

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**ALUMINA EM ELETRODOS DE CARBONO: SEU EFEITO
CATALÍTICO EM ELETROANÁLISE**

ANA PAULA DE LIMA

TESE DE DOUTORADO

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Munoz

Coorientador: Prof. Dr. Edson Nossol

UBERLÂNDIA

2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

Programa de Pós-graduação em Química

**ALUMINA EM ELETRODOS DE CARBONO: SEU EFEITO
CATALÍTICO EM ELETROANÁLISE**

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

Doutoranda: Ana Paula de Lima

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Munoz

Coorientador: Prof. Dr. Edson Nossol

Área de concentração: Química Analítica - Eletroanalítica

UBERLÂNDIA

2022

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

L732
2022

Lima, Ana Paula de, 1990-
Alumina em eletrodos de carbono: seu efeito catalítico
em eletroanálise [recurso eletrônico] / Ana Paula de
Lima. - 2022.

Orientador: Rodrigo Alejandro Abarza Munoz.

Coorientador: Edson Nossol.

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

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2022.246>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Química. I. Munoz, Rodrigo Alejandro Abarza, 1980-,
(Orient.). II. Nossol, Edson, 1981-, (Coorient.). III.
Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em
Química. IV. Título.

CDU: 54

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091

Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

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



ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado Acadêmico, 125, PPGQUI				
Data:	Vinte e três de fevereiro de dois mil e vinte e dois	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	18:30
Matrícula do Discente:	11713QMI002				
Nome do Discente:	Ana Paula de Lima				
Título do Trabalho:	Alumina em eletrodos de carbono: seu efeito catalítico em eletroanálise				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Eletroquímica Aplicada				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Sensores eletroquímicos de alto desempenho: novos materiais e estratégias de produção				

Reuniu-se por meio de webconferência, Plataforma GoogleMeet, link <https://meet.google.com/caq-dggn-ues>, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: Bruno Campos Janegitz, da Universidade Federal de São Carlos; Cristiane Luisa Jost, da Universidade Federal de Santa Catarina; Osmando Ferreira Lopes e Regina Massako Takeuchi, da Universidade Federal de Uberlândia e Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz, orientador da candidata.

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

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

Aprovada.

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

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



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Alejandro Abarza Munoz, Professor(a) do Magistério Superior**, em 20/04/2022, às 09:56, 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 20/04/2022, às 12:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Regina Massako Takeuchi, Professor(a) do Magistério Superior**, em 20/04/2022, às 13:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Cristiane Luisa Jost, Usuário Externo**, em 20/04/2022, às 15:04, 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 **Bruno Campos Janegitz, Usuário Externo**, em 21/04/2022, às 16:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3535413** e o código CRC **29289FAE**.

Agradeço-Vos, ó Senhor, por me acompanhades nas
adversidades e labutas da vida: nada temo
quando Vos tenho no meu coração.

“Tudo é possível com a Vossa graça.”

Diário de Santa Faustina.

Muitos medos vão tentar te segurar
Muitas vozes vão dizer que não vai dar
Sempre persista, não importa o que vão dizer
Só nunca desista do sonho que existe em você

Vença os seus medos
Você é capaz de voar por cima das vozes que gritam pra você parar
Não há nessa vida algo que não se possa alcançar
Você só precisa ir buscar

E encontrar na persistência seu valor
E, apesar de seu cansaço, sua dor
Nunca se entregar

‘Mire as Estrelas - Rosa de Saron’

DEDICATÓRIA

A Deus que em todos os momentos esteve comigo, a me guiar, me iluminar e a me sustentar.

Aos meus amados e queridos pais, Geralda e José que sempre me apoiaram
e confiaram acima de tudo que seria capaz de alcançar meus objetivos.

Ao meu esposo Anderson que em todos os momentos esteve ao meu lado,
dando todo apoio, com paciência e confiança.

Ao meu filho Henrique José que chegou no final do meu doutorado
e me ensinou a ser ainda mais perseverante.

A todos meus irmãos pelo carinho
e apoio de sempre.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por estar sempre ao meu lado me concedendo forças para continuar mesmo perante as adversidades que surgem, por me dar coragem, e a não me deixar desistir nas circunstâncias que a vida nos traz e nas dificuldades que vivemos a cada dia da nossa existência. Te agradeço Senhor pelo teu amor, pela tua graça, pela tua misericórdia, por tudo que Tu és e por tudo que fazes na minha vida. Sejas louvado para sempre! Não poderia deixar de falar da minha grande intercessora, minha mãezinha Nossa Senhora Aparecida, que sempre zelou por mim em todos os momentos de ansiedade e em todas as minhas lutas.

À minha família, meus amados pais Geralda e José e meus irmãos Núbia, Patrícia, Luiz Henrique, Alessandra e José Osias, principalmente meus pais que mesmo estando longe sempre oram por mim, me dão força, apoio e motivação em cada momento de dificuldade durante a minha jornada. Mamãe e Papai, obrigada por tudo, amo vocês! Obrigada por serem exemplos de humildade, simplicidade e fé, e que me guiaram até aqui!

Ao meu esposo, que sempre esteve ao meu lado em todos os momentos, sendo eles de lutas e glória, agradeço pelo seu apoio, paciência e pela força e por sempre acreditar que eu seria capaz de chegar onde almejo, obrigada por me incentivar a sempre seguir em frente e a continuar mesmo perante às dificuldades e sempre estar ao meu lado me apoiando e me dando forças para continuar.

Agradeço ao meu filho Henrique José, que mesmo tão pequenino me ensinou que devemos ser fortes e persistentes em todos os momentos e que acima do cansaço, dos dias difíceis, o amor prevalece acima de tudo. Te amo meu pequeno!

Ao meu orientador Rodrigo Muñoz, que sempre além de ótimo orientador, é uma pessoa de grande exemplo para mim, serei sempre grata por tudo que me ajudou e sempre disposto a entender nosso lado pessoal também. Agradeço pelos ensinamentos, pela paciência durante todos esses anos que trabalhei com você. Exemplo a ser seguido, sempre o terei como minha referência e nunca esquecerei tudo que fez por mim. Muito obrigada por tudo!

Ao meu coorientador Edson Nossol que sempre esteve disposto a me ajudar e não mediu esforços em me auxiliar durante a realização desse trabalho, agradeço por ter colaborado e a fazer deste trabalho ainda melhor, muito obrigada!

Ao professor Eduardo Richter pela colaboração nos trabalhos desenvolvidos.

Aos amigos do NuPE que tornaram os dias de trabalho mais animados, obrigada pela amizade de todos: Sílvia, Michelle, Alice, Jéssica, Iana, Raquel, Luiz André (que esteve sempre

disposto a ajudar a quem precisar no laboratório e também me auxiliou diversas vezes), Thiago (que sempre esteve disposto a me ajudar e me auxiliar no que fosse necessário), Weberson, Jhonys, Pablo, André, David, Rafael Melo, Jian, Diego, Sarah, Afonso. E também ao meu amigo Rodrigo Montes que foi quem me orientou quando ingressei na iniciação científica, e que me deu a base do meu caminho a seguir e que me ajudou a chegar até aqui.

Ao Murillo que colaborou para que fosse realizadas as caracterizações necessárias e que me auxiliou também em momentos que precisei da sua ajuda.

À Prof^a. Dr^a. Raquel M. F. Sousa, do Instituto de Química da UFU, pela síntese e caracterização de MNT e DNT.

À Prof^a. Dr^a. Renata Cristina de Lima, do Instituto de Química da UFU, pela realização das sínteses das diferentes aluminas utilizadas.

Ao Prof. Dr. Guedmiller Souza, do Instituto de Química da UFU, pela realização das simulações de dinâmica molecular do naproxeno e ibuprofeno.

Gostaria de agradecer a todos que não foram citados aqui, mas que de alguma forma contribuíram para a minha formação, desde alunos de IC, e a todos que contribuíram com meus trabalhos.

Aos membros da banca de defesa de doutorado, Dr^a. Regina Massako Takeuchi, Dr^a. Cristiane Luísa Jost, Dr. Bruno Campos Janegitz e Dr. Osmando Ferreira Lopes, agradeço por aceitarem o convite de participar da banca de defesa e pelas contribuições que serão concedidas. Agradeço ao Dr. Rodrigo Amorim Bezerra da Silva que participou da banca de qualificação e pelas contribuições concedidas ao meu trabalho.

Ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia pelo espaço concedido para a realização deste trabalho.

À CAPES pela concessão da bolsa de doutorado.

Aos órgãos de fomento CNPq, CAPES e FAPEMIG.

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

RESUMO

Esta tese apresenta um estudo sistemático sobre o efeito de partículas de alumina (Al_2O_3) na superfície de eletrodos de carbono vítreo (*glassy-carbon electrode*, GCE) frente as determinações voltamétricas e amperométricas de diversos analitos. A oxidação eletrocatalítica de catecol (CT), dopamina (DP) e terc-butilhidroquinona (TBHQ) em GCE modificado com nanopartículas Al_2O_3 sintetizadas em diferentes estruturas e morfologias foi investigada. A maior atividade eletroquímica para a oxidação de CT, DP e TBHQ foi verificada no GCE polido em suspensão de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ em comparação com as superfícies modificadas com $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Além disso, verificou-se que o efeito da estrutura da Al_2O_3 é predominante em relação ao efeito da área superficial das partículas, sendo a modificação com Al_2O_3 mais estável em GCE do que em superfícies de ouro e platina. A alta estabilidade da superfície do GCE modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi atestada por detecção amperométrica dos compostos fenólicos. A oxidação eletroquímica do naproxeno (NPX) foi demonstrada utilizando o GCE modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e os resultados obtidos foram vantajosos com aumento de corrente e efeito catalítico, resultando em um sensor altamente sensível. Juntamente com o NPX, estudos voltamétricos também foram realizados para o ibuprofeno (IBF). Simulações de dinâmica molecular mostraram interação mais forte do NPX do que IBF com sítios de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. O GCE modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ demonstrou ação catalítica também na redução da molécula de 2,4,6-trinitrotolueno (TNT). Os três picos de redução característicos do TNT foram deslocados para potenciais menos negativos com resolução de pico melhorada, combinada com aumento na corrente e sensibilidade analítica. A redução eletroquímica do oxigênio dissolvido também foi significativamente aumentada pela presença de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Por fim, foi demonstrado que a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ residual na superfície do GCE (comumente usada para polimento de eletrodos) afeta os parâmetros eletroquímicos de antioxidantes (ácido caféico, ácido gálico, ácido clorogênico, catequina, rutina e quercetina) em amostras de alimentos (chá e vinho) obtidos por voltametria e usados para o cálculo da atividade antioxidante, resultando em valores discordantes. Os resultados mostraram aumento substancial de corrente (e carga) no GCE modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e o Índice Eletroquímico (parâmetro que indica atividade antioxidante) calculado foi consideravelmente aumentado. Dessa maneira, conclui-se que a modificação da superfície do GCE com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é uma estratégia interessante para aumentar sensibilidade analítica e a detectabilidade do eletrodo para vários compostos eletroativos.

Palavras-chave: Catecol, Dopamina, TBHQ, Naproxeno, 2,4,6-trinitrotolueno (TNT), Antioxidantes, Eletrodo de carbono vítreo, Óxido de alumínio.

ABSTRACT

This thesis presents a systematic study of the effect of alumina (Al_2O_3) particles on the surface of glassy carbon electrodes (GCE) in the face of voltammetric and amperometric determinations of several analytes. The electrocatalytic oxidation of catechol (CT), dopamine (DP) and tert-butylhydroquinone (TBHQ) on GCE modified with alumina nanoparticles (Al_2O_3) synthesized in different structures and morphologies was investigated. The highest electrochemical activity for the oxidation of CT, DP was verified using the polished GCE in suspension of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in comparison with the surfaces modified with $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. In addition, it was found that the effect of the Al_2O_3 structure is predominant in relation to the effect of the surface area of the particles, being the modification with alumina more stable on GCE than on gold surfaces and on platinum. The high stability of the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ modified GCE surface was attested by amperometric detection of phenolic compounds. The electrochemical oxidation of naproxen (NPX) is demonstrated using the modified GCE with the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ particles and the results obtained were advantageous with increased current and catalytic effect, resulting in a highly sensitive sensor. Together with NPX, voltammetric studies were also carried out for ibuprofen (IBF). Molecular dynamics simulations showed a stronger interaction of NPX than IBF with $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sites. The GCE modified with $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ also demonstrated catalytic action in reducing the 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) molecule. The three reduction peaks characteristic of TNT were shifted to less negative potentials with improved peak resolution, combined with increased current and analytical sensitivity. The electrochemical reduction of dissolved oxygen was also significantly increased by the presence of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Finally, it was demonstrated that the residual $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ on the GCE surface (commonly used for polishing electrodes) affects the electrochemical parameters of antioxidants (caffeic acid, gallic acid, chlorogenic acid, catechin, rutin and quercetin) and food samples (tea and wine) obtained by voltammetry and used to calculate the antioxidant activity, resulting in discordant values. The results showed a substantial increase in current (and charge) on the GCE modified with $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and the calculated Electrochemical Index (parameter that indicates antioxidant activity) was considerably increased. Thus, it is concluded that the modification of the GCE surface with $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ is an interesting strategy to increase the analytical sensitivity and the detectability of the electrode for various electroactive compounds.

Keywords: Catechol, Dopamine, TBHQ, Naproxen, 2,4,6-trinitrotoluene (TNT), Antioxidants, Glassy carbon electrode, Aluminum oxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama representativo das transformações em diferentes temperaturas resultando em várias fases cristalinas da alumina.	26
Figura 2: Representações esquemáticas da estrutura hexagonal compacta da α -Al ₂ O ₃	27
Figura 3: Representação estrutural esquemática de um plano basal do carbono vítreo, (A) visão frontal; e (B) visão lateral e sua estrutura em (C).	36
Figura 4: Representações do Sistema BIA com detecção eletroquímica. Corpo da célula em vidro; tampa superior e base inferior de polietileno; eletrodo de trabalho (ET); eletrodo de referência (ER); eletrodo auxiliar (EA); ponteira de micropipeta para injeção.	37
Figura 5: Etapas do sinal analítico antes e após a adição do analito.	38
Figura 6: Esquema do procedimento realizado para a modificação dos eletrodos de trabalho com as nanopartículas de Al ₂ O ₃ e também com nanotubos de carbono.	45
Figura 7: Imagens reais da (A) Célula eletroquímica “wall jet” para sistema BIA; (B) Pipeta eletrônica posicionada na célula BIA, conformação utilizada durante as medidas eletroquímicas.	46
Figura 8: Imagens em alta resolução (FE-MEV) obtidas para α , θ , γ -Al ₂ O ₃ e α -Al ₂ O ₃ comercial obtidas para as amostras na forma de pó.	49
Figura 9: Imagens de MEV obtidas da superfície do GCE: A - GCE não modificado e B - GCE modificado com α -Al ₂ O ₃ comercial.	50
Figura 10: Difratogramas de raios X para amostras de α , θ , γ -Al ₂ O ₃ e α -Al ₂ O ₃ comercial.	51
Figura 11: Imagens de AFM em 3D para amostras de α -Al ₂ O ₃ comercial, θ e γ -Al ₂ O ₃ . (Observação: Para a amostra de α -Al ₂ O ₃ sintetizada, não foram realizadas as imagens de AFM, pois, não se tinha quantidade de amostra em pó suficiente, já que a obtenção das imagens se deu após o término das demais análises).	53
Figura 12: (A) Imagens topográficas e (B) perfis de altura obtidos através das imagens topográficas de uma única camada de α -Al ₂ O ₃ comercial, θ e γ -Al ₂ O ₃	54
Figura 13: Voltamogramas cíclicos para CT, DP e TBHQ 1,0 mmol L ⁻¹ em solução de HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ obtidos em GCE não modificado (—) e GCE modificado com: α -Al ₂ O ₃ (—), θ -Al ₂ O ₃ (—), γ -Al ₂ O ₃ (—) e α -Al ₂ O ₃ comercial (—). Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹	56
Figura 14: Voltamogramas cíclicos para CT, DP e TBHQ 1,0 mmol L ⁻¹ em solução de HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ obtida em GCE modificado com Al ₂ O ₃ (5,0 μ m) (A) e Al ₂ O ₃ (0,0058 μ m) (B). Replicata 1 (—), replicata 2 (—). Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹	59

Figura 15: Difractogramas de raio X para amostras de Al_2O_3 , (A) $5,0 \mu\text{m}$ e (B) $0,0058 \mu\text{m}$. .61

Figura 16: Estudos de otimização do tempo de polimento e de repouso para CT (●), DP (■) e TBHQ (▲). (A) e (B) considerando os valores de corrente e (C) e (D) considerando os valores potencial de pico. Dados coletados pelos estudos de voltametria cíclica, concentrações de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Estudos realizados para os eletrodos de carbono vítreo, ouro e platina, modificados com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} . Tempos de polimento: 5, 10 e 20 segundos (tempo de repouso utilizado para a otimização: 300 s), tempos de repouso: 10, 30, 300 e 600 segundos (tempo de polimento utilizado para a otimização: 10 s).63

Figura 17: Voltamogramas cíclicos para CT, DP e TBHQ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ obtidos em GCE (A), eletrodo de ouro (B) e eletrodo de platina (C). Eletrólito suporte (—) para os eletrodos modificados com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial, eletrodos não modificados (sem Al_2O_3) (—) e eletrodos com Al_2O_3 (—). Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1}65

Figura 18: Estudo de otimização da massa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial utilizada para o processo de modificação da superfície do GCE. Testes realizados para DP $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. (A) Voltamogramas cíclicos obtidos, (B) Valores de corrente de pico - I_p versus as massas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial estudadas. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1}67

Figura 19: Voltamogramas cíclicos para o estudo das velocidades de varredura para CT, DP e TBHQ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em GCE não modificado (A) e (C) GCE modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial. Gráficos de I_p versus a raiz quadrada da velocidade de varredura obtidos em GCE não modificado (B) e gráficos de I_p versus velocidade de varredura obtidos para GCE modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial (D). (■) I_{pa} e (●) I_{pc}69

Figura 20: Voltamogramas cíclicos para CT, DP e TBHQ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, obtidos em GCE não modificado (—) e GCE modificado com: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial (—) e MWCNT (—). Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1}73

Figura 21: Voltamogramas cíclicos para CT, DP e TBHQ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ obtida em GCE modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial. Replicata 1 (—), replicata 2 (—), replicata 3 (—), replicata 4 (—), e replicata 5 (—). Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1}74

Figura 22: Voltamogramas hidrodinâmicos obtidos através das representações gráficas dos valores médios de corrente de pico para CT, DP e TBHQ $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em função dos potenciais aplicados para GCE não modificado (■) e GCE modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial (●). Volume de injeção de $100 \mu\text{L}$, velocidade de injeção de $153 \mu\text{L s}^{-1}$76

Figura 23: Estudo da velocidade (A) e volume (B) de injeção utilizando o sistema BIA em GCE não modificado (■) e GCE modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial (●). Representações gráficas dos valores médios de corrente de pico para CT, DP e TBHQ $50\ \mu\text{mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1\ \text{mol L}^{-1}$. Volumes de injeção: $10 - 200\ \mu\text{L}$; velocidades de injeção: $28 - 257\ \mu\text{L s}^{-1}$. Potenciais: $0,6\ \text{V}$ para CT e DP e $0,4\ \text{V}$ para TBHQ. Volume fixado no estudo da velocidade de injeção: $100\ \mu\text{L}$, velocidade de injeção fixada no estudo do volume de injeção: $153\ \mu\text{L s}^{-1}$	78
Figura 24: Repetibilidade no sistema BIA para GCE não modificado (A) e GCE modificado $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial (B). Injeções sucessivas de CT, DP e TBHQ $50\ \mu\text{mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1\ \text{mol L}^{-1}$. Potencial de trabalho de $0,6\ \text{V}$ para CT e DP; $0,4\ \text{V}$ para TBHQ. Volume de injeção: $100\ \mu\text{L}$, velocidade de injeção: $153\ \mu\text{L s}^{-1}$	80
Figura 25: Respostas amperométricas obtidas em BIA, utilizando GCE não modificado (A) e modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial (B), para injeções em triplicata das soluções padrão $0,5, 2, 10, 25, 60, 100, 250, 500, 750$, e $1000\ \mu\text{mol L}^{-1}$ de CT, DP e TBHQ em HClO_4 $0,1\ \text{mol L}^{-1}$. Curvas de calibração correspondentes (C) destacando as faixas lineares obtidas em GCE não modificado (■) e GCE modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (●). Potenciais: $0,6\ \text{V}$ para CT e DP; $0,4\ \text{V}$ para TBHQ; volume de injeção: $100\ \mu\text{L}$; velocidade de injeção: $153\ \mu\text{L s}^{-1}$	82
Figura 26: Voltamogramas cíclicos para NPX (A) e IBF (B) $1,0\ \text{mmol L}^{-1}$ em solução tampão de fosfato $0,1\ \text{mol L}^{-1}$ (pH 7,5) para GCE não modificado (—) e GCE modificado com Al_2O_3 . (—). Brancos para GCE não modificado (—) e GCE modificado com Al_2O_3 . (...). Velocidade de varredura: $50\ \text{mV s}^{-1}$	94
Figura 27: Mecanismo da oxidação eletroquímica do NPX.	96
Figura 28: Mecanismo da oxidação eletroquímica do IBF.	97
Figura 29: Voltamogramas hidrodinâmicos obtidos pela plotagem dos valores médios de corrente de pico dos potenciais aplicados ($+0,4$ a $+1,5\ \text{V}$) para injeções em triplicata de NPX $50\ \mu\text{mol L}^{-1}$ em $0,1\ \text{mol L}^{-1}$ de tampão fosfato pH 7,5, para GCE não modificado (■) e GCE modificado com Al_2O_3 (●). Volume de injeção de $100\ \mu\text{L}$, velocidade de injeção de $277\ \mu\text{L s}^{-1}$	98
Figura 30: Estudo da velocidade (A) e do volume de injeção (B) para NPX $50\ \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão de fosfato $0,1\ \text{mol L}^{-1}$ no sistema BIA usando GCE modificado com Al_2O_3 (■). Volumes de injeção: $10, 30, 50, 75, 100$ e $200\ \mu\text{L}$ (velocidade de injeção utilizada: $277\ \mu\text{L s}^{-1}$) e velocidades de injeção de $17; 33; 49; 78; 164; 213; 277$ e $370\ \mu\text{L s}^{-1}$ (volume de injeção utilizado: $100\ \mu\text{L}$). Potencial aplicado: $+1,0\ \text{V}$	101

