



**Universidade Federal de Uberlândia**

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química - Doutorado em Química

LUIZ ANDRÉ JUVENCIO SILVA

**DESENVOLVIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES DE FOLHAS CONDUTORAS DE  
GRAFITE COMO ELETRODOS DE TRABALHO**

UBERLÂNDIA

Maio / 2021



**Universidade Federal de Uberlândia**

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química - Doutorado em Química

**DESENVOLVIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES DE FOLHAS  
CONDUTORAS DE GRAFITE COMO ELETRODOS DE TRABALHO**

Texto apresentado à Universidade  
Federal de Uberlândia, como requisito  
para defesa de doutorado em Química.

**Doutorando:** Luiz André Juvencio Silva

**Área de concentração:** Química Analítica

**Orientador:** Prof. Dr. Eduardo Mathias Richter

**Co-Orientador:** Prof. Dr. André Luiz dos Santos

UBERLÂNDIA

Maio / 2021

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

---

S586d  
2021 Silva, Luiz André Juvencio, 1992-  
Desenvolvimento, caracterização e aplicações de folhas condutoras de grafite como eletrodos de trabalho [recurso eletrônico] / Luiz André Juvencio Silva. - 2021.

Orientador: Eduardo Mathias Richter.

Coorientador: André Luiz dos Santos

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2021.5508>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Química. I. Richter, Eduardo Mathias, 1965-, (Orient.). II. Santos, André Luiz dos, 1979-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

---

CDU:54

Gloria Aparecida - CRB-6/2047  
Bibliotecária



## UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química  
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 5I - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP  
38400-902  
Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



### ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado Acadêmico, 114, PPGQUI				
Data:	Treze de maio de dois mil e vinte e um	Hora de início:	08:04	Hora de encerramento:	13:14
Matrícula do Discente:	11713QMI006				
Nome do Discente:	Luiz André Juvencio Silva				
Título do Trabalho:	Desenvolvimento, caracterização e aplicações de folhas condutoras de grafite como eletrodos de trabalho				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Eletroquímica Aplicada				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Uso do sistema de análise por injeção em batelada no desenvolvimento de métodos portáteis para identificação de adulterações ou falsificações em medicamentos ou suplementos alimentares				

Reuniu-se por meio de webconferência, Plataforma Google Meet, link <https://meet.google.com/gzf-kwkk-zoz>, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: Mauro Bertotti da Universidade de São Paulo; Rita de Cássia Silva Luz da Universidade Federal do Maranhão; Diego Leoni Franco e Osmando Ferreira Lopes, da Universidade Federal de Uberlândia e Eduardo Mathias Richter, orientador do candidato.

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

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

Aprovado.

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

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos,

conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Mathias Richter, Professor(a) do Magistério Superior**, em 13/05/2021, às 13:15, 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 **Diego Leoni Franco, Professor(a) do Magistério Superior**, em 13/05/2021, às 13:15, 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 **Osmando Ferreira Lopes, Professor(a) do Magistério Superior**, em 13/05/2021, às 13:15, 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 **Mauro Bertotti, Usuário Externo**, em 13/05/2021, às 13:16, 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 **Rita de Cássia Silva Luz, Usuário Externo**, em 13/05/2021, às 13:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://www.sei.ufu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **2743429** e o código CRC **5CCFCD4E**.

*Qual é o rosto de Deus?*

*“... Não sei se a vida é justa, mas tá aí pra ser vivida  
Ninguém sabe a verdade, mas nunca será tarde...  
...Lutar por uma causa, amar, criar um filho  
Compreender o ego ou buscar o próprio brilho  
Cada um é o que sobrou de ontem, o que juntou de tudo  
Diretor, protagonista e roteirista do seu mundo  
Vítima ou culpado, castigo ou recompensa  
Esteja em nós o nosso reino, perdoai-nos tanta ofensa”*

*Braza, 2017.*

## DEDICATÓRIA

Dedico aos meus pais, ao meu Pai Geraldo e à minha Mãe Ivanilda, que nunca desistiram de mim, que em nenhum momento deixaram de lutar pelo seu filho. Uma graduação, um mestrado e uma qualificação de uma tese não me tornam acima de qualquer coisa, mas é uma vitória minha e de vocês. E se eu estou aqui e consegui ser doutor é por conta de vocês.

## AGRADECIMENTOS

Chegar aqui não foi muito fácil, mas eu poderia ter conquistado mais. Porém não só de conquistas científicas um doutorado é feito, é às vezes de conquistas pessoais, de um amadurecimento como pesquisador durante e após do doutorado. É de uma busca por resultados relevantes para a sociedade e para a comunidade científica, mas também de uma busca de se autoconhecer e se descobrir como pesquisador. Gostaria de agradecer a todos que colaboraram (direta e indiretamente) para que esse trabalho fosse possível.

Aos meus pais, Geraldo e Ivanilda, que acreditaram em mim e me apoiaram em todas as conquistas de minha vida.

À Natália, ao meu anjinho, que esteve comigo em todo esse tempo, que foi luz, que foi parceria e que me faz crescer sempre. Ao capote, meu companheiro de quatro patas, querendo ou não querendo esteve comigo, que dormiu, me esperou e no final a gente brincou muito.

Agradeço, muito, ao Prof. Eduardo Richter não somente pela orientação, mas pela dedicação, paciência, confiança e conhecimentos transmitidos e investidos. Um exemplo de profissional a ser seguido. Com certeza sem o senhor eu não teria chegado até aqui, não só ter amadurecido cientificamente (desde o mestrado), mas como pessoa também. Que mesmo estando longe de Uberlândia me apoiou e confiou que os objetivos do projeto seriam alcançados. Desculpe-me se eu tiver decepcionado cientificamente de alguma maneira o senhor.

Aos professores André Luiz dos Santos e Regina Massako Takeuchi pela recepção em Ituiutaba e ao GPMEL. Vocês foram fundamentais na continuidade do meu projeto de doutorado, nas discussões e nas contribuições fundamentais para a continuidade das minhas atividades.

Ao professor Rodrigo Muñoz, pelos ensinamentos, apoio e aconselhamentos nas questões da pós-graduação.

À Professora Aline, minha orientadora durante a iniciação científica.

Aos meus amigos da vida. Igor, Jomps e primo (Murylo). As amizades da graduação Renan (meu irmão), Rafa, Rô, Mah, Laís e Tricya. A vocês eu agradeço e muito.

Aos laboratórios NuPE e GPMEL. Aos companheiros de labuta diária, seja dia de semana ou até final de semana, Weberson, Thiago da Costa Oliveira (Patrício e ou Thi) xsk, Ana, ruth, Jhonnys, Diele, Lauro, Aninha, Allyson, Marcos e mais tantos outros que eu considero muito. Todos que participaram ou são do NuPE e do GPMEL contribuíram muito para o que sou hoje profissionalmente.

Ao Instituto de Química (IQ-UFU) e a todos aos mestres e doutores que foram muito importantes nessa longa jornada.

Ao Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal (ICENP-UFU), local onde eu trabalho, em nome dos Professores Hugo e Rosana, que foram muito acolhedores e entenderam as minhas necessidades como servidor/doutorando.

Aos membros da banca pela aceitação e contribuições a serem concedidas para o aprimoramento deste trabalho.

À CAPES, ao CNPq e à FAPEMIG pelo apoio financeiro.

E por fim... a mim. Foram quatro anos de muito aprendizado, de conquistas e desenvolvimento.

Que o texto que todos vão ler seja claro, objetivo, de boa relevância científica e que vá contribuir de alguma maneira para o desenvolvimento científico da nossa comunidade.

Eu lutei, nunca deixei de lutar...

**GLOSSÁRIO DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

A - Ampere

a – Coeficiente linear da curva de calibração;

ac - Corrente alternada (do inglês *alternating corrente*);

b – Inclinação da curva de calibração;

BIA – Análise por injeção em batelada (do inglês, *batch injection analysis*);

C – Capacitância;

$C_{de}$  – Capacitância da dupla camada elétrica;

CME – Eletrodo quimicamente modificado (do inglês, *chemical modified electrode*);

CNT – Nanotubo de carbono (do inglês, *carbon nanotube*);

MWCNT – Nanotubo de carbono de paredes múltiplas (do inglês, *multiwalled carbon nanotube*);

SWCNT – Nanotubo de carbono de paredes simples (do inglês, *single walled carbon nanotube*);

CPE – Elemento de fase constante (do inglês *constant phase element*);

CT - Catecol

CV – Voltametria cíclica (do inglês, *cyclic voltammetry*);

DA – Dopamina;

E – Potencial;

$E_{dep}$  – Potencial de deposição;

$E_p$  – Potencial de pico;

$\Delta E$  – Amplitude de potencial;

$\Delta E_s$  – Incremento de potencial;

$\Delta E_p$  – diferença de potencial de pico;

EA – Eletrodo auxiliar;

EIS – Espectroscopia de impedância eletroquímica (do inglês, *Electrochemical impedance spectroscopy*);

ER – Eletrodo de referência;

$f$  – frequência de aplicação do pulso de potencial;

FGS – Folha de Grafite Flexível (do inglês, *Flexible Graphite Sheet*)

FL – Faixa linear;

GCE/GC – Eletrodo de carbono vítreo (do inglês, *glassy carbon electrode*);

GS – Folha de Graphite (do inglês, *graphite sheet*)

HOPG – Grafite pirolítico altamente ordenado (do inglês, *Highly oriented pyrolytic graphite*);

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês, *High performance liquid chromatography*)

HT – Hi-Tech Carbon

HT1 - Hi-Tech Carbon 1 (0,32 mm de espessura)

HT2 - Hi-Tech Carbon 2 (0,52 mm de espessura)

I – Corrente;

$I_c$  – Corrente capacitiva;

$I_f$  – Corrente faradaica;

$I_p$  – Corrente de pico;

$I_{pa}$  – Corrente de pico anódica;

$I_{pc}$  – Corrente de pico catódica;

$k^0$  – constante taxa de transferência de elétrons;

L – Laird

L1 – Laird 1 (0,13 mm de espessura);

L2 – Laird 2 (0,25 mm de espessura);

LD – Limite de detecção;

LQ – Limite de quantificação;

P – Panasonic;

P1 – Panasonic 1 (0,025 mm de espessura);

P2 – Panasonic 2 (0,05 mm de espessura);

P3 – Panasonic 3 (0,07 mm de espessura);

P4 – Panasonic 4 (0,1 mm de espessura);

PGS - Folha de Grafite Piro-lítica (do inglês, *Pyrolytic Graphite Sheet*);

PQ - Paraquat

NG – Grafite Natural (do inglês, *natural graphite*);

rpm - rotação por minuto;

RSD – Desvio padrão relativo do inglês, *Relative standard deviation*);

$r$  – coeficiente de correlação linear da curva de calibração;

R – Resistência;

$R_e/R_\Omega/R_s$  – Resistência do eletrólito, ôhmica, solução;

$R_L$  – Resistência Limite;

$R_{tc}$  – Resistência à transferência de carga;

SL - Shandong Longteng

SL1 – Shandong Longteng 1 (0,10 mm de espessura);

SL2 – Shandong Longteng 2 (0,22 mm de espessura);

SL3 - Shandong Longteng 3 (1,45 mm de espessura);

SPE – Eletrodo impresso (do inglês, *Screen-Printed Electrode*);

SWV – Voltametria de onda quadrada (do inglês *Square wave voltammetry*);

SWASV - Voltametria de redissolução anódica por onda quadrada (do inglês, *square wave anodic stripping voltammetry*);

t - Tempo

$t_{dep}$  – Tempo de deposição;

$t_{cond}$  – Tempo de condicionamento;

TBHQ – Terc-butil hidroquinona;

TGS - Folha de Grafite Térmica (do inglês, *Thermal Graphite Sheet*);

W – Largura de base do pico

$W_{1/2}$  – Largura de pico a meia altura

Z – Impedância;

$Z'$  – Impedância real;

$Z''$  – Impedância imaginária;

$Z_w$  – Impedância de Warburg;

v – Velocidade de varredura.

$\emptyset$  – Diâmetro;

## SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO.....	20
1.1 - CONSIDERAÇÕES INICIAIS .....	20
1.2 - FOLHAS DE GRAFITE.....	21
1.2.1 - <i>Grafite</i> .....	21
1.2.2 - <i>Uma abordagem geral sobre folhas de grafite: tipos, fabricações e indagações</i>	24
1.2.3 - <i>Folhas de grafite e a eletroanalítica</i> .....	32
1.3 - ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS.....	36
1.3.1 - <i>Uma breve abordagem sobre nanotubos de carbono de paredes múltiplas e sua aplicação na eletroanalítica</i> .....	36
1.3.2 - <i>Folhas de grafite modificadas com MWCNT</i> .....	38
1.4 - ANALITOS DE INTERESSE.....	39
1.5 - OBJETIVOS.....	44
2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	45
2.1 - REAGENTES E SOLUÇÕES.....	45
2.1.1 - <i>Eletrólitos de suporte</i> .....	46
2.1.2 - <i>Soluções Padrão</i> .....	46
2.2 - INSTRUMENTAÇÃO .....	47
2.3 - CÉLULAS ELETROQUÍMICAS PARA MEDIDAS ESTACIONÁRIAS E PARA INJEÇÃO POR BATELADA .....	48
2.4 - ELETRODOS.....	51
2.4.1 - <i>Eletrodos de folha de grafite (FG) e carbono vítreo (GC)</i> .....	51
2.4.2 - <i>Preparação do eletrodo modificado com nanotubos de carbono</i> .....	51
2.4.3 - <i>Demais eletrodos usados no trabalho</i> .....	52
2.4.4 - <i>Limpeza dos eletrodos de trabalho</i> .....	53
2.4.5 - <i>Preparação de amostra de urina sintética</i> .....	54
3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	55
3.1 - CONHECENDO AS DIFERENTES FOLHAS DE GRAFITE E A PERFORMANCE ANALÍTICA.....	55
3.1.1 - <i>Estudos por voltametria cíclica e imagens</i> .....	55
3.1.2 - <i>MEV e Raman</i> .....	61
3.2 - ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DAS FOLHAS DE GRAFITE EM MEIO DE ALGUNS ELETROLITOS DE SUPORTE.....	64
3.3 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DESEMPENHOS VOLTAMÉTRICOS DE FOLHA DE GRAFITE (PANASONIC - P3) E DO ELETRODO DE CARBONO VÍTREO .....	71
3.4 - DESEMPENHO EM ANÁLISES ELETROQUÍMICAS .....	77
3.4.1 - <i>Curva de calibração para catecol</i> .....	77

3.4.2 -	<i>Curva de calibração para determinação de vanilina.....</i>	79
3.4.3 -	<i>Curvas de calibração para cádmio e chumbo.....</i>	81
3.4.4 -	<i>Análise de dopamina em urina sintética.....</i>	84
3.5 -	USO DE FOLHAS DE GRAFITE COMO SUBSTRATOS CONDUTORES NA CONSTRUÇÃO DE ELETRODOS MODIFICADOS COM NANOTUBOS DE CARBONO .....	87
3.5.1 -	<i>Fotografias comuns e imagens de MEV.....</i>	87
3.5.2 -	<i>Estudos por impedância eletroquímica e voltametria cíclica.....</i>	91
3.5.3 -	<i>Cálculo de área ativa – folhas de grafite sem modificação x folhas de grafite modificadas com MWCNT.....</i>	100
3.6 -	DESEMPENHO ELETROANALÍTICO DOS ELETRODOS MODIFICADOS VERSUS NÃO MODIFICADOS.....	105
3.6.1 -	<i>Curvas amperométricas para Dopamina em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.....</i>	107
3.6.2 -	<i>Curvas voltamétricas para paraquat em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.....</i>	118
4 -	CONCLUSÕES.....	124
5 -	BIBLIOGRAFIA.....	126

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Estrutura cristalina da grafite, forma hexagonal com sequências de camadas ABAB. ....	22
<b>Figura 2</b> - Representação esquemática de um plano basal e de borda em uma superfície de HOPG. ....	23
<b>Figura 3</b> - HOPG de diferentes fabricantes .....	25
<b>Figura 4</b> - (A) – Vista esquemática de filmes de grafite obtidos com outros processos de manufatura. (B) – Vista esquemática de filmes de grafite obtidos com o processo de manufatura da Panasonic. ....	27
<b>Figura 5</b> - Diagramas esquemáticos de uma a) grafite expandido e b) “pilha” de PGS..	28
<b>Figura 6</b> - Voltamogramas cíclicos registrados na presença de $3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $[\text{IrCl}_6]^{3-/2-}$ em meio de $6 \text{ mol L}^{-1}$ de LiCl. $v = 1 \text{ V s}^{-1}$ . ....	32
<b>Figura 7</b> - Estrutura molecular do catecol .....	39
<b>Figura 8</b> - Estrutura molecular da vanilina .....	40
<b>Figura 9</b> - Estrutura molecular da dopamina .....	41
<b>Figura 10</b> - Estrutura molecular da paraquat .....	42
<b>Figura 11</b> - Representação esquemática da montagem de eletrodos de folha de grafite: (A) Substrato de folha de grafite; (B) posicionamento de um pedaço de folha de grafite ( $1 \times 1 \text{ cm}$ ) na célula impressa em 3D (área do eletrodo definida pelo diâmetro do O-ring); (C) vista interna da célula impressa em 3D; (D) vista superior da célula impressa em 3D com a folha de grafite como eletrodo de trabalho na parte inferior da célula. (1) Base de placa metálica para contato elétrico do eletrodo de trabalho; (2) parafusos impressos em 3D; (3) eletrodo auxiliar; (4) eletrodo de referência miniaturizado. ....	48
<b>Figura 12</b> - (A) Esquema da célula impressa em 3D (vista de corte transversal) usado nas análises eletroquímicas empregando o procedimento de análise por injeção em batelada (BIA), ; (B) Componentes da célula impressa em 3D: (1) corpo da célula, (2) tampa inferior, (3) parafusos, (4) tampa superior; (5) adaptador para a micropipeta eletrônica; (6) O-rings com 2 diâmetros internos diferentes: 5,28 mm e 7,65 mm; e (7) placa de aço (para contato elétrico dos eletrodos de trabalho por sua parte inferior). ....	49
<b>Figura 13</b> - Fotografias da preparação do eletrodo modificado de folha de grafite (P3) com nanotubos de carbono (nf-SD-MWCNT). (A) eletrodo antes da modificação, (B) 30 $\mu\text{L}$ da dispersão de nanotubos de carbono sobre o eletrodo de folha de grafite (marca branca na gota é referente a reflexo da luz ambiente no momento da aquisição da imagem) e (C) eletrodo modificado. ....	52
<b>Figura 14</b> - (A) Eletrodo auxiliar e (B) eletrodo de referência. ....	53
<b>Figura 15</b> - (A) Voltamogramas cíclicos obtidos sem (---) e com (—) a presença de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ com diferentes eletrodos de trabalho: <b>P1 (1)</b> , <b>P2 (2)</b> , <b>P3 (3)</b> e <b>P4 (4)</b> . Velocidade de varredura: $50 \text{ mV s}^{-1}$ ; Incremento de potencial: $5 \text{ mV}$ ; Eletrólito suporte: $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Imagens dos respectivos eletrodos. ....	56

**Figura 16** - (A) Voltamogramas cíclicos obtidos sem (---) e com (—) a presença de  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> em diferentes eletrodos de trabalho: **L1 (5)**, **L2 (6)**, **HT1 (7)** e **HT2 (8)**. Velocidade de varredura: 50 mV s<sup>-1</sup>; Incremento de potencial: 5 mV; Eletrólito suporte: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. (B) Imagens dos respectivos eletrodos. .... 57

**Figura 17** - (A) Voltamogramas cíclicos obtidos sem (---) e com (—) a presença de  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> em diferentes eletrodos de trabalho: **SL1 (9)**, **SL2 (10)**, **SL3 (11)** e **GC (8)**. Velocidade de varredura: 50 mV s<sup>-1</sup>; Incremento de Potencial: 5 mV; Eletrólito suporte: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. (B) Imagens dos respectivos eletrodos. .... 58

**Figura 18** - (A) Espectros Raman obtidos para os eletrodos: P4, P3, P2 e P1 e (B) respectivas imagens de MEV..... 61

**Figura 19** - (A) Espectros Raman e (B) imagens de MEV obtidos para os eletrodos: **SL3**, **SL2**, **SL1** e **HT2** respectivamente..... 62

**Figura 20** - Voltamogramas cíclicos obtidos sem (---) e com (—) a presença de  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> em diferentes eletrólitos de suporte usando folha de grafite P3. Velocidade de varredura: 50 mV s<sup>-1</sup>; Incremento de Potencial: 5 mV; (A) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>; (B) Tampão Acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 4,7; (C) Tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 7,0 e (D) NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. .... 65

**Figura 21** - Voltamogramas cíclicos obtidos sem (---) e com (—) na presença de  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> em diferentes eletrólitos de suporte usando folha de grafite HT2. Velocidade de varredura: 50 mV s<sup>-1</sup>; Incremento de Potencial: 5 mV; (A) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>; (B) Tampão acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 4,7; (C) Tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 7,0 e (D) NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>..... 66

**Figura 22** - Estudo de intervalos úteis de potencial para os eletrólitos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH = 1); Tampão Acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH = 4,7); Tampão Fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH = 7,0) e NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH = 14). Para os eletrodos (A) **P3** e (B) **HT2**. .... 67

**Figura 23** - Voltamogramas cíclicos registrados sem (---) e com (—) a presença de  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> em diferentes eletrodos: **(A) P3**, **(B) GC**, **(C) HT2**, **(D) SL2**. Velocidade de varredura: 50 mV s<sup>-1</sup>; Incremento de potencial: 5 mV; Eletrólito: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> em metanol..... 69

**Figura 24** - Voltamogramas cíclicos obtidos sem (---) e com (—) a presença de : (A)  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> em meio de tampão fosfato 0,1M pH 7,0; (B)  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>; e (C) Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> em metanol. Eletrodos de trabalho: **P3** e **GC**. Velocidade de varredura: 50 mV s<sup>-1</sup>; Incremento de potencial: 5 mV..... 72

**Figura 25** - (A) Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura para os eletrodos **P3** e **GC** em solução de  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> em meio de tampão fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 7,0. Velocidades de varredura: 250, 225, 200, 175, 150, 125, 100, 75, 50, 25 e 10 mV s<sup>-1</sup>. Incremento de Potencial: 5 mV. (B) Relação entre correntes de pico anódica (▪) e catódica (◻) com a raiz quadrada da velocidade de varredura. .... 74

**Figura 26** - Voltamogramas cíclicos obtidos sem (---) e com (—)  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de catecol em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Eletrodo de trabalho: **P3**; velocidade de varredura: 50 mVs<sup>-1</sup>; incremento de potencial: 5mV..... 78

**Figura 27** - (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos após a adição de concentrações crescentes ( $4 - 440 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) de catecol em triplicata. (B) Curva de calibração obtida com dados a partir de (A). Eletrólito:  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; Incremento de potencial:  $5 \text{ mV}$ ; amplitude:  $50 \text{ mV}$ ; tempo de modulação:  $50 \text{ ms}$ ; tempo de equilíbrio:  $10 \text{ s}$ . ..... 78

**Figura 28** - Voltamogramas cíclicos obtidos sem (---) e com (—) a presença de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de vanilina em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Eletrodo de trabalho: **P3**. Velocidade de varredura:  $50 \text{ mVs}^{-1}$ ; incremento de potencial:  $5 \text{ mV}$ . ..... 79

**Figura 29** - (A) Voltamogramas de redissolução adsortiva por onda quadrada obtidos para concentrações crescentes de vanilina ( $2, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 75$  e  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) com eletrodo de folha de grafite (P3) sem modificação. (B) Curva de calibração obtida. Condições experimentais: Eletrólito:  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; tempo de adsorção  $120 \text{ s}$  em OCP (potencial do circuito aberto, do inglês *open circuit potencial*); frequência:  $25 \text{ Hz}$ ; incremento de potencial:  $8 \text{ mV}$ ; amplitude de pulso:  $30 \text{ mV}$ ; tempo de equilíbrio:  $10 \text{ s}$ . ..... 81

**Figura 30** - Voltamogramas de redissolução anódica por onda quadrada de solução contendo  $80 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , com eletrodo **P3**. Condições experimentais: Eletrólito: tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH  $4,7$ ; tempo e potencial de deposição:  $180 \text{ s}$  e  $-1,5 \text{ V}$ ; tempo e potencial de condicionamento:  $60 \text{ s}$  e  $+0,6 \text{ V}$ ; frequência:  $20 \text{ Hz}$ ; incremento de potencial:  $2,0 \text{ mV}$ ; amplitude de pulso:  $20 \text{ mV}$ ; tempo de equilíbrio:  $15 \text{ s}$ . ..... 82

**Figura 31** - (A) Voltamogramas de redissolução anódica por onda quadrada obtidas com eletrodo **P3** em soluções contendo concentrações crescentes de Cd e Pb ( $40, 80, 120, 160, 200, 240$  e  $280 \mu\text{g L}^{-1}$  dos dois metais. (B) Curvas de calibração. Demais condições experimentais idênticas as da Figura 28 ..... 83

**Figura 32** - Voltamogramas cíclicos obtidos sem (---) e (—) na presença de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de dopamina em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Usando como eletrodo de trabalho: **P3**. Velocidade de varredura:  $50 \text{ mVs}^{-1}$ ; incremento de potencial:  $5 \text{ mV}$ . ..... 84

**Figura 33** - (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos pela adição de concentrações crescentes ( $4 - 440 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) de dopamina em triplicata. (B) Curva de calibração obtida a partir de A. Eletrólito:  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; Incremento de potencial:  $5 \text{ mV}$ ; amplitude:  $50 \text{ mV}$ ; tempo de modulação:  $50 \text{ ms}$ ; tempo de equilíbrio:  $10 \text{ s}$ . ..... 85

**Figura 34** - (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos pela adição de padrão de dopamina na análise de uma amostra de urina (B) Curvas de calibração obtida a partir de A. .... 86

**Figura 35** - Imagens fotográficas de três eletrodos (P3, L1 e HT2) sem e com modificação com  $30 \mu\text{L}$  de uma suspensão contendo  $1 \text{ mg}$  de nf-SD-MWCNT em  $1 \text{ mL}$  de DMF. Todos os eletrodos com aproximadamente  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$  de tamanho. .... 88

**Figura 36** - Imagens de MEV de três eletrodos (P3, L1 e HT2) sem e com modificação com  $30 \mu\text{L}$  de uma suspensão contendo  $1 \text{ mg}$  de nf-SD-MWCNT em  $1 \text{ mL}$  de DMF. .... 88

**Figura 37** - Imagens mostrando as marcas geradas nos substratos de papel após a pressão mecânica feita com o O-ring de borracha na célula eletroquímica. Todos os eletrodos com aproximadamente  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$  de tamanho. .... 90

**Figura 38** - Variação de potencial aplicado no experimento de impedância (\*) para impedância total (Z), Bode Modulus, em diferentes potenciais de (-0,8 a 0,4V) em 1 Hz (frequência) em solução de  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  (cloreto de hexa(amin)rutênio)  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7. Condições experimentais de espectroscopia de impedância eletroquímica: potenciais aplicados (-0,8 a 0,4V), faixa de frequência ( $50 \times 10^3$  a 1 Hz), amplitude (10 mV) e frequência por década (10). E voltamograma cíclico (—) obtido para eletrodo P3. Velocidade de varredura:  $50 \text{ mVs}^{-1}$ ; incremento de potencial: 5mV. .... 91

**Figura 39** - 1ª derivada do voltamograma cíclico (pico catódico) da Figura 35. .... 92

**Figura 40** - Circuito elétrico equivalente de Randles (A) típico e (B) modificado. .... 94

**Figura 41** - (A) Voltamogramas cíclicos, (B) Nyquist típico, (C) Bode Modulus e (D) Bode Phase. Obtidos para eletrodos **P3 (preto)** e **P3/MWCNT (azul)**; solução de  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$   $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; eletrólito suporte: Tampão Fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7; incremento de potencial: 5mV; potencial fixado em +0,180 V para estudos impedimétricos. .... 95

**Figura 42** - (A) Voltamogramas cíclicos, (B) Nyquist típico, (C) Bode Modulus e (D) Bode Phase. Obtidos para eletrodos **L1 (rosa)** e **L1/MWCNT (verde)** solução de  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$   $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; eletrólito suporte: Tampão Fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7; incremento de potencial: 5mV; potencial fixado em +0,180 V para estudos impedimétricos. .... 96

**Figura 43** - (A) Voltamogramas cíclicos, (B) Nyquist típico, (C) Bode Modulus e (D) Bode Phase. Obtidos para eletrodos **HT2 (vinho)** e **HT2/MWCNT (laranja)** solução de  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$   $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; eletrólito suporte: Tampão Fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7; incremento de potencial: 5mV; potencial fixado em +0,180 V para estudos impedimétricos. .... 97

**Figura 44** - Voltamogramas cíclicos obtidos na presença de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  em meio de Tampão Fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7. Usando como eletrodos de trabalho: (A e B) **P3 (preto)**, **L1 (rosa)** e **HT2 (vinho)**; (C e D) **P3/MWCNT (azul)**, **L1/MWCNT (verde)** e **HT2/MWCNT (laranja)**. Condições de voltametria cíclica: velocidade de varredura:  $50 \text{ mVs}^{-1}$ ; incremento de potencial: 5mV. .... 98

**Figura 45** - Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura (25, 50, 75, 100, 150, 200 e  $250 \text{ mV s}^{-1}$ ) (A e C). Relação entre corrente de pico anódica e (B e D) catódica com a raiz quadrada da velocidade de varredura. Eletrodos **P3 (preto)** e **P3/MWCNT (azul)**; solução de  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$   $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; eletrólito suporte: Tampão Fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7; incremento de potencial: 5mV. .... 101

**Figura 46** - Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura (25, 50, 75, 100, 150, 200 e  $250 \text{ mV s}^{-1}$ ) (A e C). Relação entre corrente de pico anódica e (B e D) catódica com a raiz quadrada da velocidade de varredura. Eletrodos **L1 (rosa)** e **L1/MWCNT (verde)** solução de  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$   $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; eletrólito suporte: Tampão Fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7; incremento de potencial: 5mV. .... 102

**Figura 47** - Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura (25, 50, 75, 100, 150, 200 e  $250 \text{ mV s}^{-1}$ ) (A e C). Relação entre corrente de pico anódica e (B e D) catódica com a raiz quadrada da velocidade de varredura. Eletrodos **HT2 (vinho)** e **HT2/MWCNT (laranja)** solução de  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$   $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; eletrólito suporte: Tampão Fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7; incremento de potencial: 5mV. .... 103

**Figura 48** - Voltamogramas cíclicos obtidos sem (---) e com (—)  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de dopamina em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Eletrodos de trabalho: (A) **P3 (preto)** e **P3/MWCNT (azul)**, (B) **GC (vermelho)** e **GC/MWCNT (violeta)**, (C) **L1 (rosa)** e **L1/MWCNT (verde)** e (D) **HT2 (vinho)** e **HT2/MWCNT (laranja)**. Velocidade de varredura:  $50 \text{ mVs}^{-1}$ ; incremento de potencial:  $5 \text{ mV}$ . .....106

**Figura 49** - Voltamogramas hidrodinâmicos obtidos a partir de amperogramas obtidos com injeções ( $n = 3$ ; valor médio  $\pm$  DP) no sistema BIA de soluções contendo  $10 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  de dopamina. Eletrodos de trabalho: **P3 (preto)** e **P3/MWCNT (azul)**. Potenciais estudados:  $0,0$  a  $1,0 \text{ V}$ . Eletrólito suporte:  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Condições do sistema BIA:  $50 \mu\text{L}$  (volume injetado);  $345 \mu\text{L s}^{-1}$  (velocidade de injeção). Sem agitação. ....108

**Figura 50** - Relação dos voltamogramas cíclicos obtidos da Figura 48(A) e os voltamogramas hidrodinâmicos obtidos da Figura 49. (A) **P3 (preto)** e (B) **P3/MWCNT (azul)**. .....109

**Figura 51** - A) Efeitos do volume injetado ( $10$  a  $100 \mu\text{L}$ ) e (B) velocidade de injeção no sistema BIA para oxidação de dopamina ( $10 \mu\text{M}$ ). Corrente média + desvio padrão Potencial aplicado:  $0,55 \text{ V}$ ; eletrodo de trabalho: **P3/MWCNT**; volume injetado:  $50 \mu\text{L}$  (A); velocidade de injeção:  $345 \mu\text{L s}^{-1}$  (B); eletrólito de suporte:  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Sem agitação. ....110

**Figura 52** - Repetibilidade ( $n = 10$ ) obtida no sistema BIA para oxidação de dopamina à  $10 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . Potencial aplicado:  $+0,55 \text{ V}$ . Eletrodos de trabalho: **P3 (preto)** e **P3/MWCNT (azul)**.; volume injetado:  $50 \mu\text{L}$ ; velocidade de Injeção:  $345 \mu\text{L s}^{-1}$ ; eletrólito suporte:  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Sem agitação. ....111

**Figura 53** - Curvas de calibração obtidas com os eletrodos em estudo acoplados ao sistema BIA e injeções de soluções contendo concentrações crescentes de  $1$  a  $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$  de Dopamina. Eletrodos de trabalho: (A) **P3 (preto)** e **P3/MWCNT (azul)**, (B) **GCE (vermelho)** e **GCE/MWCNT (violeta)**, (C) **L1 (rosa)** e **L1/MWCNT (verde)** e (D) **HT2 (vinho)** e **HT2/MWCNT (laranja)**. Potencial aplicado:  $+0,55 \text{ V}$ . volume injetado:  $50 \mu\text{L}$ ; velocidade de Injeção:  $345 \mu\text{L s}^{-1}$ ; eletrólito suporte:  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Sem agitação. ....112

**Figura 54** - Curvas de calibração obtidas com os eletrodos em estudo acoplados ao sistema BIA e injeções de soluções contendo concentrações crescentes de  $1$  a  $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$  de dopamina. Eletrodos de trabalho: (A) **P3 (preto)** e **P3/MWCNT (azul)**, (B) **GCE (vermelho)** e **GCE/MWCNT (violeta)**, (C) **L1 (rosa)** e **L1/MWCNT (verde)** e (D) **HT2 (vinho)** e **HT2/MWCNT (laranja)**. Potencial aplicado:  $+0,75 \text{ V}$ . volume injetado:  $50 \mu\text{L}$ ; velocidade de injeção:  $345 \mu\text{L s}^{-1}$ ; eletrólito suporte:  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Sem agitação. ....113

**Figura 55** - Sinal registrado para a linha base no sistema BIA referente a Figura 51 dos eletrodos em estudo. (A) **P3 (preto)** e **P3/MWCNT (azul)**, (B) **GCE (vermelho)** e **GCE/MWCNT (violeta)**, (C) **L1 (rosa)** e **L1/MWCNT (verde)** e (D) **HT2 (vinho)** e **HT2/MWCNT (laranja)**. .....115

**Figura 56** - Voltamogramas cíclicos obtidos sem (---) e com (—)  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de paraquat em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Usando como eletrodos de trabalho: (A) **P3 (preto)** e **P3/MWCNT (azul)**. Velocidade de varredura:  $50 \text{ mVs}^{-1}$ ; incremento de potencial:  $5 \text{ mV}$ . .....116

- Figura 57** - Voltamograma por onda quadrada de solução contendo  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  de paraquat, com eletrodo P3/MWCNT. Eletrólito:  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .  $f = 35 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 100 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ . .....117
- Figura 58** - (A) Triplicata de voltamogramas de onda quadrada sem (0 s) e com agitação (30 s) para  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  de paraquat. (B) Relação entre corrente de pico e o tempo agitação em potencial de circuito aberto para  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  paraquat, Eletrodo: **P3/MWCNT (azul)**. Eletrólito:  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .  $f = 35 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 100 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ . ....118
- Figura 59** - (A) Voltamogramas de onda quadrada obtidos para  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  de paraquat, em diferentes frequências de aplicação de pulsos de potencial (B) Relação entre corrente de pico e a frequência de aplicação de potencial. (C) Relação entre corrente de pico e raiz quadrada de aplicação de frequência. Eletrólito:  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ . .....119
- Figura 60** - (A) Relação  $I_p/W_{1/2}$  vs.  $f$ . (B e C) Relações entre potencial de pico e frequência de aplicação dos pulsos de potencial para  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  paraquat, obtidas a partir dos voltamogramas da Figura 57 (A). (B):  $E_p$  vs.  $f$ , (C):  $E_p$  vs.  $\log f$ . .....120
- Figura 61** - (A): Voltamogramas de onda quadrada obtidos para paraquat,  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ , em função da variação nos valores de amplitude de pulso de potencial aplicados. (B): Relação entre corrente de pico e amplitude de pulsos. Eletrólito:  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .  $f = 35 \text{ s}^{-1}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ . .....120
- Figura 62** - Voltamogramas obtidos para redução de  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  de paraquat em diferentes valores de incremento de varredura de potenciais. (B) Relação entre a corrente de pico e a variação do incremento de varredura. Eletrólito:  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .  $f = 35 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 100 \text{ mV}$ . .....121
- Figura 63** - Curvas de calibração por voltametria de onda quadrada de soluções contendo concentrações crescentes de  $0,2$  a  $1 \mu\text{mol L}^{-1}$  de paraquat. Eletrodos de trabalho: (A) **P3 (preto)** e **P3/MWCNT (azul)**. Eletrólito:  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .  $f = 35 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 100 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ . tempo de agitação (limpeza) = 30s. ....122

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> -Lista de reagentes utilizados na preparação de eletrólitos e amostras nos experimentos.....	45
<b>Tabela 2</b> -Eletrodos de trabalho estudados ao longo desse trabalho .....	51
<b>Tabela 3</b> - Valores de corrente de pico anódico e catódico ( $i_{pa}$ e $i_{pc}$ ), razão entre as correntes de pico anódico e catódico, valores de potencial de pico anódico e catódico ( $E_{pa}$ e $E_{pc}$ ) e diferença entre os potenciais de pico ( $\Delta E$ ) obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos das Figuras 15A-17A. ....	59
<b>Tabela 4</b> -Valores de corrente de pico anódica e catódica ( $i_{pa}$ e $i_{pc}$ ), razão de pico anódico sobre catódico, valores de potencial de pico anódico e catódico ( $E_{pa}$ e $E_{pc}$ ) e diferença de potenciais de pico. Obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos da Figura 20 para os diferentes eletrólitos na folha de grafite P3. ....	65
<b>Tabela 5</b> -Valores de corrente de pico anódica e catódica ( $i_{pa}$ e $i_{pc}$ ), razão de pico anódico sobre catódico, valores de potencial de pico anódico e catódico ( $E_{pa}$ e $E_{pc}$ ) e diferença de potenciais de pico. Obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos da Figura 21 para os diferentes eletrólitos na folha de grafite HT2.....	66
<b>Tabela 6</b> -Valores de janela de potencial para cada eletrólito utilizado, dados obtidos a partir da Figura 22. ....	68
<b>Tabela 7</b> -Valores de corrente de pico anódica e catódica ( $i_{pa}$ e $i_{pc}$ ), razão de pico anódico sobre catódico, valores de potencial de pico anódico e catódico ( $E_{pa}$ e $E_{pc}$ ) e diferença de potenciais de pico. Obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos da Figura 23. ....	69
<b>Tabela 8</b> - Valores de corrente de pico anódica e catódica ( $i_{pa}$ e $i_{pc}$ ), razão entre as correntes de pico anódico sobre catódico, valores de potencial de pico anódico e catódico ( $E_{pa}$ e $E_{pc}$ ) e diferença de potenciais de pico. Obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos da Figura 22. ....	72
<b>Tabela 9</b> -Estimativa de área efetiva dos eletrodos em estudo empregando-se $Ru(NH_3)_6]Cl_2$ a sonda eletroquímica. ....	75
<b>Tabela 10</b> - Características analíticas obtidas a partir dos dados da Figura 27 e comparação com outros trabalhos da literatura para a determinação de catecol. ....	79
<b>Tabela 11</b> - Características analíticas obtidas a partir dos dados da Figura 29 e comparação com resultados de outros trabalhos da literatura para a determinação de vanilina. ....	81
<b>Tabela 12</b> - Características analíticas obtidas a partir dos resultados da Figura 31 e comparação com outros trabalhos da literatura para a determinação de cádmio. ....	83
<b>Tabela 13</b> - Características analíticas obtidas a partir dos dados da Figura 31 e comparação com outros trabalhos da literatura para a determinação de chumbo. ....	83
<b>Tabela 14</b> - Características analíticas obtidas a partir dos dados da Figura 33 e comparação com outros trabalhos da literatura para a determinação de dopamina. ..	85

<b>Tabela 15</b> - Concentrações de dopamina encontradas em amostra de urina sintética e os respectivos valores de recuperação (n = 3).....	86
<b>Tabela 16</b> - Valores dos parâmetros principais dos elementos de circuito equivalentes obtidos pelo ajuste dos espectros EIS para os eletrodos P3 e P3/MWCNT, referente a Figura 41. ....	95
<b>Tabela 17</b> - Valores dos parâmetros principais dos elementos de circuito equivalentes obtidos pelo ajuste dos espectros EIS para os eletrodos L1 e L1/MWCNT, referente a Figura 42. ....	96
<b>Tabela 18</b> - Valores dos parâmetros principais dos elementos de circuito equivalentes obtidos pelo ajuste dos espectros EIS para os eletrodos <b>HT2</b> e <b>HT2/MWCNT</b> , referente a Figura 43. ....	97
<b>Tabela 19</b> - Valores de corrente de pico anódica e catódica (ipa e ipc), razão de pico anódico sobre catódico e diferença de potenciais de pico ( $\Delta E$ ). Obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos da Figura 44. ....	98
<b>Tabela 20</b> - Valores de b (coeficiente angular) obtidos a partir da Figura 45 para três eletrodos distintos. Além de média, desvio padrão relativo e RSD. ....	101
<b>Tabela 21</b> - Valores de b (coeficiente angular) obtidos a partir da Figura 46 para três eletrodos distintos. Além de média, desvio padrão relativo e RSD. ....	102
<b>Tabela 22</b> - Valores de b (coeficiente angular) obtidos a partir da Figura 47 para três eletrodos distintos. Além de média, desvio padrão relativo e RSD. ....	103
<b>Tabela 23</b> - Estimativa de área ativa dos eletrodos em estudo .....	104
<b>Tabela 24</b> - Valores de corrente de pico anódica e catódica (ipa e ipc), razão entre as correntes de pico anódico sobre catódico, valores de potencial de pico anódico e catódico (Epa e Epc) e diferença entre os potenciais de pico. Os dados foram obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos da Figura 48 (A-D).....	106
<b>Tabela 25</b> - Características analíticas obtidas com os respectivos resultados da Figura 53 (Potencial aplicado: +0,55 V).....	112
<b>Tabela 26</b> - Características analíticas obtidas com os respectivos resultados da Figura 54 (Potencial aplicado: +0,75 V).....	113
<b>Tabela 27</b> - Condições escolhidas dos resultados obtidos das figuras 59 - 62. ....	121
<b>Tabela 28</b> - Características analíticas obtidas a partir dos dados da Figura 61 e comparação com outros trabalhos da literatura para a determinação de paraquat. ..	122

## RESUMO

Folhas flexíveis de grafite, papéis de grafite, folhas de grafite pirolítico ou apenas folhas de grafite são substratos condutores produzidos em grande escala para uso em uma ampla gama de aplicações, como em telecomunicações, iluminação, computadores e periféricos, conversão de energia e semicondutores geradores de calor. Neste trabalho, mostramos, pela primeira vez, que as folhas de grafite (de diferentes fabricantes e diferentes manufaturas) disponíveis comercialmente podem ser utilizadas sem pré-tratamento para a construção de eletrodos descartáveis com excelente desempenho para eletroanálise (comparável ao eletrodo de GC). Onze folhas de grafite diferentes foram avaliadas por diferentes técnicas, como microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman, voltametria cíclica, voltametria de onda quadrada e amperometria. O desempenho dos dispositivos descartáveis foi avaliado usando como sondas eletroquímicas o íon-ferrocianeto, ferroceno, hexaaminrutênio (II), catecol, vanilina e metais (cádmio e chumbo) como analitos modelo. Adicionalmente, o desempenho dos substratos de folhas de grafite também foi estudado na construção de sensores eletroquímicos modificados com nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Imagens microscópicas, estimativa de área ativa e espectroscopia de impedância eletroquímica foram as técnicas escolhidas para a caracterização dos eletrodos modificados em estudo. O desempenho desses eletrodos modificados foi avaliado usando a sonda redox hexaaminrutênio (II), além dos analitos dopamina e paraquat. Ao final, os resultados obtidos revelaram a existência de grandes variações entre as diferentes folhas de grafite disponíveis comercialmente. A qualidade dos resultados obtidos com as folhas de grafite depende do tipo e origem do material selecionado como substrato (espessura, homogeneidade e fabricante). Os resultados indicam que algumas folhas de grafite podem ser substituto promissor para o GCE em aplicações eletroanalíticas, pois tem desempenho similar a este eletrodo, porém com um custo centenas de vezes menor.

**Palavras-chave:** folhas de grafite; papel de grafite; folha de grafite pirolítico; dispositivos eletroquímicos descartáveis; eletrodos modificados; nanotubos de carbono.

## ABSTRACT

Flexible graphite sheets, graphite paper, pyrolytic graphite sheet or just graphite sheet are conductive substrates produced on a large scale for use in a wide range of applications, such as in telecommunications, lighting, computers and peripherals, power conversion and semiconductor heat generating. In this work, we show, for the first time, that commercially available graphite sheets (from different manufacturers and different thicknesses) can be used without pre-treatment for the construction of disposable electrodes with excellent performance for electroanalysis (comparable to glassy carbon electrode). Eleven different graphite sheets were evaluated by different techniques, such as scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy, cyclic voltammetry, square wave voltammetry and amperometry. The performance of the disposable devices was evaluated using the ferrocyanide ion, ferrocene, hexaamminruthenium (II) as redox probes and catechol, vanillin and metals (cadmium and lead) as model analytes. Additionally, the performance of the graphite sheet substrates was also studied for the construction of sensors modified with multi-walled carbon nanotubes. Microscopic images, the estimation of the active area and electrochemical impedance spectroscopy were the techniques selected for the characterization of the modified electrodes. The performance of these modified electrodes was evaluated using the hexaamminruthenium (II) redox probe, and dopamine and paraquat as analytes. At the end, the results obtained revealed the existence of remarkable variations among the different commercially available graphite-shaped sheets. The quality of the results obtained with graphite sheets depends on the type and origin of the material selected as the substrate (thickness, homogeneity, manufacturer). The results indicate that some graphite sheets can be a promising substitute for GCE in electroanalytical applications, as it has similar performance to this electrode, but at a cost hundreds of times lower.

**Keywords:** graphite sheets; graphite paper; pyrolytic graphite sheet; disposable electrochemical devices; modified electrodes; carbon nanotubes.

## 1 - INTRODUÇÃO

### 1.1 - Considerações iniciais

Em estudos eletroquímicos, substratos com elevada condutividade elétrica são imprescindíveis. Assim, um dos primeiros passos em qualquer medição eletroquímica é a seleção do tipo de substrato condutor que será empregado como eletrodo ou sensor. Se o objetivo é a construção de sensores descartáveis, a escolha de substratos condutores de baixo custo e reproduzíveis é necessária. Nesse contexto, substratos à base de carbono têm sido amplamente utilizados em análises eletroquímicas ao longo das últimas décadas (MCCREERY; MCDERMOTT, 2012). Desta forma, o interesse no estudo da transferência de elétrons em materiais à base de carbono tem sido constantemente renovado devido ao desenvolvimento de novos materiais de carbono nos últimos anos (por exemplo, grafeno e nanotubos de carbono) (MCCREERY, 2008; MCCREERY; MCDERMOTT, 2012).

## 1.2 - Folhas de Grafite

Ao longo dos anos, a importância atribuída aos materiais de carbono no emprego como sensores eletroquímicos se deve às suas propriedades intrínsecas, como boa atividade eletrocatalítica para diversas reações de oxirredução, baixas correntes de fundo, química de superfície versátil, boa condutividade elétrica, baixo custo e amplo intervalo útil de potencial (LIU et al., 2016; SCIDA et al., 2011). Algumas limitações comuns sobre o uso de materiais à base de carbono também são relatadas na literatura, como a limitada reprodutibilidade lote-a-lote e a dificuldade de se obter uma descrição abrangente dos materiais pela maioria dos fabricantes (SCIDA et al., 2011).

Dentre esses materiais, as folhas de grafite estão atraindo bastante atenção para o desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos devido ao seu baixo custo, boa condutividade elétrica e grande área superficial. Além disso, alguns recursos adicionais podem ser explorados, como alta uniformidade, alta flexibilidade (corte em padrões exigidos apenas com tesoura) e condutividade elétrica em ambos os lados (ZHANG; DING, 2017), o que torna este material largamente utilizado no campo de conversão de energia eletroquímica e dispositivos de armazenamento.

