



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES NANOCOMPÓSITOS DE ÓXIDO DE
GRAFENO REDUZIDO, NANOTUBOS DE CARBONO E AZUL DA PRÚSSIA PARA
A DETERMINAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E CLORO ATIVO**

SAMUEL CARLOS SILVA

Dissertação de Mestrado

UBERLÂNDIA

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES NANOCOMPÓSITOS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO, NANOTUBOS DE CARBONO E AZUL DA PRÚSSIA PARA A DETERMINAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E CLORO ATIVO

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

Aluno: Samuel Carlos Silva

Orientador: Prof. Dr. Edson Nossol

Área de Concentração: Química do Estado Sólido e Eletroquímica Aplicada

UBERLÂNDIA

2021

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

S586 2021	<p>Silva, Samuel Carlos, 1996- Síntese e caracterização de filmes nanocompósitos de óxido de grafeno reduzido, nanotubos de carbono e azul da Prússia para a determinação de peróxido de hidrogênio e cloro ativo [recurso eletrônico] / Samuel Carlos Silva. - 2021.</p> <p>Orientador: Edson Nossol. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2021.77 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Química. I. Nossol, Edson, 1981-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Química. III. Título.</p> <p>CDU: 54</p>
--------------	--

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 5I - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP
38400-902

Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br

**ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO**

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 321, PPGQUI				
Data:	vinte e oito de janeiro de dois mil e vinte e um	Hora de início:	[14:00]	Hora de encerramento:	[17:30]
Matrícula do Discente:	11822QMI001				
Nome do Discente:	Samuel Carlos Silva				
Título do Trabalho:	Síntese e caracterização de filmes nanocompósitos de óxido de grafeno reduzido, nanotubos de carbono e azul da prússia para a determinação de peróxido de hidrogênio e cloro ativo				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Ciência dos Materiais: Química do Estado Sólido e Eletroquímica Aplicada				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Nanocompósitos entre óxido de grafeno reduzido/nanotubos de carbono e azul da prússia visando a aplicação em sensores eletroquímicos e fotocatalisadores.				

Reuniu-se por meio de webconferência, Plataforma Google Meeting, link <https://meet.google.com/csv-jevr-vpn>, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: Rodrigo Amorim Bezerra da Silva, da Universidade Federal de Uberlândia; Mariane Cristina Schnitzler, da Universidade Federal de São João Del Rei e Edson Nossol, orientador(a) do(a) candidato(a).

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

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

Aprovado.

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

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



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Amorim Bezerra da Silva, Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/01/2021, às 17:30, 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 **Edson Nossol, Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/01/2021, às 17:31, 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 **Mariane Cristina Schnitzler Villar, Usuário Externo**, em 28/01/2021, às 20:15, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2469734** e o código CRC **D190346B**.

Referência: Processo nº 23117.076384/2020-81

SEI nº 2469734

Dedico esse trabalho a meus pais, meu irmão e toda minha família, pelo eterno apoio e incentivo ao longo da jornada.

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai Carlos Cezar, por ser o exemplo de homem que sempre desejei me tornar e todo apoio no processo da formação do cidadão que sou hoje. Desde os papos de boas músicas, futebol, química, críticas de cinema, política e educação. Sem você esse sonho não seria realidade.

A minha mãe Maria Madalena, por toda paciência do mundo ao me aturar com minha loucura. Suas mensagens de carinho e orações cuidam de mim apesar de toda a distância. Obrigado por tornar Goiás casa para mim em cada oportunidade que tenho de visita.

Ao meu irmão Rafael, o meu sempre presente encosto do quarto ao lado, com o qual compartilho todo tipo de conteúdo ruim da internet, jogos, filmes, refeições e uma rotina difícil, porém extremamente gratificante. Você carrega o duro fardo de morar comigo e meus xingamentos com estranhos da internet e merece o reconhecimento por tal.

Aos meus avós, tios e primos, por todo apoio que atravessa o estado e nunca é esquecido. Levo Viçosa e nossa família para onde vou, a Minas raiz, a minha essência e faço a melhor propaganda que posso desse ambiente maravilhoso.

Ao meu orientador e amigo Edson Nossol, por toda paciência e confiança na minha pessoa, as inúmeras oportunidades concedidas, todo conhecimento, exemplo, experiência, ética da profissão, partidas de truco, zoeiras e inúmeros momentos extremamente divertidos que vivi nesse laboratório desde meu primeiro ano de iniciação científica até aqui.

A minha querida “filhinha” Hellen, que caiu de paraquedas na minha vida tendo que carregar o fardo de ser coorientada por mim e desenvolvi um carinho e amizade imensurável ao longo desse processo de tantos áudios, cervejas, problemas e soluções, gráficos e risadas que tornam a rotina diária muito mais prazerosa e suportável.

A minha amiga Yasmim, uma pessoa que me escuta e me acompanha desde o nosso primeiro congresso e por mais que seja difícil, sempre encontra paciência para os dilemas acadêmicos e da vida e de me ouvir falar besteiras em praticamente todos os momentos, me entendendo como ninguém.

A minha amiga Lorena, que faz mais de 5 anos me atura com muita paciência em muitos sumiços, reclamações e como sempre me diverte e tornou a graduação e esse mestrado mais leves com dilemas e pamonhas.

Aos meus companheiros “mosqueteiros”, Murillo e Pedro Borges, pela companhia em todos os momentos de laboratório vazio, discussões científicas e musicais, cervejas e cigarros, congressos e confraternizações. Sem os conselhos e ajuda de vocês tenho certeza de que meu trabalho e minha pessoa seriam bem piores.

Ao meu grande parceiro Rafael Melo, pela sua ajuda, compreensão e paciência infinita com o trabalho que desenvolvemos juntos. Sua contribuição para minha formação e ensinamentos passados em diversas áreas são exemplos de uma grande pessoa e profissional.

A todos os membros do GQMIN: meu parceiro Diego, Fernanda, Samantha, Mônica, Juliane, Karine, Thais, Deborah, Rodrigo, Pedro, Marcelo, meu grande Samuel e Arlene. Sem vocês o ambiente da pesquisa me devoraria rapidamente. A paciência com minhas músicas, boca enorme e brincadeiras sem graça torna meu dia completamente diferente junto com cada café que no meu caso sempre é uma coca.

Ao meu grande amigo Gabriel Palucci, que me atura em literalmente cada momento “difícil” da vida e me fornece uma boa dose de GPM e risadas numa base diária. Aquele que aguenta muita cerveja que nem eu e sofre junto sempre.

Ao extremamente bem frequentado Podfala/Quarentena, com seus membros Gustavo e Cristiano, por sempre me abrirem os olhos aos problemas fora do meu mundinho, além de me fazerem rir e almoçar de forma extremamente bem humorada no RU.

Ao meu grande amigo Adriano, pela sua paciência com todos meus sumiços e incríveis conselhos, parcerias e companhia sempre prazerosa ao longo dessa jornada de autoconhecimento.

Aos amigos do já famoso Jornal Nacional, que me manteve são e com propósito nessa quarentena: Palucci, Rodrigo, Fabrício, Cristiano, Fernando e todos que se juntaram a nós nessa jornada de “tiroteio” e “agentes”.

A Yasmin, com infinitas horas dedicadas a falar de The Office e outras loucuras, assistir e reassistir, me aturar ao longo dos dias com minhas loucuras, tornar o dia fofo com seus gatos e me guiar ao longo desses momentos finais desse mestrado sempre me animando muito.

A todos meus amigos de outros laboratórios e cursos: Brenda, João, Maurício, Ariadne, Guilherme, Caio, Lucas, Josi, David, Diego, Igor, Bárbara, Paulinho, Ana Paula e todos os que infelizmente não vou poder colocar o nome aqui devido estar chegando na segunda página e saber que serei criticado. Cada um tem seu papel único em me manter no lugar aqui e tornar Uberlândia melhor.

A minha amiga Geovana, que sempre me apoiou não importando onde nós dois morássemos, com companhia, conselhos e uma amizade sincera. Sem você eu não estaria indo tão longe desde que nos conhecemos.

Ao meu amigo Stênio, pelo seu apoio incondicional e por me entender ao longo de mais de uma década de amizade e sempre tornar Jataí um lugar que vale a pena.

A todos meus amigos jataienses: Camila, Gabriela, Jordanna, Ignácio, João, Alexandre, Marcelo e todos os outros que me ajudam nesse processo de viver longe e sempre me iluminam quando menos imagino.

Aos professores Rodrigo e Eduardo, pelo imenso apoio nesse trabalho e em tornar meu filme um material mais atrativo e extremamente bem aplicado.

A todos os professores da Pós-Graduação em Química da UFU, pelos ensinamentos e apoio ao longo desses dois anos.

A todos funcionários do Instituto de Química da UFU e aos demais que participaram de forma direta e indireta no apoio ao trabalho.

A CAPES, CNPq, INCT Nanocarbono, a FAPEMIG e todos os outros órgãos de fomento por viabilizarem a pesquisa.

“Um mago nunca se atrasa, Frodo Bolseiro, nem se adianta. Ele chega exatamente quando pretende chegar.”

Gandalf, o Cinzento

PUBLICAÇÕES E CONGRESSOS NO PERÍODO

- Artigo publicado no periódico Materials Chemistry and Physics sob o título “Reduced graphene oxide/multi-walled carbon nanotubes/prussian blue nanocomposites for amperometric detection of strong oxidants”. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123011>
- Artigo publicado no periódico New Journal of Chemistry sob o título “One step microwave-hydrothermal synthesis of rGO-TiO₂ nanocomposites for enhanced electrochemical oxygen evolution reaction”. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D0NJ01475C>
- Trabalho apresentado na forma de painel no 7º Encontro Anual do INCT de Nanomateriais de Carbono sob o título “Detecção amperométrica de espécies oxidantes por análise de injeção em batelada usando filmes nanocompósitos de azul da Prússia/nanotubos de carbono/óxido de grafeno reduzido”. 2019, São Paulo, São Paulo
- Trabalho apresentado na forma de painel no II Simpósio Multidisciplinar em Materiais do Centro Oeste sob o título “Refined synthesis of graphene oxide and reduced graphene oxide”. 2019, Caldas Novas, Goiás
- Trabalho publicado na forma de painel no XXXIII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química de Minas Gerais sob o título “Síntese e caracterização de óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente por sistema de análise por injeção em batelada”. 2019, Uberaba, Minas Gerais

RESUMO

Nesse trabalho é proposta uma rota de síntese inteiramente química para um filme transparente auto montável composto por um nanocompósito de óxido de grafeno reduzido (OGR), nanotubos de carbono (NTC) e azul da Prússia (AP) utilizando o método interfacial. As nanoestruturas de carbono previamente dispersas em tolueno foram adicionadas em soluções contendo reagentes precursores (FeSO_4 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). O tamanho e morfologia das nanopartículas de AP foram controlados através de um mecanismo de disponibilização de Fe^{2+} no meio reacional utilizando citrato de sódio como agente complexante e adição lenta de ácido. Dados espectroscópicos atestaram a presença tanto do AP quanto das nanoestruturas de carbono no filme. Imagens de microscopia eletrônica de varredura comprovaram a interação dos nanomateriais, observando mudanças na morfologia e no tamanho das nanopartículas do AP devido ao suporte dos materiais de carbono e o mecanismo citrato/ácido utilizado. Estudos realizados por voltametria cíclica mostraram uma estabilidade eletroquímica elevada para o AP em meios neutros e alcalinos, devido a interação com as nanoestruturas de carbono. Um sensor eletroquímico para peróxido de hidrogênio e cloro livre utilizando detecção amperométrica foi proposto. A determinação foi realizada em um sistema de análise por injeção em batelada (BIA) construído em uma impressora 3D. O sistema foi otimizado em uma série de parâmetros como valor de pH (2, 4, 7 e 9), potencial aplicado, volume e velocidade de injeção. O eletrodo modificado exibiu excelente desempenho analítico, com coeficiente de correlação de 0,999 e 0,997, faixa linear de 50-1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$, limites de detecção de 8,7/2,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e desvio experimental de 5,1/0,3% para o H_2O_2 e o cloro livre, respectivamente. Para demonstração da viabilidade do sensor em amostras de produtos comercializados foram determinados H_2O_2 em loção clareadora de pelos corporais e cloro livre em água de torneira, com excelentes valores médios de recuperação de 110 e 99%, respectivamente.

Palavras-chave: hexacianoferratos, peróxido de hidrogênio, cloro livre em água, determinação amperométrica, célula BIA 3D impressa.

ABSTRACT

In this work is proposed an entirely chemical synthesis of a reduced graphene oxide (rGO), carbon nanotubes (CNT) and Prussian blue (PB) transparent self-assembly film through the interfacial method. The carbon nanostructures previously dispersed in toluene were added to solutions containing the precursor reagents (FeSO_4 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). Morphological and particle size control of the Prussian blue nanoparticles were achieved by a slow Fe^{2+} release mechanism in reaction medium using sodium citrate as complexing agent and controlled acid addition. Spectroscopic results confirmed the presence of both PB and carbon nanostructures in the film. Scanning electron microscopy images validated the interaction between the nanomaterials with changes in the PB nanoparticles morphology and particle size due to the support of the carbon nanostructures and the citrate/acid mechanism utilized. The enhanced Prussian blue electrochemical stability in neutral and alkaline medium due to carbon structures interaction was observed through voltammetric measurements. An electrochemical sensor for H_2O_2 and free chlorine using amperometric detection was proposed. The determination was performed with batch injection analysis (BIA) system in a 3D printed electrochemical cell. The modified electrode showed good analytical performance with correlation coefficient of 0.999/0.997, linear range of 50-1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$, limit of detection values of 8.7/2.1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ and experimental variation of 5.1/0.3% for H_2O_2 and free chlorine, respectively. To demonstrate the sensor viability in samples of commercial products, H_2O_2 was determined in a body hair lightening lotion and free chlorine was determined in tap water samples, with excellent recovery results of 110/99%, respectively.

Keywords: hexacyanoferrates; hydrogen peroxide; free chlorine; amperometric determination; 3D- printed BIA cell.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representações das células unitárias cúbicas de face centrada do AP, na forma “solúvel”, onde o K^+ é representado por esferas amarelas (esquerda), e “insolúvel” (direita), com a presença de moléculas de água nos espaços intersticiais (hidrogênios omitidos).	3
Figura 2. Esquema de um sensor de peróxido de hidrogênio utilizando um eletrodo de AP e o mecanismo envolvido na reação.....	4
Figura 3. (a) Grafeno como estrutura básica das outras formas de carbono: (b) fulereno, (c) nanotubos e (d) grafite.....	5
Figura 4. Estruturas do (a) OG e (b) OGR com os grupos oxigenados distribuídos de acordo com o modelo de Lerf-Klinowski.....	7
Figura 5. Estruturas para o (a) nanotubo de carbono de parede única e (b) nanotubo de carbono de parede múltipla.	7
Figura 6. Diagrama esquemático de uma célula BIA apresentado por Wang ¹³⁹ onde (A) eletrodo de trabalho, (B) eletrodo auxiliar, (C) eletrodo de referência, (D) ponteira da micropipeta, (E) buraco para inserção de eletrólito, (F) barra de agitação e (G) saída de drenagem.	15
Figura 7. Diagrama adaptado de Quintino das etapas de operação do sistema BIA.....	16
Figura 8. Esquema do preparo proposto para os eletrodos modificados com filmes interfaciais nanocompósitos de OGR/NTC/AP.....	20
Figura 9. Esquema da célula BIA utilizada para aplicação do sensor eletroquímico proposto	21
Figura 10. Espectros Raman dos materiais produzidos no trabalho.....	22
Figura 11. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes de: (a) AP, (b) OGR/NTC, (c) e (d) OGR/NTC/AP.....	24
Figura 12. Espectros de raios-X por energia dispersiva dos filmes de AP (a), OGR/NTC (b) e OGR/NTC/AP (c).....	25
Figura 13. Espectros de impedância eletroquímica em todo intervalo de frequência utilizado (A) e intervalos de frequências mais altas (B) obtidos para ITO e os filmes de AP, OGR/NTC	

e OGR/NTC/AP, junto com um esquema simplificado do circuito utilizado para o ajuste da análise..... 27

Figura 14. Voltamogramas cíclicos obtidos para os filmes de **(a)** AP, **(b)** OGR/NTC e **(c)** OGR/NTC/AP. 28

Figura 15 – Testes de estabilidade eletroquímica para os filmes de AP (■) e OGR/NTC/AP (■) em KCl 0,1 mol L⁻¹ com valores de pH = 2,0; 4,0; 7,0 e 9,0. 29

Figura 16. Intensidade do pico catódico em função do número de ciclos para o AP em 0,15 V e para o OGR/NTC/AP em 0,18 V em diferentes valores de pH durante 50 ciclos voltamétricos 31

Figura 17. Voltamogramas cíclicos de tampão BR com KCl 0,05 mol L⁻¹ e 1 mmol L⁻¹ de **(a)** PH (pH = 4) e **(b)** CL (pH = 6) no eletrodo de OGR/NTC/AP... 32

Figura 18. Voltamogramas hidrodinâmicos de 100 µmol L⁻¹ de **(a)** H₂O₂ e **(b)** NaClO utilizando o filme de OGR/NTC/AP como eletrodo de trabalho em uma célula BIA (n=3). Volume de Injeção: **(a)** 75 µL e **(b)** 100 µL com uma velocidade de injeção de 213 µL s⁻¹... 33

Figura 19. Respostas amperométricas (n = 3) obtidas para soluções injetadas em ordem crescente e decrescente de concentração: **(A)** PH e **(B)** CL. Faixa linear: 50-1000 µmol L⁻¹ **(A)** e 50-600 µmol L⁻¹ **(B)**. Potenciais aplicados: **(A)** -0,05 V e **(B)** 0,00 V. Curvas analíticas de **(C)** H₂O₂ e **(D)** ClO⁻ obtidas pelas respostas amperométricas em **(A)** e **(B)**, respectivamente. Volumes de injeção: 75 µL **(A)** e 100 µL **(B)**; Velocidade de injeção: 213 µL s⁻¹ **(A e B)**. ... 34

Figura 20. Resposta amperométrica para 50 µmol L⁻¹ de **(a)** PH e **(b)** CL e 250 µmol L⁻¹ das moléculas interferentes (n = 3) no eletrodo modificado..... 37

Figura 21. Teste de estabilidade para 50 µmol L⁻¹ de **(a)** PH e **(b)** CL por 3 dias e a resposta de corrente em 3 diferentes eletrodos para 50 µmol L⁻¹ de **(c)** PH e **(d)** CL (n = 3)..... 38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reagentes utilizados no trabalho.	17
Tabela 2. Resumo das bandas discutidas e razão I_D/I_G dos espectros Raman obtidos.	23
Tabela 3. Desempenho analítico do filme de OGR/NCT/AP como sensor no sistema BIA para determinação amperométrica de H_2O_2 e sob condições hidrodinâmicas comparado com outros trabalhos.	35
Tabela 4. Desempenho analítico do filme de OGR/NCT/AP como sensor no sistema BIA para determinação amperométrica de ClO^- e sob condições hidrodinâmicas comparado com outros trabalhos.	36
Tabela 5. Determinação da concentração de H_2O_2 em loção descolorante de pelos corporais e ClO^- em água de torneira sob condições hidrodinâmicas otimizadas (BIA).	39

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. Processo de redução do azul da Prússia para branco da Prússia.....	3
Equação 2. Processo de oxidação do azul da Prússia para verde de Berlim	3
Equação 3. Reação global da redução do peróxido de hidrogênio pelo AP.....	4
Equação 4. Dissociação do $NaClO$ em água	13
Equação 5. Equilíbrio de entre espécies de cloro livre em água	13
Equação 6. Mecanismo de redução do peróxido de hidrogênio intermediada pelo AP	31
Equação 7. Mecanismo proposto para redução do CL intermediada pelo AP	31

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Ácido Ascórbico
AU	Ácido Úrico
AP	Azul da Prússia
BIA	Análise por Injeção em Batelada – do inglês “ <i>Batch Injection Analysis</i> ”
BR	Britton-Robinson
CL	Cloro livre
DA	Dopamina
DPR	Desvio Padrão Relativo
EA	Eletrodo Auxiliar
EDS	Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia – do inglês “ <i>Energy dispersive X-ray spectroscopy</i> ”
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – do inglês “ <i>Electrochemical impedance spectroscopy</i> ”
ER	Eletrodo de Referência
ET	Etanol
FL	Faixa Linear
ITO	Óxido de Índio dopado com Estanho – do inglês “ <i>indium tin oxide</i> ”
LD	Limite de Detecção
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MWCNT	Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla – do inglês “ <i>Multi-Walled Carbon Nanotubes</i> ”
NTC	Nanotubos de Carbono
OG	Óxido de Grafeno
OGR	Óxido de Grafeno Reduzido
PH	Peróxido de Hidrogênio
SWCNT	Nanotubos de Carbono de Parede Única – do inglês “ <i>Single-Walled Carbon Nanotubes</i> ”

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Considerações gerais.....	1
1.2	Azul da Prússia.....	2
<i>1.2.1</i>	<i>Estrutura e propriedades</i>	<i>2</i>
<i>1.2.2</i>	<i>Azul da Prússia como alternativa para sensores</i>	<i>4</i>
1.3	Nanoestruturas de carbono.....	5
<i>1.3.1</i>	<i>Grafeno e seus derivados.....</i>	<i>5</i>
<i>1.3.2</i>	<i>Nanotubos de carbono.....</i>	<i>7</i>
1.4	Nanocompósitos	8
<i>1.4.1</i>	<i>Definições e vantagens</i>	<i>8</i>
<i>1.4.2</i>	<i>Preparo pelo método interfacial com controle de partícula.....</i>	<i>9</i>
1.5	Sensores para determinação amperométrica	10
<i>1.5.1</i>	<i>Sensores amperométricos</i>	<i>10</i>
<i>1.5.2</i>	<i>Sensores amperométricos de peróxido de hidrogênio</i>	<i>10</i>
<i>1.5.3</i>	<i>Sensores amperométricos de cloro</i>	<i>12</i>
<i>1.5.4</i>	<i>Detecção amperométrica acoplada ao sistema BIA</i>	<i>14</i>
2	OBJETIVOS.....	16
2.1	Objetivos gerais.....	16
2.2	Objetivos específicos	16
3	METODOLOGIA.....	17
3.1	Reagentes e soluções	17
3.2	Instrumentação	18
<i>3.2.1</i>	<i>Espectroscopia Raman.....</i>	<i>18</i>
<i>3.2.2</i>	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	<i>18</i>
<i>3.2.3</i>	<i>Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia</i>	<i>18</i>
<i>3.2.4</i>	<i>Espectroscopia de impedância eletroquímica.....</i>	<i>19</i>
<i>3.2.5</i>	<i>Medidas eletroquímicas</i>	<i>19</i>
3.3	Preparação dos materiais	19
3.4	Célula BIA para determinação amperométrica dos agentes oxidantes	20
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
4.1	Caracterização dos materiais.....	22
<i>4.1.1</i>	<i>Espectroscopia Raman.....</i>	<i>22</i>
<i>4.1.2</i>	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	<i>23</i>