Figura 31: Respostas amperométricas obtidas a partir de injeções sucessivas (n = 10) de NPX 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} usando o sistema BIA para GCE não modificado e GCE modificado com Al_2O_3 . (A) Potencial constante aplicado +1,4 V; (B) Potencial aplicado +1,4 V (50 ms) e potencial de limpeza +1,0 V (200 ms) e (C) Potencial aplicado +1,0 V. Volume de injeção: 100 μL , velocidade de injeção: 277 $\mu\text{L s}^{-1}$	102
Figura 32: (A) Respostas amperométricas obtidas em sistema BIA usando GCE modificado com Al_2O_3 para injeções em triplicata de soluções padrão de NPX 0,5, 1, 3, 5, 10, 25, 50, 75, 100, 150 e 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} . (B) Curva de calibração destacando a faixa linear obtida em GCE modificado com Al_2O_3 (■). Potencial: +1,0 V; volume de injeção: 100 μL ; velocidade de injeção: 277 $\mu\text{L s}^{-1}$	105
Figura 33: (A) Respostas amperométricas obtidas no sistema BIA para estudo do limite de detecção usando GCE modificado com Al_2O_3 . Injeções de soluções padrão de NPX 0,0, 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão fosfato 0,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$. (B) Curva de calibração correspondente para GCE modificado com Al_2O_3 (■). Potencial: +1,0 V; volume de injeção: 100 μL ; velocidade de injeção: 277 $\mu\text{L s}^{-1}$	107
Figura 34: (A) Amperograma obtido no sistema BIA usando o GCE modificado com Al_2O_3 para injeções em triplicata de soluções padrão NPX 0,5, 1, 3, 5, 10, 25 e 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} . (B) Curvas de calibração correspondentes crescente (■) e decrescente (●). Potencial: +1,0 V; volume de injeção: 100 μL ; velocidade de injeção: 277 $\mu\text{L s}^{-1}$	108
Figura 35: Representação de todas as espécies simuladas envolvidas na oxidação eletroquímica de NPX (A) e IBF (B). As espécies 1 em A e B correspondem a NPX (A) e IBF (B) enquanto as outras espécies são produtos de oxidação eletroquímica visualizados nos mecanismos apresentados nas Figuras 27 e 28.	112
Figura 36: Voltamogramas cíclicos para TNT 1,0 mmol L^{-1} obtidos em (A) GCE não modificado e (B) GCE modificado com Al_2O_3 em solução HClO_4 (—), HCl (—) e KCl (—) 0,1 mol L^{-1} . Estudos realizados após a remoção do oxigênio; Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1}	121
Figura 37: Voltamogramas cíclicos para as soluções de (A) HCl (B) KCl 0,1 mol L^{-1} . GCE não modificado sem remoção de oxigênio (—) e após remoção de oxigênio (—) e GCE modificado com Al_2O_3 sem remoção de oxigênio (—) e após remoção de oxigênio (—); Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1}	122
Figura 38: Voltamogramas cíclicos para TNT 1,0 mmol L^{-1} em solução de HCl 0,1 mol L^{-1} em GCE não modificado sem remoção de oxigênio (—) e após remoção de oxigênio (—) e GCE modificado com Al_2O_3 sem remoção de oxigênio (—) e após oxigênio remoção (—). As linhas	

tracejadas correspondem aos respectivos brancos, (...) e (...) sem remoção de oxigênio (—) e após remoção de oxigênio (—) e GCE modificado com Al_2O_3 sem remoção de oxigênio e (...) e (...). Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} 123

Figura 39: (A) Voltamogramas cíclicos para estudos de diferentes velocidades de varredura (scan rate) para TNT $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em GCE não modificado e modificado com Al_2O_3 . (B) Gráfico de i versus a raiz quadrada do scan rate para GCE não modificado (à esquerda) e gráfico de i versus scan rate para o GCE modificado (à direita), (C) Gráfico de $\log i$ versus o \log do scan rate para GCE não modificado (esquerda) e GCE modificado com Al_2O_3 (direita). i_{pc} correspondente ao primeiro pico de redução. 125

Figura 40: (A) Voltamogramas cíclicos para TNT $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução de $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ obtida em GCE não modificado e modificado com Al_2O_3 . (B) Primeiro e segundo ciclos dos brancos imediatamente após os experimentos na presença de TNT (5 ciclos). Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} 127

Figura 41: (A) Voltamogramas de onda quadrada para concentrações de TNT ($0,1$ a $1100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) obtidos em GCE não modificado e modificado com Al_2O_3 . Varreduras de 0 a $-1,0 \text{ V}$, frequência: 30 kHz , amplitude: 50 mV , degrau de potencial: 6 mV . (B) Curvas analíticas destacando as faixas lineares obtidas em GCE não modificado e modificado com Al_2O_3 , sendo (\square) o 1º pico, (\circ) o 2º pico. Eletrólito: solução de $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (com remoção de oxigênio). 128

Figura 42: Estudo de reprodutibilidade realizado em diferentes modificações do GCE com Al_2O_3 : voltamogramas de onda quadrada obtidos na concentração $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de TNT. Varreduras de 0 a $-1,0 \text{ V}$, frequência: 30 kHz , amplitude: 50 mV , degrau de potencial: 6 mV . Eletrólito: solução de $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (com remoção de oxigênio). 131

Figura 43: Voltamogramas de onda quadrada para TNT (—), Nitrobenzeno (—), MNT (—) e DNT (—) $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ em solução de $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, obtidos em (A) GCE não modificado e (B) GCE modificado com Al_2O_3 . Varreduras de 0 a $-1,0 \text{ V}$, frequência: 30 kHz , amplitude: 50 mV , degrau de potencial: 6 mV . Eletrólito: solução de $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (com remoção de oxigênio). 132

Figura 44: Voltamogramas de onda quadrada obtidos em GCE modificado com Al_2O_3 para (A) concentrações crescentes de DNT (incrementos de $10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) na presença de TNT $10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$; (B) adições de TNT (10 - $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) na presença de DNT $10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Varreduras de 0 a $-1,0 \text{ V}$, frequência: 30 kHz , amplitude: 50 mV , degrau de potencial: 6 mV . Eletrólito: solução de $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (com remoção de oxigênio). 133

Figura 45: Voltamogramas cíclicos (1º ciclo) para ácido cafeico, ácido gálico, ácido clorogênico, catequina, rutina e quercetina 1,0 mmol L ⁻¹ em solução de HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ para GCE não modificado (—) e GCE modificado com Al ₂ O ₃ (—). Brancos para GCE não modificado (—) e GCE modificado com Al ₂ O ₃ (...). Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹ ..	141
Figura 46: Voltamogramas cíclicos (1º ciclo) para (A) de ácido gálico, (B) catequina, (C) quercetina e (D) rutina 1,0 mmol L ⁻¹ em solução de HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ para GCE não modificado (—) e GCE modificado com Al ₂ O ₃ (—). Linhas tracejadas para GCE não modificado: (A) ácido gálico: de 0,00 a 0,85 V, (B) catequina: de 0,00 a 0,85 V, (C) quercetina: de 0,00 a 0,80 V e (D) rutina: de 0,00 a 0,90 V. Linhas tracejadas para GCE modificado com Al ₂ O ₃ : (A) ácido gálico: de 0,00 a 0,85 V, (B) catequina: de 0,00 a 0,70 V, (C) quercetina: de 0,00 a 0,70 V e (D) rutina: de 0,00 a 0,90 V. Brancos para GCE não modificado (... e ...) e GCE modificado com Al ₂ O ₃ (... e ...). Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹	143
Figura 47: Voltamogramas cíclicos (1º ciclo) para ácido cafeico, ácido gálico, ácido clorogênico, catequina, rutina e quercetina 1,0 mmol L ⁻¹ em solução de HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ para GCE modificado com Al ₂ O ₃ (—). Brancos para GCE modificado com Al ₂ O ₃ : antes (—) e depois da varredura voltamétrica na presença dos antioxidantes (...). Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹	146
Figura 48: DPVs para ácido cafeico, ácido gálico, ácido clorogênico, catequina, rutina e quercetina 50 µmol L ⁻¹ em solução de HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ para GCE não modificado (—) e GCE modificado com Al ₂ O ₃ (—). Brancos para GCE não modificado (—) e GCE modificado com Al ₂ O ₃ (...). Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹ , tempo de modulação: 25 mV, amplitude: 50 mV, degrau de potencial: 2 mV.....	148
Figura 49: SWVs para ácido cafeico, ácido gálico, ácido clorogênico, catequina, rutina e quercetina 50 µmol L ⁻¹ em solução de HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ para GCE não modificado (—) e GCE modificado com Al ₂ O ₃ (—). Brancos para GCE não modificado (—) e GCE modificado com Al ₂ O ₃ (...). Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹ , Frequência: 25 mV, amplitude: 50 mV, degrau de potencial: 2 mV.....	149
Figura 50: Voltamogramas cíclicos (1º ciclo) do estudo de pH usando GCE modificado com Al ₂ O ₃ na presença de ácido caféico, ácido gálico, catequina e quercetina 1,0 mmol L ⁻¹ em solução de HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (—), solução tampão BR pH 2,0 (—); 4,0 (—); 6,0 (—) e 8,0 (—) 0,1 mol L ⁻¹ . Gráficos respectivos de pH versus Epa (■). Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹	153
Figura 51: Gráficos de Ip em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (GCE não modificado, gráficos à esquerda) e Ip em função da velocidade de varredura (GCE modificado	

com Al_2O_3 , gráficos à direita) para (A) ácido caféico, (B) ácido gálico, (C) catequina e (D) quercetina..... 156

Figura 52: DPVs para concentrações crescentes de ácido cafeico (A) e ácido gálico (C) em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, obtidos em GCE não modificado e modificado com Al_2O_3 . Curvas analíticas destacando as faixas lineares para ácido cafeico (B) e ácido gálico (D). Varreduras de $-0,2$ a $+1,1 \text{ V}$, tempo de modulação: 20 mV , amplitude: 80 mV (ácido cafeico) e 70 mV (ácido gálico), degrau de potencial: 3 mV 159

Figura 53: DPVs para concentrações crescentes de catequina (A) e quercetina (C) em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, obtidos em GCE não modificado e modificado com Al_2O_3 . Curvas analíticas destacando as faixas lineares para catequina (B) e quercetina (D). Varreduras de $-0,2$ a $+1,1 \text{ V}$, tempo de modulação: 25 mV , amplitude: 80 mV , degrau de potencial: 3 mV 160

Figura 54: Curvas analíticas destacando a regressão polinomial (segunda ordem) para (A) ácido caféico, (B) ácido gálico, (C) catequina e (D) quercetina obtidas em GCE modificada com Al_2O_3 163

Figura 55: DPVs para chá verde, chá preto, chá de hortelã, chá de hibisco, chá de alecrim, comprimido fitoterápico e vinho diluídos em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ usando GCE não modificado (—) e GCE modificado com Al_2O_3 (—). Branco para GCE não modificado (—) e GCE modificado com Al_2O_3 (...). Varreduras de $-0,2$ a $+1,1 \text{ V}$, tempo de modulação: 25 mV , amplitude: 80 mV , degrau de potencial: 3 mV . GCE não modificado, apresentado no inset. 165

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Fases cristalográficas da alumina calcinada.	25
Tabela 2: Reagentes utilizados para o desenvolvimento deste trabalho e suas respectivas procedências e purezas.	42
Tabela 3: Dados das áreas superficiais específicas para α -Al ₂ O ₃ comercial, α , θ e γ -Al ₂ O ₃ , calculados utilizando método BET.	52
Tabela 4: Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos estudos de voltametria para CT, DP e TBHQ em GCE em GCE não modificado e GCE modificado com α -Al ₂ O ₃ , θ -Al ₂ O ₃ , γ -Al ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃ comercial.	56
Tabela 5: Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir de dados de voltametria cíclica para CT, DP e TBHQ em GCE modificado com Al ₂ O ₃ . Tamanhos de partícula, 5,0 μ m e 0,0058 μ m.	60
Tabela 6: Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir de dados de voltametria cíclica para CT, DP e TBHQ em GCE, GE, PE não modificados e modificados com α -Al ₂ O ₃ comercial.	66
Tabela 7: Parâmetros obtidos através das análises dos gráficos de I _{pa} versus a raiz quadrada da velocidade de varredura (GCE não modificado), I _{pa} versus velocidade de varredura (scan rate) (GCE modificado com α -Al ₂ O ₃ comercial) e log I versus log v. Dados obtidos para CT, DP e TBHQ.	70
Tabela 8: Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir de dados de voltametria cíclica para CT, DP e TBHQ em GCE modificado com α -Al ₂ O ₃ comercial. Testes realizados em cinco replicatas (cinco modificações diferentes para cada analito).	75
Tabela 9: Dados obtidos através do estudo de repetibilidade para CT, DP e TBHQ em GCE não modificado e modificado com α -Al ₂ O ₃ comercial.	81
Tabela 10: Parâmetros analíticos obtidos a partir de curvas de calibração para CT, DP e TBHQ no sistema BIA usando GCE não modificado e modificado com α -Al ₂ O ₃ comercial.	83
Tabela 11: Resultados obtidos pelas análises dos estudos de limite de detecção experimentais para CT, DP e TBHQ no sistema BIA, obtidos em GCE não modificado e modificado com α -Al ₂ O ₃ . Concentrações: 0,01; 0,03; 0,05; 0,1; 0,3; 0,5; 1; 3 e 5 μ mol L ⁻¹	85
Tabela 12: Comparação das características analíticas obtidas para GCE modificado com α -Al ₂ O ₃ e o GCE modificado com materiais a base de carbono (MWCNTs e rGO) para a detecção amperométrica de CT, DP e TBHQ.	86
Tabela 13: Reagentes utilizados para o desenvolvimento deste trabalho e suas respectivas procedências e purezas.	91
Tabela 14: Descrição dos sistemas de simulados para NPX.	93

Tabela 15: Dados de desvio padrão relativo referentes a estudos de repetibilidade realizados para GCE não modificado e GCE modificado com Al_2O_3 , mostrado na Figura 31.....	103
Tabela 16: Comparação das características analíticas entre o GCE modificado com Al_2O_3 e diferentes eletrodos e modificações relatadas na literatura aplicada para a detecção de NPX.	109
Tabela 17: Resultados de energia de ligação obtidos pelas simulações de dinâmica molecular para NPX e IBF. Os ligantes 1-3 para IBF e de 1 a 4 para NPX, são mostrados na Figura 35, NPX (A) e IBF (B).	113
Tabela 18: Reagentes utilizados para o desenvolvimento deste trabalho e suas respectivas procedências e purezas.	118
Tabela 19: Parâmetros analíticos obtidos através das curvas de calibração para TNT utilizando o GCE não modificado e modificado com Al_2O_3	130
Tabela 20: Comparação das características analíticas do GCE modificado com Al_2O_3 para detecção de TNT com outros sensores eletroquímicos relatados na literatura.	134
Tabela 21: Reagentes utilizados para o desenvolvimento deste trabalho e suas respectivas procedências e purezas.	138
Tabela 22: Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir de dados de voltametria cíclica para ácido caféico, ácido clorogênico, ácido gálico, catequina, rutina e quercetina em GCE não modificado e modificado com Al_2O_3 (apresentados na Figura 45 e 46).	144
Tabela 23: Parâmetros eletroquímicos obtidos através das análises de DPV e SWV para ácido caféico, ácido gálico, ácido clorogênico, catequina, rutina e quercetina em GCE não modificado e GCE modificado com Al_2O_3	150
Tabela 24: Parâmetros obtidos através dos gráficos de pH versus Epa para ácido caféico, ácido gálico, catequina e quercetina em GCE modificado com Al_2O_3	154
Tabela 25: Parâmetros de voltametria de pulso diferencial selecionados na otimização dos dados e que serão utilizados para as demais análises de ácido caféico, ácido gálico, catequina e quercetina em GCE modificado com Al_2O_3 e GCE não modificado.	158
Tabela 26: Parâmetros analíticos obtidos a partir de curvas analíticas para ácido caféico, ácido gálico, catequina e quercetina usando GCE não modificado e modificado com Al_2O_3	161
Tabela 27: Parâmetros analíticos obtidos pela regressão polinomial (segunda ordem) para ácido caféico, ácido gálico, catequina e quercetina usando GCE modificado com Al_2O_3	163
Tabela 28: Dados de corrente de pico (I), potencial de pico (E_p), carga e índice eletroquímico (EI) obtidos a partir dos DPVs das amostras analisadas usando GCE não modificado e modificado com Al_2O_3	166

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET – método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) para cálculo das áreas superficiais específicas.

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

BR – Britton-Robinson

CT – Catecol

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

DP – Dopamina

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

EA – Eletrodo auxiliar

ER – Eletrodo de referência

ET – Eletrodo de trabalho

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

LD – Limite de detecção

LQ – Limite de quantificação

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

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

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

SWV – do inglês, *square wave voltammetry*, Voltametria de onda quadrada

TBHQ - Terc-butil-hidroquinona

TNT - 2,4,6-Trinitrotolueno

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	23
1.0 INTRODUÇÃO	23
1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS – HISTÓRICO DA TESE	23
1.2 ÓXIDO DE ALUMÍNIO OU ALUMINA (Al_2O_3)	25
1.2.1 Uso da Alumina na Eletroquímica e Eletroanalítica	28
1.3 COMPOSTOS INVESTIGADOS	31
1.3.1 Compostos Fenólicos	31
1.3.2 Fármacos	32
1.3.3 Explosivos	33
1.3.4 Antioxidantes	33
1.4 ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS	34
1.4.1 Eletrodo de Carbono Vítreo	35
1.5 SISTEMA DE ANÁLISE POR INJEÇÃO EM BATELADA (BIA)	36
CAPÍTULO II: INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA (MORFOLOGIA) DAS NANOPARTÍCULAS DE ALUMINA NA OXIDAÇÃO ELETROCATALÍTICA DE CATECOL, DOPAMINA E TBHQ.	40
2.0 OBJETIVOS	41
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	41
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	41
3.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	42
3.1 REAGENTES	42
3.2 SOLUÇÕES.....	42
3.3 SÍNTESE DA ALUMINA.....	43
3.3.1 Síntese das $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	43
3.3.2 Síntese da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	43
3.4 ELETRODOS DE TRABALHO, REFERÊNCIA E CONTRA ELETRODO	43

3.4.1 Preparação e Modificação da superfície dos Eletrodos de Trabalho	44
3.5 INSTRUMENTAÇÃO	45
3.5.1 Medidas Eletroquímicas	45
3.5.1.1 Sistema BIA	46
3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	47
3.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	48
3.8 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (BET).....	48
3.9 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	48
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE ALUMINA.....	49
4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	49
4.1.2 Difração de raios X	51
4.1.3 Área Superficial Específica	52
4.1.4 Microscopia de Força Atômica (AFM).....	53
4.2 AVALIAÇÃO DOS PERFIS VOLTAMÉTRICOS OBTIDOS NAS SUPERFÍCIES MODIFICADAS COM AS DIFERENTES NANOPARTÍCULAS DE ALUMINA	55
4.3 PARTÍCULAS DE <i>ALFA</i> -ALUMINA COMERCIAL COMO MODIFICADOR – ESTUDOS POR VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	62
4.3.1 Estudo da Velocidade de Varredura e Investigação do Transporte de Massa	68
4.4 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DO SISTEMA BIA	76
4.4.1 Hidrodinâmico e Estudo de Potenciais.....	76
4.4.2 Estudo da Velocidade e do Volume de Injeção.....	78
4.5 ESTUDO DA ESTABILIDADE EM GCE MODIFICADO E NÃO MODIFICADO: REPETIBILIDADE	80
4.6 ESTUDO DAS FAIXAS LINEARES DE TRABALHO.....	82
5.0 CONCLUSÕES	88

