAGO, C. L.; ANGNES, L. Disposable twin gold electrodes for amperometric detection in capillary electrophoresis. **Electrophoresis**, v. 25, n. 17, p. 2965–2969, 2004.

<<http://doi.org/10.1002/elps.200305960>>

RIVAS, G. A.; RODRÍGUEZ, M. C.; RUBIANES, M. D.; GUTIERREZ, F. A.; EGUÍLAZ, M.; DALMASSO, P. R.; PRIMO, E. N.; TETTAMANTI, C.; RAMÍREZ, M. L.; MONTEMERLO, A.; GALLAY, P.; PARRADO, C. Carbon nanotubes-based electrochemical (bio)sensors for biomarkers. **Applied Materials Today**, v. 9, p. 566–588, 2017. <<http://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.10.005>>

ROCHA, R. G.; SILVA, W. P.; SOUSA, R. M. F.; JUNIOR, M. C.; SANTANA, M. H. P.; MUNOZ, R. A. A.; RICHTER, E. M. Investigation of midazolam electro-oxidation on boron doped diamond electrode by voltammetric techniques and density functional theory

calculations: Application in beverage samples. **Talanta**, v. 207, 2020.

<<http://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120319>>

RODRÍGUEZ, M. C.; RUBIANES, M. D.; RIVAS, G. A. Highly selective determination of dopamine in the presence of ascorbic acid and serotonin at glassy carbon electrodes modified with carbon nanotubes dispersed in polyethylenimine. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, n. 11, p. 6003–6009, 2008. <<http://doi.org/10.1166/jnn.2008.466>>

SHANTA, A. S.; AL MAMUN, K. A.; ISLAM, S. K.; MCFARLANE, N.; HENSLEY, D. K. Carbon nanotubes, nanofibers and nanospikes for electrochemical sensing: A review. **International Journal of High Speed Electronics and Systems**, v. 26, n. 3, p. 1740008, 2017. <<http://doi.org/10.1142/S0129156417400080>>

SIEGERT, L.; KAMPOURIS, D. K.; KRUUSMA, J.; SAMMELSELG, V.; BANKS, C. E. The heterogeneity of multiwalled and single-walled carbon nanotubes: Iron oxide impurities can catalyze the electrochemical oxidation of glucose. **Electroanalysis**, v. 21, n. 1, p. 48–51, 2009. <<http://doi.org/10.1002/elan.200804394>>

SILVA, C. C. G.; DE SOUZA, D. Polished silver solid amalgam electrode and cationic surfactant as tool in electroanalytical determination of methomyl pesticide. **Talanta**, v. 189, p. 389–396, 2018. <<http://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.07.029>>

SILVA, L. A. J. **Desenvolvimento de métodos eletroquímicos de análise empregando papel pirolisado como eletrodo de trabalho**. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

SILVA, R. A. B.; MONTES, R. H. O.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Rapid and selective determination of hydrogen peroxide residues in milk by batch injection analysis with amperometric detection. **Food Chemistry**, v. 133, n. 1, p. 200–204, 2012. <<http://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.01.003>>

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

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química**

**Analítica.** 8. ed. 2005.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of instrumental analysis.** Cengage learning, 2017.

SLJUKIĆ, B.; BANKS, C. E.; COMPTON, R. G. Iron oxide particles are the active sites for hydrogen peroxide sensing at multiwalled carbon nanotube modified electrodes. **Nano letters**, v. 6, n. 7, p. 1556–1558, 2006. <<http://doi.org/10.1021/nl060366v>>

SRIVASTAVA, A. K.; UPADHYAY, S. S.; RAWOOL, C. R.; PUNDE, N. S.; RAJPUROHIT, A. S. Voltammetric Techniques for the Analysis of Drugs using Nanomaterials based Chemically Modified Electrodes. **Current Analytical Chemistry**, v. 15, n. 3, p. 249–276, 2019. <<http://doi.org/10.2174/1573411014666180510152154>>

STEFANO, J. S.; CORDEIRO, D. S.; MARRA, M. C.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Batch-injection versus flow-injection analysis using screen-printed electrodes: determination of ciprofloxacin in pharmaceutical formulations. **Electroanalysis**, v. 28, n. 2, p. 350–357, 2016. <<http://doi.org/10.1002/elan.201500325>>