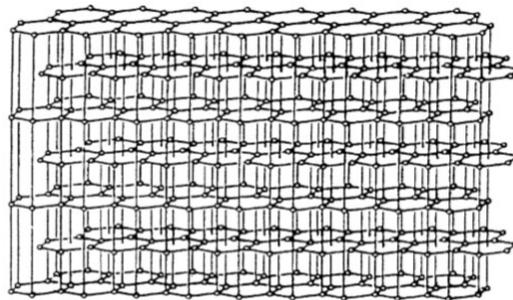
### 1.2.1 - Grafite

O carbono por apresentar diferentes alótropos, variedade de dimensionalidade, existir em diferentes formas (pó, fibras, espumas, compósitos e folhas), se apresenta como um material muito atrativo em aplicações eletroquímicas. As duas formas de carbono elementar mais conhecidas são o diamante e a grafite, dois materiais que possuem características bastante diferentes (BROWNSON; BANKS, 2016; PIERSON, 1993). O diamante é um material transparente e isolante, enquanto a grafite é um material opaco e um ótimo condutor de eletricidade (D'SOUZA; KADISH, 2015; ZOSKI, 2007)

Grafite é uma estrutura de carbono em camadas na qual cada átomo de carbono apresenta hibridização  $sp^2$  e é ligado a outros três átomos de carbono no plano de camada por meio de três ligações sigma e uma ligação  $\pi$ . Este arranjo atômico leva à formação de planos de camadas ou folhas de grafeno com espaçamento de 3,354 Å

(ZOSKI, 2007). Os átomos de carbono também interagem por forças fracas de van der Waals atuando entre as camadas sucessivas permitindo que as camadas de carbono deslizem umas sobre as outras (ANWAR; KAUSAR; MUHAMMAD, 2016). Em termos de morfologia, com poucas exceções, a grafite consiste em partículas policristalinas ou grânulos, independentemente de ser sintética ou natural. Em outras palavras, cada partícula é uma composição de inúmeros cristais individuais. No caso da grafite natural de floco, estes únicos cristais são orientados em um sentido preferido enquanto na grafite sintética esta orientação pode ser mais aleatória. A estrutura cristalina da grafite pode ser descrita como camadas paralelas de anéis hexagonais (Fig. 1). As camadas são posicionadas na maior parte com a sequência de empilhamento ABAB (WISSLER, 2006).

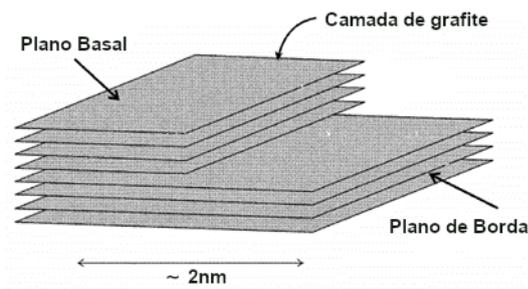
**Figura 1 -** Estrutura cristalina da grafite, forma hexagonal com sequências de camadas ABAB.



Fonte: (WISSLER, 2006)

A eletroquímica da grafite foi estudada por inúmeros pesquisadores desde 1960 por sua utilidade como um material de baixa densidade, estável quimicamente e acessível (BAUER; SPRITZER; ELVING, 1968). Suas formas mais comuns incluem grafite natural (NG, do inglês *Natural Graphite*) e grafite pirolítico altamente orientado (HOPG, do inglês *Highly oriented pyrolytic graphite*). A superfície paralela aos planos de grafeno é chamada de plano basal (no inglês, *basal plane*), enquanto a superfície perpendicular é chamada de plano de borda (no inglês, *edge plane*) (Figura 2) (BANKS; COMPTON, 2005).

**Figura 2 -** Representação esquemática de um plano basal e de borda em uma superfície de HOPG.



Fonte: (BANKS; COMPTON, 2005)

A superfície do plano basal é caracterizada por sua regularidade atômica e baixa densidade de defeitos, enquanto que o plano de borda contém sítios  $sp^3$ , o que se caracteriza em defeitos, ligações pendentes e grupos funcionais, devido à terminação abrupta da rede cristalina de grafite (VELICKÝ et al., 2019).

O debate a respeito da atividade eletroquímica do plano basal versus o plano da borda do grafite tem se sustentado por muitas décadas até os dias atuais. O primeiro nível de análise revelou que, enquanto o plano da borda é a parte eletroquimicamente ativa das superfícies gráficas, o plano basal tem uma atividade eletroquímica extremamente baixa ou é completamente inativo, conforme inferido a partir de medições de capacitância, transferência de elétrons e adsorção (BANKS et al., 2005; RANDIN; YEAGER, 1972; VELICKÝ et al., 2019).

Por exemplo, Banks e Compton, em 2005 (BANKS et al., 2005) relataram que os defeitos de superfície em HOPG no plano de borda exibiram uma constante taxa de transferência de elétrons ( $k^0$ ) que é cerca de 7 ordens de magnitude maior do que em seu plano basal. Em contraste, Patel e colaboradores, em 2012 (PATEL et al., 2012) alegaram que o plano basal do HOPG não era totalmente inerte e a transferência de elétrons ocorria não apenas nas bordas de HOPG, mas também nos planos basais gráficos primitivos (YUAN et al., 2013).

Em adição a discussão, já foi sugerido para os nanotubos de carbono (CNTs, do inglês *carbon nanotubes*), que tanto as extremidades quanto as paredes laterais dos CNTs são eletroquimicamente ativas (MILLER et al., 2012). Assim, suas atividades

eletroquímicas relativas variam para diferentes sondas eletroquímicas devido à diferença em seus mecanismos de reação (GONG; CHAKRABARTI; DAI, 2008). A borda de uma folha de grafeno de camada única é diferente do plano da borda da superfície do HOPG e, no final de CNTs também, principalmente devido à sua estrutura linear com espessura de átomo (YUAN et al., 2013). Esse fato gera características físico-químicas diferentes e com aplicações específicas para cada situação estudada.

### 1.2.2 - Uma abordagem geral sobre folhas de grafite: tipos, fabricações e indagações

A estrutura da grafite resulta em transportes térmicos e elétricos fortemente anisotrópicos (suas propriedades variam dependendo da direção em que são medidas) (SLACK, 1962) junto com outras propriedades exclusivas, como auto lubrificação (DIENWIEBEL et al., 2004) e alta estabilidade de até 4000 K (BUNDY, 1980). Com características adicionais de flexibilidade, as folhas de grafite são produtos industriais que fazem uso dessas propriedades (NAKAMURA et al., 2017a).

A nomenclatura encontrada na literatura e até mesmo no comércio para especificar grafite em formato de folhas, filmes, placas ou folhas flexíveis, reflete um grande cuidado dos diversos autores e inventores em abordar esse material. HOPG (Grafite Pirolítico Altamente Orientado, do inglês *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*), PGS (Folha de Grafite Pirolítica, do inglês *Pyrolytic Graphite Sheet*), FGS (Folha de Grafite Flexível, do inglês *Flexible Graphite Sheet*) e TGS (Folha de Grafite Térmica, do inglês *Thermal Graphite Sheet*), são exemplos de grafite em formato de folhas (CERMAK; KENNA; BAHRAMI, 2017). Estas folhas são geralmente produzidas em processos significativamente complexos e parcialmente diferentes que envolvem grafitização de precursores ricos em carbono (INAGAKI et al., 2014). A seguir, esses materiais serão descritos mais detalhadamente.

**HOPG:** A maioria dos autores julga o HOPG como sendo um tipo especial de carbono que é análogo a um metal de cristal único. Este é caracterizado como sendo um arranjo lamelar de planos poliaromáticos condensados, isto é, folhas de grafeno ou grafite empilhados de uma forma ligeiramente escalonada (BANERJEE et al., 2005; ZOSKI, 2007). Filmes e placas de grafite altamente orientados com tamanho e espessura

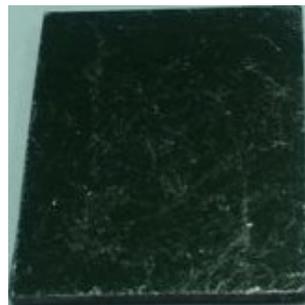
controlados são formados a partir da decomposição de gases de hidrocarbonetos em uma superfície aquecida, a alta pressão e temperatura ( $>3000^{\circ}\text{C}$ ) a partir de grafite natural. Essas placas geram grafite altamente orientado e altamente cristalizado que são comercializadas como HOPG (INAGAKI et al., 2014). Suas características, incluindo perfeição estrutural e orientação dos cristalitos ao longo do eixo c (perpendiculares aos planos basais de grafite), além das propriedades eletrônicas e condutividade térmica já foram estudadas em detalhes (OHLER et al., 1997).

O HOPG é um cristal em mosaico (do inglês, *mosaic crystal*). A distribuição angular desses cristais, com orientações planas fora do eixo normal para a superfície, é chamada de espalhamento em mosaico (do inglês, *mosaic spread*). Várias empresas fabricam HOPG sob vários ângulos desses mosaicos ( $ZYA = 0,4 \pm 0,1$  graus,  $ZYB = 0,8 \pm 0,2$  graus e  $ZYC = 3,5 \pm 1,5$  graus), que diferem entre elas nos ângulos dos mosaicos de grafite. Na Figura 3, imagens de HOPG fornecidas por três fabricantes diferentes são apresentadas: Spi Suplies (Figura 3A), Tipsnano (Figura 3B) e Bruker (Figura 3C) para o grau de qualidade ZYB.

**Figura 3 -** HOPG de diferentes fabricantes



(A) – Fonte: Spi Suplies



(B) – Fonte: Tipsnano



(C) – Fonte: Bruker

**FGS:** Na literatura, o uso de folhas flexíveis de grafite é relatado na indústria elétrica/eletrônica como materiais vedantes, como dissipadores de calor ou materiais de interface térmica. A FGS usada industrialmente é baseada na esfoliação (ou expansão) do grafite e posterior compactação, sem um cuidado na orientação perfeita a qual é dada à HOPG, por exemplo. Exemplos comerciais de FGS podem ser citados a Grafoil® e grafite grau ZYX (MURAKAWA et al., 2003). A esfoliação consiste em separar

as camadas individuais de forma não regular, sendo essa separação suficiente para remover toda a interação interplanar e, portanto, ocorrer uma expansão significativa do material ao longo do eixo c cristalográfico (CELZARD; MARÉCHÉ; FURDIN, 2005; IONOV et al., 2000). Em laboratórios, a esfoliação (expansão) do grafite natural pode ser realizada conforme descrito por Ramesh, Suresh e Sampath em 2004 (RAMESH; SURESH; SAMPATH, 2004): a grafite natural é imersa em uma mistura de  $H_2SO_4 + HNO_3$  (3:1 v/v) durante 24h em condições ambiente. Depois de seco e aquecido à  $800^\circ C$  por um minuto, acontece a expansão do grafite. Nesse procedimento é obtido a grafite expandida em pó e não em folhas. As folhas são um processo posterior de compactação deste material obtido à altas pressões.

Grafite flexível, ou Grafoil®, é uma forma de folha de grafite natural comprimida. Devido à sua textura flexível, é comumente chamada de grafite flexível. Grafite flexível é um termo comercial genérico. O nome Grafoil® é a marca original de grafite flexível de propriedade da GrafTech, uma empresa fundada em 1886 (Cleveland, Ohio, EUA). O material Grafoil® foi introduzido pela primeira vez pela Union Carbide na década de 1960. Este é um dos produtos comerciais mais conhecidos com base neste material e consiste em pequenos cristais de grafite natural que são pulverizados, depois esfoliados em alta temperatura e, finalmente, rolados sob alta pressão (NAKAMURA et al., 2018).

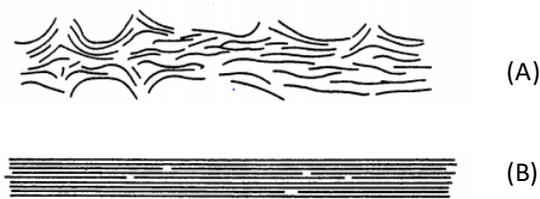
Um outro tipo de grafite esfoliado é denominado como ZYX (MURAKAWA et al., 2003), o qual é sintetizado a partir de HOPG sob condições de esfoliação e compressão moderadas. O tamanho monocristalino de ZYX é pelo menos 10 vezes maior que a de Grafoil (BIRGENEAU; HEINEY; PELZ, 1982).

**PGS:** Em contraste a outras folhas de grafite, temos a PGS, que é atribuída, atualmente, a uma empresa, a Panasonic Corporation, Automotive & Industrial Systems Company. PGS é uma folha de grafite muito fina (10–100  $\mu m$ ) com uma estrutura de cristal único altamente orientado feita de filmes finos de polímero empilhados. Por causa da forma anisotrópica, e da estrutura química dos filmes de polímero originais, a superfície externa do PGS forma um plano basal de grafite liso e sem poros após o processo final de grafitização em cerca de  $3000^\circ C$  (NAKAMURA et al., 2017b). PGS possui condutividade térmica extremamente alta (2 a 5 vezes maior do que a do cobre em temperatura ambiente) e baixa densidade (comparável ao alumínio), assim, o PGS e seus

derivados estão sendo usados para gerenciamento térmico em dispositivos eletrônicos como smartphones (INAGAKI; KABURAGI; HISHIYAMA, 2014). É potencialmente útil para aplicações criogênicas, especialmente em engenharia espacial. Um exemplo recente é seu uso em uma ligação térmica isolada de vibração para resfriadores criogênicos (MCKINLEY et al., 2016).

A produção de grafite pirolítico remonta os anos de 1800, mas os processos de fabricação somente foram estudados e compreendidos entre os anos 1940 e 1970. Empresas como British Royal Aircraft Establishment e General Electrics impulsionaram a evolução de manufaturas para produção de grafite pirolítico no uso da aviação aeroespacial (H.SMITH; H.LEEDS, 1970). Diversas patentes foram registradas nesse período envolvendo a produção desse material e o seu aperfeiçoamento (DIEFENDORF, 1967; HOET, 1970; SHANE; RUSSELL; BOCHMAN, 1968). Matsushita Electric Industrial Co., Ltd, agora conhecida como Panasonic Corporation relatou a produção desde o início de 1990, de *artificial graphite film* (filme de grafite artificial), ou como a própria empresa comercializa agora, *pyrolytic graphite sheet* (folha de grafite pirolítico). Nesse processo, um filme de polímero inicial com uma espessura definida é tratado termicamente a uma temperatura não inferior a 2400°C em um gás inerte para grafitizar o material e gerar um filme. O filme de grafite formado por este procedimento apresenta boa flexibilidade e elasticidade com superfícies relativamente lisas como é mostrado na Figura 4 (MURAKAMI et al., 1992).

**Figura 4 -** (A) – Vista esquemática de filmes de grafite obtidos com outros processos de manufatura. (B) – Vista esquemática de filmes de grafite obtidos com o processo de manufatura da Panasonic.



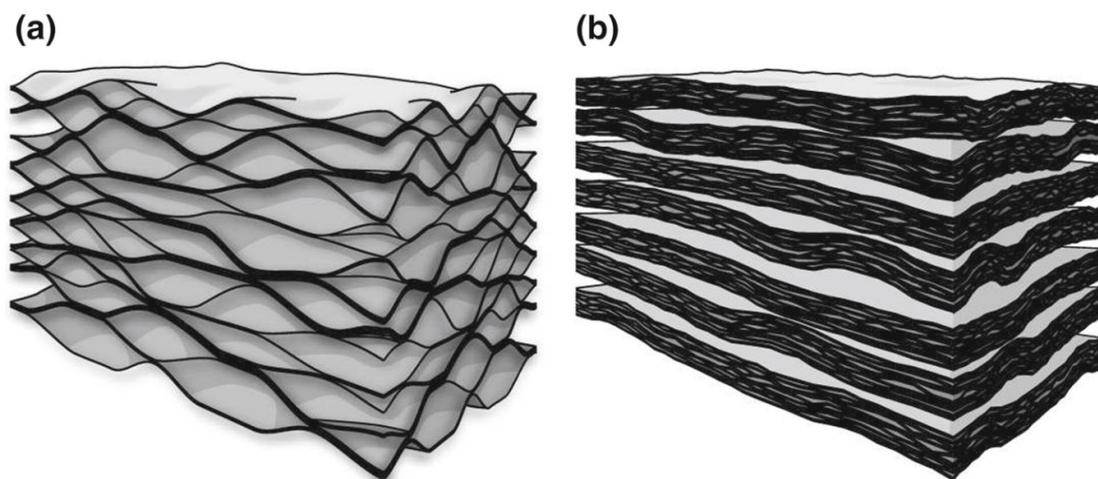
Fonte: (MURAKAMI et al., 1992)

É possível inferir que mesmo apresentando nomes iguais (*pyrolytic graphite sheet*), o processo patenteado pela Panasonic anos depois é diferente dos processos de Diefendorf e do relatado na literatura para aquela época. Nos anos de 1940-1970, o processo de pirólise citado era a partir da grafite natural para obtenção de grafite pirolítico, que se assemelha ao relatado para a manufatura de HOPG, enquanto a empresa Panasonic gera estruturas de folhas de grafite artificial, pois o procedimento é a partir de um polímero.

Nos anos seguintes, a Panasonic continuou com um processo de fabricação já relatado durante os anos de 1990 para *graphite sheets* (como adotou em outras patentes). Mais recentemente, a Panasonic vende comercialmente esses produtos patenteados nos últimos anos como PGS (*pyrolytic graphite sheet*).

A Figura 5 mostra diagramas esquemáticos da estrutura celular de grafites expandidos, que tem alguns micrometros no tamanho lateral, e a estrutura lamelar do PGS empilhado. Grafites esfoliados geralmente herdam a estrutura celular, pois são fabricados comprimindo grafites expandidos, como no caso da Grafoil e ZYX (NAKAMURA et al., 2018).

**Figura 5 -** Diagramas esquemáticos de uma a) grafite expandido e b) “pilha” de PGS.



Fonte: (NAKAMURA et al., 2018)

Em resumo, HOPG e PGS geram estruturas cristalinas melhor orientadas do que as vistas para folhas de grafite produzidas por esfoliação. PGS é produzido a partir de uma pilha de filmes de polímero (por exemplo, poliimida) e, a seguir, a folha precursora é pirolisada ( $T \sim 3000$  K) em uma atmosfera não oxidante, para produzir a folha de grafite e, finalmente, por atrito que reduz a espessura em 30 a 80%. O HOPG é um material formado a partir da deposição química de vapor de gases de hidrocarbonetos em uma superfície aquecida, em alta pressão e temperatura, e enquanto a folha de grafite esfoliada é formada através de um floco de grafite inicial que foi termicamente expandido e, então, moldado em uma folha.

Podemos chegar a uma conclusão sobre esses materiais gráfiticos em forma de folhas comercialmente disponíveis: tanto HOPG, quanto PGS e FGS poderiam ser classificados simplesmente como folhas de grafite, assim como outros derivados do grafite que geram grafite em folhas. Mas não é isso que encontramos na literatura, com diversos outros nomes sendo utilizados, além de *graphite sheet*, como, *grafite foil*, *graphite paper* (ZHANG; DING, 2017), *thin graphite film*, além de outros.

A enorme variedade de nomes encontrada na literatura, para folhas de grafite, gerou uma confusão inicial sobre este material, sendo preciso uma busca mais completa para o entendimento dessas diferenças de manufatura e posterior aplicação. Diversos grafites em formatos de folha são encontrados comercialmente, gerando também uma confusão inicial sobre qual a melhor escolha para determinada aplicação.

DASEN Thermal Solution (DASEN THERMAL SOLUTION, 2021) é um fabricante de folhas de grafite (*graphite sheet*) que exemplifica de maneira bem objetiva todas as observações feitas até o momento neste tópico. Para este fabricante, a folha de grafite térmica (*Thermal graphite sheet*) pode ser dividida em folha de grafite natural (*natural graphite sheet*) e folha de grafite sintética (*synthetic graphite sheet*). Ambos podem ser leves, flexíveis e fáceis de serem cortados (dependendo da espessura utilizada). Para essa empresa, as diferenças entre os dois tipos de folhas de grafite pirolítica (*pyrolytic graphite sheets*) são:

- 1 - A folha de grafite natural (*natural graphite sheet*), também chamada de papel grafite (*graphite paper*), ao microscópio, é muito mais áspera do que a folha de grafite sintética (*synthetic graphite sheet*). Já a folha de grafite sintética, também conhecida

como folha de grafite artificial (*artificial graphite sheet*), tem menos impurezas e maior densidade do que o papel de grafite natural.

2 - Como material de grafite pirolítico (*pyrolytic graphite*), a condutividade térmica da folha de grafite sintética é 700 a 1900 W / m-K, enquanto a do papel de grafite natural é de apenas 150 a 600 W/m-K.

3- A folha de grafite artificial é mais complexa e tem custo mais elevado do que a folha de grafite flexível natural.

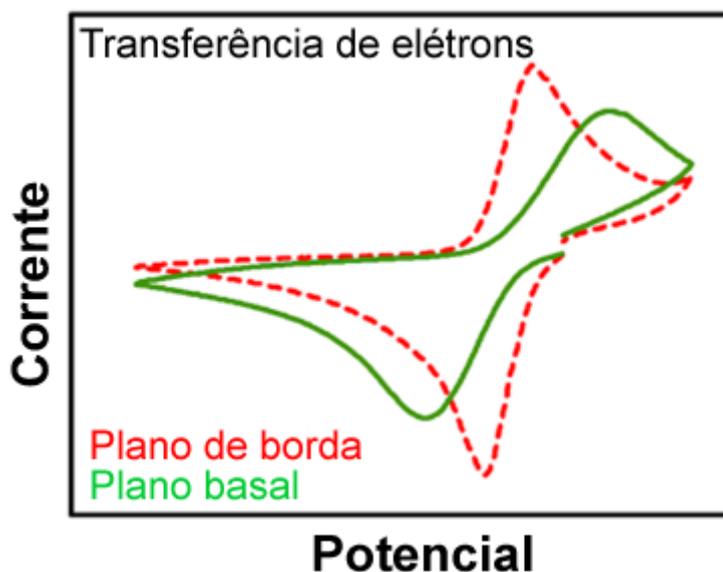
Essas observações/afirmações encontradas com empresas fabricantes corroboram bastante com as observações feitas nesse texto até aqui. As diferenças nos processos de manufatura, desde o material inicial, e até o processo em si empregado, geram materiais com diferentes morfologias e, portanto, diferentes aplicações. Mas, de um modo geral, todos os materiais poderiam ser relatados como folhas de grafite.

Alguns trabalhos relatados na literatura mostram que diferentes materiais de grafite disposto em folhas são chamados como *graphite sheet* apenas. Nakamura e colaboradores publicaram recentemente dois trabalhos (NAKAMURA et al., 2017a, 2018) nos quais compararam PGS com HOPG, Grafoil e ZYX quanto a sua condutividade térmica e elétrica, morfologia e estrutura, estabelecendo muitas informações para a utilização de folhas de grafite em experimentos envolvendo superfluidos. Para essa execução, foi escolhido como substrato, a folha PGS, principalmente por causa de sua maior área específica de superfície e a maior condutividade térmica no plano.

Na eletroanalítica podemos citar dois importantes trabalhos como, Banks e colaboradores, em 2005 (BANKS et al., 2005), que estudaram a relação entre a estrutura da superfície e a reatividade eletroquímica e química de eletrodos baseados em grafite sem e com modificação com nanotubos de carbono para diversos analitos. Os autores analisaram os resultados obtidos em trabalhos publicados até aquela data, o que levou a acreditar que grande parte da atividade catalítica, transferência de elétrons e reatividade química dos eletrodos de carbono gráfico está relacionada aos locais com defeitos na superfície e, em particular, locais de defeitos semelhantes a planos de borda. Os autores também questionaram as propriedades especiais "catalíticas" atribuídas aos eletrodos modificados com nanotubos de carbono e indicaram que os locais das bordas

e as extremidades dos tubos são os locais reativos. Os trabalhos publicados por Banks e Compton sobre esse assunto serão discutidos de forma mais detalhada em seções posteriores, devido à sua riqueza e grande correlação com o tema proposto nesta tese, assim como Velicky e colaboradores, que compararam a atividade eletroquímica do plano basal e do plano de borda do grafite (VELICKÝ et al., 2019) e contestam os trabalhos de Banks e colaboradores. Neste trabalho, as descobertas ofereceram novos conhecimentos sobre a eletroquímica longamente debatida do plano basal versus o plano da borda do grafite e servem como um guia para uma melhor utilização do grafite em pesquisas e aplicações fundamentais (principalmente em relação a taxas de transferência de elétrons). Os autores escolheram  $[\text{IrCl}_6]^{3-/2-}$  e  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  como sondas eletroquímicas para os estudos de ET, pois os processos redox de ambas as sondas são de esfera externa e, portanto, menos dependentes da superfície do eletrodo, o que torna estas sondas adequadas para avaliação de diferentes materiais eletródicos. (VELICKÝ et al., 2018). Neste estudo foi constatado que o plano basal perfeito tinha uma taxa  $k^0$  pequena, mas diferente de zero, enquanto o plano da borda perfeita tinha uma taxa  $k^0$  próxima à do GC. A diferença entre a taxa de  $k^0$  do plano basal perfeito e da borda perfeita foi de cerca de 3 ordens de magnitude para  $[\text{IrCl}_6]^{3-/2-}$  e cerca de 5 ordens de magnitude para  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ . Voltamogramas cíclicos em presença de  $[\text{IrCl}_6]^{3-/2-}$  para o cálculo de transferência de elétrons são mostrados na Figura 6, sendo obtido um valor de  $k^0$  para o plano basal (verde) de  $2,2 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$  e para o plano de borda (vermelho) de  $7,0 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ .

**Figura 6 -** Voltamogramas cíclicos registrados na presença de  $3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $[\text{IrCl}_6]^{3-/2-}$  em meio de  $6 \text{ mol L}^{-1}$  de LiCl.  $v = 1 \text{ V s}^{-1}$ .



Fonte: (VELICKÝ et al., 2019)

### 1.2.3 - Folhas de grafite e a eletroanalítica

Como relatado anteriormente, as folhas de grafite têm diversas aplicações, por conta das características já citadas como alta flexibilidade (corte em padrões exigidos apenas com tesoura) e condutividade elétrica em ambos os lados. Em especial na eletroanalítica, alguns pesquisadores têm demonstrado possibilidade de se utilizar folhas de grafite como substrato condutor na construção de sensores. Diversos nomes são utilizados para designar esses diferentes substratos e, portanto, os nomes utilizados na língua inglesa para as folhas de grafite foram mantidos.

**Graphite sheet** (folha de grafite): Em 2015, Liu e colaboradores (LIU et al., 2015) demonstraram a fabricação de um sensor não enzimático para peróxido de hidrogênio por meio do crescimento de nanofolhas de NiO alinhadas verticalmente sobre *graphite sheet*. Conforme relatado, o sensor apresentou alta sensibilidade, boa estabilidade, limite de detecção de  $0,77 \mu\text{mol L}^{-1}$  e uma ampla faixa linear ( $0,25$  a  $4,75 \text{ mmol L}^{-1}$ ). Neste trabalho, não foi relatado o tipo de *graphite sheet* e nem o fabricante do material utilizado no processo de fabricação do sensor.

Outros trabalhos relatam a utilização de *graphite sheet* para a detecção de hidrazina (MOHAN et al., 2020), TNT (trinitrotolueno) (CASTRO et al., 2019) e glicose (SHISHEGARI et al., 2020). No primeiro trabalho, os autores demonstraram a construção de uma plataforma miniaturizada para detecção eletroquímica de hidrazina empregando *graphite sheet* ou *graphite paper* (os autores usaram ambos os termos alternadamente) modificado com óxido de cobre. Neste trabalho, o limite de detecção obtido foi de  $0,35 \mu\text{mol L}^{-1}$  e o material usado como eletrodo (*graphite sheet*) foi produzido pela empresa Panasonic. Assim como o primeiro trabalho, Castro e colaboradores utilizaram folhas de grafite PGS da Panasonic, no entanto, estas folhas foram adquiridas através da empresa Mouser Electronics. Nesse trabalho, os pesquisadores demonstram que o material foi eficiente como uma nova plataforma para a coleta e detecção de resíduos explosivos (TNT para esse caso). Os resultados obtidos permitiram a identificação de resíduos de TNT em baixas quantidades (0,01–0,23 ng) detectadas coulometricamente a partir de varreduras por SWV. Neste trabalho foi demonstrado que este material pode ser usado como um dispositivo promissor em investigações de cenas de crime. Por último, Shishegari e colaboradores, em 2020, desenvolveram um sensor de glicose não enzimático baseado em *graphite sheet* (GS) modificado com grafeno funcionalizado e dopado com nitrogênio (NFG), nanopartículas de paládio e hidróxido duplo em camadas de NiAl (Pd-NiAl-LDH). Este eletrodo (GS/NFG/Pd-NiAl-LDH) foi aplicado com êxito detecção de glicose com obtenção de extensa faixa linear ( $500 \text{ nmol L}^{-1}$  a  $10 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e limite de detecção de  $234 \text{ nmol L}^{-1}$ . O sensor foi usado com sucesso na determinação de glicose em amostras reais de fluidos biológicos humanos incluindo soro, plasma e sangue. Neste trabalho, o fabricante da folha de grafite utilizada como substrato para o eletrodo modificado não foi relatado. Antes da utilização do material, um procedimento de limpeza com acetona, etanol e água foi utilizado.

**Expanded graphite (grafite expandido):** Liu e colaboradores (LIU et al., 2016) utilizaram grafite expandido adquirido da empresa SiChuan Chemshine Carbon Co., Ltd. O papel de grafite expandido (do inglês, *paper expanded grafite*), com espessura de 0,1 mm, foi usado na determinação simultânea de chumbo e cádmio por voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial. Este papel foi modificado com polianilida

sulfonada autodopada (SPAN) e antimônio (Sb). Os autores afirmaram que além dos bons limites de detecção ( $0,20 \mu\text{g L}^{-1}$  para Pb (II) e  $0,41 \mu\text{g L}^{-1}$  para Cd (II)), o eletrodo em questão (Sb/ SPAN/EG) foi proposto como um eletrodo descartável, de baixo custo e com boa reprodutibilidade.

Outros trabalhos relataram o uso de *exfoliated graphite paper* como eletrodo de trabalho para a determinação de ácido ascórbico, dopamina e ácido úrico (CAI et al., 2014), e de hidroquinona e catecol (FAN; LI; KAN, 2016) e TBHQ (FAN; HAO; KAN, 2017). No primeiro trabalho, desenvolvido por Cai e colaboradores, o *flexible graphite paper* foi pré-tratado com fita Kapton para se tornar um papel de grafite esfoliado. Não foi relatado a origem das folhas de grafite utilizadas. No trabalho seguinte, de Fan e Kan, foi relatado que o *graphite paper* foi adquirido de Shanghai Carbon Co Ltd, mas não foi encontrada nenhuma descrição de como essa empresa produz esse material.

**Graphite Foil:** Oliveira, Munoz e Angnes demonstraram, em 2010, (OLIVEIRA; MUNOZ; ANGNES, 2010) a utilização de uma nova fonte de grafite (*Graphite Foil*; Longteng Sealing, Shandong, China) para construção de eletrodos de trabalho. Segundo os autores, este material tem boa flexibilidade, desempenho mecânico favorável, versatilidade para projetar eletrodos em quase todos os tamanhos e baixíssimo custo. Os eletrodos foram avaliados por voltametria cíclica, voltametria de redissolução por onda quadrada para análise de zinco e análise por injeção de fluxo (FIA) com detecção amperométrica para a determinação de ácido ascórbico, e paracetamol em formulações farmacêuticas. Os resultados mostraram que o material (*Graphite Foil*) tem potencial como eletrodo de trabalho em diferentes aplicações, oferecendo a possibilidade de produzir sensores descartáveis para aplicações de rotina.

Em todos estes trabalhos, características como baixo custo, boa reprodutibilidade, flexibilidade e resistência mecânica, fácil acesso, grandes áreas superficiais condutoras, baixa resistência à transferência de carga e notável densidade de corrente sob polarização foram repetidamente enfatizadas pelos respectivos autores. No entanto, em quase todas as obras, as folhas de grafite não foram usadas na condição de recebimento. Antes das medições eletroquímicas, o material geralmente passava por etapas de pré-tratamento, como esfoliação química ou mecânica (etapa pouco reprodutível e trabalhosa) (CAI et al., 2014; FAN; LI; KAN, 2016), oxidação química ou

eletroquímica (CERCADO et al., 2016), ou mesmo lavagem em solução aquosa de  $\text{HNO}_3$  1: 1 (LIU et al., 2016). Até mesmo comparações entre a ativação eletroquímica e reativa por plasma frio tem sido descritas na literatura (PEREIRA et al., 2019). Além disso, altas correntes de fundo (CAI et al., 2014; CERCADO et al., 2016; LIU et al., 2015; OLIVEIRA; MUNOZ; ANGNES, 2010) foram frequentemente observadas em medições voltamétricas, o que limita a utilidade analítica desses substratos (MUSAMEH; WANG, 2008).

Assim, apesar da elevada potencialidade e das inúmeras características atrativas da utilização das folhas de grafite em eletroanálise, verifica-se que ainda são necessários estudos visando a caracterização e a otimização do desempenho das folhas de grafite como materiais de eletrodo.

### 1.3 - Eletrodos quimicamente modificados

Eletrodos quimicamente modificados (CME, do inglês *chemically modified electrodes*) são descritos desde 1975 (Murray *et al.*). Um CME consiste basicamente em duas partes: o eletrodo base e o modificador químico. Do ponto de vista analítico, a sensibilidade e/ou seletividade de uma determinação deve aumentar/melhorar com o uso de um CME para que seu uso seja justificado (DE FÁTIMA BRITO SOUZA, 1997).

#### 1.3.1 - Uma breve abordagem sobre nanotubos de carbono de paredes múltiplas e sua aplicação na eletroanalítica

Os Nanotubos de Carbono (CNTs, do inglês *carbon nanotubes*) correspondem a uma forma alotrópica do carbono, na qual arranjos hexagonais destes átomos, com hibridização nominal  $sp^2$ , se dispõem ao longo de superfícies cilíndricas de diâmetros da ordem de nanômetros e comprimentos da ordem de micrômetros (AJAYAN, 1999). Os nanotubos de carbono são formados como duas estruturas: de paredes múltiplas (MWCNT, do inglês *multiwalled carbon nanotubes*) e de paredes simples (SWCNT, do inglês *singlewalled carbon nanotubes*) (DAI, 2002). Os MWCNTs são compostos de tubos de grafeno concêntricos e fechados, cada um com uma folha de grafeno (*graphene sheet*) enrolada. Uma gama de diâmetros pode ser produzida desde alguns nm até cerca de 30 nm. A maioria das pesquisas neste campo ao longo dos anos utilizou MWCNTs devido à dificuldade em produzir SWCNTs puros de fase e orientados.

Os CNTs continuam a receber atenção em eletroquímica (DOU; QU, 2020; MOUNESH; VENUGOPAL REDDY; FASIULLA, 2020; REZAEI; DAMIRI, 2008). Desde sua descoberta por Iijima em 1991 (IIJIMA, 1991), os CNTs têm sido objeto de numerosas investigações e, dependendo de sua estrutura atômica, comportam-se eletricamente como um metal ou como um semicondutor (JANG *et al.*, 2002; TEKLEAB *et al.*, 2000). Nanotubos de carbono têm sido amplamente utilizados na área da eletroquímica como modificadores de eletrodos principalmente devido ao seu suposto efeito eletrocatalítico, que proporciona algumas vantagens na eletroanálise, assim como diminuição nos sobrepotenciais, além de melhora nas respostas de corrente e conseqüente ganho em sensibilidade (STEFANO, 2020).

Como modificador químico, os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT, do inglês *multiwalled carbon nanotube*) têm sido amplamente utilizados no desenvolvimento de sensores eletroquímicos aplicados na determinação de diferentes compostos. Como eletrodo base ou como substrato condutor, materiais como ouro, platina, mercúrio, GC, pasta de carbono, fibras de carbono, diamante dopado com boro, entre outras formas de eletrodos de carbono têm sido os mais utilizados. Geralmente, as modificações com MWCNTs têm sido documentadas para resultar em limites de detecção baixos, sensibilidades altas e redução de sobrepotenciais.

Huang *et al.* desenvolveram um sensor eletroquímico com base em compósito de pontos quânticos de grafeno (GQDs, do inglês *Graphene Quantum Dots*) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) sobre o eletrodo de GC para detectar a liberação de dopamina em células vivas (HUANG *et al.*, 2020). Na construção deste sensor, primeiramente o eletrodo de GC foi polido com  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lavado com álcool etílico e H<sub>2</sub>O, e depois seco com fluxo de N<sub>2</sub>. Na modificação, 5,0  $\mu$ L do nanocompósito GQDs/MWCNTs foi adicionado lentamente à superfície GC.

Um eletrodo de lápis de grafite (PGE, do inglês *pencil graphite electrode*) modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizada (f-MWCNT) e nanopartículas de ouro (AuNPs, do inglês *gold nanoparticles*) foi proposto para quantificação de tramadol em comprimido e fluidos biológicos (KOLAH-AHARI; DEIMINIAT; ROUNAGHI, 2020). Na construção do eletrodo, uma haste com 1 cm de grafite foi delimitada como superfície para modificação e o restante coberto com teflon. Esta superfície de grafite foi modificada inicialmente com uma suspensão de 2 mg mL<sup>-1</sup> de f-MWCNT em DMF, por meio da imersão em suspensão por 105 min e sob agitação. Em seguida, a superfície do eletrodo foi exposta a uma luz infravermelha para secar completamente e criar um filme de nanotubos de carbono na superfície. Para a segunda modificação, o eletrodo modificado com f-MWCNT foi mergulhado em uma célula eletroquímica contendo 0,5 mmol L<sup>-1</sup> de HAuCl<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de KNO<sub>3</sub>. A deposição eletroquímica de nanopartículas de ouro foi realizada por meio da técnica de cronoamperometria a um potencial constante de -0,2 V por 360 s. O eletrodo modificado foi lavado com água bidestilada e exposto ao ar.

### 1.3.2 - Folhas de grafite modificadas com MWCNT

Compton e Banks publicaram trabalhos bastante completos com grafite pirolítico e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) (BANKS et al., 2005; BANKS; COMPTON, 2005, 2006). Nessa série de trabalhos, os autores demonstram para várias espécies eletroativas, algumas observações importantes, questionando algumas das propriedades eletrocatalíticas já citadas para MWCNT (REZAEI; DAMIRI, 2008):

1- Grande parte da atividade catalítica, transferência de elétrons e reatividade química dos eletrodos de carbono grafítico (HOPG) está em locais de defeitos de superfície e, em particular, locais de defeitos semelhantes a planos de borda. Entretanto, tais observações não são consenso na literatura e têm sido questionadas nos últimos anos por alguns pesquisadores (LAI et al., 2012; VELICKÝ et al., 2019; ZHANG et al., 2014). O ponto mais controverso tem sido a atividade eletroquímica do plano basal de materiais grafíticos que, segundo alguns autores não é inexistente ou desprezível como sugerido por Banks e Compton.

2- Os pesquisadores também questionaram as propriedades especiais "catalíticas" atribuídas aos eletrodos modificados com nanotubos de carbono. Para a maioria das espécies eletroativas estudadas por estes autores, a comparação de eletrodos modificados com MWCNT em eletrodos de grafite pirolítico de plano de borda (HOPG - *edge plane*) mostrou que, os locais eletroativos dos nanotubos de carbono são locais de defeitos semelhantes a planos de borda que podem ocorrer nas extremidades dos nanotubos ou ao longo do nanotubo onde os compartimentos do tubo terminam. Conseqüentemente, os eletrodos modificados com MWCNT não são mais eletrocatalíticos do que os eletrodos de grafite pirolítico de plano de borda, exceto em alguns casos.

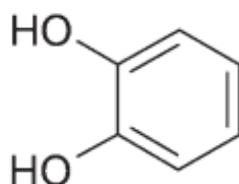
Não foi encontrado com clareza a utilização de folhas PGS oriundas da Panasonic e outras marcas como substrato para modificação de MWCNT, nem a comparação entre diferentes folhas de grafite e se isso interfere na modificação supracitada. Dessa forma, os últimos trabalhos publicados com PGS indicam que este pode ser um bom substrato para várias modificações, com desempenho comparável ao GC.

## 1.4 - Analitos de interesse

### 1.4.1 - Determinação de catecol

Catecol (Figura 7) é um isômero importante de dihidroxibenzeno, assim como hidroquinona e resorcina (FAN; LI; KAN, 2016). Sua presença em cosméticos, medicamentos, meio ambiente e dieta humana causa poluição ambiental e riscos à saúde humana devido à sua alta toxicidade e baixa degradabilidade no ambiente (SHEN; ZHANG; DING, 2016).

**Figura 7 -** Estrutura molecular do catecol



Fonte: (HUONG et al., 2010)

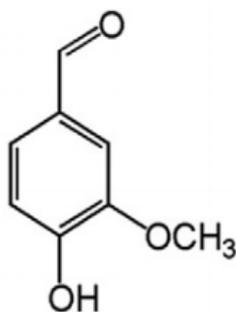
Vários métodos têm sido empregados para determinação de fenóis, incluindo espectrometria de massas acoplada à cromatografia líquida (ZHOU; WANG, 1992), espectrofotometria (NAGARAJA; VASANTHA; SUNITHA, 2001) e quimiluminescência (LU et al., 2014). As técnicas eletroquímicas competem também com estas apresentando vantagens como detecção simples, rápida e apresentando instrumentação relativamente fácil de operar (CARDOSO et al., 2015; FAN; LI; KAN, 2016; SALEH AHAMMAD et al., 2010; ZHENG et al., 2020).

### 1.4.2 - Determinação de vanilina

Vanilina, 4-hidroxi-3-metoxibenzaldeído (Figura 8), é um aldeído fenólico derivado dos grãos de baunilha e é usado como aditivo (propriedades antioxidantes e antimicrobianas) em vários alimentos, bebidas e outros produtos. Doses altas de

vanilina, podem provocar dores de cabeça, náuseas e vômitos, além de danos potenciais ao fígado e rins humanos (ALI et al., 2017; SINHA; SHARMA; SHARMA, 2008).

**Figura 8 -** Estrutura molecular da vanilina



Fonte: (KAYACI; UYAR, 2012)

Conseqüentemente, o monitoramento dos níveis de vanilina é necessário e foi realizado anteriormente empregando várias metodologias analíticas, como cromatografia líquida (WALISZEWSKI; PARDIO; OVANDO, 2007), espectrofotometria (NI; ZHANG; KOKOT, 2005) e diversas técnicas eletroquímicas (ALI et al., 2017; FU et al., 2020; HARDCASTLE; PATERSON; COMPTON, 2001; SERÇINOĞLU; ÖZBEK, 2018; SHANG; ZHAO; ZENG, 2014; YARDIM; GULCAN; ŞENTURK, 2013).

#### **1.4.3 - Determinação de cádmio e chumbo**

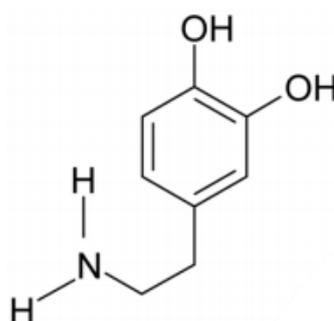
Os metais tóxicos estão presentes no ambiente oriundos de fontes naturais e antropogênicas. A bioacumulação destes metais constitui uma grave ameaça para a saúde humana, o que exige métodos adequados para o monitoramento contínuo de metais (LAWRENCE; JACKSON; JACKSON, 1998). De modo mais específico, os metais em nível traço estão deteriorando severamente os ambientes aquáticos. Desse modo, o monitoramento, a restauração e a conservação dos recursos hídricos superficiais são, portanto, necessários e inevitáveis para a manutenção da vida aquática e terrestre (ELKADY et al., 2015; NAZEER; HASHMI; MALIK, 2014; STEPHANSEN et al., 2014).

Várias técnicas têm sido frequentemente utilizadas para a determinação de cádmio e chumbo, tais espectroscopia de emissão de plasma acoplado indutivamente (ZHONG; REN; ZHAO, 2016), espectroscopia absorção atômica (TURUNEN et al., 1995) e métodos eletroquímicos (ALMEIDA; RICHTER; MUNOZ, 2016; CHOI et al., 2015; XIAO et al., 2014).

#### 1.4.4 - Determinação de dopamina

A dopamina (Figura 9) é um neurotransmissor que desempenha um papel vital na manutenção das atividades funcionais dos sistemas nervoso central, cardiovascular e hormonal. Ela tem um papel importante na regulação das funções cognitivas, como estresse, comportamento e atenção. A dopamina (DA) existe como cátions orgânicos em fluidos corporais e tecidos cerebrais (SAJID et al., 2016). A deficiência de dopamina causa muitos problemas à saúde humana, entre eles a doença de Parkinson (JACOBS; PEAIRS; VENTON, 2010). Portanto, a determinação confiável de dopamina em amostras de fluido biológico é importante para fins de diagnóstico e monitoramento de tratamento (PRADELA-FILHO et al., 2020; RAHMAN et al., 2016).

**Figura 9 -** Estrutura molecular da dopamina



Fonte: (EL-BEQQALI; KUSSAK; ABDEL-REHIM, 2007)

A concentração de DA em amostras biológicas varia de espécie para espécie, em uma ampla faixa, de  $10^{-7}$  a  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> (CAPELLA et al., 1990). Portanto, seletividade e

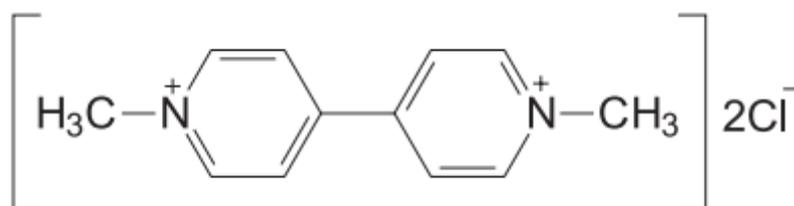
sensibilidade são importantes no desenvolvimento de qualquer procedimento para a determinação de DA (RAMESH; SURESH; SAMPATH, 2004).

A quantificação de dopamina em urina é relatada por vários autores empregando-se diferentes técnicas analíticas, como cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas (EL-BEQQALI; KUSSAK; ABDEL-REHIM, 2007), eletroforese capilar acoplada a espectrofotômetro de massas (VUORENSOLA; SIRÉN; KARJALAINEN, 2003), fluorimétricas (WANG et al., 2003; WANG; SUN; TANG, 2002) e técnicas eletroanalíticas (BACCARIN et al., 2017; CANEVARI et al., 2013; JACOBS; PEAIRS; VENTON, 2010; SAJID et al., 2016; TAJIK et al., 2020; TYSCZUK-ROTKO; JAWORSKA; JĘDRUCHNIEWICZ, 2019).

#### 1.4.5 - Determinação de paraquat

O paraquat (Figura 10), um herbicida de contato não seletivo de ação rápida, é amplamente utilizado para controlar ervas daninhas de folhas cultivo de milho, árvores frutíferas e vegetais (EL HARMOUDI et al., 2013). As exposições acidentais e ocupacionais de trabalhadores agrícolas são os principais riscos para a saúde humana. O paraquat (PQ) é extremamente tóxico para humanos ( $LD_{50}$  35 mg  $kg^{-1}$ ) e animais (ratos:  $LD_{50}$  é 110-150 mg  $kg^{-1}$ ) através de todos os meios de exposição (DJUKIC et al., 2012).

**Figura 10 -** Estrutura molecular da paraquat



Fonte: (SOUZA; MACHADO, 2003)

O PQ é um herbicida usado na remoção de ervas daninhas em muitas lavouras e tem havido muitos casos autenticados de detecção de seus resíduos em fontes de água

(RITTER et al., 2002). Seus resíduos constituem um perigo potencial para a saúde por ser uma molécula altamente persistente quando presente no meio ambiente. Portanto, há uma necessidade urgente de determinar o paraquat no ambiente, no ar e nos alimentos.

O uso do PQ foi proibido no Brasil em 2017 pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa). Contudo, até o dia 22 de setembro de 2020 ele podia ser comercializado, desde que atendendo às condições estabelecidas por uma resolução da entidade que estabelece a utilização do defensivo em soja, trigo, milho, feijão, cana-de-açúcar, citros, batata, maçã, banana, arroz e algodão. Essa resolução estabelece que para a safra de 2020/2021 os produtos à base de PQ que ainda estejam em estoque podem ser utilizados nas culturas citadas.