CAPÍTULO III: MICROPARTÍCULAS DE ALUMINA IMOBILIZADAS EM ELETRODO DE CARBONO VÍTREO COMO SÍTIOS CATALÍTICOS PARA A OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA E DETECÇÃO DE NAPROXENO	89
6.0 OBJETIVOS	90
6.1 OBJETIVOS GERAIS.....	90
6.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	90
7.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	91
7.1 REAGENTES	91
7.2 SOLUÇÕES.....	91
7.3 ELETRODOS DE TRABALHO, REFERÊNCIA E CONTRA ELETRODO	91
7.4 PREPARAÇÃO E MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO GCE E INSTRUMENTAÇÃO	92
7.5 METODOLOGIA COMPUTACIONAL	92
7.5.1 Modelagem da superfície α -Al ₂ O ₃	92
7.5.2 Cálculos de Mecânica Quântica	92
7.5.3 Simulações de Dinâmica Molecular.....	93
8.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES	94
8.1 DETECÇÃO VOLTAMÉTRICA DE NPX E IBF.....	94
8.2 DETECÇÃO AMPEROMÉTRICA DE NPX EM GCE MODIFICADO COM Al ₂ O ₃ POR BIA.....	98
8.2.1 Estudo dos Potenciais.....	98
8.2.2 Estudo da Velocidade e Volume de Injeção.....	100
8.2.3 Estudo da Repetibilidade.....	101
8.2.4 Estudo da Faixa Linear e Limites de Detecção Experimental	105
8.3 SIMULAÇÕES DE DINÂMICA MOLECULAR	111
9.0 CONCLUSÕES	114

CAPÍTULO IV: EFEITO DA ALUMINA COMO MODIFICANTE EM ELETRODO DE CARBONO VÍTREO NA REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE 2,4,6-TRINITROTOLUENO: ESTRATÉGIA PARA DETECÇÃO SIMPLES E SELETIVA .	116
10.0 OBJETIVOS	117
10.1 OBJETIVOS GERAIS.....	117
10.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	117
11.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	118
11.1 REAGENTES	118
11.2 SOLUÇÕES.....	118
11.2.1 Síntese do Mononitrotolueno (MNT) e Dinitrotolueno (DNT)	119
11.3 ELETRODOS UTILIZADOS, PREPARAÇÃO E MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO GCE E INSTRUMENTAÇÃO	120
12.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES	121
12.1 ESTUDOS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA PARA TNT.....	121
12.1.1 Estudo da Velocidade de Varredura e Investigação do Transporte de Massa	124
12.2 ESTUDOS POR VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA: FAIXA LINEAR PARA TNT.....	127
12.2.1 Avaliação da Repetibilidade e Reprodutibilidade	130
12.2.2 Avaliação da Seletividade para TNT	131
13.0 CONCLUSÕES	135
CAPÍTULO V: AVALIAÇÃO CRÍTICA DE TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS PARA A DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE EM AMOSTRAS DE CHÁ, VINHO E FITOTERÁPICO: O EFEITO DA ALUMINA.....	136
14.0 OBJETIVOS	137
14.1 OBJETIVOS GERAIS.....	137
14.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	137
15.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	138
15.1 REAGENTES	138

15.2 SOLUÇÕES.....	138
15.3 ELETRODOS UTILIZADOS, PREPARAÇÃO E MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO GCE E INSTRUMENTAÇÃO	139
16.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES	140
16.1 ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS PARA OS ANTIOXIDANTES EM GCE NÃO MODIFICADO E MODIFICADO COM Al_2O_3	140
16.1.1 Voltametria Cíclica, de Onda Quadrada e de Pulso Diferencial para os Antioxidantes	140
16.1.2 Avaliação do Efeito da Velocidade de Varredura para os Antioxidantes	155
16.1.3 Estudos utilizando a Voltametria de Pulso Diferencial: Investigação das faixas lineares para os antioxidantes.....	158
16.1.4 Efeito da Al_2O_3 nas análises voltamétricas para a Determinação da Capacidade/Atividade antioxidantes de amostras reais	164
17.0 CONCLUSÕES	170
18.0 ANEXOS: ATIVIDADES REALIZADAS DURANTE O DOUTORADO	171
18.1 ARTIGOS PUBLICADOS REFERENTES À TESE.....	171
18.2 ARTIGOS PUBLICADOS EM COLABORAÇÃO.....	171
18.3 COORIENTAÇÃO DE TRABALHOS DE CONCLUSÃO DE CURSO E ESTÁGIOS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA	173
19.0 REFERÊNCIAS.....	174

CAPÍTULO I

1.0 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS – HISTÓRICO DA TESE

Em meio às práticas laboratoriais a busca pela melhora nas respostas dos sensores para que estas fossem estáveis e reprodutíveis, sempre foi o idealizado e buscado. Com isso notou-se através de diversos testes e observações minuciosas que para o mesmo eletrodo de estudo, no caso, o eletrodo de carbono vítreo - GCE, havia uma alteração (diferença de valores de corrente e perfis voltamétricos), estando este com a superfície sem nenhuma modificação, ou seja, superfície limpa. Dessa forma, através dessas observações, foi de onde surgiu e que se decidiu investigar de forma mais esclarecedora como as superfícies de eletrodos não modificados, como o eletrodo de carbono vítreo alterava sua resposta, em diferentes trabalhos, sendo que, em se tratando de uma superfície limpa e sem modificação, as respostas eletroquímicas obtidas tendem a ser as mais próximas possíveis, no entanto, não acontecia isso em diferentes trabalhos realizados no grupo de pesquisa. Foi então que decidiu-se investigar a forma de como os eletrodos eram limpos antes das análises, já que em todos os casos se utilizava a alumina (Al_2O_3) para polimento das superfícies dos eletrodos de trabalho.

Os primeiros estudos realizados foram em torno da Al_2O_3 comercialmente disponível, rotineiramente utilizada para o polimento e limpeza de eletrodos em laboratórios. Já nos primeiros testes, foi possível notar que a presença da Al_2O_3 de forma residual na superfície de eletrodos, como o eletrodo de carbono vítreo, alterava a resposta eletroquímica de maneira considerável, ou seja, a presença da alumina resultava em aumento de corrente e deslocamento de potencial para valores menores. Dessa forma foi desenvolvido o primeiro trabalho que está descrito no Capítulo II. Neste capítulo foram estudadas amostras distintas de Al_2O_3 , com diferentes estruturas e morfologias. Através das medidas eletroquímicas foi possível observar que o GCE polido em amostra de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ resultou em maior atividade eletroquímica para a oxidação das diferentes moléculas, em relação às amostras de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, além de ser mais estável em relação a superfícies como ouro e platina. Por meio da detecção amperométrica dos compostos analisados, obteve-se sensibilidade relativamente superior ao GCE não modificado.

Tendo em vista o primeiro trabalho realizado, em que o eletrodo de carbono vítreo se mostrou mais estável frente às demais superfícies analisadas e que a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ proporcionou os

melhores resultados quanto à modificação da superfície, decidiu-se dar continuidade aos estudos com o intuito de investigar novas moléculas utilizando a modificação da superfície do GCE com α -Al₂O₃. Seguindo a ordem cronológica dos trabalhos, os estudos seguintes foram realizados para uma molécula mais suscetível à redução, no caso o 2,4,6-trinitrotolueno (TNT), tal analito já havia sendo estudado no grupo de pesquisa, então, decidiu-se avaliar o comportamento do mesmo, frente à modificação com Al₂O₃, já que as demais moléculas avaliadas foram estudadas em seu processo de oxidação. Este trabalho encontra-se descrito no Capítulo IV desta tese. A modificação realizada na superfície do GCE com Al₂O₃, proporcionou ação catalítica para a molécula de TNT além de aumento de corrente, sensibilidade e também mostrou sensível para a detecção de oxigênio dissolvido, e que o mesmo não interfere na redução eletroquímica do TNT, demonstrando assim, que a superfície do GCE modificada com Al₂O₃ também é favorável na detecção de moléculas que sofrem redução.

Os estudos sequenciais foram realizados para diferentes moléculas de antioxidantes e em amostras de alimentos, como chá e vinho. Este terceiro trabalho realizado encontra-se descrito no Capítulo V desta tese. Mediante a diversas análises foi demonstrado que para os testes utilizando a superfície do GCE limpa, é necessário que seja realizada uma limpeza de forma a remover todos os resíduos de α -Al₂O₃ presentes nessa superfície, para que não haja alteração nos resultados obtidos, já que a presença da α -Al₂O₃ contribui de forma significativa na melhora dos parâmetros eletroquímicos. Sendo assim, a modificação do GCE com α -Al₂O₃ foi utilizada para determinação da capacidade e atividade antioxidante das diferentes amostras de alimentos, possibilitando aumento de sensibilidade e detectabilidade para as diversas amostras e analitos avaliados.

Por fim, no último trabalho realizado, que se encontra no Capítulo III desta tese, foram realizados estudos de diferentes fármacos anti-inflamatórios comercialmente disponíveis, sendo eles, naproxeno e ibuprofeno. Tais fármacos foram avaliados por apresentarem estrutura química e mecanismo de oxidação eletroquímica semelhantes. A modificação do GCE com partículas de α -Al₂O₃ proporcionou aumento de corrente e antecipação dos sinais de oxidação de ambos os analitos, sendo um sensor com alta sensibilidade. Os estudos de simulação molecular foram realizados afim de mostrar qual analito interagiu mais com a superfície do GCE modificado com α -Al₂O₃. Estes demonstraram que a maior interação com os sítios de α -Al₂O₃ ocorre para o naproxeno.

Quanto a ordem de apresentação dos trabalhos, decidiu-se colocar os que utilizaram técnicas semelhantes de maneira sequencial, de forma a guiar o leitor e tornar a leitura da tese mais simples. Sendo assim, no primeiro trabalho, descrito no Capítulo II e no último trabalho,

descrito no Capítulo III, utilizou-se das técnicas de voltametria cíclica e amperometria (utilizando o sistema BIA). Quanto aos demais trabalhos apresentados no Capítulo IV e V, sendo o segundo e terceiro trabalhos realizados, respectivamente, foram utilizados somente técnicas voltamétricas (voltametria cíclica, de onda quadrada e de pulso diferencial).

1.2 ÓXIDO DE ALUMÍNIO OU ALUMINA (Al_2O_3)

A alumina ou óxido de alumínio (Al_2O_3) vem sendo utilizado pela humanidade por muitos séculos e foi durante a Segunda Guerra Mundial que a alumina se destacou, graças à diversificação na utilização de materiais cerâmicos. Antes utilizada somente na produção de alumínio, passou a ser utilizada como material base para a fabricação de isoladores de velas de ignição em substituição a porcelana, e na fabricação de equipamentos para laboratórios (CASTRO, 2005). Sendo um dos mais versáteis óxidos cerâmicos, a Al_2O_3 tem sido utilizada em diversas áreas tais como engenharia, áreas biomédicas, produção energética e também na área farmacêutica. Tais aplicações estão diretamente relacionadas às inúmeras propriedades da Al_2O_3 , e estas estão associadas às diferentes fases cristalinas (CARVALHO, 2012).

Acredita-se que existam 15 diferentes fases cristalográficas da Al_2O_3 que passa por diversas transições até a formação da estrutura corundum ou alfa-alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), sendo essa a fase mais estável (LEVIN, I.; BRANDON, 1998). Na literatura é possível encontrar especificamente oito fases cristalográficas para a Al_2O_3 após o processo de calcinação, como pode ser observado na Tabela 1.

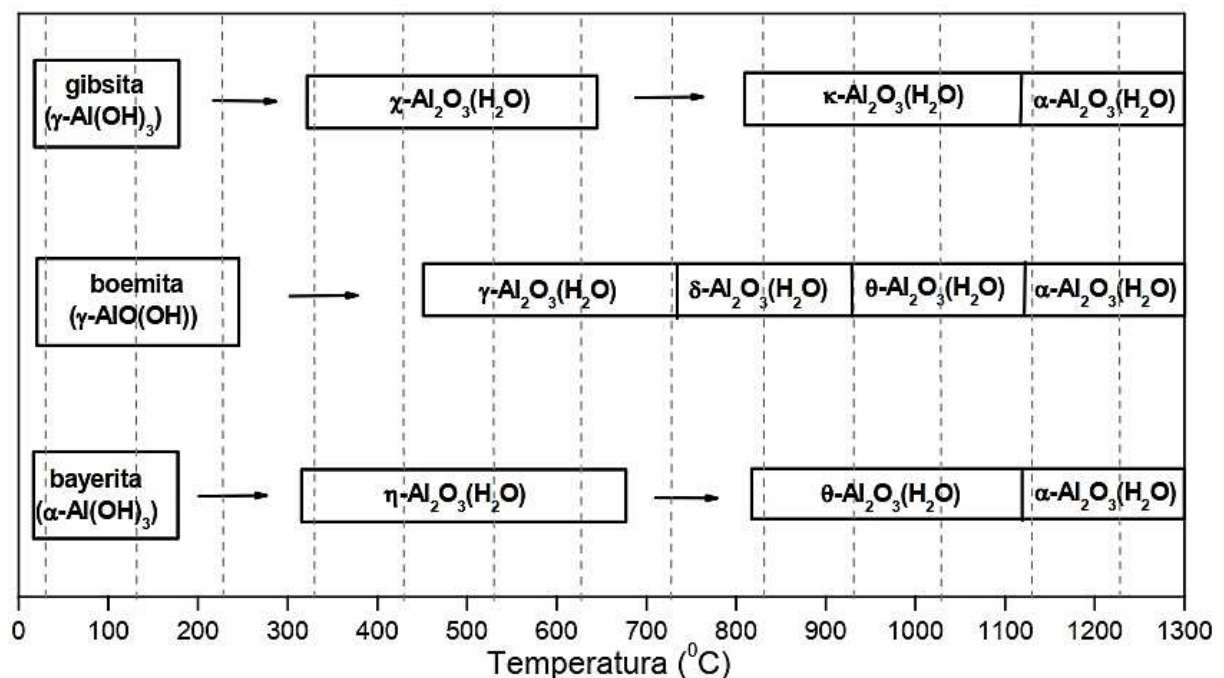
Tabela 1: Fases cristalográficas da alumina calcinada.

Fases	Sistema Cristalino
α	Hexagonal
γ	Tetragonal / Espinélio (cub.)
η	Espinélio (cub.)
δ	Ortorrômbico
	Tetragonal
θ	Monoclínico / Monoclínico
λ	Monoclínico
χ	Cúbica / Hexagonal
κ	Hexagonal

Como dito anteriormente a fase alfa da Al_2O_3 é considerada a fase mais estável em condições ambientes, dentre as demais existentes, que são fases que estão disponíveis na natureza, mas também podem ser sintetizadas. As demais fases da alumina frente a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ são chamados de polimorfos metaestáveis ou aluminas de transição e possuem a mesma composição química. Eles podem ser obtidos através do processo de calcinação de hidróxidos e de alguns outros compostos de alumínio (CARVALHO, 2012).

As aluminas de transição apresentam faixas de temperaturas de estabilidade aproximadas. No diagrama da Figura 1 são apresentadas as fases formadas de acordo com a temperatura de calcinação. Tais fases vão depender da pureza dos materiais usados na produção e também do tratamento térmico. Todas as aluminas de transição são reprodutíveis e estáveis à temperatura ambiente, mas a sequência de transformação não é reversível com a diminuição da temperatura (AL'MYASHEVA et al., 2005).

Figura 1: Diagrama representativo das transformações em diferentes temperaturas resultando em várias fases cristalinas da alumina.



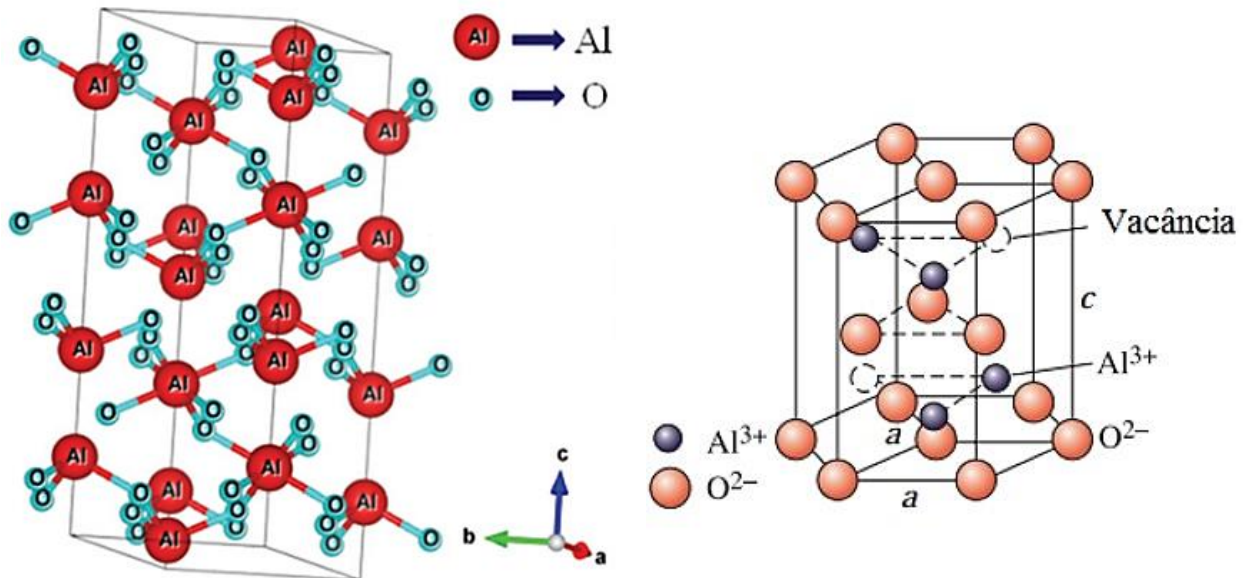
Fonte: Lima 2006 (LIMA, 2006).

Atualmente, a bauxita é a principal matéria prima para a produção de alumina, esse minério é composto por hidratos de alumínio, sendo eles gibbsita ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$), boemita ($\gamma\text{-AlO(OH)}$) e a bayerita ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$), além do ferro e outras impurezas, tais como dióxido de titânio e sílica. A obtenção da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (considerando a escala industrial) consiste em três etapas distintas, sendo elas: remoção das impurezas pela dissolução do alumínio em solução de hidróxido de sódio;

precipitação do alumínio através da passagem de CO_2 e tratamento térmico a $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Durante o tratamento térmico, os hidratos de alumínio passam por uma desidratação e transições de fase, que depende do grau de hidratação, até por fim obter-se a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, sendo a mais estável e resistente termicamente, conforme o esquema apresentado na Figura 1 (CASTRO, 2005).

A alumina de fase alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) se cristaliza no sistema hexagonal-romboédrico, com grupo espacial D_{6h} ou R-3c. Essa estrutura pode ser entendida como sendo formada por um empacotamento hexagonal compacto de O^{2-} , com Al^{3+} ocupando interstícios octaédricos, ou seja, cada átomo de alumínio é circundado por seis átomos de oxigênio formando um octaedro distorcido, resultando em um número de coordenação igual a 6 (LIMA, 2006). A Figura 2 apresenta a estrutura da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Figura 2: Representações esquemáticas da estrutura hexagonal compacta da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Fonte: (GANGWAR et al., 2015; SANTOS, 2016)

A $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ possui propriedades bastante atrativas, dentre estas se destacam a dureza, rigidez, condutividade térmica, estabilidade em temperaturas elevadas e capacidade de isolamento elétrico, além de ser considerada como um dos mais importantes materiais cerâmicos, com uma dureza superada apenas pelo diamante e por compostos sintéticos. Por ter natureza isolante, condutividade térmica moderada e permeabilidade dielétrica baixa, materiais produzidos a partir deste óxido podem ainda ser utilizados na fabricação de substratos eletrônicos para circuitos integrados, além de ser responsável por cerca de 80% das cerâmicas avançadas usadas em aplicações de alta tecnologia (ATKINS, P.; JONES, 2012; CAMPOS, 2016).

1.2.1 Uso da Alumina na Eletroquímica e Eletroanalítica

A Al_2O_3 é muito conhecida e utilizada em laboratórios de pesquisas para o uso rotineiro de limpeza da superfície de diferentes eletrodos de trabalho. Geralmente se faz o uso de uma dispersão aquosa de Al_2O_3 sobre um feltro de polimento, no qual o eletrodo é friccionado manualmente sobre o feltro de polimento com a dispersão (água + Al_2O_3) fazendo movimentos em “formato de oito” e logo em seguida enxaguado com água deionizada, e por último, sonificado em uma solução de etanol e água (50%) utilizando um banho de ultrassom por aproximadamente 5 min para logo em seguida ser usado (ALS CO., [s.d.]; BASI, [s.d.]; MONTES, 2015; ROCHA, 2020). Mesmo sendo bastante conhecida e utilizada no processo de limpeza de superfícies, a utilização da Al_2O_3 como um modificante da superfície de eletrodos de trabalho ainda é pouco explorada e abordada na literatura. A seguir são destacados alguns trabalhos que utilizaram a Al_2O_3 para a modificação da superfície do eletrodo de carbono vítreo.

Zak e Kuwana (1982) relataram o uso de um eletrodo de carbono vítreo (GCE) com a superfície limpa e com o polimento em Al_2O_3 , para estudos voltamétricos de catecol e ácido ascórbico. Para a obtenção da superfície modificada o GCE foi pré-polido utilizando alumina de fase alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) e com três tamanhos diferentes 1,0; 0,3 e 0,05 μm . Após esse polimento o GCE foi colocado em um banho ultrassônico com água destilada, novamente polido em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de 1,0 μm , e em seguida enxaguado com água. Para a obtenção da superfície limpa foi realizado o mesmo procedimento, com exceção da última etapa de polimento. Os resultados obtidos por voltametria cíclica para catecol mostraram que o GCE polido em Al_2O_3 permitiu a melhora nos perfis e aumento da corrente e deslocamento de potenciais para valores menores, cerca de 150 mV. Para o ácido ascórbico a melhora nos parâmetros de corrente e deslocamento de potencial (200 mV) também foram observados. Os autores enfatizam que os melhores resultados obtidos pelo GCE polido em Al_2O_3 estão relacionados com a forte adsorção das espécies na própria Al_2O_3 contida na superfície do GCE e que consequentemente catalisam as reações de oxidação, além disso, a catálise observada possibilita a diferenciação eletroquímica e a análise dos diversos catecóis na presença de ácido ascórbico, o que anteriormente, era muito difícil. Dessa forma os autores concluem que a Al_2O_3 atua como “base” responsável pela catálise e pela melhora nos resultados obtidos. Este foi o primeiro estudo que evidenciou o efeito da Al_2O_3 em eletroanálise e somente 34 anos depois novas investigações foram realizadas, como serão discutidas a seguir no texto.