4.1.3	<i>Espectroscopia de raios X por dispersão em energia</i>	25
4.1.4	<i>Espectroscopia de impedância eletroquímica</i>	26
4.1.5	<i>Medidas de estabilidade eletroquímica</i>	27
4.2	Estudo eletroquímico dos analitos no eletrodo de OGR/NTC/AP	31
4.2.1	<i>Comportamento voltamétrico</i>	31
4.2.2	<i>Medidas amperométricas</i>	32
4.3	Determinação de peróxido de hidrogênio e cloro em amostras comerciais.....	38
5	CONCLUSÕES.....	39
6	REFERÊNCIAS.....	40

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações gerais

A identificação e quantificação de substâncias químicas presentes em amostras é uma necessidade constante abordada em vários campos de pesquisa. A versatilidade dos sensores químicos permite a sua utilização em diversas análises *in situ* e em tempo real, trazendo soluções para problemas de monitoramento e controle de qualidade de amplas áreas de aplicação.¹

O uso de eletrodos modificados como sensores eletroquímicos reúne as virtudes de rapidez, simples manuseio e baixo custo de instrumentação das técnicas eletroquímicas com as boas definições de pico, seletividade e sensibilidade obtidas através da modificação dos eletrodos.²

Um dos materiais mais utilizados para modificações de eletrodos e montagem de sensores eletroquímicos é o hexacianoferrato de ferro, comumente referido como azul da Prússia (AP).^{3,4} Os excelentes resultados obtidos para a eletrocatalise da redução de peróxido de hidrogênio tornaram o material alvo de diversos estudos para uma série de moléculas e biosensores.⁵

As propriedades e o desempenho dos nanomateriais são fortemente dependentes do seu tamanho e morfologia.^{6,7} Para atingir propriedades desejadas, o controle sistemático e racional do tamanho da nanopartícula é necessário. O uso de um agente coordenante para os íons metálicos no meio reacional resulta em controle preciso da taxa de cristalização. Esses resultados promissores vêm sendo demonstrados em trabalhos prévios na literatura para a síntese de hexacianoferratos.^{8,9}

Um dos desafios encontrados para a aplicação do AP como sensor é sua baixa estabilidade eletroquímica quando utilizado em soluções neutras e básicas.¹⁰ No entanto, essas restrições podem ser evitadas com a preparação de materiais compósitos, incluindo a base de carbono, que são reportados como bons estabilizadores para o AP em meio neutro.^{10–12}

Recebendo muita atenção nesse século,¹³ o grafeno é um dos alótropos do carbono com diversas propriedades mecânicas excepcionais¹⁴ e excelente mobilidade eletrônica¹⁵ em temperatura ambiente. Materiais derivados como o óxido de grafeno e o óxido de grafeno reduzido são alternativas viáveis para utilização dessa estrutura em uma variedade ampla de estudos.^{16,17} Outra forma alótropa do carbono que recebe interesse extensivo da comunidade

científica são os nanotubos de carbono (NTC).^{18,19} Sua estrutura única garante alta estabilidade química e elevada proporção superfície-volume, tornando os NTC muito atraentes para fabricação de sensores.²⁰

A utilização de sistemas de detecção amperométrica acoplados em sistemas hidrodinâmicos como a Análise por Injeção em Batelada (BIA) oferecem análises de elevadas sensibilidade e velocidade.²¹ Essa montagem eletroquímica é prática para análises *in situ* já que possibilita o uso de equipamentos portáteis, emprega baixos volumes de amostra e promove uma menor contaminação dos eletrodos devido ao reduzido tempo de contato entre analito e eletrodo, além do sistema aumentar a reprodutibilidade e robustez do sistema.^{22,23}

1.2 Azul da Prússia

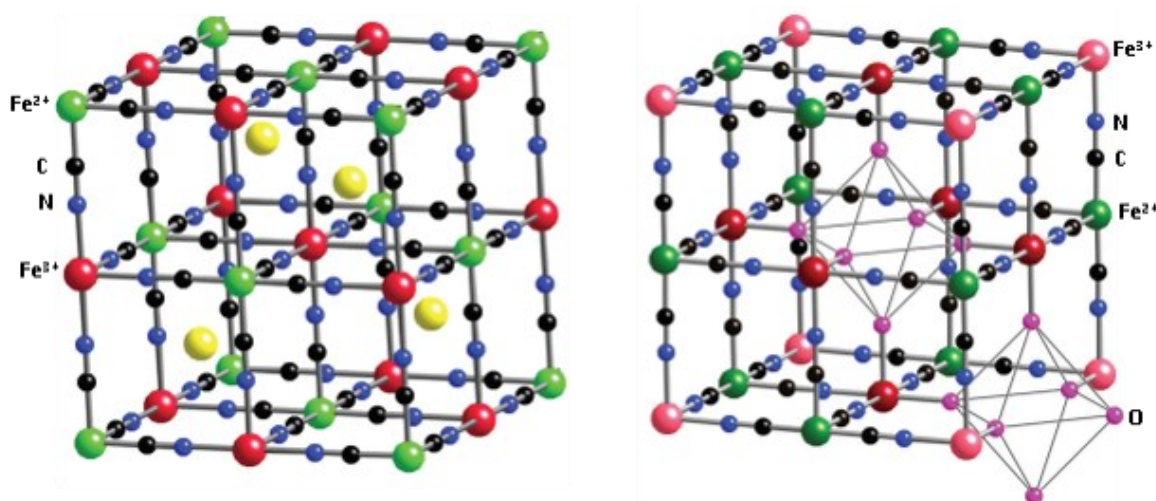
1.2.1 Estrutura e propriedades

O azul da Prússia é um composto inorgânico tipicamente sintetizado a partir de uma solução contendo ânions hexacianetos férricos e cátions ferrosos na presença de sais de metais alcalinos. A cristalização leva a uma estrutura cúbica de face centrada ($a = 10,2 \text{ \AA}$) de sítios de ferro de estados de oxidação regularmente alternados entre ferrosos (Fe^{2+}) e férricos (Fe^{3+}).^{24,25} Dados experimentais mostram que não há isomerização entre os ligantes de cianeto, além de nenhuma troca interna de valência entre os dois tipos de sítios de ferro. O fato de dois centros de ferro distintos quimicamente ocuparem os sítios cristalinos que contém a mesma simetria local, e serem diferentes apenas pela força do campo ligante, que depende apenas se interagem com os centros de nitrogênio ou carbono dos ligantes de cianeto, torna o AP um material de valência mista com sítios não-intercambiáveis da classe de arquétipo II.²⁶ Medidas de susceptibilidade magnética têm mostrado que os sítios de ferro possuem alto spin ($\text{Fe}^{3+} - (t_{2g})^3(e_g)^2$, $S = 5/2$) ou baixo spin ($\text{Fe}^{2+} - (t_{2g})^6(e_g)^0$, $S = 0$) como configurações eletrônicas locais.²⁴ A neutralidade de carga do composto é garantida por cátions intersticiais (geralmente K^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+) e/ou defeitos do tipo vacância, levando a estequiometrias típicas que variam entre $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ e $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, tradicionalmente chamadas de “insolúvel” e “solúvel”, respectivamente, apesar de não serem diretamente relacionadas a solubilidade do composto em água ($K_p = 10^{-41}$).²⁷ A Figura 1 mostra as estruturas do tipo solúvel e insolúvel para o azul da Prússia. Os interstícios na estrutura do AP permitem acomodar cátions de metais e pequenas moléculas, graças ao equilíbrio de carga derivado dos diferentes estados de oxidação do ferro.²⁸

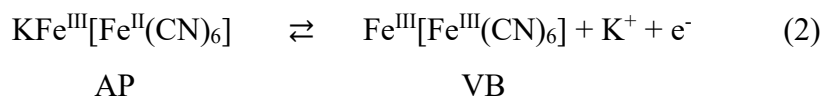
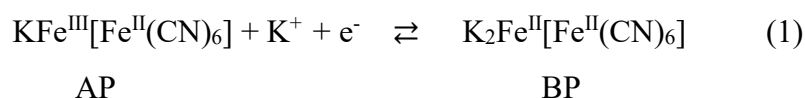
O caráter de valência mista do AP confere a esse material uma estrutura eletrônica rica em propriedades diferenciadas, exemplificadas por uma excitação promovida por transferência de carga do estado de menor energia até os estados de alto-spin e baixo-spin Fe^{3+} - Fe^{2+} .²⁶ Essa excitação via transferência de carga metal-ligante-metal leva a uma banda larga de absorção (chamada de banda de intervalência) no espectro visível próxima de 700 nm, além de prover uma estimativa baixa para o *band gap* do AP (1,15 eV).²⁹ Esse estado de transferência de carga é intrinsecamente relacionado com as propriedades magnéticas, eletrônicas e ópticas do AP.³⁰

O azul da Prússia pode ser considerado um material multifuncional, com aplicações que se estendem em diversas áreas, como sensores,^{31–33} dispositivos de armazenamento de energia,^{34–36} adsorventes^{37–39} e catalisadores.^{40–42} Os campos de aplicação para o AP se estendem até a nanomedicina, com possibilidades no tratamento do câncer.⁴³ Além disso, é um material não-tóxico, de baixo custo e de fácil processamento.^{44,45}

Figura 1 – Representações das células unitárias cúbicas de face centrada do AP, na forma “solúvel”, onde o K^+ é representado por esferas amarelas (esquerda), e “insolúvel” (direita), com a presença de moléculas de água nos espaços intersticiais (hidrogênios omitidos).⁴⁶



O processo redox do AP (forma solúvel) pode ser descrito pelas Equações 1 e 2,⁴⁷ com redução para branco da Prússia (BP) e oxidação para o verde de Berlim (VB):

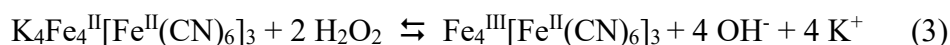
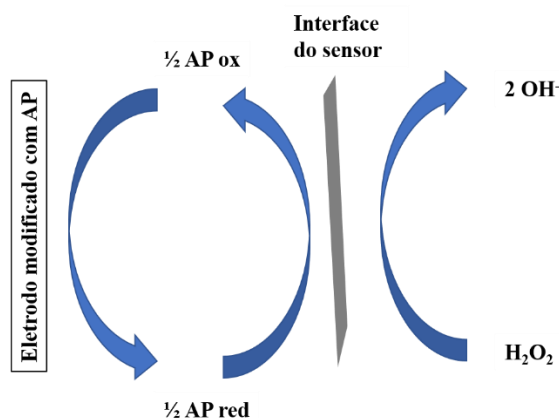


A atividade eletroquímica estudada por Itaya e Neff nos anos 80^{48,49} teve importantes implicações para a atividade catalítica do AP e seu subsequente uso em aplicações eletroanalíticas. Foram as primeiras demonstrações de deposição do AP em diferentes eletrodos e sua relação com a atividade eletrocatalítica da redução do peróxido de hidrogênio.⁵

1.2.2 Azul da Prússia como alternativa para sensores

Em 1994 Karyakin e colaboradores demonstraram um eletrodo modificado com AP como uma ferramenta poderosa para a detecção de peróxido de hidrogênio em baixos valores de potencial.⁴⁴ Desde então, o AP e seus análogos vem sendo estudados como possíveis sensores para uma série de moléculas além do peróxido, como sulfito,⁵⁰ K^+ e Na^+ ,²⁸ pesticidas,⁵¹ colesterol,⁵² BHT,⁵³ glicose,⁵⁴ rutina,⁵⁵ cloro livre em água⁵⁶ e outras espécies, devido sua alta atividade e seletividade, com pequenas moléculas como o PH tendo sua entrada permitida nos interstícios da estrutura do AP. Com um desempenho tão evidenciado na determinação de PH, o AP é comumente referido na literatura como “peroxidase artificial”.⁵ Sua forma reduzida, o branco da Prússia, é o responsável por catalisar a redução do PH em baixos valores de potencial, o que torna o material muito atrativo para eliminar interferentes na amostra. Uma demonstração esquemática do processo de eletrocatalise do AP na redução do peróxido e seu mecanismo são apresentados na Figura 2-a juntamente com a Equação 3.⁵⁷

Figura 2 – Esquema de um sensor de peróxido de hidrogênio utilizando um eletrodo de AP e o mecanismo envolvido na reação.⁵⁷

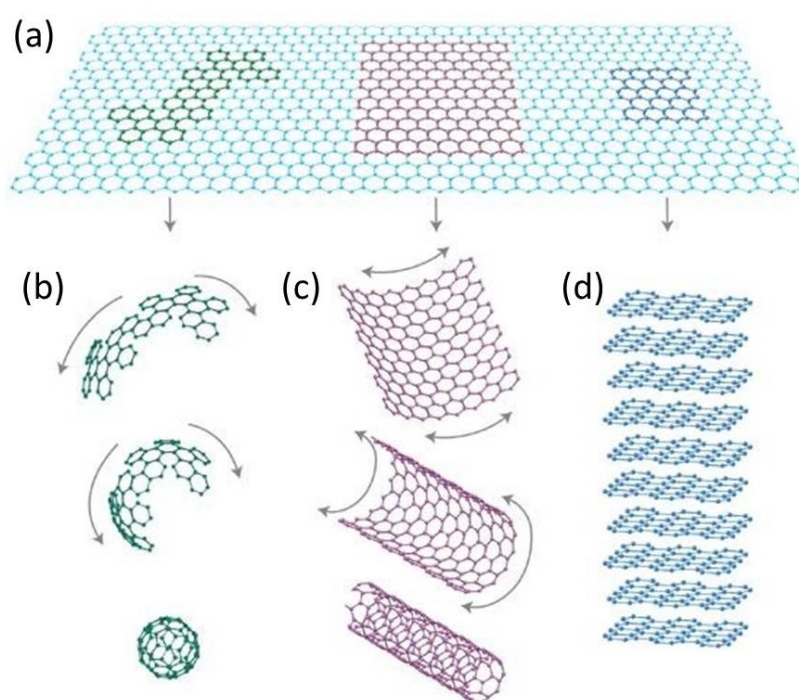


1.3 Nanoestruturas de carbono

1.3.1 Grafeno e seus derivados

O grafeno é um dos alótropos do carbono que vem recebendo muita atenção no século atual desde sua descoberta por Geim e Novoselov.¹³ Sua estrutura é constituída por uma monocamada de átomos de carbono organizados em uma rede do tipo “colmeia”. Nessa estrutura as ligações carbono-carbono medem aproximadamente 0,142 nm.⁵⁸ Os elétrons no grafeno se comportam como partículas relativísticas sem massa, o que contribui para propriedades peculiares como um efeito quantum Hall anômalo e ausência de localização devido a nuvem π dos carbonos sp^2 . Esses efeitos mecânicos quânticos podem levar a aplicações em dispositivos magnéticos e eletromagnéticos superiores, todos a base de carbono.^{59,60} Entre suas variadas propriedades diferenciadas estão incluídas a alta mobilidade elétrica em temperatura ambiente ($250.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$),^{15,61} excepcional condutividade térmica ($5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)⁶² e propriedades mecânicas superiores, como um módulo de Young de 1 TPa.¹⁴ A estrutura bidimensional de carbonos sp^2 do grafeno está presente como unidade teórica básica em outros alótropos do carbono com diferentes dimensionalidades, como no grafite, nos nanotubos de carbono e também nos fulerenos,⁶³ como mostrado na Figura 3.

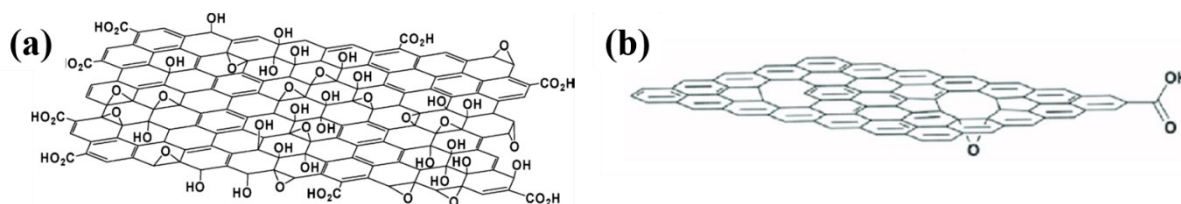
Figura 3 – (a) Grafeno como estrutura básica das outras formas de carbono: (b) fulereno, (c) nanotubos e (d) grafite.⁶⁴



Dentre os derivados do grafeno que têm recebido destaque científico está o óxido de grafeno, que assim como o grafeno, é constituído por uma camada única de átomos de carbono em uma rede hexagonal, porém, com a presença de grupos funcionais oxigenados ao longo da folha (Figura 4). Estudos utilizando ressonância magnética de carbono 13 elucidaram o tipo e distribuição dos grupos funcionais,⁶⁵ sugerindo que o plano basal da folha de OG é decorado com hidroxilas e epóxidos e alguns grupamentos carbonílicos como cetonas, ésteres, álcoois e lactóis nas bordas. Esses grupos funcionais produzem sítios reativos para uma variedade de reações de modificação do OG, porém, devido a interrupção da estrutura eletrônica conjugada pela presença dos grupos funcionais, o OG se comporta em parte como isolante elétrico e apresenta defeitos e desordens irreversíveis.¹⁶ Uma forma de elevar a condutividade do OG é realizando a redução química ou eletroquímica do material, restaurando parcialmente as propriedades elétricas e sintetizando o óxido de grafeno reduzido (OGR).¹⁷ Essa estrutura possui propriedades elétricas elevadas quando comparada com o OG, mesmo apresentando o desafio da baixa solubilidade em meio aquoso, pois é o material mais próximo do grafeno teórico que pode ser sintetizado com alto rendimento. Devido as propriedades superiores, o OGR vem sendo utilizado para uma série de aplicações, incluindo sensores.^{66,67}

Embora a maioria das propriedades do OG e OGR discutidas até aqui sejam referentes a esses materiais constituídos por uma única camada de átomos de carbono, diversos trabalhos na literatura discutem a utilização do grafeno de poucas e múltiplas camadas.⁶⁸ Três tipos de grafeno podem ser definidos: camada única, camada dupla e camadas múltiplas (número de camadas ≤ 10).^{69,70} Acima desse número as propriedades apresentadas não são mais semelhantes às dos materiais classificados com o termo grafeno, se aproximando a um comportamento próximo do grafite.¹⁵ No que tange o campo de sensores eletroquímicos, os materiais com múltiplas camadas apresentam um desempenho semelhante aos de camada única. O plano basal do grafeno apresenta uma taxa de transferência de elétrons diferente dos planos da borda, tornando os materiais com poucas camadas atrativos pois apresentam também quantidades de planos de borda semelhantes aos de camada única.⁶⁸ Existem trabalhos demonstrando uma maior capacitância em estruturas empilhadas,⁷¹ melhor desempenho de um sensor utilizando diferentes estruturas⁷² e uma transferência eletrônica maior com o aumento das camadas de grafeno, além de mudanças nos efeitos cinéticos dessa transferência de carga, trazendo um processo mais reversível a alguns sistemas.⁷³ Logo, a estrutura de camada única nem sempre é a de melhor relação custo-benefício em uma série de aplicações.

Figura 4 – Estruturas do (a) OG e (b) OGR com os grupos oxigenados distribuídos de acordo com o modelo de Lerf-Klinowski.^{74,75}

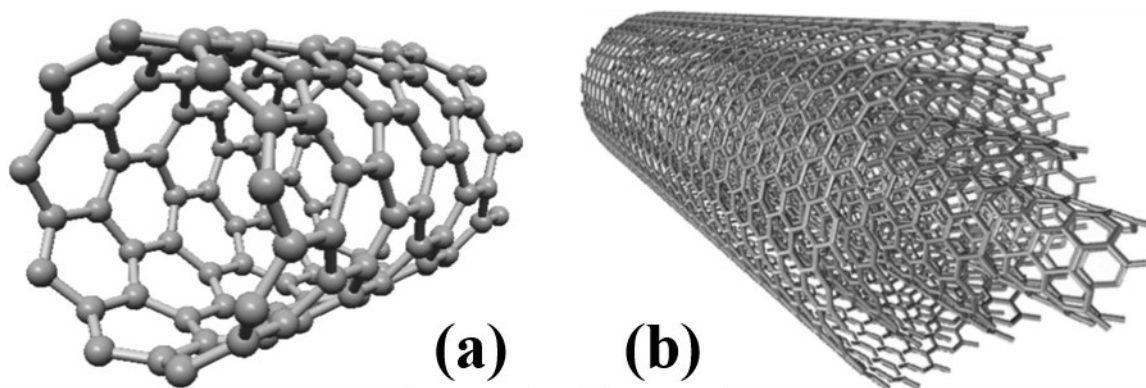


1.3.2 Nanotubos de carbono

Uma das classes de nanomateriais que recebe grande atenção da literatura são os nanotubos de carbono.¹⁸ Essas estruturas são formadas por uma ou várias folhas concêntricas de grafeno com diâmetro nanométrico e comprimento variando de micrômetros a milímetros.¹⁹

Desde sua descoberta em 1991 por Iijima¹⁸ ficou claro que as propriedades mecânicas, eletrônicas e térmicas⁷⁶ únicas que os NTC possuem viriam liderar seu campo de aplicações industriais. Sua produção em larga escala preparou o caminho para integrar os NTC na nanotecnologia moderna.⁷⁷ Os NTC podem ser subdivididos em duas classes: parede única (SWCNT) ou parede múltipla (MWCNT). Os SWCNT, como o nome sugere, consistem em tubos únicos ocos de diâmetro entre 0,4 e 0,2 nm, enquanto os MWCNT são compostos de nanotubos concêntricos de 0,34 nm cada e os tubos finais apresentam diâmetros de 2 a 100 nm.⁷⁸ A Figura 5 mostra a estrutura de nanotubos de carbono de ambas as classes.