O PQ é polar, altamente solúvel em água e tem baixa volatilidade. De acordo com suas propriedades, este composto é determinado com mais frequência por HPLC com detecção UV (FUKE et al., 2002). Além disso, a cromatografia gasosa (ARAMENDÍA et al., 2006; POSECIÓN; OSTREA; BIELAWSKI, 2008), espectrometria de massa (MS) (GREY; NGUYEN; YANG, 2002) e métodos eletroforéticos com detecção UV (NÚÑEZ; MOYANO; GALCERAN, 2002) têm sido empregados para a quantificação de PQ. Técnicas eletroanalíticas também vem sendo empregadas na determinação de PQ (CARTAXO et al., 2015; GARCIA et al., 2013; POURAKBARI; ALIAKBAR; SHEYKHAN, 2020; ZEN; JENG; CHEN, 1996).

Desta forma, é interessante utilizar esses analitos de interesse (catecol, vanilina, cádmio, chumbo, dopamina e paraquat), que são analitos amplamente conhecidos na literatura para a avaliação da efetividade eletroquímica de folhas de grafite comerciais.

## 1.5 - Objetivos

Este trabalho teve como objetivo geral caracterizar e estudar sistematicamente as propriedades eletroquímicas de onze diferentes folhas de grafite disponíveis comercialmente. Este trabalho foi dividido em duas partes e para cada uma delas os objetivos específicos são apresentados.

Parte 1 - Conhecendo as diferentes folhas de grafite e seu desempenho analítico:

- Caracterizar as diferentes folhas de grafite por voltametria cíclica, fotografias comuns, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura;
- Estudar o comportamento voltamétrico dos eletrodos de folhas de grafite em diferentes eletrólitos;
- Comparar, por voltametria cíclica, o desempenho do eletrodo de folha de grafite (P3) com GC;
- Avaliar o desempenho eletroanalítico de uma folha de grafite para análise de catecol, vanilina, cádmio, chumbo e, por fim, para a determinação de dopamina em urina sintética.

Parte 2 - Caracterização das folhas de grafite modificadas com nanotubos de carbono:

- Caracterizar três diferentes folhas de grafite (P3, L1 e HT2) antes e após modificação com MWCNT empregando fotografias comuns, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de impedância eletroquímica, voltametria cíclica e estimativa de área ativa;
- Aplicar os eletrodos de folhas de grafite modificados com MWCNT no desenvolvimento de sensores eletroquímicos para o composto fenólico dopamina, do pesticida paraquat e comparar o desempenho analítico destes eletrodos com o desempenho de um eletrodo de GC modificado com MWCNT.

## 2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 - Reagentes e Soluções

Todos os reagentes utilizados nos experimentos foram de pureza analítica (PA) e todas as soluções foram preparadas em água deionizada ( $R \geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ) obtida de um sistema de purificação Q (Millipore–DirectQ, Bedford, MA, USA). Na Tabela 1 são mostrados os reagentes utilizados durante os experimentos, assim como sua pureza e fornecedor.

**Tabela 1 -** Lista de reagentes utilizados na preparação de eletrólitos e amostras nos experimentos.

Reagente	Fórmula Química	Grau de Pureza (%)	Fabricante
Ácido Sulfúrico	$\text{H}_2\text{SO}_4$	98,0	Vetec
Ácido Acético	$\text{CH}_3\text{COOH}$	99,7	Vetec
Ácido Clorídrico	$\text{HCl}$	36,5	Synth
Hidróxido de sódio	$\text{NaOH}$	97	Vetec
Metanol	$\text{CH}_3\text{OH}$	99,8	Vetec
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	99,5	Vetec
Ácido o-fosfórico	$\text{H}_3\text{PO}_4$	85,0	Synth
Dimetilformamida	$(\text{CH}_3)_2\text{NC(O)H}$	99,5	Merck
Ferrocianeto de potássio	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	98,5	Caal
Ferricianeto de potássio	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	99	Proquimios
Ferroceno	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	98	Sigma-Aldrich
Hexaaminrutênio	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	98	Sigma-Aldrich
Cádmio	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	99	QuimLab
Chumbo	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	99	QuimLab
Catecol	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	99	Acros
Vanilina	$(\text{CH}_3\text{O})(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO}$	99,7	Fluka Analytical
Dopamina	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$	99	Sigma-Aldrich
Paraquat	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	99	Sigma-Aldrich
Nanotubo de carbono de paredes múltiplas	nf-SD-MWCNT	DxL 6-9 nm x $5\mu\text{m} > 95\%$	Sigma-Aldrich
Cloreto de sódio	$\text{NaCl}$	---	Vetec
Cloreto de potássio	$\text{KCl}$	---	Proquimios
Cloreto de cálcio	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99	Vetec
Sulfato de sódio	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	98	Proquimios
Fosfato de potássio	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	98	Proquimios
Cloreto de amônio	$\text{NH}_4\text{Cl}$	---	Proquimios
Ureia	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	99	Vetec
Suspensão de Alumina	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$0,03 \mu\text{m}$	Pantec

### 2.1.1 - Eletrólitos de suporte

No decorrer do trabalho foram utilizadas diversas soluções como eletrólitos de suporte. Nos próximos parágrafos, os modos de preparo destes eletrólitos são descritos, assim como suas variações de pH e composição.

A solução tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,0, foi preparada dissolvendo-se 0,61 mL ácido fosfórico e 0,661 g de hidróxido de sódio em água, ajustando-se o volume final para 100 mL. Tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 4,7 foi preparado utilizando 0,57 mL de ácido acético e 0,220 g de hidróxido de sódio, com o volume ajustado para 100 mL com água deionizada em ambas as soluções.

As soluções de ácido sulfúrico (0,55 mL para 100 mL), e hidróxido de sódio (0,400 g para 100 mL) foram preparadas com concentrações finais de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . O volume final foi ajustado com água deionizada.

A solução de ácido sulfúrico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em metanol foi preparada como descrita no parágrafo anterior, mas o volume final foi ajustado com metanol.

### 2.1.2 - Soluções Padrão

Durante o decorrer do trabalho, diferentes soluções padrões foram utilizadas. A primeira a ser utilizada era composta de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de hexacianoferrato (II) e  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de hexacianoferrato (III) de potássio –  $(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})$  preparada a partir de 0,0120 g e 0,0082 g, respectivamente de cada sal, com o volume completado para 25 mL com ácido sulfúrico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

A solução de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de ferroceno foi preparada a partir de 0,0046g de ferroceno e completado o volume para 25 mL de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido sulfúrico em meio de metanol.

A solução de cloreto de hexaaminrutênio (III) foi preparada a partir de 0,0077g deste e completado para 25 mL com tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , tendo ao final uma concentração de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

## 2.2 - Instrumentação

As medidas voltamétricas e amperométricas foram realizadas utilizando os potenciostatos/galvanostatos PGSTAT 128N (Metrohm - Autolab) e PalmSens 2 (Palmsens BV). As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas usando o módulo FRA2 acoplado ao PGSTAT 128N. Para EIS um potencial de -0,180V foi aplicado,  $50 \times 10^3$  a 1 Hz de faixa de frequência, 10mV de amplitude e 10 de frequência por década. O controle do equipamento e a aquisição de dados foi realizada via software NOVA 1.11.0 e PSTrace 5.8, respectivamente. Todos os experimentos foram realizados sem a remoção de O<sub>2</sub> dissolvido das soluções e à temperatura ambiente.

A morfologia das folhas de grafite foi examinada com um microscópio eletrônico de varredura (MEV) EVO MA 10 (Carl Zeiss, Oberkochen, Alemanha). As amostras foram fixadas em suportes de alumínio com fita de carbono. Imagens de MEV foram obtidas usando uma tensão de aceleração de 5,0 kV. Os espectros Raman foram realizados com um microscópio LabRAM HR Evolution (Horiba, Kyoto, Japão) com comprimento de onda do laser de excitação de 532 nm. Fotografias dos eletrodos de trabalho foram feitas com a utilização de uma câmera fotográfica superzoom Fujifilm Finepix S2950, com ISO 100, abertura F3,1 e 1/200 para velocidade do obturador.

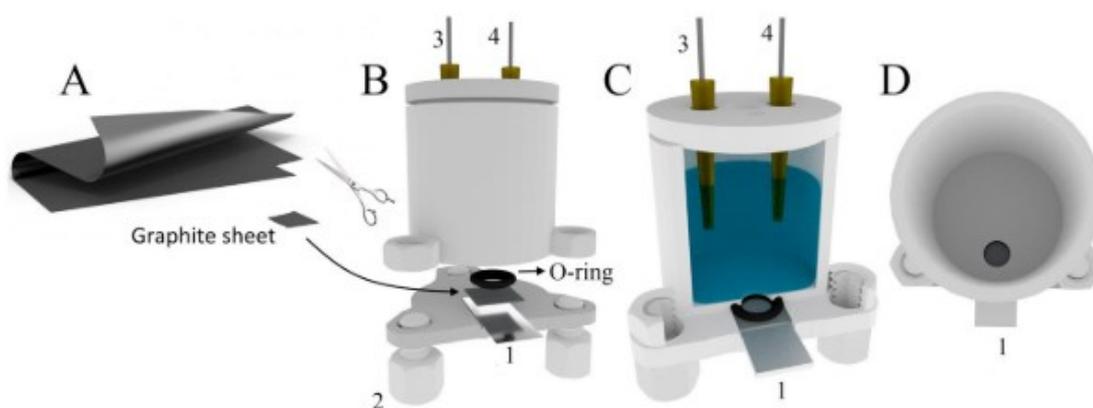
Uma sonda ultrassônica (Cole-Parmer, modelo CPX 130 de potência igual a 130 W e frequência de 20 KHz) em uma amplitude de 30% durante 20 minutos com pulso de 5 para 2 segundos foi utilizada na dispersão de nanotubos de carbono. Um banho ultrassônico UltraCleaner 1400A da Unique (São Paulo, Brasil) foi utilizado para dissolver os sólidos utilizados neste trabalho e na limpeza da superfície do eletrodo de GC.

Os seguintes equipamentos também foram usados: balança analítica (Shimadzu, AU220), pHmetro (BEL Engineering, W3B), micropipeta eletrônica (Eppendorf® Multipette stream) e impressora 3D (Core A1 GTMax3D®, Campinas, Brasil)

### 2.3 - Células eletroquímicas para medidas estacionárias e para injeção por batelada

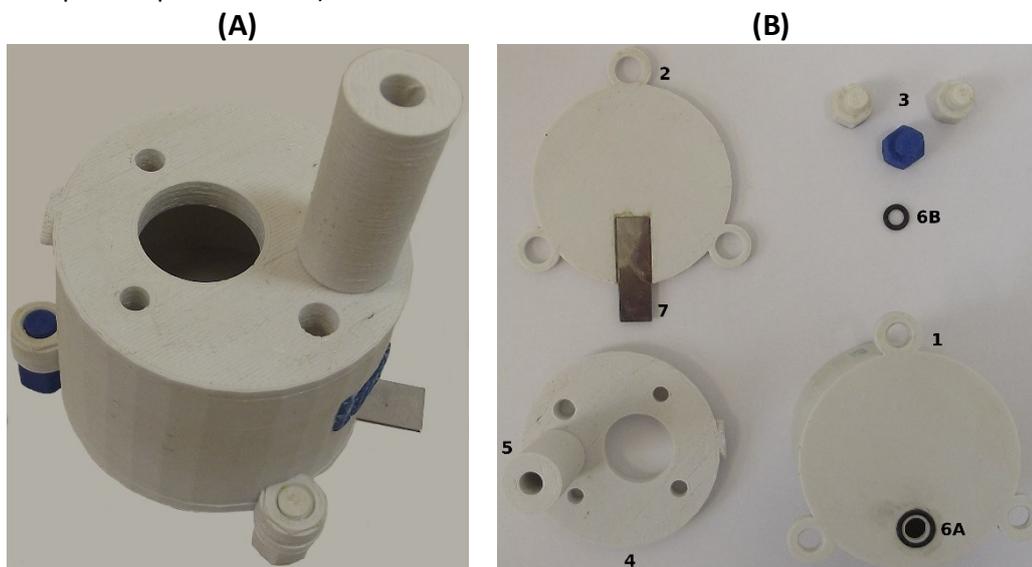
Em grande parte do trabalho foram utilizadas células eletroquímicas produzidas com a tecnologia de impressão 3D (Figuras 11 e 12).

**Figura 11** - Representação esquemática da montagem de eletrodos de folha de grafite: (A) Substrato de folha de grafite; (B) posicionamento de um pedaço de folha de grafite (1 × 1 cm) na célula impressa em 3D (área do eletrodo definida pelo diâmetro do O-ring); (C) vista interna da célula impressa em 3D; (D) vista superior da célula impressa em 3D com a folha de grafite como eletrodo de trabalho na parte inferior da célula. (1) Base de placa metálica para contato elétrico do eletrodo de trabalho; (2) parafusos impressos em 3D; (3) eletrodo auxiliar; (4) eletrodo de referência miniaturizado.



Fonte: (SILVA et al., 2019)

**Figura 12 -** (A) Esquema da célula impressa em 3D (vista de corte transversal) usado nas análises eletroquímicas empregando o procedimento de análise por injeção em batelada (BIA) ; (B) Componentes da célula impressa em 3D: (1) corpo da célula, (2) tampa inferior, (3) parafusos, (4) tampa superior; (5) adaptador para a micropipeta eletrônica; (6) O-rings com 2 diâmetros internos diferentes: 5,28 mm e 7,65 mm; e (7) placa de aço (para contato elétrico dos eletrodos de trabalho por sua parte inferior).



As peças das células eletroquímicas impressas em 3D foram projetadas usando o Software Blender®. Em seguida, todas as partes das células foram fatiadas com Simplify3D® para gerar arquivos gcode. Esses arquivos podem ser lidos pela impressora 3D GTMax Core A1® para realizar uma impressão camada por camada (plástico ABS) usando modelagem por deposição fundida. Para o posicionamento dos eletrodos (folhas de grafite ou placa de GC) na célula, anéis de vedação de borracha foram posicionados em uma cavidade próxima ao orifício no lado externo e de baixo da célula. Melhor capacidade de vedação foi obtida quando dois O-rings (um dentro do outro) foram usados. Ambos os O-rings foram colados perto do orifício existente na célula com acetona. O material (ABS) da célula amolece um pouco (após 30s em contato com uma quantidade mínima de acetona) e os O-rings grudam na célula. O anel menor (diâmetro interno = 0,53 cm) é usado para definir a área de trabalho do eletrodo (0,20 cm<sup>2</sup>). Também foram projetados e impressos três parafusos (com porcas) e uma base com o formato do fundo da célula. Esse arranjo foi usado para fixar um pedaço de folha de grafite na parte inferior da célula. A tampa superior contém orifícios para posicionamento dos eletrodos de referência e auxiliar. O procedimento de montagem

da célula impressa em 3D e o posicionamento dos O-rings e da folha de grafite podem ser vistos em vídeo disponível em material complementar (SILVA et al., 2019). O custo total da célula impressa em 3D é menor do que US\$ 2,00.

Nas medidas voltamétricas e impedimétricas, uma célula estacionária impressa em 3D com volume de aproximadamente 10 mL e outra de 30 mL foram utilizadas no decorrer do trabalho, similares a representadas pela Figura 9.

Uma célula estacionária de polipropileno com volume aproximado de 30 mL também foi utilizada no trabalho. Esta célula foi confeccionada para o posicionamento do eletrodo de GC (placa com espessura de 1 mm) de forma similar ao mostrado na Figura 9. A espessura da placa de GC era um impedimento para seu posicionamento na células impressas via tecnologia 3D. Esta célula foi construída na oficina mecânica da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia.

Nos estudos em BIA utilizou-se uma célula impressa em 3D produzida no próprio laboratório. Na Figura 10, uma imagem da célula BIA usada nos estudos é mostrada. A célula BIA tem volume total de 80 mL. Duas tampas foram fixadas nas duas extremidades do cilindro. A tampa da parte inferior da célula continha um único orifício (diâmetro = 0,50 cm; área = 0,2 cm<sup>2</sup>), alocado próximo a parede da célula, no qual foram posicionados os dois O-rings e, sobre estes, o eletrodo de trabalho, de modo semelhante ao descrito para a célula utilizada nos experimentos de voltametria cíclica (Figura 9). A tampa superior da célula continha quatro orifícios para posicionar a ponteira da micropipeta (posição diametralmente oposta ao posicionamento dos eletrodos de trabalho na parte inferior da célula), os eletrodos de referência e auxiliar e um sistema para agitação da solução no interior da célula.

As injeções das soluções no sistema BIA foram realizadas com uma micropipeta eletrônica motorizada (Eppendorf® Multipette stream) que permite injeções de 10 a 1000 µL (usando um combitip® de 1 mL) com velocidades de injeção entre 28 e 350 µL s<sup>-1</sup>. A distância entre a ponteira da micropipeta eletrônica e o centro do eletrodo de trabalho foi ajustada em valor fixo próximo a 2 mm, como recomendado em trabalhos anteriores (QUINTINO; ANGNES, 2004). Assim, após inseridos os eletrodos, a célula eletroquímica apresenta uma configuração do tipo wall-jet.

## 2.4 - Eletrodos

Foram utilizados como eletrodo de trabalho, folhas de grafite de diversas fabricantes e uma placa de GC (Shimadzu, Japão), em todas as análises os mesmos eletrodos de referência (Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>) e auxiliar (fio de platina) foram empregados.

### 2.4.1 - Eletrodos de folha de grafite (FG) e carbono vítreo (GC)

A Tabela 2 apresenta todos os eletrodos de trabalho utilizados ao longo desse trabalho, com informações sobre o fabricante, espessura, além da abreviação que os representa ao longo desse texto.

**Tabela 2 -** Eletrodos de trabalho estudados ao longo desse trabalho

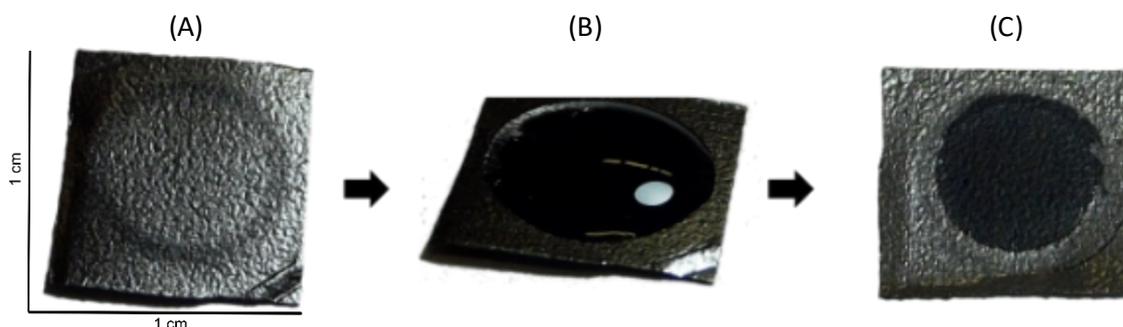
	<b>Eletrodo</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Fornecedora</b>	<b>Nome por extenso</b>	<b>Espessura (mm)</b>
1	P1	Panasonic	Mouser Electronics	Panasonic 1	0,025
2	P2	Panasonic	(Mansfield, Texas)	Panasonic 2	0,05
3	P3	Panasonic		Panasonic 3	0,07
4	P4	Panasonic		Panasonic 4	0,1
5	L1	Laird	Mouser Electronics	Laird 1	0,13
6	L2	Laird	(Mansfield, Texas)	Laird 2	0,25
7	HT1	HTC <sup>1</sup>	AliExpress (China)	Hi-Tech 1	0,32
8	HT2	HTC <sup>1</sup>		Hi-Tech 2	0,52
9	SL1	SLSA <sup>2</sup>	AliExpress (China)	Shandong L. 1	0,1
10	SL2	SLSA <sup>2</sup>		Shandong L. 2	0,22
11	SL3	SLSA <sup>2</sup>		Shandong L. 3	1,45
12	GC	Shimadzu	Shimadzu (Japan)	<i>Glassy Carbon plate (placa)</i>	10

### 2.4.2 - Preparação do eletrodo modificado com nanotubos de carbono

O procedimento de preparação do eletrodo modificado é demonstrando na Figura 11: A dispersão dos nanotubos de carbono foi preparada pela mistura de 1,0 mg de MWCNT (nf-SD-MWCNT) e 1,0 mL de dimetilformamida (DMF) usando uma ponteira de sonicação por 15 min (CARDOSO et al., 2015). A superfície da folha de grafite foi modificada com a dispersão MWCNT sem procedimento de limpeza prévio. O procedimento usado foi o seguinte (Figura 13): (A) primeiro, um pequeno pedaço (sempre de aproximadamente 1 x 1 cm) de substrato condutor foi cortado (usando uma tesoura) de uma folha de grafite comercial na condição recebida (sem qualquer pré-

tratamento); (B) em seguida, 30  $\mu\text{L}$  de uma dispersão de nf-SD-MWCNT ( $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ ) em DMF foi adicionada ao centro deste substrato ( $\approx 1 \times 1 \text{ cm}$ ). (C) O solvente foi evaporado em estufa por 30 minutos ( $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ), formando um filme na folha de grafite, com área maior que o diâmetro do O-ring da célula eletroquímica. Após a secagem, o pedaço de folha de grafite modificado com MWCNT foi posicionado na célula impressa em 3D e a área do eletrodo foi definida pelo O-ring de borracha. Antes do uso, a célula com o eletrodo posicionado no fundo foi enxaguada com água deionizada. Para o eletrodo de GC, a modificação foi realizada da mesma maneira.

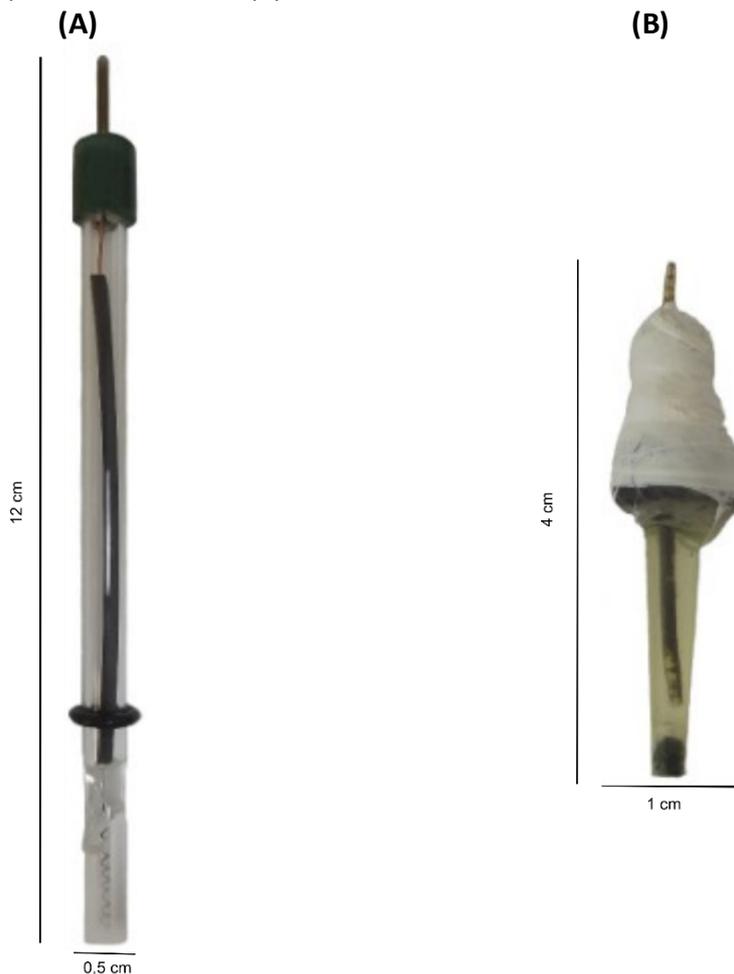
**Figura 13** - Fotografias da preparação do eletrodo modificado de folha de grafite (P3) com nanotubos de carbono (nf-SD-MWCNT). (A) eletrodo antes da modificação, (B) 30  $\mu\text{L}$  da dispersão de nanotubos de carbono sobre o eletrodo de folha de grafite (marca branca na gota é referente ao reflexo da luz ambiente no momento da aquisição da imagem) e (C) eletrodo modificado.



#### 2.4.3 - Demais eletrodos usados no trabalho

Como eletrodo auxiliar foi utilizado um fio de platina, conectado a um fio de cobre no interior de um tubo de vidro (Figura 16A). Na Figura 16B é mostrado o eletrodo de referência, para este foi utilizado um mini eletrodo de  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$ . (PEDROTTI; ANGNES; GUTZ, 1996), que foi preparado no próprio laboratório pela eletrodeposição de um filme de  $\text{AgCl}$  sobre um fio de  $\text{Ag}$ . O filme de  $\text{AgCl}$  foi depositado com a aplicação de  $+0,3 \text{ V}$  por 1 h em meio de solução de  $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

**Figura 14 -** (A) Eletrodo auxiliar e (B) eletrodo de referência.



#### 2.4.4 - Limpeza dos eletrodos de trabalho

Para todos os eletrodos de folha de grafite não foi necessário nenhum tipo de limpeza antes de sua utilização eletroquímica. Após perda de desempenho, o material era descartado e um novo pedaço de folha grafite era usado como eletrodo de trabalho.

Para a placa de GC, uma limpeza mecânica (polimento) foi realizada antes da sua utilização. Este material foi polido previamente com alumina, durante aproximadamente 60 segundos. Em seguida, o eletrodo era lavado em água destilada e levado a um ultrassom por 10 min em uma solução de 50% de etanol em água. Ao final, o eletrodo era lavado novamente em água destilada em abundância.

#### **2.4.5 - Preparação de amostra de urina sintética**

A urina sintética foi preparada da seguinte maneira: 0,73 g de NaCl, 0,40 g de KCl, 0,28 g de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 0,56 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,35 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 0,25 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e 6,25 g de ureia. O volume foi completado para 250mL de água destilada (GARBELLINI; ROCHA-FILHO; FATIBELLO-FILHO, 2015).

### 3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### PARTE 1

#### FOLHAS DE GRAFITE

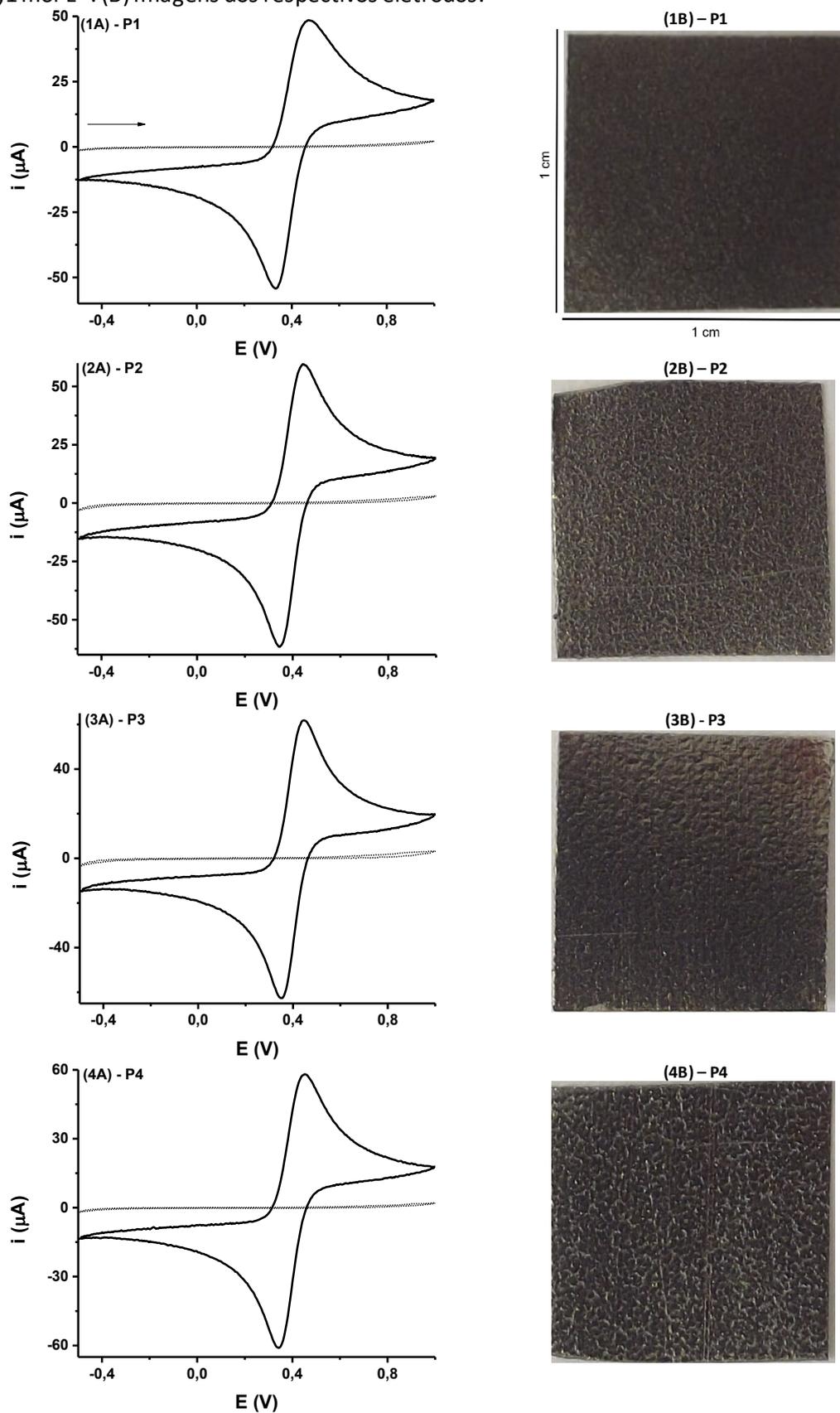
##### 3.1 - Conhecendo as diferentes Folhas de Grafite e a performance analítica

###### 3.1.1 - Estudos por voltametria cíclica e imagens

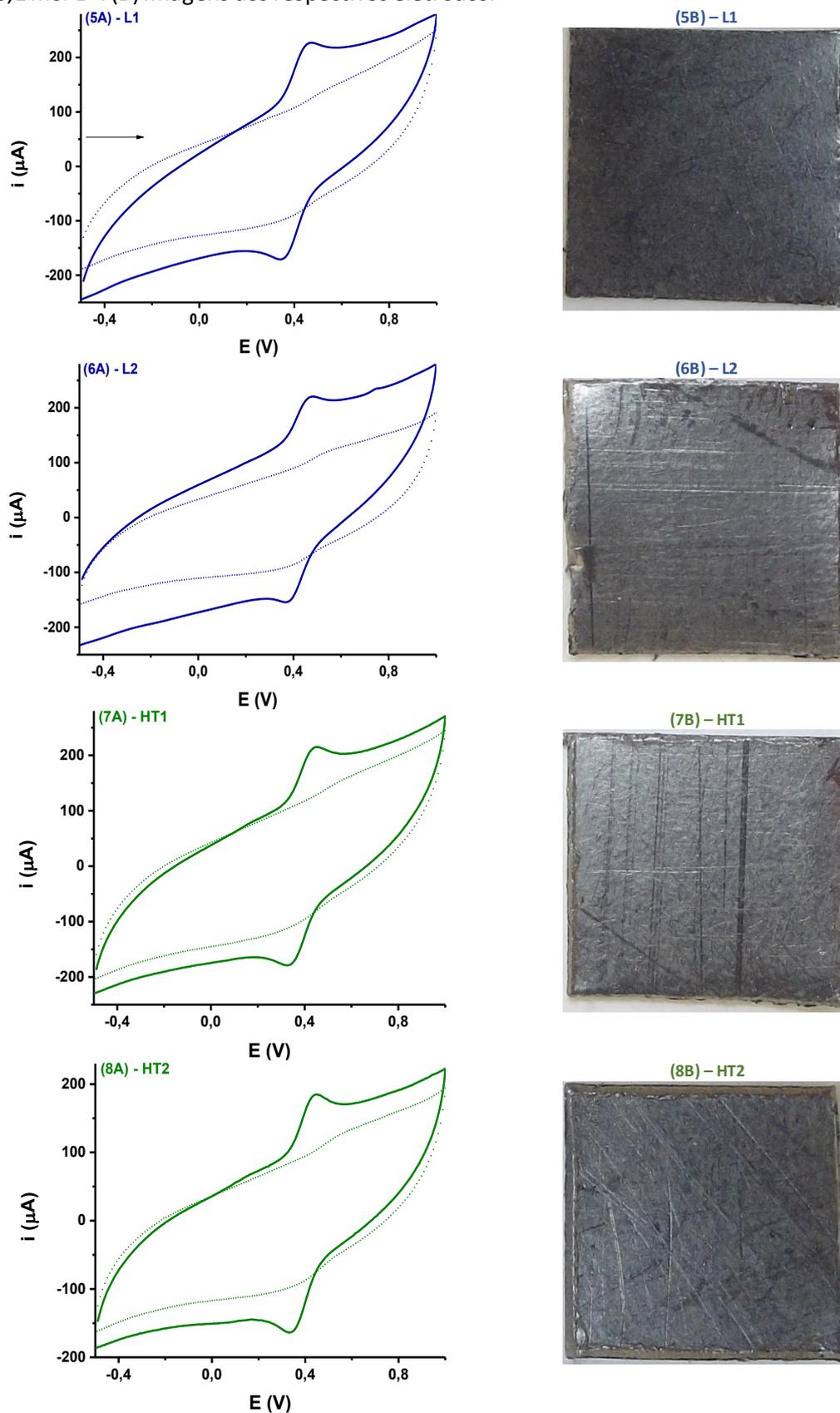
Inicialmente, experimentos de voltametria cíclica foram realizados a fim de avaliar o desempenho das folhas de grafite como eletrodos de trabalho frente ao eletrodo convencional de GC. Nestes estudos, a célula eletroquímica de propileno, fabricada por manufatura tradicional (torno mecânico) (SILVA et al., 2017) foi substituída por uma célula impressa em 3D (ABS) de baixo custo para os experimentos envolvendo as folhas de grafite. Enquanto para o eletrodo de GC a célula eletroquímica de propileno foi mantida, devido a maior espessura e tamanho desse eletrodo, que não era possível de ser posicionado na célula 3D proposta. Vale ressaltar que ambas as células utilizam o mesmo O-ring, portanto, em ambas, a área geométrica do eletrodo de trabalho foi limitada em 0,20 cm<sup>2</sup>. O uso de uma célula confeccionada por impressão 3D proporciona um conjunto que pode ser produzido em locais com infraestrutura mínima (sem oficina para produção de células). Uma impressora 3D simples e de baixo custo pode ser usada para imprimir a célula aqui proposta.

As respostas obtidas por voltametria cíclica com as onze folhas de grafite (todas com aproximadamente 1 x 1 cm de tamanho) sem pré-tratamento e GC como eletrodos de trabalho e usando  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  como uma sonda redox são mostrados nas Fig. 15A - 17A. As Fig. 15B – Fig. 17B apresentam as fotografias dos eletrodos utilizados (todos eletrodos mostrando a vista frontal e apenas o eletrodo de GC apresentando também a vista lateral).

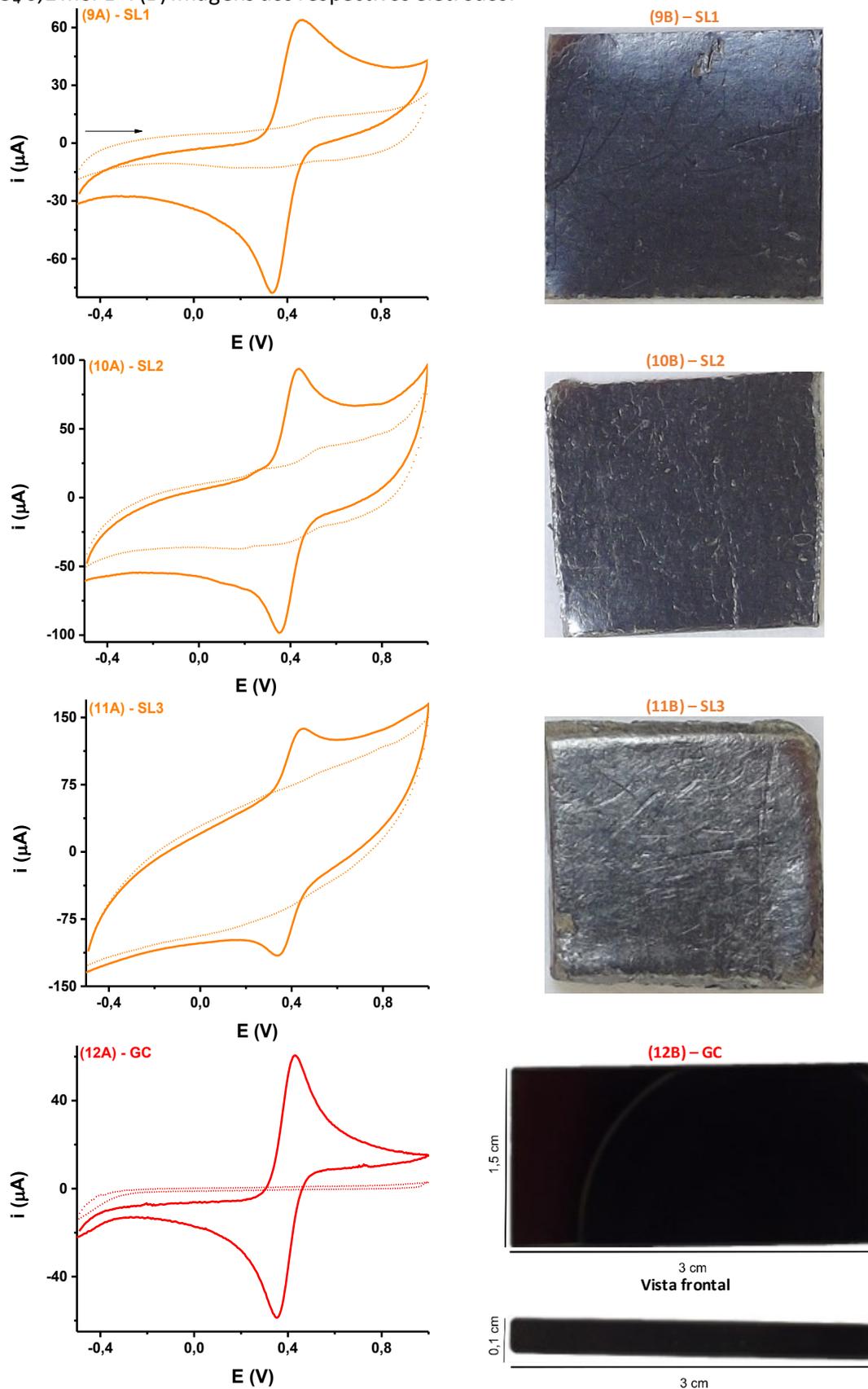
**Figura 15** - (A) Voltamogramas cíclicos obtidos sem (---) e com (—) a presença de  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  com diferentes eletrodos de trabalho: **P1 (1)**, **P2 (2)**, **P3 (3)** e **P4 (4)**. Velocidade de varredura:  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ; Incremento de potencial:  $5 \text{ mV}$ ; Eletrólito suporte:  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Imagens dos respectivos eletrodos.



**Figura 16** - (A) Voltamogramas cíclicos obtidos sem (---) e com (—) a presença de  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  em diferentes eletrodos de trabalho: **L1 (5)**, **L2 (6)**, **HT1 (7)** e **HT2 (8)**. Velocidade de varredura:  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ; Incremento de potencial:  $5 \text{ mV}$ ; Eletrólito suporte:  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Imagens dos respectivos eletrodos.



**Figura 17 -** (A) Voltamogramas cíclicos obtidos sem (---) e com (—) a presença de  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  em diferentes eletrodos de trabalho: **SL1 (9)**, **SL2 (10)**, **SL3 (11)** e **GC (8)**. Velocidade de varredura: 50 mV s<sup>-1</sup>; Incremento de Potencial: 5 mV; Eletrólito suporte:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 mol L<sup>-1</sup>. (B) Imagens dos respectivos eletrodos.



Na Tabela 3 são apresentados os valores de correntes de pico, razão entre as correntes de pico, potenciais de pico e diferença de potenciais de pico (oxidação e redução). Esses dados foram obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos das Figuras 15A-17A.

**Tabela 3 -** Valores de corrente de pico anódico e catódico ( $i_{pa}$  e  $i_{pc}$ ), razão entre as correntes de pico anódico e catódico, valores de potencial de pico anódico e catódico ( $E_{pa}$  e  $E_{pc}$ ) e diferença entre os potenciais de pico ( $\Delta E$ ) obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos das Figuras 15A-17A.

	<b>Eletrodo</b>	$i_{pa}$ ( $\mu A$ )	$-i_{pc}$ ( $\mu A$ )	$i_{pa}/i_{pc}$	$E_{pa}$ (V)	$E_{pc}$ (V)	$\Delta E$ (mV)
<b>1</b>	<b>P1</b>	57	64	0,89	0,45	0,35	100
<b>2</b>	<b>P2</b>	58	66	0,87	0,45	0,35	100
<b>3</b>	<b>P3</b>	61	67	0,90	0,44	0,35	90
<b>4</b>	<b>P4</b>	57	64	0,88	0,45	0,35	100
<b>5</b>	<b>L1</b>	74	73	1,02	0,46	0,36	100
<b>6</b>	<b>L2</b>	60	57	1,05	0,47	0,38	90
<b>7</b>	<b>HT1</b>	64	68	0,94	0,43	0,34	90
<b>8</b>	<b>HT2</b>	58	62	0,92	0,44	0,35	90
<b>9</b>	<b>SL1</b>	51	41	1,23	0,46	0,34	120
<b>10</b>	<b>SL2</b>	55	45	1,22	0,47	0,36	110
<b>11</b>	<b>SL3</b>	51	43	1,19	0,44	0,35	90
<b>12</b>	<b>GC</b>	59	61	0,97	0,43	0,35	80

As folhas de grafite P1, P2, P3 e P4 não diferem no seu processo de manufatura, segundo os dados fornecidos pelo fabricante (Panasonic), sendo que apenas apresentam espessuras diferentes. Desta forma, pode-se concluir que, para as folhas de grafite produzidas pela Panasonic, a espessura não é um fator importante para o desempenho eletroquímico do material, pois todas forneceram praticamente o mesmo perfil voltamétrico na presença do par redox  $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ . Por outro lado, o processo de manufatura é de extrema importância, pois diferentes perfis voltamétricos na presença da sonda redox foram obtidos, dependendo do fabricante das folhas de grafite. As fotografias obtidas com uma câmera comum indicam, visualmente, uma maior regularidade na superfície dos eletrodos fabricados pela Panasonic, em

comparação às outras folhas de grafite. Os valores de corrente na ausência da sonda eletroquímica (branco) para todos os eletrodos da Panasonic também indicam que estas folhas de grafite apresentam baixas correntes residuais (comparáveis ao GCE), sendo isso também um indicativo da superioridade das folhas de grafite produzidas pela Panasonic.

As folhas de grafite adquiridas das demais empresas como da Laird (L1 e L2), Hi-Tech Carbon (HT1 e HT2) e Shandong Longteng Seuling Article Co. (SL1, SL2 e SL3) apresentaram perfis voltamétricos com correntes residuais muito maiores do que as observadas com as folhas adquiridas da empresa Panasonic (P1, P2, P3 e P4). Visualmente, em fotografias comuns (Fig. 15B – 17B), podemos observar maiores irregularidades (riscos aleatórios) nas folhas fabricadas por essas empresas. Provavelmente, isso pode ser atribuído ao processo de manufatura das folhas de grafite, apesar de não ser possível encontrar detalhes sobre isso nos sites das referidas empresas. A similaridade dos perfis voltamétricos encontrados na literatura para diferentes tipos de folhas de grafite indica que todas as empresas devem produzir seus materiais a partir da expansão do grafite (RAMESH; SURESH; SAMPATH, 2004). Para este processo de manufatura, a espessura das folhas exerce um papel importante nas propriedades eletroquímicas, como mostram os resultados obtidos para as folhas SL1-3 (Figura 17).

De um modo geral, os valores de diferença de potencial entre os picos ( $\Delta E_p$ ) de oxidação e redução para o par redox  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  dos doze eletrodos avaliados foram similares (mínimo 80 mV para o GC e 120 mV para SL1). Além disso, os valores de corrente dos picos catódico e anódico, variaram entre 50  $\mu\text{A}$  (para SL1) e 74  $\mu\text{A}$  (para L1). A principal diferença entre os materiais avaliados está no perfil voltamétrico sendo que as folhas de grafite com espessuras maiores geram maiores correntes de fundo nos eletrodos produzidos pela expansão do grafite. As correntes de fundo elevadas podem ser desvantajosas para determinações de analitos em baixas concentrações. Dessa forma podemos indicar que o processo de empilhamento e posterior pirólise (folhas Panasonic) pode ter sido mais homogêneo, o que poderia produzir um material de melhor qualidade para aplicações eletroquímicas.

### 3.1.2 - MEV e Raman

As folhas de grafite foram examinadas por espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados destas análises para as folhas P1-P4 são apresentados nas Figuras 18A e 18B e os resultados para as folhas SL1-SL3 e HT2 são mostrados nas Figuras 19A e 19B.