Thirumalraj *et al.* (2016a) descreveram o comportamento eletroquímico da dopamina em um GCE não modificado (superfície limpa) e com a realização do polimento utilizando Al_2O_3 .

Para o preparo da suspensão empregada no processo de polimento, foi utilizado um pó de Al_2O_3 0,05 μm . A suspensão de Al_2O_3 com água foi preparada com (5 mg/mL). Após o polimento do GCE na suspensão de Al_2O_3 por 10 segundos (tempo otimizado), o GCE foi enxaguado em água desionizada e seco à temperatura ambiente. Para a obtenção do GCE com a superfície limpa, o mesmo foi polido com Al_2O_3 e posteriormente colocado em ultrassonicação leve por 30 segundos em uma mistura de etanol/água. Os resultados utilizando a técnica de voltametria cíclica se mostraram favoráveis para o GCE polido na Al_2O_3 , com aumento de corrente de pico de oxidação e um deslocamento de 217 mV para potenciais menores em relação ao GCE não modificado. Já os resultados utilizando a voltametria de onda quadrada mostraram que o GCE polido em Al_2O_3 foi capaz de detectar a dopamina nas faixas de concentração de 0,15 a 25,25 $\mu\text{mol L}^{-1}$, além de se mostrar seletivo na presença de outras espécies como ácido ascórbico e ácido úrico. O limite de detecção obtido foi de 0,046 $\mu\text{mol L}^{-1}$ com sensibilidade de 3,74 mA $\mu\text{mol L}^{-1} \text{cm}^{-2}$ para a determinação de dopamina. Sendo assim o GCE polido em Al_2O_3 mostrou uma seletividade satisfatória, além da praticidade juntamente com repetibilidade e reprodutibilidade apreciáveis.

Thirumalraj *et al.* (2016b) descreveram pela primeira vez o uso de um sensor seletivo para nitrobenzeno usando um GCE polido em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizando as técnicas de voltametria cíclica e a voltametria de pulso diferencial. Os estudos foram realizados na superfície do GCE limpa e modificada com $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Para o preparo da superfície limpa, o GCE foi primeiramente polido em Al_2O_3 (0,05 μm) e em seguida colocado em uma mistura de etanol/água (1:3 V:V%) e colocada em um banho de ultrassom por 30 segundos. Para o preparo da superfície modificada o GCE foi polido utilizando uma suspensão de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com água (5 mg mL^{-1}), foram estudados diferentes tempos de polimento (0, 5, 10, 15 e 20 segundos) e o tempo de 10 segundos foi otimizado para o preparo da superfície, após o polimento na suspensão de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o GCE foi enxaguado em água e seco à temperatura ambiente. Os resultados obtidos mostraram que o GCE polido com $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostrou-se mais sensível em relação ao GCE não modificado, com respostas de corrente aprimoradas (cerca de 6,5 vezes) e diminuição do potencial de redução do nitrobenzeno. As respostas de voltametria de pulso diferencial foram usadas na determinação de nitrobenzeno e mostraram que os valores de corrente de pico, na redução, são linearmente proporcionais às concentrações de nitrobenzeno variando de 0,5 a 145,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$. O limite de detecção obtido foi de 0,15 $\mu\text{mol L}^{-1}$. O eletrodo modificado com $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ exibiu seletividade apropriada para nitrobenzeno na presença de diferentes nitro-compostos e íons metálicos. A

aplicabilidade do sensor em várias amostras de água revelou que ele pode ser promissor para aplicações práticas. Além disso, o sensor para nitrobenzeno proposto é simples e de baixo custo.

Lin *et al.* (2015) estudaram os processos redox do catecol por voltametria cíclica na faixa de pH de 1,0 a 14,0 fazendo-se uso de um GCE com a superfície limpa e modificado com Al_2O_3 comercial (a fase não foi especificada). O preparo das superfícies limpa e modificada foram realizadas de forma diferente, para a obtenção da superfície limpa o GCE foi polido usando sprays de diamante de tamanhos de partículas decrescentes, já para a modificação do GCE com Al_2O_3 o eletrodo foi pré-polido usando uma pasta de Al_2O_3 com tamanhos de partículas decrescentes (1,0; 0,3 e 0,05 μm), logo em seguida foi submetido a um banho de ultrassom para sonicação e por fim o GCE foi então polido usando Al_2O_3 de 1,0 μm e em seguida enxaguado com água, todos os eletrodos de trabalho foram secos com nitrogênio antes de cada medição. Os resultados obtidos para o GCE modificado com Al_2O_3 se mostraram satisfatórios e sendo destacado que a catálise aparente do processo redox para o catecol foi demonstrada em pH baixo (1 a 7), o que possivelmente é devido à presença de grupos óxidos aceitadores de prótons na superfície da Al_2O_3 , facilitando a transferência de elétrons acoplados a prótons no limite triplo formado pelo eletrodo, a solução e o sólido. Ou seja, o catecol sendo adsorvido na Al_2O_3 e não no GCE, as reações seriam iniciadas no limite triplo formado entre as partículas de Al_2O_3 , a solução e o eletrodo.

Dois diferentes trabalhos também utilizaram as partículas de Al_2O_3 para a modificação do GCE, no entanto, as abordagens utilizadas nos trabalhos foram diferentes. Lin e Compton (2015) desenvolveram um novo método eletroquímico para quantificar as partículas de espécies ativas redox que adsorvem na superfície das partículas individuais de Al_2O_3 (partícula de 1,0 μm). Também demonstraram usando a teoria da difusão de carga sobre a superfície de uma esfera, que as moléculas de catecol são compactadas em uma monocamada sobre a superfície de Al_2O_3 . Poon *et al.* (2015) avaliaram o comportamento voltamétrico do GCE modificado com quantidades de sub-monocamada de Al_2O_3 e de grafeno em relação à reação de dois elétrons e dois prótons do catecol em solução aquosa. Foi observado um comportamento semelhante para os dois sistemas, mesmo que a Al_2O_3 não seja eletronicamente condutora como o grafeno e mesmo que a cobertura da superfície do eletrodo com Al_2O_3 seja pequena, ela é considerada muito eficaz. A oxidação de dois elétrons e dois prótons do catecol no GCE mostrou ser catalisada pela presença de Al_2O_3 e também do grafeno na superfície do eletrodo. Embora o detalhe mecanístico preciso da reação seja necessariamente especulativo, pelo menos em parte, as observações são consistentes com uma estabilização, provavelmente via adsorção, dos radicais semiquinona na superfície dos materiais modificadores. Tal fenômeno poderia

representar uma catálise da transformação geral, mas não um processo "eletrocatalítico", uma vez que a taxa da etapa de transferência de elétrons seria apenas influenciada indiretamente, conclui os autores.

Diante das características satisfatórias obtidas pela modificação da superfície com Al_2O_3 e com poucos trabalhos que abordaram a modificação utilizando essas partículas, a investigação de forma mais detalhada sobre a abordagem da utilização da Al_2O_3 como modificante se torna necessária, além de ser preciso a melhor observação no tamanho e nos tipos de partículas a serem utilizadas. Não há relatos na literatura de trabalhos que tenham estudado de forma detalhada os efeitos do tamanho e das fases das partículas de Al_2O_3 com a elucidação de seus efeitos na modificação de superfícies de sensores. A busca por sensores que tragam vantagens em termos de sensibilidade, seletividade, além de preparo rápido e baixo custo, é de grande importância. Diante disso, diferentes compostos foram investigados neste trabalho da tese sendo compostos fenólicos, fármacos, explosivos e antioxidantes.

1.3 COMPOSTOS INVESTIGADOS

1.3.1 Compostos Fenólicos

Dentre os compostos fenólicos analisados estão catecol, dopamina e TBHQ. Tais compostos foram selecionados para serem estudados baseado em trabalho anterior, no qual diferentes superfícies modificadas com nanotubos de carbono, foram avaliadas frente às diferentes moléculas ([CARDOSO et al., 2015](#)), dentre elas, os três compostos citados. Os compostos fenólicos são definidos como substâncias que possuem anel aromático com um ou mais substituintes hidroxílicos, incluindo seus grupos funcionais ([ANGELO; JORGE, 2007](#)). A diversidade principalmente estrutural desses compostos está relacionada com a grande variedade de combinações que acontecem na natureza. Dentre os efeitos apresentados por esses compostos, há um destaque para sua ação antioxidante. Dentre outros benefícios que podem ser apontados estão as ações antiplaquetária (antitrombótica), antialérgica, antitumoral, antiviral e anti-inflamatória, demonstrando assim que esses compostos são essenciais e por esse motivo sua análise se torna ainda mais necessária, já que seu uso está presente tanto na indústria alimentícia como farmacêutica. Por outro lado, estes compostos podem apresentar alguns efeitos negativos, já que podem ser tóxicos para as plantas e animais, além de penetrarem com facilidade na pele e membranas celulares. Por isso, esses compostos têm sido definidos como poluentes, já que

são tóxicos e persistentes no ambiente (ANGELO; JORGE, 2007; FARHAT et al., 2009; FERRERES et al., 2011; WETTASINGHE, M.; SHAHIDI, 1999).

O catecol (CT), conhecido também como pirocatecol, afeta a imunidade da medula óssea tanto sozinho ou quando combinado com a hidroquinona (HQ). A exposição oral ao CT causa efeitos teratogênicos em fetos, possuindo também efeito carcinogênico (ANDERSEN, 1997). É também uma importante matéria prima para indústrias de fotografia, tintas, cosméticos e ainda em indústrias químicas e farmacêuticas (WANG et al., 2012), sendo considerado assim um efluente destas indústrias. Devido a sua alta toxicidade, este composto é considerado um poluente ambiental pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) e a União Europeia (UE) (AHAMMAD et al., 2011).

A dopamina (DP) é um neurotransmissor que pertence à classe das catecolaminas, sendo sintetizada por certas células nervosas e responsável pela comunicação entre os neurônios, pelas sensações de euforia, prazer, coordenação motora e à motivação sexual. Precursora metabólica da adrenalina e da noradrenalina, age em receptores específicos presentes no sistema nervoso central, nos vasos mesentéricos, renais e coronárias. Níveis atípicos (altos) da DP podem causar doenças como Alzheimer e mal de Parkinson (CALIXTO et al., 2014; WIGHTMAN et al., 1988). Dessa forma, a DP exerce um papel importante nas atividades funcionais do sistema nervoso central, cardiovascular e hormonal, além de contribuir para o regulamento de funções cognitivas como estresse, comportamento e atenção (SAJID et al., 2016).

O *terc*-butil hidroquinona (TBHQ) é um antioxidante alimentício que foi introduzido em 1972, sendo mais conhecido como antioxidante para óleos e gorduras. O uso desse antioxidante em alimentos é limitado devido a alguns problemas como redução no nível de hemoglobina e a hiperplasia de células basais, que foram atribuídos principalmente à presença do TBHQ em produtos de consumo. Seu uso é controlado e regulamentado no Brasil pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), sendo que a concentração máxima permitida de TBHQ é de 200 mg/kg de produto, já em outros países como Canadá e União Européia, seu uso não é permitido (FREIRE, 2015).

1.3.2 Fármacos

Os fármacos estudados foram o naproxeno (NPX) e o ibuprofeno (IBF) e ambos se encaixam no grupo de medicamentos anti-inflamatórios. O NPX além das propriedades anti-inflamatórias também é antipirético, indicado principalmente para tratar doenças como como artrite reumatoide, osteoartrite e artrite juvenil, ou espondilite aquilosa (ELSINGHORST et

al., 2011; SUN et al., 2009), sendo muito útil para aliviar dores leves a moderadas, no entanto, a administração excessiva desse medicamento pode levar a manifestações tóxicas, tais como erosão gastrointestinal, sangramento e alterações patológicas no córtex renal, túbulos e papilas (DAMIANI et al., 2002). Sendo um medicamento de consumo amplo e devido à sua eliminação inadequada, quantidades consideráveis (concentração – mg/L) foram encontradas em águas naturais e em estação de tratamento de efluentes de esgoto (ARANY et al., 2013). O IBF também é amplamente utilizado no tratamento de artrite reumatóide, doenças degenerativas das articulações e outras doenças inflamatórias reumáticas. Sua eliminação ocorre principalmente pela urina: cerca de 90% do fármaco e seus metabólitos são excretados por esta via (DAVIES, E.; AVERY, 1971). Por esses motivos, ambos os medicamentos podem ser considerados como poluentes, já que após o consumo e sua ação são eliminados pelo organismo.

1.3.3 Explosivos

O 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) foi um composto analisado também neste trabalho devido à sua importância forense e suscetibilidade à redução eletroquímica. O TNT foi o único composto avaliado na redução eletroquímica, já os demais compostos, foram explorados em sua oxidação. O TNT é o nitrocomposto mais comumente utilizado em explosivos comerciais, tais explosivos são substâncias ou misturas de substâncias suscetíveis a decomposição química brusca e violenta na presença de estímulos térmicos, elétricos ou mecânicos, o que libera grande quantidade de gases sob alta temperatura e pressão, sendo utilizados em ataques terroristas, combates militares e implosões de edifícios, tais compostos tem em sua composição principal nitroaromáticos, nitraminas e ésteres de nitratos (O'MAHONY, A. M.; WANG, 2013). A importância da determinação de explosivos envolve principalmente a segurança e também a problemática ambiental, já que o TNT é um contaminante de potencial tóxico para o solo e também água, desta forma estudos que buscam sua determinação são importantes (RABENECKER, P.; PINKWART, 2009).

1.3.4 Antioxidantes

Os antioxidantes avaliados neste trabalho foram seis diferentes compostos, sendo eles, ácido caféico, ácido gálico, ácido clorogênico, catequina, rutina e quercetina. Antioxidantes são moléculas capazes de impossibilitar a oxidação de outras moléculas ou limitar a velocidade com que essa reação ocorra. Eles são considerados agentes essenciais no combate aos radicais

livres e também na prevenção dos danos causados por eles. Os radicais livres são espécies bastante reativas formadas no organismo durante os processos enzimáticos do metabolismo e que estão diretamente relacionados com doenças como câncer, diabetes, doenças cardiovasculares, doenças autoimunes, distúrbios neurodegenerativos, envelhecimento, hipertensão, Parkinson, Alzheimer, síndrome do desconforto respiratório agudo e outras doenças (BLASCO; GONZÁLEZ; ESCARPA, 2004; JAITAK et al., 2010; KUMAR, K. S.; GANESAN, K.; RAO, 2008; RATNAM et al., 2006; SUH et al., 2011; TAKASHIMA et al., 2012). A capacidade que os antioxidantes tem de inibir a ação dos radicais livres é chamada de atividade ou capacidade antioxidante, sendo medida entre uma solução antioxidante, que pode ser composta por uma mistura de compostos antioxidantes, e os radicais livres. A atividade antioxidante desses compostos está diretamente relacionada com suas propriedades redutoras e com sua estrutura química, que desempenham a importante função de neutralizar e sequestrar os radicais livres. Dessa forma, a capacidade antioxidante é definida como a quantidade de um radical livre que pode ser eliminado por amostra e sua determinação é de grande importância (PISOSCHI; CIMPEANU; PREDOI, 2015; SOUSA et al., 2007).

Para a avaliação dos diversos analitos citados, foi necessária primeiramente a investigação da superfície do eletrodo de trabalho modificada com Al_2O_3 , sendo esta superfície considerada quimicamente modificada.

1.4 ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS

O termo eletrodo quimicamente modificado (CME, do inglês, *chemically modified electrode*) e sua definição foram introduzidos na eletroquímica em 1975 por Moses, Wier e Murray (1975) e são definidos como eletrodos com espécies químicas ativas imobilizadas em sua superfície. Os autores descrevem procedimentos sintéticos de superfície pelos quais, por meio de química de silano, os ligantes, amina, piridil e etilenodiamina podem ser ligados a eletrodos SnO_2 , resultando nos chamados eletrodos quimicamente modificados.

O principal propósito da alteração da superfície com espécies imobilizadas foi pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução, como uma forma de alterar a reatividade e seletividade do eletrodo e levando a várias aplicações, além da utilização de agentes (modificantes) para facilitar a transferência eletrônica (LIU, S.; JU, 2003; SHAHROKHIAN et al., 2004), realizar o uso de agentes que possam promover a pré-concentração de traços de moléculas ou íons em soluções para análises quantitativas (GONZÁLEZ, P.; CORTÍNEZ, V. A.; FONTÁN, 2002).

O eletrodo base (substrato) e o modificador químico são as partes que compõem um eletrodo quimicamente modificado e quanto a sua preparação é definida pelas características analíticas almejadas do sensor. Alguns fatores são importantes e devem ser considerados na preparação destes eletrodos, sendo que o eletrodo base deve apresentar características eletroquímicas adequadas, além de ser viável para o método de modificação de interesse. Os materiais convencionais mais aplicados incluem-se os eletrodos metálicos como ouro, platina e mercúrio, e eletrodos a base de carbono como carbono vítreo, pasta de carbono, fibras de carbono, diamante dopado com boro entre outros (SOUZA, 1997).

Para a modificação da superfície do substrato são utilizados diferentes métodos, dentre eles ligação covalente, adsorção, e o recobrimento com filmes poliméricos ou materiais compósitos, sendo os dois últimos considerados mais importantes para serem empregados. A metodologia utilizada na ligação covalente consiste no modificador se ligar covalentemente aos grupos funcionais presentes na superfície do substrato (eletrodo), sendo assim um método que demanda de mais tempo para ser realizado (MOSES, P. R.; WIER, P.; MURRAY, 1975; MUSAMEH et al., 2002). Já o método de adsorção consiste na dispersão do agente modificador em um solvente apropriado, e na exposição, em geral por imersão, do eletrodo à esta solução ou gotejamento sobre a superfície do eletrodo seguida da evaporação do solvente (*drop casting*). A metodologia de modificação de eletrodo por adsorção é muito empregada, devido principalmente à sua simplicidade e eficiência em muitos casos (MUSAMEH et al., 2002).

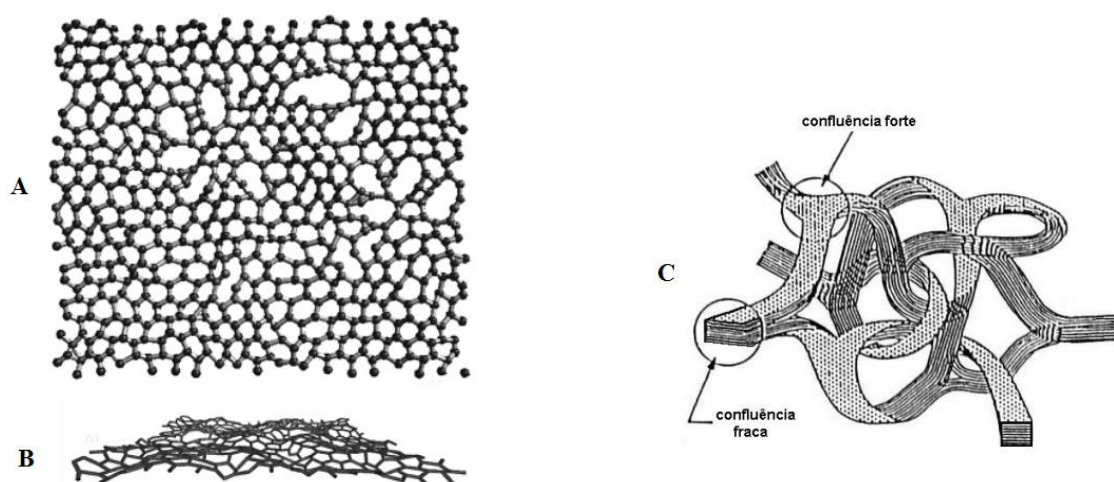
1.4.1 Eletrodo de Carbono Vítreo

O eletrodo de carbono vítreo GCE (*glassy carbon electrode*) se destaca entre os demais eletrodos pelas excelentes propriedades como a alta estabilidade térmica e alta resistência à ataques químicos, bem como poros de pequenas dimensões, taxa de oxidação baixa e ainda se caracteriza como um material praticamente impermeável a gases e líquidos (DEKANSKI et al., 2001). Ele se encontra incluso na categoria dos materiais não-cristalinos (que não apresentam um arranjo de átomos bem definido e não possuem ordem a longa distância).

A preparação do carbono vítreo é realizada por meio do aquecimento de uma resina polimérica (fenol-formaldeído) pré-moldada; tal aquecimento é programado e cuidadosamente controlado e realizado em atmosfera inerte. O processo de carbonização é efetuado lentamente ao longo de temperaturas que vão de 300 a 1200 °C, para assegurar a eliminação de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio (WANG, 2001).