Figura 5 – Estruturas para o (a) nanotubo de carbono de parede única⁷⁹ e (b) nanotubo de carbono de parede múltipla.⁸⁰



A estrutura única dos NTC os confere altas estabilidade química e proporção superfície-volume, consequentemente tornando-os atraentes a para fabricação de sensores químicos.^{20,81–}

⁸⁵ Recentemente, a integração de NTC a outros materiais como polímeros condutores, mediadores redox e nanopartículas metálicas tem atraído interesse, formando assim compósitos com elevadas propriedades quando comparadas com os componentes individuais.⁸⁶

Devido a sua estrutura quase unidimensional e propriedades eletrônicas diferenciadas, nanotubos de carbono de parede única surgem como candidatos para aplicações em mecânica molecular, possuindo propriedades que os permitem atuar tanto como metais como semicondutores, sendo componentes em circuitos eletrônicos, com novas oportunidades de miniaturização de chips,⁸⁷ o que pode melhorar as possibilidades para o desenvolvimento de tecnologias semicondutoras, como transistores e sensores.^{88,89} Seu desempenho em relação aos transistores convencionais de silício já foi observado, principalmente na capacidade de carregamento de corrente⁹⁰ e mobilidade elétrica efetiva em temperatura ambiente.⁹¹ NTC também são atrativos para construção de supercapacitores devido sua estrutura mesoporosa, alta área superficial específica, baixa resistividade e boa estabilidade química.⁹² Devido a ligação carbono-carbono ser uma das mais fortes da natureza, os NTC estão entre as estruturas mais robustas e rígidas já sintetizadas. Os tubos não se quebram a altos valores de pressão e essa estabilidade se relaciona a sua cristalinidade e quantidade de defeitos.⁹³

1.4 Nanocompósitos

1.4.1 Definições e vantagens

Nanomateriais podem ser definidos como materiais que possuem ao menos uma dimensão na faixa de tamanho nanométrico, abaixo do tamanho crítico capaz de alterar alguma de suas propriedades. O tamanho crítico é o tamanho necessário para manifestar propriedades em nanomateriais. Quando o tamanho das partículas se encontra abaixo desse valor crítico, a propriedade se torna diferenciada.⁷ Dado essas definições, um nanocompósito é um material em que pelo menos um de seus componentes está na faixa nanométrica e apresenta propriedades superiores quando comparado com os componentes separados.

Uma das limitações quanto a aplicação do AP envolve sua baixa estabilidade e condutividade.⁹⁴ Porém essas restrições podem ser contornadas com a preparação de nanocompósitos contendo materiais de carbono, por exemplo. Esses materiais são reportados na literatura como alternativas para aumentar a estabilidade e condução elétrica do AP.^{11,12,95–97} O

problema de estabilidade química do AP em valores de pH neutros e básicos vem sendo contornado com a preparação de nanocompósitos entre AP e NTC.^{10,98} Outra dificuldade também reportada é a baixa aderência do AP na superfície de eletrodos para biosensores, sendo também contornada pela preparação de compósitos.⁹⁹ A preparação de compósitos entre NTC e derivados de grafeno forma uma estrutura do tipo sanduíche que previne o empilhamento das folhas de OG/OGR, melhorando as performances dos materiais devido a mudanças mínimas nas áreas superficiais e outras propriedades interativas.^{12,100}

1.4.2 Preparo pelo método interfacial com controle de partícula

Estudos recentes têm demonstrado a importância de contato íntimo e efetiva interação entre o AP e as estruturas de carbono para atingir os melhores resultados para seus compósitos. O uso do método interfacial¹⁰¹ provém filmes bastante homogêneos e transparentes de nanocompósitos^{10,66,98,102,103} que exibem grande potencial para preparação de sensores. O método interfacial consiste na utilização de solventes de diferentes polaridades, formando assim duas fases, com consequente formação de um filme na interface formada pelo encontro das fases. Esse método apresenta a vantagem de unir em contato materiais insolúveis em água, como o OGR, e materiais que demandam sínteses em meio aquoso, como o AP. Além disso, a síntese é desenvolvida em apenas uma etapa e permite a modificação de vários substratos diferentes, incluindo os não condutores, apresentando uma grande vantagem em relação aos métodos eletroquímicos de sínteses de hexacianoferratos apresentados na literatura.

As propriedades e aplicações de nanomateriais são fortemente dependentes dos seus tamanhos e morfologias. O magnetismo de alguns compostos de coordenação pode mudar de ferromagnético para super-paramagnético de acordo com o tamanho da nanopartícula.⁶ Para obtenção das propriedades desejadas, o controle sistemático e racional do tamanho das partículas é necessário. Para sínteses químicas de nanopartículas de AP esse controle pode ser atingido nas etapas de nucleação e crescimento da partícula. O uso de um agente coordenante dos íons metálicos presentes no meio reacional pode ajudar a atingir uma taxa de cristalização controlável para sistemas de precipitação rápida, o que resulta em um controle mais preciso do tamanho e da morfologia. Trabalhos prévios demonstram que o citrato de sódio pode atuar como agente coordenante de acordo com a quantidade de sal adicionada à síntese.^{8,104–106}

1.5 Sensores para determinação amperométrica

1.5.1 Sensores amperométricos

Sensores são dispositivos capazes de converter diferentes energias entre si. Variações em energias térmicas, mecânicas e outros tipos são transformados em variações de energia elétrica com os tipos adequados de transdutores. Os sensores tem implicações relevantes em todo cotidiano e aplicações essenciais em vários campos como biomedicina, indústria alimentícia e aeroespacial, fazendo com que a pesquisa em novos compostos para sensoriamento seja uma área constantemente ativa.¹⁰⁷

Os métodos eletroanalíticos são bastante empregados em estudos de reações redox e comportamentos eletroquímicos de materiais, soluções e superfícies. Essas informações são essenciais para processos em sensores eletroquímicos, onde a célula eletroquímica com uma solução de eletrólito e a montagem padrão de eletrodos é utilizada em muitos sensores. Na maior parte dos métodos eletroanalíticos, a corrente ou o potencial são aplicados na solução e sua resposta é registrada em um sistema.¹⁰⁸

A amperometria consiste em aplicar um valor de potencial constante sobre um eletrodo de trabalho de e registrar o valor de corrente em função do tempo. A relação corrente-tempo é monitorada com a curva correspondente ao gradiente de concentração da espécie eletroativa, devido ao transporte da espécie eletroativa da solução para a superfície do eletrodo através de difusão ou convecção. Através desse experimento é possível relacionar a concentração com o sinal de corrente e quantificar a espécie eletroativa na amostra.¹⁰⁸ Uma das limitações da amperometria direta consiste no uso de altos valores de potencial para promover reações redox em alguns analitos, causando a reação simultâneas de substâncias interferentes no meio. O uso de eletrodos modificados com a presença de compostos mediadores que promovem uma eletrocatalise do processo desejado permite que a transferência eletrônica ocorra em valores de potencial significativamente menores e aumentam a seletividade do método.¹⁰⁹

1.5.2 Sensores amperométricos de peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um composto muito simples, porém com grande importância em vários campos como o farmacêutico, clínico, ambiental, mineração, têxtil e produção alimentícia.¹¹⁰ Esse oxidante forte também tem um papel importante em uma série de processos biológicos, e é o produto secundário de algumas reações bioquímicas catalisadas por

enzimas. A partir disso, o estudo da detecção de PH é significativo tanto para propósitos acadêmicos quanto industriais. Técnicas convencionais para determinação de peróxido são costumeiramente complexas, de alto custo e baixa frequência analítica. Em comparação, a eletroquímica pode oferecer meios simples, rápidos, sensíveis e de baixo custo-benefício. O uso de sensores não-enzimáticos de PH oferece vantagens como simplicidade e boas reprodutibilidades e estabilidades em diferentes meios, bem como aumento na durabilidade do sensor.^{86,111–116} Nos próximos parágrafos são compilados alguns trabalhos envolvendo eletrodos não-enzimáticos na determinação amperométrica de PH.

Nossol e colaboradores demonstraram previamente dois trabalhos com sensores de peróxido de hidrogênio. O primeiro utilizando eletrodos de pasta de carbono contendo NTC modificados com partículas de AP com um sistema utilizando um potencial de 0,148 V em um tampão fosfato com um valor de pH= 7,3, obtendo um LD de 0,02 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e uma faixa linear de 0,5 a 30 $\mu\text{mol L}^{-1}$.¹⁰² Em um segundo trabalho utilizando eletrodos semelhantes utilizando um potencial de 0,0 V em tampão fosfato com valor de pH= 7, obtendo um LD de 4,74 nmol L^{-1} e uma faixa linear de 0,05 a 450 $\mu\text{mol L}^{-1}$.¹⁰

Em um trabalho recentemente publicado, Guan e colaboradores demonstraram a síntese de um composto de grafeno e dióxido de manganês, utilizando um método hidrotermal de micro-ondas. Aplicando-se um potencial de oxidação de 0,7 V em tampão com um valor de pH= 7, foram obtidos um LD de 0,19 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e uma faixa linear de 0,5 a 350 $\mu\text{mol L}^{-1}$. O eletrodo foi testado em amostras de soluções antissépticas com uma recuperação de 96,50 a 101,22 %.¹¹⁷

Jiao e colaboradores prepararam um sensor utilizando uma nanoliga de polidialildimetilamônio (PDDA)/OGR/AuPtAg obtida através de coprecipitação. Foi demonstrada a determinação utilizando o potencial de 0,13 V em tampão com pH= 7, com um LD de 1,2 nmol L^{-1} e uma faixa linear de 0,05 $\mu\text{mol L}^{-1}$ a 5,5 mmol L^{-1} . O eletrodo foi utilizado para monitorar a presença de PH em células com atividades cancerígenas com uma recuperação entre 97,5 e 102,5 %.¹¹⁸

Sakthivel e colaboradores demonstraram em um trabalho recente a utilização de um eletrodo modificado com nanofolhas de ferrita de níquel sintetizadas por método hidrotermal. Utilizando um potencial de -0,73 V em meio tamponado de pH= 7, o sensor apresentou um LD de 12,4 pmol L^{-1} com uma faixa linear de 0,0045 a 1320 $\mu\text{mol L}^{-1}$. O eletrodo foi utilizado para monitorar amostras de sangue humano e de ratos com uma recuperação entre 96,7 e 102,5 %.¹¹⁹

Katic e colaboradores demonstraram recentemente a utilização de um eletrodo de grafeno fabricado em uma impressora 3D e modificado eletroquimicamente com filmes de AP. Utilizando um potencial de 0 V em uma solução tamponada em pH= 7,4, o sensor apresentou um LD de $0,11 \mu\text{mol L}^{-1}$ e uma faixa linear de 1 a $700 \mu\text{mol L}^{-1}$. O eletrodo foi utilizado em amostras de enxaguante bucal e leite com recuperações de 105 e 97-120%, respectivamente.¹²⁰

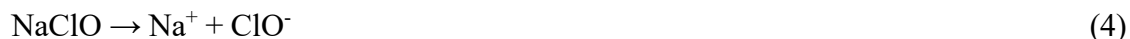
Baghayeri e colaboradores apresentaram a determinação de PH utilizando um eletrodo modificado de OG funcionalizado com dendrímeros de poliamidoamina e decorado com nanopartículas de paládio. Utilizando um potencial de -0,15 V em meio tamponado de pH= 7 foi obtido um LD de $0,01 \mu\text{mol L}^{-1}$ e uma faixa linear de 0,05 a $160 \mu\text{mol L}^{-1}$. O eletrodo foi utilizado em amostras de água de chuva dopadas com H_2O_2 com recuperação de 97, a 104,0 %.¹²¹

Aparicio-Martínez e colaboradores demonstraram a determinação de PH utilizando um eletrodo delimitado por laser, de grafeno decorado com nanopartículas de Ag obtido por esfoliação mecânica. Utilizando um potencial de -0,56 V em meio tamponado de pH = 7,4 foi obtido um LD de $7,9 \mu\text{mol L}^{-1}$ e uma faixa linear de 0,1 a 10mmol L^{-1} . O eletrodo foi utilizado em amostras de leite integral e desnatado dopadas com H_2O_2 com recuperação de 95 %.¹²²

1.5.3 Sensores amperométricos de cloro

Outro oxidante forte utilizado extensivamente na indústria é o cloro. Esse composto atua como um desinfetante para tratamento de água em todo o mundo, especialmente devido ao seu potencial de oxidação elevado ($E^\circ = 1,36 \text{ V}$ versus EPH),¹²³ uso relativamente fácil e uma boa relação custo-benefício.¹²⁴ O cloro pode ser usado como desinfetante em piscinas, dejetos e água potável, garantindo o controle patogênico. Porém, em níveis elevados, o cloro pode ser nocivo para humanos, portanto sua detecção e controle são de grande importância.^{125,126} Vários métodos analíticos para determinação do cloro em água são reportados na literatura¹²⁷, o mais comum deles é o teste colorimétrico baseado na adição de N.N'-dietil-p-fenilenodiamina (DPD).¹²⁸ Apesar da simplicidade, esse método não pode ser aplicado em medidas contínuas, uma vez que exige pré-tratamento da amostra e a maior parte dessas análises não podem ser feitas em fluxo. Nesse cenário, sensores eletroquímicos em conjunto com sistemas de análise em fluxo ou batelada são alternativas para essa abordagem,¹²⁹⁻¹³³ por causa de sua sensibilidade, seletividade e particularmente pela possibilidade de análises *in situ* com pré-tratamentos simples nas amostras. Quando o hipoclorito de sódio é adicionado na água, um equilíbrio entre

o ácido hipocloroso (HClO) e o íon hipoclorito (ClO⁻) é atingido. Ambas as espécies são geralmente referidas como cloro livre (CL) e apresentam um equilíbrio dependente do valor de pH conforme as Equações 4 e 5¹²⁵:



Logo, em valores de pH menores que 7,5 a espécie predominante é o HClO. Ele é um desinfetante mais forte que o hipoclorito e como a mudança de equilíbrio ocorre na faixa de pH da água potável e de torneira ($6 < \text{pH} < 9$), a detecção dessa espécie é muito importante por razões sanitárias.¹²⁶

Salazar e colaboradores publicaram recentemente um trabalho utilizando eletrodos impressos de carbono modificados com AP sintetizado com auxílio de surfactante para determinação eletroquímica de CL. Utilizando um potencial de -0,2 V na determinação amperométrica em um meio tamponado em pH= 5,4 e na presença de KCl como eletrólito de suporte, foram obtidos um LD de 0,16 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e uma faixa linear de 0 a 60 $\mu\text{mol L}^{-1}$. O eletrodo modificado foi testado em amostras de branqueadores artificiais, com uma recuperação de 96,7 a 101,3 %.¹²⁶

Wilson e colaboradores demonstraram a determinação eletroquímica de CL utilizando eletrodos de diamante dopados com boro. Utilizando um potencial de 1,052 V em valores de pH entre 7,2 e 7,7 foi obtido um LD de 3,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ com uma faixa linear de 0 a 51 $\mu\text{mol L}^{-1}$.¹²⁹

Tomei e colaboradores publicaram um trabalho utilizando eletrodos impressos modificados com *carbon black* por *drop-casting* para a determinação de CL. Utilizando um potencial de -0,1 V em meio tamponado de pH= 5, foram obtidos um LD de 0,19 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e uma faixa linear de 0,9 a 3000 $\mu\text{mol L}^{-1}$. O eletrodo modificado foi testado em amostras de água de piscina com uma recuperação ao redor de 79%.¹³²

Kabir e colaboradores demonstraram recentemente a determinação de CL utilizando um eletrodo de pseudo-grafite, uma nova forma de carbono semelhante ao grafite cristalino.¹³⁴ Utilizando um potencial de -0,15 V em fosfato de sódio pH= 7, foram obtidos um LD de 0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e uma faixa linear de 200 a 2200 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Vainoris e colaboradores demonstraram recentemente a determinação de cloro utilizando um eletrodo de cobalto depositado eletroquimicamente. Utilizando um potencial de -0,45 V em tampão com pH= 5,5, foi obtido um LD de 0,11 $\mu\text{mol L}^{-1}$ com uma faixa linear de 0,11 a 11 $\mu\text{mol L}^{-1}$.¹³⁵

Kodera e colaboradores publicaram recentemente um trabalho demonstrando a determinação de CL utilizando nanopartículas de níquel combinadas com nanoconchas de grafeno de multicamadas através de uma síntese utilizando micro-ondas.¹³⁶ Aplicando-se um potencial de -0,6 V e eletrólito contendo sulfato de sódio em pH = 7.

Como pode ser observado, o estado da arte para o CL apresenta trabalhos recentes com poucas amostras reais sendo testadas e com a falta de informações acerca de métodos quantitativos eletroquímicos, demonstrando a necessidade de estudos aprofundados em uma grande variedade de eletrodos para tornar os métodos eletroanalíticos difundidos no monitoramento de CL.

1.5.4 Detecção amperométrica acoplada ao sistema BIA

A detecção amperométrica acoplada a sistemas de análise por injeção em batelada (BIA) consiste em injeções sequenciais de amostras sobre a face de um eletrodo na configuração *wall-jet* mergulhado em um maior volume de eletrólito. Esse sistema hidrodinâmico oferece medidas sensíveis e em maior frequência analítica (> 30 injeções h^{-1}) quando comparado com sistemas estacionários.^{21,66} Essa montagem eletroquímica é prática para análises *in situ* como sistema analítico portátil devido a características como uso de pequenos volumes de amostra (comumente entre 20 e 100 μL) com consequente diminuição na contaminação do eletrodo (pequeno tempo de contato entre amostra e eletrodo) e a possibilidade de fazer mais de 200 injeções sem a troca do eletrólito de suporte dentro da célula BIA (altas taxas de diluição) e sem a necessidade de manuseio dos eletrodos. Todas os parâmetros adicionais (volume de injeção, velocidade de injeção, curva analítica e injeção da amostra) comumente são realizadas através de uma pipeta eletrônica alimentada por baterias.^{22,23} O uso de uma célula impressa por uma impressora 3D permite fabricar sem utilizar materiais de alto custo células personalizadas no próprio laboratório sem demanda de mão de obra especializada. A prototipagem de células de acordo com as necessidades específicas de cada sistema pode aumentar ainda mais o desempenho do sistema BIA.¹³⁷

A Figura 6 apresenta um esquema teórico descrito por Wang para a primeira célula BIA e a disposição de seus componentes para realização da análise. Desde então a célula vem recebendo alterações e melhorias para melhor otimização em diversos sistemas diferentes.²¹ A Figura 7 apresenta um esquema que explica os conceitos do sistema BIA com detecção amperométrica. Quando a amostra é injetada sobre a superfície do eletrodo, é formada uma zona que se dispersa no seu caminho para o detector com transporte e dispersão de forma controlada e reprodutível. Essa condição resulta em uma resposta na forma de um pico transiente seguida por uma queda no sinal até a linha de base devido ao efeito de lavagem promovido pela configuração *wall-jet* e acentuada pela agitação magnética. A altura desse sinal é proporcional à concentração da amostra.¹³⁸

Figura 6 – Diagrama esquemático de uma célula BIA apresentado por Wang¹³⁹ onde (A) eletrodo de trabalho, (B) eletrodo auxiliar, (C) eletrodo de referência, (D) ponteira da micropipeta, (E) buraco para inserção de eletrólito, (F) barra de agitação e (G) saída de drenagem.

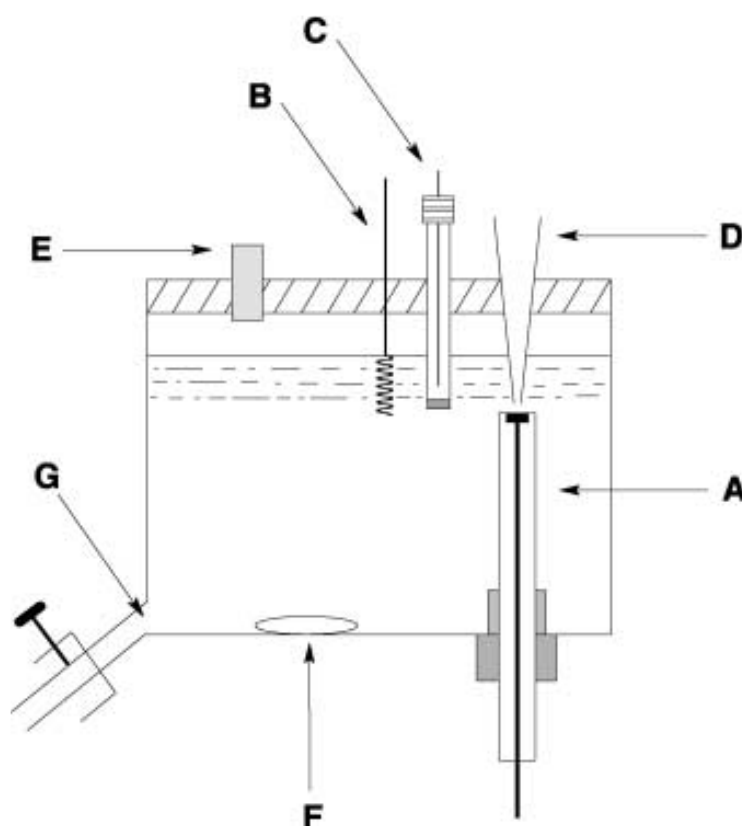
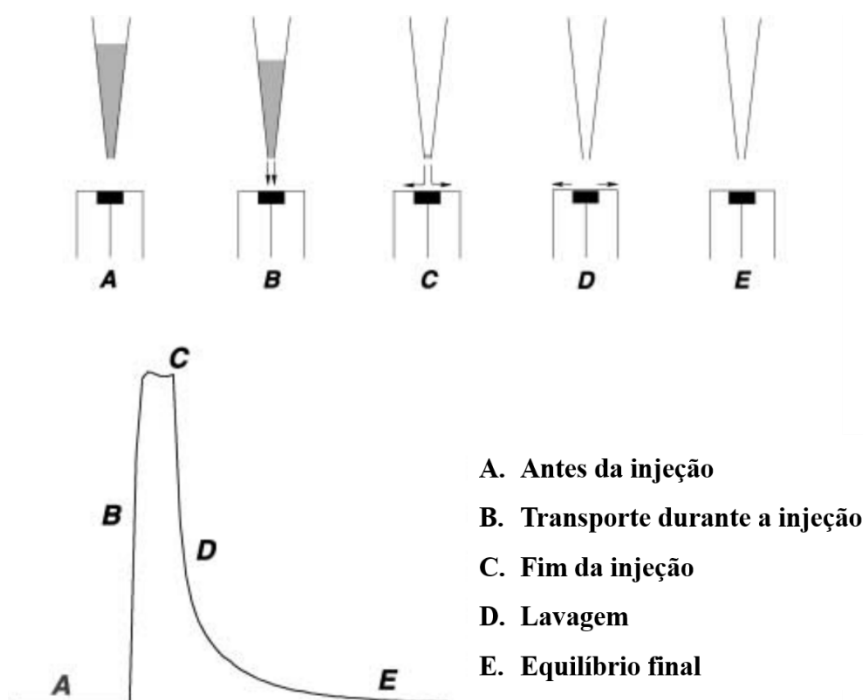


Figura 7 – Diagrama adaptado de Quintino¹³⁸ das etapas de operação do sistema BIA.



2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Os objetivos gerais do trabalho consistem em preparar o filme nanocompósito de OGR/NTC/AP na superfície de eletrodos utilizando o método químico interfacial, caracterizar todos os materiais através de diversas técnicas e aplicar o filme nanocompósito como sensor eletroquímico para dois analitos distintos.

2.2 Objetivos específicos

A preparação do material pertence à primeira parte do trabalho, onde os objetivos específicos foram:

- Preparar pela via química interfacial na superfície de eletrodos de ITO o nanocompósito OGR/NTC/AP e materiais de controle (OGR/NTC e AP), os quais constituem parte do nanocompósito;
- Realizar testes eletroquímicos comparativos entre os materiais fabricados;

A segunda parte do trabalho consiste na caracterização dos materiais depositados na superfície dos eletrodos pelas seguintes técnicas:

- Espectroscopia Raman para análises vibracionais;
- Microscopia eletrônica de varredura, para analisar morfologias, dimensões e disposição dos materiais;
- Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia para verificar os elementos presentes nos materiais.
- Espectroscopia de impedância eletroquímica para estudar os fenômenos na interface dos eletrodos modificados e alguns parâmetros eletroquímicos.