**Figura 18 -** (A) Espectros Raman obtidos para os eletrodos: P4, P3, P2 e P1 e (B) respectivas imagens de MEV

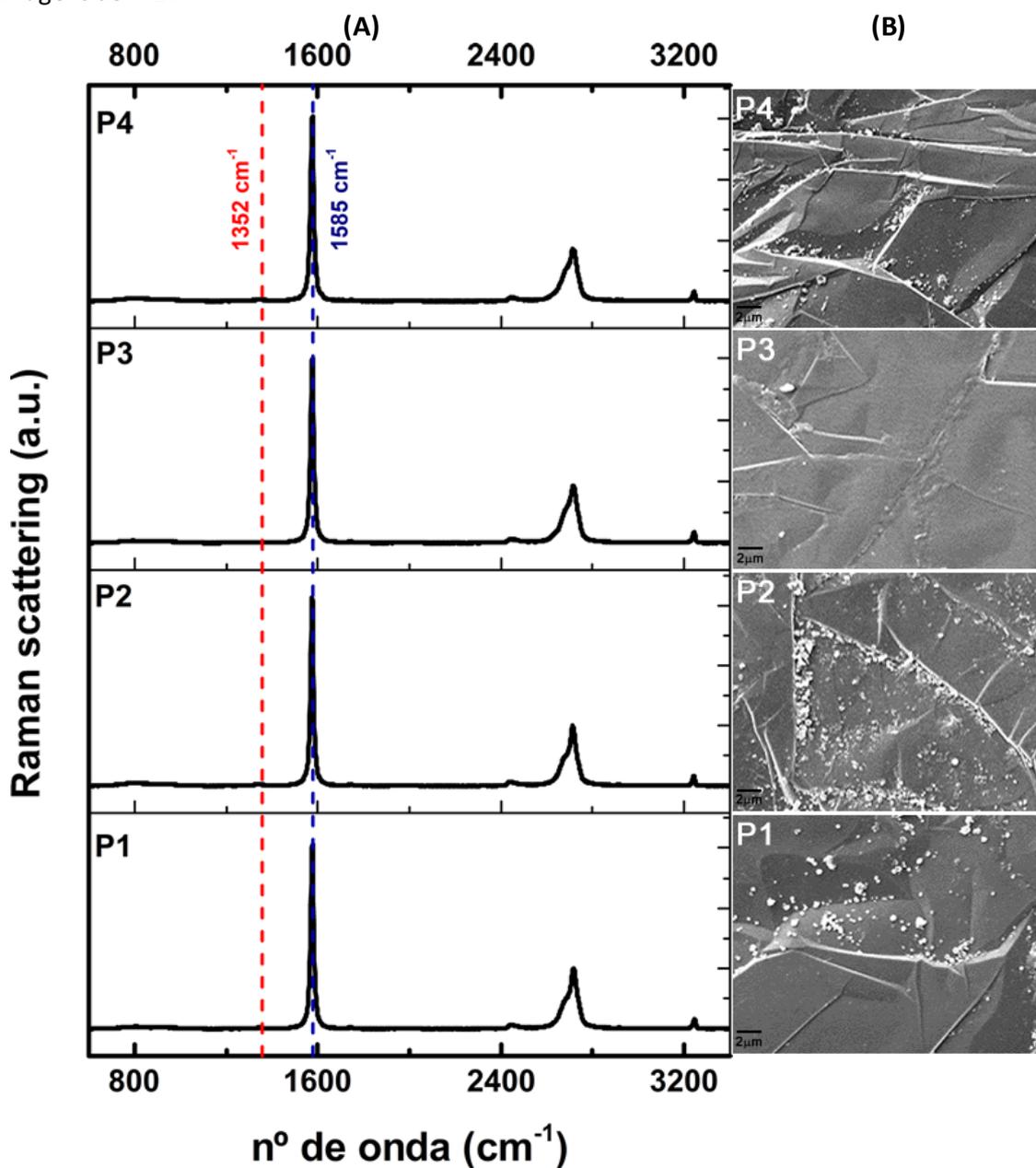
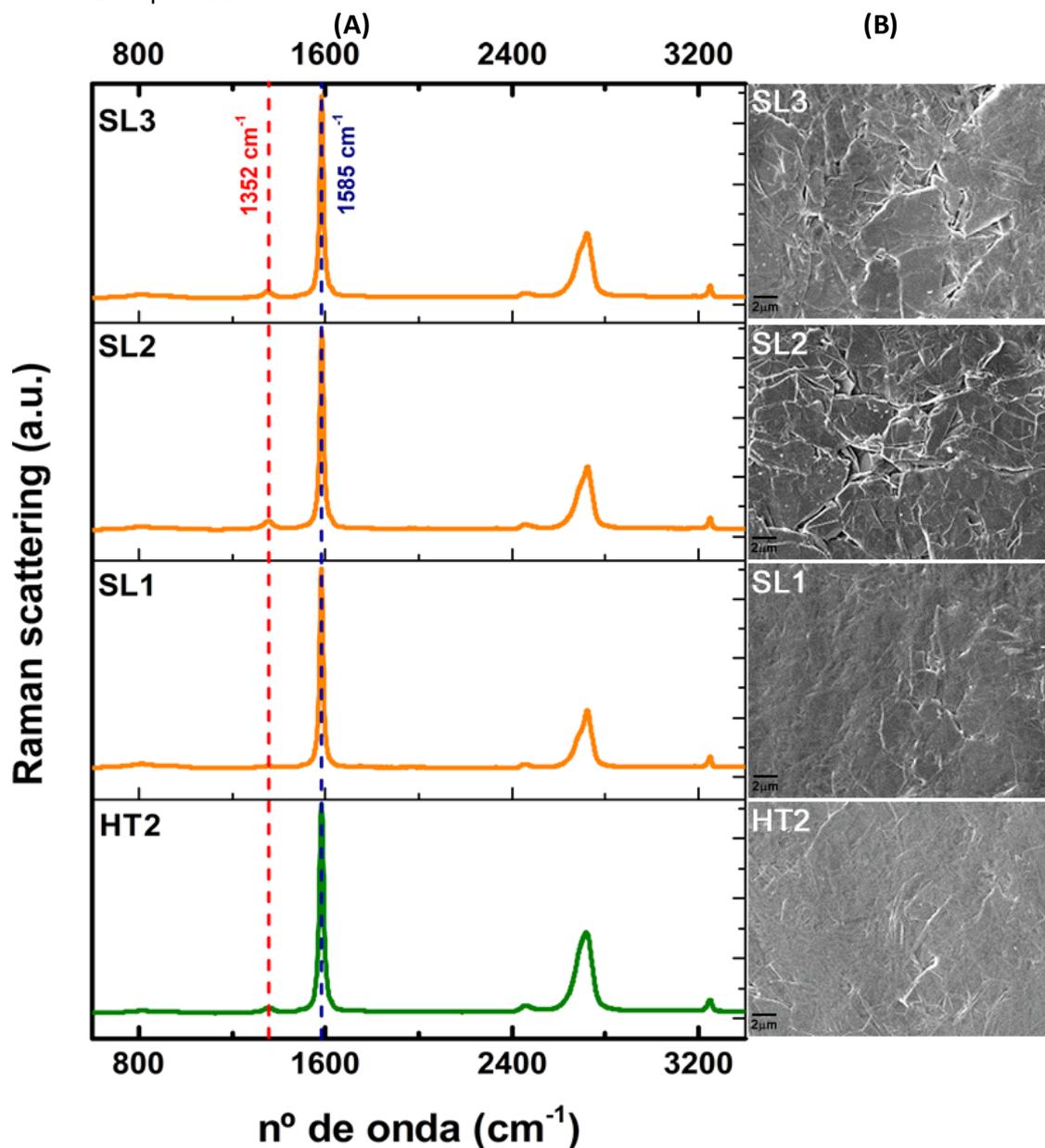


Figura 19 - (A) Espectros Raman e (B) imagens de MEV obtidos para os eletrodos: SL3, SL2, SL1 e HT2 respectivamente.



Como pode ser observado, diferenças podem ser notadas entre os oito substratos avaliados com as duas técnicas. Os espectros Raman mostram um perfil característico atribuído ao grafite (FERRARI, 2007) em todos os substratos examinados. A banda D em  $1352 \text{ cm}^{-1}$  está relacionada à presença de defeitos na estrutura, principalmente associados a vazios e contornos de grão. A banda G ( $1585 \text{ cm}^{-1}$ ) é atribuída ao alongamento da ligação dos átomos de carbono  $\text{sp}^2$  na estrutura do grafeno. Portanto, a razão ID/IG pode fornecer uma informação do grau de desordem estrutural em materiais carbonáceos. A razão ID/IG é igual a 0,03 para P3, de 0,12 para SL2 e 0,08 para

HT2. Este resultado indica um maior nível de organização estrutural para P1, P2, P3 e P4 em comparação com os demais materiais gráfiticos, o que pode conferir uma maior condutividade elétrica para este eletrodo, uma vez que os defeitos nas camadas de grafeno podem atuar espalhando elétrons (BANHART; KOTAKOSKI; KRASHENINNIKOV, 2011). Outra banda significativa, em torno de  $2700\text{ cm}^{-1}$ , é a chamada banda 2D, que pode estar relacionada com a ordem bidimensional nas camadas de grafeno. É importante notar que para os eletrodos da Panasonic, esta banda apresenta um perfil de duas bandas mais pronunciadas em comparação com as outras amostras, indicando um empilhamento de grafeno A – B mais compacta na estrutura de grafite (KANIYOOR; RAMAPRABHU, 2014). Por outro lado, para o material HT2, observa-se que o pico 2D muda para um número de onda maior e se funde com a banda 2D. Esse comportamento pode ser atribuído à presença de defeitos na estrutura, conforme demonstrado por Cançado *et al.* (CANÇADO *et al.*, 2008). Este fato também sugere uma melhor condutividade elétrica para os materiais P1, P2, P3 e P4 em comparação com outros materiais gráfiticos.

Imagens por microscopia eletrônica de varredura (Fig. 18B e 19B) dos diferentes eletrodos confirmam os resultados obtidos usando Raman, uma vez que a superfície dos eletrodos PGS (*Pyrolytic Graphite Sheet*) é constituída por partículas maiores de grafite, que estão em contato próximo com folhas de grafite adjacentes nos planos basais. Porém, as folhas SL2 e HT2 apresentam um número maior de fraturas ao longo da superfície de grafite. Em uma estrutura anisotrópica como a grafite, é muito importante obter um material com uma grande condutividade elétrica. Como a condutividade no grafite é governada pelos elétrons livres no plano basal, um maior número de fraturas pode gerar muitas lacunas entre as partículas de grafite, aumentando assim o número de defeitos de rede e, conseqüentemente, diminuindo a condutividade. Assim, a presença de defeitos pode ser considerada a principal contribuição para que a condutividade do grafite diminua, uma vez que a condutividade não varia com a espessura, pois há uma baixa contribuição dos canais superficiais para a condutividade em nível micrométrico (FANG *et al.*, 2015).

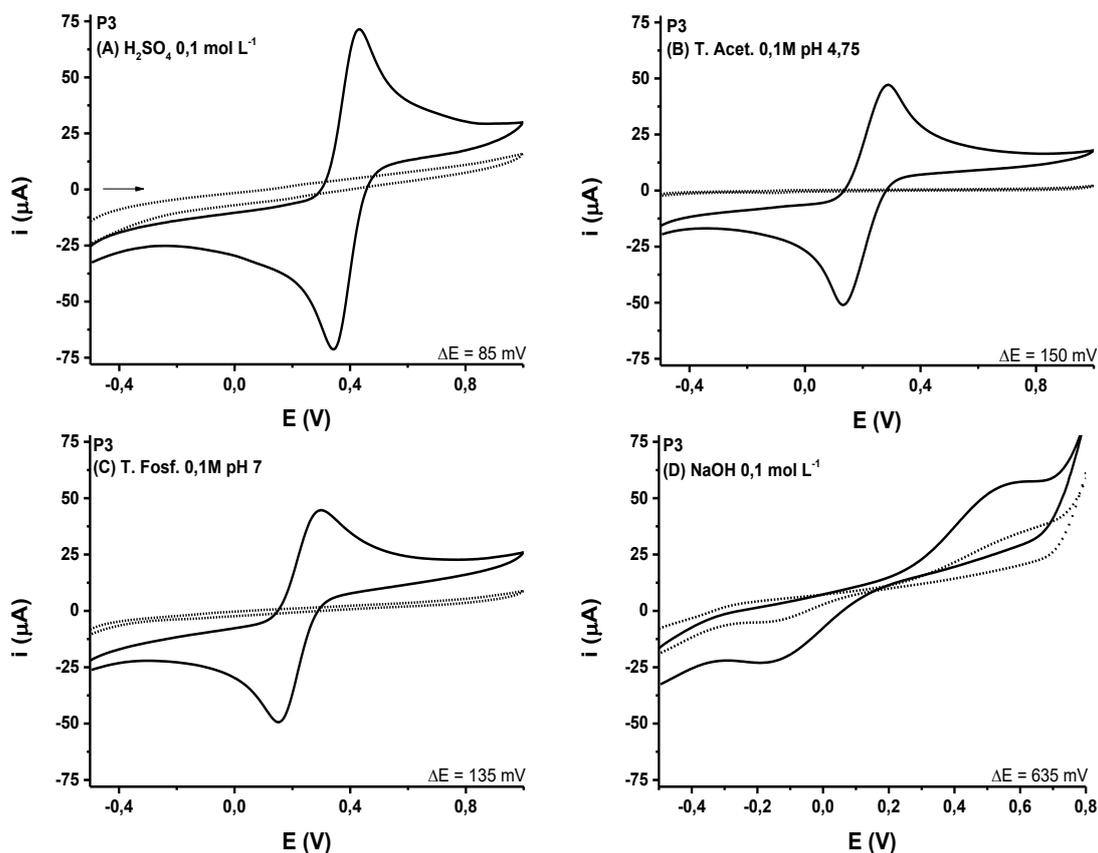
### 3.2 - Estudo do comportamento eletroquímico das folhas de grafite em meio de alguns eletrólitos de suporte

Duas folhas de grafite, P3 e HT2, foram selecionadas para realização do estudo do comportamento eletroquímico em diversos eletrólitos de suporte. Os eletrólitos utilizados foram todos preparados em solução aquosa em uma faixa de pH entre 1 a 13, sendo as concentrações mantidas sempre iguais a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

As duas folhas foram escolhidas por representarem os dois grupos identificados de folhas de grafite: folhas de grafite pirolítico Panasonic (P3) e de grafite esfoliado Hi-Tech Carbon (HT2). Os estudos apresentados anteriormente indicaram a semelhança eletroquímica e morfológica das folhas de grafite pirolítico (Panasonic P1-P4) mesmo em diferentes espessuras (0,025 a 0,1 mm). A folha P3 (0,07 mm) foi escolhida devido à grande quantidade dessa folha disponível em nosso laboratório. Enquanto para o segundo grupo, das folhas de grafite produzidas pelo processo de manufatura de esfoliação (expansão) do grafite natural, os estudos eletroquímicos iniciais e morfológicos (Raman e MEV) demonstraram que a espessura é um fator a ser considerado. Ou seja, quanto maior a espessura dessas folhas, maior é a corrente de fundo. Por disponibilidade de estoque e desempenho eletroquímico ( $i_{pa}/i_{pc} = 0,92$ ;  $\Delta E = 90 \text{ mV}$ ), a folha HT2 (0,52 (segundo tabela 2) mm de espessura) foi escolhida para esse estudo comparativo.

Os quatro eletrólitos estudados (Figuras 20-22) foram:  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 4,7, tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,0 e  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . As Tabelas 4 e 5 apresentam os valores de corrente de pico e potencial de pico para  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  nos eletrólitos citados e para os dois eletrodos selecionados (P3 e HT2).

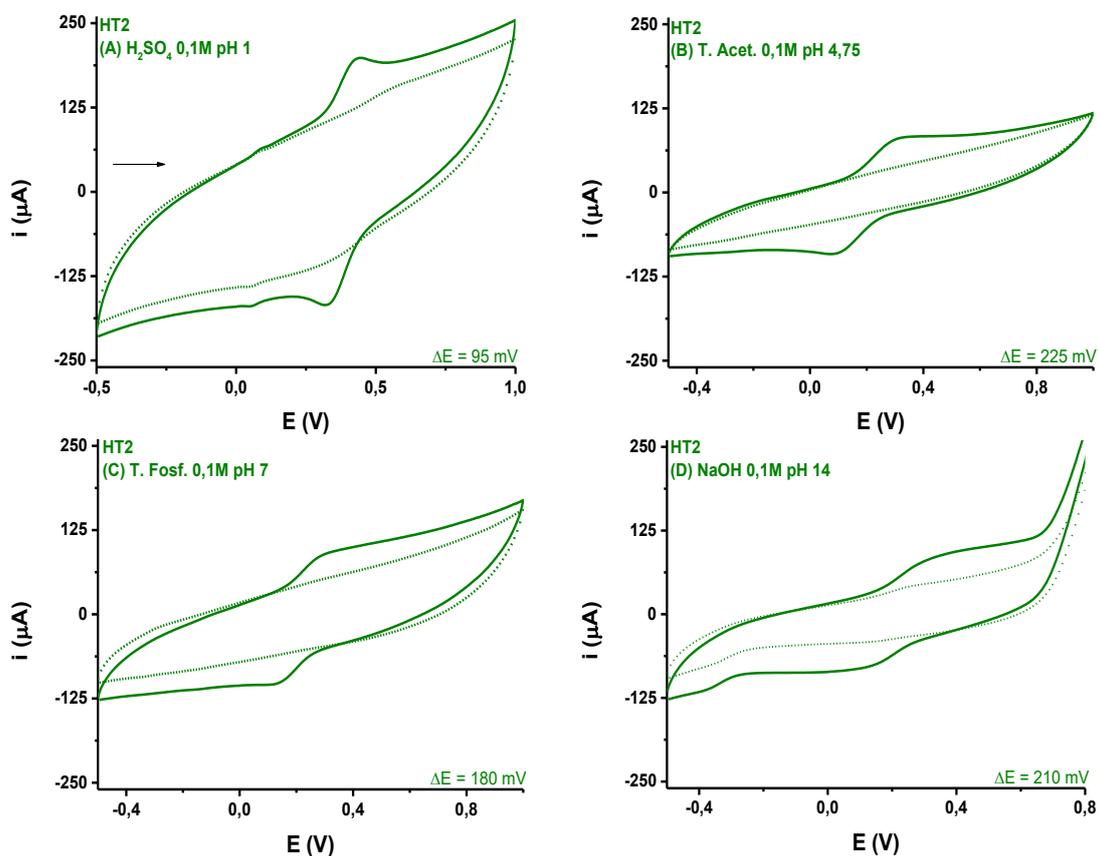
**Figura 20** - Voltamogramas cíclicos obtidos sem (---) e com (—) a presença de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  em diferentes eletrólitos de suporte usando folha de grafite P3. Velocidade de varredura:  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ; Incremento de Potencial:  $5 \text{ mV}$ ; (A)  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; (B) Tampão Acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 4,7; (C) Tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,0 e (D)  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .



**Tabela 4** - Valores de corrente de pico anódica e catódica ( $i_{pa}$  e  $i_{pc}$ ), razão de pico anódico sobre catódico, valores de potencial de pico anódico e catódico ( $E_{pa}$  e  $E_{pc}$ ) e diferença de potenciais de pico. Obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos da Figura 20 para os diferentes eletrólitos na folha de grafite P3.

	Eletrólito	$i_{pa}$ ( $\mu\text{A}$ )	$-i_{pc}$ ( $\mu\text{A}$ )	$i_{pa}/i_{pc}$	$E_{pa}$ (V)	$E_{pc}$ (V)	$\Delta E$ (mV)
A	$\text{H}_2\text{SO}_4$	66	74	0,89	0,430	0,345	85
B	Tampão Acetato	47	50	0,94	0,285	0,135	150
C	Tampão Fosfato	43	48	0,90	0,290	0,155	135
D	$\text{NaOH}$	11	12	0,92	0,510	-0,125	635

**Figura 21** - Voltamogramas cíclicos obtidos sem (---) e com (—) na presença de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  em diferentes eletrólitos de suporte usando folha de grafite HT2. Velocidade de varredura:  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ; Incremento de Potencial:  $5 \text{ mV}$ ; (A)  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; (B) Tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 4,7; (C) Tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,0 e (D)  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .



**Tabela 5** - Valores de corrente de pico anódica e catódica ( $i_{pa}$  e  $i_{pc}$ ), razão de pico anódico sobre catódico, valores de potencial de pico anódico e catódico ( $E_{pa}$  e  $E_{pc}$ ) e diferença de potenciais de pico. Obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos da Figura 21 para os diferentes eletrólitos na folha de grafite HT2.

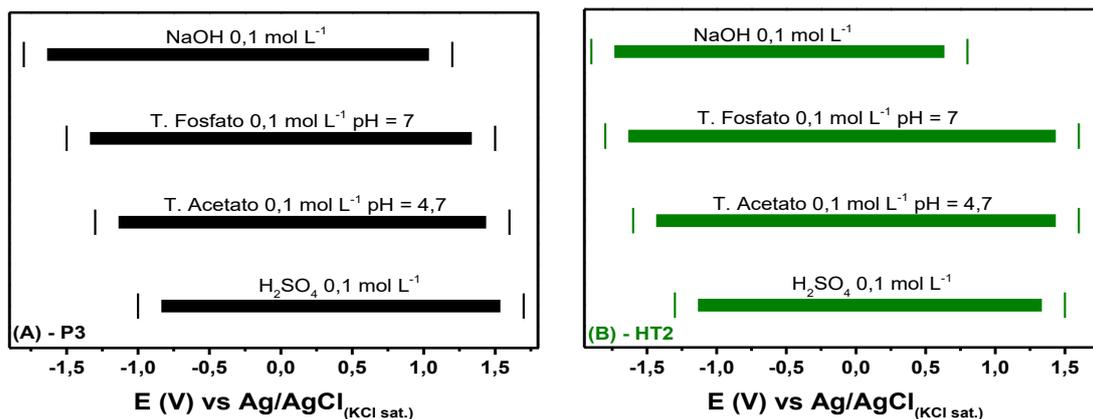
	Eletrólito	$i_{pa}$ ( $\mu\text{A}$ )	$-i_{pc}$ ( $\mu\text{A}$ )	$i_{pa}/i_{pc}$	$E_{pa}$ (V)	$E_{pc}$ (V)	$\Delta E$ (mV)
A	$\text{H}_2\text{SO}_4$	64,7	73,9	0,88	0,430	0,335	95
B	Tampão Acetato	41,7	44,8	0,93	0,315	0,090	225
C	Tampão Fosfato	32,5	33,4	0,97	0,310	0,130	180
D	$\text{NaOH}$	20,2	24,4	0,83	0,325	0,115	210

Para os eletrólitos A e B, as correntes de pico (faradaicas) apresentam similaridade entre os eletrodos P3 e HT2. A diferença é mais significativa no eletrólito C, no qual a folha P3 forneceu uma corrente 25% maior quando comparado aos valores de corrente de pico obtidos com a HT2. Em relação a corrente residual, podemos observar um

padrão que já foi discutido em tópicos anteriores, com as folhas de grafite esfoliado apresentando maiores correntes não-faradaicas em comparação às folhas de grafite pirolítico. A folha P3, nos três primeiros eletrólitos de suporte (A-C), apresentou sinal de fundo bem baixo (em torno de 5  $\mu\text{A}$  no máximo), enquanto em meio alcalino (D), essa corrente de fundo quase quadruplica, evidenciando um pior desempenho eletroquímico dessa folha em concentrações elevadas de  $\text{OH}^-$  comparado aos demais eletrólitos. Para a folha HT2 elevadas correntes residuais ( $\approx 100 \mu\text{A}$ ) foram obtidas independentemente do eletrólito de suporte empregado.

Eletrodos a base de carbono apresentam intervalos úteis de potencial próximos a 2 V em soluções aquosas (BANKS; COMPTON, 2005), o que é adequado para a maioria das aplicações eletroanalíticas. Os intervalos úteis de potencial fornecidos pelas folhas P3 e HT2 foram avaliados nos diferentes eletrólitos de suporte, conforme mostrado na Figura 22 e na Tabela 6.

**Figura 22** - Estudo de intervalos úteis de potencial para os eletrólitos  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH = 1); Tampão Acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH = 4,7); Tampão Fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH = 7,0) e  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH = 14). Para os eletrodos (A) P3 e (B) HT2.



**Tabela 6** - Valores de janela de potencial para cada eletrólito utilizado, dados obtidos a partir da Figura 22.

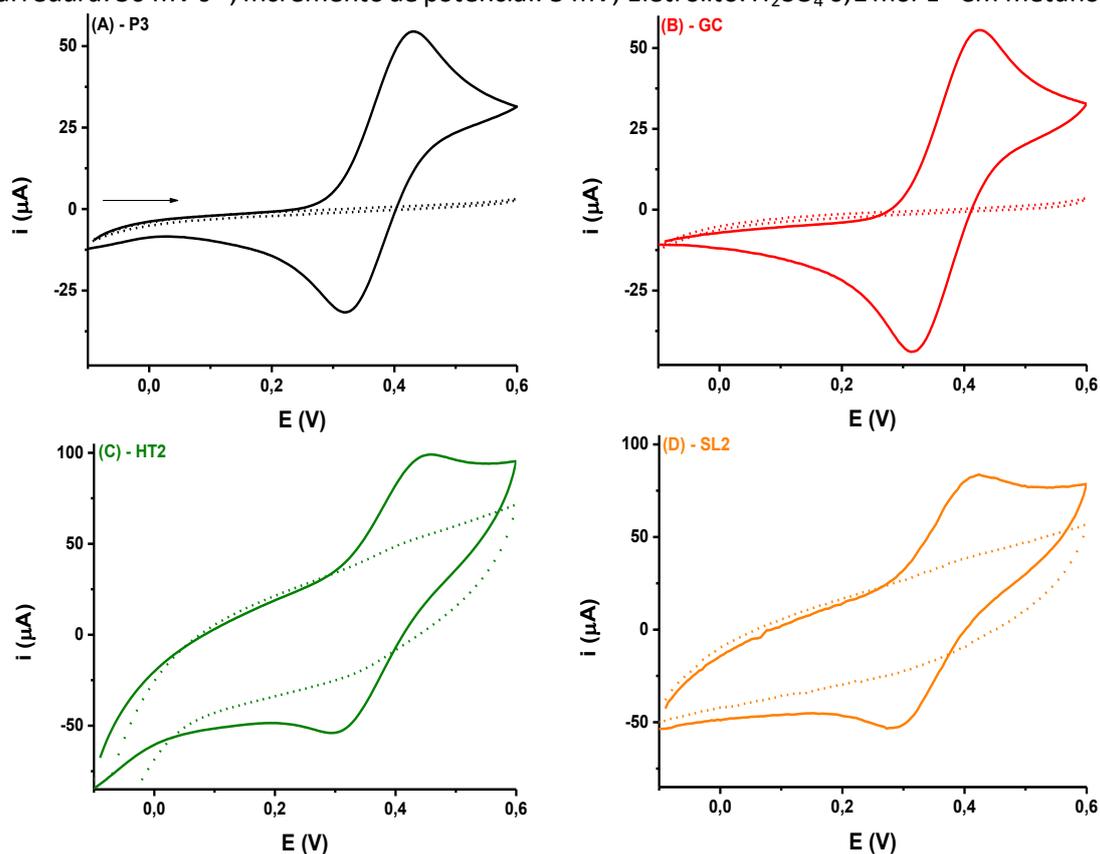
	<b>Janela de Potencial (V)</b>			
	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>Tampão Acetato</b>	<b>Tampão Fosfato</b>	<b>NaOH</b>
<b>P3</b>	-1,0 a 1,7	-1,3 a 1,6	-1,5 a 1,5	-1,8 a 1,2
<b>HT2</b>	-1,3 a 1,5	-1,6 a 1,6	-1,8 a 1,6	-1,9 a 0,8

Pequenas diferenças são observadas entre os eletrodos avaliados em relação a janela útil de potencial. A folha P3 apresenta, para todos os eletrólitos estudados, menores limites negativos em comparação com HT2. Enquanto para potenciais positivos, a folha P3 fornece maiores limites em soluções com pH 1 e 13 (200 e 400 mV, respectivamente) e resultados muito similares em soluções com pH 4,7 e 7,0.

A limitação em potenciais negativos se deve a evolução de H<sub>2</sub> na superfície eletródica, sendo que ambos os eletrodos apresentaram resultados esperados para superfícies de carbono. Com a diminuição da concentração de H<sup>+</sup>, potenciais mais negativos podem ser usados em eletroanálises com ambos os eletrodos estudados. De forma análoga, a limitação em potenciais positivos é imposta pela reação de evolução de O<sub>2</sub>.

O desempenho das folhas de grafite como eletrodos de trabalho foi também avaliado em meio não aquoso. A Figura 23 mostra voltamogramas cíclicos registrados na ausência e presença de 1 mmol L<sup>-1</sup> de ferroceno em 0,1 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em metanol para os eletrodos: P3, GC, HT2 e SL2. A Tabela 7 apresenta os valores obtidos para os principais dados voltamétricos obtidos a partir da Figura 23.

**Figura 23** - Voltamogramas cíclicos registrados sem (---) e com (—) a presença de  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> em diferentes eletrodos: **(A) P3**, **(B) GC**, **(C) HT2**, **(D) SL2**. Velocidade de varredura: 50 mV s<sup>-1</sup>; Incremento de potencial: 5 mV; Eletrólito: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> em metanol.



**Tabela 7** - Valores de corrente de pico anódica e catódica ( $i_{pa}$  e  $i_{pc}$ ), razão de pico anódico sobre catódico, valores de potencial de pico anódico e catódico ( $E_{pa}$  e  $E_{pc}$ ) e diferença de potenciais de pico. Obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos da Figura 23.

	Eletrodo	$i_{pa}$ ( $\mu A$ )	$-i_{pc}$ ( $\mu A$ )	$i_{pa}/i_{pc}$	$E_{pa}$ (V)	$E_{pc}$ (V)	$\Delta E$ (mV)
<b>A</b>	<b>P3</b>	39	45	0,87	0,424	0,323	100
<b>B</b>	<b>GC</b>	41	55	0,75	0,419	0,312	110
<b>C</b>	<b>HT2</b>	34	47	0,72	0,439	0,313	130
<b>D</b>	<b>SL2</b>	35	47	0,74	0,409	0,293	120

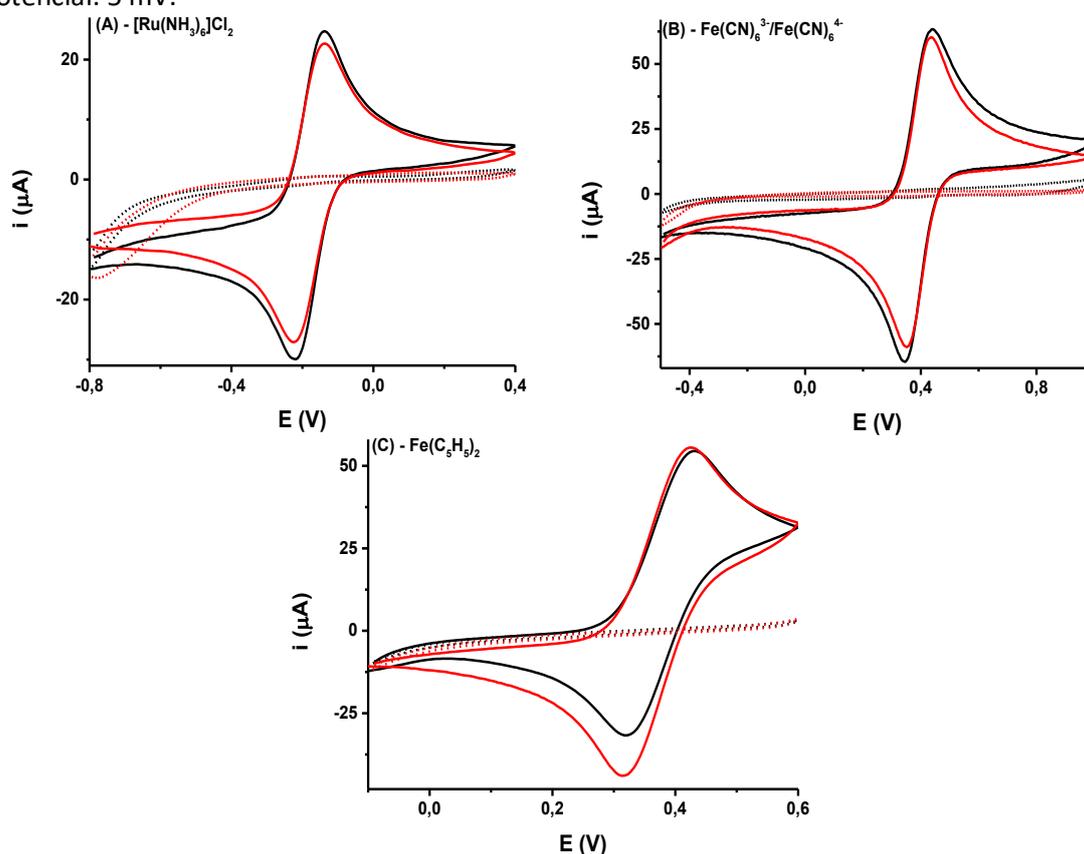
Os resultados obtidos com as folhas de grafite (HT2, SL2, P3) para ferroceno em meio não aquoso foram semelhantes aos obtidos para ferri/ferrocianeto em meio aquoso. Esses resultados indicaram que os substratos descartáveis podem ser usados com sucesso em estudos realizados em sistemas não aquosos, como exemplo: HPLC com detecção eletroquímica (RIMAN et al., 2020; ZAWILLA et al., 2007). O substrato de folha de grafite P3 apresentou comportamento semelhante (intensidade de corrente: 39  $\mu A$ ;

$\Delta E = 101$  mV) ao encontrado com o eletrodo de GC (intensidade de corrente:  $41 \mu\text{A}$ ;  $\Delta E = 110$  mV). Assim, de forma geral, verifica-se que a folha P3 apresenta desempenho superior à HT2 tanto em meio aquoso quanto não aquoso.

### 3.3 - Comparação entre os desempenhos voltamétricos de folha de grafite (Panasonic - P3) e do eletrodo de carbono vítreo

Conforme o que foi apresentado até aqui, existe uma grande similaridade, em termos de perfil voltamétrico, entre os resultados obtidos com as folhas de grafite produzidas pela Panasonic e o eletrodo de GC comercial . Em função disto, a folha P3 foi selecionada para uma avaliação mais ampla entre os dois materiais como eletrodos de trabalho. A Figura 24 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos com os dois eletrodos (P3 e GC) na presença de três diferentes sondas eletroquímicas e em três eletrólitos distintos. As sondas eletroquímicas e os respectivos eletrólitos utilizados foram: (i)  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  em meio de tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,0; (ii)  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e; (iii)  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  (ferroceno) em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e metanol. A Figura 24 apresenta os voltamogramas cíclicos para cada uma das sondas eletroquímicas e respectivos eletrodos (P3 e GC). Na Tabela 8 são mostrados os dados obtidos a partir da Figura 24.

**Figura 24** - Voltamogramas cíclicos obtidos sem (---) e com (—) a presença de : (A)  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  em meio de tampão fosfato 0,1M pH 7,0; (B)  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 mol L<sup>-1</sup>; e (C)  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 mol L<sup>-1</sup> em metanol. Eletrodos de trabalho: **P3** e **GC**. Velocidade de varredura: 50 mV s<sup>-1</sup>; Incremento de potencial: 5 mV.



**Tabela 8** - Valores de corrente de pico anódica e catódica ( $i_{pa}$  e  $i_{pc}$ ), razão entre as correntes de pico anódico sobre catódico, valores de potencial de pico anódico e catódico ( $E_{pa}$  e  $E_{pc}$ ) e diferença de potenciais de pico. Obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos da Figura 22.

Eletrodo	Analito	$i_{pa}$ ( $\mu\text{A}$ )	$-i_{pc}$ ( $\mu\text{A}$ )	$i_{pa}/i_{pc}$	$E_{pa}$ (V)	$E_{pc}$ (V)	$\Delta E$ (mV)
P3	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	27	27	1	-0,151	-0,224	73
GC	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	24	24	1	-0,151	-0,219	68
P3	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	60	66	0,91	0,436	0,341	75
GC	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	58	61	0,95	0,436	0,351	85
P3	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	39	45	0,87	0,424	0,323	101
GC	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	41	55	0,75	0,419	0,312	107

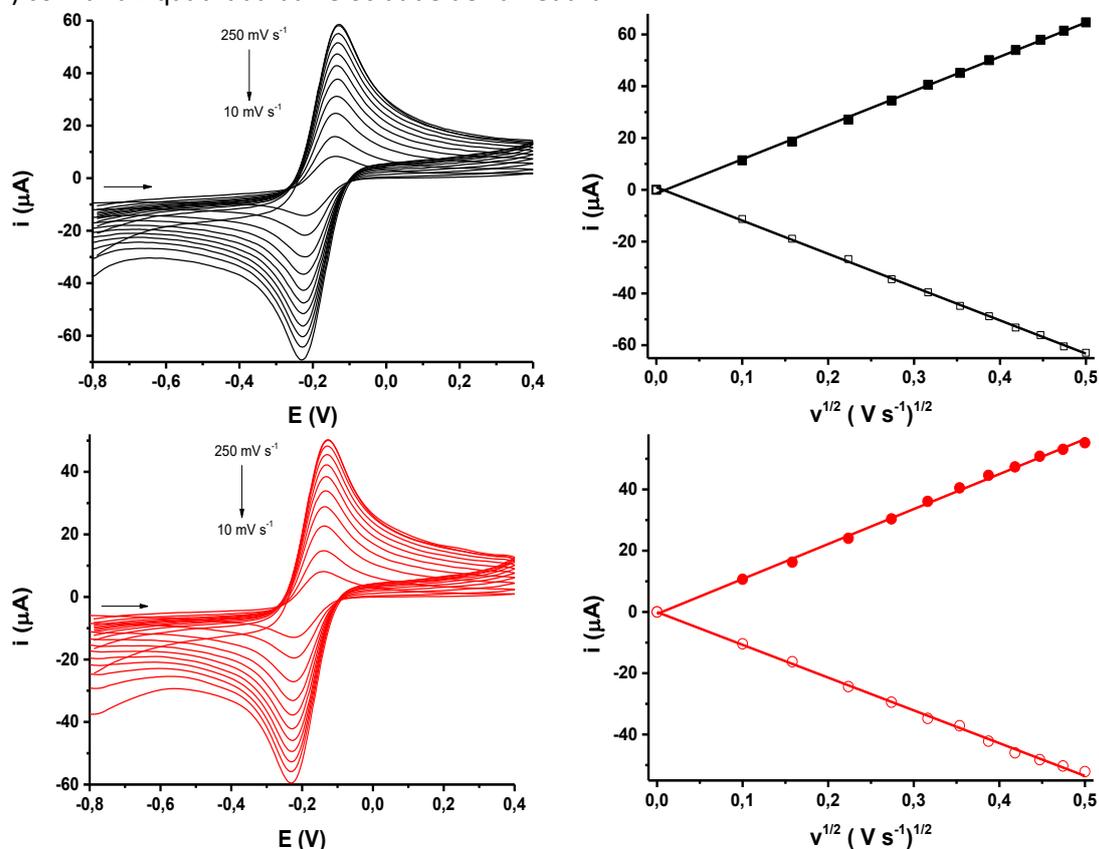
Os voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 24 e os dados da Tabela 8 demonstram grande similaridade entre os resultados obtidos com o eletrodo de folha P3 e o eletrodo de GC (*glassy carbon plate*). Para a sonda redox  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ , uma

diferença de um pouco mais de 10% é observada para corrente de pico entre os dois eletrodos e de 5 mV para  $\Delta E_p$ . Quando o ferroceno foi empregado como sonda redox, observou-se que a folha P3 forneceu um valor de corrente de pico catódico 20% menor do que a obtida com o GCE. Apesar dessa diferença, pode-se concluir que o desempenho dos dois eletrodos foi similar, independentemente da sonda redox empregada. Essa é uma observação muito importante, pois as folhas de grafite pirolítico se colocam como uma alternativa de material descartável e de baixo custo para substituir o GC em análises eletroquímicas.

O próximo passo foi estimar as áreas efetivas dos dois eletrodos empregando a técnica de voltametria cíclica e a variação das velocidades de varredura (PAIXÃO, 2020). Segundo a equação de Randles-Ševčík (OLDHAM, 1979; RANDLES, 1947; SEVICK, 1948), existe uma relação entre a corrente de pico e a área ativa do eletrodo em sistemas reversíveis com o transporte de massa controlado por difusão. A área efetiva de um eletrodo de trabalho pode ser estimada a partir da equação de Randles-Ševčík desde que conhecidos o número de elétrons transferidos no processo redox, coeficiente de difusão e concentração da espécie eletroativa, velocidade de varredura e corrente de pico a uma dada temperatura (25°C). A escolha correta da sonda redox, espécie eletroativa, é um fator crucial. Uma sonda cujo processo redox seja de esfera externa (acompanhado por uma mudança mínima na esfera de coordenação do íon metálico), como o cloreto de hexaaminrutênio,  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ , é adequada para os cálculos de área ativa e isso já foi bem relatada na literatura (FERRARI et al., 2018; PAIXÃO, 2020). Além de hexaaminrutênio, ferrocianeto ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ), ferricianeto ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ), ferroceno ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ) e hexacloroiridiato de amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ ) também são exemplos de sondas cujo processo redox seja de esfera externa são relatados na literatura (HUI et al., 2016; TANIMOTO; ICHIMURA, 2013). Entretanto Xiong e colaboradores (XIONG et al., 2011) relataram para um eletrodo de grafite pirolítico que, embora o ferrocianeto seja uma sonda redox comumente usada, o mecanismo de transferência de elétrons não é puramente de esfera externa. No entanto essa é uma discussão longe de ter um ponto final. Contudo, neste trabalho, para o cálculo de área ativa uma única sonda, o cloreto de hexaaminrutênio foi escolhida. A Figura 25 e Tabela 9 comparam, para a sonda

eletroquímica  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ , a variação de velocidade de varredura e, a posteriori, os cálculos para a estimativa de área efetiva (ativa) dos dois eletrodos (P3 e GC).

**Figura 25 -** (A) Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura para os eletrodos **P3** e **GC** em solução de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  em meio de tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,0. Velocidades de varredura: 250, 225, 200, 175, 150, 125, 100, 75, 50, 25 e  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Incremento de Potencial: 5 mV. (B) Relação entre correntes de pico anódica (■) e catódica (□) com a raiz quadrada da velocidade de varredura.



As Figuras 25A e 25B mostram que as correntes de pico de ambos os processos eletroquímicos (oxidação e redução) aumentaram linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura. Este comportamento indica que o processo eletroquímico foi controlado pela difusão da sonda redox para a superfície do eletrodo. Além disso, os potenciais de pico anódico e catódico exibiram um pequeno deslocamento e, conseqüente, pequeno aumento na separação dos picos com o aumento da velocidade de varredura. Finalmente, intensidades de corrente anódica e catódica muito semelhantes foram observadas para ambos os materiais eletródicos.

Para obter informações sobre a área efetiva de cada material de eletrodo, uma estimativa foi realizada usando a equação de Randles–Ševčík e usando  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  como sonda redox. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 9.

A equação de Randles–Ševčík é apresentada na Equação 1:

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

Sendo,  $i_p$  - corrente de pico (A ou C s<sup>-1</sup>);  $n$  - número de elétrons envolvidos na reação redox (adimensional);  $A$  - área efetiva do eletrodo (cm<sup>2</sup>);  $D$  - coeficiente de difusão da espécie eletrolítica (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>);  $C_0$  - concentração das espécies reduzidas ou oxidadas (mol cm<sup>-3</sup>);  $v$  - velocidade de varredura (V s<sup>-1</sup>).

Podemos correlacionar o valor de corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura, através dos valores dados. Essas correlações são apresentadas na Equação 2:

$$\frac{i_p}{v^{1/2}} = b = 2,687 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C_0 \quad (2)$$

Sendo  $b$  o coeficiente angular (A V<sup>-1/2</sup> s<sup>1/2</sup> ou C s<sup>-1</sup> V<sup>-1/2</sup> s<sup>1/2</sup> ou C s<sup>-1/2</sup> V<sup>-1/2</sup>) da relação linear entre  $i_p / v^{1/2}$ .  $n$  - número de elétrons envolvidos na reação redox (constante adimensional) = 1;  $D$  - coeficiente de difusão da espécie eletrolítica (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) = 0,55 x 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> ([Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>) em Tampão Fosfato 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 7 (ZOSKI, 2007);  $C_0$  - concentração das espécies reduzidas ou oxidadas (mol cm<sup>-3</sup>) = 1 x 10<sup>-6</sup> mol cm<sup>-3</sup>.

**Tabela 9 -** Estimativa de área efetiva dos eletrodos em estudo empregando-se Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> a sonda eletroquímica.

Par Redox	Eletrodo	Área geom. (cm <sup>2</sup> )	Área efetiva (cm <sup>2</sup> )	Área efetiva / Área geom.
[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub>	P3	0,20	0,21	1,05
	GC	0,20	0,18	0,90

As áreas calculadas para os eletrodos P3 (0,21 cm<sup>2</sup>) e GC (0,18 cm<sup>2</sup>) foram próximas da área geométrica dos eletrodos (0,20 cm<sup>2</sup>). Mais uma vez, esses resultados mostram que a folha de grafite (P3) selecionada nestes estudos, sem qualquer pré-tratamento, apresentou resultados semelhantes ao eletrodo de GC, que é o material de carbono mais comumente usado em estudos e análises eletroquímicas. A folha de

grafite P3 (11,5 x 18,0 cm) pode ser adquirida por aproximadamente US\$30, sendo possível preparar aproximadamente 200 eletrodos no tamanho 1 x 1 cm com uma folha, portanto, o custo de cada eletrodo é estimado em aproximadamente US\$0,15. Para comparação, uma única peça de carbono vítreo para análise eletroquímica pode ser encontrada a partir de US\$170. Partindo desta comparação, em torno de 1000 eletrodos P3 poderiam ser fabricados com o mesmo valor de um único eletrodo de carbono vítreo. Desta maneira, a folha de grafite da Panasonic pode ser apontada como um eletrodo descartável e de baixo custo, que pode substituir o eletrodo de carbono vítreo para estudos eletroquímicos.

Além disso as folhas de grafite da Panasonic podem ser adquiridas de diversos fornecedores, Mouser Electronics - Estados Unidos, Farnell e Digi-Key Electronics - Reino Unido, Schukat – Alemanha, Element14 – Índia e outros. Em contraposição a algumas folhas de grafite que não são encontradas facilmente comercialmente (poucos fornecedores), como as das fabricantes Hi-Tech e Shandong Lonteng.

Portanto, podemos concluir que a qualidade dos resultados eletroanalíticos obtidos com folhas de grafite como sensores ou eletrodos é dependente do tipo de folha de grafite comercial selecionado nos estudos. Além disso algumas folhas de grafite comerciais podem apresentar dificuldades para serem adquiridas devido a limitação de fornecedores. Dessa forma as folhas de grafite da Panasonic, em especial a P3, são uma opção mais interessante para análises eletroquímicas, devido aos resultados eletroquímicos semelhantes ao eletrodo de GC, baixo custo e facilidade de adquirir esta folha.

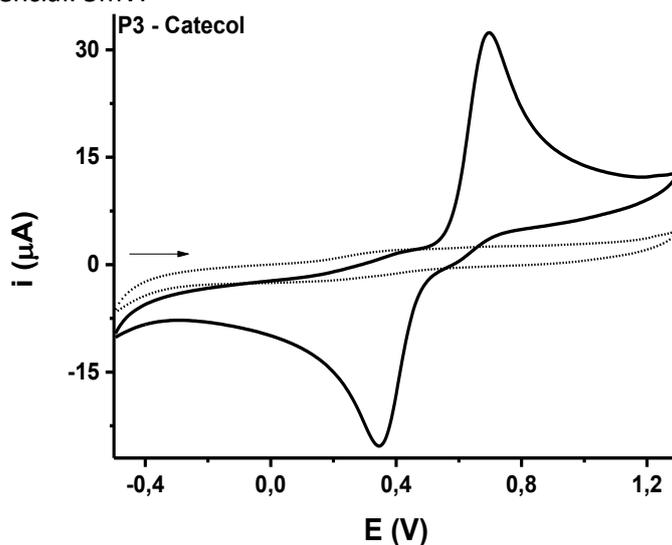
### **3.4 - Desempenho em análises eletroquímicas**

Como prova de conceito, a folha de grafite P3 sem pré-tratamento, foi avaliada para a determinação de diferentes compostos (analitos modelo), baseado em trabalhos encontrados na literatura: (1) catecol por voltametria de pulso diferencial (FAN; LI; KAN, 2016); (2) vanilina por voltametria de adsorção por onda quadrada (ALI et al., 2017); (3) determinação simultânea de cádmio e chumbo usando voltametria de redissolução anódica de onda quadrada (SILVA et al., 2016a) e; (4) dopamina em urina sintética utilizando voltametria de pulso diferencial (CAI et al., 2014).

#### **3.4.1 - Curva de calibração para catecol**

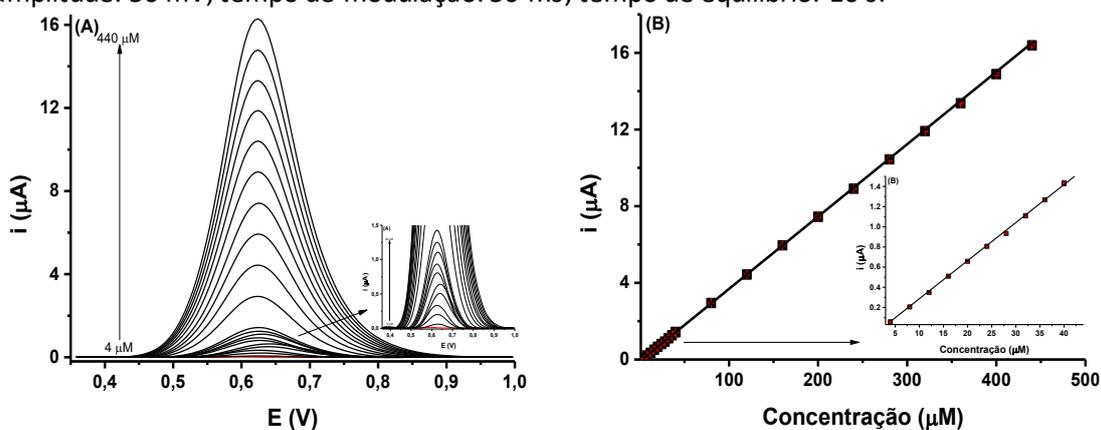
O comportamento eletroquímico de catecol sobre o eletrodo P3 foi investigado utilizando voltametria cíclica em ácido sulfúrico 0,1 mol L<sup>-1</sup> e o resultado é apresentado na Figura 26. O catecol apresenta um comportamento quase reversível neste sistema, com um pico de oxidação em +0,7 V e de redução +0,35 V. O processo de oxidação de catecol acontece através da transferência de dois elétrons e dois prótons, resultando em 1,2 Benzoquinona como já relatado na literatura (ENACHE; OLIVEIRA-BRETT, 2011; SUNIL KUMARNAIK; KUMARA SWAMY, 2018).

**Figura 26 -** Voltamogramas cíclicos obtidos sem (---) e com (—)  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de catecol em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Eletrodo de trabalho: **P3**; velocidade de varredura:  $50 \text{ mVs}^{-1}$ ; incremento de potencial:  $5 \text{ mV}$ .



Posteriormente, a técnica de voltametria de pulso diferencial foi selecionada para construção de uma curva de calibração para catecol por meio de análises de soluções padrão contendo concentrações crescentes do analito (4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32, 36, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, 320, 360, 400 e  $440 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ). Neste estudo,  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  foi usado como eletrólito suporte e o material P3 como eletrodo de trabalho (Figura 27).

**Figura 27 -** (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos após a adição de catecol em concentrações crescentes ( $4 - 440 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) em triplicata. (B) Curva de calibração obtida com dados a partir de (A). Eletrólito:  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; Incremento de potencial:  $5 \text{ mV}$ ; amplitude:  $50 \text{ mV}$ ; tempo de modulação:  $50 \text{ ms}$ ; tempo de equilíbrio:  $10 \text{ s}$ .