A estrutura do carbono vítreo é formada predominantemente por átomos de carbono com hibridização sp^2 , apresentando até 10% dos átomos de carbono com hibridização sp^3 e alguns de hibridização sp . Sua estrutura envolve fitas finas emaranhadas de folhas de grafite na forma de ligações cruzadas, como é apresentado na Figura 3, juntamente com a representação esquemática do plano basal para o carbono vítreo (FAGAN et al., 1985; KOIVUSAARI et al., 2000).

Figura 3: Representação estrutural esquemática de um plano basal do carbono vítreo, (A) visão frontal; e (B) visão lateral e sua estrutura em (C).



Fonte: Adaptado de Jenkins 1976 (JENKINS et al., 1976) e O'Malley 1998 (O'MALLEY et al., 1998).

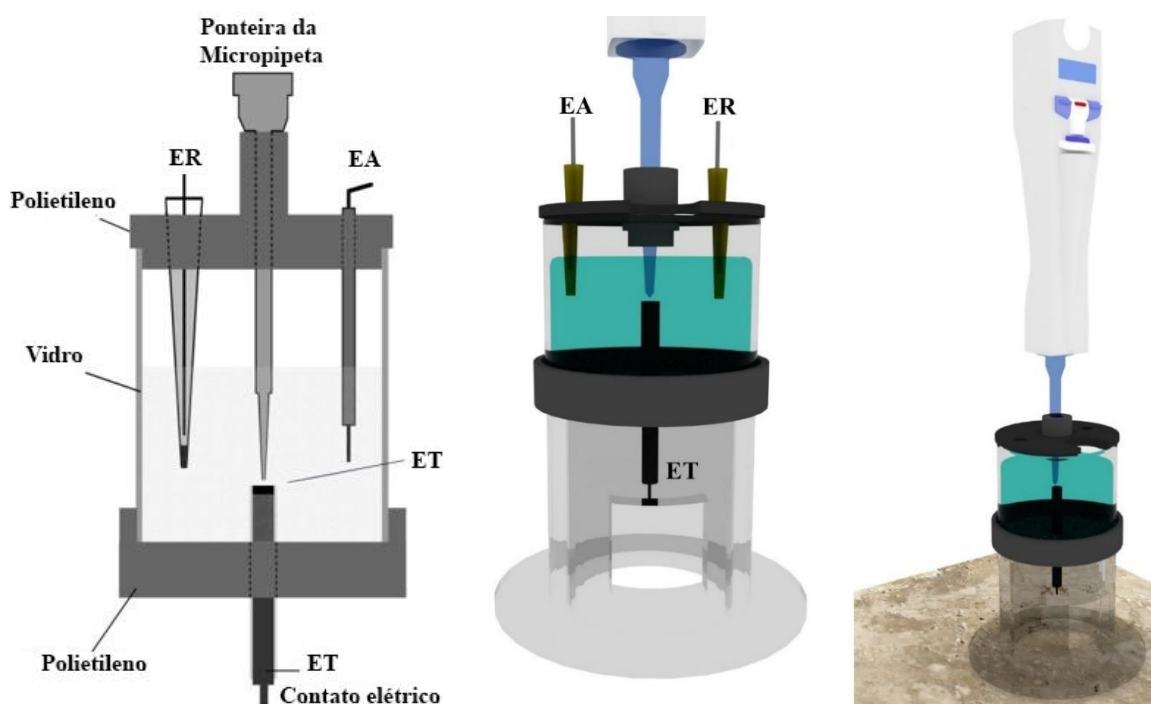
O eletrodo de carbono vítreo se destaca devido às suas excelentes propriedades mecânicas e elétricas, possui ampla janela de potencial, é quimicamente inerte (resistência a solventes) e possui uma performance relativamente reprodutível, por isso é um dos eletrodos mais populares e frequentemente utilizado nas análises eletroquímicas e eletroanalíticas (WANG, 2001).

1.5 SISTEMA DE ANÁLISE POR INJEÇÃO EM BATELADA (BIA)

No início da década de 90, em 1991, Wang e Taha (1991) propuseram e introduziram um método de análise designado como análise por injeção em batelada (BIA do inglês *Batch Injection Analysis*) com o objetivo de aperfeiçoar as análises eletroanalíticas. Esse sistema consiste em um recipiente no qual pequenos volumes do analito são injetados diretamente sobre a superfície de um eletrodo de trabalho, com o auxílio de uma micropipeta. Neste sistema o eletrodo de trabalho fica imerso em um grande volume de solução e é posicionado em uma configuração “wall jet”, no qual as soluções são injetadas diretamente sobre a sua superfície.

A Figura 4 apresenta os esquemas de uma célula BIA que geralmente é utilizada nos trabalhos científicos, à direita em duas dimensões com destaque ao interior da célula, enquanto que os outros dois esquemas em representação 3D mostram o esquema da célula com o posicionamento da pipeta eletrônica na célula juntamente com um suporte de apoio para a célula BIA.

Figura 4: Representações do Sistema BIA com detecção eletroquímica. Corpo da célula em vidro; tampa superior e base inferior de polietileno; eletrodo de trabalho (ET); eletrodo de referência (ER); eletrodo auxiliar (EA); ponteira de micropipeta para injeção.



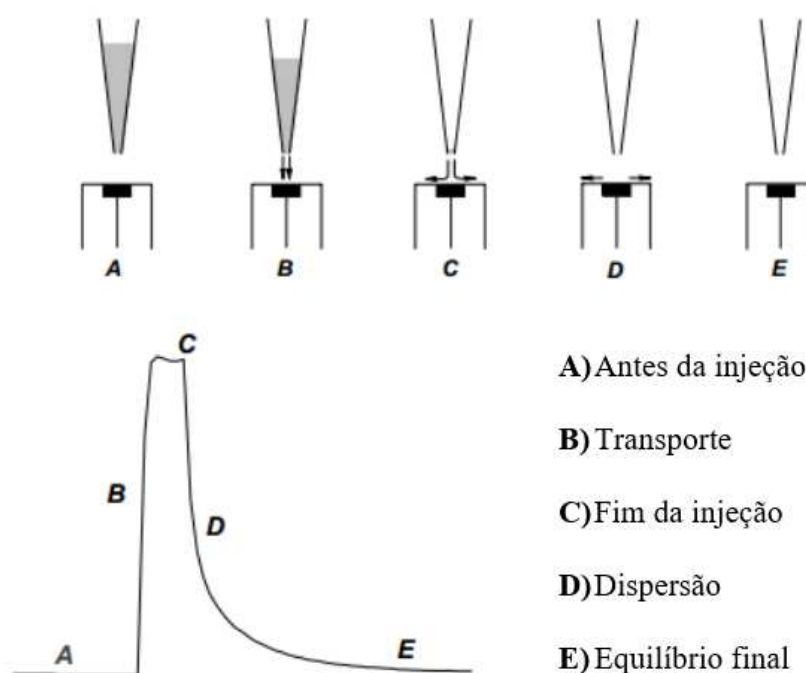
Fonte: Adaptado de Silva 2012 (SILVA et al., 2012) e adaptada de Lima (LIMA et al., 2019a).

Como pode ser observado na Figura 4, o eletrodo de trabalho é posicionado de forma invertida em relação à posição normalmente utilizada em células eletroquímicas, ou seja, é disposto de forma contrária em relação à pipeta de onde são realizadas as injeções. Para a realização das injeções normalmente são utilizadas micropipetas convencionais ou eletrônicas (WANG et al., 1992). As micropipetas eletrônicas são mais vantajosas no uso por fornecerem maior precisão, já que as condições de volume e velocidade são programadas anteriormente ao uso. O eletrodo de trabalho, posicionado no orifício central e na base da célula BIA, é ajustado de forma que a distância entre este e a ponteira da micropipeta sejam sempre as mesmas, sendo a ponteira da micropipeta posicionada em direção oposta ao eletrodo, em um orifício central localizado na tampa superior, no qual estão dispostos também o eletrodo de referência e auxiliar

(SILVA, 2012). Por fim, a solução do eletrólito suporte é adicionada em volume suficiente para que os três eletrodos tenham contato elétrico entre si.

A Figura 5 exibe as etapas para a aquisição do sinal analítico antes e depois da injeção das soluções padrão ou amostra no sistema BIA, considerando o modo de detecção amperométrica.

Figura 5: Etapas do sinal analítico antes e após a adição do analito



Fonte: Quintino, 2003 (QUINTINO, 2003).

Com base na Figura 5, em (A) tem-se o estado antes da injeção, em que observa-se a corrente constante que é referente ao eletrólito suporte e com a ausência de transferência eletrônica na superfície do eletrodo; em (B) tem-se o início da injeção, o momento em que a solução contida na pipeta é injetada na superfície do eletrodo (transporte mecânico), o que causa o aumento abrupto de corrente faradaica, que é referente às etapas de oxidação ou redução do analito; em (C) acontece o final da injeção, em que ocorre o último contato da solução injetada com a superfície do eletrodo. Nesse momento são alcançados os valores máximos de corrente que permanecem constantes por um pequeno período de tempo; em (D) ocorre o início da diluição (dispersão) da solução que foi injetada no eletrólito suporte, havendo assim uma queda abrupta nos valores de corrente; em (E) o analito injetado já se encontra diluído totalmente no eletrólito suporte, reestabelecendo as condições iniciais anteriormente às injeções. O sistema BIA com detecção amperométrica apresenta condições específicas como o volume total da

célula que pode variar comumente de 10 a 200 mL, os volumes de injeção variam de acordo com as configurações da pipeta eletrônica e devem ser otimizados para as análises. Quanto à distância do eletrodo com a ponteira da micropipeta deve ser mantido a aproximadamente 2-3 mm e deve ser fixada criteriosamente para evitar possíveis perturbações do sistema, além de evitar sinais indesejáveis (SILVA, 2012).

Diante disso, o sistema de análise por injeção em batelada (BIA) vem sendo estudado por viabilizar diversas vantagens dentre elas, elevada frequência analítica (análises rápidas), baixo consumo de amostras e reagentes, menor contaminação do eletrodo de trabalho, sensibilidades e repetibilidades promissoras, além dos baixos custos dos componentes do sistema, sendo possível sua miniaturização, para aplicação em diversos locais (SILVA, 2012). O sistema BIA tem sido bastante utilizado, proporcionando as diversas vantagens citadas anteriormente (CARDOSO et al., 2015; LIMA et al., 2017, 2019a; MONTES et al., 2014, 2015, 2016; STEFANO et al., 2012, 2014, 2017), além destes ainda há diversos trabalhos que utilizaram desse sistema e que demonstraram os seus diferentes benefícios que foram aqui descritos.

**CAPÍTULO II: INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA (MORFOLOGIA) DAS
NANOPARTÍCULAS DE ALUMINA NA OXIDAÇÃO ELETROCATALÍTICA DE
CATECOL, DOPAMINA E TBHQ.**

2.0 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho tem como objetivo geral investigar o efeito da morfologia e estrutura de nanopartículas de Al_2O_3 utilizadas para a modificação, por polimento, dos eletrodos de carbono vítreo, ouro e platina frente à detecção eletroquímica de compostos fenólicos, incluindo catecol, dopamina e o antioxidante *terc*-butil-hidroquinona (TBHQ), utilizando as técnicas de voltametria e amperometria (empregando o sistema BIA).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar as diferentes partículas de Al_2O_3 por microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica, difração de raio X e analisar a área específica (BET) dessas partículas;
- Utilizar o eletrodo de carbono vítreo como sensor base para avaliar a modificação das diferentes nanopartículas de Al_2O_3 frente à detecção dos analitos, catecol, dopamina e TBHQ, avaliando a melhor resposta voltamétrica e maior sensibilidade em função da modificação;
- Avaliar o efeito da modificação das superfícies dos eletrodos de carbono vítreo, platina e de ouro frente à partícula de Al_2O_3 que obtiver os melhores resultados, avaliando a resposta dos analitos catecol, dopamina e TBHQ, para a escolha do melhor eletrodo de trabalho a ser utilizado nas análises, e por fim comparar os resultados obtidos com as superfícies não modificadas (limpas);
- Utilizar o sistema BIA com detecção amperométrica para a avaliação do desempenho do eletrodo modificado com Al_2O_3 (estabilidade e sensibilidade analítica), realizando as determinações dos analitos, catecol, dopamina e TBHQ;
- Avaliar as propriedades das partículas de Al_2O_3 de acordo com os resultados eletroquímicos obtidos.

3.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 REAGENTES

Todas as soluções foram preparadas utilizando água deionizada do sistema de purificação Milli Q Plus da Millipore, resistividade $> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, (Bedford, MA, EUA). Os reagentes utilizados para o preparo de todas as soluções foram de pureza analítica (PA), não havendo, portanto, a necessidade de purificação prévia. Na Tabela 2 são listados todos os reagentes que foram utilizados, a sua procedência e também a sua pureza.

Tabela 2: Reagentes utilizados para o desenvolvimento deste trabalho e suas respectivas procedências e purezas.

Reagentes	Procedência	% (m/m) / Pureza
Ácido perclórico	Reagen	70%
Ureia	Sigma Aldrich	(99 - 100%)
Ácido cítrico	Sigma Aldrich	99%
Cloreto de potássio	Proquimios	PA
Catecol	Acros	$> 99\%$
Dopamina	Sigma Aldrich	$> 99\%$
Terc-butil-hidroquinona - TBHQ	Sigma Aldrich	$> 98\%$
Alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) - $0,3 \mu\text{m}$	Buehler	-
Alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) - $5,0 \mu\text{m}$	Buehler	-
Alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) - $0,0058 \mu\text{m}$	Sigma Aldrich	-
Nitrato de alumínio - ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$)	Sigma Aldrich	98%
Nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados (F-MWCNT) (diam. = $6\text{-}9 \text{ nm}$ e comp. = $5 \mu\text{m}$)	Sigma Aldrich	$> 95\%$

3.2 SOLUÇÕES

A solução de ácido perclórico (HClO_4) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizada como eletrólito suporte para a diluição de todas as soluções padrão dos analitos e também para o preenchimento da célula BIA (sistema utilizado durante as análises) baseado em estudos prévios ([CARDOSO et](#)

al., 2015; LIMA et al., 2019a; STEFANO et al., 2017). As soluções padrão dos analitos, catecol, dopamina e TBHQ, e as respectivas diluições foram realizadas diariamente, anteriormente à realização dos experimentos.

3.3 SÍNTESE DA ALUMINA

3.3.1 Síntese das γ -Al₂O₃ e θ -Al₂O₃

Os precursores foram obtidos a partir da adição de 0,1 mmol de Al(NO₃)₃ em 70 mL de água destilada sob agitação constante. Após dissolução completa 1,0 mmol de ureia foi adicionada. A solução final foi transferida para uma autoclave e, em seguida, selada e colocada no equipamento hidrotérmico de microondas, sendo aquecidas a 140 °C por 2 min. O precipitado foi lavado várias vezes com água deionizada e etanol e seco em atmosfera de ar. Os precursores γ -AlOOH preparados foram tratados a 600 °C e 1000 °C por 15 min em um forno de microondas para obter nanoestruturas γ -Al₂O₃ e θ -Al₂O₃, respectivamente.

3.3.2 Síntese da α -Al₂O₃

Para a síntese das nanoestruturas de α -Al₂O₃, 1,3 mmol de ácido cítrico e 0,3 mmol de Al(NO₃)₃ foram adicionados em água com agitação constante e aquecimento a 70 °C até a formação de citrato de alumínio. A resina foi tratada a 350 °C por 30 min. O pó obtido foi calcinado a 1100 °C por 2 h para gerar as nanoestruturas α -Al₂O₃.

3.4 ELETRODOS DE TRABALHO, REFERÊNCIA E CONTRA ELETRODO

Um sistema de três eletrodos distintos foi utilizado em todos os experimentos. Como eletrodo auxiliar (contra eletrodo) foi utilizado um fio de platina; como eletrodo de referência foi utilizado um eletrodo miniaturizado de Ag/AgCl/KCl 3 mol L⁻¹ (PEDROTTI; ANGNES; GUTZ, 1996) construído no próprio laboratório. Como eletrodo de trabalho foram utilizados três eletrodos diferentes, sendo eles, eletrodo de carbono vítreo (GCE), eletrodo de ouro e eletrodo de platina (todos contendo Ø = 1,6 mm de diâmetro e foram adquiridos da BAS Inc. - West Lafayette, EUA). Tais eletrodos foram utilizados nas análises sem modificação e com a modificação proposta neste trabalho.

3.4.1 Preparação e Modificação da superfície dos Eletrodos de Trabalho

A limpeza dos eletrodos de trabalho foi realizada sempre anteriormente e posteriormente às análises. Esse procedimento foi feito de forma manual, efetuando movimentos em “forma de oito”, sobre a superfície de um feltro de polimento (espécie de pano macio, aveludado), contendo uma dispersão de alumina em pó, α - Al_2O_3 comercial, ($0,3\ \mu\text{m}$) e água deionizada. Após esse polimento os eletrodos de trabalho foram lavados de forma abundante com água deionizada e seco em seguida, com um papel macio.

As superfícies limpas ou não modificadas dos eletrodos foram obtidas a partir do polimento (movimentos efetuados em “forma de oito”) sobre a superfície de feltro limpa (sem a presença de Al_2O_3), contendo somente água deionizada. Em seguida os eletrodos foram colocados em uma solução de 1:1 (v/v) água/etanol e submetidos a sonicação em um banho de ultrassom, por 10 min. Essa etapa de limpeza foi realizada de forma a garantir a total remoção de resquícios de Al_2O_3 da superfície dos eletrodos de trabalho. Após esses procedimentos o eletrodo foi colocado na célula eletroquímica para as análises.

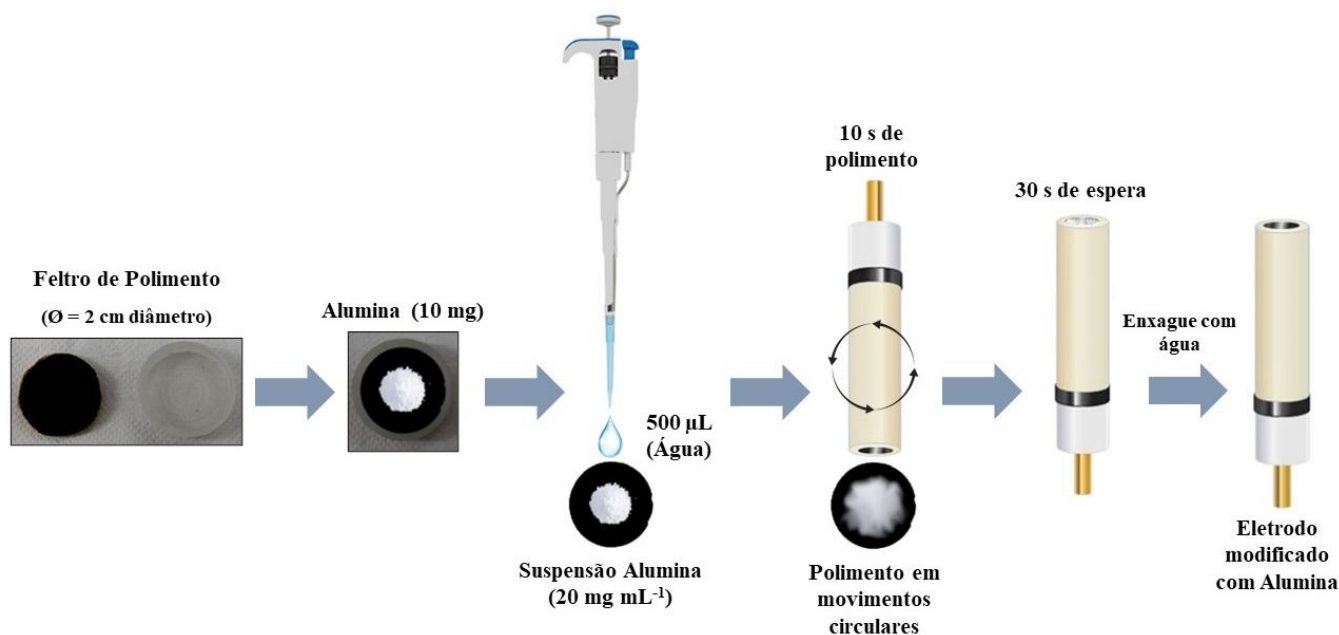
Para a modificação da superfície com as diferentes partículas de alumina (α , θ , γ - Al_2O_3 e α - Al_2O_3 comercial) foi utilizado um feltro de polimento ($\varnothing = 2\ \text{cm}$ de diâmetro) contendo uma suspensão de Al_2O_3 $20\ \text{mg mL}^{-1}$ (10 mg de Al_2O_3 e $500\ \mu\text{L}$ de água deionizada), sendo que para cada Al_2O_3 foi utilizado um feltro de polimento novo. A superfície dos eletrodos foi polida utilizando movimentos circulares (anti-horários), mantendo a superfície do eletrodo voltada paralelamente ao feltro de polimento, esse processo foi realizado durante 10 segundos. Após o tempo de polimento, a suspensão de água com Al_2O_3 foi mantida sobre a superfície do eletrodo por 30 segundos (tempo de repouso), posteriormente foi limpo (lavado) com água deionizada e seco à temperatura ambiente. Em seguida, o eletrodo modificado foi colocado na célula eletroquímica para as análises. O tempo de polimento (5 a 30 s) e o tempo de repouso (10 a 600 s) foram investigados.