A terceira e final parte do trabalho envolve a aplicação do nanocompósito como sensor eletroanalítico de peróxido de hidrogênio em loção clareadora de pelos corporais e cloro livre em água de torneira pela técnica de Análise por Injeção em Batelada (BIA) com detecção amperométrica.

3 METODOLOGIA

3.1 Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas em água deionizada ($R \geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) obtida por meio do sistema de purificação Milli-Q da Millipore (Bedford, MA, EUA), sob temperatura ambiente e presença de oxigênio. Os reagentes, suas purezas e devidas origens estão exibidas na **Tabela 1**.

Tabela 1 – Reagentes utilizados no trabalho.

Reagente	Fórmula química	Pureza (%)	Empresa (Origem)
Óxido de grafeno reduzido	-	99 (m/m)	NanoInnova (Espanha)
Nanotubos de carbono NC7000MWCNT	-	90 (m/m)	Nanocyl (Bélgica)
Ferricianeto de potássio	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	99,0 (m/m)	Panreac (Espanha)
Sulfato de ferro II heptahidratado	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	99,5 (m/m)	Merck (Alemanha)
Citrato de sódio dihidratado	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99,0 (m/m)	Panreac (Espanha)

Tolueno	C ₇ H ₈	99,5 (v/v)	Synth (Brasil)
Hidróxido de potássio	KOH	99,0 (m/m)	Quimex (Brasil)
Etanol	C ₂ H ₅ OH	99,8 (v/v)	Synth (Brasil)
Substratos de ITO	-	-	Sheng Da (China)
Cloreto de potássio	KCl	99,0 (m/m)	Synth (Brasil)
Ácido Fosfórico	H ₃ PO ₄	85 (m/m)	Vetec (Brasil)
Ácido Acético	CH ₃ COOH	99,5 (m/m)	Aldrich (EUA)
Ácido Bórico	H ₃ BO ₃	99,8 (m/m)	Panreac (Espanha)
Hipoclorito de sódio	NaClO	5,0 (m/m)	Êxodo (Brasil)
Peróxido de Hidrogênio	H ₂ O ₂	29,0 (m/m)	Synth (Brasil)
Loção Descolorante	-	-	Intea (Brasil)

3.2 Instrumentação

3.2.1 *Espectroscopia Raman*

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrofotômetro Raman-Image da Renishaw (Reino Unido) acoplado a um microscópio ótico com foco de radiação incidente a um ponto de aproximadamente 1 μm . Um laser de He-Ne ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) foi utilizado com uma potência de 2 mW na região de 300 a 3000 cm^{-1} . O equipamento é localizado no Grupo de Química de Materiais – GQM do Instituto de Química da Universidade Federal do Paraná.

3.2.2 *Microscopia eletrônica de varredura*

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com acessório de emissão de campo foram obtidas a partir do microscópio Mira FEG-SEM da Tescan (República Tcheca) operado em 10 kV com detector de elétrons secundários que se situa no Grupo de Química de Materiais – GQM do Instituto de Química da Universidade Federal do Paraná.

3.2.3 *Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia*

A espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS) foi executada pelo aparelho INCA X-ACT da Oxford acoplado ao equipamento de MEV, cujas imagens foram utilizadas para extrair os espectros.

3.2.4 *Espectroscopia de impedância eletroquímica*

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas em um módulo FRA2 acoplado em um potenciostato μ AUTOLAB PGSTAT302N da Metrohm (Holanda) controlado pelo software NOVA 2.0. Os eletrodos modificados foram analisados em solução de KCl 0.1 mol L⁻¹ e potencial de circuito aberto. As análises de EIE foram obtidas em um intervalo de frequência de 10 mHz a 10 kHz com 10 mV AC de amplitude. Os circuitos equivalentes foram ajustados e gerados utilizando o software NOVA 2.0.

3.2.5 *Medidas eletroquímicas*

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em temperatura ambiente e na presença de oxigênio dissolvido, usando um sistema de três eletrodos: substratos de vidro recobertos por óxido de índio dopado com estanho (ITO) modificados com os materiais sintetizados como eletrodo de trabalho, um fio de platina como eletrodo auxiliar e um fio de prata recoberto por AgCl imerso em solução saturada de KCl 3 mol L⁻¹ (Ag_(s)/AgCl_(s)/Cl_(aq)⁻) como eletrodo de referência miniaturizado.¹⁴⁰ As medidas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 12 da Metrohm (Holanda) conectado a um computador pessoal e controlado pelo software NOVA 1.11.

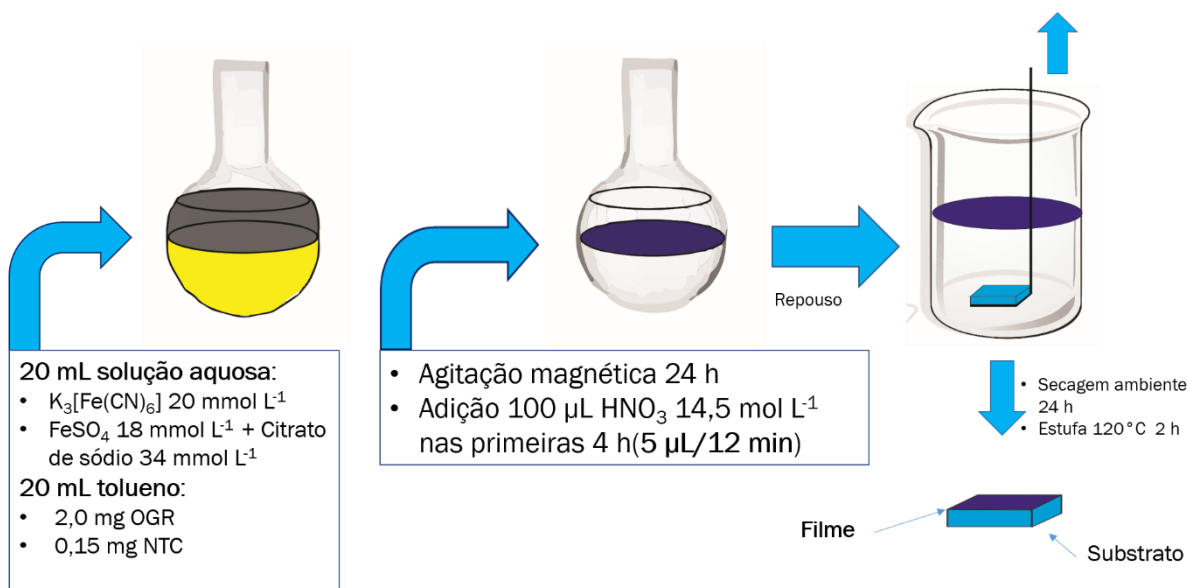
3.3 **Preparação dos materiais**

A síntese do filme de OGR/NTC/AP foi realizada quimicamente pelo método interfacial.¹⁰¹ Para preparar a fase orgânica, 0,15 mg de NTC sem nenhum pré-tratamento foram dispersos em 10 mL de tolueno utilizando um ultrassom de ponta Cole-Palmer 130 W por 15 min com 40% de amplitude, com pulso ligado por 50 s e desligado por 10 s. Simultaneamente, foram dispersos 2,0 mg de OGR sem nenhum pré-tratamento em 10 mL de tolueno utilizando um banho de ultrassom Ultronique 25 kHz por 30 minutos. Para compor a fase aquosa, 10 mL de K₃[Fe(CN)₆] 20 mmol L⁻¹ foram adicionados em conjunto com a fase orgânica sob agitação em um balão de fundo redondo de 50 mL. Em sequência, foram misturados 10 mL de FeSO₄ 18 mmol L⁻¹ contendo 34 mmol L⁻¹ de citrato de sódio. As proporções utilizadas foram otimizadas baseando-se em trabalhos prévios da literatura.^{104,105} A quantidade de citrato utilizada no controle da morfologia das nanopartículas foi diminuída pela

metade para ajustar a síntese ao método interfacial. Foram adicionados 100 μL de HNO_3 14,5 mol L^{-1} durante as 4 primeiras horas de síntese à uma taxa de 5 $\mu\text{L}/12$ min. Durante a adição do ácido nítrico, a cor da solução mudou de verde-floresta para azul escuro. As duas fases foram mantidas sob agitação durante 24 horas e após esse período a fase aquosa foi lavada com água deionizada até que não houvesse mais precipitado disperso. O filme formado na interface é transferido através de uma micropipeta mecânica para um béquer onde previamente foram dispostos o substrato de ITO preso a um fio de cobre e uma nova interface água-tolueno. O fio de cobre foi puxado para depositar o filme sobre o substrato. Em seguida, o eletrodo modificado é mantido por 24 horas em temperatura ambiente e seco por 2 horas à 120 $^{\circ}\text{C}$. A Figura 8 ilustra o processo utilizado para o preparo dos eletrodos modificados.

Para comparar o efeito dos materiais de carbono no desempenho do AP como sensor eletroquímico, foram preparados filmes controle contendo OGR/NTC e AP, isoladamente. O procedimento de preparo dos filmes foi o mesmo descrito para o nanocompósito, com a diferença da fase aquosa utilizada conter apenas água destilada para o filme de OGR/NTC e a fase orgânica apenas tolueno para o filme de AP.

Figura 8 – Esquema do preparo proposto para os eletrodos modificados com filmes interfaciais nanocompósitos de OGR/NTC/AP.

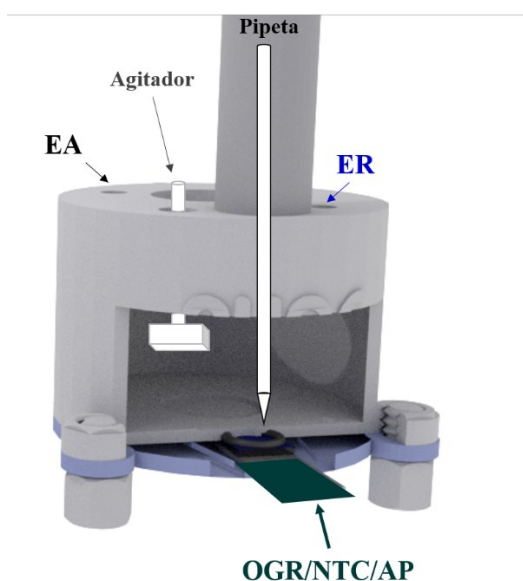


3.4 Célula BIA para determinação amperométrica dos agentes oxidantes

Todos os procedimentos amperométricos foram realizados em uma célula BIA de 100 mL de capacidade (Figura 9). O design da célula eletroquímica foi obtido utilizando o software

Simplify 3D e o arquivo .stl padrão utilizado pela impressora 3D (Core A1 GTMax3D®, Campinas, Brasil) para manufatura da célula por tecnologia de deposição de material fundido (FDM). O material impresso foi um filamento de ABS (Acrilonitrila butadieno estireno) (3Dfila; 1,75 mm). O arquivo modelo STL foi preparado utilizando o software Blender e seccionado no Simplify3D para gerar o arquivo .GCODE para realizar a impressão.¹³⁷ A injeção de soluções foi realizada com uma micropipeta eletrônica motorizada (Eppendorf Multipette stream). A distância entre a ponta da ponteira e o eletrodo de trabalho de OGR/NTC/AP foi mantida constante em 2 mm durante todas as injeções. Um *o-ring* de borracha foi utilizado no orifício de contato eletrodo/solução para normalizar a área de filme do eletrodo em cada medida e evitar o vazamento da solução. Um agitador mecânico é introduzido no orifício superior para promover agitação na solução durante a medida e auxiliar no processo de lavagem da superfície do eletrodo.¹³⁸ Os eletrodos de referência (ER) e auxiliar (EA) utilizados foram um fio de prata recoberto por um filme de AgCl imerso em solução saturada de KCl 3 mol L⁻¹ (Ag_(s)/AgCl_(s)/Cl⁻_(aq)) e um fio de platina, respectivamente. Os parâmetros de volume de injeção, velocidade de varredura e potencial foram todos estudados e otimizados através de injeções em triplicata variando seus valores separadamente, sendo escolhidos os resultados com maior resposta de corrente e menor desvio padrão. Os volumes de injeção foram otimizados para 75 e 100 µL para o H₂O₂ e ClO⁻, respectivamente. A velocidade de injeção foi otimizada para 213 µL s⁻¹ e utilizada diretamente na superfície do eletrodo imerso em 70 mL de eletrólito de suporte na configuração *wall-jet*. O eletrólito de suporte escolhido foi o tampão Britton-Robinson 0,04 mol L⁻¹ com KCl 0,05 mol L⁻¹ em diversos valores de pH (4,6,8,10).

Figura 9 – Esquema da célula BIA utilizada para aplicação do sensor eletroquímico proposto



4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

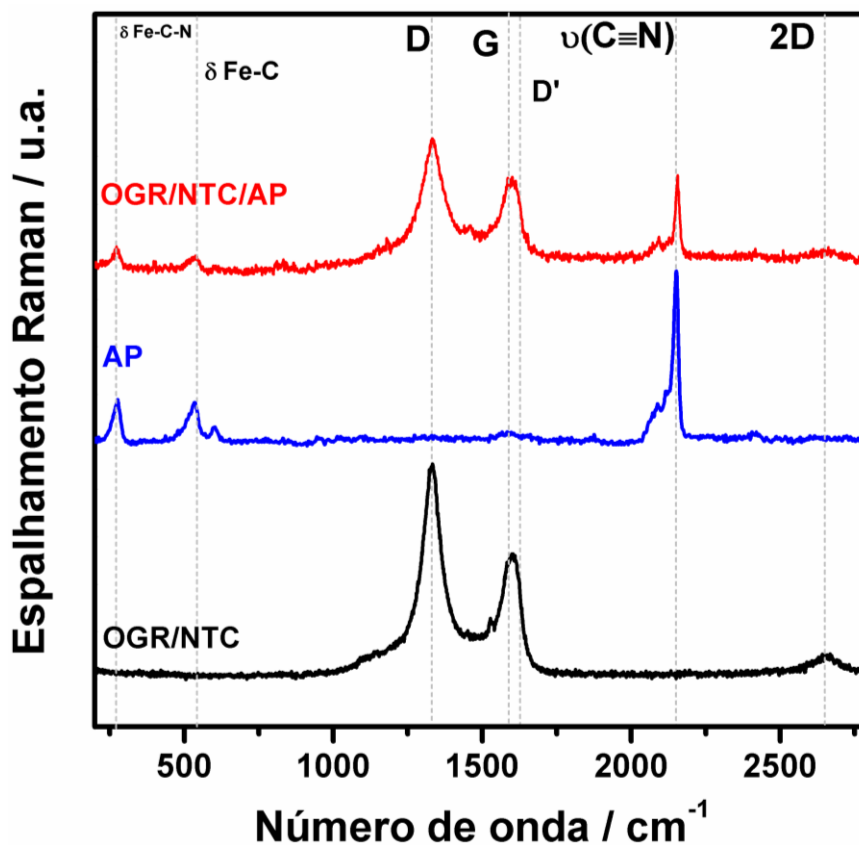
4.1 Caracterização dos materiais

4.1.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica muito utilizada para caracterização de materiais de carbono devido a sua sensibilidade para ligações sp^2/sp^3 , presença de defeitos e outros tipos de desordem.^{63,141} Além disso, apresenta informações sobre estados de oxidação em hexacianoferratos como o AP, tornando uma técnica importante para análises não-destrutivas de materiais fotossensíveis.¹⁴²

A Figura 10 mostra a presença das bandas características D, D', G e 2D referentes aos materiais de carbono tanto no filme de controle OGR/NTC quanto no filme OGR/NTC/AP, atestando a presença dos NTC e do OGR em ambos os eletrodos modificados. As bandas D e D' observadas em 1333 e 1609 cm^{-1} , respectivamente, são relacionadas a defeitos e desordens nas estruturas carbonáceas. A banda característica ao carbono sp^2 e sua rede é observada ao redor de 1596 cm^{-1} e denotada na literatura como banda G.¹⁴³

Figura 10 – Espectros Raman dos materiais produzidos no trabalho.



A razão entre as bandas D e G pode ser usada como parâmetro de desordem nas estruturas de carbono quando as nanopartículas de AP são sintetizadas junto com o filme carbonáceo. A razão I_D/I_G dos filmes pode ser observada na Tabela 2, com o filme controle apresentando um valor ligeiramente mais baixo que o filme nanocompósito OGR/NTC/AP, mostrando que a presença do AP pode aumentar a quantidade de defeitos no filme sintetizado. A banda 2D em 2654 cm^{-1} é associada com a presença de camadas múltiplas de grafeno⁶³ e é observada nos espectros Raman que essa banda é mais intensa e definida no filme de OGR/NTC que no filme nanocompósito. O resultado é um indicativo de que as nanopartículas de AP podem atuar na separação das folhas de OGR.

As bandas principais para o AP são observadas no filme controle de AP e no nanocompósito OGR/NTC/AP, atestando a presença do material em ambos os eletrodos (Figura 10). Os estiramentos da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ relacionados ao Fe^{3+} e ao Fe^{2+} podem ser observados ao redor de 2150 e 2084 cm^{-1} , respectivamente.¹⁴⁴ As bandas de menor intensidade observadas em 538 e 271 cm^{-1} se referem aos modos vibracionais Fe-C e Fe-C-N, respectivamente.¹¹² O espectro do filme nanocompósito revela a presença tanto do hexacianoferrato quando as nanoestruturas de carbono, atestando o sucesso do método proposto para obtenção de um filme nanocompósito.

Tabela 2 – Resumo das bandas discutidas e razão I_D/I_G dos espectros Raman obtidos.

Material	Banda D / cm^{-1}	Banda G / cm^{-1}	Razão I_D/I_G	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ / cm^{-1}
OGR/NTC	1333	1599	2,47	-
AP	-	-	-	2152
OGR/NTC/AP	1338	1594	2,92	2156

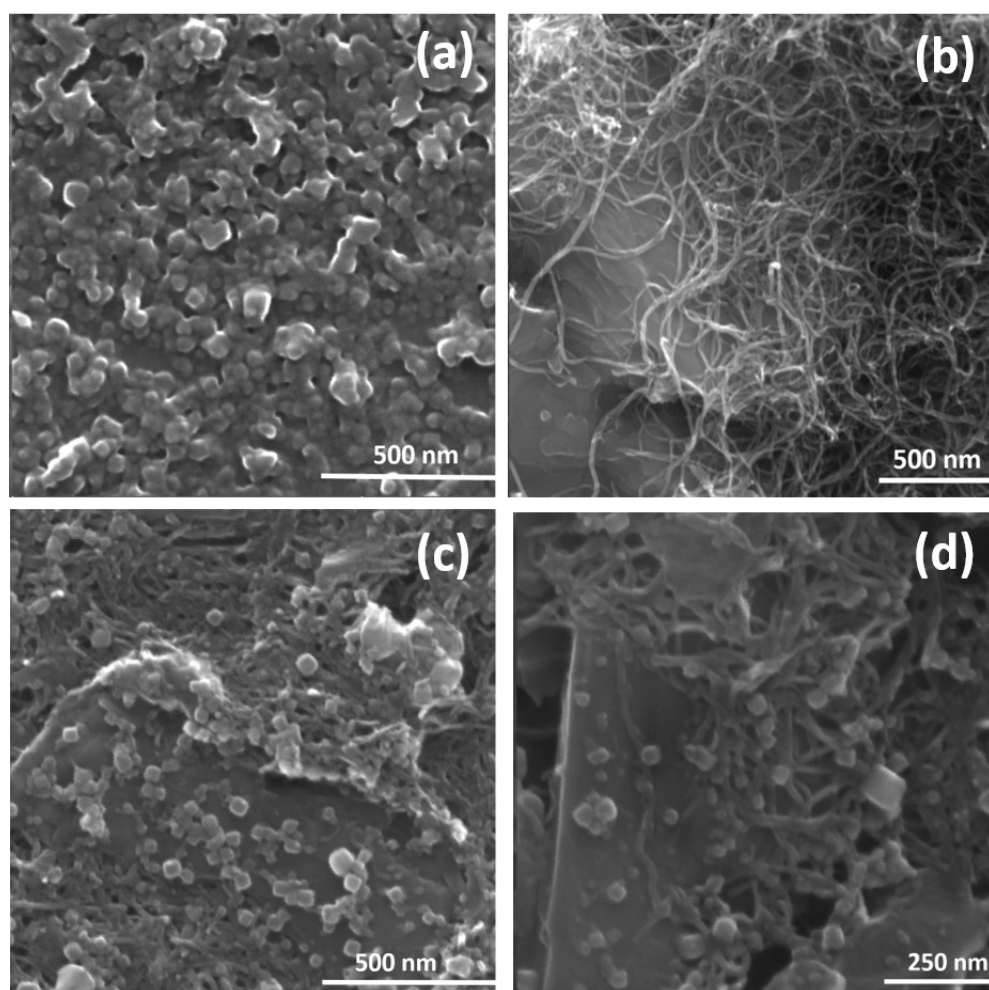
4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

O microscópio eletrônico de varredura utiliza um feixe de elétrons, focado em uma área pequena, e é movimentado em etapas em cada ponto do objeto. A corrente elétrica deixando o objeto é coletada, amplificada e utilizada para modular o brilho de um tubo de raios catódicos que se move sobre uma tela, sincronizado ao feixe de elétrons movimentado sobre a amostra. As mudanças entre as correntes que deixam o tubo e a coletada constituem a imagem formada pelo tubo sobre a tela.¹⁴⁵ A corrente observada deixando o material é correspondente a raios X, elétrons espalhados e secundários, que são os mais utilizados em obtenção de imagens. Os

contrastes bem definidos pela MEV permitem informações úteis sobre o relevo e possíveis mudanças morfológicas nas estruturas estudadas.

A Figura 11-a revela a presença de aglomerados de nanopartículas de AP de aproximadamente 50 nm em uma morfologia próxima da cúbica na superfície do eletrodo de ITO do filme controle. A Figura 11-b exibe os NTC num formato denominado *spaghettetti-like* (fios sobrepostos) sobre as folhas de OGR no filme controle de OGR/NTC. As Figuras 11-c e d mostram as nanopartículas de AP de aproximadamente 120 nm com uma morfologia cúbica mais definida, sobrepostas na estrutura de OGR/NTC, mostrando que as estruturas de carbono ajudam no processo de nucleação e impedem a agregação do AP, auxiliando no controle de tamanho e morfologia da nanopartícula como um suporte para sua síntese.

Figura 11 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes de: (a) AP, (b) OGR/NTC, (c) (d) OGR/NTC/AP.