A partir de dados obtidos da Figura 27, os valores de limite de detecção e quantificação foram calculados para catecol. Os resultados obtidos foram comparados aos obtidos anteriormente por DPV ou amperometria em outros eletrodos de trabalho (Tabela 10). A literatura nos fornece resultados importantes que indicam que, mesmo quando os resultados obtidos são comparados com eletrodos modificados com diversos materiais, a resposta obtida para o eletrodo de folha de grafite (P3) é similar aos obtidos com os outros sensores para a determinação de catecol.

**Tabela 10** - Características analíticas obtidas a partir dos dados da Figura 27 e comparação com outros trabalhos da literatura para a determinação de catecol.

Eletrodo	Técnica	FL ( $\mu\text{M}$ )	b ( $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$ )	LD ( $\mu\text{M}$ )	LQ ( $\mu\text{M}$ )	Refer.
PGS (P3)	DPV	4 - 440	0,038	0,22	0,75	Este Trabalho
AuNPs/EGP	DPV	0,5 - 100	5,364	0,027	0,089	1
MWCNT/GCE	AMP	0,5 - 1000	---	0,170	0,561	2
Act-GCE	DPV	0,5 - 200	---	0,11	0,33	3
NDSBAC/GCE	DPV	0,5 - 300	---	0,09	0,27	4

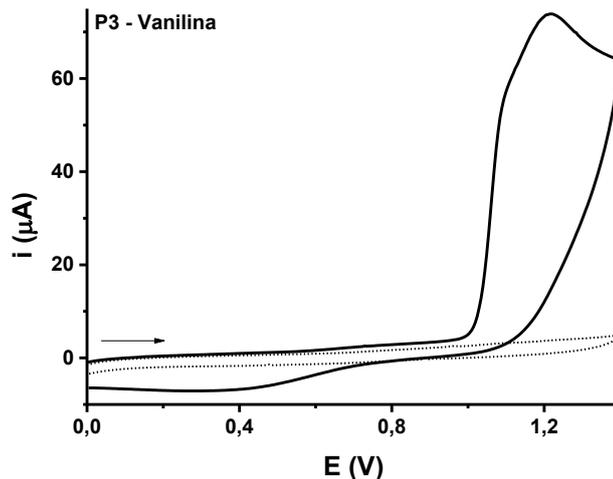
PGS (P3): *Pyrolytic Graphite Sheet* – Panasonic – Espessura: 0,075mm; DPV: Diferencial Pulse Voltammetry (Voltametria de Pulso Diferencial); AuNPs/EGP: *Exfoliated Graphite Paper* (papel de grafite exfoliado) modificado com *gold nanoparticles* (nanopartículas de ouro); MWCNT/GCE: *Glassy Carbon Electrode* modificado com *multi walled carbon nanotubes*; Act-GCE: activated GCE (eletrodo de GCativado); NDSBAC/GCE: *Glassy carbon electrode (GCE)* modificado com nitrogen-doped activated carbon derived from sugarcane bagasse - NDSBAC (carvão ativado dopado com nitrogênio derivado do bagaço da cana-de-açúcar)

1 - (FAN; LI; KAN, 2016); 2 - (CARDOSO et al., 2015); 3 - (SALEH AHAMMAD et al., 2010); 4 - (ZHENG et al., 2020).

### 3.4.2 - Curva de calibração para determinação de vanilina

O comportamento eletroquímico de vanilina sobre o eletrodo P3 foi investigado utilizando voltametria cíclica em ácido sulfúrico 0,1 mol L<sup>-1</sup> e o resultado é apresentado na Figura 28. A vanilina apresenta dois picos de oxidação em +1,1V e +1,2 V (picos conjugados) e na varredura catódica, um pico de redução muito pequeno foi observado em cerca de +0,3 V e em conformidade com os resultados apresentados na literatura (ALI et al., 2017; DENG et al., 2015). O processo de oxidação acontece através da transferência de dois elétrons e um próton, resultando em um íon intermediário aldeído fenólico, que após hidratação e um rearranjo intramolecular, converte-se em um produto aldeídico e este por fim é oxidado em um processo através da transferência de dois elétrons e um próton no produto final protocatecaldeído (3,4-Diidroxibenzaldeído) (ALI et al., 2017).

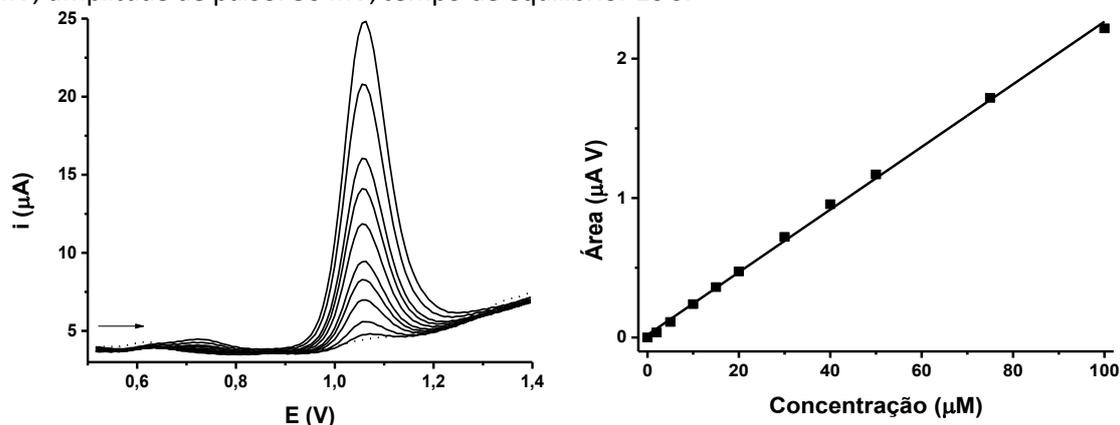
**Figura 28** - Voltamogramas cíclicos obtidos sem (---) e com (—) na presença de  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de vanilina em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Eletrodo de trabalho: P3. Velocidade de varredura: 50 mVs<sup>-1</sup>; incremento de potencial: 5mV.



Em seguida, uma curva de calibração para a vanilina (Figura 29) foi construída utilizando-se as seguintes concentrações: 2, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 75 e 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$  (eletrólito suporte: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>). Como técnica eletroquímica foi escolhida a voltametria de redissolução adsorptiva por onda quadrada (SW-AdSV, do inglês *Square-wave adsorptive stripping voltammetry*), com as condições ótimas obtidas a partir do trabalho de (ALI et al., 2017).

A partir de dados obtidos da Figura 29, os valores de limite de detecção e quantificação foram calculados para vanilina. Os resultados obtidos foram comparados aos relatados pela literatura (Tabela 11). Assim como já foi observado no tópico anterior para catecol, a literatura mostra que a folha P3 apresenta desempenho comparável até mesmo com eletrodos quimicamente modificados na detecção de vanilina.

**Figura 29** - (A) Voltamogramas de redissolução adsorptiva por onda quadrada obtidos para concentrações crescentes de vanilina (2, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 75 e 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) com eletrodo de folha de grafite (P3) sem modificação. (B) Curva de calibração obtida. Condições experimentais: Eletrólito:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ ; tempo de adsorção 120 s em OCP (potencial do circuito aberto, do inglês *open circuit potencial*); frequência: 25 Hz; incremento de potencial: 8 mV; amplitude de pulso: 30 mV; tempo de equilíbrio: 10 s.



**Tabela 11** - Características analíticas obtidas a partir dos dados da Figura 29 e comparação com resultados de outros trabalhos da literatura para a determinação de vanilina.

Eletrodo	Técnica	FL ( $\mu\text{M}$ )	b ( $\mu\text{A V } \mu\text{M}^{-1}$ )	LD ( $\mu\text{M}$ )	LQ ( $\mu\text{M}$ )	Refer.
PGS (P3)	SWV-AdSV	2 - 100	0,022	0,008	0,026	Este Trabalho
BDD	SWV-AdSV	6,6 - 660	---	1,47	4,90	1
$\text{C}_3\text{N}_4/\text{GCE}$	DPV	0,02 - 200	---	0,004	0,013	2
BDD	SWV-AdSV	3,3 - 9,9	---	0,016	0,047	3
GCE	SWV	50 - 300	---	16	48	4

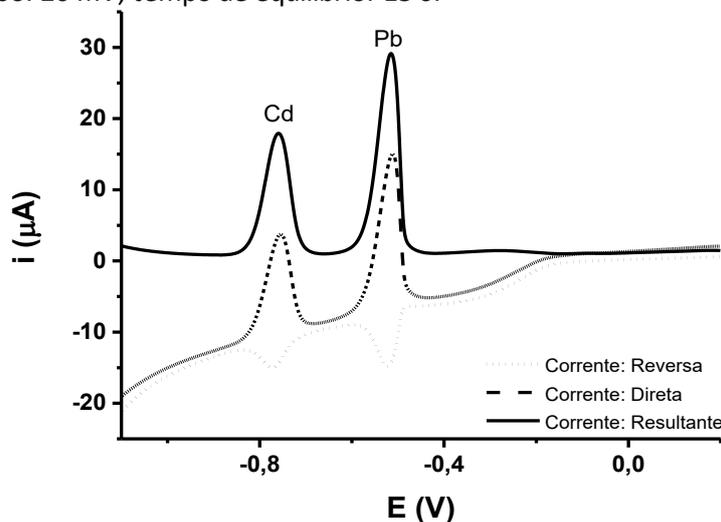
PGS (P3): Pyrolytic Graphite Sheet – Panasonic – Espessura: 0,075mm; SWV-AdSV: Square-wave adsorptive stripping voltammetry (voltametria de adsorção por onda quadrada); BDD– Diamante dopado com boro (do inglês, *boron doped diamond*);  $\text{C}_3\text{N}_4/\text{GCE}$ : Eletrodo de GC modificado com folhas lamelares de  $\text{C}_3\text{N}_4$  (preparadas por pirólise de melamina); 1 - (ALI et al., 2017); 2 - (FU et al., 2020); 3 - (YARDIM; GULCAN; ŞENTURK, 2013); 4 - (HARDCASTLE; PATERSON; COMPTON, 2001);

### 3.4.3 - Curvas de calibração para cádmio e chumbo

O desempenho do eletrodo de folha de grafite (P3) também foi estudado para a determinação de dois metais (Cd e Pb) em níveis de traço usando voltametria de redissolução anódica por onda quadrada (SWASV, do inglês *square wave anodic stripping voltammetry*). Na Figura 30 é mostrada a contribuição das correntes direta (anódica) e reversa (catódica) na corrente resultante. Valores otimizados dos parâmetros de onda quadrada foram obtidos a partir de (SILVA et al., 2016b) De acordo com a literatura, os mecanismos de detecção para os metais (Cd e Pb) em estudo de

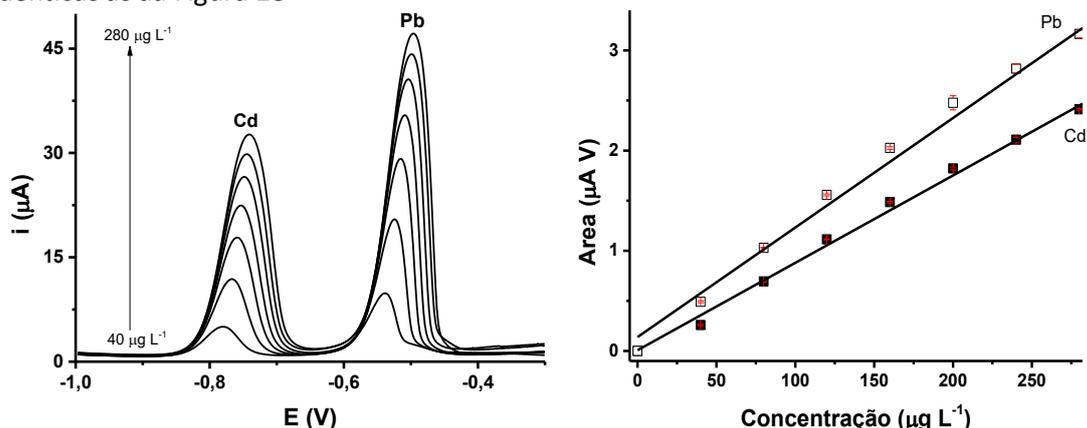
folha de grafite são semelhantes a outros eletrodos a base de carbono e são afetados pela adsorção, difusão e interações atrativas (MIRCESKI et al., 2012, 2013).

**Figura 30** - Voltamogramas de redissolução anódica por onda quadrada de solução contendo  $80 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , com eletrodo **P3**. Condições experimentais: Eletrólito: tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 4,7; tempo e potencial de deposição: 180 s e  $-1,5 \text{ V}$ ; tempo e potencial de condicionamento: 60 s e  $+0,6 \text{ V}$ ; frequência: 20 Hz; incremento de potencial:  $2,0 \text{ mV}$ ; amplitude de pulso:  $20 \text{ mV}$ ; tempo de equilíbrio: 15 s.



As curvas de calibração para cádmio e chumbo em meio de eletrólito suporte são mostradas na Figura 31. Uma comparação dos resultados obtidos com o eletrodos P3 e os encontrados na literatura são mostrados nas Tabelas 12 e 13. Os resultados apresentados para o eletrodo P3, sem qualquer tipo de modificação e utilizado sem pré-tratamento algum, está em conformidade com os resultados apresentados na literatura.

**Figura 31** - (A) Voltamogramas de redissolução anódica por onda quadrada obtidas com eletrodo P3 em soluções contendo concentrações crescentes de Cd e Pb (40, 80, 120, 160, 200, 240 e 280  $\mu\text{g L}^{-1}$  dos dois metais. (B) Curvas de calibração. Demais condições experimentais idênticas as da Figura 28



**Tabela 12** - Características analíticas obtidas a partir dos resultados da Figura 31 e comparação com outros trabalhos da literatura para a determinação de cádmio.

Eletrodo	Técnica	FL ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	b ( $\mu\text{A V } \mu\text{g L}^{-1}$ )	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Refer.
PGS (P3)	SWASV	40 - 280	0,0087	0,5	1,7	Este Trabalho
PP	SWASV	10 - 400	0,032	0,19	0,64	1
Bi-PP	SWASV	5 - 300	0,0062	0,25	0,82	1
Bi/GR/IL-SPE	SWASV	1 - 80	---	0,08	0,26	2
Fbg-BiFEs	BIA-	0,056 -	1,12	0,20	0,66	3
	SWASV	56				
Bi-SPCE	SWASV	5 - 40	---	1,32	---	4

PGS (P3): Folha de Grafite Pirolítico (do inglês, *Pyrolytic Graphite Sheet*) – Panasonic – Espessura: 0,075mm; PP: Papel Pirolisado (do inglês, *Pyrolysed Paper*); Bi-PP: Eletrodo de papel pirolisado modificado com filme de bismuto; Bi/GR/IL-SPE: *Screenprinted electrode* modificado com grafeno reduzido e bismuto; Fbg-BiFEs: Filmes de bismuto (BiFEs) revestidos de fibrinogênio (Fbg) depositados em eletrodos de pasta de carbono; Bi-SPE: *Screenprinted electrode*:

1 - (SILVA et al., 2016b); 2 - (WANG et al., 2014); 3 - (ADRAOUI; RHAZI; AMINE, 2007); 4 - (PAUKPOL; HARTWELL; JAKMUNEE, 2020)

**Tabela 13** - Características analíticas obtidas a partir dos dados da Figura 31 e comparação com outros trabalhos da literatura para a determinação de chumbo.

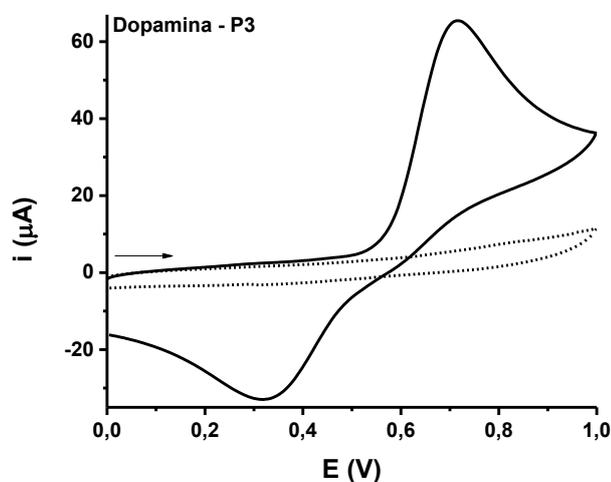
Eletrodo	Técnica	FL ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	b ( $\mu\text{A V } \mu\text{g L}^{-1}$ )	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Refer.
PGS (P3)	SWASV	40 - 280	0,011	0,4	1,3	Este Trabalho
PP	SWASV	10 - 400	0,038	0,16	0,53	1
Bi-PP	SWASV	5 - 300	0,0038	0,40	1,33	1
Bi/GR/IL-SPE	SWASV	1 - 80	---	0,10	0,33	2
Fbg-BiFEs	BIA-	0,10 -	3,66	0,10	0,33	3
	SWASV	104				
Bi-SPCE	SWASV	15 - 40	---	1,85	---	4

Informações idem tabela 12

### 3.4.4 - Análise de dopamina em urina sintética

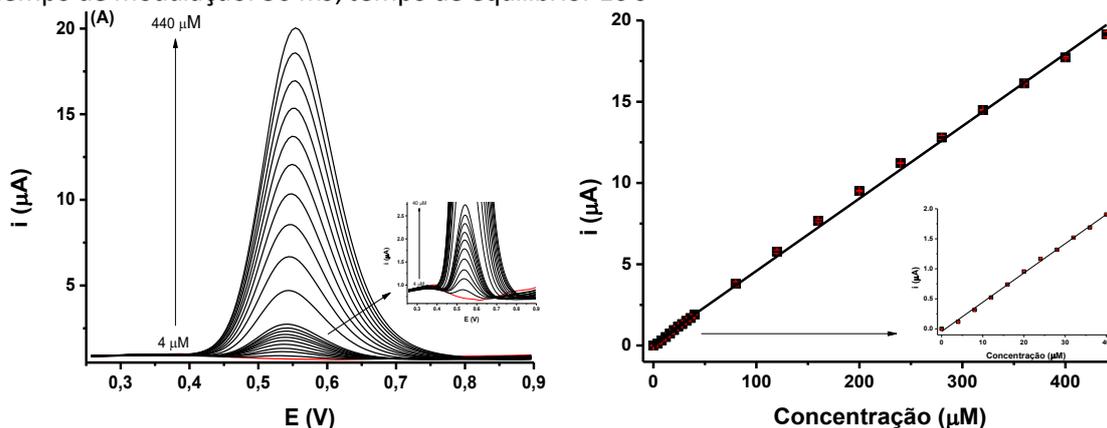
O eletrodo de folha de grafite (P3) também foi avaliado através da determinação de dopamina em urina sintética. O comportamento eletroquímico da dopamina sobre o eletrodo P3 foi investigado utilizando voltametria cíclica em ácido sulfúrico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e o resultado é apresentado na Figura 32. A dopamina apresenta um comportamento quase reversível neste sistema, com um pico de oxidação em  $+0,7 \text{ V}$  e de redução  $+0,3 \text{ V}$ . O mecanismo de oxidação para dopamina é semelhante ao já relatado na literatura e envolve a transferência de dois elétrons e dois prótons, resultando em dopamina-quinona (SCHINDLER; BECHTOLD, 2019).

**Figura 32** - Voltamogramas cíclicos obtidos sem (---) e (—) na presença de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de dopamina em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Usando como eletrodo de trabalho: **P3**. Velocidade de varredura:  $50 \text{ mVs}^{-1}$ ; incremento de potencial:  $5 \text{ mV}$ .



Posteriormente, foi construída uma curva de calibração por meio da análise de soluções padrão de 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32, 36, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, 320, 360 e  $400 \mu\text{mol L}^{-1}$  de dopamina, utilizando como eletrólito suporte a solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Os resultados obtidos são apresentados na Figura 33.

**Figura 33** - (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos após a adição de dopamina em concentrações crescentes ( $4 - 440 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) em triplicata (B) Curva de calibração obtida a partir de A. Eletrólito:  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; Incremento de potencial:  $5 \text{ mV}$ ; amplitude:  $50 \text{ mV}$ ; tempo de modulação:  $50 \text{ ms}$ ; tempo de equilíbrio:  $10 \text{ s}$



A partir dos resultados obtidos na Figura 33, os valores de limite de detecção e quantificação foram calculados para dopamina e são apresentados na Tabela 14. Na mesma tabela são comparados alguns parâmetros analíticos com outros métodos eletroquímicos para a quantificação de dopamina. Como pode ser constatado, a folha P3 apresenta desempenho similar a outros eletrodos previamente usados para a determinação de dopamina.

**Tabela 14** - Características analíticas obtidas a partir dos dados da Figura 33 e comparação com outros trabalhos da literatura para a determinação de dopamina.

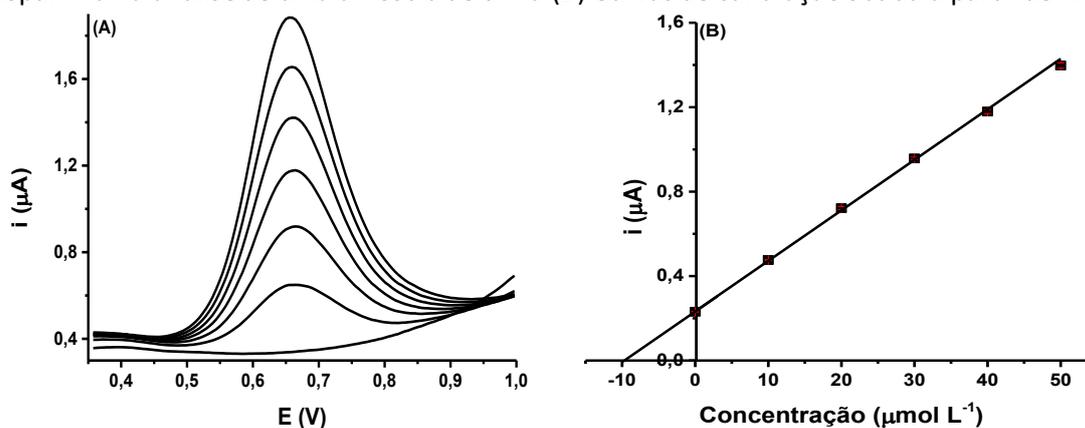
Eletrodo	Técnica	FL ( $\mu\text{M}$ )	b ( $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$ )	LD ( $\mu\text{M}$ )	LQ ( $\mu\text{M}$ )	Refer.
PGS (P3)	DPV	4 - 440	0,044	0,20	0,65	Este Trabalho
e-FGP	DPV	0,35 - 35	---	0,01	0,03	1
BDD	DPV	0,1 - 200	---	0,0187	0,0617	2
$\text{SiO}_2/\text{MWCNTs}/\text{GCE}$	DPV	0,5 - 6	---	0,014	0,0462	3
$\text{rGO}/\text{AuNPs}/\text{GCE}$	DPV	0,1 - 100	---	0,095	0,31	4

PGS (P3): Folha de Grafite Pirolítico (do inglês, *Pyrolytic Graphite Sheet*) – Panasonic – Espessura:  $0,075 \text{ mm}$ ; e-FGP: Papel de grafite flexível exfoliada (do inglês, *exfoliated flexible graphite paper*); BDD: Diamante dopado com boro do inglês, *boron-doped Diamond*);  $\text{SiO}_2/\text{MWCNTs}/\text{GCE}$ : Eletrodo de GC modificado por sílica mesoporosa desordenada ( $\text{SiO}_2$ ) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs);  $\text{rGO}/\text{AuNPs}/\text{GCE}$ : Eletrodo de GC modificado com nanopartículas de ouro (AuNPs) e óxido grafeno reduzido (rGO). 1 - (CAI et al., 2014); 2 - (TYSZCZUK-ROTKO; JAWORSKA; JĖDRUCHNIEWICZ, 2019); 3 - (CANEVARI et al., 2013); 4 - (KWAK et al., 2016)

Para avaliar o desempenho da folha de grafite na análise de uma amostra simulada, a dopamina foi determinada em uma amostra de urina sintética (GARSELLINI; ROCHA-FILHO; FATIBELLO-FILHO, 2015). A amostra foi fortificada com  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  de

dopamina e analisada sem diluição. A Figura 34 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial (A) e a curva de calibração obtida (B) pelo método de adição de padrão na análise da amostra de urina sintética fortificada com dopamina. A Tabela 15 lista a concentração do analito em estudo encontrada nessa amostra antes e após a adição de concentração conhecida (valores de recuperação para amostra analisada).

**Figura 34 -** (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos pela adição de padrão de dopamina na análise de uma amostra de urina (B) Curvas de calibração obtida a partir de A.



**Tabela 15 -** Concentrações de dopamina encontradas em amostra de urina sintética e os respectivos valores de recuperação (n = 3).

Analisado ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Fortificado ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Encontrado ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Recuperação (%)	b ( $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$ )
< LOD	10	$9,73 \pm 0,07$	$97,3 \pm 0,7$	0,024

Como pode ser observado na Tabela 15, o método proposto apresentou boa precisão e proporcionou nível de recuperação aceitável (97%). Na presença da amostra a curva de calibração apresentada (Figura 34-B) apresentou uma inclinação no valor de  $0,024 \mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$ , 46% menor que o valor obtido na ausência de amostra (Tabela 14), caracterizando efeito de matriz e justificando a utilização do método de adição de padrão para análise referida.

## PARTE 2

### FOLHAS DE GRAFITE MODIFICADAS COM NANOTUBOS DE CARBONO

#### 3.5 - Uso de folhas de grafite como substratos condutores na construção de eletrodos modificados com nanotubos de carbono

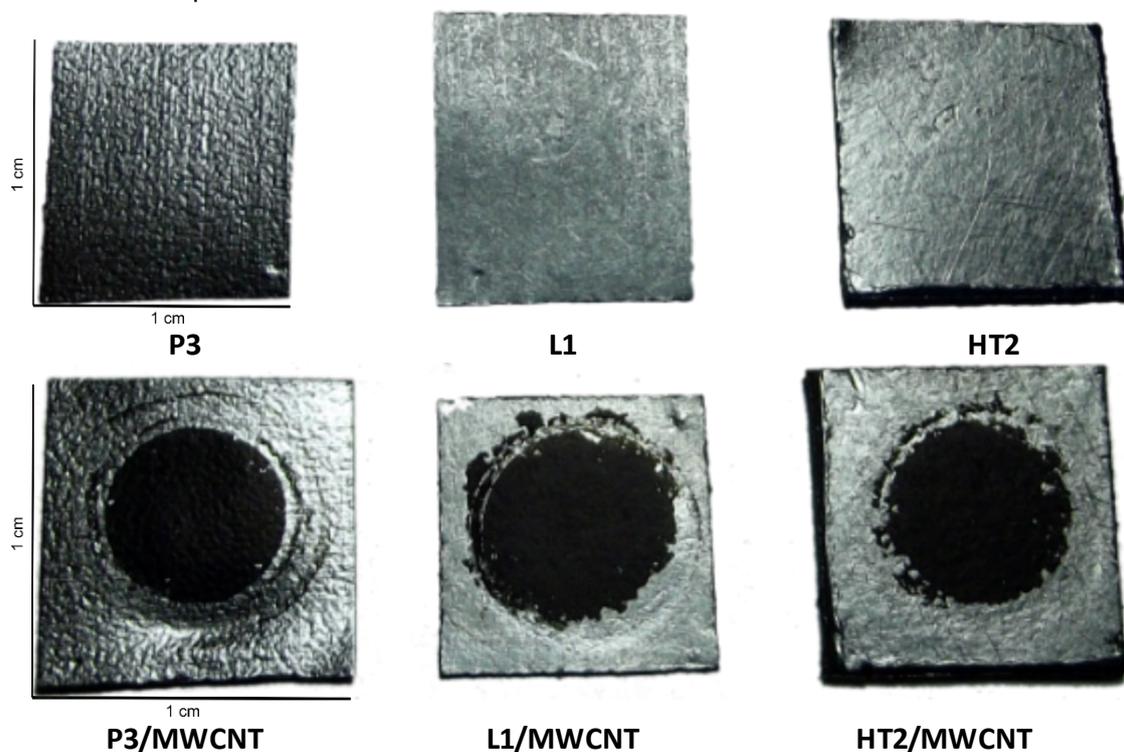
Na segunda parte desta tese, a possibilidade de uso de folhas de grafite como substratos condutores descartáveis na construção de eletrodos modificados foi avaliada. Três folhas de grafite (P3, HT2 e L1) foram selecionadas para estes estudos com o intuito de verificar eventuais diferenças no desempenho do eletrodo modificado em função do tipo de folha de grafite utilizada como substrato condutor.

Esta opção se deve aos resultados apresentados na primeira parte da tese, pois podemos concluir que o processo de manufatura da produção da folha de grafite é o fator que mais influência nas propriedades eletroquímicas do material. Adicionalmente, os custos para aquisição dos substratos de folhas de grafite são diferentes e a opção pelo uso de substratos mais baratos adquiridos das empresas Laird (L1) e Hi-tech (HT2) poderia ser uma vantagem adicional. Para tanto, nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) foram utilizados como modificadores “modelo” para avaliar o desempenho das diferentes folhas de grafite como substratos condutores.

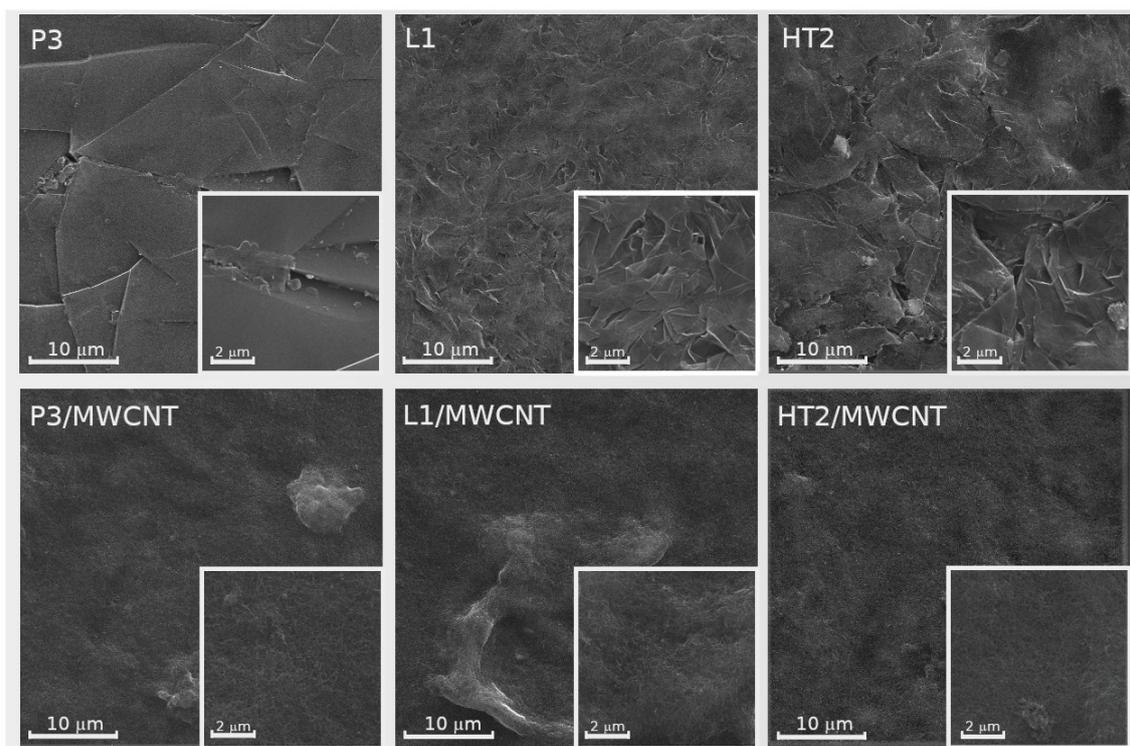
##### 3.5.1 - Fotografias comuns e imagens de MEV

Assim como nos estudos com folhas de grafite sem modificação, imagens obtidas com uma câmera comum e por MEV são apresentadas para uma melhor compreensão, em termos visuais, do que foi feito ao longo do trabalho. As Figuras 35 (imagens comuns) e 36 (MEV) mostram estas imagens para os eletrodos, P3, L1 e HT2 sem e com modificação com MWCNT (todos os eletrodos com aproximadamente 1 cm x 1 cm).

**Figura 35** - Imagens fotográficas de três eletrodos (P3, L1 e HT2) sem e com modificação com 30  $\mu\text{L}$  de uma suspensão contendo 1 mg de nf-SD-MWCNT em 1 mL de DMF. Todos os eletrodos com aproximadamente 1 cm x 1 cm de tamanho.



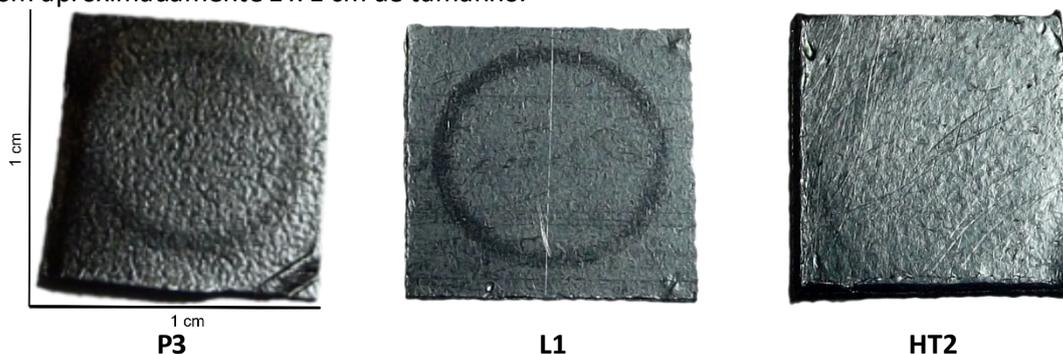
**Figura 36** - Imagens de MEV de três eletrodos (P3, L1 e HT2) sem e com modificação com 30  $\mu\text{L}$  de uma suspensão contendo 1 mg de nf-SD-MWCNT em 1 mL de DMF.



A modificação de um eletrodo para produção de sensor eletroquímico é um procedimento que requer muito cuidado e aprendizado, pois nem sempre é possível obter a reprodutibilidade almejada. Isso ocorre, principalmente, quando essa modificação é feita manualmente e, portanto, é dependente da habilidade do analista.

Nos estudos iniciais foi observado que a suspensão contendo os MWCNTs e DMF tem molhabilidade (grau de umectação) visivelmente diferentes nas três folhas de grafite estudadas. No substrato P3, a suspensão apresentou menor espalhamento e, portanto, maior concentração da dispersão no local colocado (centro da folha de grafite). O processo foi diferente nas folhas L1 e HT2, nas quais houve um maior espalhamento da suspensão contendo MWCNT e DMF sobre a superfície dos substratos usados. Essa observação inicial foi importante, pois como mostrado na Figura 35, um o-ring foi utilizado para delimitar a área do eletrodo. Logo, apenas a área que é delimitada pelo o-ring entrará em contato com a solução nas análises eletroquímicas. Portanto, um espalhamento da dispersão por toda a área da superfície da folha de grafite (sempre com aproximadamente 1 x 1 cm) não é interessante, pois um recobrimento total e reprodutível da área que será delimitada pelo o-ring tenderá a não ocorrer. Para contornar essa dificuldade, uma alternativa simples foi proposta para obter maior reprodutibilidade de recobrimento da superfície das folhas de grafite. Antes de iniciar o procedimento de modificação, cada pedaço da folha de grafite sem modificação foi colocado em uma célula eletroquímica por cerca de 5 min. A pressão exercida pelos parafusos e o-ring sobre a folha de grafite gerava uma marca visível da área do eletrodo na célula (Figura 37). Essa marca minimizou o espalhamento da dispersão e, portanto, contribuiu para que fosse obtida uma maior reprodutibilidade no processo de modificação dos eletrodos com os MWCNT.

**Figura 37** - Imagens mostrando as marcas geradas nos substratos de papel após a pressão mecânica feita com o O-ring de borracha na célula eletroquímica. Todos os eletrodos sempre com aproximadamente 1 x 1 cm de tamanho.



As imagens vistas na Figura 37 demonstram o que acontece nos experimentos de modificação. Apesar de todos os três substratos (P3, L1 e HT2) terem apresentado um bom preenchimento com o agente modificador é visível que para o substrato P3 a modificação é mais uniforme do que nos outros dois substratos (L1 e HT2). Isso acontece devido ao que foi relatado anteriormente sobre o espalhamento da dispersão sobre as três folhas de grafite. Após a marcação das folhas com o O-ring, Figura 37, resultados visivelmente mais reprodutivos foram obtidos.

As imagens de MEV mostradas na Figura 36 demonstram que todos os substratos foram eficientemente recobertos com os MWCNT e não foram observadas diferenças significativas na morfologia dos três eletrodos após modificação. Além disso, as imagens obtidas por MEV para os eletrodos modificados apresentaram similaridade com o que está relatado na literatura (DANESHVAR et al., 2016; MONTES et al., 2016). A Figura 36 mostra grande quantidade de nanotubos de carbono uniformemente distribuídos sobre o substrato, sendo observada uma morfologia “spaghetti-like” para os filmes de NTC, o que está de acordo com a literatura (NOSSOL, 2013). Portanto, os resultados iniciais demonstraram que os três substratos estudados podem ser recobertos com boa similaridade com o agente modificador.

### 3.5.2 - Estudos por impedância eletroquímica e voltametria cíclica

A fim de obter informações adicionais sobre as características interfaciais dos eletrodos de folha de grafite P3, L1 e HT2 (com e sem modificação), estudos empregando espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) também foram realizados. Os estudos usando EIS foram realizados em tampão fosfato pH 7  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$   $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e aplicando o potencial de  $-0,180 \text{ V}$ . Este potencial, é o potencial de meia onda do pico ( $E_{1/2}$ ) catódico/anódico para  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  em meio de tampão fosfato. O valor foi obtido com experimentos por voltametria cíclica para todos os eletrodos, como é demonstrado nas Figuras 38 e 39.

**Figura 38** - Variação de potencial aplicado no experimento de impedância (▪) para impedância total ( $Z$ ), Bode Modulus, em diferentes potenciais de ( $-0,8$  a  $0,4\text{V}$ ) em  $1 \text{ Hz}$  (frequência) em solução de  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  (cloreto de hexa(amin)rutênio)  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e tampão fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7. Condições experimentais de espectroscopia de impedância eletroquímica: potenciais aplicados ( $-0,8$  a  $0,4\text{V}$ ), faixa de frequência ( $50 \times 10^3$  a  $1 \text{ Hz}$ ), amplitude ( $10 \text{ mV}$ ) e frequência por década ( $10$ ). E voltamograma cíclico (—) obtido para eletrodo P3. Velocidade de varredura:  $50 \text{ mVs}^{-1}$ ; incremento de potencial:  $5 \text{ mV}$ .

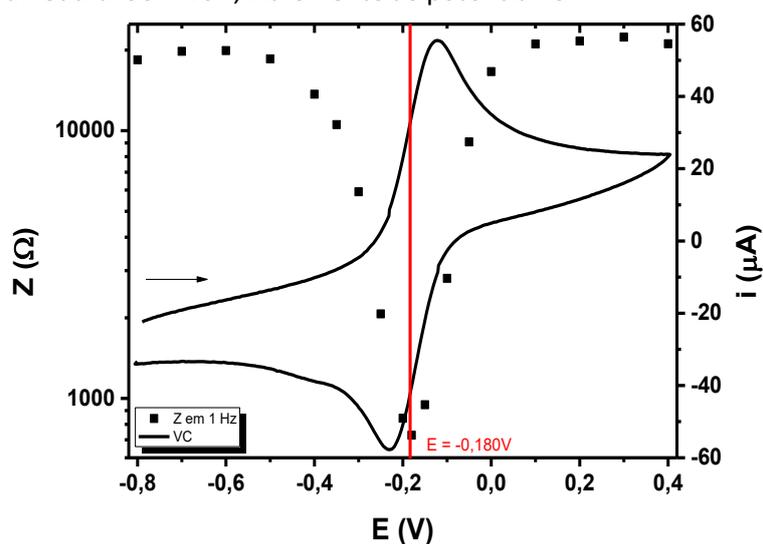
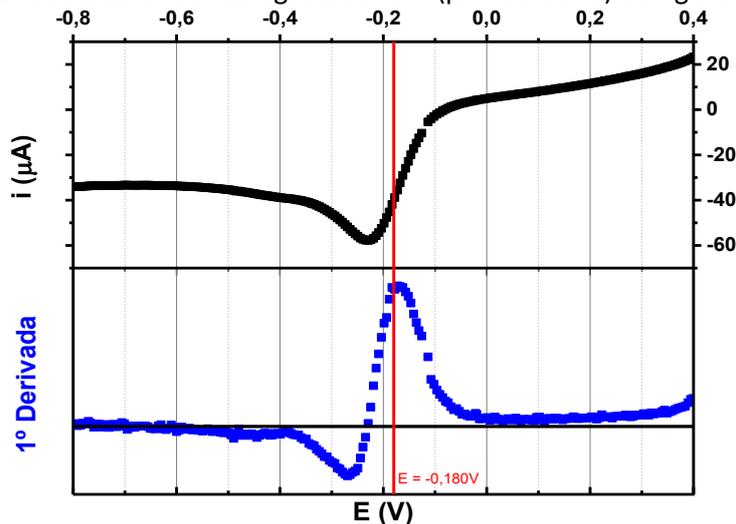


Figura 39 - 1ª derivada do voltamograma cíclico (pico catódico) da Figura 35.



Nem sempre a literatura apresenta, de forma clara, como escolher o melhor potencial para o estudo de EIS. As Figuras 38 e 39 indicam que utilizando-se o potencial de meia onda ( $E_{1/2}$ ) pode-se obter menores valores de impedância total ( $Z$ ) do sistema.

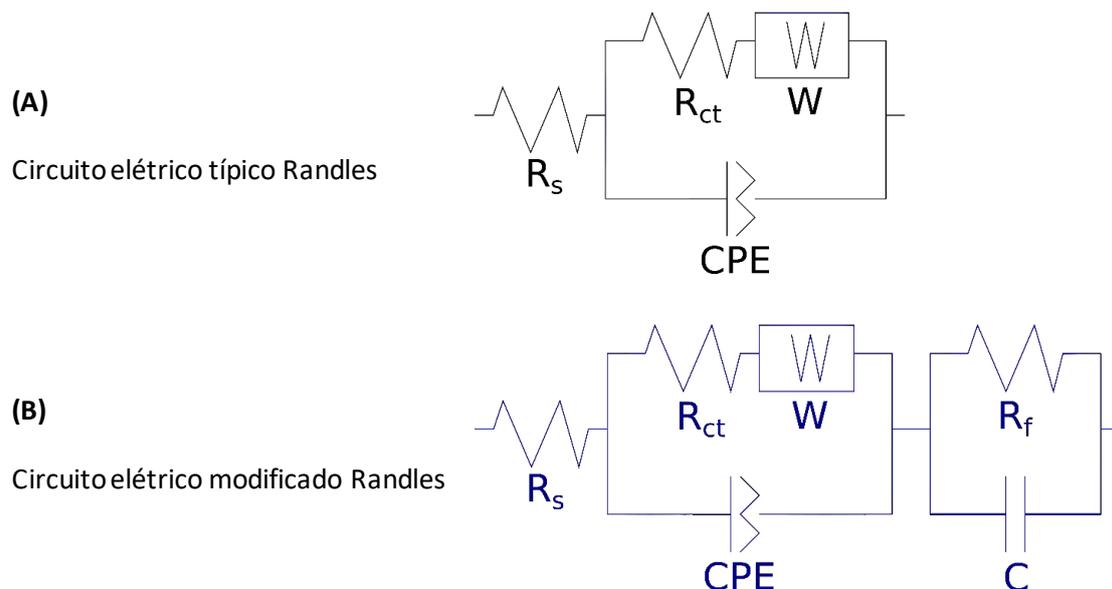
A equação de Nernst fornece uma maneira de prever como um sistema responderá a uma mudança na concentração de espécies em solução ou a uma mudança no potencial do eletrodo. Quando o potencial é varrido durante o experimento de voltametria cíclica, a concentração das espécies em solução perto do eletrodo muda ao longo do tempo de acordo com a equação de Nernst. Resultando em maiores ou menores concentrações das espécies durante o ciclo voltamétrico. A equação de Nernst prevê que o equilíbrio é alcançado em todos os pontos do pico voltamétrico para sistemas reversíveis. Para ilustrar, se um potencial de  $E = E_{1/2}$  (potencial de meia onda) é aplicado, a equação de Nernst prevê que as atividades da forma reduzida e oxidada serão iguais. Nesse potencial, obtido através da primeira derivada da voltametria cíclica, Figura 39, é evidenciado a um menor valor de impedância total ( $Z$ ) para o sistema (Figura 36), assim como ao redor deste ponto também são evidenciados menores valores de  $Z$ . Com base nesta discussão, todos os experimentos de EIS utilizando a sonda  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  foram realizados aplicando-se  $-0,180\text{V}$

A técnica de EIS é amplamente utilizada para a obtenção de informações sobre transferências de elétrons, resistências de eletrodo, propriedades da dupla camada elétrica e resistência de transferência de elétrons de superfície ( $R_{ct}$ ) (DEGEFA; KWAK,

2008). Os resultados limitantes são geralmente mostrados como uma parte semicircular em frequências mais altas que corresponde ao processo de limitação de transferência de elétrons, e uma parte linear em frequências mais baixas correspondendo à limitação por difusão (TEHRANI; AB GHANI, 2012; YANG et al., 2010). O diâmetro do semicírculo representa a  $R_{ct}$  na superfície do eletrodo, enquanto a parte linear representa a impedância de Warburg (ZW).

Para ambos os eletrodos, os circuitos Randles foram propostos como equivalentes aos perfis especificados nos gráficos de Nyquist e Bode. Para obter um ajuste satisfatório dos diagramas de Nyquist, a capacitância foi substituída por um elemento de fase constante (CPE) no circuito equivalente. A orientação e impedância de Warburg diferem nos dois tipos de eletrodos estudados (não modificados P3, L1 e HT2) (modificados P3/MWCNT, L1/MWCNT e HT2/MWCNT), indicando um processo de capacitância dupla para o eletrodo modificado conforme relatado na literatura (TEHRANI; AB GHANI, 2012) e a ausência de capacitância dupla para o eletrodo sem modificação de folha de grafite (PEREIRA et al., 2019). Para isso, os espectros de impedância foram ajustados para dois circuitos elétricos equivalentes diferentes de Randles (Figura 40). Sendo que para os eletrodos de folha de grafite sem modificação o circuito elétrico típico de Randles foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. E, para os eletrodos com modificação, o circuito elétrico modificado de Randles foi o de melhor ajuste para as simulações realizadas.

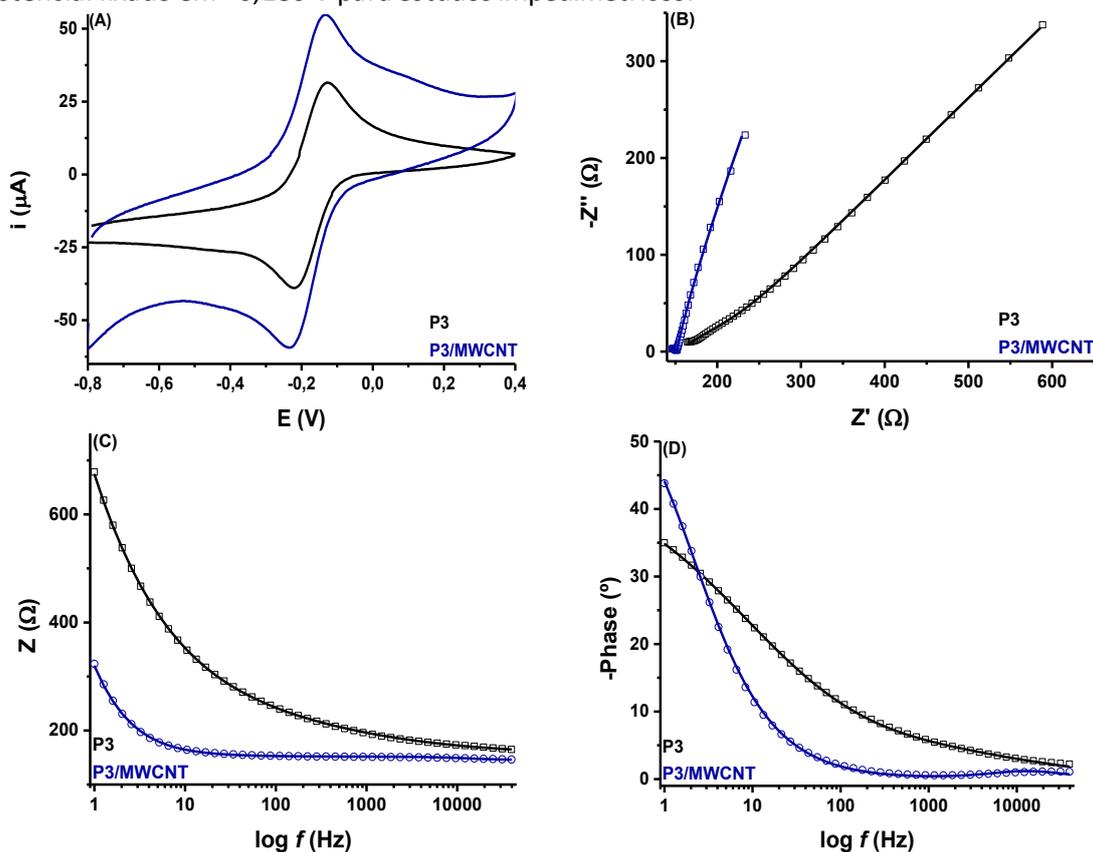
**Figura 40 -** Circuito elétrico equivalente de Randles (A) típico e (B) modificado.