Após os processos de limpeza (eletrodo não modificado) e modificação da superfície dos eletrodos, foi realizada a ativação da superfície do mesmo, realizando voltamogramas cíclicos somente em eletrólito, até que varreduras reprodutíveis fossem obtidas (normalmente cinco ciclos voltamétricos).

Para os testes realizados com nanotubos de carbono, o procedimento de modificação utilizado foi o mesmo descrito anteriormente, para a modificação do eletrodo com Al_2O_3 , ou seja, no procedimento de modificação, substituiu-se a Al_2O_3 pelos nanotubos de carbono (mantendo inclusive a mesma massa e volume de suspensão).

A Figura 6 mostra a representação do esquema utilizado para a modificação dos eletrodos de trabalho.

Figura 6: Esquema do procedimento realizado para a modificação dos eletrodos de trabalho com as nanopartículas de Al_2O_3 e também com nanotubos de carbono.



Fonte: A autora

3.5 INSTRUMENTAÇÃO

3.5.1 Medidas Eletroquímicas

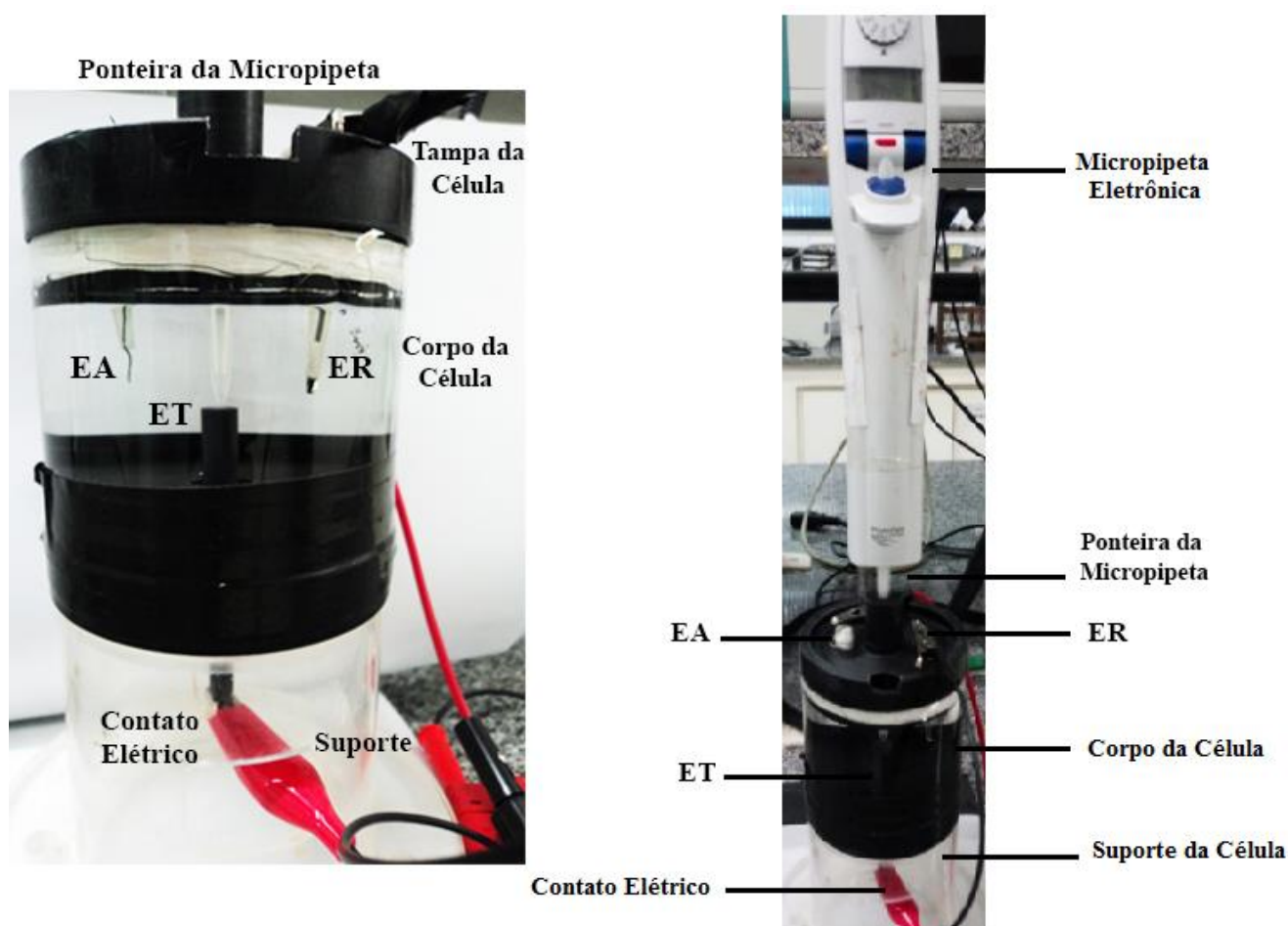
As medidas eletroquímicas de amperometria e voltametria foram todas realizadas utilizando um potenciostato μ -Autolab Tipo III (Eco Chemie, Utrecht, Holanda) interfaceado a um computador e controlado pelo software NOVA 1.11, responsável pela aquisição e tratamento dos dados. Todas as análises voltamétricas e amperométricas foram realizadas à temperatura ambiente e na presença de oxigênio dissolvido ($\sim 25^\circ\text{C}$).

Neste trabalho também foram utilizados, uma balança analítica Shimadzu®, modelo AUY220 com precisão de $\pm 0,1 \text{ mg}$; um banho ultrassônico Unique®, modelo 1400 A, utilizado para a limpeza dos eletrodos de trabalho; um pHmetro de bancada Bel Engineering® modelo PHS3BW, com precisão de $\pm 0,01 \text{ pH}$, para o ajuste de pH das soluções empregadas como eletrólito e uma micropipeta eletrônica (Eppendorf® Multipette stream).

3.5.1.1 Sistema BIA

Para as análises por amperometria utilizou-se uma célula eletroquímica – célula BIA, construída no próprio laboratório. O aparato utilizado para as determinações encontra-se esquematizado na Figura 7.

Figura 7: Imagens reais da (A) Célula eletroquímica “wall jet” para sistema BIA; (B) Pipeta eletrônica posicionada na célula BIA, conformação utilizada durante as medidas eletroquímicas.



Fonte: Adaptado de Lima, 2017 ([LIMA, 2017](#)).

A célula eletroquímica BIA constitui-se basicamente por um corpo de vidro e uma tampa inferior e superior de polietileno. A tampa inferior (base) é fixa para evitar quaisquer vazamentos, possuindo um único orifício central, no qual é posicionado o eletrodo de trabalho. O eletrodo de trabalho é colocado invertido, ou seja, em direção oposta à da injeção, essa configuração é chamada de “wall jet”, no qual as injeções das soluções de análise são realizadas diretamente na superfície do eletrodo de trabalho. Já tampa superior é móvel e contém três

orifícios, um central e dois orifícios laterais. A abertura central permite o posicionamento da ponteira da micropipeta eletrônica, que é mantida a uma distância de aproximadamente 2 mm da superfície do eletrodo de trabalho. Os outros dois orifícios laterais são para o posicionamento do eletrodo auxiliar e de referência, dispostos paralelamente à ponteira da micropipeta eletrônica. A célula BIA possui a capacidade para um volume de aproximadamente 200 mL, essa quantidade de eletrólito suporte adicionada é suficiente para permitir que os três eletrodos (trabalho, referência e auxiliar) estabeleçam contato elétrico entre si. Para a acomodação da célula BIA um suporte de acrílico foi construído no próprio laboratório, de forma a manter a célula BIA fixa (em uma mesma posição), permitindo melhor desempenho durante os experimentos.

Para a realização das injeções foi utilizada uma micropipeta eletrônica (Eppendorf® Multipette stream), esta fornece maior precisão em relação micropipetas convencionais, pois as condições de volume e velocidade de injeção são selecionadas de forma eletrônica (WANG, J.; CHEN, L.; ANGNES, L.; TIAN, 1992). A micropipeta eletrônica utilizada dispunha de oito velocidades diferentes de 17 a 370 $\mu\text{L s}^{-1}$ (baseado na ponteira utilizada - 1 mL), as quais são correspondentes às quantidades de solução que são injetadas por segundo.

Para as análises voltamétricas foi utilizada uma célula convencional de vidro (béquer) com capacidade para um volume de 10 mL.

3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução das nanopartículas de Al_2O_3 na forma de pó foram realizadas empregando um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FE-SEM, Zeiss Supra35) operado a 5 kV. Já as imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície do GCE não modificada e modificada com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial, foram obtidas utilizando um microscópio Vega 3 LMU (TESCAN, Brno-Kohoutovice, República Tcheca), operado a 20 kV. Para a obtenção dessas imagens foram utilizados eletrodos tarugo (semelhantes aos eletrodos em formato de disco – mesma composição e mesmo tamanho do disco) e o processo de modificação realizado foi o mesmo utilizado para os eletrodos de carbono vítreo (bastão), como descrito no item 3.4.1.

3.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As caracterizações por difração de raios X foram realizadas utilizando um difratômetro Shimadzu XRD 6000, usando como fonte de radiação, $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) com tensão 40 kV e 40 mA em um intervalo de 10 a 80° no modo 2 θ . As análises foram realizadas com as amostras das nanopartículas de Al_2O_3 na forma de pó.

3.8 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (BET)

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 foram realizadas a uma temperatura de -196 °C, usando uma área de superfície NOVAtouch e o software Quantachrome TouchWin (versão 1.1.). As áreas superficiais específicas foram calculadas utilizando o método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) ([BARRETT, et al., 1951](#); [BRUNAUER, et al., 1938](#)). Todas as amostras de Al_2O_3 utilizadas (na forma de pó) foram desgaseificadas a vácuo, a 90 °C durante 3 h para obtenção dos valores de área superficial.

3.9 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

As análises de microscopia de força atômica foram realizadas utilizando um equipamento em modo dinâmico (não contato), Shimadzu, modelo SPM 9600, (Kyoto, Japão), com uma ponteira de silicone (BudgetSensors) de comprimento 125 μm , com raio de curvatura < 10 nm, força constante de 40 N m^{-1} e frequência de 300 kHz. As análises foram realizadas sobre a superfície de um eletrodo de carbono vítreo (tarugo) modificado com as nanopartículas de Al_2O_3 . O procedimento de modificação da superfície do eletrodo foi a mesma descrita no item 3.4.1, para o eletrodo GCE de bastão.

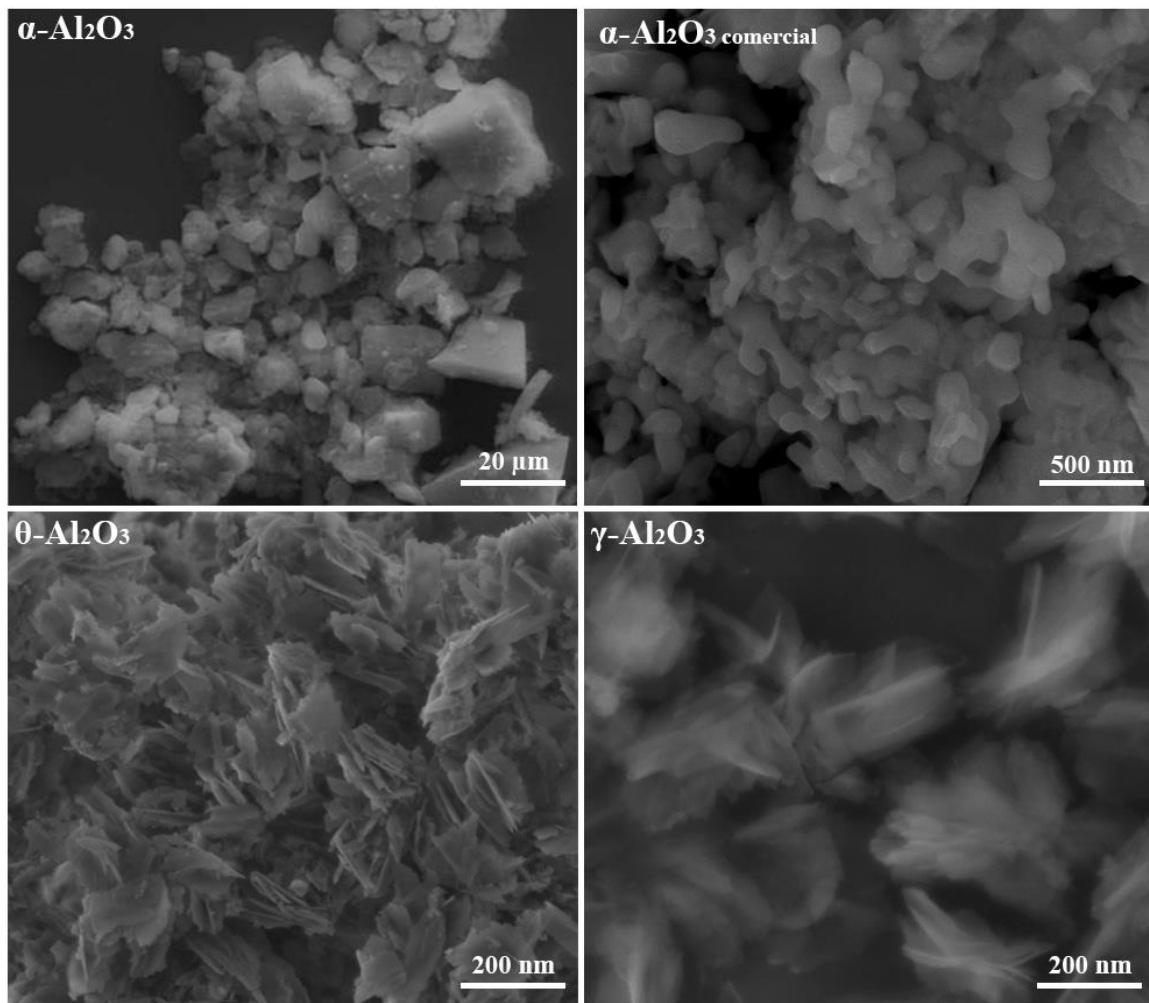
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE ALUMINA

4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV permitem a análise morfológica e também de distribuição dos materiais nos substratos. As caracterizações por MEV (Figura 8) foram realizadas para as diferentes nanopartículas de Al_2O_3 , a fim de verificar a morfologia destas amostras, sendo três destas sintetizadas e uma amostra comercial.

Figura 8: Imagens em alta resolução (FE-MEV) obtidas para α , θ , γ - Al_2O_3 e α - Al_2O_3 comercial obtidas para as amostras na forma de pó.

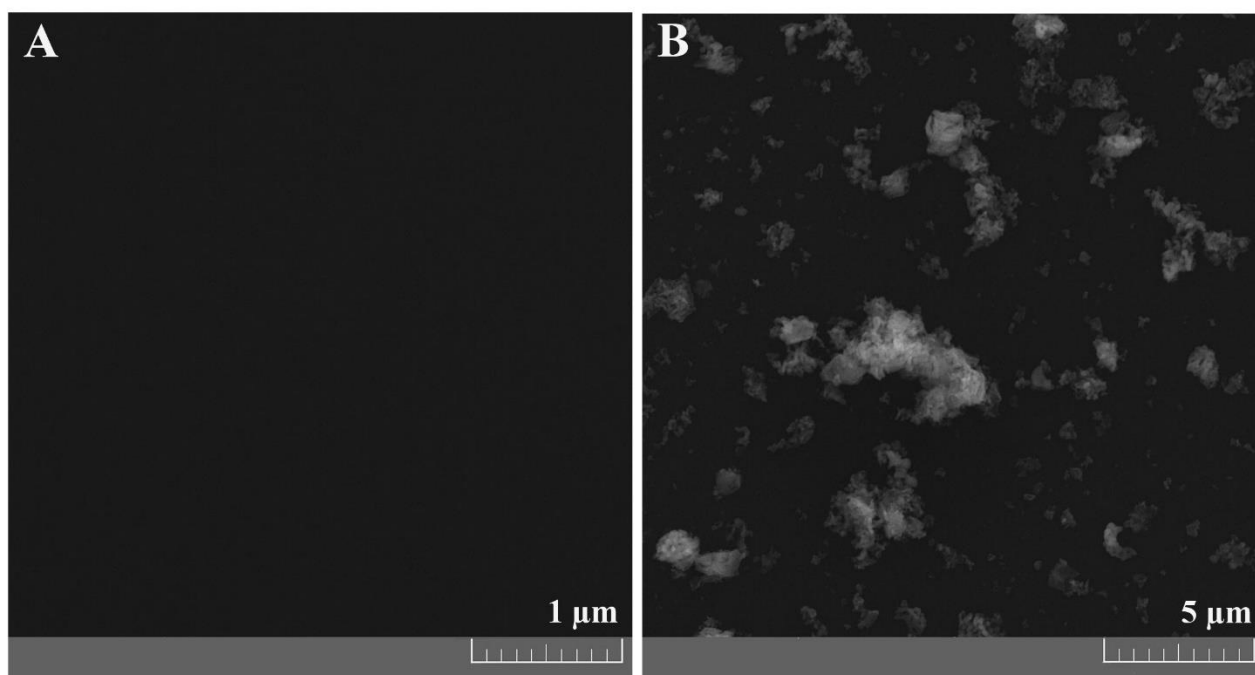


Fonte: A autora

Como pode ser observado na Figura 8, as nanopartículas de Al_2O_3 apresentam diferentes morfologias. Para as amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial e a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtida via síntese, é observado uma morfologia mais irregular (indefinida), onde nota-se grânulos de diferentes tamanhos. Já as amostras de θ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, possuem uma morfologia em formato foliar. As morfologias distintas observadas são resultantes do processo de calcinação, que foi realizado em diferentes temperaturas, para a $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi utilizada uma temperatura de 1000 °C, e para a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, uma temperatura de 600 °C. Além da temperatura, a morfologia se distingue também devido aos diferentes tempos de tratamento nos quais as amostras foram submetidas, durante o processo de síntese.

Para avaliar a superfície modificada e não modificada, foram realizadas as análises de MEV diretamente na superfície do GCE, estando este com a superfície limpa (ausência das partículas de Al_2O_3) e também modificada com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial. A Figura 9 apresenta as imagens de MEV obtidas.

Figura 9: Imagens de MEV obtidas da superfície do GCE: A - GCE não modificado e B - GCE modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial.



Fonte: A autora

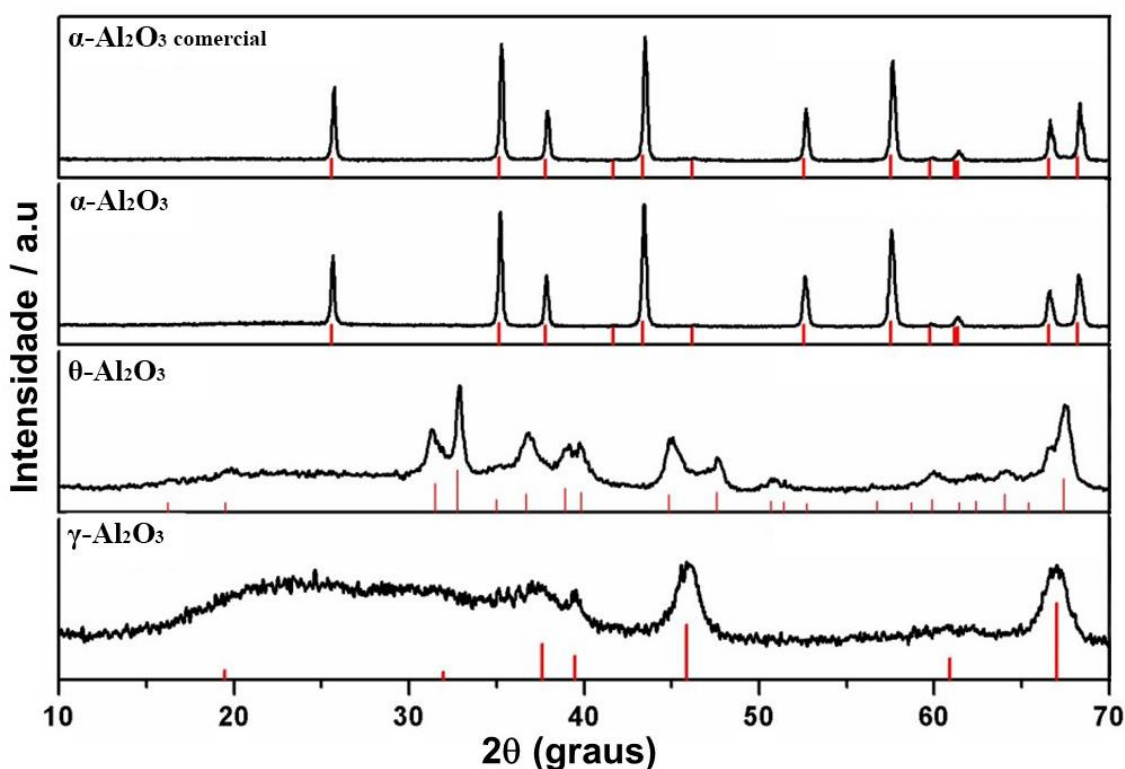
Em (A) pode ser observada a superfície do GCE limpa, onde é notável que após o procedimento de limpeza da superfície não há resquícios de partículas de Al_2O_3 sendo notada somente a superfície escura, que se refere ao carbono vítreo. Em (B) é possível verificar a presença de partículas de Al_2O_3 sobre a superfície do GCE, após o processo de modificação.