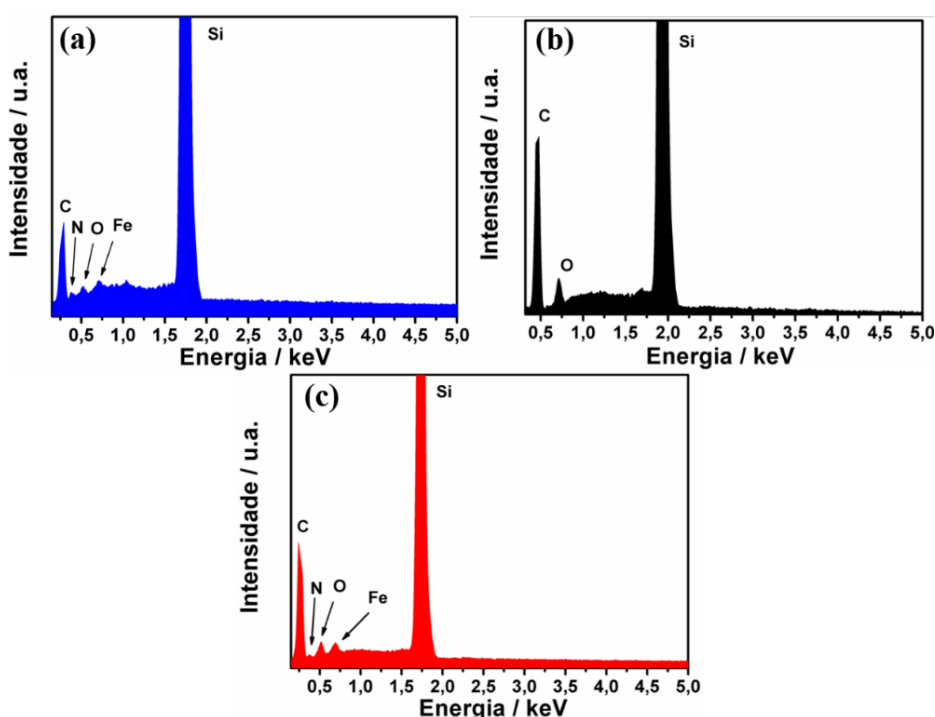
4.1.3 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

A espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) é um método de microanálise elemental largamente aplicado e capaz de identificar e estimar a quantidade relativa na amostra de todos os elementos da tabela periódica com exceção do H, He e Li. Os raios X emitidos da amostra devido à excitação promovida pelo feixe de elétrons da análise de MEV geram picos característicos de elétrons excitados de cada elemento e permitem sua identificação.¹⁴⁶

A Figura 12-a mostra a presença de picos de carbono (0,28 keV), nitrogênio (0,39 keV), oxigênio (0,52 keV) e ferro (0,75 keV), todos elementos presentes na estrutura do AP. É observado um intenso sinal de silício referente ao substrato utilizado nessa análise (1,74 keV). Os outros sinais detectados ao redor de 1,04 keV podem ser relacionados ao citrato de sódio residual que não é removido na lavagem da fase aquosa da síntese ou baixos níveis de potássios intersticiais sendo substituídos por cátions de sódio.

Os picos referentes ao carbono e oxigênio mostrados no espectro de EDS para o filme controle de OGR/NTC na Figura 12-b certificam a presença dos materiais de carbono. Apesar das amostras usarem OGR na preparação, os picos de oxigênio demonstram o desafio de preparar derivados de grafeno completamente livres de grupos oxigenados.

Figura 12 – Espectros de raios-X por energia dispersiva dos filmes de AP (a), OGR/NTC (b) e OGR/NTC/AP (c).



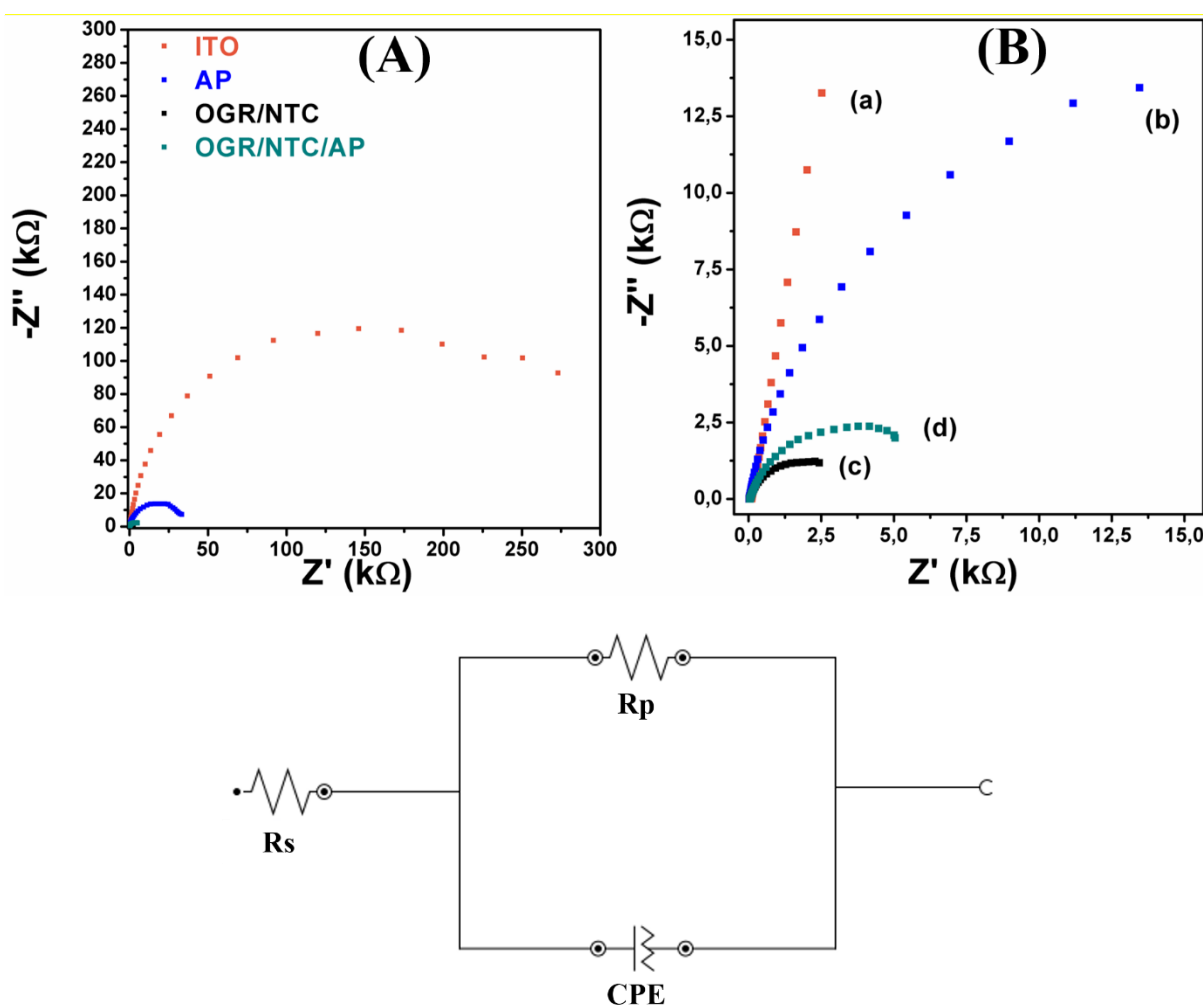
O espectro mostrado na Figura 12-c obtido do filme de OGR/NTC/AP é caracterizado pelos pela presença dos picos de todos os elementos envolvidos tanto no AP quanto no OGR/NTC (Fe, N, C e O) e confirma que o método sintético oferece um produto com um nível de pureza elevado.

4.1.4 *Espectroscopia de impedância eletroquímica*

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica rápida, não destrutiva e facilmente automatizada para investigar as propriedades elétricas de uma grande variedade de materiais. Nessa técnica um potencial ou corrente senoidal é aplicada na amostra para medir sua impedância em um intervalo de aplicação. Na prática, o espectro de impedância, normalmente ajustado a um circuito elétrico equivalente, representa uma digital elétrica da amostra, provendo informações valiosas sobre suas propriedades elétricas.¹⁴⁷

A Figura 13 mostra os EIE obtidos em 0,1 mol L⁻¹ de KCl e utilizando o potencial de circuito aberto para cada eletrodo. Em todas as análises é observado um perfil de semicírculo correspondente a resistores. Através do ajuste dos semicírculos é possível atestar a resistência à transferência de carga nos materiais (R_{ct}) de 297 k Ω para o eletrodo não modificado de ITO (Figura 13-Ba), 34,8 k Ω para o filme controle de AP (Figura 13-Bb), 3,54 k Ω para o filme controle de OGR/NTC (Figura 13-Bc) e 6,91 k Ω para o filme nanocompósito de OGR/NTC/AP (Figura 13-Bd). Como o AP possui um caráter semicondutor, o valor mais alto de R_{ct} em relação aos demais filmes é justificado. As nanoestruturas de carbono possuem o caráter mais condutivo, conforme a literatura discute extensamente,^{148,149} logo seu filme controle mostra o valor mais baixo de resistência à transferência de carga. Quando analisamos o filme nanocompósito de OGR/NTC/AP, o valor de R_{ct} é intermediário em relação ao filme carbonáceo e o filme de AP individualmente, confirmando a síntese do material nanocompósito e reforçando seu potencial como uma melhora de desempenho em aplicações que exigem baixos valores de resistência, como sensores eletroquímicos.

Figura 13 – Espectros de impedância eletroquímica em todo intervalo de frequência utilizado **(A)** e intervalos de frequências mais altas **(B)** obtidos para ITO e os filmes de AP, OGR/NTC e OGR/NTC/AP, junto com um esquema simplificado do circuito utilizado para o ajuste da análise.

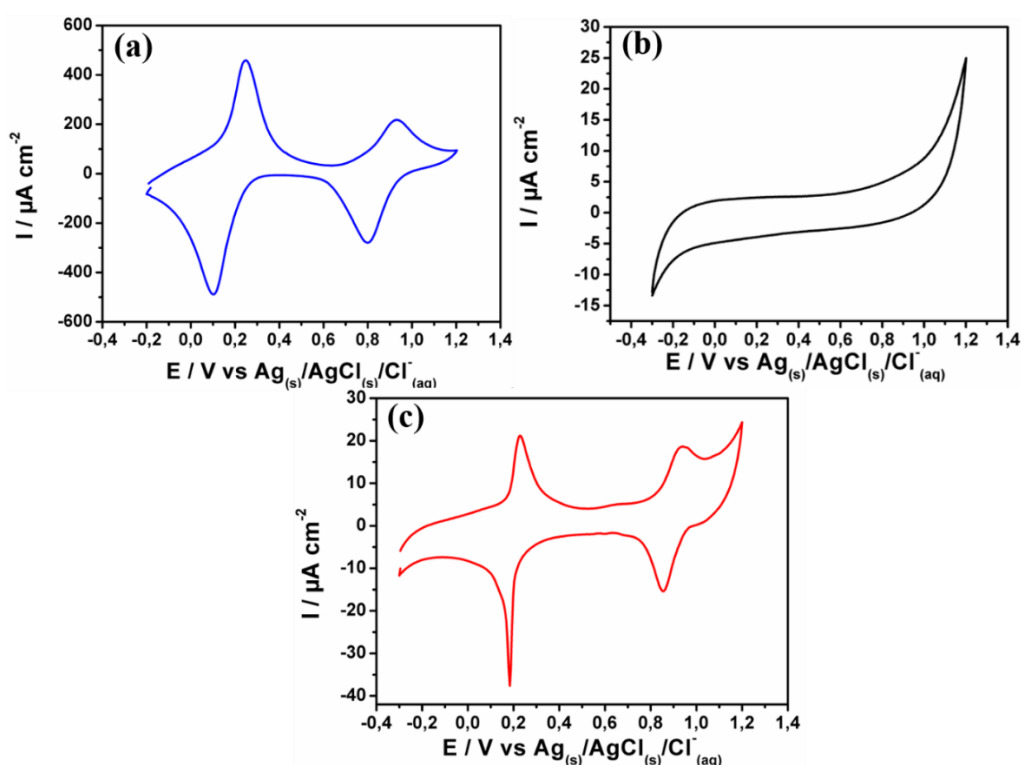


4.1.5 Medidas de estabilidade eletroquímica

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica bastante utilizada em áreas de estudo de processos de transferências de elétrons, diretas e indiretas.¹⁵⁰ Uma faixa de potencial é aplicada no eletrodo de trabalho em forma cíclica e a resposta de corrente é plotada em função do potencial aplicado, resultando no chamado voltamograma cíclico. O uso de ciclos consecutivos oferece importantes informações sobre mecanismos das reações redox envolvidas.¹⁵¹

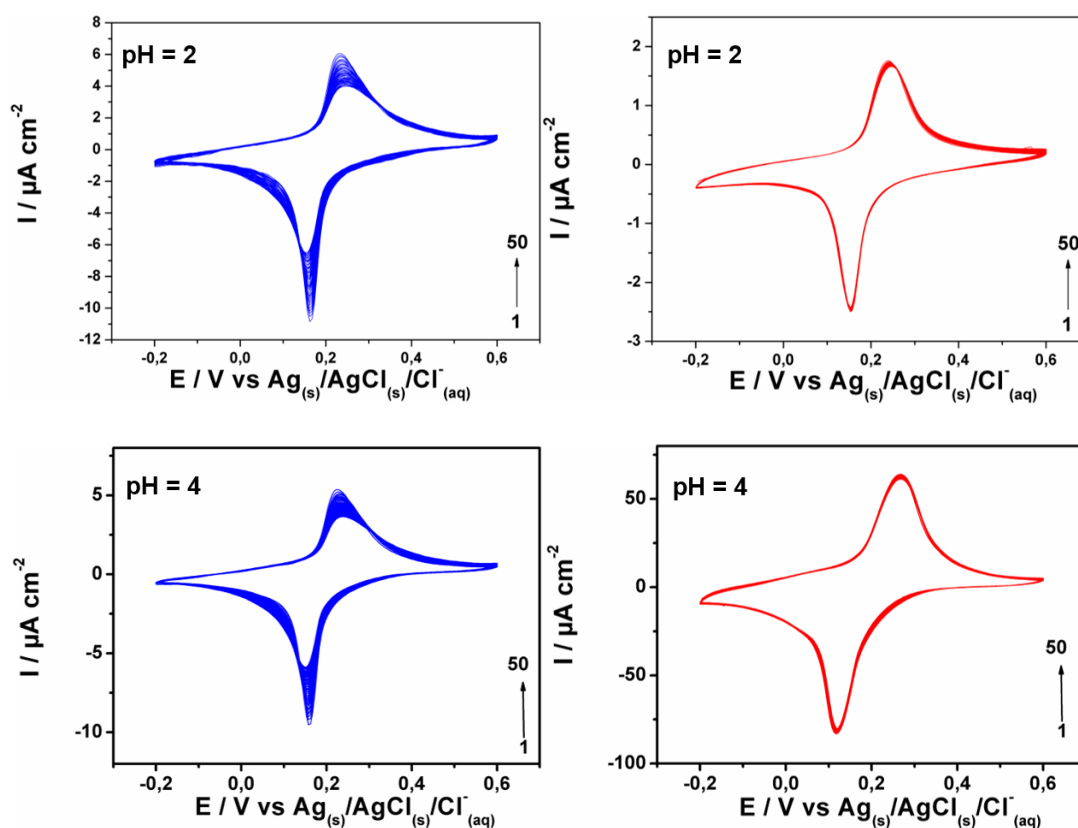
Para esse experimento de caracterização dos eletrodos modificados, foram realizados voltamogramas cíclicos de -0,3 a 1,2 V em KCl 0,1 mol L⁻¹ a 50 mV s⁻¹ em uma célula eletroquímica de três eletrodos em um béquer de borossilicato de capacidade de 10 mL. O voltamograma da Figura 14-a corresponde ao eletrodo modificado do filme controle de AP e mostra uma resposta de corrente faradaica com os picos característicos do hexacianoferrato de ferro e atribuídos ao processo redox envolvendo o branco da Prússia/azul da Prússia (0,11/0,25 V) e o azul da Prússia/verde de Berlim (0,79/0,93 V), respectivamente.¹⁵² A Figura 14-b mostra o voltamograma cíclico do filme controle de OGR/NTC, onde é notado apenas a presença de uma baixa corrente capacitiva no filme analisado (voltamograma com perfil semelhante de caixa), ou seja, ausência de picos redox, com o carregamento apenas da dupla camada elétrica, condizente com o esperado para o material, que não possui concentração de espécies a serem oxidadas/reduzidas nesse intervalo de potencial. A Figura 14-c revela que o filme nanocompósito do material ternário apresenta o perfil de ambos os filmes controle supracitados, com perfil de caixa levemente mais evidente, e principalmente, a presença de picos mais finos referentes ao processo redox do AP, evidenciando que as estruturas de carbono atuam aumentando a cinética de transferência eletrônica do hexacianoferrato, um resultado que corrobora com o observado na EIE na seção 4.1.4.

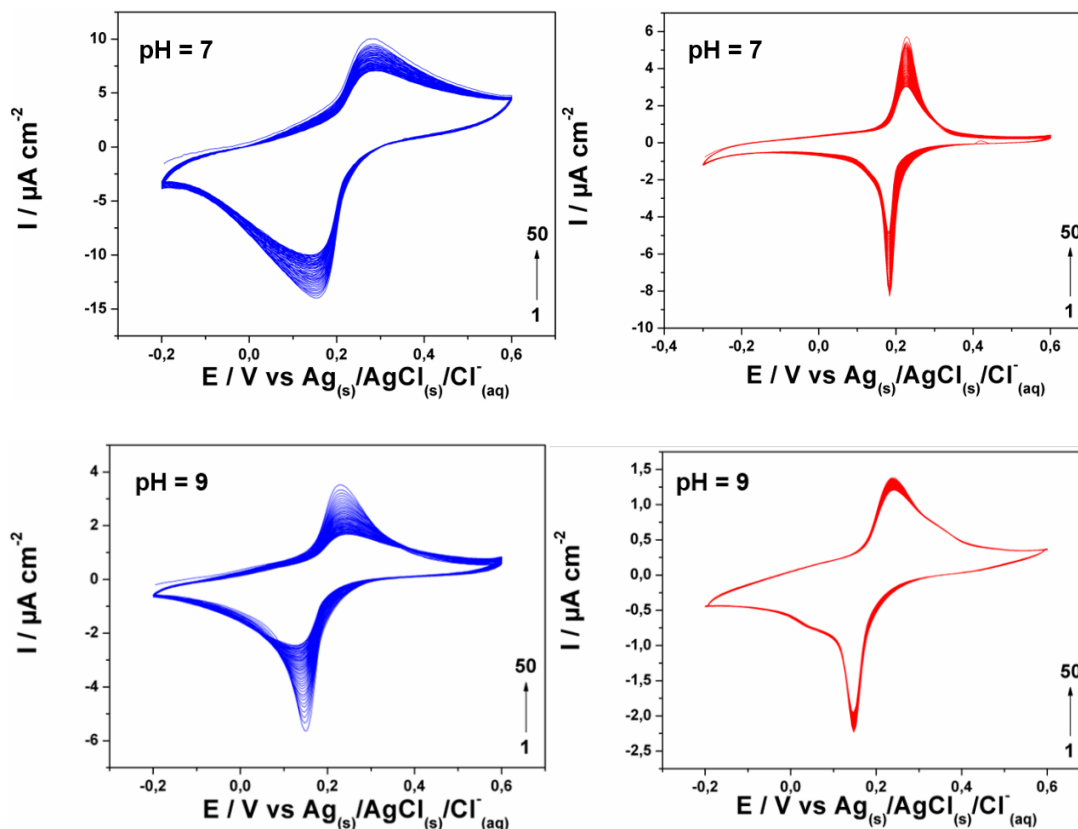
Figura 14 – Voltamogramas cíclicos obtidos para os filmes de (a) AP, (b) OGR/NTC e (c) OGR/NTC/AP.



Para avaliar a estabilidade eletroquímica do filme foi utilizada a voltametria cíclica em uma janela de -0,3 a 0,6 V, que envolve o primeiro par redox do AP, durante 50 ciclos (Figura 15). A avaliação da estabilidade foi realizada medindo a intensidade de corrente do pico catódico do processo AP/BP no filme controle de AP ($E = 0,15$ V) e no filme nanocompósito ($E = 0,18$ V). Além disso, o procedimento foi realizado em 4 valores de pH entre 2 e 9, a fim de estudar a baixa estabilidade relatada na literatura para o AP em valores neutros e básicos de pH. Os maiores valores de corrente observados para o filme nanocompósito podem estar relacionados a uma maior quantidade de AP presente no filme, onde os materiais carbonáceos atuam como base de suporte e crescimento das nanopartículas do hexacianoferrato.

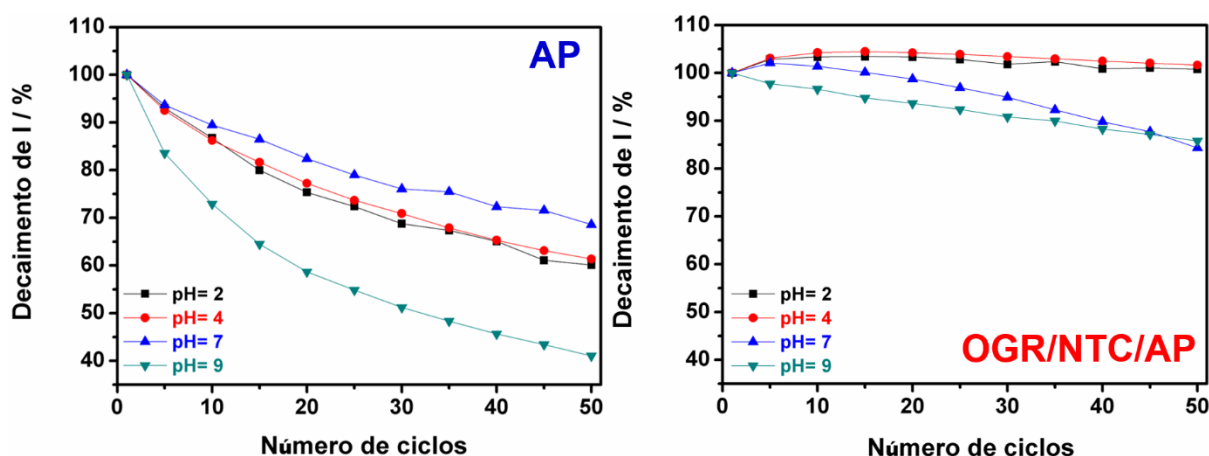
Figura 15 – Testes de estabilidade eletroquímica para os filmes de AP (■) e OGR/NTC/AP (■) em KCl 0,1 mol L⁻¹ com valores de pH = 2,0; 4,0; 7,0 e 9,0.