Sendo,  $R_s$  - resistência da solução; CPE - elemento de fase constante;  $R_{ct}$  - resistência a transferência de carga; W - Warburg;  $R_f$  - resistência do processo de capacitância dupla; C - Capacitor do processo de capacitância dupla.

Os gráficos de Nyquist ( $Z''$  vs  $Z'$ ), módulo de Bode ( $Z$  vs  $f$ ) e fase de Bode (ângulo vs  $f$ ) construídos a partir dos resultados da EIS, são mostrados nas Figuras 41-43. Os estudos utilizando EIS foram realizados em tampão fosfato pH 7,0,1 mol L<sup>-1</sup> contendo [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> 1,0 mmol L<sup>-1</sup> e aplicando o potencial de -0,180 V. Foi avaliada a uma faixa de frequência de  $50 \times 10^3$  a 1 Hz, em uma amplitude de 10 mV e 10 frequências por década coletadas. As Tabelas 16-18 apresentam os valores dos principais parâmetros obtidos a partir dos circuitos equivalentes adquiridos pelo ajuste e simulação dos espectros EIS.

**Figura 41** - (A) Voltamogramas cíclicos, (B) Nyquist típico, (C) Bode Modulus e (D) Bode Phase. Obtidos para eletrodos **P3 (preto)** e **P3/MWCNT (azul)**; solução de  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$   $1 \times 10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$ ; eletrólito suporte: Tampão Fosfato  $0,1$  mol  $\text{L}^{-1}$  pH 7; incremento de potencial:  $5\text{mV}$ ; potencial fixado em  $+0,180$  V para estudos impedimétricos.

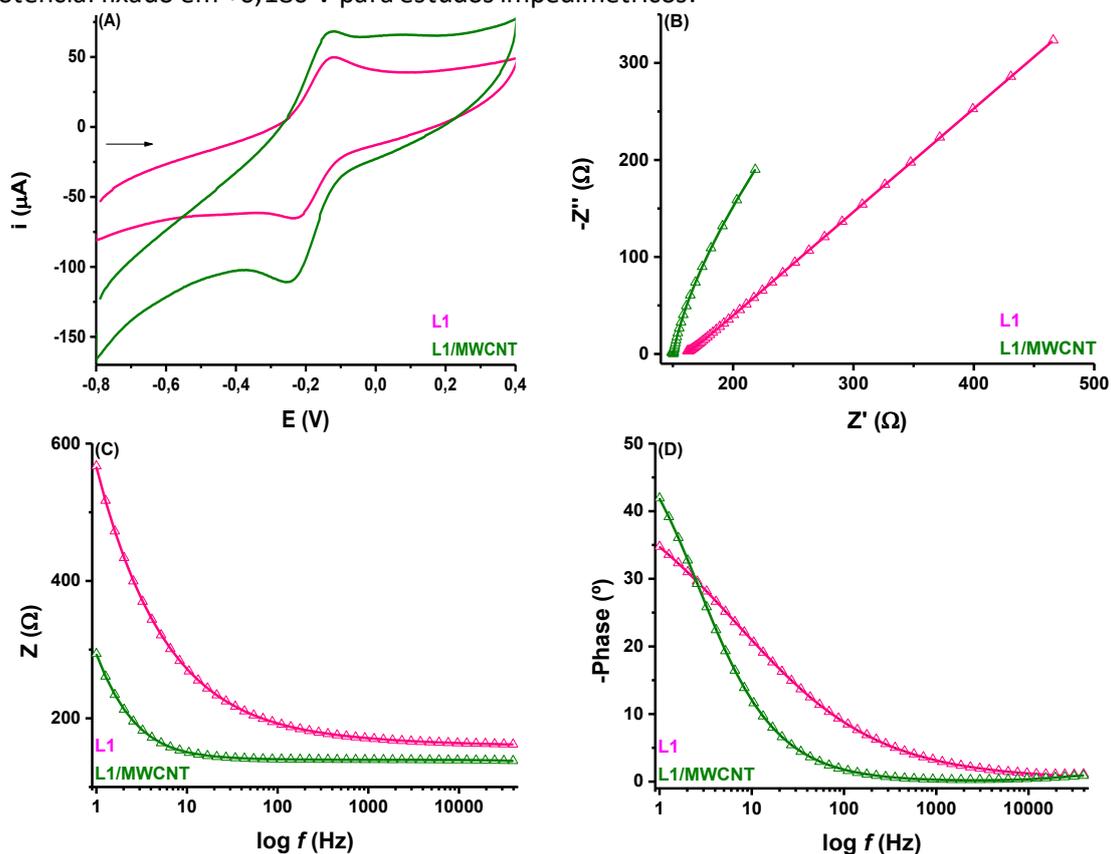


**Tabela 16** - Valores dos parâmetros principais dos elementos de circuito equivalentes obtidos pelo ajuste dos espectros EIS para os eletrodos P3 e P3/MWCNT, referente a Figura 41.

Dados / Eletrodos	P3	P3/MWCNT
$R_s$ ( $\Omega$ )	154	136
CPE ( $\mu\Omega^{-1}$ )	495	852
n	0,402	0,831
$R_{ct}$ ( $\Omega$ )	161	20
W ( $\mu\Omega^{-1}$ )	350	235
$R_f$ ( $\Omega$ )	---	4,68
C (nF)	---	978
$\chi^2$	0,0019	0,0013

$R_s$ : resistência da solução; CPE: elemento de constante de fase;  $R_{ct}$ : resistência a transferência de carga; n: ; W: Warburg;  $R_f$ : resistência; C: Capacitor;  $\chi^2$ : qui-quadrado.

**Figura 42** - (A) Voltamogramas cíclicos, (B) Nyquist típico, (C) Bode Modulus e (D) Bode Phase. Obtidos para eletrodos **L1 (rosa)** e **L1/MWCNT (verde)** solução de  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$   $1 \times 10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$ ; eletrólito suporte: Tampão Fosfato  $0,1$  mol  $\text{L}^{-1}$  pH 7; incremento de potencial:  $5\text{mV}$ ; potencial fixado em  $+0,180$  V para estudos impedimétricos.

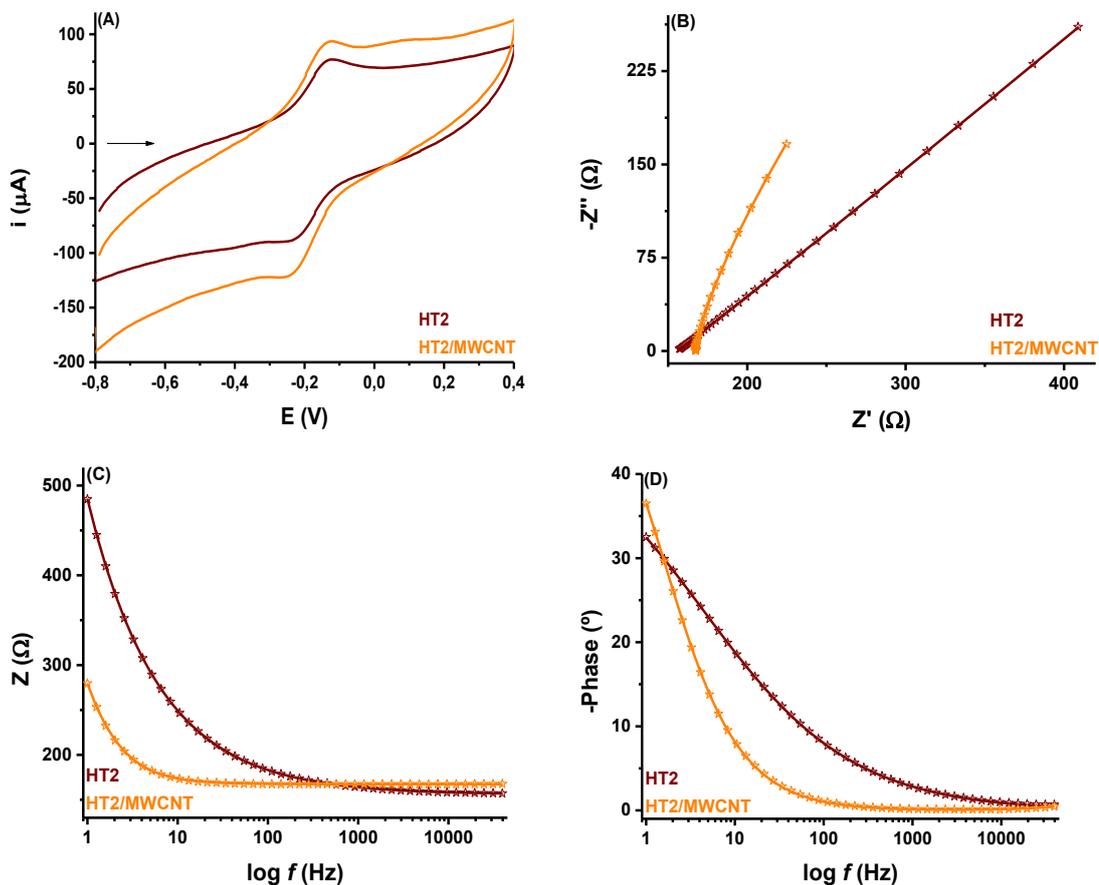


**Tabela 17** - Valores dos parâmetros principais dos elementos de circuito equivalentes obtidos pelo ajuste dos espectros EIS para os eletrodos L1 e L1/MWCNT, referente a Figura 42.

Dados / Eletrodos	L1	L1/MWCNT
$R_s$ ( $\Omega$ )	160	146
CPE ( $\mu\Omega^{-1}$ )	206	815
n	0,585	0,906
$R_{ct}$ ( $\Omega$ )	10	513
W ( $\mu\Omega^{-1}$ )	668	869
$R_f$ ( $\Omega$ )	---	4,19
C (nF)	---	687
$\chi^2$	0,00027	$6,6 \times 10^{-5}$

$R_s$ : resistência da solução; CPE: elemento de constante de fase;  $R_{ct}$ : resistência a transferência de carga; n: ; W: Warburg;  $R_f$ : resistência; C: Capacitor;  $\chi^2$ : qui-quadrado.

**Figura 43** - (A) Voltamogramas cíclicos, (B) Nyquist típico, (C) Bode Modulus e (D) Bode Phase. Obtidos para eletrodos **HT2 (vinho)** e **HT2/MWCNT (laranja)** solução de  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$   $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; eletrólito suporte: Tampão Fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7; incremento de potencial: 5mV; potencial fixado em +0,180 V para estudos impedimétricos.



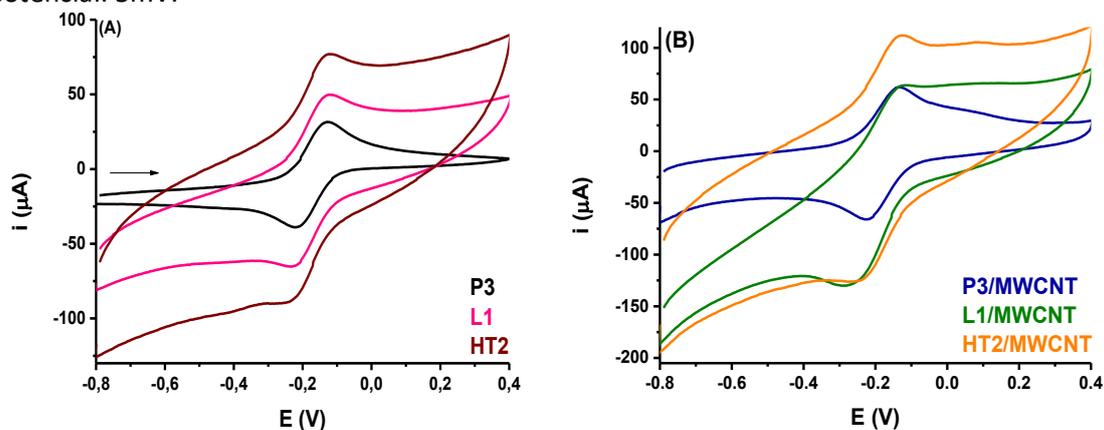
**Tabela 18** - Valores dos parâmetros principais dos elementos de circuito equivalentes obtidos pelo ajuste dos espectros EIS para os eletrodos **HT2** e **HT2/MWCNT**, referente a Figura 43.

Dados / Eletrodos	HT2	HT2/MWCNT
$R_s$ ( $\Omega$ )	156	128
CPE ( $\mu\Omega^{-1}$ )	935	825
n	0,518	0,945
$R_{ct}$ ( $\Omega$ )	392	1
W ( $\mu\Omega^{-1}$ )	148	910
$R_f$ ( $\Omega$ )	---	11,6
C (nF)	---	22,7
$\chi^2$	$9,6 \times 10^{-5}$	$5,6 \times 10^{-5}$

$R_s$ : resistência da solução; CPE: elemento de constante de fase;  $R_{ct}$ : resistência a transferência de carga; n: ; W: Warburg;  $R_f$ : resistência; C: Capacitor;  $\chi^2$ : qui-quadrado.

Na Figura 44, são apresentados os voltamogramas cíclicos para as folhas de grafite P3, L1 e HT2 (sem (A) e com (B) modificação) e na Tabela 19 os valores de corrente e diferença de potencial de pico para todos.

**Figura 44** - Voltamogramas cíclicos obtidos na presença de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  em meio de Tampão Fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7. Usando como eletrodos de trabalho: (A e B) **P3 (preto)**, **L1 (rosa)** e **HT2 (vinho)**; (C e D) **P3/MWCNT (azul)**, **L1/MWCNT (verde)** e **HT2/MWCNT (laranja)**. Condições de voltametria cíclica: velocidade de varredura:  $50 \text{ mVs}^{-1}$ ; incremento de potencial:  $5 \text{ mV}$ .



**Tabela 19** - Valores de corrente de pico anódica e catódica ( $i_{pa}$  e  $i_{pc}$ ), razão de pico anódico sobre catódico e diferença de potenciais de pico ( $\Delta E$ ). Obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos da Figura 44.

Eletrodo	$i_{pa}$ ( $\mu\text{A}$ )	$-i_{pc}$ ( $\mu\text{A}$ )	$i_{pa}/i_{pc}$	$\Delta E$ (mV)
P3	36,2	33,2	1,09	90
L1	39,3	33,5	1,17	90
HT2	40,6	34,6	1,17	110
P3/MWCNT	50,7	44,8	1,13	80
L1/MWCNT	60,9	59,2	1,03	130
HT2/MWCNT	60,7	49,1	1,24	100

A partir dos resultados das Figuras 41-43, conclui-se que, uma vez escolhido o circuito elétrico (Figura 38) que melhor descreve o processo, pode-se relacionar as propriedades físicas ou químicas com elementos do circuito e extrair valores numéricos de todos estes elementos (Tabelas 16-18), através de simulações dos dados experimentais (Nova 1.11). A confirmação do circuito equivalente proposto ao sistema é aferida após a confirmação da condição de linearidade. Valores do  $\chi^2$  (qui quadrado) <

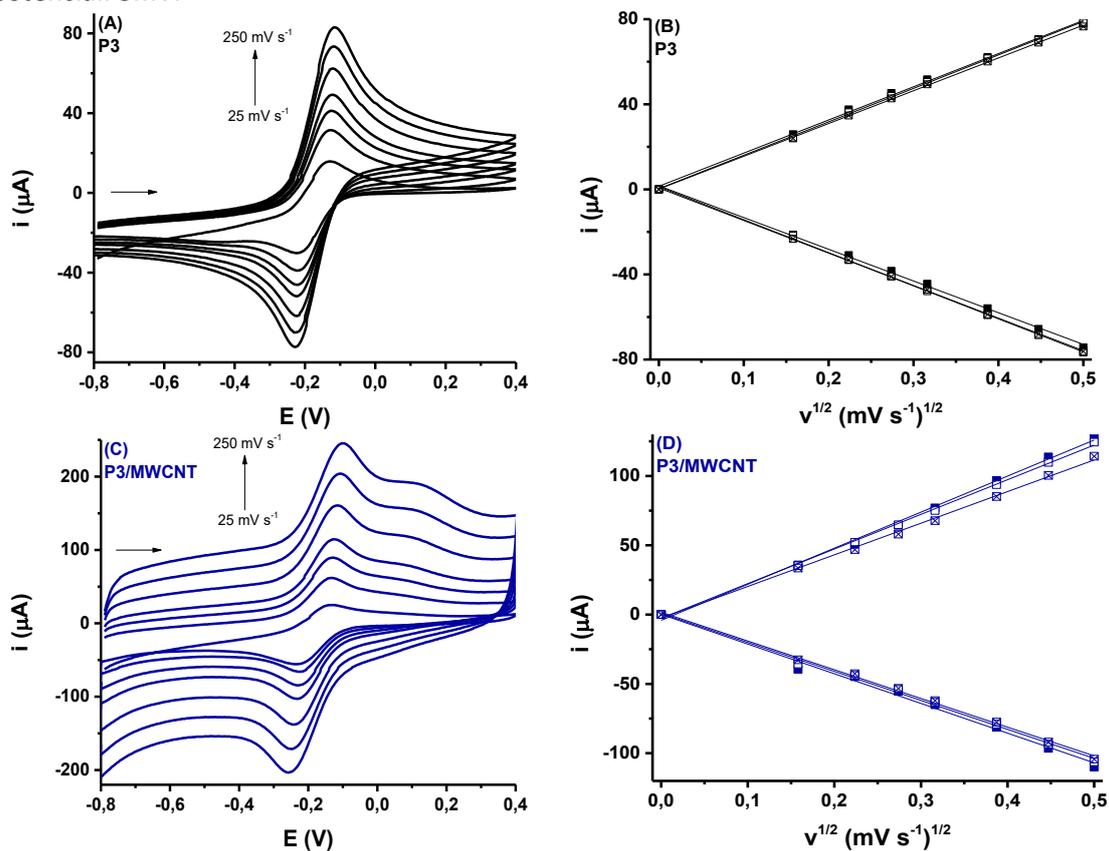
$10^{-4}$  obtidos no processo de ajuste numérico asseguram que o comportamento exibido pelo sistema eletrodico é linear. Exceto para P3 e P3/MWCNT que apresentaram valores na ordem de  $10^{-3}$ , todos as outras simulações propostas apresentaram valores de  $\chi^2$  abaixo de  $10^{-4}$ . Para todos os eletrodos modificados com nanotubos de carbono, em menores frequências, a parte imaginária da impedância ( $-Z''$ ), visto nos gráficos de Nyquist, aumenta e se aproxima de um capacitor ideal. Esta variação no comportamento capacitivo ideal pode ser atribuída à distribuição do tamanho dos poros de MWCNT. Já para o eletrodo sem modificação, nas regiões de frequência intermediária e inferior, observa-se uma relação linear, com um ângulo de  $45^\circ$ , que corresponde à região de Warburg de difusão semi-infinita das espécies (gráficos de Nyquist). A presença de um semicírculo pequeno e suprimido para todos os eletrodos em altas frequências e uma linha quase reta em baixas frequências ilustra que o sistema redox de rutênio para esses dois eletrodos é um processo limitado pela difusão das espécies. Comparando os valores calculados de resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ), temos aqui algumas contradições. Foram encontrados valores de  $R_{ct}$  menores para os eletrodos P3/MWCNT ( $20 \Omega$ ) e HT2/MWCNT ( $1 \Omega$ ) quando comparados com os mesmos sem modificação P3 ( $161 \Omega$ ) e HT2 ( $392 \Omega$ ). Enquanto para L1/MWCNT  $R_{ct}$  calculado foi maior que L1,  $513 \Omega$  e  $10 \Omega$ , respectivamente. No entanto, o eletrodo L1/MWCNT mesmo apresentando maiores correntes voltamétricas que o eletrodo L1, em comparação com este apresenta maiores valores de resistência a transferência de carga. O que indica que em resultados de estudos por impedância eletroquímica não apenas valores de  $R_{ct}$  devem ser considerados, outros parâmetros são importantes como os gráficos de Bode (impedância total e ângulo de fase vs. frequência). Estes mostram o comportamento capacitivo (armazenamento de carga) ou resistência ao comportamento de transferência de carga dos eletrodos. É sempre demonstrado que valores mais baixos de impedância total (Bode Modulus), que indica maior condutividade e um processo de transferência de carga mais rápido em comparação com o eletrodo sem modificação. Conforme os dados apresentados na Tabela 19, os quais foram obtidos a partir dos experimentos de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica da Figura 44, o aumento de corrente anódica/catódica é inversamente proporcional a diminuição da impedância total ( $Z$ ) do sistema. Adicionalmente, para todos os eletrodos não modificados, os valores de corrente total são menores e os valores de  $Z$  são maiores

do que os vistos para os eletrodos modificados com MWCNT. Como relatado na literatura, modificações com MWCNT aumentam as taxas de difusão em relação aos eletrodos sem modificação e reduzem a capacitância por unidade de área, o que pode melhorar significativamente sua sensibilidade (SUNI, 2008). Além do mais, podemos salientar dois pontos específicos: (1) os perfis voltamétricos para cada um dos substratos com e sem modificação são significativamente diferentes e, (2) quanto maior o número de defeitos na superfície (MEV – Figura 36), menores são os valores de  $Z$ , seja para o eletrodo modificado, seja para o eletrodo não modificado. Ou seja, as características eletroquímicas do substrato são mantidas mesmo após a modificação, como será reforçado ao longo dos próximos resultados.

### 3.5.3 - Cálculo de área ativa – folhas de grafite sem modificação x folhas de grafite modificadas com MWCNT

Como já visto no tópico 3.3, o cálculo de área ativa pode ser feito por meio da técnica de voltametria cíclica a diferentes velocidades de varredura na presença de uma concentração conhecida de uma sonda redox (cujo  $D$  seja conhecido) dissolvida em um eletrólito de suporte. Para isso, o complexo  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  em meio de tampão fosfato pH 7 foi mantido. Assim, foi possível avaliar para os eletrodos **P3 (preto)**, **P3/MWCNT (azul)**, L1 (rosa), L1/MWCNT (verde), HT2 (vinho) e HT2/MWCNT (laranja), em triplicata (três eletrodos distintos), a reprodutibilidade do processo de modificação e, conseqüentemente, o cálculo da estimativa de área ativa dos eletrodos. As Figuras 45-47 e Tabelas 20-22 apresentam os resultados.

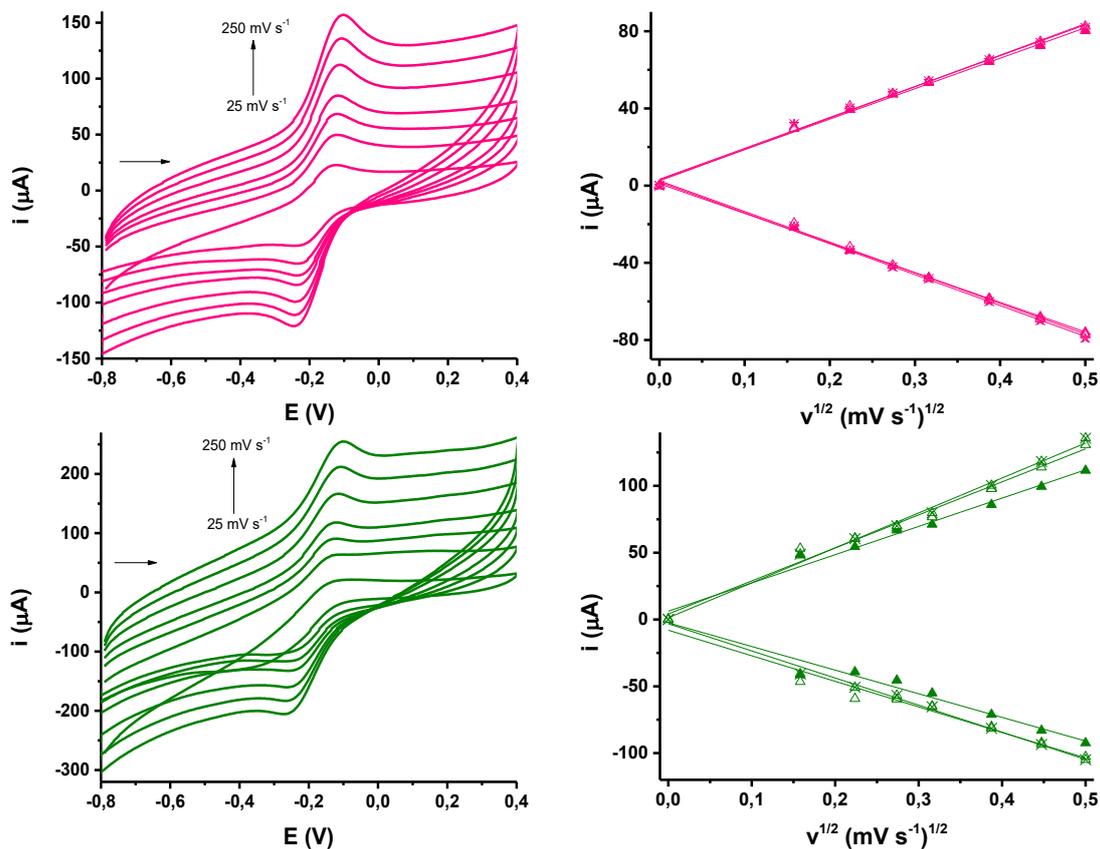
**Figura 45** - Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura (25, 50, 75, 100, 150, 200 e 250  $\text{mV s}^{-1}$ ) (A e C). Relação entre corrente de pico anódica e (B e D) catódica com a raiz quadrada da velocidade de varredura. Eletrodos **P3 (preto)** e **P3/MWCNT (azul)**; solução de  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$   $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; eletrólito suporte: Tampão Fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7; incremento de potencial: 5mV.



**Tabela 20** - Valores de  $b$  (coeficiente angular) obtidos a partir da Figura 45 para três eletrodos distintos. Além de média, desvio padrão relativo e RSD.

	P3		P3/MWCNT	
	$b$ ( $\text{A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$ )	$-b$ ( $\text{A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$ )	$b$ ( $\text{A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$ )	$-b$ ( $\text{A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$ )
<b>Eletrodo 1</b>	$1,56 \times 10^{-4}$	$1,49 \times 10^{-4}$	$2,60 \times 10^{-4}$	$2,14 \times 10^{-4}$
<b>Eletrodo 2</b>	$1,57 \times 10^{-4}$	$1,55 \times 10^{-4}$	$2,50 \times 10^{-4}$	$2,09 \times 10^{-4}$
<b>Eletrodo 3</b>	$1,54 \times 10^{-4}$	$1,53 \times 10^{-4}$	$2,28 \times 10^{-4}$	$2,07 \times 10^{-4}$
<b>Média</b>	$1,56 \times 10^{-4}$	$1,52 \times 10^{-4}$	$2,46 \times 10^{-4}$	$2,10 \times 10^{-4}$
<b>Desvio Padrão</b>	$0,02 \times 10^{-4}$	$0,03 \times 10^{-4}$	$0,16 \times 10^{-4}$	$0,04 \times 10^{-4}$
<b>RSD %</b>	0.98%	2.01%	6.65%	1.72%

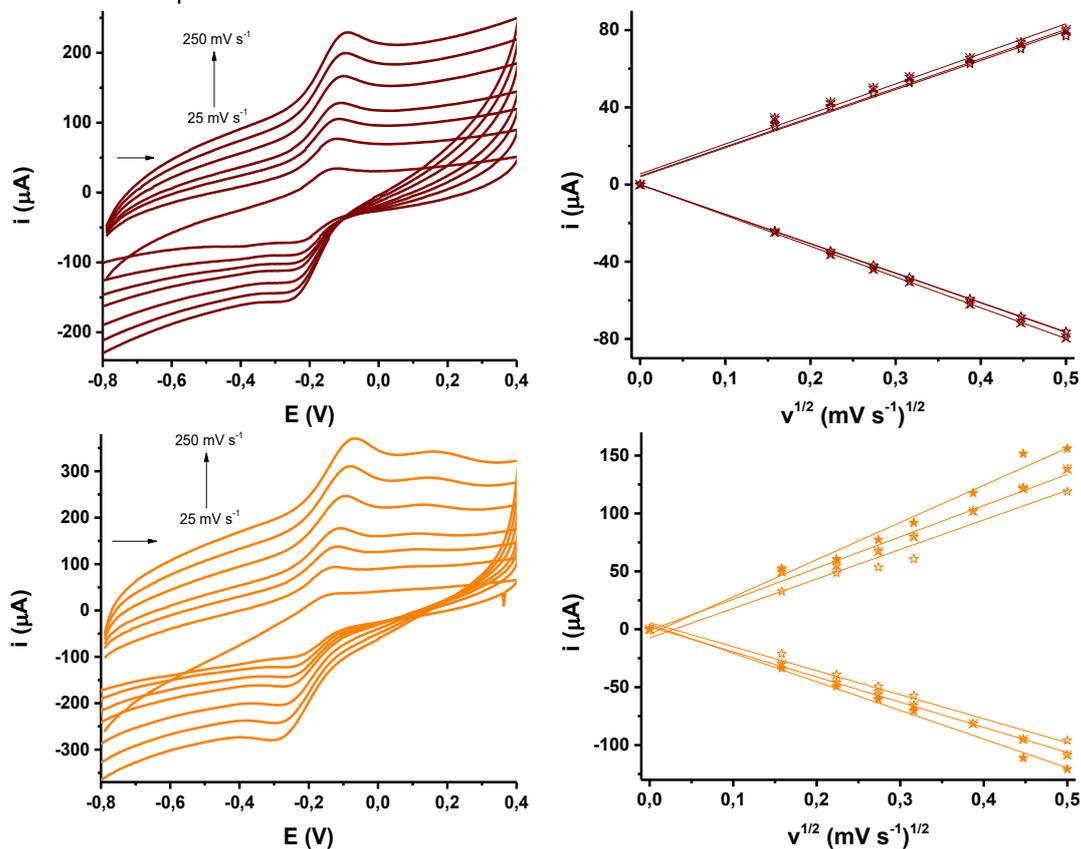
**Figura 46** - Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura (25, 50, 75, 100, 150, 200 e 250  $\text{mV s}^{-1}$ ) (A e C). Relação entre corrente de pico anódica e (B e D) catódica com a raiz quadrada da velocidade de varredura. Eletrodos **L1 (rosa)** e **L1/MWCNT (verde)** solução de  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$   $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; eletrólito suporte: Tampão Fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7; incremento de potencial: 5mV.



**Tabela 21** - Valores de  $b$  (coeficiente angular) obtidos a partir da Figura 46 para três eletrodos distintos. Além de média, desvio padrão relativo e RSD.

	L1		L1/MWCNT	
	$b$ ( $\text{A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$ )	$-b$ ( $\text{A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$ )	$b$ ( $\text{A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$ )	$-b$ ( $\text{A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$ )
<b>Eletrodo 1</b>	$1,58 \times 10^{-4}$	$1,54 \times 10^{-4}$	$2,12 \times 10^{-4}$	$1,77 \times 10^{-4}$
<b>Eletrodo 2</b>	$1,63 \times 10^{-4}$	$1,59 \times 10^{-4}$	$2,47 \times 10^{-4}$	$1,91 \times 10^{-4}$
<b>Eletrodo 3</b>	$1,60 \times 10^{-4}$	$1,60 \times 10^{-4}$	$2,62 \times 10^{-4}$	$2,03 \times 10^{-4}$
<b>Média</b>	$1,60 \times 10^{-4}$	$1,58 \times 10^{-4}$	$2,40 \times 10^{-4}$	$1,90 \times 10^{-4}$
<b>Desvio Padrão</b>	$0,03 \times 10^{-4}$	$0,03 \times 10^{-4}$	$0,26 \times 10^{-4}$	$0,13 \times 10^{-4}$
<b>RSD %</b>	1,57%	2,04%	10,68%	6,84%

**Figura 47** - Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura (25, 50, 75, 100, 150, 200 e 250  $\text{mV s}^{-1}$ ) (A e C). Relação entre corrente de pico anódica e (B e D) catódica com a raiz quadrada da velocidade de varredura. Eletrodos **HT2 (vinho)** e **HT2/MWCNT (laranja)** solução de  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$   $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; eletrólito suporte: Tampão Fosfato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7; incremento de potencial: 5mV.



**Tabela 22** - Valores de  $b$  (coeficiente angular) obtidos a partir da Figura 47 para três eletrodos distintos. Além de média, desvio padrão relativo e RSD.

	HT2		HT2/MWCNT	
	$b$ ( $\text{A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$ )	$-b$ ( $\text{A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$ )	$b$ ( $\text{A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$ )	$-b$ ( $\text{A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$ )
<b>Eletrodo 1</b>	$1,52 \times 10^{-4}$	$1,53 \times 10^{-4}$	$3,21 \times 10^{-4}$	$2,48 \times 10^{-4}$
<b>Eletrodo 2</b>	$1,51 \times 10^{-4}$	$1,53 \times 10^{-4}$	$2,55 \times 10^{-4}$	$2,07 \times 10^{-4}$
<b>Eletrodo 3</b>	$1,56 \times 10^{-4}$	$1,60 \times 10^{-4}$	$2,70 \times 10^{-4}$	$2,17 \times 10^{-4}$
<b>Média</b>	$1,53 \times 10^{-4}$	$1,55 \times 10^{-4}$	$2,82 \times 10^{-4}$	$2,24 \times 10^{-4}$
<b>Desvio Padrão</b>	$0,03 \times 10^{-4}$	$0,04 \times 10^{-4}$	$0,34 \times 10^{-4}$	$0,21 \times 10^{-4}$
<b>RSD %</b>	1,73%	2,60%	12,27%	9,54%

Assumindo que o sistema redox apresenta comportamento Nernstiano ideal, sob condições de controle difusional das espécies eletroativas próximas à superfície do eletrodo, a corrente máxima de pico,  $I_p$ , varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura. Assim, os resultados apresentados nas Figuras 45-47 demonstram que as observações feitas para a Equação 1 foram obedecidas, com coeficientes angulares mostrados nas Tabelas 20-22. A partir destes valores e utilizando a Equação 2 foi obtido a um valor de área efetiva para cada um dos eletrodos, que são apresentados na Tabela 23.

**Tabela 23 -** Estimativa de área ativa dos eletrodos em estudo

<b>Eletrodo</b>	<b>P3/MWCNT</b>	<b>P3</b>	<b>L1/MWCNT</b>	<b>L1</b>	<b>HT2/MWCNT</b>	<b>HT2</b>
<b>Área Ativa (cm<sup>2</sup>)</b>	0,39	0,25	0,38	0,25	0,45	0,24
<b>Área Geom. (cm<sup>2</sup>)</b>	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
<b>Área ativa / Área geom.</b>	1,95	1,25	1,90	1,25	2,25	1,20
<b>Razão área ativa</b>	<b>(P3/MWCNT)/P3</b>		<b>(L1/MWCNT)/L1</b>		<b>(HT2/MWCNT)/HT2</b>	
<b>(modif. / não modif.)</b>	1,58		1,50		1,84	

Dado as dificuldades no procedimento de modificação das folhas L1 e HT2, os valores de área ativa apresentaram desvios maiores (7 a 13 %) do que os obtidos para o eletrodo P3. Os desvios calculados para o eletrodo P3/MWCNT foram menores que 5% (Tabela 20). As fraturas evidenciadas nas imagens de MEV para HT2 podem explicar os desvios maiores quando comparados aos outros eletrodos. As fraturas/defeitos existentes na superfície do eletrodo HT2 não contribuíram para o aumento da área ativa em comparação aos eletrodos P3 e L1. No entanto, após a modificação com MWCNT, a área ativa do eletrodo HT2 foi 15 % maior (Tabela 23), o que provavelmente, se deve aos defeitos existentes em sua superfície.

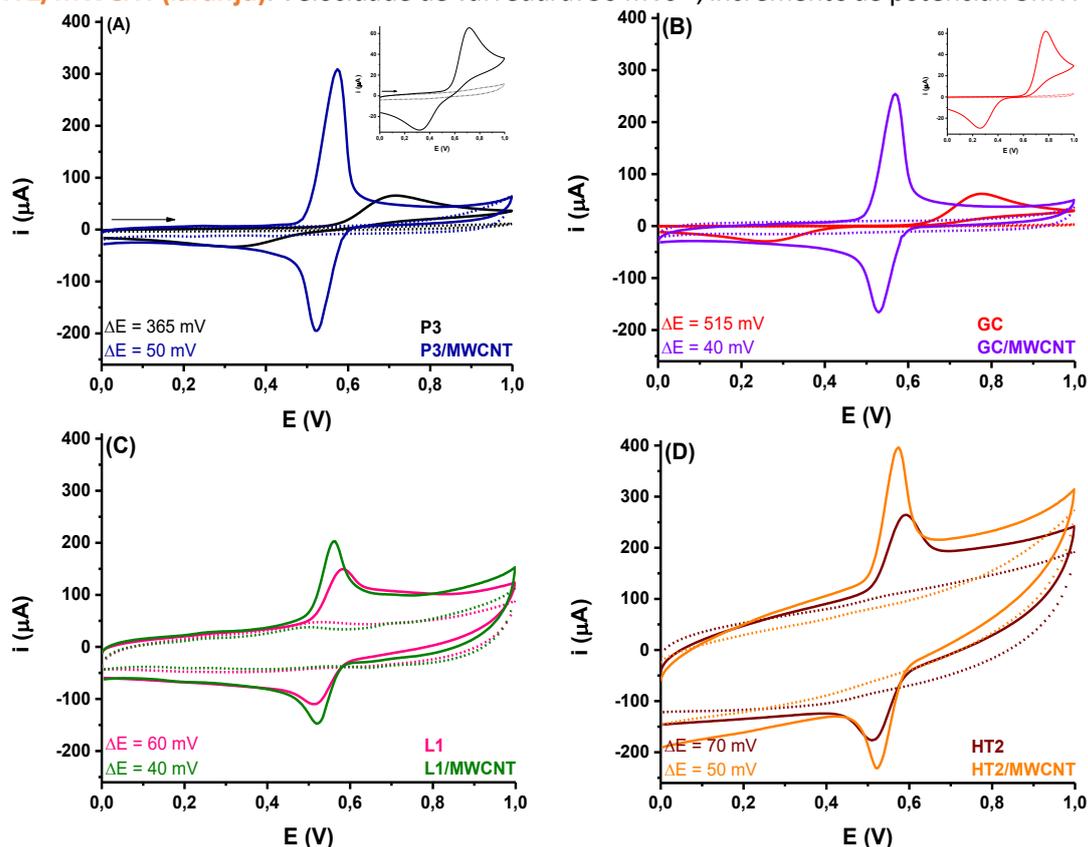
### **3.6 - Desempenho eletroanalítico dos eletrodos modificados versus não modificados**

De forma análoga ao que foi apresentado na primeira parte da tese, o desempenho das folhas de grafite não modificadas e modificadas com MWCNT para a determinação de dopamina foi avaliado. O desempenho destes eletrodos foi comparado também ao desempenho de um GCE. Além disso, foram efetuados estudos de otimização de parâmetros visando o desenvolvimento de um método eletroanalítico para a quantificação do herbicida paraquat.

#### **3.6.1 - Curvas amperométricas para Dopamina em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

A Figura 48 apresenta as respostas obtidas por voltametria cíclica, em mesma escala, para a dopamina frente a oito eletrodos de trabalho (P3, GC, L1 e HT2 sem e com modificação com MWCNT) em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Os valores obtidos para os principais dados voltamétricos são apresentados na Tabela 24.

**Figura 48** - Voltamogramas cíclicos obtidos sem (---) e com (—)  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de dopamina em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Eletrodos de trabalho: (A) **P3 (preto)** e **P3/MWCNT (azul)**, (B) **GC (vermelho)** e **GC/MWCNT (violeta)**, (C) **L1 (rosa)** e **L1/MWCNT (verde)** e (D) **HT2 (vinho)** e **HT2/MWCNT (laranja)**. Velocidade de varredura:  $50 \text{ mVs}^{-1}$ ; incremento de potencial:  $5 \text{ mV}$ .



**Tabela 24** - Valores de corrente de pico anódica e catódica ( $i_{pa}$  e  $i_{pc}$ ), razão entre as correntes de pico anódico sobre catódico, valores de potencial de pico anódico e catódico ( $E_{pa}$  e  $E_{pc}$ ) e diferença entre os potenciais de pico. Os dados foram obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos da Figura 48 (A-D).

Eletrodos	$i_{pa}$ ( $\mu\text{A}$ )	$-i_{pc}$ ( $\mu\text{A}$ )	$i_{pa}/i_{pc}$	$E_{pa}$ (V)	$E_{pc}$ (V)	$\Delta E$ (mV)
<b>P3</b>	58	14	4,14	0,714	0,349	365
<b>P3/MWCNT</b>	294	197	1,49	0,574	0,524	50
<b>GC</b>	61	27	2,26	0,774	0,259	515
<b>GC/MWCNT</b>	253	168	1,51	0,569	0,529	40
<b>L1</b>	96	73	1,31	0,579	0,519	60
<b>L1/MWCNT</b>	136	113	1,20	0,559	0,519	40
<b>HT2</b>	134	110	1,22	0,589	0,519	70
<b>HT2/MWCNT</b>	243	172	1,41	0,574	0,524	50

A primeira informação a ser ressaltada é a grande similaridade de corrente de pico,  $\Delta E$  e corrente de fundo (antes e após modificação) entre os eletrodos P3 e GC. Portanto, estes resultados mostram novamente que o material P3 pode ser visto com uma alternativa ao uso do eletrodo de GC em estudos ou análises eletroquímicas.

A segunda informação vem de observações da literatura, que relatam que as orientações dos planos de grafite (basal e borda) apresentam diferentes respostas eletroquímicas (BANKS; COMPTON, 2005; ZHANG et al., 2014). Conforme a literatura, a orientação no plano basal resulta em menores valores de constante de velocidade de transferência de elétrons ( $k^0$ ) quando comparadas ao plano de borda. O maior valor de  $k^0$  do plano da borda, etapa “rápida”, causa o esgotamento da camada de difusão do volume circundante antes que a reação tenha a chance de prosseguir para a superfície basal, etapa “lenta” (VELICKÝ et al., 2019). Isso explica os maiores valores de  $\Delta E$  e menores valores de corrente de pico para o material P3, quando comparados aos materiais L1 e HT2. Aparentemente, a maior orientação dos planos de grafite vista no processo de manufatura da Panasonic, leva a um plano basal “perfeito”, enquanto para as folhas esfoliadas (L1 e HT2), os defeitos apresentados ao longo do eixo c do plano gráfitico, poderiam expor preferencialmente o plano de borda. Como o plano de borda apresenta taxas de transferências de elétrons mais rápidas, menores valores de  $\Delta E$  e maiores valores de corrente pico foram observados para o material HT2 e L1 sem modificação.

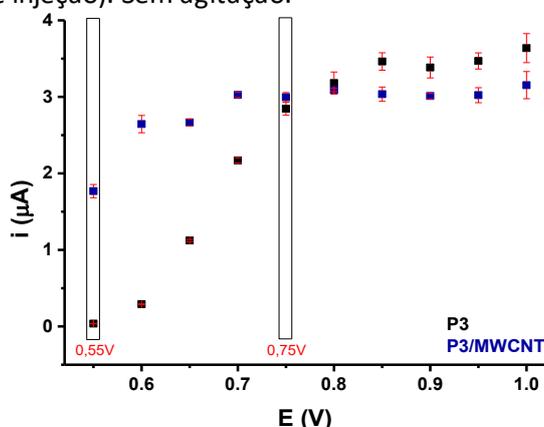
Após a modificação dos eletrodos com MWCNT, um aumento considerável de corrente foi observado por voltametria cíclica para todos os eletrodos avaliados. No entanto, a modificação com MWCNT se mostrou muito mais eficiente no material P3, pois a corrente detectada neste material antes da modificação era a menor e passou a ser a maior após a modificação. A ordem das correntes detectadas antes e após a modificação com MWCNT foram as seguintes: HT2 > L1 > GC > P3 (antes) e P3 > GC > HT2 > L1 (após).

Em relação as correntes residuais, pode-se observar que houve um pequeno aumento nos eletrodos P3 e GC após a modificação, enquanto nos eletrodos HT2 e L1 este valor permaneceu relativamente constante. No entanto, é importante frisar aqui que as correntes de fundo eram e continuam sendo muito superiores nos eletrodos HT2 e

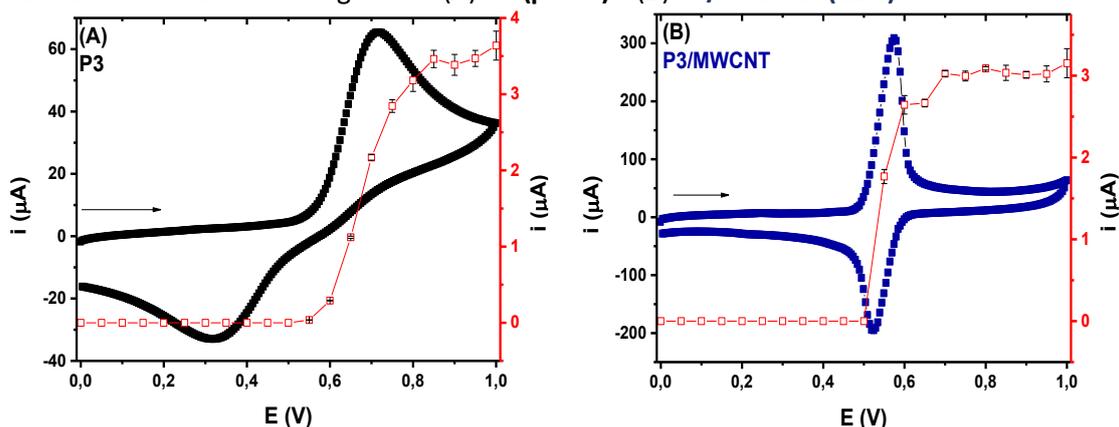
L1, ou seja, o perfil voltamétrico em relação as correntes de fundo são fortemente dependentes do substrato utilizado. A razão entre as correntes de oxidação e redução ( $i_{pa}/i_{pc}$ ) e os valores de  $\Delta E$  foram similares após a modificação com MWCNT. No entanto, é importante destacar que os valores de  $i_{pa}/i_{pc}$  e  $\Delta E$  para os materiais HT2 e L1 foram similares antes e após a modificação com MWCNT. Portanto, estes materiais têm vantagens nestas características, mas em relação a sensibilidade, o material P3 apresentou o melhor desempenho após modificação com MWCNT.

Os estudos seguintes foram conduzidos com o objetivo de identificar o potencial de oxidação a ser aplicado na quantificação de dopamina usando a detecção amperométrica (técnica eletroquímica escolhida para construção da curva de calibração para dopamina). Na Figura 49 são apresentados os voltamogramas hidrodinâmicos obtidos para a dopamina com o sistema BIA (Análise de injeção por batelada, do inglês *batch injection analysis*). Estes estudos foram realizados apenas com os eletrodos P3 e P3/MWCNT para verificar as características analíticas antes e após a modificação com MWCNT. A Figura 50 apresenta a relação entre voltametria cíclica (Figura 48-A) e os voltamogramas hidrodinâmicos (Figura 49).

**Figura 49** - Voltamogramas hidrodinâmicos obtidos a partir de amperogramas obtidos com injeções ( $n = 3$ ; valor médio  $\pm$  DP) no sistema BIA de soluções contendo  $10 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  de dopamina. Eletrodos de trabalho: P3 (preto) e P3/MWCNT (azul). Potenciais estudados: 0,0 a 1,0 V. Eletrólito suporte:  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Condições do sistema BIA:  $50 \mu\text{L}$  (volume injetado);  $345 \mu\text{L s}^{-1}$  (velocidade de injeção). Sem agitação.



**Figura 50** - Relação dos voltamogramas cíclicos obtidos da Figura 48(A) e os voltamogramas hidrodinâmicos obtidos da Figura 49. (A) **P3 (preto)** e (B) **P3/MWCNT (azul)**.