As partículas observadas são irregulares, o que é um aspecto característico da α - Al_2O_3 comercial, como relatado anteriormente. Há uma distribuição de maneira uniforme das partículas sobre a superfície do GCE, formando alguns aglomerados maiores e outros menores, ocupando a superfície do GCE de maneira geral.

4.1.2 Difração de raios X

As análises de difração de raios X baseiam-se no estudo da estrutura e composição de uma amostra, tais análises são capazes de fornecer informações qualitativas das fases cristalinas, onde cada fase apresenta um padrão característico, que pode ser utilizado como uma “impressão digital” para a identificação do composto (LIMA, 2006). Os resultados obtidos pelas análises de difração de raios X são apresentados na Figura 10.

Figura 10: Difratomogramas de raios X para amostras de α , θ , γ - Al_2O_3 e α - Al_2O_3 comercial.



Fonte: A autora

Através dos resultados obtidos pelas análises de raios X, é possível observar padrões distintos para os difratogramas. Para as amostras de α - Al_2O_3 comercial e α - Al_2O_3 , os padrões obtidos são bastante similares e correspondem à estrutura cristalina de fase romboédrica pertencente ao grupo espacial R-3c (JCPDS, número 10-0173). Para a amostra de θ - Al_2O_3 é observada uma estrutura de fase monocíclica, pertencente ao grupo espacial A2/m de acordo

com o arquivo JCPDS número 35-0121. Já para a amostra de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi observada uma estrutura cúbica com grupo espacial Fd-3m (JCPDS número 10-0425). Essas características das estruturas cristalinas apresentadas para cada amostra indicam a formação das fases *alfa*, *teta* e *gama*- Al_2O_3 , respectivamente.

4.1.3 Área Superficial Específica

A determinação da área superficial específica se dá mediante a adsorção de moléculas de um gás (nitrogênio) que permite o cálculo da extensão da superfície e do tamanho dos poros, considerando a área ocupada pelas moléculas. As áreas superficiais específicas das nanopartículas de Al_2O_3 foram estimadas a partir da análise das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (N_2) utilizando o método BET (Brunauer, Emmett e Teller) (BARRETT, JOYNER, HALENDA, 1951).

Os dados obtidos pelas análises das áreas superficiais das distintas amostras de Al_2O_3 são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Dados das áreas superficiais específicas para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial, α , θ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, calculados utilizando método BET.

Aluminas	Área Superficial Específica (m^2g^{-1})
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial	11,28
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	6,46
$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	55,15
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	144,21

Como pode ser observado na Tabela 3, os valores de áreas superficiais se distinguem bastante. A diferença nos valores para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial, que possuem uma mesma fase, provavelmente se dão devido a diferença de obtenção dos materiais, já que uma das amostras é obtida comercialmente e a outra foi obtida através da síntese, e como possuem a mesma fase, esperava-se que os valores de área superficial fossem mais próximos, no entanto, pelas imagens de MEV foi possível obter informações do tamanho das partículas, para as quais as partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintetizada apresentaram tamanhos maiores que as partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial. Já os valores obtidos de área superficial para θ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram bem maiores em relação às amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial. As áreas superficiais maiores estão

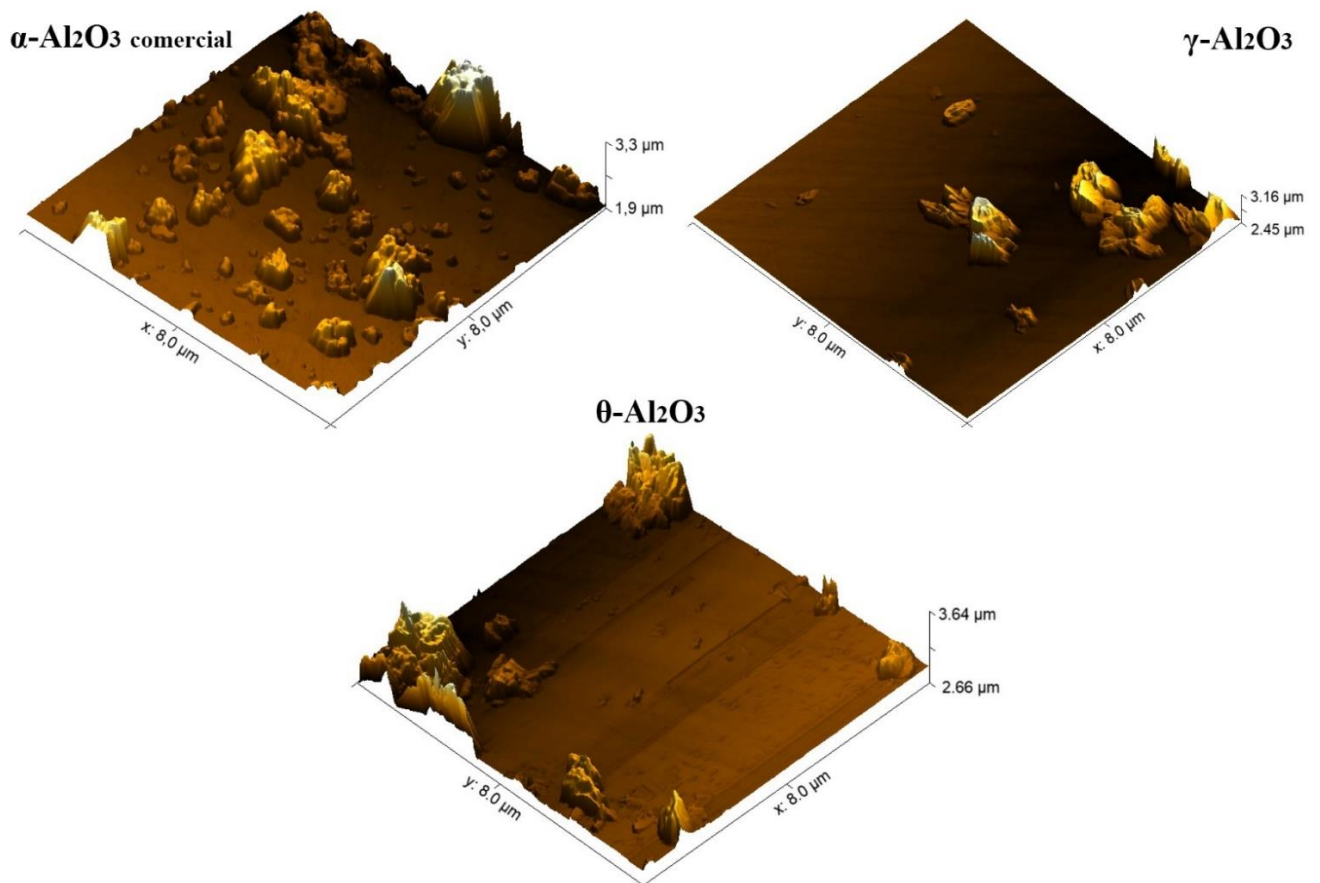
diretamente relacionadas com as morfologias das amostras, as morfologias das θ e γ - Al_2O_3 no formato foliar, ou seja, de folhas, são responsáveis pelas áreas superficiais maiores. Já a morfologia irregular e em forma de grânulos das amostras de α - Al_2O_3 são responsáveis pela obtenção de menores áreas superficiais.

4.1.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As análises por microscopia de força atômica têm como objetivo a avaliação da área recoberta pelas partículas utilizadas para a modificação da superfície do eletrodo de trabalho (nesse caso o GCE). A técnica de microscopia de força atômica é uma ferramenta que fornece a rugosidade da superfície modificada, ou seja, que pode ser relacionada com a espessura estimada das partículas presentes sobre a área recoberta pelo processo de modificação do eletrodo. A Figura 11 apresenta as imagens de AFM em 3D.

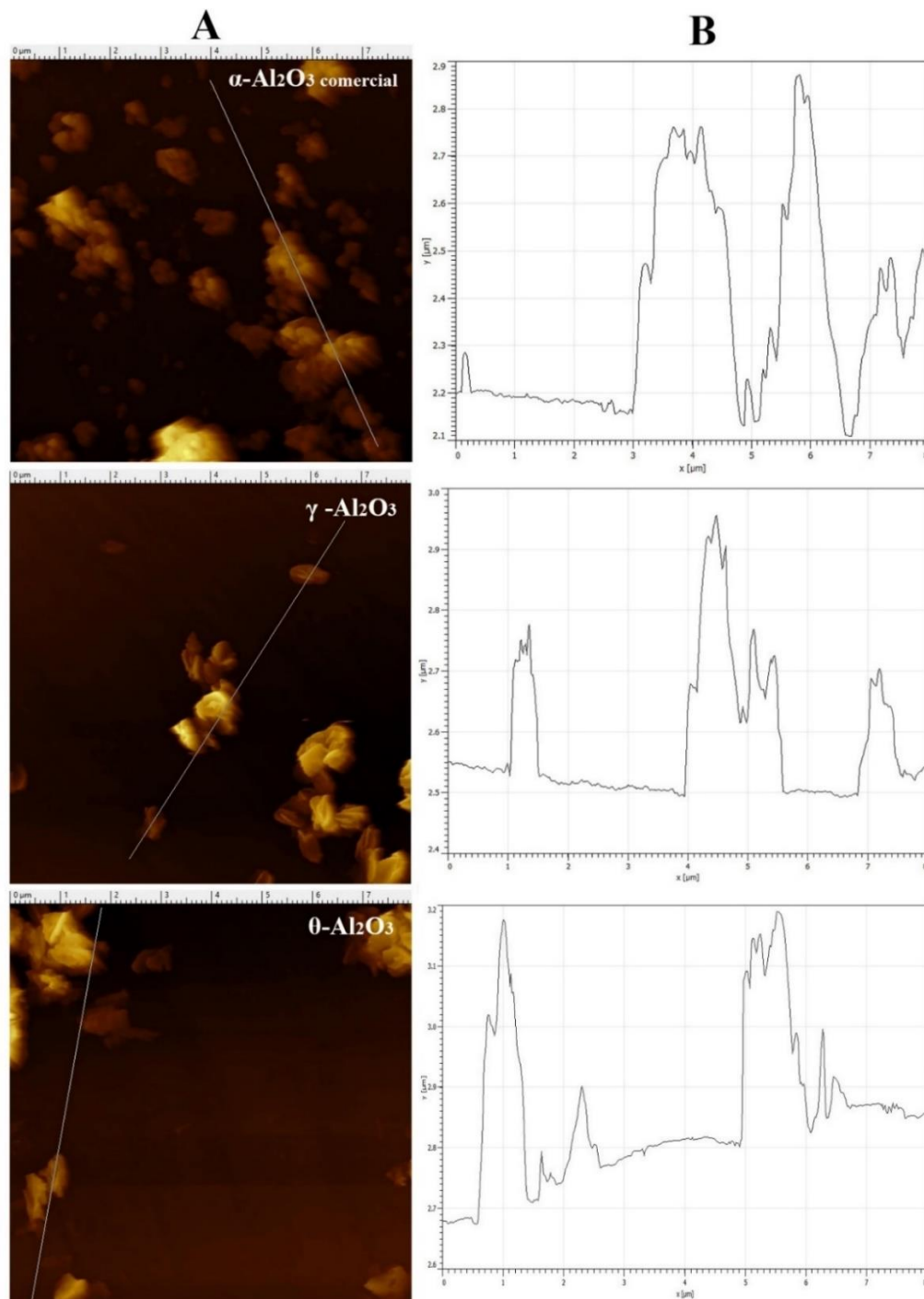
Figura 11: Imagens de AFM em 3D para amostras de α - Al_2O_3 comercial, θ e γ - Al_2O_3 .

(Observação: Para a amostra de α - Al_2O_3 sintetizada, não foram realizadas as imagens de AFM, pois, não se tinha quantidade de amostra em pó suficiente, já que a obtenção das imagens se deu após o término das demais análises).



Observando na Figura 11 as imagens 3D, é possível notar que as superfícies modificadas são distintas, sendo que para a α -Al₂O₃ comercial, a superfície é recoberta de forma mais homogênea em relação às superfícies modificadas com θ e γ -Al₂O₃. Para a observação da rugosidade (espessura estimada da modificação), na Figura 12 são apresentados as imagens topográficas e os perfis de altura das imagens topográficas.

Figura 12: (A) Imagens topográficas e (B) perfis de altura obtidos através das imagens topográficas de uma única camada de α -Al₂O₃ comercial, θ e γ -Al₂O₃.



Fonte: A autora

As imagens topográficas obtidas e apresentadas na Figura 12, são as mesmas que foram apresentadas em 3D na Figura 6. Os traços presentes nestas imagens foram feitos com o intuito de obter os gráficos perfis de altura, que permitem a observação da espessura estimada das modificações realizadas. Para a obtenção dos valores de rugosidade foram obtidos os valores mínimos, que correspondem a base, que é o menor valor obtido e foram coletados seis valores máximos obtidos para cada perfil de altura, com isso foi realizada a diferença entre os valores máximo e mínimo obtidos e calculado uma média final. Os valores obtidos foram: 0,521 μm para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial, 0,372 μm para $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e 0,290 μm para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Como esperado pela observação das imagens, a rugosidade maior foi obtida para a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial, que recobriu de forma mais homogênea a superfície modificada, e como são partículas menores possuem a maior tendência de ficarem aderidas à superfície do eletrodo. Para as demais superfícies foram encontrados valores de rugosidades inferiores, o que condiz com a observação das superfícies modificadas com essas partículas, que se encontram mais espalhadas e não recobrem a superfície de forma homogênea.

4.2 AVALIAÇÃO DOS PERFIS VOLTAMÉTRICOS OBTIDOS NAS SUPERFÍCIES MODIFICADAS COM AS DIFERENTES NANOPARTÍCULAS DE ALUMINA

Com o objetivo de observar os perfis voltamétricos, as respostas eletroquímicas e também o desempenho do GCE modificado com as diferentes partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial, θ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, foram realizadas medidas de voltametria cíclica para três analitos, sendo eles CT, DP e TBHQ, as mesmas medidas foram realizadas para GCE não modificado com o intuito de comparar as respostas obtidas.

A Figura 13 apresenta os resultados obtidos pelas medidas de voltametria cíclica e a Tabela 4 apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos dados da Figura 13.

Figura 13: Voltamogramas cíclicos para CT, DP e TBHQ 1,0 mmol L⁻¹ em solução de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ obtidos em GCE não modificado (—) e GCE modificado com: α -Al₂O₃ (—), θ -Al₂O₃ (—), γ -Al₂O₃ (—) e α -Al₂O₃ comercial (—). Velocidade de varredura: 50 mV s⁻¹.

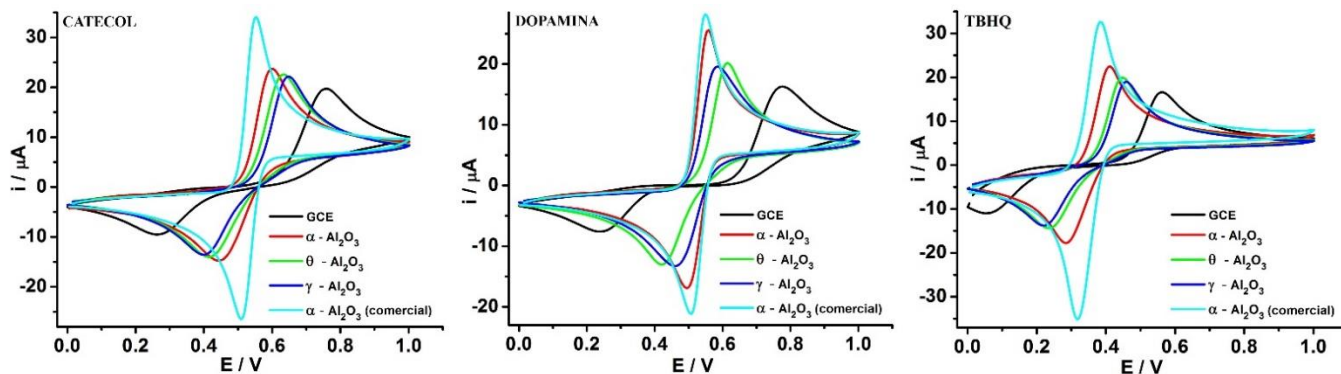


Tabela 4: Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos estudos de voltametria para CT, DP e TBHQ em GCE em GCE não modificado e GCE modificado com α -Al₂O₃, θ -Al₂O₃, γ -Al₂O₃, α -Al₂O₃ comercial.

	Eletrodos	I _{pa} (μA)	I _{pc} (μA)	I _{pa} / I _{pc}	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	ΔE (E _{pa} - E _{pc})
Catecol	GCE	15,59	8,581	1,816	0,7502	0,2568	0,4934
	α - Al ₂ O ₃	21,42	16,75	1,278	0,5992	0,4431	0,1561
	θ - Al ₂ O ₃	20,17	15,94	1,265	0,6344	0,4129	0,2215
	γ - Al ₂ O ₃	19,61	15,11	1,297	0,6495	0,3978	0,2517
	α - Al ₂ O ₃ (comercial)	33,03	30,68	1,076	0,5538	0,5085	0,0453
Dopamina	GCE	11,73	4,610	2,544	0,7855	0,1863	0,5992
	α - Al ₂ O ₃	24,14	20,08	1,202	0,5589	0,4934	0,0655
	θ - Al ₂ O ₃	18,37	14,69	1,250	0,6143	0,4229	0,1914
	γ - Al ₂ O ₃	18,35	15,72	1,167	0,5841	0,4632	0,1209
	α - Al ₂ O ₃ (comercial)	26,33	24,29	1,083	0,5488	0,5085	0,0403
TBHQ	GCE	16,04	5,889	2,723	0,5387	0,1007	0,4380
	α - Al ₂ O ₃	22,22	17,78	1,249	0,4129	0,2870	0,1259
	θ - Al ₂ O ₃	19,80	13,38	1,479	0,4481	0,2366	0,2115
	γ - Al ₂ O ₃	18,71	12,26	1,526	0,4582	0,2215	0,2367
	α - Al ₂ O ₃ (comercial)	30,05	30,97	0,970	0,3927	0,3172	0,0755

Os resultados apresentados pelos voltamogramas cíclicos indicam claramente as características eletroquímicas de cada composto fenólico estudado, nas superfícies modificadas com as diferentes partículas de Al_2O_3 . Para todas as modificações é possível notar a melhora nas respostas, comparando com o eletrodo modificado, tanto no deslocamento dos potenciais de pico, quanto para o aumento nos valores de corrente de pico.

Pelos dados apresentados na Tabela 4, é possível observar de forma mais detalhada os dados obtidos pelos estudos de voltametria cíclica. Pelos dados de correntes de pico anódicas e catódicas, nota-se que todas as modificações realizadas no GCE proporcionaram o aumento de corrente em relação ao eletrodo não modificado, os maiores valores de corrente foram obtidos para a modificação com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial. Através dos valores de I_{pa} / I_{pc} , é possível observar a reversibilidade eletroquímica, quanto mais próximo de 1 forem os valores obtidos, mais favoráveis são os resultados indicando que os processos apresentam alta reversibilidade eletroquímica. Levando em consideração os valores de potenciais de pico anódicos e catódicos, para todas as superfícies modificadas ocorreu uma diminuição desses valores em relação à superfície não modificada, o que indica que os processos de transferência eletrônica são facilitados para esses casos. Os menores valores de $\Delta E_{(E_{pa} - E_{pc})}$ foram obtidos para a modificação do GCE com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial, ou seja, para esse caso a transferência eletrônica é ainda mais facilitada.

Observa-se que, para as partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintetizadas, os resultados tanto de valores de corrente como de $\Delta E_{(E_{pa} - E_{pc})}$ foram ligeiramente melhores em relação à modificação com as demais partículas de Al_2O_3 sintetizadas, o que pode indicar que as propriedades estruturais e superficiais das partículas de Al_2O_3 afetam a atividade eletroquímica dos compostos fenólicos, já que os melhores resultados foram obtidos para as partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Para entender melhor os resultados obtidos, se torna necessário a análise mais crítica dos dados apresentados pelas caracterizações das diferentes partículas de Al_2O_3 . Observando primeiramente os dados obtidos pelas análises de MEV e BET, tem-se que as morfologias para θ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no formato foliar, são responsáveis pelas áreas superficiais maiores, obtidas pelas análises de BET, $55,15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e $144,21 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, respectivamente para θ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Já as partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com morfologias irregulares apresentaram as menores áreas superficiais, de $11,28$ e $6,46 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial e sintética, respectivamente. Era de se esperar que as partículas de Al_2O_3 com maiores áreas superficiais proporcionassem, consequentemente, maiores atividades eletroquímicas, no entanto, foram as partículas de menor área superficial que proporcionaram a melhora na atividade eletroquímica. Portanto, é provável que a estrutura das partículas de Al_2O_3 seja a responsável pelo controle da oxidação eletroquímica dos

compostos fenólicos. A maior atividade eletroquímica proporcionada pelas amostras de α - Al_2O_3 , mesmo apresentando os menores valores de área superficial, pode estar relacionada à natureza da superfície dos diferentes materiais de Al_2O_3 , ou seja, suas diferentes fases.