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, 2017a. <<http://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.050>>

STEFANO, J. S.; TORMIN, T. F.; DA SILVA, J. P.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Amperometric determination of omeprazole on screen-printed electrodes using batch injection analysis. **Microchemical Journal**, v. 133, p. 398–403, 2017b. <<http://doi.org/10.1016/j.microc.2017.04.007>>

STUART, E. J. E.; PUMERA, M. Electrochemistry of a whole group of compounds affected by metallic impurities within carbon nanotubes. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 49, p. 21296–21298, 2010. <<http://doi.org/10.1021/jp108819s>>

THOSTENSON, E. T.; REN, Z.; CHOU, T. W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: A review. **Composites Science and Technology**, v. 61, n. 13, p. 1899–1912, 2001. <[http://doi.org/10.1016/S0266-3538\(01\)00094-X](http://doi.org/10.1016/S0266-3538(01)00094-X)>



VALCÁRCEL, M.; CÁRDENAS, S.; SIMONET, B. M. Role of carbon nanotubes in analytical science. **Analytical Chemistry**, v. 79, n. 13, p. 4788–4797, 2007.

<<http://doi.org/10.1021/ac070196m>>

VIDU, R.; RAHMAN, M.; MAHMOUDI, M.; ENACHESCU, M.; POTECA, T. D.; OPRIS, I. Nanostructures: a platform for brain repair and augmentation. **Frontiers in Systems Neuroscience**, v. 8, p. 91, 2014. <<http://doi.org/10.3389/fnsys.2014.00091>>

VUKOVIĆ, G.; MARINKOVIĆ, A.; OBRADOVIĆ, M.; RADMILOVIĆ, V.; ČOLIĆ, M.; ALEKSIĆ, R.; USKOKOVIĆ, P. S. Synthesis, characterization and cytotoxicity of surface amino-functionalized water-dispersible multi-walled carbon nanotubes. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 18, p. 8067–8075, 2009. <<http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.05.016>>

WANG, J. Carbon-nanotube based electrochemical biosensors: A review. **Electroanalysis**, v. 17, n. 1, p. 7–14, 2005. <<http://doi.org/10.1002/elan.200403113>>

WANG, J. **Analytical electrochemistry**. 3. ed. John Wiley & Sons, 2006.

WANG, J.; GRÜNDLER, P. Electrochemical studies of thiol self-assembled monolayers at a heated gold-wire microelectrode. **Electroanalysis**, v. 15, n. 22, p. 1756–1761, 2003. <<http://doi.org/10.1002/elan.200302747>>

WANG, J.; HOCEVAR, S. B.; OGOREVC, B. Carbon nanotube-modified glassy carbon electrode for adsorptive stripping voltammetric detection of ultratrace levels of 2,4,6-trinitrotoluene. **Electrochemistry Communications**, v. 6, n. 2, p. 176–179, 2004. <<http://doi.org/10.1016/j.elecom.2003.11.010>>

WANG, L.; CHUA, C. K.; KHEZRI, B.; WEBSTER, R. D.; PUMERA, M. Remarkable electrochemical properties of electrochemically reduced graphene oxide towards oxygen reduction reaction are caused by residual metal-based impurities. **Electrochemistry Communications**, v. 62, p. 17–20, 2016. <<http://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.10.020>>

WANG, Z. H.; LIANG, Q. L.; WANG, Y. M.; LUO, G. A. Carbon nanotube-intercalated graphite electrodes for simultaneous determination of dopamine and serotonin in the presence of ascorbic acid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 540, p. 129–134, 2003. <[http://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)01300-1](http://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)01300-1)>

WHITE, R. E.; BOCKRIS, J. O.; CONWAY. **Modern aspects of electrochemistry**. Kluwer

Academic Publishers, 2002.