Como é observado na Figura 16, os filmes de AP apresentaram menor estabilidade eletroquímica dos eletrodos tanto em valores ácidos quanto básicos de pH (25 – 60 % de queda de corrente), quando comparados com o filme nanocompósito. Além disso, os valores de densidade de corrente observados para o filme nanocompósito foram maiores e se mantiveram próximas de 100% para os valores de pH 2 e 4, com uma pequena queda (15%) nas soluções de pH 7 e 9. Esse resultado justifica o uso das nanoestruturas de carbono para melhorar a estabilidade eletroquímica do AP, como reportado na literatura.¹⁰

Figura 16 – Intensidade do pico catódico em função do número de ciclos para o AP em 0,15 V e para o OGR/NTC/AP em 0,18 V em diferentes valores de pH durante 50 ciclos voltamétricos.



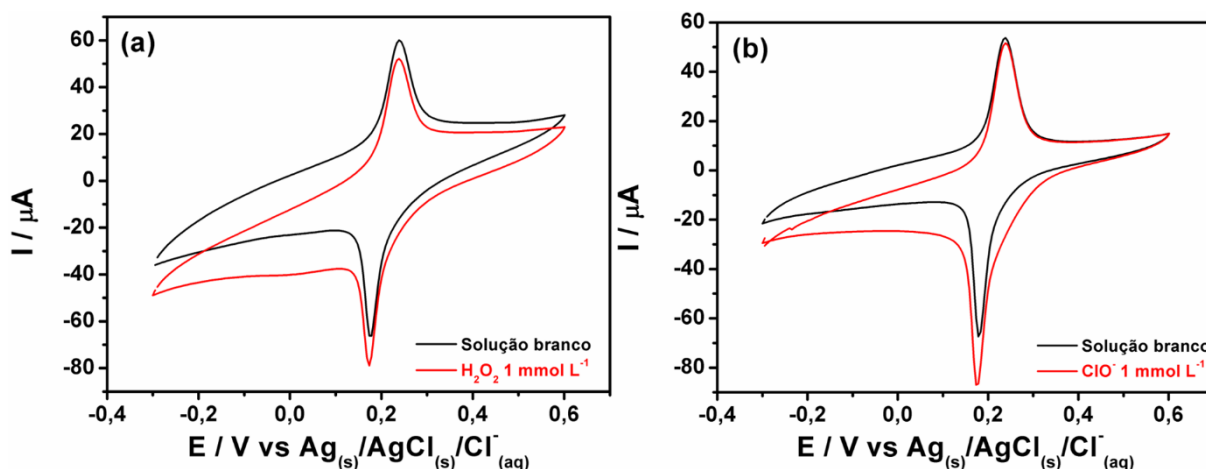
4.2 Estudo eletroquímico dos analitos no eletrodo de OGR/NTC/AP

4.2.1 Comportamento voltamétrico

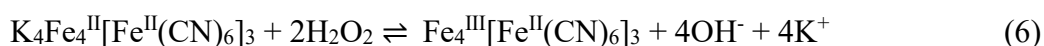
Tendo em vista a maior estabilidade tanto frente ao pH quanto ao processo redox na superfície do eletrodo, o filme de OGR/NTC/AP foi escolhido para detecção do peróxido de hidrogênio e do cloro livre em água. Para verificar a região de potencial em que o processo redox dos analitos ocorre, foi utilizada novamente a técnica de voltametria cíclica. A medida foi realizada em tampão BR com KCl 0,05 mol L⁻¹ em pH= 4 e 6, na ausência e na presença de 1 mmol L⁻¹ de PH e CL, respectivamente. A velocidade de varredura foi de 50 mV s⁻¹ e um incremento de potencial de 5 mV, numa faixa de potencial de -0,3 a 0,6 V.

A Figura 17 exibe a resposta eletroquímica do filme nanocompósito diante de soluções padrão de ambos os analitos na concentração de 1,0 mmol L⁻¹. É observado um aumento na corrente catódica abaixo de 0,1 V em ambos os voltamogramas, atestando a eficácia do filme de OGR/NTC/AP para a redução de ambas as espécies em baixo potencial, no qual espécies interferentes tem uma pequena probabilidade de serem oxidadas ou reduzidas.

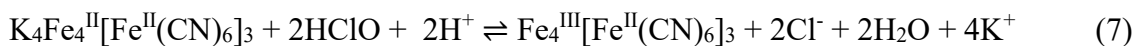
Figura 17 – Voltamogramas cíclicos de tampão BR com KCl 0,05 mol L⁻¹ e 1 mmol L⁻¹ de (a) PH (pH = 4) e (b) CL (pH = 6) no eletrodo de OGR/NTC/AP.



O mecanismo de redução do peróxido de hidrogênio é reportado na literatura,^{57,153} de acordo com a Equação 6:



No caso da redução do CL, o presente trabalho propõe um mecanismo demonstrado na Equação 7:

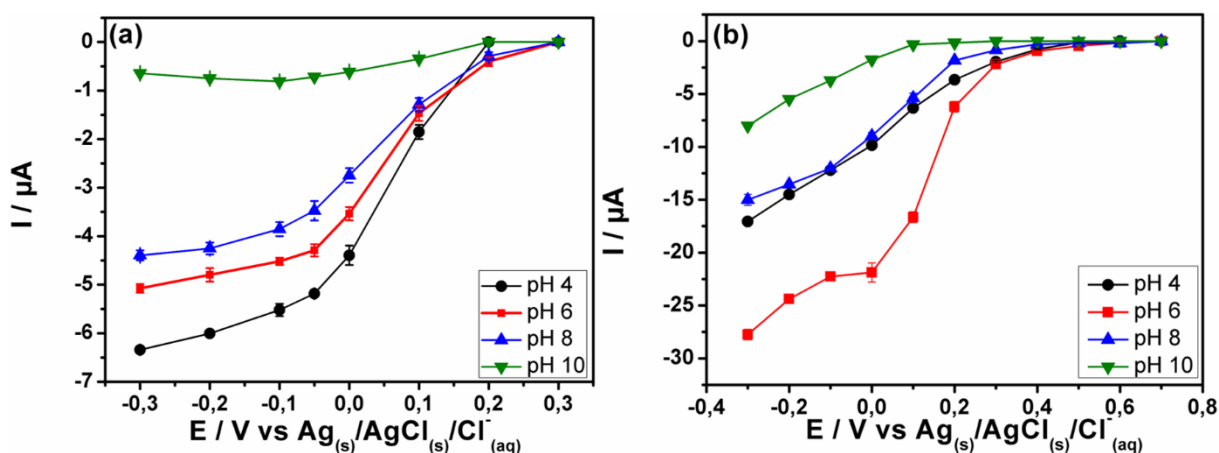


4.2.2 Medidas amperométricas

A Figura 18 mostra os voltamogramas hidrodinâmicos para o PH e CL obtidos no eletrodo modificado de OGR/NTC/AP por medidas amperométricas no sistema BIA. O eletrodo mostrou uma resposta para o PH começando em +0,2 V enquanto para o CL a resposta iniciou-se em +0,2 V, de acordo com os experimentos de VC. É possível observar para a detecção de H₂O₂ que há um aumento intenso de corrente até -0,05 V para o pH na solução tamponada em pH= 4,0, o que mostrou uma resposta de corrente mais intensa do que os demais testes (pH = 6, 8 e 10). Um pequeno aumento de corrente pode ser observado quando potenciais mais negativos são aplicados, porém tais valores podem comprometer a seletividade do sensor, uma vez que pode ocorrer uma competição tanto com a reação de redução da água quanto de outras espécies, visando uma futura aplicação em amostras mais complexas. Por essa razão, o potencial de -0,05 V e pH = 4 foram selecionados para os estudos subsequentes de detecção do H₂O₂.

Em relação a detecção do cloro livre, a corrente para sua redução eletroquímica aumentou drasticamente até o potencial de 0,0 V e de forma menos intensa em potenciais mais negativos. A interação mencionada anteriormente entre o AP e as estruturas de carbono pode ser observada na resposta do eletrodo modificado, especialmente nas espécies investigadas em meio alcalino, com o filme controle de AP não sendo capaz de operar detecções em valores de pH tão altos quanto os demonstrados para o filme nanocompósito. Dessa maneira, os valores de pH e potencial selecionados foram 4 (-0,05 V) e 6 (0,0 V), para o PH e o CL, respectivamente. Mesmo que os melhores resultados em densidade de corrente sejam nesses valores de pH, é notável e inédito na literatura uma determinação dessas espécies utilizando eletrodos modificados em valores de pH tão elevados.

Figura 18 – Voltamogramas hidrodinâmicos de 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de (a) H_2O_2 e (b) NaClO utilizando o filme de OGR/NTC/AP como eletrodo de trabalho em uma célula BIA ($n=3$). Volume de Injeção: (a) 75 μL e (b) 100 μL com uma velocidade de injeção de 213 $\mu\text{L s}^{-1}$.

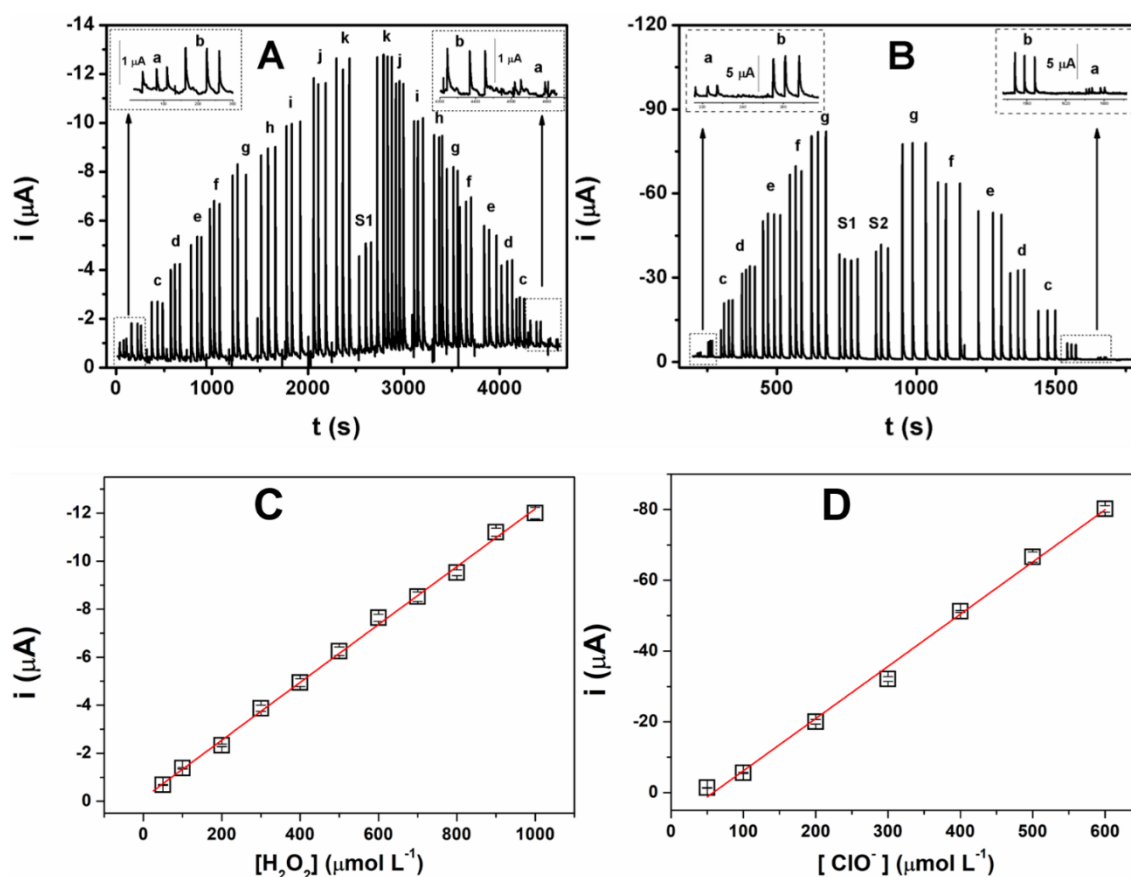


Outras condições utilizadas no sistema BIA para detecção amperométrica foram otimizadas usando o filme OGR/NTC/AP. Os parâmetros estudados foram a velocidade de injeção (16,5 a 370 $\mu\text{L s}^{-1}$) e o volume de injeção (25 a 200 μL) da micropipeta eletrônica. Os valores de corrente de pico mais altos e reprodutíveis foram para a velocidade de 213 $\mu\text{L s}^{-1}$ tanto para o PH quanto para o CL. Os volumes de injeção otimizados foram 75 e 100 μL para o PH e CL, respectivamente.

Nas condições otimizadas do sistema BIA, amperogramas foram obtidos para o PH e o CL, representados na Figura 19, através da injeção de soluções padrão com diferentes concentrações em ordem ascendente e descendente. As curvas analíticas correspondentes ao

PH ($50 - 1000 \mu\text{mol L}^{-1}$; $r = 0,999$) e o CL ($50 - 600 \mu\text{mol L}^{-1}$; $r = 0,997$) também são representadas na Figura 19. Os parâmetros analíticos obtidos dos dados da Figura 19 são exibidos nas Tabela 3 e 4, para o PH e o CL, respectivamente. Para ambas as amostras foram obtidos bons valores de coeficiente de correlação, com $r = 0,999$ para o PH e $r = 0,997$ para o CL. A sensibilidade foi calculada como o coeficiente angular das curvas analíticas obtidas.

Figura 19 – Respostas amperométricas ($n = 3$) obtidas para soluções injetadas em ordem crescente e decrescente de concentração: **(A)** PH e **(B)** CL. Faixa linear: $50\text{-}1000 \mu\text{mol L}^{-1}$ **(A)** e $50\text{-}600 \mu\text{mol L}^{-1}$ **(B)**. Potenciais aplicados: **(A)** $-0,05 \text{ V}$ e **(B)** $0,00 \text{ V}$. Curvas analíticas de **(C)** H_2O_2 e **(D)** ClO^- obtidas pelas respostas amperométricas em **(A)** e **(B)**, respectivamente. Volumes de injeção: $75 \mu\text{L}$ **(A)** e $100 \mu\text{L}$ **(B)**; Velocidade de injeção: $213 \mu\text{L s}^{-1}$ **(A e B)**.



A repetibilidade foi avaliada pelo desvio padrão relativo (RSD) de dez medidas consecutivas de soluções contendo $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de cada analito. Os valores de desvio foram menores que 5,1% e 0,3% para PH e CL, respectivamente, mostrando que as medidas são bastante repetitivas. Os valores de limite de detecção (LD) foram calculados como 3 vezes o desvio padrão de 10 injeções de eletrólito dividido pelo coeficiente angular de cada curva de

calibração analítica. Os valores obtidos para o H_2O_2 e o ClO^- são mostrados nas Tabelas 3 e 4, respectivamente.

Para a determinação de CL, o potencial aplicado é significativamente baixo e exibe uma boa sensibilidade e faixa linear quando comparado com trabalhos previamente citados na introdução. A falta de métodos eletroquímicos portáteis e de baixo custo para determinação de CL é algo pouco explorado de forma aprofundada em algumas literaturas revisadas. Para uma molécula extensamente utilizada, o eletrodo proposto apresenta um desempenho promissor devido ao baixo potencial de determinação utilizado quando comparado com outros trabalhos (Tabela 4), o que melhora significativamente sua seletividade, além de ser um sistema que não exige correção do valor de pH da amostra, obstáculo notado na literatura para eletrodos modificados com AP sendo restritos a valores de $\text{pH} < 6$. Os resultados do método sugerem que o eletrodo pode ser um sensor em potencial tanto para o PH, CL e outras moléculas oxidantes.¹²⁶

Tabela 3 – Desempenho analítico do filme de OGR/NTC/AP como sensor no sistema BIA para determinação amperométrica de H_2O_2 sob condições hidrodinâmicas comparado com outros trabalhos.

Sensor	OGR/NTC/AP	AP impresso	OG/ Co_3O_4	Grafeno/ MnO_2	Grafeno impresso 3D/AP
Amostra	Loção descolorante de pelos		Higienizador lente de contato	Solução Antissépticas	Leite Enxaguante bucal
Potencial (V)	-0.05	-0,1	-0,52	0,7	0
Sensibilidade ($\mu\text{A}/\mu\text{mol L}^{-1}$)	0,0121 ^a 0,0124 ^b	0,08	3,45	4,22	0,0407
FL ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	50-1000	100-5000	0,05-400	0,5-350	1-700
DPR (%)	5,1		3,5		4,23
LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	8,7	3,2	0,015	0,19	0,11
R	0,999			0,998	0,998
Referência	O autor	154	155	117	120

FL: Faixa linear; DPR: Desvio padrão relativo; LD: Limite de detecção; Sensibilidade em ordem ascendente^a e descendente^b.

Tabela 4 – Desempenho analítico do filme de OGR/NTC/AP como sensor no sistema BIA para determinação amperométrica de CL sob condições hidrodinâmicas comparado com outros trabalhos.

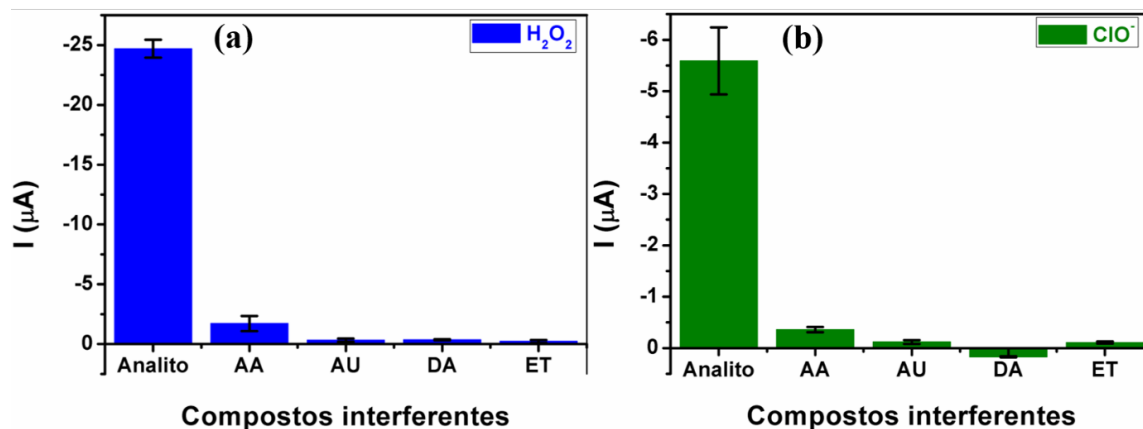
Sensor	OGR/NTC/AP	Carbono impresso/AP	Diamante dopado com boro	<i>Carbon black</i>	Grafeno/Ni
Amostra	Água de torneira	Água de torneira/sanitária	-	Água de piscina	-
Potencial (V)	0	-0,2	1,1	-0,1	-0,6
Sensibilidade ($\mu\text{A}/\mu\text{mol L}^{-1}$)	0,1409 ^a 0,1312 ^b	0,834	132	1	-
FL ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	50-600	0-60	3-56	0,9-3000	0-700
DPR (%)	2,8	4,2	2,6		-
LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	2,1	0,16	0,23	0,19	-
R	0,997	0,999	0,999	0,999	-
Referência	O autor	126	156	132	136

FL: Faixa linear; DPR: Desvio padrão relativo; LD: Limite de detecção; Sensibilidade em ordem ascendente^a e descendente^b.

A seletividade do filme de OGR/NTC/AP foi estudada nas mesmas condições citadas acima para ambos os analitos. Foram estudadas injeções de 4 biomoléculas comuns que poderiam ser compostos interferentes em algumas amostras: ácido ascórbico (AA), ácido úrico (AU), dopamina (DA) e etanol (ET). O eletrodo modificado mostrou uma baixa resposta para adição de todos os interferentes, mesmo quando em uma concentração 5 vezes maior que o analito, como mostrado na Figura 20.

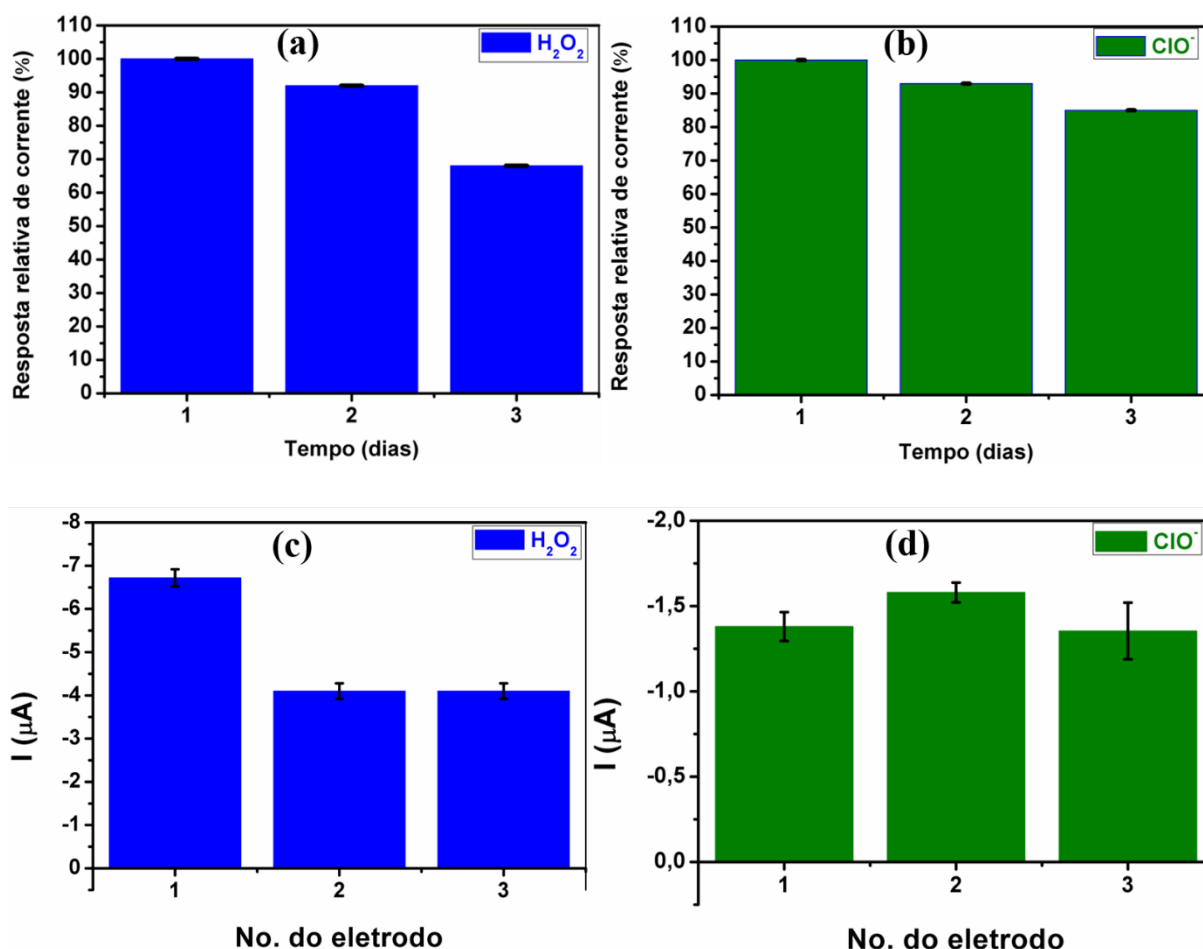
Testes de estabilidade de armazenamento dos eletrodos modificados foram investigados por adições de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ do analito em cada sistema de análise. Observou-se que o eletrodo modificado com nanocompósito perdeu 32 e 15% de resposta de corrente para o PH e o CL, respectivamente, após armazenamento em temperatura ambiente e com circulação de ar (Figura 21).