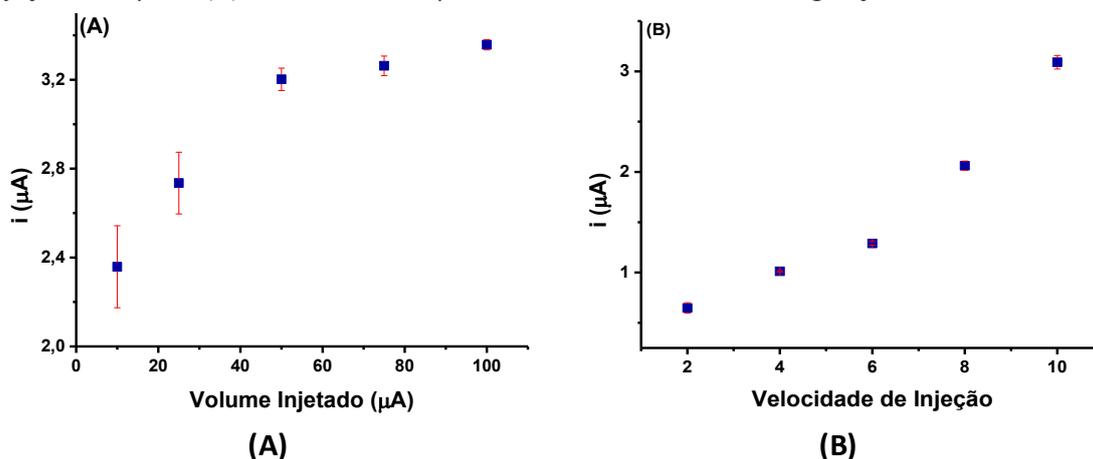


Como pode ser observado Figura 49, em condições hidrodinâmicas, a dopamina apresenta sinal de oxidação a partir de +0,55V para ambos os eletrodos. Verifica-se que a obtenção de correntes estacionárias ocorre em potenciais diferentes para o eletrodo modificado e não modificado, sendo obtidas a partir de +0,75 V para o P3 e +0,65 V para o P3/MWCNT.

A Figura 50 mostra que o potencial de pico anódico em voltametria cíclica não pode ser utilizado como o melhor potencial para amperometria em condições hidrodinâmicas. Esta mesma figura mostra que o potencial mais adequado para a detecção amperométrica em condições hidrodinâmicas encontra-se cerca de 100-150mV mais positivo do que o potencial de pico observado na voltametria cíclica.

Uma vez estudados os potenciais de oxidação, os efeitos dos seguintes parâmetros do sistema BIA-Amperométrico foram estudados: volume e velocidade de injeção (Figura 51A e 51B, respectivamente).

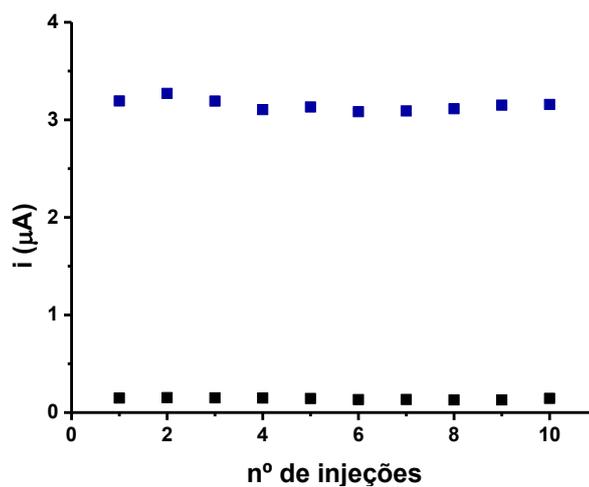
**Figura 51** - A) Efeitos do volume injetado (10 a 100  $\mu\text{L}$ ) e (B) velocidade de injeção no sistema BIA para oxidação de dopamina (10  $\mu\text{M}$ ). Corrente média + desvio padrão Potencial aplicado: 0,55 V; eletrodo de trabalho: **P3/MWCNT**; volume injetado: 50  $\mu\text{L}$  (A); velocidade de injeção: 345  $\mu\text{L s}^{-1}$  (B); eletrólito de suporte:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ . Sem agitação.



Na seleção do volume injetado, parâmetros como maior corrente, menor desvio padrão entre triplicatas e menor volume injetado foram consideradas. O volume de 50  $\mu\text{L}$  foi escolhido para os estudos seguintes. Para a velocidade de injeção, além dos parâmetros citados acima, considerou-se também a obtenção de uma maior frequência de injeção. Seguindo-se esses critérios, a velocidade 10 (345  $\mu\text{L s}^{-1}$ ) foi escolhida para os estudos subsequentes.

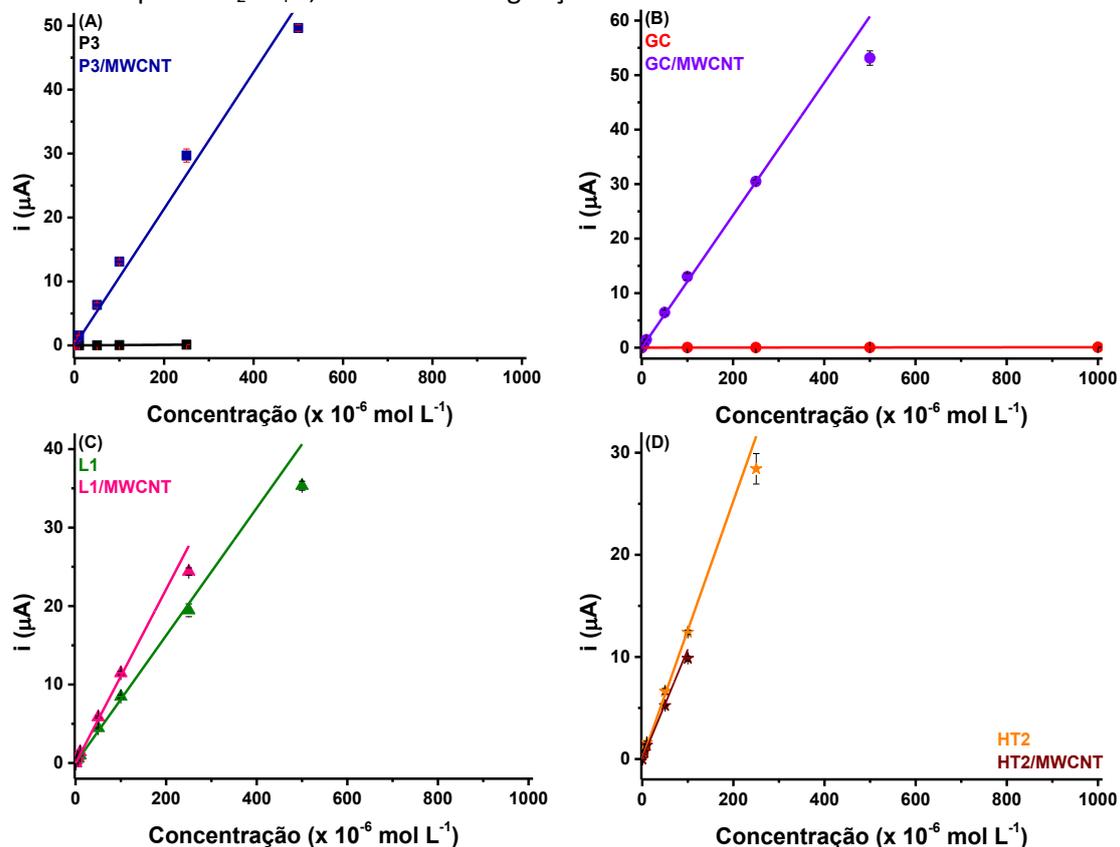
Após a otimização dos parâmetros BIA, a condução de injeções sucessivas de uma solução contendo  $10 \times 10^{-6}$  mol  $\text{L}^{-1}$  foram realizadas para avaliar a repetibilidade dos eletrodos P3 e P3/MWCNT (Figura 52). Foram obtidos desvios padrões menores que 3% para ambos os eletrodos, indicando repetibilidades bastante satisfatórias para esse sistema. No entanto, a corrente detectada para o eletrodo P3 foi muito menor, sugerindo que o eletrodo modificado poderia fornecer ganho em seletividade e sensibilidade.

**Figura 52** - Repetibilidade ( $n = 10$ ) obtida no sistema BIA para oxidação de dopamina à  $10 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . Potencial aplicado: +0,55 V. Eletrodos de trabalho: **P3 (preto)** e **P3/MWCNT (azul)**; volume injetado:  $50 \mu\text{L}$ ; velocidade de Injeção:  $345 \mu\text{L s}^{-1}$ ; eletrólito suporte:  $\text{H}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Sem agitação.



Após a otimização dos parâmetros experimentais relacionados ao sistema BIA com detecção amperométrica, os desempenhos dos oito eletrodos foram verificados na obtenção de curvas de calibração para dopamina em dois potenciais distintos (+0,55 e +0,75 V). As Figuras 53 (em +0,55 V) e 54 (+0,75 V) apresentam essas curvas de calibração. Assim como as Tabelas 25 e 26 as figuras de mérito obtidas a partir dessas referidas curvas de calibração.

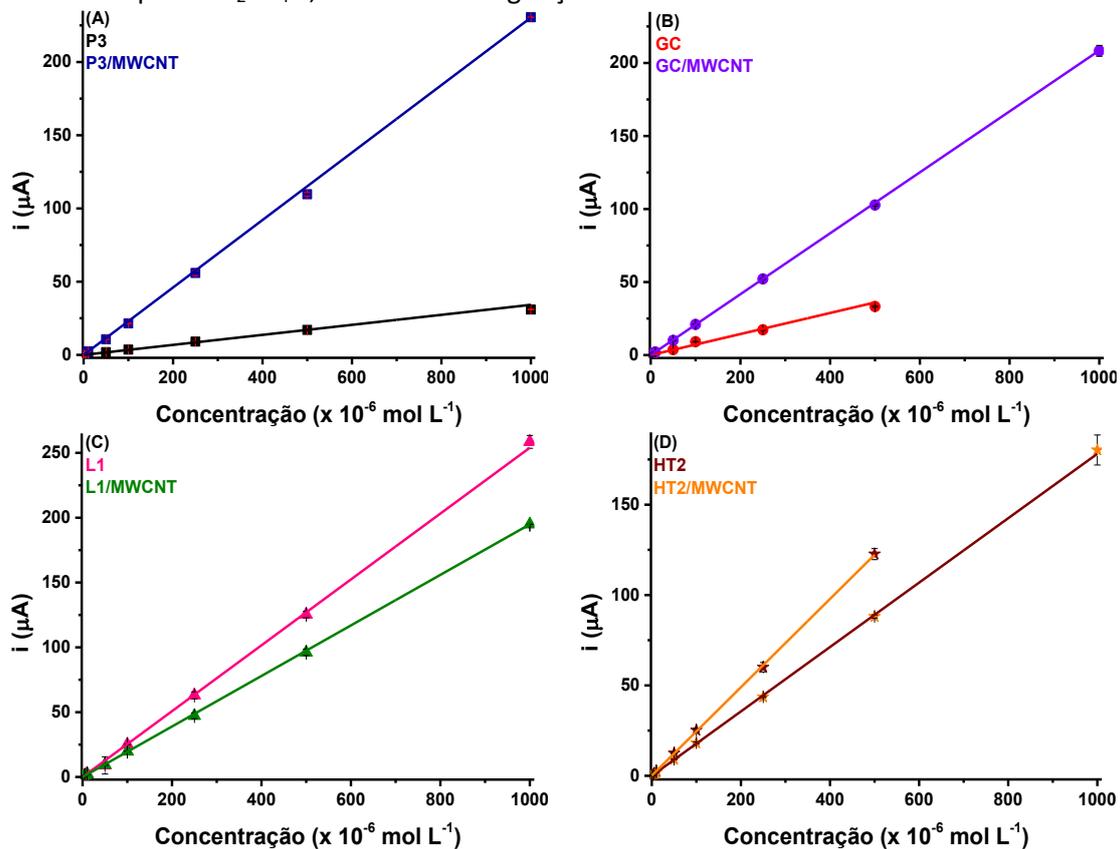
**Figura 53** - Curvas de calibração obtidas com os eletrodos em estudo acoplados ao sistema BIA e injeções de soluções contendo concentrações crescentes de 1 a 1000  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de Dopamina. Eletrodos de trabalho: (A) **P3 (preto)** e **P3/MWCNT (azul)**, (B) **GCE (vermelho)** e **GCE/MWCNT (violeta)**, (C) **L1 (rosa)** e **L1/MWCNT (verde)** e (D) **HT2 (vinho)** e **HT2/MWCNT (laranja)**. Potencial aplicado: +0,55 V. volume injetado: 50  $\mu\text{L}$ ; velocidade de Injeção: 345  $\mu\text{L s}^{-1}$ ; eletrólito suporte:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ . Sem agitação.



**Tabela 25** - Características analíticas obtidas com os respectivos resultados da Figura 53 (Potencial aplicado: +0,55 V).

Eletrodo	FL ( $\mu\text{M}$ )	n	r	a ( $\mu\text{A}$ )	b ( $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$ )	LD ( $\mu\text{M}$ )	LQ ( $\mu\text{M}$ )
P3	5 – 250	5	0,991	4E-36	0,000463	3,7	12,1
P3/MWCNT	1 - 500	6	0,989	7E-26	0,107	0,4	1,3
GCE	100-1000	5	0,999	4E-37	0,0000738	25,0	83,2
GCE/MWCNT	1 - 500	7	0,997	4E-26	0,122	0,4	1,3
L1	5 – 500	7	0,994	2E-38	0,0813	0,4	1,3
L1/MWCNT	1 - 250	6	0,992	4E-26	0,111	0,8	2,6
HT2	5 – 100	5	0,997	1E-38	0,126	0,6	2,1
HT2/MWCNT	1 - 250	6	0,999	2E-07	0,097	1,0	3,5

**Figura 54** - Curvas de calibração obtidas com os eletrodos em estudo acoplados ao sistema BIA e injeções de soluções contendo concentrações crescentes de 1 a 1000  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de dopamina. Eletrodos de trabalho: (A) **P3 (preto)** e **P3/MWCNT (azul)**, (B) **GCE (vermelho)** e **GCE/MWCNT (violeta)**, (C) **L1 (rosa)** e **L1/MWCNT (verde)** e (D) **HT2 (vinho)** e **HT2/MWCNT (laranja)**. Potencial aplicado: +0,75 V. volume injetado: 50  $\mu\text{L}$ ; velocidade de injeção: 345  $\mu\text{L s}^{-1}$ ; eletrólito suporte:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ . Sem agitação.



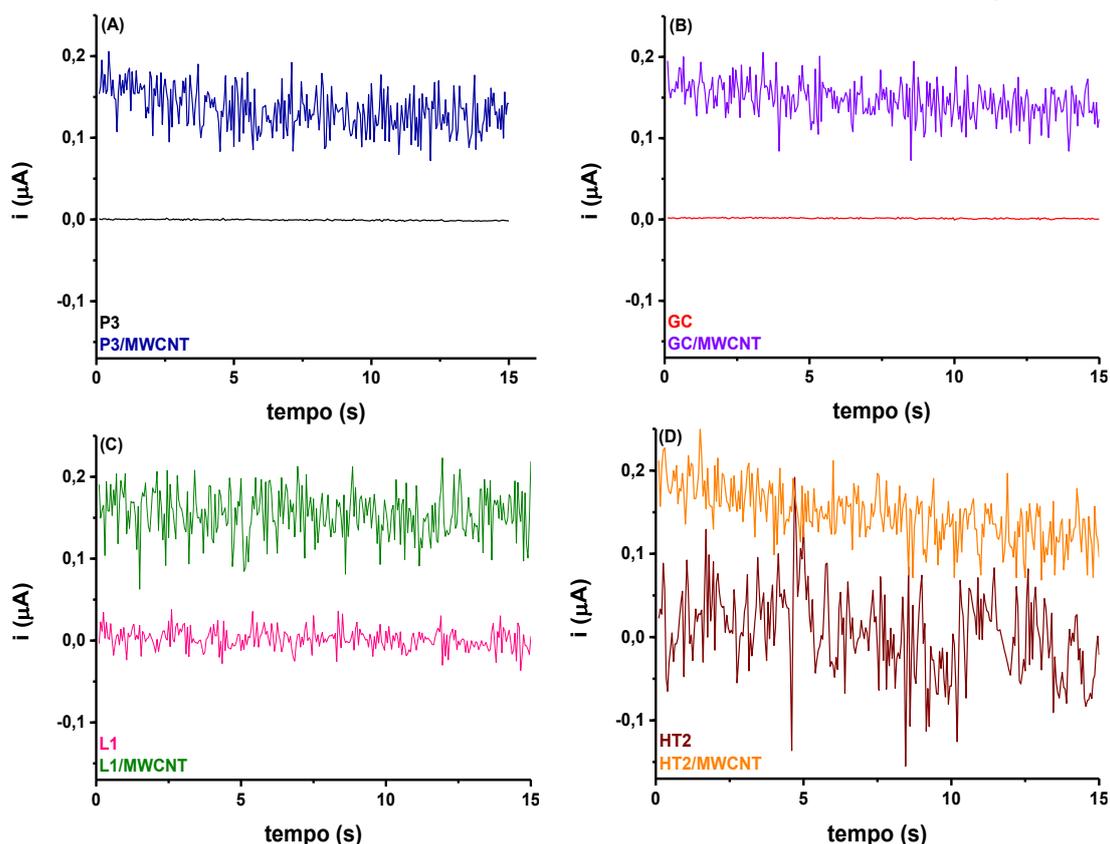
**Tabela 26** - Características analíticas obtidas com os respectivos resultados da Figura 54 (Potencial aplicado: +0,75 V).

Eletrodo	FL ( $\mu\text{M}$ )	n	r	a ( $\mu\text{A}$ )	b ( $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$ )	LD ( $\mu\text{M}$ )	LQ ( $\mu\text{M}$ )
P3	1 - 1000	8	0,997	-5E-38	0,0342	0,05	0,2
P3/MWCNT	1 - 1000	8	0,999	-1E-27	0,230	0,2	0,7
GCE	1 - 500	8	0,981	4E-38	0,0721	0,02	0,08
GCE/MWCNT	1 - 1000	8	0,999	7E-26	0,209	0,3	1,0
L1	1 - 1000	8	0,999	8E-39	0,254	0,3	0,6
L1/MWCNT	5 - 1000	7	0,999	2E-25	0,195	0,3	1,2
HT2	1 - 500	8	0,999	0,165	0,244	0,3	1,1
HT2/MWCNT	1 - 1000	7	0,999	6E-26	0,178	0,3	1,1

A partir dos dados fornecidos nas Tabelas 25 (+0,55 V) e 26 (+0,75 V) é possível ponderar alguns pontos. Para o potencial de +0,55V observa-se uma diferença significativa entre os eletrodos P3 e P3/MWCNT, e GCE e GCE/MWCNT, tanto para faixa linear, sensibilidade analítica (inclinação das curvas), limites de detecção e quantificação. Enquanto não foi verificada diferença significativa entre os resultados obtidos com os eletrodos L1 e HT2 sem e com modificação. Aplicando-se +0,75 V como potencial de detecção, observam-se diferenças significativas para os limites de detecção calculados para P3 e GCE sem modificação, sendo que os valores de LD ficaram abaixo de  $0,1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , enquanto para os outros eletrodos (P3/MWCNT, GCE/MWCNT, L1, L1/MWCNT, HT2 e HT2/MWCNT), esses valores foram sempre maiores do que  $0,1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

Para os eletrodos P3 e GCE modificados com MWCNT foram sempre obtidos maiores valores de sensibilidade (b) nas curvas de calibração, mas isso não se refletiu em menores valores de limite de detecção como pode ser observado nos valores apresentados nas Tabelas 25 e 26. A Figura 55 apresenta uma possível explicação para esse fenômeno.

**Figura 55** - Sinal registrado para a linha base no sistema BIA referente a Figura 51 dos eletrodos em estudo. (A) P3 (preto) e P3/MWCNT (azul), (B) GCE (vermelho) e GCE/MWCNT (violeta), (C) L1 (rosa) e L1/MWCNT (verde) e (D) HT2 (vinho) e HT2/MWCNT (laranja).



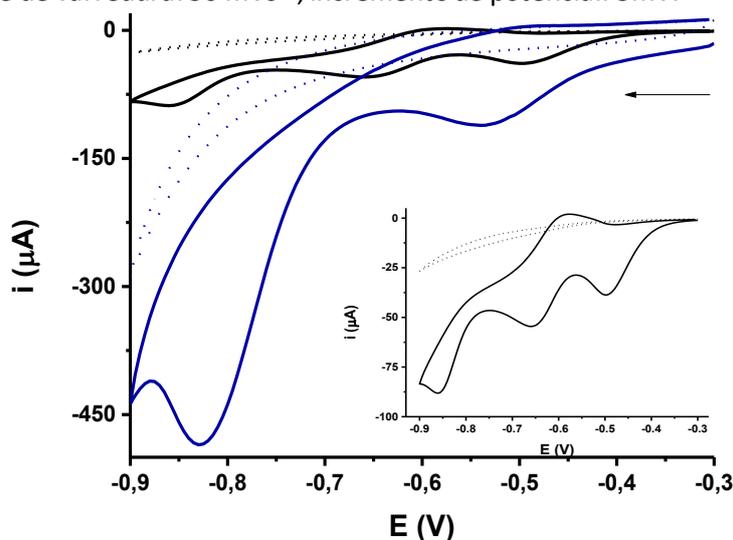
Como mostrado na Figura 55, a modificação dos eletrodos com MWCNTs causa um aumento acentuado no ruído da linha-base, comprometendo, portanto, a razão sinal/ruído e, conseqüentemente, conduzindo a maiores valores de LD comparados aos eletrodos não modificados. Esse resultado demonstra que nem sempre a utilização de materiais eletródicos com elevada área ativa e, portanto, capazes de fornecer elevada sensibilidade se reflete em ganho efetivo de limite de detecção.

Os resultados obtidos com a dopamina como analito modelo permitem concluir que a folha de grafite P3 é um promissor substituto para o GC na construção de eletrodos modificados, pois os resultados obtidos com ambos os materiais foram similares.

### 3.6.2 - Curvas voltamétricas para paraquat em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

As folhas de grafite P3 e P3/MWCNT também foram avaliadas para a determinação do herbicida Paraquat. A Figura 56 apresenta os voltamogramas cíclicos registrados na ausência e na presença de paraquat utilizando ambos os eletrodos de trabalho.

**Figura 56** - Voltamogramas cíclicos obtidos sem (---) e com (—)  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de paraquat em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Usando como eletrodos de trabalho: (A) P3 (preto) e P3/MWCNT (azul). Velocidade de varredura: 50 mVs<sup>-1</sup>; incremento de potencial: 5mV.

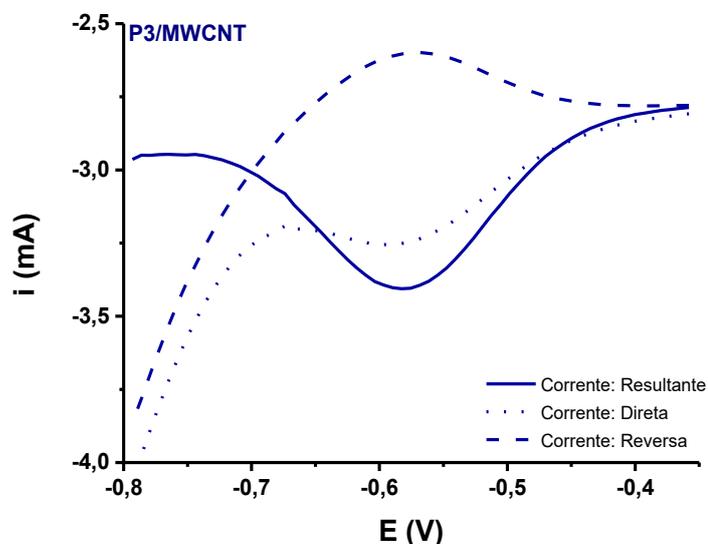


Na Figura 54 é possível observar que para o eletrodo P3 foram observados três picos de redução e um pico de oxidação para o paraquat, sendo este perfil voltamétrico concordante com a literatura (DE FIGUEIREDO-FILHO et al., 2017). Por outro lado, apenas dois picos catódicos foram observados quando o eletrodo P3/MWCNT foi utilizado como eletrodo de trabalho. A literatura mostra que esses picos, em aproximadamente -0,6 V e -1,0 V, são atribuídos à redução dos dois nitrogênios quaternários carregados positivamente (DE FIGUEIREDO-FILHO et al., 2017; GARCIA et al., 2013). Não há, na literatura, atribuição do primeiro pico catódico em -0,5 V.

A voltametria cíclica é uma técnica com potencialidades para investigação de mecanismo, porém é limitada para determinações quantitativas. Técnicas de voltamétricas de pulso apresentam vantagens significativas nesse quesito pois são

capazes de efetuar uma discriminação eficiente entre a corrente capacitiva e a faradaica. Assim, o comportamento do paraquat sobre o eletrodo de folha de grafite modificado com nanotubos de carbono foi estudado também por voltametria de onda quadrada (SWV). Uma das características da voltametria de onda quadrada é a obtenção de voltamogramas independentes para os pulsos no sentido direto e reverso, de modo que a contribuição de cada componente para a corrente resultante pode ser explorada, a fim de determinar a reversibilidade do processo. Na Figura 57 é mostrada a contribuição das correntes direta (catódica) e reversa (anódica) para a corrente resultante.

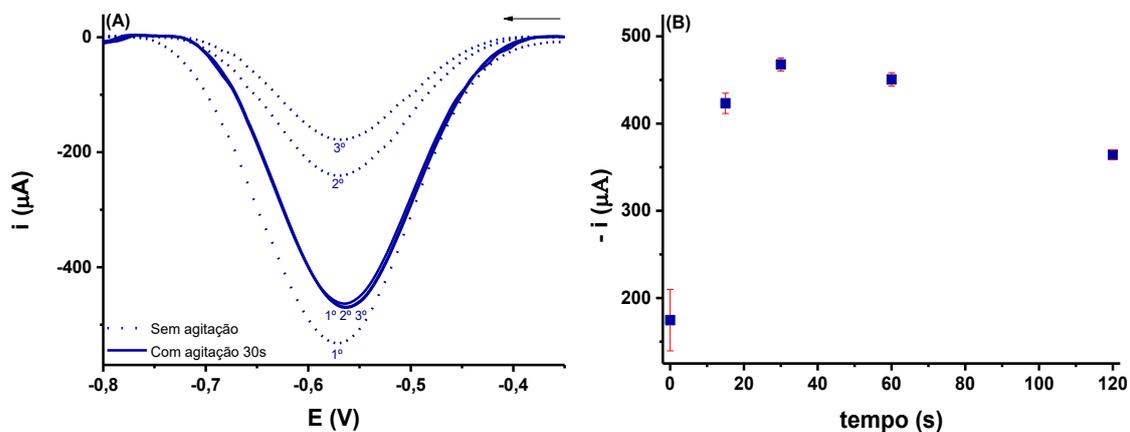
**Figura 57** - Voltamograma por onda quadrada de solução contendo  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  de paraquat, com eletrodo P3/MWCNT. Eletrólito:  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .  $f = 35 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 100 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ .



Analisando os voltamogramas da Figura 57 é possível perceber que as correntes direta e reversa possuem sinais opostos. O resultado obtido se assemelha, portanto, aos voltamogramas teóricos esperados para o caso de um sistema reversível ou quase-reversível, os quais apresentam sinais opostos provenientes das varreduras direta e reversa. Esta é uma condição na qual a voltametria de onda quadrada é capaz de fornecer máxima sensibilidade, pois a corrente resultante corresponderá a soma das contribuições direta e reversa, gerando, portanto, um sinal analítico intensificado.

A possibilidade de se empregar um tempo de agitação em condições de potencial de circuito aberto para regenerar o sinal voltamétrico do paraquat foi avaliada para o eletrodo P3/MWCNT, sendo os resultados apresentados na Figura 58.

**Figura 58** - (A) Triplicata de voltamogramas de onda quadrada sem (0 s) e com agitação (30 s) para  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  de paraquat. (B) Relação entre corrente de pico e o tempo agitação em potencial de circuito aberto para  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  paraquat, Eletrodo: **P3/MWCNT (azul)**. Eletrólito:  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .  $f = 35 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 100 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ .

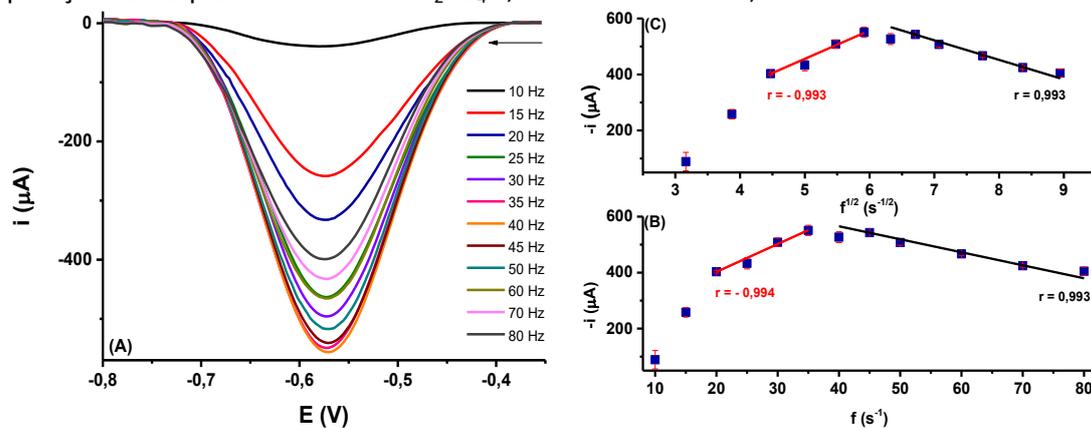


A Figura 56A mostra uma contínua perda do sinal voltamétrico para o paraquat para sucessivas medidas por SWV (curvas tracejadas). Entretanto, verificou-se que a simples agitação mecânica da solução em condições de potencial de circuito aberto é capaz de evitar essa perda de sinal (curvas em traço sólido), melhorando significativamente a repetibilidade das medidas. Conforme mostrado na Figura 56B, maiores tempos de agitação não melhoraram a repetibilidade ou a intensidade do sinal analítico, assim, todos os estudos subsequentes foram efetuados com agitação por 30 s em potencial de circuito aberto entre a realização de medidas sucessivas.

Os parâmetros da técnica de voltametria de onda quadrada foram otimizados: (1) frequência ( $f$ ) de aplicação dos pulsos de potencial, (2) amplitude de aplicação dos pulsos de potencial, relacionada à altura do pulso de potencial (3) incremento de varredura de potencial ( $\Delta E_s$ ), a diferença de altura entre um degrau de potencial e o degrau seguinte (DE SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003; OLIVEIRA, 2019). Para a realização destes estudos, foi empregada solução padrão contendo  $10 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  de paraquat em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

A frequência de aplicação dos pulsos de potencial é um parâmetro crucial na técnica de SWV e para a otimização deste parâmetro foram estudadas frequências de 10 e 80  $s^{-1}$ , conforme mostrado na Figura 57.

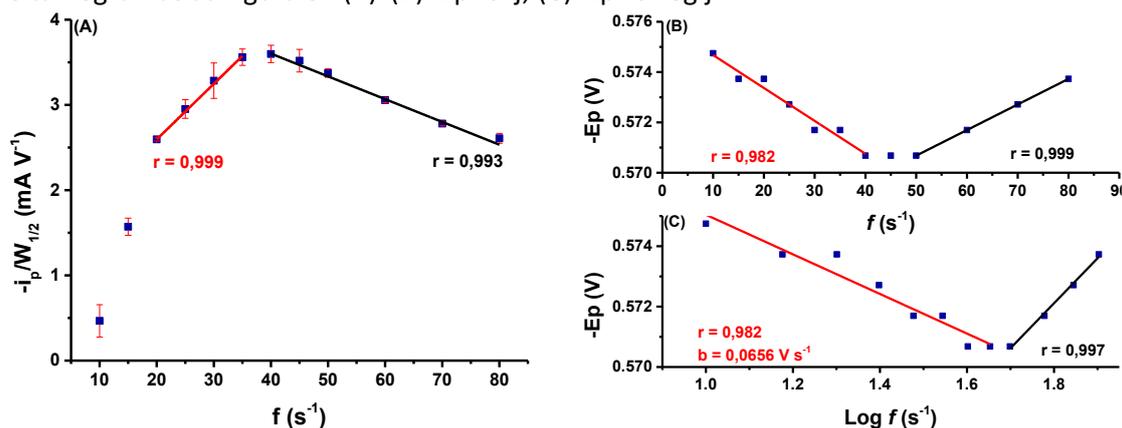
**Figura 59** - (A) Voltamogramas de onda quadrada obtidos para 10  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de paraquat, em diferentes frequências de aplicação de pulsos de potencial (B) Relação entre corrente de pico e a frequência de aplicação de potencial. (C) Relação entre corrente de pico e raiz quadrada de aplicação de frequência. Eletrólito:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ .  $a = 50$  mV,  $\Delta E_s = 2$  mV.



Como base na Figura 57 é perceptível um aumento da corrente de pico observada até 35  $s^{-1}$  e depois acompanhada de uma leve queda até 80  $s^{-1}$ . A relação apresentada na Figura 57-C,  $i_p$  vs raiz quadrada da frequência, mostra a similaridade dos resultados obtidos na Figura 60-B. Dessa forma, pode-se supor que esse comportamento ocorre quando o processo de redução em questão não é governado exclusivamente pela difusão do paraquat para a superfície do eletrodo e, sim, também pela adsorção do herbicida na superfície do eletrodo.

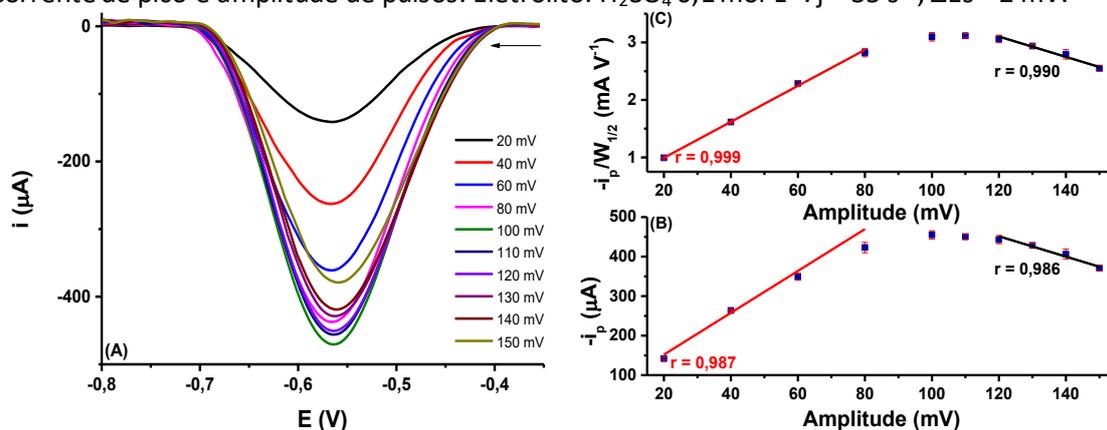
A relação  $i_p/W_{1/2}$  vs.  $f$  também foi avaliada, como mostrado na Figura 60 (A), sendo observadas duas regiões lineares de modo que não há efeito de alargamento de pico no intervalo estudado. Dessa forma, 35  $s^{-1}$  foi selecionado como melhor valor de frequência.

**Figura 60** - (A) Relação  $i_p/W_{1/2}$  vs.  $f$ . (B e C) Relações entre potencial de pico e frequência de aplicação dos pulsos de potencial para  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  paraquat, obtidas a partir dos voltamogramas da Figura 57 (A). (B):  $E_p$  vs.  $f$ , (C):  $E_p$  vs.  $\log f$ .



Em seguida, foi estudada a influência da amplitude de aplicação dos pulsos de potenciais na resposta voltamétrica para o paraquat. A Figura 61-A mostra os voltamogramas obtidos mediante a variação desse parâmetro entre 20 e 150 mV, mantendo-se constantes os valores para frequência de aplicação de pulsos de potenciais e o incremento de varredura de potencial.

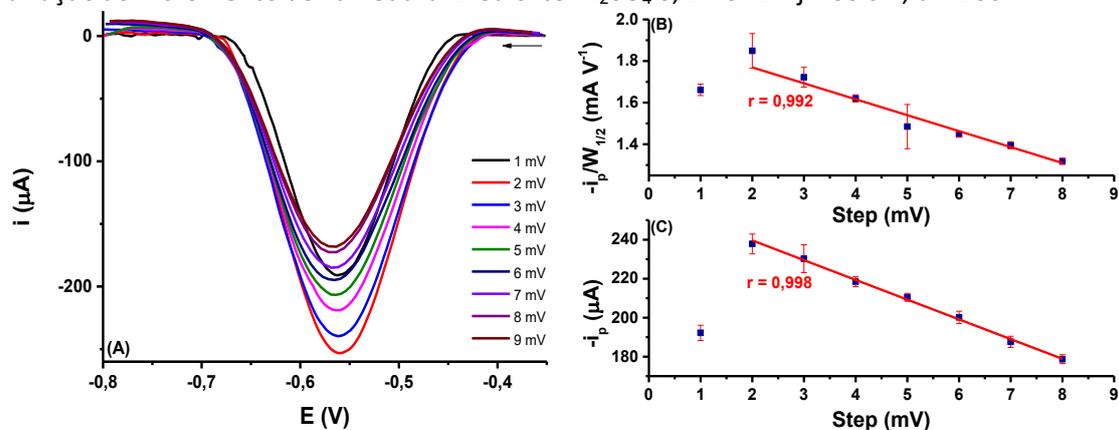
**Figura 61** - (A): Voltamogramas de onda quadrada obtidos para paraquat,  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ , em função da variação nos valores de amplitude de pulso de potencial aplicados. (B): Relação entre corrente de pico e amplitude de pulsos. Eletrólito:  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .  $f = 35 \text{ s}^{-1}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ .



Avaliando-se os voltamogramas e os gráficos das Figura 61 (A) e (B-C), nota-se que o aumento da amplitude dos pulsos de potenciais promoveu um aumento linear na corrente de pico detectada na redução de paraquat até os valores de 100 mV. Para valores maiores, a corrente detectada atinge um patamar e não é observado aumento na corrente de pico. A amplitude de 100 mV foi adotada como valor otimizado.

Por fim, o incremento de varredura de potenciais foi avaliado no intervalo entre 1 e 8 mV, mantendo-se fixos os valores de frequência e amplitude de aplicação de pulso já otimizados, como demonstrado na Figura 62.

**Figura 62** - Voltamogramas obtidos para redução de  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  de paraquat em diferentes valores de incremento de varredura de potenciais. (B) Relação entre a corrente de pico e a variação do incremento de varredura. Eletrólito:  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .  $f = 35 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 100 \text{ mV}$ .



É possível observar, a partir da Figura 62, um comportamento linear decrescente de sinal entre 2 e 8 mV, ou seja, com o aumento do incremento de potencial, acontece uma diminuição da corrente de pico. Com base nos resultados obtidos, o valor de 2 mV foi escolhido para a realização do trabalho, uma vez que foram detectados picos com perfil gaussiano e com maior intensidade.

A Tabela 27 resume os parâmetros estudados, as faixas estudadas para cada um desses parâmetros e a condição escolhida (otimizada).

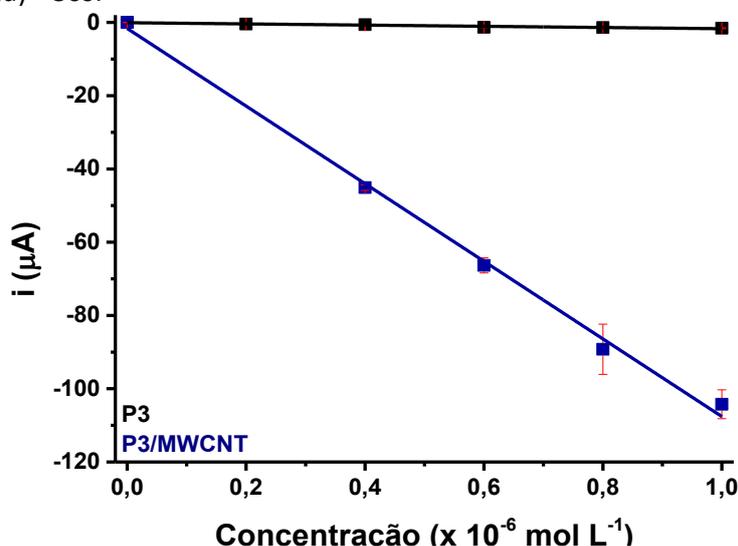
**Tabela 27** - Condições escolhidas dos resultados obtidos das figuras 59 - 62.

Parâmetro	Faixa Estudada	Condição escolhida
Frequência ( $\text{s}^{-1}$ )	10 - 80	35
Amplitude (mV)	20 - 150	100
Incremento de Potencial (mV)	1 - 8	2
Tempo de agitação (s)	0 - 120	30

Dessa forma, com as condições otimizadas, foi possível a construção de curvas de calibração para paraquat nos eletrodos P3 e P3/MWCNT para concentrações crescentes de paraquat no intervalo de  $0,2$  a  $1 \mu\text{mol L}^{-1}$  (Figura 63). Os parâmetros analíticos para

o paraquat obtidos a partir destas curvas de calibração bem como obtidos em outros trabalhos da literatura são mostrados na Tabela 28.

**Figura 63** - Curvas de calibração por voltametria de onda quadrada de soluções contendo concentrações crescentes de 0,2 a 1  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de paraquat. Eletrodos de trabalho: (A) **P3 (preto)** e **P3/MWCNT (azul)**. Eletrólito:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ .  $f = 35 \text{ s}^{-1}$ ,  $a = 100 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ . tempo de agitação (limpeza) = 30s.



**Tabela 28** - Características analíticas obtidas a partir dos dados da Figura 61 e comparação com outros trabalhos da literatura para a determinação de paraquat.

Eletrodo	Técnica	FL ( $\mu\text{M}$ )	-b ( $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$ )	LD ( $\mu\text{M}$ )	LQ ( $\mu\text{M}$ )	Refer.
PGS (P3)	SWV	0,2 – 1,0	1,63	0,014	0,045	Este Trabalho
P3/MWCNT	SWV	0,4 – 1,0	106	0,011	0,036	Este Trabalho
MCCE/GCE	AD-DPV	0,038 – 0,77	---	0,0023	0,0076	1
BiFE/Cu	DPV	0,66 - 48	---	0,093	0,31	2
HPA/CPE	SWV	0,8 – 20	---	0,015	0,050	4

PGS (P3): Folha de Grafite Pirolítico (do inglês, *Pyrolytic Graphite Sheet*) – Panasonic – Espessura: 0,075mm; P3/MWCNT: Folha de Grafite Pirolítico modificado com nanotubo de carbono de paredes múltiplas (MWCNT); MCCE/GCE: Eletrodo de GC (GCE) modificado com compósito metálico (MCCE) (do inglês, *metal-catex composite electrode*); BiFE/Cu: Eletrodo de cobre modificado com filme de bismuto; HPA/CPE: Eletrodo de pasta de carbono (CPE) modificado com hidroxiapatita (HPA).

1 - (POURAKBARI; ALIAKBAR; SHEYKHAN, 2020); 2 - (DE FIGUEIREDO-FILHO et al., 2010); 3 - (EL MHAMMEDI; BAKASSE; CHTAINIA, 2007).

A Tabela 28 apresenta as características analíticas calculadas a partir dos resultados da Figura 61. Assim como os dados apresentados no tópico anterior para determinação amperométrica de dopamina (3.6.1), é observado um aumento do sinal analítico muito grande, mas isso não se reflete em menores limites de detecção e quantificação. Mesmo o eletrodo P3/MWCNT apresentando valor de sensibilidade

(coeficiente angular da reta,  $b$ ) cerca de 65 vezes maior que o eletrodo sem modificação, isso não se refletiu em menores LD. Mais uma vez, é possível observar correntes de fundo muito grandes para o eletrodo modificado, o que prejudica a determinação de pequenas concentrações de paraquat, conduzindo a maiores valores de LD.

Novamente este tópico termina como uma observação importante, que mesmo utilizando eletrodo modificado, as melhoras em tese observadas em voltametria cíclica, nem sempre são mantidas para análises eletroanalíticas mais específicas.

#### 4 - CONCLUSÕES

Este trabalho demonstrou que o desempenho eletroanalítico das folhas de grafite é acentuadamente dependente do processo de manufatura, ou seja, folhas de grafite de diferentes fabricantes podem apresentar diferenças substanciais de desempenho. Os resultados obtidos por espectroscopia Raman e MEV sugeriram que diferenças no grau de organização estrutural e na espessura das folhas de grafite fornecidas por diferentes fabricantes poderiam ser responsáveis pelas diferenças nas propriedades eletroquímicas e, portanto, no desempenho eletroanalítico destes materiais.

Apesar dessas diferenças de desempenho, foi obtida excelente reprodutibilidade inter-eletrodos quando pedaços de folhas de grafite de um mesmo fabricante foram utilizados para a construção dos eletrodos de trabalho. Este fato indica que, de modo geral, que os materiais de todos os fabricantes avaliados neste trabalho são capazes de produzir folhas de grafite com propriedades uniformes. Independentemente do fabricante, foi constatado que a utilização de pedaços de folha de grafite de 1 x 1 cm para o preparo dos eletrodos e o acoplamento destes a células eletroquímicas fabricadas por impressão 3D foi uma estratégia eficiente para a produção de dispositivos eletroanalíticos descartáveis e facilmente adaptáveis para análise em microvolumes. Além disso, estes dispositivos são altamente versáteis sendo compatíveis tanto com as técnicas voltamétricas quanto com a técnica de BIA com detecção amperométrica, além de permitirem a quantificação de diversos analitos orgânicos e inorgânicos.

Dentre as diferentes folhas de grafite avaliadas, a folha produzida pela Panasonic com 0,07 mm de espessura (P3) se destacou, apresentando baixas correntes residuais em todos os eletrólitos de suporte avaliados, excelentes perfis voltamétricos para diferentes sondas redox ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ,  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  e ferroceno) e desempenho analítico comparável ao GCE para diversos analitos (catecol, dopamina, vanilina, cádmio, chumbo e paraquat). Além disso, a folha P3 apresentou-se como um substrato condutor vantajoso para ser modificado com nanotubos de carbono, minimizando o espalhamento da suspensão de MWCNTs permitindo a obtenção reprodutiva de filmes uniformes de nanotubos de carbono. Esses resultados indicam que a folha de grafite P3

seria um substituto promissor para o GCE em aplicações eletroanalíticas, pois tem desempenho similar a este eletrodo, porém com um custo centenas de vezes menor.

Outra conclusão importante deste trabalho é que a modificação dos eletrodos com MWCNTs gerou um aumento significativo da sensibilidade para os diversos analitos estudados devido ao grande aumento da área ativa obtido pela modificação do eletrodo com os nanotubos de carbono. Porém, este aumento foi sempre acompanhado pelo aumento do ruído da linha de base nas técnicas amperométricas e pelo aumento das correntes residuais nas técnicas voltamétricas, fazendo com que o aumento de sensibilidade não se convertesse efetivamente em melhora em limite de detecção. Assim, podemos concluir que generalizações sobre o ganho de desempenho analítico com o uso de eletrodos de trabalho com elevada área ativa devem ser evitadas.

## 5 - BIBLIOGRAFIA

ADRAOUI, I.; RHAZI, M. E.; AMINE, A. Fibrinogen-coated bismuth film electrodes for voltammetric analysis of lead and cadmium using the batch injection analysis. **Analytical Letters**, v. 40, n. 2, p. 349–367, 2007. DOI: 10.1080/00032710600964676.

AJAYAN, P. M. Nanotubes from Carbon. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 7, p. 1787–1799, 1999. DOI: 10.1021/cr970102g.

ALI, Hoshyar Saadi; ABDULLAH, Abdullah A.; PINAR, Pinar Talay; YARDIM, Yavuz; ŞENTÜRK, Zühre. Simultaneous voltammetric determination of vanillin and caffeine in food products using an anodically pretreated boron-doped diamond electrode: Its comparison with HPLC-DAD. **Talanta**, v. 170, p. 384–391, 2017. DOI: 10.1016/j.talanta.2017.04.037.

ALMEIDA, Eduardo S.; RICHTER, Eduardo M.; MUNOZ, Rodrigo A. A. **Voltammetric Lead Determination in Aviation Fuel Samples Using a Screen-Printed Gold Electrode and Batch-Injection Analysis** *Electroanalysis*, v. 28, n. 3, p. 633–639, 2016. DOI: 10.1002/elan.201500466.