WILDGOOSE, G. G.; BANKS, C. E.; LEVENTIS, H. C.; COMPTON, R. G. Chemically modified carbon nanotubes for use in electroanalysis. **Microchimica Acta**, v. 152, n. 3, p. 187–214, 2006. <<http://doi.org/10.1007/s00604-005-0449-x>>

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

XU, Z.; CHEN, X.; QU, X.; DONG, S. Electrocatalytic oxidation of catechol at multi-walled carbon nanotubes modified electrode. **Electroanalysis**, v. 16, n. 8, p. 684–687, 2004. <<http://doi.org/10.1002/elan.200302843>>

XUE, S. M.; XU, Z. L.; TANG, Y. J.; JI, C. H. Polypiperazine-amide Nanofiltration Membrane Modified by Different Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs). **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 29, p. 19135–19144, 2016. <<http://doi.org/10.1021/acsami.6b05545>>

YANG, R.; WEI, Y.; YU, Y.; GAO, C.; WANG, L.; LIU, J. H.; HUANG, X. J. Make it different: The plasma treated multi-walled carbon nanotubes improve electrochemical performances toward nitroaromatic compounds. **Electrochimica Acta**, v. 76, p. 354–362, 2012. <<http://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.05.029>>

YU, H. A.; DETATA, D. A.; LEWIS, S. W.; SILVESTER, D. S. Recent developments in the electrochemical detection of explosives: Towards field-deployable devices for forensic science. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 97, p. 374–384, 2017. <<http://doi.org/10.1016/j.trac.2017.10.007>>

ZHAO, J.; PARK, H.; HAN, J.; LU, J. P. Electronic Properties of Carbon Nanotubes with Covalent Sidewall Functionalization. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 14, p. 4227–4230, 2004. <<http://doi.org/10.1021/jp036814u>>

ZIYATDINOVA, G.; GAINETDINOVA, A.; MOROZOV, M.; BUDNIKOV, H.; GRAZHULENE, S.; RED’KIN, A. Voltammetric detection of synthetic water-soluble phenolic antioxidants using carbon nanotube based electrodes. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 16, n. 1, p. 127–134, 2012. <<http://doi.org/10.1007/s10008-011-1295-x>>



## ARTIGOS PUBLICADOS

### *PUBLICAÇÃO EM REVISTAS CIENTÍFICAS DE ARTIGO RELACIONADO À PRESENTE TESE*

**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.

**Stefano, J. S.;** Lima, A. P.; Nascentes, C. C.; Krzyzaniak, S. R.; Mello, P. A.; Gonçalves, J. M.; Richter, E. M.; Nossol, E.; Munoz, R. A. A. Electrochemical detection of 2,4,6-trinitrotoluene on carbon nanotube modified electrode: Effect of acid functionalization. **Journal of Solid State Electrochemistry**. v. 24, p. 121-129, 2020.

### *DEMAIS PUBLICAÇÕES EM REVISTAS CIENTÍFICAS DURANTE O PERÍODO DE DOUTORADO*

**Stefano, J. S.;** Tormin, T. F.; da Silva, J. P.; Richter, E. M.; Munoz, R. A. A. Amperometric determination of omeprazole on screen-printed electrodes using batch injection analysis. **Microchemical Journal**, v. 133, p. 398-403, 2017.

**Stefano, J. S.;** Dias, A. C.; Arantes, I. V. S.; Costa, B. M. C.; Silva, L. A. J.; Richter, E. M.; Banks, C. E.; Munoz, R. A. A. Batch-Injection Amperometric Analysis on Screen-Printed Electrodes: Analytical System for High-Throughput Determination of Pharmaceutical Molecules. **Electroanalysis**, v. 31, p. 518-526, 2018.

Arantes, I. V. S.; **Stefano, J. S.;** Sousa, R. M. F.; Richter, E. M.; Foster, C. W.; Banks, C. E.; Munoz, R. A. A. Fast Determination of Antioxidant Capacity of Food Samples Using

Continuous Amperometric Detection on Polyester Screen-Printed Graphitic Electrodes. **Electroanalysis**, v. 30, p. 1192-1197, 2018.

Silva, L. A. J.; **Stefano, J. S.**; Cardoso, R. M.; Prado, N. S.; Soares, P. H. T.; Nossol, E.; Munoz, R. A. A.; Angnes, L.; Richter, E. M. Evaluation of graphite sheets for production of high-quality disposable sensors. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 833, p. 560-567, 2019.

**Stefano, J. S.**; Conzuelo, F.; Munoz, R. A. A.; Schuhmann, W. Coupling electrochemistry with a fluorescence reporting reaction enabled by bipolar electrochemistry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 2020. No prelo.