Figura 20 – Resposta amperométrica para $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de (a) PH e (b) CL e $250 \mu\text{mol L}^{-1}$ das moléculas interferentes ($n = 3$) no eletrodo modificado.



Além disso, para verificar a reprodutibilidade inter-sensor do eletrodo, 3 eletrodos modificados foram analisados individualmente, também demonstrado na Figura 21. Neste caso, os eletrodos apresentaram um DPR de 30,4 e 8,59% para o PH e o CL, respectivamente. Apesar dos desvios serem elevados para ambas as amostras, testes adicionais deverão ser realizados com concentrações diferentes de analito, tendo em vista que a concentração utilizada de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ corresponde ao primeiro valor da curva analítica, onde o erro provavelmente é maior.

Figura 21 – Teste de estabilidade para 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de (a) PH e (b) CL por 3 dias e a resposta de corrente em 3 diferentes eletrodos para 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de (c) PH e (d) CL ($n = 3$).



4.3 Determinação de peróxido de hidrogênio e cloro em amostras comerciais

A determinação de H_2O_2 foi realizada pela diluição de uma amostra de loção descolorante de pelos corporais utilizando a mesma solução tampão dos estudos de otimização, e sua concentração foi calculada a partir da equação da reta de uma curva de calibração pelo método estabelecido no trabalho. O valor de concentração de PH para o cálculo de recuperação foi obtido pelo uso de um método colorimétrico utilizando metavanadato de amônio e espectrofotometria UV-VIS, já estabelecido na literatura.¹⁵⁷ O eletrodo modificado com o filme de OGR/NTC/AP apresentou ótimos valores de recuperação ($110\% \pm 3\%$), exibidos na Tabela 5, atestando uma boa exatidão do método proposto. É importante destacar que o fabricante descreve no rótulo do produto a presença de extrato de camomila junto com o peróxido de hidrogênio, porém sem informar a concentração dessas espécies, o que no caso do H_2O_2 uma concentração elevada pode acarretar sérios riscos à saúde, e uma baixa concentração acarretar

um desempenho não efetivo no processo de descoloração. Adicionalmente, a matriz da amostra é complexa e única em comparação com outros trabalhos prévios envolvendo a determinação de PH.^{97,158–160}

A determinação de CL em água de torneira foi realizada pela diluição de um padrão de NaClO em água de torneira para simular uma amostra real. O eletrodo modificado quimicamente por uma etapa mostrou excelentes valores de recuperação ($99\% \pm 3\%$), conforme apresentados na Tabela 5, com semelhante desempenho para eletrodos de AP reportados na literatura, os quais na maioria das vezes utilizam controle de pH em soluções aquosas para atingir os valores publicados.^{161–164}

Tabela 5 – Determinação da concentração de H_2O_2 em loção descolorante de pelos corporais e ClO^- em água de torneira sob condições hidrodinâmicas otimizadas (BIA).

Analito	Concentração adicionada ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Concentração recuperada ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	DPR (%)	Recuperação (%)
H_2O_2	250	275	3	110
ClO^-	300	298	3	99

DPR: Desvio Padrão Relativo.

$$\text{Recuperação} = \frac{\text{Concentração recuperada} - \text{concentração adicionada}}{\text{concentração adicionada}} \cdot 100$$

5 CONCLUSÕES

A rota proposta para preparação do filme nanocompósito de OGR/NTC/AP foi atingida com sucesso. O mecanismo de adição lenta de ácido juntamente com o uso de citrato de sódio controlou o tamanho de partícula e sua morfologia, aumentando a formação do AP no filme, como mostrado utilizando a microscopia eletrônica de varredura. O filme também apresentou um alto grau de pureza, como demonstrado nos espectros de EDX. O nanocompósito sintetizado mostrou grande potencial e aplicabilidade como um eletrodo auto montável que pode ser depositado em várias superfícies e substratos. A interação entre o AP e as estruturas de carbono, atestada usando o MEV e a espectroscopia Raman, garantiram ao filme grande estabilidade

eletroquímica, tornando-o uma excelente alternativa para a aplicação em amostras com matrizes complexas e que não necessitam de ajuste de valor de pH. Essa interação também proporcionou uma diminuição de praticamente dez vezes na resistência elétrica do filme nanocompósito OGR/NTC/AP quando comparado com o filme controle contendo somente o AP, evidenciando o papel fundamental das estruturas carbonáceas nessa propriedade.

O sistema BIA com detecção amperométrica para determinação de H_2O_2 e cloro livre apresentou bons parâmetros analíticos, onde destaca-se tanto para o peróxido de hidrogênio quanto para o cloro livre os valores de potenciais aplicados na cronoamperometria (-0,05 e 0,0 V, respectivamente), valores esses que foram importantes para a excelente seletividade desses eletrodos frente a quatro diferentes interferentes. Testes de estabilidade de armazenamento e reprodutibilidade dos eletrodos modificados mostraram desvios elevados, especialmente para o H_2O_2 , porém testes adicionais deverão ser realizados com concentrações diferentes dos analitos, objetivando-se uma análise mais completa desses parâmetros.

Amostras comerciais de loção clareadora de pelos corporais e água de torneira foram analisadas em relação ao H_2O_2 e cloro livre, respectivamente, com ótimos valores de recuperação (110% e 99%), onde destaca-se a grande complexidade apresentada pelas matrizes. Ambos os métodos tem grande potencial para a aplicação em análises rápidas, seletivas e passíveis de serem realizadas em campo. Devido ao uso de um eletrodo modificado com materiais de carbono e AP acoplado a um sistema BIA, o método pode se tornar portátil e com grande relação custo-benefício.

6 REFERÊNCIAS

- [1] LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. Sensores eletroquímicos: Considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos, **Química Nova**, v. 29, p. 1318–1325, 2006. DOI:10.1590/s0100-40422006000600029.
- [2] PEREIRA, A.C.; SANTOS, A.D.S.; KUBOTA, L.T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas, **Química Nova**, v. 25, p. 1012–1021, 2002. DOI:10.1590/s0100-40422002000600019.

- [3] KARYAKIN, A.A.; KARYAKINA, E.E. Prussian blue-based “artificial peroxidase” as a transducer for hydrogen peroxide detection. Application to biosensors, **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 57, p. 268–273, 1999. DOI:10.1016/S0925-4005(99)00154-9.
- [4] KONCKI, R.; KONCKI, R. Chemical Sensors and Biosensors Based on Prussian Blues Chemical Sensors and Biosensors Based on Prussian Blues, v. 8347, p. 37–41, 2010. DOI:10.1080/10408340290765452.
- [5] RICCI, F.; PALLESCHI, G. Sensor and biosensor preparation, optimisation and applications of Prussian Blue modified electrodes, **Biosensors and Bioelectronics**, v. 21, p. 389–407, 2005. DOI:10.1016/j.bios.2004.12.001.
- [6] UEMURA, T.; KITAGAWA, S. Prussian blue nanoparticles protected by poly(vinylpyrrolidone), **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, p. 7814–7815, 2003. DOI:10.1021/ja0356582.
- [7] ZARBIN, A.J.G. Química De (Nano)Materiais, **Química Nova**, v. 30, p. 1469–1479, 2007. DOI:http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000600016.
- [8] SHIBA, F. Preparation of monodisperse Prussian blue nanoparticles via reduction process with citric acid, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 366, p. 178–182, 2010. DOI:10.1016/j.colsurfa.2010.06.008.
- [9] MING, H. *et al.* Size- and shape-controlled synthesis of Prussian Blue nanoparticles by a polyvinylpyrrolidone-assisted crystallization process, **CrystEngComm**, v. 14, p. 3387–3396, 2012. DOI:10.1039/c2ce25040c.
- [10] HUSMANN, S.; NOSSOL, E.; ZARBIN, A.J.G. Carbon nanotube/Prussian blue paste electrodes: Characterization and study of key parameters for application as sensors for determination of low concentration of hydrogen peroxide, **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 192, p. 782–790, 2014. DOI:10.1016/j.snb.2013.10.074.
- [11] CAO, L. *et al.* In situ controllable growth of Prussian blue nanocubes on reduced graphene oxide: Facile synthesis and their application as enhanced nanoelectrocatalyst for H₂O₂ reduction, **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 2, p. 2339–2346, 2010. DOI:10.1021/am100372m.
- [12] BENCHIROUF, A.; MÜLLER, C.; KANOUN, O. Electromechanical Behavior of

- Chemically Reduced Graphene Oxide and Multi-walled Carbon Nanotube Hybrid Material, **Nanoscale Research Letters**, v. 11, p. 1–7, 2016. DOI:10.1186/s11671-015-1216-5.
- [13] NOVOSELOV, K.S. *et al.* A roadmap for graphene, **Nature**, v. 490, p. 192–200, 2012. DOI:10.1038/nature11458.
- [14] LEE, C. *et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, **Science**, v. 321, p. 385–388, 2008. DOI:10.1126/science.1157996.
- [15] NOVOSELOV, K.S. *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films, **Science**, v. 306, p. 666–669, 2004. .
- [16] STANKOVICH, S. *et al.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, **Carbon**, v. 45, p. 1558–1565, 2007. DOI:10.1016/j.carbon.2007.02.034.
- [17] BOURLINOS, A.B. *et al.* Graphite oxide : Chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids, **Langmuir**, v. 19, p. 6050–6055, 2003. .
- [18] SUMIO IIJIMA Helical microtubules of graphitic carbon, **Nature**, v. 354, p. 56–58, 1991. DOI:10.1038/354056a0.
- [19] YANG, J. *et al.* Contact thermal resistance between individual multiwall carbon nanotubes, **Applied Physics Letters**, v. 96, p. 1–4, 2010. DOI:10.1063/1.3292203.
- [20] ZHANG, X. *et al.* One-pot synthesis of highly dispersed palladium nanoparticles on acetylenic ionic liquid polymer functionalized carbon nanotubes for electrocatalytic oxidation of glucose, **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 16, p. 759–766, 2011. DOI:10.1007/s10008-011-1430-8.
- [21] ROCHA, D.P. *et al.* Batch-Injection Analysis Better Than Ever: New Materials for Improved Electrochemical Detection and On-Site Applications, **Electroanalysis**, p. 1–15, 2018. DOI:10.1002/elan.201800042.
- [22] TORMIN, T.F. *et al.* Combination of screen-printed electrodes and batch injection analysis: A simple, robust, high-throughput, and portable electrochemical system, **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 202, p. 93–98, 2014.

DOI:10.1016/j.snb.2014.04.096.

- [23] DIAS, A.A. *et al.* Paper-based enzymatic reactors for batch injection analysis of glucose on 3D printed cell coupled with amperometric detection, **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 226, p. 196–203, 2016. DOI:10.1016/j.snb.2015.11.040.
- [24] WARD, M.D. Metal-metal interactions in binuclear complexes exhibiting mixed valency; molecular wires and switches, **Chemical Society Reviews**, v. 24, p. 121–134, 1995. DOI:10.1039/CS9952400121.
- [25] DUNBAR, K.R.; HEINTZ, R.A. **Chemistry of transition metal cyanide compounds: Modern perspectives**, Hoboken: Wiley Online Library, 1997. .
- [26] ROBIN, M.B. The Color and Electronic Configurations of Prussian Blue, **Inorganic Chemistry**, v. 1, p. 337–342, 1962. DOI:10.1021/ic50002a028.
- [27] WEN, C. *et al.* Reduced graphene oxide supported chromium oxide hybrid as high efficient catalyst for oxygen reduction reaction, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 11099–11107, 2016. DOI:10.1016/j.ijhydene.2016.05.051.
- [28] ANG, J.Q.; NGUYEN, B.T.T.; TOH, C.S. A dual K⁺-Na⁺ selective Prussian blue nanotubes sensor, **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 157, p. 417–423, 2011. DOI:10.1016/j.snb.2011.04.076.
- [29] WOJDEŁ, J.C.; BROMLEY, S.T. Band gap variation in Prussian Blue via cation-induced structural distortion, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 24294–24298, 2006. DOI:10.1021/jp064517u.
- [30] WOJDEŁ, J.C. *et al.* On the prediction of the crystal and electronic structure of mixed-valence materials by periodic density functional calculations: The case of Prussian Blue, **Journal of Chemical Physics**, v. 128, 2008. DOI:10.1063/1.2824966.
- [31] KOMKOVA, M.A. *et al.* Prussian Blue modified boron-doped diamond interfaces for advanced H₂O₂ electrochemical sensors, **Electrochimica Acta**, v. 339, p. 135924, 2020. DOI:10.1016/j.electacta.2020.135924.
- [32] LI, J. *et al.* Novel hierarchical sea urchin-like Prussian blue@palladium core-shell heterostructures supported on nitrogen-doped reduced graphene oxide: Facile synthesis and excellent guanine sensing performance, **Electrochimica Acta**, v. 330, p. 135196, 2020. DOI:10.1016/j.electacta.2019.135196.

- [33] XUE, X. *et al.* Photothermal and colorimetric dual mode detection of nanomolar ferric ions in environmental sample based on in situ generation of prussian blue nanoparticles, **Analytica Chimica Acta**, v. 1105, p. 197–207, 2020. DOI:10.1016/j.aca.2020.01.049.
- [34] ZHANG, M. *et al.* Mixed analogous heterostructure based on MXene and prussian blue analog derivative for high-performance flexible energy storage, **Chemical Engineering Journal**, v. 387, p. 123170, 2020. DOI:10.1016/j.cej.2019.123170.
- [35] GODA, E.S. *et al.* Prussian blue and their analogues as advanced supercapacitor electrodes, **Journal of Energy Chemistry**, 2020. DOI:10.1016/j.jechem.2020.03.031.
- [36] PAN, J. *et al.* A high-performance electrochromic device assembled with hexagonal WO₃ and NiO/PB composite nanosheet electrodes towards energy storage smart window, **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 207, p. 110337, 2020. DOI:10.1016/j.solmat.2019.110337.
- [37] ALI, M.M.S.; SAMI, N.M.; EL-SAYED, A.A. Removal of Cs⁺, Sr²⁺ and Co²⁺ by activated charcoal modified with Prussian blue nanoparticle (PBNP) from aqueous media: kinetics and equilibrium studies, **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 324, p. 189–201, 2020. DOI:10.1007/s10967-020-07067-y.
- [38] MANABE, S. *et al.* Stabilization of Prussian blue using copper sulfate for eliminating radioactive cesium from a high pH solution and seawater, **Journal of Hazardous Materials**, v. 386, 2020. DOI:10.1016/j.jhazmat.2019.121979.
- [39] BOUDJEMA, L. *et al.* Adsorption of Volatile Organic Compounds by ZIF-8, Cu-BTC and a Prussian blue analogue : A comparative study, **Inorganica Chimica Acta**, p. 119316, 2019. DOI:10.1016/j.ica.2019.119316.
- [40] DONG, Y. *et al.* Cubic Co-Co prussian blue MOF-based transition metal phosphide as an efficient catalyst for visible light-driven water oxidation, **Journal of Catalysis**, v. 382, p. 13–21, 2020. DOI:10.1016/j.jcat.2019.12.009.
- [41] SHEN, C. *et al.* Indicator/catalyst displacement assay: Design of a latent catalyst for the selective detection and degradation of cyanide by Prussian blue analog-modified TiO₂ nanoparticles, **Journal of Materials Chemistry C**, v. 7, p. 8585–8592, 2019. DOI:10.1039/c9tc00368a.

- [42] SINGH, S.; PANDEY, P.C. Synthesis and application of functional Prussian blue nanoparticles for toxic dye degradation, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, p. 103753, 2020. DOI:10.1016/j.jece.2020.103753.
- [43] PATRA, C.R. Prussian blue nanoparticles and their analogues for application to cancer theranostics, **Nanomedicine**, v. 11, p. 569–572, 2016. DOI:10.2217/nnm.16.16.
- [44] KARYAKIN, A.A. Prussian blue and its analogues: electrochemistry and analytical applications, **Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis**, v. 13, p. 813–819, 2001..
- [45] WU, X. *et al.* Single-crystal FeFe(CN)₆nanoparticles: A high capacity and high rate cathode for Na-ion batteries, **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, p. 10130–10134, 2013. DOI:10.1039/c3ta12036h.
- [46] GRANDJEAN, F.; SAMAIN, L.; LONG, G.J. Characterization and utilization of Prussian blue and its pigments, **Dalton Transactions**, v. 45, p. 18018–18044, 2016. DOI:10.1039/c6dt03351b.
- [47] GIMENES, D.T.; NOSSOL, E. Effect of light source and applied potential in the electrochemical synthesis of Prussian blue on carbon nanotubes, **Electrochimica Acta**, v. 251, p. 513–521, 2017. DOI:10.1016/j.electacta.2017.08.142.
- [48] ITAYA, K. *et al.* Prussian-blue-modified electrodes: An application for a stable electrochromic display device, **Journal of Applied Physics**, v. 53, p. 804–805, 1982. DOI:10.1063/1.329997.
- [49] ELLIS, D.; ECKHOFF, M.; NEFF, V.D. Electrochromism in the mixed-valence hexacyanides. 1. Voltammetric and spectral studies of the oxidation and reduction of thin films of Prussian blue, **Journal of Physical Chemistry**, v. 85, p. 1225–1231, 1981. DOI:10.1021/j150609a026.
- [50] YANG, Y. *et al.* Investigation of a Polyaniline-Coated Copper Hexacyanoferrate Modified Glassy Carbon Electrode as a Sulfite Sensor, **Electrocatalysis**, v. 5, p. 344–353, 2014. DOI:10.1007/s12678-014-0199-9.
- [51] WANG, S. *et al.* Prussian blue mediated amplification combined with signal enhancement of ordered mesoporous carbon for ultrasensitive and specific quantification of metolcarb by a three-dimensional molecularly imprinted

- electrochemical sensor, **Biosensors and Bioelectronics**, v. 64, p. 247–254, 2014. DOI:10.1016/j.bios.2014.09.009.
- [52] CINTI, S. *et al.* Cholesterol biosensor based on inkjet-printed Prussian blue nanoparticle-modified screen-printed electrodes, **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 221, p. 187–190, 2015. DOI:10.1016/j.snb.2015.06.054.
- [53] PODLAHA-MURPHY, E. *et al.* A Molecularly Imprinted Electrochemical Gas Sensor to Sense Butylated Hydroxytoluene in Air, **Journal of Sensors**, v. 2018, p. 1–9, 2018. DOI:10.1155/2018/3437149.
- [54] CINTI, S. *et al.* Paper-based synthesis of Prussian Blue Nanoparticles for the development of whole blood glucose electrochemical biosensor, **Talanta**, v. 187, p. 59–64, 2018. DOI:10.1016/j.talanta.2018.05.015.
- [55] NAGLES, E. *et al.* Determination of Rutin in Drinks Using an Electrode Modified with Carbon Nanotubes-Prussian Blue, **Journal of Analytical Chemistry**, v. 73, p. 504–511, 2018. DOI:10.1134/s1061934818050064.
- [56] SALAZAR, P. *et al.* A novel and improved surfactant-modified Prussian Blue electrode for amperometric detection of free chlorine in water, **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 213, p. 116–123, 2015. DOI:10.1016/j.snb.2015.02.092.
- [57] CINTI, S. *et al.* Development of a hydrogen peroxide sensor based on screen-printed electrodes modified with inkjet-printed prussian blue nanoparticles, **Sensors (Switzerland)**, v. 14, p. 14222–14234, 2014. DOI:10.3390/s140814222.
- [58] SLONCZEWSKI, J.C.; WEISS, P.R. Band structure of graphite, **Physical Review**, v. 109, p. 272, 1958. .
- [59] ZHANG, Y. *et al.* Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene, **Nature**, v. 438, p. 201–204, 2005. DOI:10.1038/nature04235.
- [60] NOVOSELOV, K.S. *et al.* Room-temperature quantum Hall effect in graphene., **Science (New York, N.Y.)**, v. 315, p. 1379, 2007. DOI:10.1126/science.1137201.
- [61] DUBONOS, S. V. *et al.* Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, **Nature**, v. 438, p. 197–200, 2005. DOI:10.1038/nature04233.
- [62] BALANDIN, A.A. *et al.* Superior thermal conductivity of single-layer graphene,

- Nano Letters**, v. 8, p. 902–907, 2008. .
- [63] FERRARI, A.C.; BASKO, D.M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, **Nature Nanotechnology**, v. 8, p. 235–246, 2013. DOI:10.1038/nnano.2013.46.
- [64] GEIM, A.K.; NOVOSELOV, K.S. The rise of graphene, **Nature Materials**, v. 6, p. 183–191, 2007. DOI:10.1038/nmat1849.
- [65] CAI, W. *et al.* Synthesis and solid-state NMR structural characterization of ¹³C-labeled graphite oxide, **Science**, v. 321, p. 1815–1817, 2008. DOI:10.1126/science.1162369.
- [66] ROCHA, D.P. *et al.* Chemically versus electrochemically reduced graphene oxide: Improved amperometric and voltammetric sensors of phenolic compounds on higher roughness surfaces, **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 254, p. 701–708, 2018. DOI:10.1016/j.snb.2017.07.070.
- [67] PUANGJAN, A.; CHAIYASITH, S. An efficient ZrO₂/Co₃O₄/reduced graphene oxide nanocomposite electrochemical sensor for simultaneous determination of gallic acid, caffeic acid and protocatechuic acid natural antioxidants, **Electrochimica Acta**, v. 211, p. 273–288, 2016. DOI:10.1016/j.electacta.2016.04.185.
- [68] GOH, M.S.; PUMERA, M. The electrochemical response of graphene sheets is independent of the number of layers from a single graphene sheet to multilayer stacked graphene platelets, **Chemistry - An Asian Journal**, v. 5, p. 2355–2357, 2010. DOI:10.1002/asia.201000437.
- [69] RAO, C.N.R. *et al.* Graphene: The new two-dimensional nanomaterial, **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 48, p. 7752–7777, 2009. DOI:10.1002/anie.200901678.
- [70] GEORGAKILAS, V. *et al.* Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures, **Chemical Reviews**, v. 115, p. 4744–4822, 2015. DOI:10.1021/cr500304f.
- [71] GOH, M.S.; PUMERA, M. Multilayer graphene nanoribbons exhibit larger capacitance than their few-layer and single-layer graphene counterparts,