ANWAR, Zanib; KAUSAR, Ayesha; MUHAMMAD, Bakhtiar. Polymer and Graphite-Derived Nanofiller Composite: An Overview of Functional Applications. **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, v. 55, n. 16, p. 1765–1784, 2016. DOI: 10.1080/03602559.2016.1163598.

ARAMENDÍA, María A.; BORAU, V.; LAFONT, Fernando; MARINAS, Alberto; MARINAS, José M.; MORENO, José M.; PORRAS, Juan M.; URBANO, Francisco J. Determination of diquat and paraquat in olive oil by ion-pair liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry (MRM). **Food Chemistry**, v. 97, n. 1, p. 181–188, 2006. DOI: 10.1016/j.foodchem.2005.05.005.

BACCARIN, Marina; SANTOS, Fabrício A.; VICENTINI, Fernando C.; ZUCOLOTTO, Valtencir; JANEGITZ, Bruno C.; FATIBELLO-FILHO, Orlando. Electrochemical sensor based on reduced graphene oxide/carbon black/chitosan composite for the simultaneous determination of dopamine and paracetamol concentrations in urine samples. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 799, p. 436–443, 2017. DOI: 10.1016/j.jelechem.2017.06.052.

BANERJEE, S.; SARDAR, M.; GAYATHRI, N.; TYAGI, A. K.; RAJ, Baldev. Conductivity landscape of highly oriented pyrolytic graphite surfaces containing ribbons and edges. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 72, n. 7, p. 1–7, 2005. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.075418.

BANHART, Florian; KOTAKOSKI, Jani; KRASHENINNIKOV, Arkady V. Structural Defects in Graphene. **ACS Nano**, v. 5, n. 1, p. 26–41, 2011. DOI: 10.1021/nn102598m.

BANKS, Craig E.; COMPTON, Richard G. Edge plane pyrolytic graphite electrodes in electroanalysis: An overview. **Analytical Sciences**, v. 21, n. 11, p. 1263–1268, 2005. DOI: 10.2116/analsci.21.1263.

BANKS, Craig E.; COMPTON, Richard G. New electrodes for old: From carbon nanotubes

to edge plane pyrolytic graphite. **Analyst**, v. 131, n. 1, p. 15–21, 2006. DOI: 10.1039/b512688f.

BANKS, Craig E.; DAVIES, Trevor J.; WILDGOOSE, Gregory G.; COMPTON, Richard G. Electrocatalysis at graphite and carbon nanotube modified electrodes: Edge-plane sites and tube ends are the reactive sites. **Chemical Communications**, n. 7, p. 829–841, 2005. DOI: 10.1039/b413177k.

BAUER, Henry H.; SPRITZER, Michael S.; ELVING, Philip J. Double-layer capacity at a pyrolytic graphite disk electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 17, n. 3–4, p. 299–307, 1968. DOI: 10.1016/s0022-0728(68)80210-4.

BIRGENEAU, R. J.; HEINEY, P. A.; PELZ, J. P. High resolution X-ray studies of monolayer krypton on varied forms of graphite. **Physica B+C**, v. 109–110, p. 1785–1795, 1982. DOI: 10.1016/0378-4363(82)90201-7.

BROWNSON, Dale A. C.; BANKS, Craig E. **Handbook of graphene electrochemistry**. DOI: 10.1007/978-1-4471-6428-9.

BUNDY, Francis P. The P, T phase and reaction diagram for elemental carbon, 1979. **Journal of Geophysical Research**, v. 85, p. 6930–6936, 1980. DOI: <https://doi.org/10.1029/JB085iB12p06930>.

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

CANÇADO, L. G.; TAKAI, K.; ENOKI, T.; ENDO, M.; KIM, Y. A.; MIZUSAKI, H.; SPEZIALI, N. L.; JORIO, A.; PIMENTA, M. A. Measuring the degree of stacking order in graphite by Raman spectroscopy. **Carbon**, v. 46, n. 2, p. 272–275, 2008. DOI: 10.1016/j.carbon.2007.11.015.

CANEVARI, Thiago C.; RAYMUNDO-PEREIRA, Paulo A.; LANDERS, Richard; BENVENUTTI, Edilson V.; MACHADO, Sérgio A. S. Sol-gel thin-film based mesoporous silica and carbon nanotubes for the determination of dopamine, uric acid and paracetamol in urine. **Talanta**, v. 116, p. 726–735, 2013. DOI: 10.1016/j.talanta.2013.07.044.

CAPELLA, Peter; GHASEMZADEH, Behnam; MITCHELL, Kim; ADAMS, Ralph N. Nafion-coated carbon fiber electrodes for neurochemical studies in brain tissue. **Electroanalysis**, v. 2, n. 3, p. 175–182, 1990. DOI: 10.1002/elan.1140020303.

CARDOSO, Rafael M.; MONTES, Rodrigo H. O.; LIMA, Ana P.; DORNELLAS, Rafael M.; NOSSOL, Edson; RICHTER, Eduardo M.; MUNOZ, Rodrigo A. A. Multi-walled carbon nanotubes: Size-dependent electrochemistry of phenolic compounds. **Electrochimica Acta**, v. 176, p. 36–43, 2015. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.06.117.

CARTAXO, M. A. M.; BORGES, C. M.; PEREIRA, M. I. S.; MENDONÇA, M. H. Electrochemical oxidation of paraquat in neutral medium. **Electrochimica Acta**, v. 176, p. 1010–1018, 2015. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.07.099.

CASTRO, Sílvia V. F.; CARDOSO, Rafael M.; SANTANA, Mário H. P.; RICHTER, Eduardo M.; MUNOZ, Rodrigo A. A. Graphite sheet as a novel material for the collection and

electrochemical sensing of explosive residues. **Talanta**, v. 203, p. 106–111, 2019. DOI: 10.1016/j.talanta.2019.05.048.

CELZARD, A.; MARÊCHÉ, J. F.; FURDIN, G. Modelling of exfoliated graphite. **Progress in materials science**, v. 50, n. 1, p. 93-179, 2005. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2004.01.001.

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

CERMAK, Martin; KENNA, John; BAHRAMI, Majid. Natural-graphite-sheet based heat sinks. **Annual IEEE Semiconductor Thermal Measurement and Management Symposium**, p. 310–313, 2017. DOI: 10.1109/SEMI-THERM.2017.7896947.

CHOI, Seung Min; KIM, Dong Min; JUNG, Ok Sang; SHIM, Yoon Bo. A disposable chronocoulometric sensor for heavy metal ions using a diaminothiophene-modified electrode doped with graphene oxide. **Analytica Chimica Acta**, v. 892, p. 77–84, 2015. DOI: 10.1016/j.aca.2015.08.037.

D'SOUZA, Francis; KADISH, Karl M. (Ed.). **Handbook of Carbon Nano Materials**. World Scientific, 2015. DOI: 10.1007/bf02438864.

DAI, Hongjie. Carbon nanotubes: Synthesis, integration, and properties. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 12, p. 1035–1044, 2002. DOI: 10.1021/ar0101640.

DANESHVAR, Leili; ROUNAGHI, Gholamhossein; E'SHAGHI, Zarrin; CHAMSAZ, Mahmoud; TARAHOMI, Somayeh. Electrochemical determination of carbamazepin in the presence of paracetamol using a carbon ionic liquid paste electrode modified with a three-dimensional graphene/MWCNT hybrid composite film. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 215, p. 316–322, 2016. DOI: 10.1016/j.molliq.2015.12.059.

**DASEN Thermal Solution**. 2021. Disponível em: <https://www.thermalgraphite.com/products/artificialgraphitesheet/>. Acesso em: 18 abr. 2021.

DE FÁTIMA BRITO SOUZA, Maria. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: Uma breve abordagem. **Quimica Nova**, v. 20, n. 2, p. 191–195, 1997. DOI: 10.1590/S0100-40421997000200011.

DE FIGUEIREDO-FILHO, Luiz C. S.; BACCARIN, Marina; JANEGITZ, Bruno C.; FATIBELLO-FILHO, Orlando. A disposable and inexpensive bismuth film minisensor for a voltammetric determination of diquat and paraquat pesticides in natural water samples. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 240, p. 749–756, 2017. DOI: 10.1016/j.snb.2016.08.157.

DE FIGUEIREDO-FILHO, Luiz Carlos S.; DOS SANTOS, Vagner B.; JANEGITZ, Bruno Campos; GUERREIRO, Thiago Brito; FATIBELLO-FILHO, Orlando; FARIA, Ronaldo Censi; MARCOLINO-JUNIOR, Luiz Humberto. Differential pulse voltammetric determination of paraquat using a bismuth-film electrode. **Electroanalysis**, v. 22, n. 11, p. 1260–1266, 2010. DOI: 10.1002/elan.200900553.

DE SOUZA, Djenaine; MACHADO, Sergio A. S.; AVACA, Luis A. Voltametria de onda

quadrada. Primeira parte: Aspectos teóricos. **Quimica Nova**, v. 26, n. 1, p. 81–89, 2003. DOI: 10.1590/S0100-40422003000100015.

DEGEFA, Tesfaye Hailu; KWAK, Juhyouon. Electrochemical impedance sensing of DNA at PNA self assembled monolayer. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 612, n. 1, p. 37–41, 2008. DOI: 10.1016/j.jelechem.2007.09.004.

DENG, Peihong; XU, Zhifeng; ZENG, Rongying; DING, Chunxia. Electrochemical behavior and voltammetric determination of vanillin based on an acetylene black paste electrode modified with graphene-polyvinylpyrrolidone composite film. **Food chemistry**, v. 180, p. 156–163, 2015. DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.02.035.

DIEFENDORF, RJ. **Method of forming pyrolytic graphite sheets**, U.S. Patent n. 3,297,406, 1967.

DIENWIEBEL, Martin; VERHOEVEN, Gertjan S.; PRADEEP, Namboodiri; FRENKEN, Joost W. M.; HEIMBERG, Jennifer A.; ZANDBERGEN, Henny W. Superlubricity of graphite. **Physical Review Letters**, v. 92, n. 12, p. 1–4, 2004. DOI: 10.1103/PhysRevLett.92.126101.

DJUKIC, Mirjana M.; JOVANOVIC, Marina D.; NINKOVIC, Milica; STEVANOVIC, Ivana; ILIC, Katarina; CURCIC, Marijana; VEKIC, Jelena. Protective role of glutathione reductase in paraquat induced neurotoxicity. **Chemico-Biological Interactions**, v. 199, n. 2, p. 74–86, 2012. DOI: 10.1016/j.cbi.2012.05.008.

DOU, Nannan; QU, Jianying. Rapid synthesis of a hybrid of rGO/AuNPs/MWCNTs for sensitive sensing of 4-aminophenol and acetaminophen simultaneously. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 2020. DOI: 10.1007/s00216-020-02856-6.

EL-BEQQALI, Aziza; KUSSAK, Anders; ABDEL-REHIM, Mohamed. Determination of dopamine and serotonin in human urine samples utilizing microextraction online with liquid chromatography/electrospray tandem mass spectrometry. **Journal of Separation Science**, v. 30, n. 3, p. 421–424, 2007. DOI: 10.1002/jssc.200600369.

EL HARMOUDI, H.; ACHAK, M.; FARAHI, A.; LAHRICH, S.; EL GAINI, L.; ABDENNOURI, M.; BOUZIDI, A.; BAKASSE, M.; EL MHAMMEDI, M. A. Sensitive determination of paraquat by square wave anodic stripping voltammetry with chitin modified carbon paste electrode. **Talanta**, v. 115, p. 172–177, 2013. DOI: 10.1016/j.talanta.2013.04.002.

EL MHAMMEDI, Moulay Abderrahim; BAKASSE, Mina; CHTAINIA, Abdelilah. Square-wave voltammetric determination of paraquat at carbon paste electrode modified with hydroxyapatite. **Electroanalysis**, v. 19, n. 16, p. 1727–1733, 2007. DOI: 10.1002/elan.200703927.

ELKADY, Ahmed A.; SWEET, Stephen T.; WADE, Terry L.; KLEIN, Andrew G. Distribution and assessment of heavy metals in the aquatic environment of Lake Manzala, Egypt. **Ecological Indicators**, v. 58, p. 445–457, 2015. DOI: 10.1016/j.ecolind.2015.05.029.

ENACHE, Teodor Adrian; OLIVEIRA-BRETT, Ana Maria. Phenol and para-substituted phenols electrochemical oxidation pathways. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 655, n. 1, p. 9–16, 2011. DOI: 10.1016/j.jelechem.2011.02.022.

FAN, Limei; HAO, Qingqing; KAN, Xianwen. Three-dimensional graphite paper based imprinted electrochemical sensor for tertiary butylhydroquinone selective recognition

and sensitive detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 256, p. 520–527, 2017. DOI: 10.1016/j.snb.2017.10.085.

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

FANG, Xiao Yong; YU, Xiao Xia; ZHENG, Hong Mei; JIN, Hai Bo; WANG, Li; CAO, Mao Sheng. Temperature- and thickness-dependent electrical conductivity of few-layer graphene and graphene nanosheets. **Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics**, v. 379, n. 37, p. 2245–2251, 2015. DOI: 10.1016/j.physleta.2015.06.063.

FERRARI, Alejandro García Miranda; FOSTER, Christopher W.; KELLY, Peter J.; BROWNSON, Dale A. C.; BANKS, Craig E. Determination of the electrochemical area of screen-printed electrochemical sensing platforms. **Biosensors**, v. 8, n. 2, p. 1–10, 2018. DOI: 10.3390/bios8020053.

FERRARI, Andrea C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**, v. 143, n. 1–2, p. 47–57, 2007. DOI: 10.1016/j.ssc.2007.03.052.

FU, Li; XIE, Kefeng; WU, Dihua; WANG, Aiwu; ZHANG, Huaiwei; JI, Zhenguo. Electrochemical determination of vanillin in food samples by using pyrolyzed graphitic carbon nitride. **Materials Chemistry and Physics**, v. 242, 2020. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.122462.

FUKE, Chiaki; ARAO, Tomonori; MORINAGA, Yasumasa; TAKAESU, Hajime; AMENO, Kiyoshi; MIYAZAKI, Tetsuji. Analysis of paraquat, diquat and two diquat metabolites in biological materials by high-performance liquid chromatography. **Legal Medicine**, v. 4, n. 3, p. 156–163, 2002. DOI: 10.1016/S1344-6223(02)00011-1.

GARBELLINI, Gustavo Stoppa; ROCHA-FILHO, Romeu C.; FATIBELLO-FILHO, Orlando. Voltammetric determination of ciprofloxacin in urine samples and its interaction with dsDNA on a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode. **Analytical Methods**, v. 7, n. 8, p. 3411–3418, 2015. DOI: 10.1039/c5ay00625b.

GARCIA, Livia Luiza Costa; FIGUEIREDO-FILHO, Luiz Carlos Soares; OLIVEIRA, Geiser Gabriel; FATIBELLO-FILHO, Orlando; BANKS, Craig E. Square-wave voltammetric determination of paraquat using a glassy carbon electrode modified with multiwalled carbon nanotubes within a dihexadecylhydrogenphosphate (DHP) film. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 181, p. 306–311, 2013. DOI: 10.1016/j.snb.2013.01.091.

GONG, Kuanping; CHAKRABARTI, Supriya; DAI, Liming. Electrochemistry at Carbon Nanotube Electrodes: Is the Nanotube Tip More Active Than the Sidewall? **Angewandte Chemie**, v. 120, n. 29, p. 5526–5530, 2008. DOI: 10.1002/ange.200801744.

GREY, Lorna; NGUYEN, Bick; YANG, Paul. Liquid chromatography-electrospray ionization isotope dilution mass spectrometry analysis of paraquat and diquat using conventional and multilayer solid-phase extraction cartridges. **Journal of Chromatography A**, v. 958, n. 1–2, p. 25–33, 2002. DOI: 10.1016/S0021-9673(02)00400-4.

H.SMITH, William; H.LEEDS, Donald. Pyrolytic graphite. In: Modern Materials. **Modern Materials, Advances in Development and Applications**, edited by BW

Gonser, (Academic Press, 1970) vol, v. 7, p. 139-158, 1970 DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-462207-4.50010-1>.

HARDCASTLE, Joanna Lorraine; PATERSON, Clare J.; COMPTON, Richard G. Biphasic sonoelectroanalysis: Simultaneous extraction from, and determination of vanillin in food flavoring. **Electroanalysis**, v. 13, n. 11, p. 899–905, 2001. DOI: 10.1002/1521-4109(200107)13:11<899::AID-ELAN899>3.0.CO;2-E.

HOET, Roger A. **Method of machining perforate electrodes from pyrolytic graphite**, U.S. Patent n. 3,535,758, 1970.

HUANG, Qitong; LIN, Xiaofeng; TONG, Lili; TONG, Qing Xiao. Graphene Quantum Dots/Multiwalled Carbon Nanotubes Composite-Based Electrochemical Sensor for Detecting Dopamine Release from Living Cells. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 8, n. 3, p. 1644–1650, 2020. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b06623.

HUI, Jingshu; ZHOU, Xuan; BHARGAVA, Richa; CHINDERLE, Adam; ZHANG, Jiarui; RODRÍGUEZ-LÓPEZ, Joaquín. Kinetic Modulation of Outer-Sphere Electron Transfer Reactions on Graphene Electrode with a Sub-surface Metal Substrate. **Electrochimica Acta**, v. 211, p. 1016–1023, 2016. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.06.134. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.06.134>.

HUONG, Vu Thi; SHIMANOUCI, Toshinori; SHIMAUCHI, Naoya; YAGI, Hisashi; UMAKOSHI, Hiroshi; GOTO, Yuji; KUBOI, Ryoichi. Catechol derivatives inhibit the fibril formation of amyloid- $\beta$  peptides. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 109, n. 6, p. 629–634, 2010. DOI: 10.1016/j.jbiosc.2009.11.010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jbiosc.2009.11.010>.

IJIMA, Sumio. Helical microtubules of graphitic carbon. **nature**, v. 354, n. 6348, p. 56, 1991. DOI: <https://doi.org/10.1038/354056a0>.

INAGAKI, Michio; KABURAGI, Yutaka; HISHIYAMA, Yoshihiro. Thermal management material: Graphite. **Advanced Engineering Materials**, v. 16, n. 5, p. 494–506, 2014. DOI: 10.1002/adem.201300418.

INAGAKI, Michio; KANG, Feiyu; TOYODA, Masahiro; KONNO, Hidetaka. Highly Oriented Graphite with High Thermal Conductivity. **Advanced Materials Science and Engineering of Carbon**, v. 2, p. 363–386, 2014. DOI: 10.1016/b978-0-12-407789-8.00016-8.

IONOV, Sergey G.; AVDEEV, Victor V.; KUVSHINNIKOV, Sergey V.; PAVLOVA, Elena P. Physical and chemical properties of flexible graphite foils. **Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section A: Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 340, n. 1, p. 349-354, 2000. DOI: 10.1080/10587250008025491.

JACOBS, Christopher B.; PEAIRS, M. Jennifer; VENTON, B. Jill. Review: Carbon nanotube based electrochemical sensors for biomolecules. **Analytica Chimica Acta**, v. 662, n. 2, p. 105–127, 2010. DOI: 10.1016/j.aca.2010.01.009.

JANG, J. W.; LEE, D. K.; LEE, C. E.; LEE, T. J.; LEE, C. J.; NOH, S. J. Metallic conductivity in bamboo-shaped multiwalled carbon nanotubes. **Solid State Communications**, v. 122, n. 11, p. 619–622, 2002. DOI: 10.1016/S0038-1098(02)00153-9.

KANIYOOR, Adarsh; RAMAPRABHU, Sundara. A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide

- derived graphene. **Aip Advances**, v. 2, n. 3, p. 032183, 2012. DOI: 10.1063/1.4756995.
- KAYACI, Fatma; UYAR, Tamer. Encapsulation of vanillin/cyclodextrin inclusion complex in electrospun polyvinyl alcohol (PVA) nanoweb: Prolonged shelf-life and high temperature stability of vanillin. **Food Chemistry**, v. 133, n. 3, p. 641–649, 2012. DOI: 10.1016/j.foodchem.2012.01.040.
- KOLAH-AHARI, Simin; DEIMINIAT, Behjat; ROUNAGHI, Gholam Hossein. Modification of a pencil graphite electrode with multiwalled carbon nanotubes capped gold nanoparticles for electrochemical determination of tramadol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 862, p. 113996, 2020. DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.113996.
- KWAK, Minjeong; LEE, Sohee; KIM, Dongwon; PARK, Seung Keun; PIAO, Yuanzhe. Facile synthesis of Au-graphene nanocomposite for the selective determination of dopamine. **JEAC**, v. 776, p. 66–73, 2016. DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.06.047.
- LAI, Stanley C. S.; PATEL, Anisha N.; MCKELVEY, Kim; UNWIN, Patrick R. Definitive Evidence for Fast Electron Transfer at Pristine Basal Plane Graphite from High-Resolution Electrochemical Imaging. **Angewandte Chemie**, v. 124, n. 22, p. 5501–5504, 2012. DOI: 10.1002/ange.201200564.
- LAWRENCE, E.; JACKSON, A. R. W.; JACKSON, J. M. **Longman dictionary of environmental science**. Addison Wesley Longman Ltd, 1998.
- LIU, Ruili; CAO, Huijun; NIE, Zuobing; SI, Shihui; ZHAO, Xueliang; ZENG, Xiaoming. A disposable expanded graphite paper electrode with self-doped sulfonated polyaniline/antimony for stripping voltammetric determination of trace Cd and Pb. **Anal. Methods**, v. 8, n. 7, p. 1618–1625, 2016. DOI: 10.1039/C5AY03094C.
- LIU, Wei; ZHANG, Hongxiu; YANG, Bin; LI, Zhongjian; LEI, Lecheng; ZHANG, Xingwang. A non-enzymatic hydrogen peroxide sensor based on vertical NiO nanosheets supported on the graphite sheet. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 749, p. 62–67, 2015. DOI: 10.1016/j.jelechem.2015.04.037.
- LU, Qiyi; HU, Hongxiang; WU, Yuanya; CHEN, Shihong; YUAN, Dehua; YUAN, Ruo. An electrogenerated chemiluminescence sensor based on gold nanoparticles at C60 hybrid for the determination of phenolic compounds. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 60, p. 325–331, 2014. DOI: 10.1016/j.bios.2014.04.044.
- MCCREERY, Richard L. Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry, **Chemical reviews**, v. 108, n. 7, p. 2646–2687, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr068076m>.
- MCCREERY, Richard L.; MCDERMOTT, Mark T. Comment on electrochemical kinetics at ordered graphite electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 84, n. 5, p. 2602–2605, 2012. DOI: 10.1021/ac2031578.
- MCKINLEY, Ian M.; SMITH, Colin H.; RAMSEY, Perry G.; RODRIGUEZ, Jose I. Pyrolytic graphite film thermal straps: Characterization testing. **Cryogenics**, v. 80, p. 174–180, 2016. DOI: 10.1016/j.cryogenics.2016.10.002.
- MILLER, Thomas S.; EBEJER, Neil; GÜELL, Alex G.; MACPHERSON, Julie V.; UNWIN, Patrick R. Electrochemistry at carbon nanotube forests: Sidewalls and closed ends allow

fast electron transfer. **Chemical Communications**, v. 48, n. 60, p. 7435–7437, 2012. DOI: 10.1039/c2cc32890a.

MIRCESKI, Valentin; HOCEVAR, Samo B.; OGOREVC, Bozidar; GULABOSKI, Rubin; DRANGOV, Ivan. Diagnostics of anodic stripping mechanisms under square-wave voltammetry conditions using bismuth film substrates. **Analytical Chemistry**, v. 84, n. 10, p. 4429–4436, 2012. DOI: 10.1021/ac300135x.

MIRCESKI, Valentin; SEBEZ, Bine; JANCOVSKA, Maja; OGOREVC, Bozidar; HOCEVAR, Samo B. Mechanisms and kinetics of electrode processes at bismuth and antimony film and bare glassy carbon surfaces under square-wave anodic stripping voltammetry conditions. **Electrochimica Acta**, v. 105, p. 254–260, 2013. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.04.152.

MOHAN, Jaligam Murali; AMREEN, Khairunnisa; JAVED, Arshad; DUBEY, Satish Kumar; GOEL, Sanket. Modified Graphite Paper Based Miniaturized Electrochemically Optimized Hydrazine Sensing Platform. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, v. 9, n. 11, p. 115001, 2020.

MONTES, Rodrigo H. O.; LIMA, Ana P.; CUNHA, Rafael R.; GUEDES, Tiago J.; DOS SANTOS, Wallans T. P.; NOSSOL, Edson; RICHTER, Eduardo M.; MUNOZ, Rodrigo A. A. Size effects of multi-walled carbon nanotubes on the electrochemical oxidation of propionic acid derivative drugs: Ibuprofen and naproxen. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 775, p. 342–349, 2016. DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.06.026.

MOUNESH; VENUGOPAL REDDY, K. R.; FASIULLA. Novel Tetracinnamide Cobalt (II) Phthalocyanine Immobilized on MWCNTs for Amperometric Sensing of Glucose. **Analytical Chemistry Letters**, v. 10, n. 2, p. 137–151, 2020. DOI: 10.1080/22297928.2020.1760132.

MURAKAMI, Mutsuaki; WATANABE, Kazuhiro; NISHIKI, Naomi; NAKAMURA, Katsuyuki. **Process for making a graphite film**, U.S. Patent No. 5,091,025., 1992.

MURAKAWA, S.; NIIMI, Y.; MATSUMOTO, Y.; BÄUERLE, C.; FUKUYAMA, Hiroshi. Characterization of ZYX graphite for studies of two-dimensional <sup>3</sup>He at ultra-low temperatures. **Physica B: Condensed Matter**, v. 329–333, p. 144–145, 2003. DOI: 10.1016/S0921-4526(02)01940-3.

MUSAMEH, Mustafa; WANG, Joseph. Sensitive and stable amperometric measurements at ionic liquid-carbon paste microelectrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 606, n. 1, p. 45–49, 2008. DOI: 10.1016/j.aca.2007.11.012.

NAGARAJA, P.; VASANTHA, R. A.; SUNITHA, K. R. A sensitive and selective spectrophotometric estimation of catechol derivatives in pharmaceutical preparations. **Talanta**, v. 55, n. 6, p. 1039–1046, 2001. DOI: 10.1016/S0039-9140(01)00438-6.

NAKAMURA, Sachiko; MIYAFUJI, Daisuke; FUJII, Takenori; MATSUI, Tomohiro; FUKUYAMA, Hiroshi. Low temperature transport properties of pyrolytic graphite sheet. **Cryogenics**, v. 86, p. 118–122, 2017. a. DOI: 10.1016/j.cryogenics.2017.08.004.

NAKAMURA, Sachiko; MIYAFUJI, Daisuke; FUJII, Takenori; MATSUI, Tomohiro; FUKUYAMA, Hiroshi. Low temperature transport properties of pyrolytic graphite sheet. **Cryogenics**, v. 86, p. 118–122, 2017. b. DOI: 10.1016/j.cryogenics.2017.08.004.

NAKAMURA, Sachiko; MIYAFUJI, Daisuke; TODA, Ryo; MATSUI, Tomohiro; FUKUYAMA, Hiroshi. Characterization of Pyrolytic Graphite Sheet: A New Type of Adsorption Substrate for Studies of Superfluid Thin Films. **Journal of Low Temperature Physics**, v. 192, n. 5–6, p. 330–345, 2018. DOI: 10.1007/s10909-018-1983-3.

NAZEER, Summiya; HASHMI, Muhammad Zaffar; MALIK, Riffat Naseem. Heavy metals distribution, risk assessment and water quality characterization by water quality index of the River Soan, Pakistan. **Ecological Indicators**, v. 43, p. 262–270, 2014. DOI: 10.1016/j.ecolind.2014.03.010.

NI, Yongnian; ZHANG, Guowen; KOKOT, Serge. Simultaneous spectrophotometric determination of maltol, ethyl maltol, vanillin and ethyl vanillin in foods by multivariate calibration and artificial neural networks. **Food Chemistry**, v. 89, n. 3, p. 465–473, 2005. DOI: 10.1016/j.foodchem.2004.05.037.

NOSSOL, Edson. **Filmes finos, transparentes e multifuncionais de nanocompósitos entre nanotubos de carbono e azul da Prússia**. 2013. 157p. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/36122>.

NÚÑEZ, O.; MOYANO, E.; GALCERAN, M. T. Solid-phase extraction and sample stacking-capillary electrophoresis for the determination of quaternary ammonium herbicides in drinking water. **Journal of Chromatography A**, v. 946, n. 1–2, p. 275–282, 2002. DOI: 10.1016/S0021-9673(01)01562-X.

OHLER, M.; BARUCHEL, J.; MOORE, A. W.; GALEZ, Ph; FREUND, A. Direct observation of mosaic blocks in highly oriented pyrolytic graphite. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 129, n. 2, p. 257–260, 1997. DOI: 10.1016/S0168-583X(97)00204-8.

OLDHAM, KB. Analytical expressions for the reversible Randles–Ševčík function. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial**, v. 105, p. 373–375, 1979. DOI: 10.1016/S0022-0728(79)80132-1.

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

OLIVEIRA, Thiago Da Costa. **Determinação de escopolamina em bebidas e urina empregando voltametria de onda quadrada e eletroforese capilar**. 2019. 189 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/27199/2/DeterminaçãoEscopolaminaBebidas.pdf>. DOI: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2019.2346>.

PAIXÃO, Thiago R. L. C. Measuring Electrochemical Surface Area of Nanomaterials versus the Randles–Ševčík Equation. **ChemElectroChem**, 2020. DOI: 10.1002/celec.202000633.

PATEL, Anisha N.; COLLIGNON, Manon Guille; OCONNELL, Michael A.; HUNG, Wendy O. Y.; MCKELVEY, Kim; MACPHERSON, Julie V.; UNWIN, Patrick R. A new view of electrochemistry at highly oriented pyrolytic graphite. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 49, p. 20117–20130, 2012. DOI: 10.1021/ja308615h.

PAUKPOL, Autchara; HARTWELL, Supaporn Kradtap; JAKMUNEE, Jaroon. Anodic

Stripping Voltammetry with a Dynamic Flow-through Sequential Extraction Method for Fractionation Study of Cadmium and Lead in Soil. **Soil and Sediment Contamination**, v. 29, n. 6, p. 650–664, 2020. DOI: 10.1080/15320383.2020.1761288.

PEDROTTI, Jairo J.; ANGNES, Lucio Lúcio; GUTZ, Ivano G. R. Miniaturized reference electrodes with microporous polymer junctions. **Electroanalysis**, v. 8, n. 7, p. 673–675, 1996. DOI: 10.1002/elan.1140080713.

PEREIRA, Jian F. S.; BORGES, Pedro H. S.; MOURA, Gabriel M.; GELAMO, Rogério V.; NOSSOL, E.; CANOBRE, Sheila C.; RICHTER, Eduardo M.; MUNOZ, Rodrigo A. A. Improved electrochemical performance of pyrolytic graphite paper: Electrochemical versus reactive cold-plasma activation. **Electrochemistry Communications**, v. 105, n. June, p. 106497, 2019. DOI: 10.1016/j.elecom.2019.106497.

PIERSON, Hugh O. **Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes: processing, properties and applications**. William Andrew, 1993.

POSECION, Norberto C.; OSTREA, Enrique M.; BIELAWSKI, Dawn M. Quantitative determination of paraquat in meconium by sodium borohydride-nickel chloride chemical reduction and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 862, n. 1–2, p. 93–99, 2008. DOI: 10.1016/j.jchromb.2007.11.002.

POURAKBARI, Zahra; ALIAKBAR, Alireza; SHEYKHAN, Mehdi. A metal-catex composite electrode for determination of paraquat in various samples by Ad-differential pulse cathodic stripping voltammetry. **Talanta**, v. 212, n. January, p. 120793, 2020. DOI: 10.1016/j.talanta.2020.120793.

PRADELA-FILHO, Lauro A.; ANDREOTTI, Isabela A. A.; CARVALHO, Jefferson H. S.; ARAÚJO, Diele A. G.; ORZARI, Luiz O.; GATTI, Alexandre; TAKEUCHI, Regina M.; SANTOS, André L.; JANEGITZ, Bruno C. Glass varnish-based carbon conductive ink: A new way to produce disposable electrochemical sensors. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 305, 2020. DOI: 10.1016/j.snb.2019.127433.

QUINTINO, Maria S. M.; ANGNES, Lúcio. Batch injection analysis: An almost unexplored powerful tool. **Electroanalysis**, v. 16, n. 7, p. 513–523, 2004. DOI: 10.1002/elan.200302878.

RAHMAN, Siti Fauziyah; MIN, Kyoungseon; PARK, Seok Hwan; PARK, Jae Hee; YOO, Jin Cheol; PARK, Don Hee. Selective determination of dopamine with an amperometric biosensor using electrochemically pretreated and activated carbon/tyrosinase/Nafion®-modified glassy carbon electrode. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, v. 21, n. 5, p. 627–633, 2016. DOI: 10.1007/s12257-016-0382-3.

RAMESH, P.; SURESH, G. S.; SAMPATH, S. Selective determination of dopamine using unmodified, exfoliated graphite electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 561, n. SUPPL. 1, p. 173–180, 2004. DOI: 10.1016/j.jelechem.2003.08.002.

RANDIN, Jean Paul; YEAGER, Ernest. Differential capacitance study on the basal plane of stress-annealed pyrolytic graphite. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 36, n. 2, p. 257–276, 1972. DOI: 10.1016/S0022-0728(72)80249-3.

RANGLES, J. E. B. A cathode ray polarograph. part 11.-the current-voltage curves. **Transactions of the Faraday Society**, v. 44, p. 327–338, 1947. DOI:

10.1039/TF9484400327.

REZAEI, Behzad; DAMIRI, Sajjad. Multiwalled Carbon Nanotubes Modified Electrode as a Sensor for Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of Hydrochlorothiazide. **IEEE Sensors Journal**, v. 8, n. 9, p. 1523–1529, 2008. DOI: 10.1109/JSEN.2008.923585.

RIMAN, Daniel; ROZSYPAL, Jan; HALOUZKA, Vladimir; HRBAC, Jan; JIROVSKY, David. The use of micro carbon pencil lead electrode for sensitive HPLC-ED analysis of selected antipsychotic drugs. **Microchemical Journal**, v. 154, n. November 2019, p. 104606, 2020. DOI: 10.1016/j.microc.2020.104606.

RITTER, L.; SOLOMON, K.; SIBLEY, P.; HALL, K.; KEEN, P.; MATTU, G.; LINTON, B. Sources, pathways, and relative risks of contaminants in surface water and groundwater: A perspective prepared for the Walkerton inquiry. **Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A**, v. 65, n. 1, p. 1–142, 2002. DOI: 10.1080/152873902753338572.

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

SALEH AHAMMAD, A. J.; SARKER, Subrata; AMINUR RAHMAN, Md; LEE, Jae Joon. Simultaneous determination of hydroquinone and catechol at an activated glassy carbon electrode. **Electroanalysis**, v. 22, n. 6, p. 694–700, 2010. DOI: 10.1002/elan.200900449.

SCHINDLER, Sabrina; BECHTOLD, Thomas. Mechanistic insights into the electrochemical oxidation of dopamine by cyclic voltammetry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 836, n. January, p. 94–101, 2019. DOI: 10.1016/j.jelechem.2019.01.069.

SCIDA, Karen; STEGE, Patricia W.; HABY, Gabrielle; MESSINA, Germán A.; GARCÍA, Carlos D. Recent applications of carbon-based nanomaterials in analytical chemistry: Critical review. **Analytica Chimica Acta**, [S. l.], v. 691, n. 1–2, p. 6–17, 2011. DOI: 10.1016/j.aca.2011.02.025.

SERÇINOĞLU, Onur; ÖZBEK, Pemra. Electrochemical vanillin determination on gold nanoparticles modified multiwalled carbon nanotube electrode. **Dokuz Eylül University-Faculty of Engineering Journal of Science and Engineering**, v. 20, n. 59, p. 201–211, 2018. DOI: 10.21205/deufmd.

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

SHANE, James H.; RUSSELL, Robert J.; BOCHMAN, Raymond A. **Flexible graphite material of expanded particles compressed together**, U.S. Patent n. 3,404,061, 1968.

SHANG, Lei; ZHAO, Faqiong; ZENG, Baizhao. Sensitive voltammetric determination of vanillin with an AuPd nanoparticles-graphene composite modified electrode. **Food Chemistry**, v. 151, p. 53–57, 2014. DOI: 10.1016/j.foodchem.2013.11.044.

SHEN, Mingju; ZHANG, Zheng; DING, Yaping. Synthesizing NiAl-layered double hydroxide microspheres with hierarchical structure and electrochemical detection of

hydroquinone and catechol. **Microchemical Journal**, v. 124, p. 209–214, 2016. DOI: 10.1016/j.microc.2015.08.011.

SHISHEGARI, Niusha; SABAH, Abbas; MANTEGHI, Faranak; GHAFARINEJAD, Ali; TEHRANI, Zari. Non-enzymatic sensor based on nitrogen-doped graphene modified with Pd nano-particles and NiAl layered double hydroxide for glucose determination in blood. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 871, p. 114285, 2020. DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.114285.

SILVA, Luiz André Juvêncio; DA SILVA, Weberson Pereira; GIULIANI, Jason G.; CANOBRE, Sheila Cristina; GARCIA, Carlos D.; MUNOZ, Rodrigo Alejandro Abarza; RICHTER, Eduardo Mathias. Use of pyrolyzed paper as disposable substrates for voltammetric determination of trace metals. **Talanta**, v. 165, p. 33–38, 2016. a. DOI: 10.1016/j.talanta.2016.12.009.

SILVA, Luiz André Juvêncio; STEFANO, Jéssica Santos; CARDOSO, Rafael Melo; PRADO, Natália Soares; SOARES, Pedro Henrique Trindade; NOSSOL, Edson; MUNOZ, Rodrigo Alejandro Abarza; ANGNES, Lúcio; RICHTER, Eduardo Mathias. Evaluation of graphite sheets for production of high-quality disposable sensors. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 833, p. 560–567, 2019. DOI: 10.1016/j.jelechem.2018.12.029.

SINHA, Arun K.; SHARMA, Upendra K.; SHARMA, Nandini. A comprehensive review on vanilla flavor: Extraction, isolation and quantification of vanillin and others constituents. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v. 59, n. 4, p. 299–326, 2008. DOI: 10.1080/09687630701539350.

SLACK, Glen A. Anisotropic thermal conductivity of pyrolytic graphite. **Physical Review**, v. 127, n. 3, p. 694–701, 1962. DOI: 10.1103/PhysRev.127.694.

SOUZA, Djénaine De; MACHADO, Sergio A. S. Estudo eletroanalítico do herbicida paraquat em soluções aquosas por voltametria de onda quadrada utilizando ultramicroeletrodos. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 644–647, 2003. DOI: 10.1590/s0100-40422003000500004.

STEFANO, Jéssica Santos. **Avaliação dos efeitos da funcionalização por tratamento ácido no desempenho eletroanalítico de eletrodos modificados com nanotubos de carbono de paredes múltiplas**. 2020. 125 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/28853>. DOI: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2020.3001>.

STEPHANSEN, Diana A.; NIELSEN, Asbjørn H.; HVITVED-JACOBSEN, Thorkild; ARIAS, Carlos A.; BRIX, Hans; VOLLERTSEN, Jes. Distribution of metals in fauna, flora and sediments of wet detention ponds and natural shallow lakes. **Ecological Engineering**, v. 66, p. 43–51, 2014. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2013.05.007.

SUNI, Ian I. Impedance methods for electrochemical sensors using nanomaterials. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 27, n. 7, p. 604–611, 2008. DOI: 10.1016/j.trac.2008.03.012.

SUNIL KUMAR NAIK, T. S.; KUMARA SWAMY, B. E. Pre-treated glassy carbon electrode sensor for catechol: A voltammetric study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 826, p. 23–28, 2018. DOI: 10.1016/j.jelechem.2018.08.022. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.08.022>.

TAJIK, Somayeh; DOURANDISH, Zahra; ZHANG, Kaiqiang; BEITOLLAHI, Hadi; LE, Quyet Van; JANG, Ho Won; SHOKOUHIMEHR, Mohammadreza. Carbon and graphene quantum dots: A review on syntheses, characterization, biological and sensing applications for neurotransmitter determination. **RSC Advances**, v. 10, n. 26, p. 15406–15429, 2020. DOI: 10.1039/d0ra00799d.

TANIMOTO, Sachiko; ICHIMURA, Akio. Discrimination of inner- and outer-sphere electrode reactions by cyclic voltammetry experiments. **Journal of Chemical Education**, v. 90, n. 6, p. 778–781, 2013. DOI: 10.1021/ed200604m.

TEHRANI, Ramin M. A.; ABGHANI, Sulaiman. MWCNT-ruthenium oxide composite paste electrode as non-enzymatic glucose sensor. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 38, n. 1, p. 278–283, 2012. DOI: 10.1016/j.bios.2012.05.044. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2012.05.044>.

TEKLEAB, D.; CZERW, R.; CARROLL, D. L.; AJAYAN, P. M. Electronic structure of kinked multiwalled carbon nanotubes. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 24, p. 3594–3596, 2000. DOI: 10.1063/1.126717.

TURUNEN, Minna; PERÄNIEMI, Sirpa; AHLGRÉN, Markku; WESTERHOLM, Henrik. Determination of trace elements in heavy oil samples by graphite furnace and cold vapour atomic absorption spectrometry after acid digestion. **Analytica Chimica Acta**, v. 311, n. 1, p. 85–91, 1995. DOI: 10.1016/0003-2670(95)00166-W.

TYSZCZUK-ROTKO, Katarzyna; JAWORSKA, Izabela; JĘDRUCHNIEWICZ, Katarzyna. Application of unmodified boron-doped diamond electrode for determination of dopamine and paracetamol. **Microchemical Journal**, v. 146, p. 664–672, 2019. DOI: 10.1016/j.microc.2019.01.064.

VELICKÝ, Matěj et al. Mechanism of Gold-Assisted Exfoliation of Centimeter-Sized Transition-Metal Dichalcogenide Monolayers. **ACS Nano**, v. 12, n. 10, p. 10463–10472, 2018. DOI: 10.1021/acsnano.8b06101.

VELICKÝ, Matěj; TOTH, Peter S.; WOODS, Colin R.; NOVOSELOV, Kostya S.; DRYFE, Robert A. W. Electrochemistry of the Basal Plane versus Edge Plane of Graphite Revisited. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 18, p. 11677–11685, 2019. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b01010.

VUORENSOLA, Katariina; SIRÉN, Heli; KARJALAINEN, Ulla. Determination of dopamine and methoxycatecholamines in patient urine by liquid chromatography with electrochemical detection and by capillary electrophoresis coupled with spectrophotometry and mass spectrometry. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 788, n. 2, p. 277–289, 2003. DOI: 10.1016/S1570-0232(02)01037-1.

WALISZEWSKI, Krzysztof N.; PARDIO, Violeta T.; OVANDO, Sandy L. A simple and rapid HPLC technique for vanillin determination in alcohol extract. **Food Chemistry**, v. 101, n. 3, p. 1059–1062, 2007. DOI: 10.1016/j.foodchem.2006.03.004.

WANG, Huai You; HUI, Qiu Sha; XU, Li Xiao; JIANG, Ji Gang; SUN, Yue. Fluorimetric determination of dopamine in pharmaceutical products and urine using ethylene diamine as the fluorogenic reagent. **Analytica Chimica Acta**, v. 497, n. 1–2, p. 93–99,

2003. DOI: 10.1016/j.aca.2003.08.050.

WANG, Huai You; SUN, Yue; TANG, Bo. Study on fluorescence property of dopamine and determination of dopamine by fluorimetry. **Talanta**, v. 57, n. 5, p. 899–907, 2002. DOI: 10.1016/S0039-9140(02)00123-6.

WANG, Zhiqiang; WANG, Hui; ZHANG, Zhihao; LIU, Gang. Electrochemical determination of lead and cadmium in rice by a disposable bismuth/electrochemically reduced graphene/ionic liquid composite modified screen-printed electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 199, p. 7–14, 2014. DOI: 10.1016/j.snb.2014.03.092.

WISSLER, Mathis. Graphite and carbon powders for electrochemical applications. **Journal of Power Sources**, v. 156, n. 2, p. 142–150, 2006. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.02.064.

XIAO, Lili; XU, Hongbo; ZHOU, Shenghai; SONG, Ting; WANG, Huanhuan; LI, Shouzhu; GAN, Wei; YUAN, Qunhui. Simultaneous detection of Cd(II) and Pb(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry at a nitrogen-doped microporous carbon/Nafion/bismuth-film electrode. **Electrochimica Acta**, v. 143, p. 143–151, 2014. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.08.021.

XIONG, Linhongjia; BATCHELOR-MCAULEY, Christopher; WARD, Kristopher R.; DOWNING, Clive; HARTSHORNE, Robert S.; LAWRENCE, Nathan S.; COMPTON, Richard G. Voltammetry at graphite electrodes: The oxidation of hexacyanoferrate (II) (ferrocyanide) does not exhibit pure outer-sphere electron transfer kinetics and is sensitive to pre-exposure of the electrode to organic solvents. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 661, n. 1, p. 144–149, 2011. DOI: 10.1016/j.jelechem.2011.07.028.

YANG, Jiang; JIANG, Liao Chuan; ZHANG, Wei De; GUNASEKARAN, Sundaram. A highly sensitive non-enzymatic glucose sensor based on a simple two-step electrodeposition of cupric oxide (CuO) nanoparticles onto multi-walled carbon nanotube arrays. **Talanta**, v. 82, n. 1, p. 25–33, 2010. DOI: 10.1016/j.talanta.2010.03.047.

YARDIM, Yavuz; GULCAN, Mehmet; ŞENTURK, Zuhre. Determination of vanillin in commercial food product by adsorptive stripping voltammetry using a boron-doped diamond electrode. **Food Chemistry**, v. 141, n. 3, p. 1821–1827, 2013. DOI: 10.1016/j.foodchem.2013.04.085.

YUAN, Wenjing; ZHOU, Yu; LI, Yingru; LI, Chun; PENG, Hailin; ZHANG, Jin; LIU, Zhongfan; DAI, Liming; SHI, Gaoquan. The edge- and basal-plane-specific electrochemistry of a single-layer graphene sheet. **Scientific Reports**, v. 3, n. Cvd, p. 1–7, 2013. DOI: 10.1038/srep02248.

ZAWILLA, N. H.; LI, B.; HOOGMARTENS, J.; ADAMS, E. Improved reversed-phase liquid chromatographic method combined with pulsed electrochemical detection for the analysis of amikacin. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 43, n. 1, p. 168–173, 2007. DOI: 10.1016/j.jpba.2006.06.043.

ZEN, Jyh Myng; JENG, Su Hua; CHEN, Homg Ji. Determination of paraquat by square-wave voltammetry at a perfluorosulfonated ionomer/clay-modified electrode. **Analytical Chemistry**, v. 68, n. 3, p. 498–502, 1996. DOI: 10.1021/ac950590x.

ZHANG, Guohui; KIRKMAN, Paul M.; PATEL, Anisha N.; CUHARUC, Anatolii S.; MCKELVEY,

Kim; UNWIN, Patrick R. Molecular functionalization of graphite surfaces: Basal plane versus step edge electrochemical activity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 32, p. 11444–11451, 2014. DOI: 10.1021/ja505266d.

ZHANG, Xin; DING, Shou Nian. Graphite paper-based bipolar electrode electrochemiluminescence sensing platform. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 94, n. January, p. 47–55, 2017. DOI: 10.1016/j.bios.2017.02.033.

ZHENG, Xinyu; FAN, Rongrong; HU, Yingcai; ZHONG, Huining; YANG, Xingyue; LV, Rixin; YANG, Xuan; HUANG, Biao. Selective and simultaneous determination of hydroquinone and catechol by using a nitrogen-doped bagasse activated carbon modified electrode. **Materials Chemistry and Physics**, v. 242, p. 122525, 2020. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.122525.

ZHONG, Wen Si; REN, Ting; ZHAO, Li Jiao. Determination of Pb (Lead), Cd (Cadmium), Cr (Chromium), Cu (Copper), and Ni (Nickel) in Chinese tea with high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Food and Drug Analysis**, v. 24, n. 1, p. 46–55, 2016. DOI: 10.1016/j.jfda.2015.04.010.

ZHOU, Jianxun; WANG, Erkang. Liquid chromatography amperometric detection of catechol, resorcinol, and hydroquinone with a copper-based chemically modified electrode. **Electroanalysis**, v. 4, n. 2, p. 183–189, 1992. DOI: 10.1002/elan.1140040208.

ZOSKI, Cynthia G. **Handbook of electrochemistry**. Elsevier, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-51958-0.X5000-9>.