- Electrochemistry Communications**, v. 12, p. 1375–1377, 2010.
DOI:10.1016/j.elecom.2010.07.024.
- [72] GOH, M.S.; PUMERA, M. Graphene-based electrochemical sensor for detection of 2,4,6- trinitrotoluene (TNT) in seawater: The comparison of single-, few-, and multilayer graphene nanoribbons and graphite microparticles, **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 399, p. 127–131, 2011. DOI:10.1007/s00216-010-4338-8.
- [73] GÜELL, A.G. *et al.* Structural correlations in heterogeneous electron transfer at monolayer and multilayer graphene electrodes, **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, p. 7258–7261, 2012. DOI:10.1021/ja3014902.
- [74] DREYER, D.R. *et al.* Graphite oxide: A selective and highly efficient oxidant of thiols and sulfides, **Organic and Biomolecular Chemistry**, v. 9, p. 7292–7295, 2011. DOI:10.1039/c1ob06102j.
- [75] YIN, P.T. *et al.* Design, synthesis, and characterization of graphene-nanoparticle hybrid materials for bioapplications, **Chemical Reviews**, v. 115, p. 2483–2531, 2015. DOI:10.1021/cr500537t.
- [76] FUJII, M. *et al.* Measuring the thermal conductivity of a single carbon nanotube, **Physical Review Letters**, v. 95, p. 8–11, 2005. DOI:10.1103/PhysRevLett.95.065502.
- [77] CAPEK, I. Dispersions, novel nanomaterial sensors and nanoconjugates based on carbon nanotubes, **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 150, p. 63–89, 2009. DOI:10.1016/j.cis.2009.05.006.
- [78] GOODING, J.J. Nanostructuring electrodes with carbon nanotubes: A review on electrochemistry and applications for sensing, **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 3049–3060, 2005. DOI:10.1016/j.electacta.2004.08.052.
- [79] AKBARI, E. *et al.* Analytical calculation of sensing parameters on carbon nanotube based gas sensors, **Sensors (Switzerland)**, v. 14, p. 5502–5515, 2014. DOI:10.3390/s140305502.
- [80] ZANNOTTI, M. *et al.* Spectroscopic studies of porphyrin functionalized multiwalled carbon nanotubes and their interaction with TiO₂ nanoparticles surface, **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 153,

- p. 22–29, 2016. DOI:10.1016/j.saa.2015.07.111.
- [81] MA, Z. *et al.* Lightweight, compressible and electrically conductive polyurethane sponges coated with synergistic multiwalled carbon nanotubes and graphene for piezoresistive sensors, **Nanoscale**, v. 10, p. 7116–7126, 2018. DOI:10.1039/c8nr00004b.
- [82] YIN, Z.Z. *et al.* Highly sensitive and selective sensor for sunset yellow based on molecularly imprinted polydopamine-coated multi-walled carbon nanotubes, **Biosensors and Bioelectronics**, v. 100, p. 565–570, 2018. DOI:10.1016/j.bios.2017.10.010.
- [83] SHETTI, N.P. *et al.* Sensors based on ruthenium-doped TiO₂ nanoparticles loaded into multi-walled carbon nanotubes for the detection of flufenamic acid and mefenamic acid, **Analytica Chimica Acta**, v. 1051, p. 58–72, 2019. DOI:10.1016/j.aca.2018.11.041.
- [84] HUANG, Z.N. *et al.* A novel electrochemical sensor based on self-assembled platinum nanochains - Multi-walled carbon nanotubes-graphene nanoparticles composite for simultaneous determination of dopamine and ascorbic acid, **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 172, p. 167–175, 2019. DOI:10.1016/j.ecoenv.2019.01.091.
- [85] HAN, T. *et al.* Carbon nanotubes and its gas-sensing applications: A review, **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 291, p. 107–143, 2019. DOI:10.1016/j.sna.2019.03.053.
- [86] CHEN, W. *et al.* Recent advances in electrochemical sensing for hydrogen peroxide: A review, **Analyst**, v. 137, p. 49–58, 2012. DOI:10.1039/c1an15738h.
- [87] AVOURIS, P. Molecular electronics with carbon nanotubes, **Accounts of Chemical Research**, v. 35, p. 1026–1034, 2002. DOI:10.1021/ar010152e.
- [88] KONG, J. *et al.* Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors Nanotube Molecular Chemical Sensors Wires as, **Advancement Of Science**, v. 287, p. 622–625, 2010. DOI:10.1126/science.287.5453.622.
- [89] TANS, S.J.; VERSCHUEREN, A.R.M.; DEKKER, C. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube, **Nature**, v. 393, p. 49–52, 1998. DOI:10.1038/29954.

- [90] FRANK, S. *et al.* Carbon Nanotube Quantum Resistors, **Science**, v. 280, p. 1744 LP – 1746, 1998. DOI:10.1126/science.280.5370.1744.
- [91] DÜRKOP, T.; KIM, B.M.; FUHRER, M.S. Properties and applications of high-mobility semiconducting nanotubes, **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 16, 2004. DOI:10.1088/0953-8984/16/18/R01.
- [92] DU, C.; PAN, N. High power density supercapacitor electrodes of carbon nanotube films by electrophoretic deposition, **Nanotechnology**, v. 17, p. 5314–5318, 2006. DOI:10.1088/0957-4484/17/21/005.
- [93] TERRONES, M. Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes, **Annual Review of Materials Research**, v. 33, p. 419–501, 2003. DOI:10.1146/annurev.matsci.33.012802.100255.
- [94] TUO, X. *et al.* Facile assembly of polypyrrole/Prussian blue aerogels for hydrogen peroxide reduction, **Synthetic Metals**, v. 213, p. 73–77, 2016. DOI:10.1016/j.synthmet.2016.01.006.
- [95] BAI, X.; CHEN, G.; SHIU, K.K. Electrochemical biosensor based on reduced graphene oxide modified electrode with Prussian blue and poly(toluidine blue O) coating, **Electrochimica Acta**, v. 89, p. 454–460, 2013. DOI:10.1016/j.electacta.2012.11.086.
- [96] FANG, J. *et al.* Prussian blue @ platinum nanoparticles/graphite felt nanocomposite electrodes: Application as hydrogen peroxide sensor, **Biosensors and Bioelectronics**, v. 43, p. 120–124, 2012. DOI:10.1016/j.bios.2012.12.003.
- [97] ZHAI, J. *et al.* Prussian blue/multiwalled carbon nanotube hybrids: Synthesis, assembly and electrochemical behavior, **Electroanalysis**, v. 21, p. 2207–2212, 2009. DOI:10.1002/elan.200904680.
- [98] GIMENES, D.T.; NOSSOL, E. Effect of light source and applied potential in the electrochemical synthesis of Prussian blue on carbon nanotubes, **Electrochimica Acta**, v. 251, p. 513–521, 2017. DOI:10.1016/j.electacta.2017.08.142.
- [99] CHE, X. *et al.* Amperometric glucose biosensor based on Prussian blue-multiwall carbon nanotubes composite and hollow PtCo nanochains, **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 5420–5427, 2010. DOI:10.1016/j.electacta.2010.04.091.

- [100] FAN, W. *et al.* Flexible free-standing 3D porous N-doped graphene-carbon nanotube hybrid paper for high-performance supercapacitors, **RSC Advances**, v. 5, p. 9228–9236, 2015. DOI:10.1039/c4ra13675f.
- [101] SALVATIERRA, R. V.; OLIVEIRA, M.M.; ZARBIN, A.J.G. One-pot synthesis and processing of transparent, conducting, and freestanding carbon nanotubes/polyaniline composite films, **Chemistry of Materials**, v. 22, p. 5222–5234, 2010. DOI:10.1021/cm1012153.
- [102] NOSSOL, E.; ZARBIN, A.J.G. A simple and innovative route to prepare a novel carbon nanotube/prussian blue electrode and its utilization as a highly sensitive H₂O₂ amperometric sensor, **Advanced Functional Materials**, v. 19, p. 3980–3986, 2009. DOI:10.1002/adfm.200901478.
- [103] NOSSOL, E. *et al.* Mechanistic insights gained by monitoring carbon nanotube/prussian blue nanocomposite formation with in situ electrochemically based techniques, **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, p. 13157–13167, 2014. DOI:10.1021/jp501442h.
- [104] SHIBA, F. *et al.* Preparation of monodisperse cobalt(II) hexacyanoferrate(III) nanoparticles using cobalt ions released from a citrate complex, **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 3394–3399, 2012. DOI:10.1021/jp210707y.
- [105] CHIANG, Y.D. *et al.* Rational design and synthesis of cyano-bridged coordination polymers with precise control of particle size from 20 to 500 nm, **European Journal of Inorganic Chemistry**, p. 3141–3145, 2013. DOI:10.1002/ejic.201300112.
- [106] HU, M. *et al.* Kinetically controlled crystallization for synthesis of monodispersed coordination polymer nanocubes and their self-assembly to periodic arrangements, **Chemistry - A European Journal**, v. 19, p. 1882–1885, 2013. DOI:10.1002/chem.201203138.
- [107] MARTÍNEZ, J.G. *et al.* Graphene electrochemical responses sense surroundings, **Electrochimica Acta**, v. 81, p. 49–57, 2012. DOI:10.1016/j.electacta.2012.07.037.
- [108] WANG, J. **Analytical electrochemistry**, John Wiley & Sons, 2006. DOI:10.1002/0471790303.ch1.
- [109] HART, J.P. *et al.* Some Recent Designs and Developments of Screen-Printed Carbon

- Electrochemical Sensors/Biosensors for Biomedical, Environmental, and Industrial Analyses, **Analytical Letters**, v. 37, p. 789–830, 2004. DOI:10.1081/AL-120030682.
- [110] TSIAFOULIS, C.G.; TRIKALITIS, P.N.; PRODRROMIDIS, M.I. Synthesis, characterization and performance of vanadium hexacyanoferrate as electrocatalyst of H₂O₂, **Electrochemistry Communications**, v. 7, p. 1398–1404, 2005. DOI:10.1016/j.elecom.2005.10.001.
- [111] RICCI, F. *et al.* Prussian Blue based screen printed biosensors with improved characteristics of long-term lifetime and pH stability, **Biosensors and Bioelectronics**, v. 18, p. 165–174, 2002. DOI:10.1016/S0956-5663(02)00169-0.
- [112] MAŽEIKIEN, R.; NIAURA, G.; MALINAUSKAS, A. Electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide at Prussian blue modified electrode: An in situ Raman spectroelectrochemical study, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 660, p. 140–146, 2011. DOI:10.1016/j.jelechem.2011.06.022.
- [113] THIRUPPATHI, M. *et al.* Simple aminophenol-based electrochemical probes for non-enzymatic, dual amperometric detection of NADH and hydrogen peroxide, **Talanta**, v. 200, p. 450–457, 2019. DOI:10.1016/j.talanta.2019.03.083.
- [114] SHENG, W. *et al.* Electrochemical sensing of hydrogen peroxide using nitrogen-doped graphene/porous iron oxide nanorod composite, **Materials Letters**, v. 235, p. 137–140, 2019. DOI:10.1016/j.matlet.2018.10.022.
- [115] ŽALNĖRAVIČIUS, R. *et al.* Nanoplatelet MoS₂ arrays decorated with Pt nanoparticles for non-enzymatic detection of hydrogen peroxide, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 839, p. 274–282, 2019. DOI:10.1016/j.jelechem.2019.03.032.
- [116] YAN, H. *et al.* Tuning polyelectrolyte-graphene interaction for enhanced electrochemical nonenzymatic hydrogen peroxide sensing, **Analytica Chimica Acta**, v. 1049, p. 98–104, 2019. DOI:10.1016/j.aca.2018.10.051.
- [117] GUAN, J.F. *et al.* A sensitive non-enzymatic electrochemical sensor based on acicular manganese dioxide modified graphene nanosheets composite for hydrogen peroxide detection, **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 190, p. 110123, 2020. DOI:10.1016/j.ecoenv.2019.110123.

- [118] JIAO, J. *et al.* A non-enzymatic sensor based on trimetallic nanoalloy with poly (diallyldimethylammonium chloride)-capped reduced graphene oxide for dynamic monitoring hydrogen peroxide production by cancerous cells, **Sensors**, v. 20, p. 71, 2020. .
- [119] SAKTHIVEL, K. *et al.* A novel synthesis of non-aggregated spinel nickel ferrite nanosheets for developing non-enzymatic reactive oxygen species sensor in biological samples, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 820, p. 161–167, 2018. DOI:10.1016/j.jelechem.2018.04.058.
- [120] KATIC, V. *et al.* 3D Printed Graphene Electrodes Modified with Prussian Blue: Emerging Electrochemical Sensing Platform for Peroxide Detection, **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, p. 35068–35078, 2019. DOI:10.1021/acsami.9b09305.
- [121] BAGHAYERI, M. *et al.* A non-enzymatic hydrogen peroxide sensor based on dendrimer functionalized magnetic graphene oxide decorated with palladium nanoparticles, **Applied Surface Science**, v. 478, p. 87–93, 2019. DOI:10.1016/j.apsusc.2019.01.201.
- [122] APARICIO-MARTÍNEZ, E. *et al.* Flexible electrochemical sensor based on laser scribed Graphene/Ag nanoparticles for non-enzymatic hydrogen peroxide detection, **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 301, p. 127101, 2019. DOI:10.1016/j.snb.2019.127101.
- [123] THOMASSEN, M. *et al.* Chlorine reduction on platinum and ruthenium: The effect of oxide coverage, **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 1157–1167, 2005. DOI:10.1016/j.electacta.2004.08.013.
- [124] FREESE, S.D.; NOZAIC, D.J. Chlorine: Is it really so bad and what are the alternatives?, **Water SA**, v. 30, p. 566–572, 2004. .
- [125] CAMPO, F.J. DEL; ORDEIG, O.; MUÑOZ, F.J. Improved free chlorine amperometric sensor chip for drinking water applications, **Analytica Chimica Acta**, v. 554, p. 98–104, 2005. DOI:10.1016/j.aca.2005.08.035.
- [126] SALAZAR, P. *et al.* Application of Prussian Blue electrodes for amperometric detection of free chlorine in water samples using Flow Injection Analysis, **Talanta**, v. 146, p. 410–416, 2016. DOI:10.1016/j.talanta.2015.08.072.

- [127] AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, A. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, American public health association Washington, DC, 1995. .
- [128] MOBERG, L.; KARLBERG, B. An improved N,N'-diethyl-p-phenylenediamine (DPD) method for the determination of free chlorine based on multiple wavelength detection, **Analytica Chimica Acta**, v. 407, p. 127–133, 2000. DOI:10.1016/S0003-2670(99)00780-1.
- [129] WILSON, R.E.; STOIANOV, I.; O'HARE, D. Biofouling and in situ electrochemical cleaning of a boron-doped diamond free chlorine sensor, **Electrochemistry Communications**, v. 71, p. 79–83, 2016. DOI:10.1016/j.elecom.2016.08.015.
- [130] GUTIÉRREZ-CAPITÁN, M.; BRULL-FONTSERÈ, M.; JIMÉNEZ-JORQUERA, C. Organoleptic analysis of drinkingwater using an electronic tongue based on electrochemical microsensors, **Sensors (Switzerland)**, v. 19, 2019. DOI:10.3390/s19061435.
- [131] VAINORIS, M.; TSYNTSARU, N. Modified Electrodeposited Cobalt Foam Coatings as Sensors for Detection of Free Chlorine in Water, p. 1–15, 2019. . doi:10.3390/coatings9050306.
- [132] TOMEI, M.R. *et al.* Carbon black-based disposable sensor for an on-site detection of free chlorine in swimming pool water, **Talanta**, v. 189, p. 262–267, 2018. DOI:10.1016/j.talanta.2018.07.005.
- [133] XIONG, C. *et al.* Highly sensitive solution-gated graphene transistor based sensor for continuous and real-time detection of free chlorine, **Analytica Chimica Acta**, v. 1033, p. 65–72, 2018. DOI:10.1016/j.aca.2018.06.041.
- [134] KABIR, H. *et al.* Electrochemical determination of free chlorine on pseudo-graphite electrode, **Talanta**, v. 205, p. 120101, 2019. DOI:10.1016/j.talanta.2019.06.101.
- [135] VAINORIS, M.; TSYNTSARU, N.; CESIULIS, H. Modified Electrodeposited Cobalt Foam Coatings as Sensors for Detection of Free Chlorine in Water, **Coatings**, v. 9, p. 306, 2019. .
- [136] KODERA, F. *et al.* Electrochemical Detection of Free Chlorine Using Ni Metal Nanoparticles Combined with Multilayered Graphene Nanoshells, **Electroanalysis**, v.

- 31, p. 1245–1248, 2019. DOI:10.1002/elan.201800326.
- [137] CARDOSO, R.M. *et al.* 3D printing for electroanalysis: From multiuse electrochemical cells to sensors, **Analytica Chimica Acta**, 2018. DOI:10.1016/j.aca.2018.06.021.
- [138] QUINTINO, M.S.M.; ANGNES, L. Batch Injection Analysis: An Almost Unexplored Powerful Tool, **Electroanalysis**, v. 16, p. 513–523, 2004. DOI:10.1002/elan.200302878.
- [139] WANG, J.; TAHA, Z. Batch injection analysis, **Analytical Chemistry**, v. 63, p. 1053–1056, 1991. DOI:10.1021/ac00010a025.
- [140] PEDROTTI, J.J.; ANGNES, L.; GUTZ, I.G.R. Miniaturized Reference Electrodes with Microporous Polymer Junctions, **Electroanalysis**, v. 8, p. 673–675, 1996. DOI:10.1002/elan.1140080713.
- [141] DRESSELHAUS, M.S. *et al.* Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy, **Nano Letters**, v. 10, p. 751–758, 2010. DOI:10.1021/nl904286r.
- [142] MORETTI, G.; GERVAIS, C. Raman spectroscopy of the photosensitive pigment Prussian blue, **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 49, p. 1198–1204, 2018. DOI:10.1002/jrs.5366.
- [143] MA, Y. *et al.* Synthesis of NiO/carbon shell/single-walled carbon nanotube composites as anode materials for lithium ion batteries, **Solid State Sciences**, v. 46, p. 49–55, 2015. DOI:10.1016/j.solidstatesciences.2015.05.014.
- [144] SAMAIN, L. *et al.* Redox reactions in Prussian blue containing paint layers as a result of light exposure, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 28, p. 524–535, 2013. DOI:10.1039/c3ja30359d.
- [145] SMITH, K.C.A.; OATLEY, C.W. The scanning electron microscope and its fields of application, **British Journal of Applied Physics**, v. 6, p. 391–399, 1955. DOI:10.1088/0508-3443/6/11/304.
- [146] NEWBURY, D.E.; RITCHIE, N.W.M. Is scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDS) quantitative?, **Scanning**, v. 35, p. 141–168, 2013. DOI:10.1002/sca.21041.

- [147] GROSSI, M.; RICCÒ, B. Electrical impedance spectroscopy (EIS) for biological analysis and food characterization: A review, **Journal of Sensors and Sensor Systems**, v. 6, p. 303–325, 2017. DOI:10.5194/jsss-6-303-2017.
- [148] MEUNIER, V. *et al.* Physical properties of low-dimensional sp² -based carbon nanostructures, **Reviews of Modern Physics**, v. 88, p. 1–50, 2016. DOI:10.1103/RevModPhys.88.025005.
- [149] INFORMATION, S. In-Situ Controllable Growing of Prussian Blue Nanocubes on Reduced Graphene Oxide : Facile Synthesis and Used as an Enhanced Nanoelectrocatalyst for H₂ O₂ Reduction, p. 2–6, n.d. .
- [150] CHOOTO, P. Cyclic Voltammetry and Its Applications, **Voltammetry**, 2019. DOI:10.5772/intechopen.83451.
- [151] MABBOTT, G.A. An introduction to cyclic voltammetry, **Journal of Chemical Education**, v. 60, p. 697–702, 1983. DOI:10.1021/ed060p697.
- [152] KONG, B. *et al.* New faces of porous Prussian blue: Interfacial assembly of integrated hetero-structures for sensing applications, **Chemical Society Reviews**, v. 44, p. 7997–8018, 2015. DOI:10.1039/c5cs00397k.
- [153] KARYAKIN, A.A.; KARYAKINA, E.E.; GORTON, L. On the mechanism of H₂O₂ reduction at Prussian Blue modified electrodes, **Electrochemistry Communications**, v. 456, p. 97–104, 1999. DOI:10.1016/S0022-0728(98)00202-2.
- [154] ALLER-PELLITERO, M. *et al.* Electrochromic biosensors based on screen-printed Prussian Blue electrodes, **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 290, p. 591–597, 2019. DOI:10.1016/j.snb.2019.03.100.
- [155] KOGULARASU, S. *et al.* 3D graphene oxide-cobalt oxide polyhedrons for highly sensitive non-enzymatic electrochemical determination of hydrogen peroxide, **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 253, p. 773–783, 2017. DOI:10.1016/j.snb.2017.06.172.
- [156] MURATA, M. *et al.* Electrochemical detection of free chlorine at highly boron-doped diamond electrodes, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 612, p. 29–36, 2008. DOI:10.1016/j.jelechem.2007.09.006.
- [157] NOGUEIRA, R.F.P.; OLIVEIRA, M.C.; PATERLINI, W.C. Simple and fast

- spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate, **Talanta**, v. 66, p. 86–91, 2005. DOI:10.1016/j.talanta.2004.10.001.
- [158] XIANG, C. *et al.* Direct electrochemistry and enhanced electrocatalysis of horseradish peroxidase based on flowerlike ZnO-gold nanoparticle-Nafion nanocomposite, **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 136, p. 158–162, 2009. DOI:10.1016/j.snb.2008.10.058.
- [159] FENG, J.J. *et al.* Direct electrochemistry and electrocatalysis of heme proteins immobilized on gold nanoparticles stabilized by chitosan, **Analytical Biochemistry**, v. 342, p. 280–286, 2005. DOI:10.1016/j.ab.2005.04.040.
- [160] ZHANG, Y. *et al.* Electrochemical sensing based on graphene oxide/Prussian blue hybrid film modified electrode, **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 1239–1245, 2011. DOI:10.1016/j.electacta.2010.11.011.
- [161] WANG, B.; ANZAI, J.I. A facile electrochemical detection of hypochlorite ion based on ferrocene compounds, **International Journal of Electrochemical Science**, v. 10, p. 3260–3268, 2015. .
- [162] ORDEIG, O. *et al.* Continuous detection of hypochlorous acid/hypochlorite for water quality monitoring and control, **Electroanalysis**, v. 17, p. 1641–1648, 2005. DOI:10.1002/elan.200403194.
- [163] PANG, S.; ZHOU, Z.; WANG, Q. Terbium-containing graphene oxide and its opto-electrochemical response for hypochlorite in water, **Carbon**, v. 58, p. 232–237, 2013. DOI:10.1016/j.carbon.2013.03.004.
- [164] THIAGARAJAN, S.; WU, Z.Y.; CHEN, S.M. Amperometric determination of sodium hypochlorite at poly MnTAPP-nano Au film modified electrode, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 661, p. 322–328, 2011. DOI:10.1016/j.jelechem.2011.08.009.