A fase *alfa* (α - Al_2O_3) contém uma quantidade consideravelmente menor de grupos hidroxila, quando comparado às fases *teta* e *gama* (θ e γ - Al_2O_3) (MORTERRA, C.; MAGNACCA, 1996). Os grupos OH presentes nas partículas de Al_2O_3 podem inibir a interação entre a superfície do eletrodo e os compostos fenólicos. A α - Al_2O_3 , por ser uma Al_2O_3 menos hidroxilada em comparação às θ e γ - Al_2O_3 , tem menor efeito da repulsão eletrostática entre os grupos OH presentes na superfície do eletrodo e nas estruturas dos compostos fenólicos, aumentando a adsorção e consequentemente a atividade eletroquímica da α - Al_2O_3 . Como as partículas θ e γ - Al_2O_3 possuem mais grupamentos OH em sua superfície, a interação entre a superfície do eletrodo e as moléculas fenólicas será menor, o que consequentemente diminui a atividade eletroquímica e também os sinais eletroquímicos, como apresentado na Figura 13.

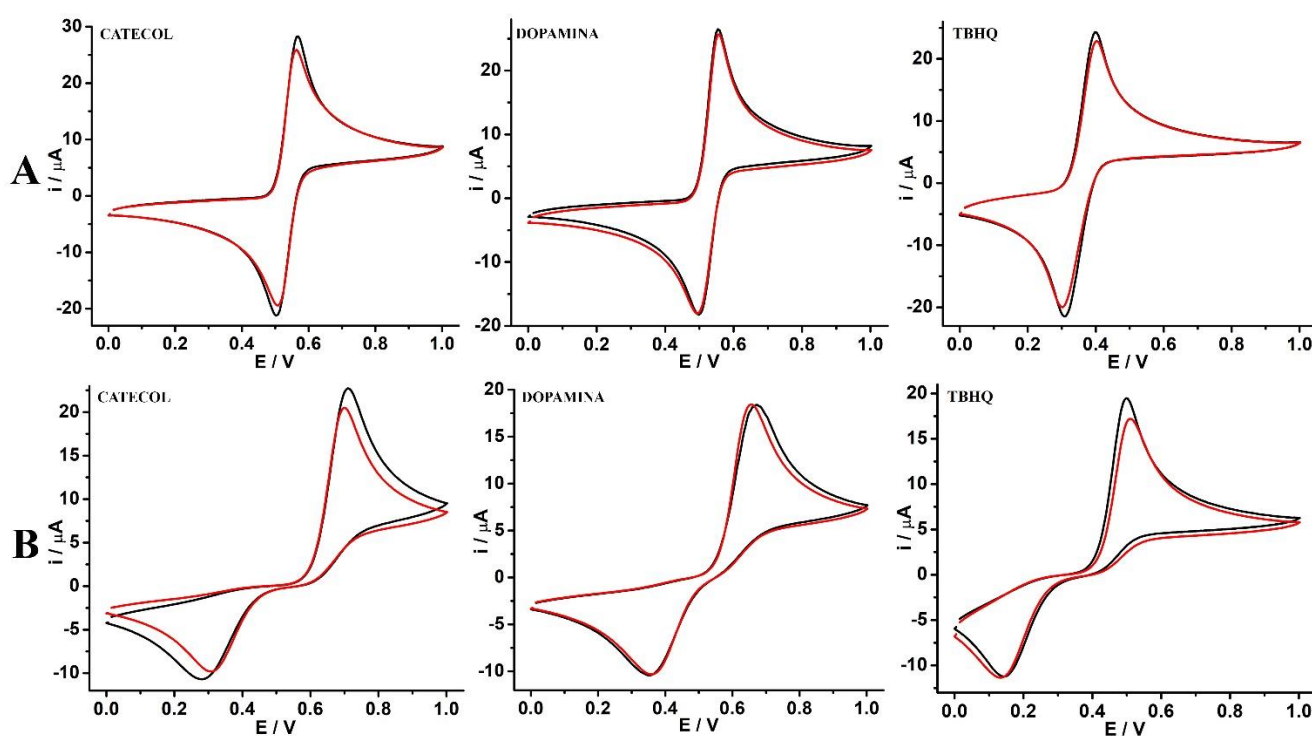
Análises utilizando como analito o etilenoglicol também demonstraram um maior efeito catalítico para este analito, quando se utilizou a α - Al_2O_3 , em comparação com δ e γ - Al_2O_3 , embora a α - Al_2O_3 tenha apresentado uma área superficial menor (LIU et al., 2011). Os autores atribuíram os resultados obtidos à quantidade desigual de grupos hidroxila contidos nas superfícies das diferentes partículas de Al_2O_3 .

Os resultados obtidos por microscopia de força atômica também ajudam a compreender os resultados obtidos pelos estudos de voltametria cíclica. Como apresentado anteriormente, os dados obtidos por AFM mostram as espessuras estimadas para as amostras de α - Al_2O_3 comercial, θ e γ - Al_2O_3 , esses valores foram 0,5207 μm , 0,3715 μm e 0,2898 μm , respectivamente. As imagens de AFM mostraram um filme mais espesso formado pelas partículas de α - Al_2O_3 comercial, além de uma distribuição mais homogênea do material na superfície, em comparação com as partículas de θ e γ - Al_2O_3 . A superfície mais rugosa (partículas mais aderidas à superfície) formada pelas partículas de α - Al_2O_3 comercial, pode contribuir para as propriedades de adsorção mais elevadas, o que também pode explicar o melhor desempenho eletroquímico do eletrodo modificado com essas partículas.

Para entender melhor o efeito da estrutura e do tamanho das partículas de Al_2O_3 , foram realizados experimentos com duas novas fontes de Al_2O_3 disponíveis comercialmente de diferentes tamanhos de partículas, (A) 5,0 μm e (B) 0,0058 μm , sendo estas partículas de dimensões muito maiores e bem menores em comparação com as aluminas previamente investigadas neste trabalho. A Figura 14 e a Tabela 5 apresentam os resultados obtidos pelo

estudo de voltametria das duas partículas de Al_2O_3 de diferentes tamanhos (as análises de voltametria cíclica para CT, DP e TBHQ, foram realizadas em duplicata, e em cada uma foi realizada uma nova modificação da superfície do eletrodo).

Figura 14: Voltamogramas cíclicos para CT, DP e TBHQ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ obtida em GCE modificado com Al_2O_3 ($5,0 \mu\text{m}$) (A) e Al_2O_3 ($0,0058 \mu\text{m}$) (B). Replicata 1 (—), replicata 2 (—). Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} .



Fonte: A autora

A Figura 14 mostra os resultados das análises em duplicata, é notável que para ambas as partículas de Al_2O_3 há uma estabilidade (repetibilidade) entre as diferentes modificações. Para as partículas de maior dimensão ($5,0 \mu\text{m}$ em A), os resultados obtidos por voltametria cíclica mostraram alta reversibilidade para CT, DP e TBHQ, já as partículas de menor dimensão ($0,0058 \mu\text{m}$ em B) apresentaram resultados bem diferentes, apresentando uma menor reversibilidade. A Tabela 5 apresenta esses resultados de forma mais detalhada.

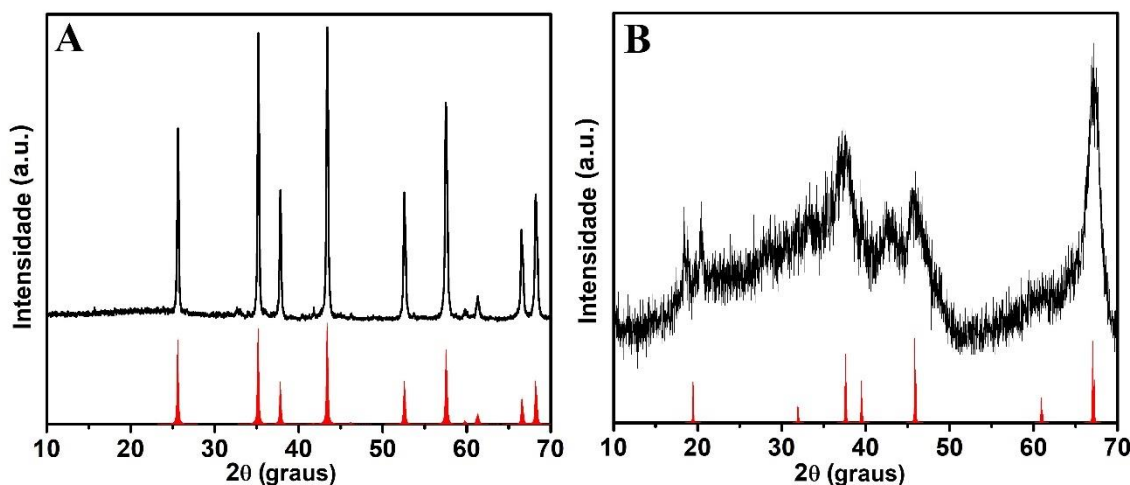
Tabela 5: Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir de dados de voltametria cíclica para CT, DP e TBHQ em GCE modificado com Al₂O₃. Tamanhos de partícula, 5,0 µm e 0,0058 µm.

	Modificação	I_{pa} (µA)	I_{pc} (µA)	I_{pa} / I_{pc}	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE (E_{pa}- E_{pc})
CT	Al ₂ O ₃ 5,0 µm ⁽¹⁾	26,62	24,76	1,075	0,5690	0,5035	0,0655
	Al ₂ O ₃ 5,0 µm ⁽²⁾	24,46	22,71	1,077	0,5660	0,5070	0,0590
	Média	25,54	23,73	1,076	0,5675	0,5052	0,0622
	RSD	4,23%	4,32%	0,0930%	0,2643%	0,3464%	5,23%
	Al ₂ O ₃ 0,0058 µm ⁽¹⁾	19,17	10,46	1,832	0,7099	0,2819	0,4280
	Al ₂ O ₃ 0,0058 µm ⁽²⁾	17,43	8,406	2,073	0,6999	0,3122	0,3877
	Média	18,30	9,433	1,952	0,7050	0,2970	0,4078
	RSD	4,75%	11,0%	6,17%	0,7092%	5,1%	5,0%
DP	Al ₂ O ₃ 5,0 µm ⁽¹⁾	25,07	21,58	1,161	0,5538	0,4985	0,0553
	Al ₂ O ₃ 5,0 µm ⁽²⁾	24,64	20,72	1,189	0,5542	0,4934	0,0604
	Média	24,85	21,15	1,175	0,5540	0,4959	0,0578
	RSD	0,8652%	2,03%	1,20%	0,0361%	0,5142%	4,41%
	Al ₂ O ₃ 0,0058 µm ⁽¹⁾	15,64	11,27	1,387	0,6697	0,3625	0,3072
	Al ₂ O ₃ 0,0058 µm ⁽²⁾	16,04	11,20	1,432	0,6546	0,3675	0,2871
	Média	15,84	11,23	1,410	0,6621	0,3650	0,2971
	RSD	1,26%	0,3116%	1,60%	1,14%	0,6850%	3,40%
TBHQ	Al ₂ O ₃ 5,0 µm ⁽¹⁾	24,22	22,31	1,085	0,4005	0,3121	0,0884
	Al ₂ O ₃ 5,0 µm ⁽²⁾	22,75	20,73	1,097	0,4028	0,3021	0,1001
	Média	23,48	21,52	1,091	0,4016	0,3071	0,0942
	RSD	3,13%	3,70%	0,550%	0,300%	1,63%	6,21%
	Al ₂ O ₃ 0,0058 µm ⁽¹⁾	17,91	7,664	2,337	0,4985	0,1460	0,3525
	Al ₂ O ₃ 0,0058 µm ⁽²⁾	15,70	7,258	2,163	0,5085	0,1359	0,3726
	Média	16,80	7,461	2,250	0,5035	0,1409	0,3625
	RSD	6,58%	2,72%	3,87%	1,00%	3,60%	2,80%

Os resultados apresentados na Tabela 5, mostram que as partículas de Al_2O_3 de maior tamanho apresentaram os maiores valores de corrente, tanto anódicas como catódicas, e que os valores de I_{pa}/I_{pc} foram bem próximos de 1, comprovando a alta reversibilidade eletroquímica. Já os valores de corrente obtidos para as partículas de Al_2O_3 de menor tamanho obtiveram menores valores de corrente, além de que os valores obtidos para I_{pa}/I_{pc} foram maiores indicando os resultados de menor reversibilidade. Considerando os valores de potenciais de pico anódico e catódico, os menores valores de ΔE ($E_{pa} - E_{pc}$), que indicam a facilidade da transferência eletrônica, foram obtidos também para as partículas de Al_2O_3 de maior tamanho, já para as outras partículas de menor tamanho esses valores foram maiores, indicando que a transferência eletrônica não é facilitada como para a partícula de maior tamanho.

Anteriormente, os melhores resultados obtidos por voltametria cíclica se deram para as partículas de menor tamanho, portanto, esperava-se que as partículas de menor tamanho ($0,0058 \mu\text{m}$) gerassem também os melhores resultados eletroquímicos, no entanto, isto não foi verificado. Para explicar este resultado, os padrões de raios X das duas amostras foram obtidos, já que através dessa análise é possível avaliar a fase das partículas de Al_2O_3 de diferentes tamanhos. A Figura 15 apresenta os resultados obtidos pelas análises de raios X.

Figura 15: Difratogramas de raio X para amostras de Al_2O_3 , (A) $5,0 \mu\text{m}$ e (B) $0,0058 \mu\text{m}$.



Fonte: A autora

Pela Figura 15 é possível observar os respectivos padrões de raios X de cada amostra de Al_2O_3 . O perfil das partículas maiores são correspondentes à fase *alfa* com estrutura cristalina de fase romboédrica pertencente ao grupo espacial R-3c (JCPDS, número 10-0173), já os padrões de raio X das partículas menores correspondem à fase *gama*, possuindo uma estrutura

cúbica com grupo espacial Fd-3m (JCPDS número 10-0425), enquanto que os picos não indexados para essa partícula correspondem a impurezas na amostra.

Os resultados alcançados comprovam os resultados já obtidos anteriormente, mostrando que as partículas que possuem a fase *alfa* contribuem para a obtenção dos melhores resultados, e mesmo sendo uma partícula de tamanho maior em relação às demais partículas utilizadas, os resultados foram bastante favoráveis, apresentando mais uma vez o melhor desempenho eletroquímico para a oxidação dos compostos fenólicos. Já as demais partículas, mesmo apresentando menor tamanho em três ordens de grandeza, não conferiram resultados favoráveis devido à fase da partícula. Dessa forma, conclui-se que o efeito positivo das partículas de Al_2O_3 de fase *gama* na modificação do GCE não depende de sua dimensão, podendo ser nanométrica como micrométrica para aplicações eletroanalíticas.

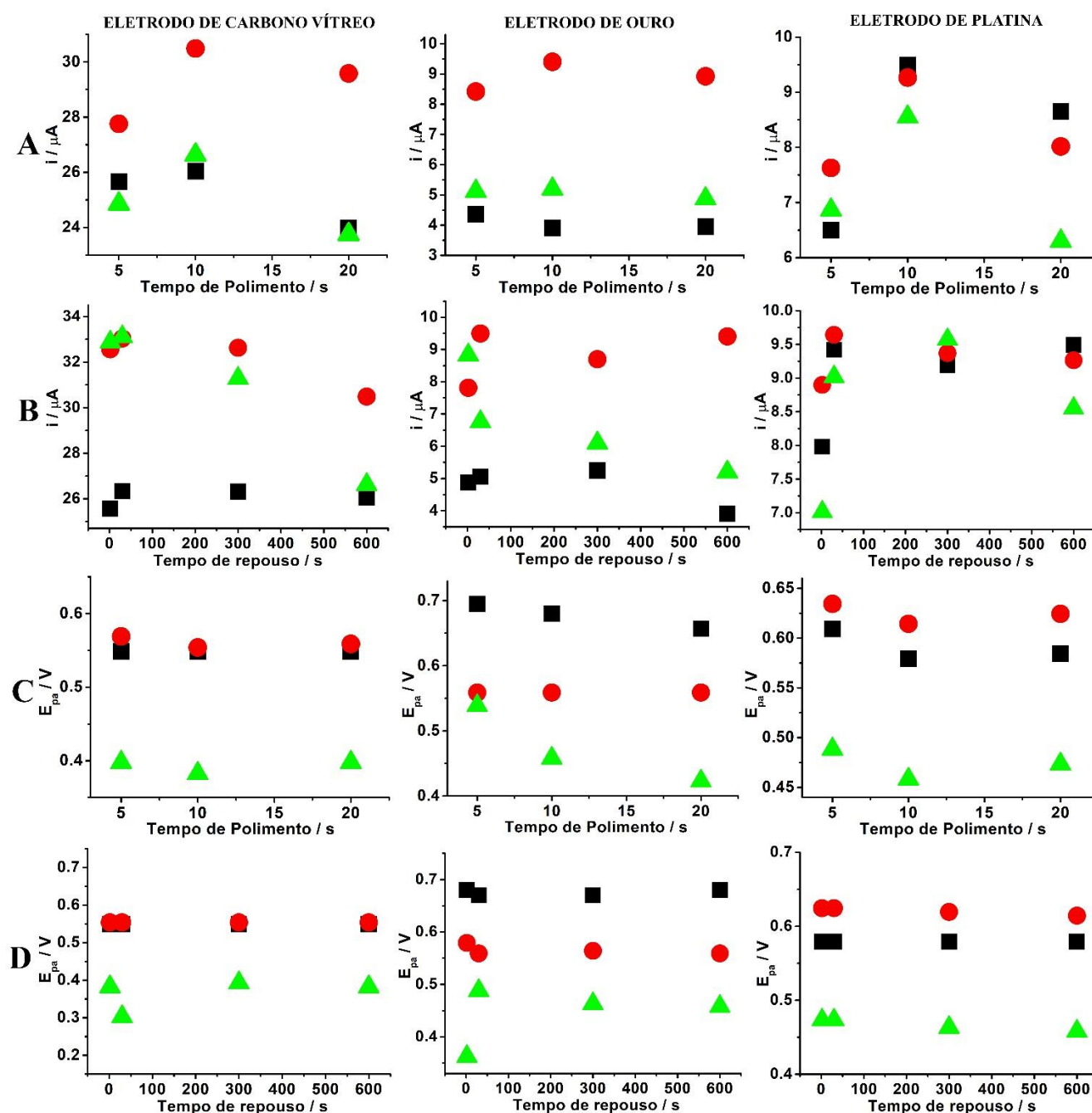
4.3 PARTÍCULAS DE *ALFA*-ALUMINA COMERCIAL COMO MODIFICADOR – ESTUDOS POR VOLTAMETRIA CÍCLICA

Tendo em vista os resultados obtidos, as partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial foram as que proporcionaram os melhores desempenho eletroquímicos para a oxidação dos três compostos fenólicos avaliados, demonstrando a melhora em todos os parâmetros eletroquímicos, quando comparado às demais partículas de Al_2O_3 e também à superfície do GCE não modificada.

Com o objetivo de avaliar de forma mais minuciosa os parâmetros de modificação da superfície do eletrodo de trabalho já utilizadas, foi realizada a otimização do tempo de polimento e tempo de repouso (tempo de contato do eletrodo com a Al_2O_3), incluindo os parâmetros já utilizados para a modificação do GCE com as diferentes partículas e que foram utilizados anteriormente (tempo de polimento: 10 s e tempo de repouso: 30 s). Para isso foram utilizados três diferentes eletrodos de trabalho, sendo eles GCE, eletrodo de ouro e eletrodo de platina, para que fosse realizada a avaliação dos resultados obtidos pelas diferentes superfícies modificadas com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial e a técnica de voltametria cíclica.

A Figura 16 apresenta os resultados obtidos para os estudos de tempo de polimento e tempo de repouso, foram plotados os gráficos de corrente e de potencial para melhor avaliar os parâmetros estudados.

Figura 16: Estudos de otimização do tempo de polimento e de repouso para CT (●), DP (■) e TBHQ (▲). (A) e (B) considerando os valores de corrente e (C) e (D) considerando os valores potencial de pico. Dados coletados pelos estudos de voltametria cíclica, concentrações de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Estudos realizados para os eletrodos de carbono vítreo, ouro e platina, modificados com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} . Tempos de polimento: 5, 10 e 20 segundos (tempo de repouso utilizado para a otimização: 300 s), tempos de repouso: 10, 30, 300 e 600 segundos (tempo de polimento utilizado para a otimização: 10 s).



Fonte: A autora

Para o estudo do tempo de polimento foram plotados os dados obtidos *versus* os valores de corrente (A) e de potencial (C) para cada um dos analitos. Quanto maiores os valores de corrente e menores os valores de potencial, mais vantajoso será os parâmetros para as demais análises. Para os dados de corrente (A) é possível observar que para o GCE e o eletrodo de platina, para CT (●), DP (■) e TBHQ (▲), os melhores resultados obtidos foram para o tempo de 10 segundos, para o eletrodo de ouro os valores de corrente ficam bem próximos para DP (■) e TBHQ (▲), já para o CT (●) o melhor tempo de polimento também foi de 10 segundos. Levando em consideração os valores de potencial *versus* o tempo de polimento (C), é notável que há uma constância nos valores de potencial, havendo apenas uma leve diferença para os tempos de polimento. Para o GCE o potencial para todos os analitos praticamente se mantêm, no entanto, é possível observar que para o tempo de 10 segundos, ocorre uma pequena queda destes valores. Já para o eletrodo de ouro e de platina ocorre uma pequena variação nos valores de potenciais, e os menores valores são observados para o tempo de 10 segundos, mesmo que para alguns dos analitos os valores se mantêm para os diferentes tempos de polimento. Desta forma, tanto os valores de corrente como de potencial *versus* o tempo de polimento mostraram que o polimento dos eletrodos realizado por 10 segundos é mais favorável na obtenção de resultados melhores.

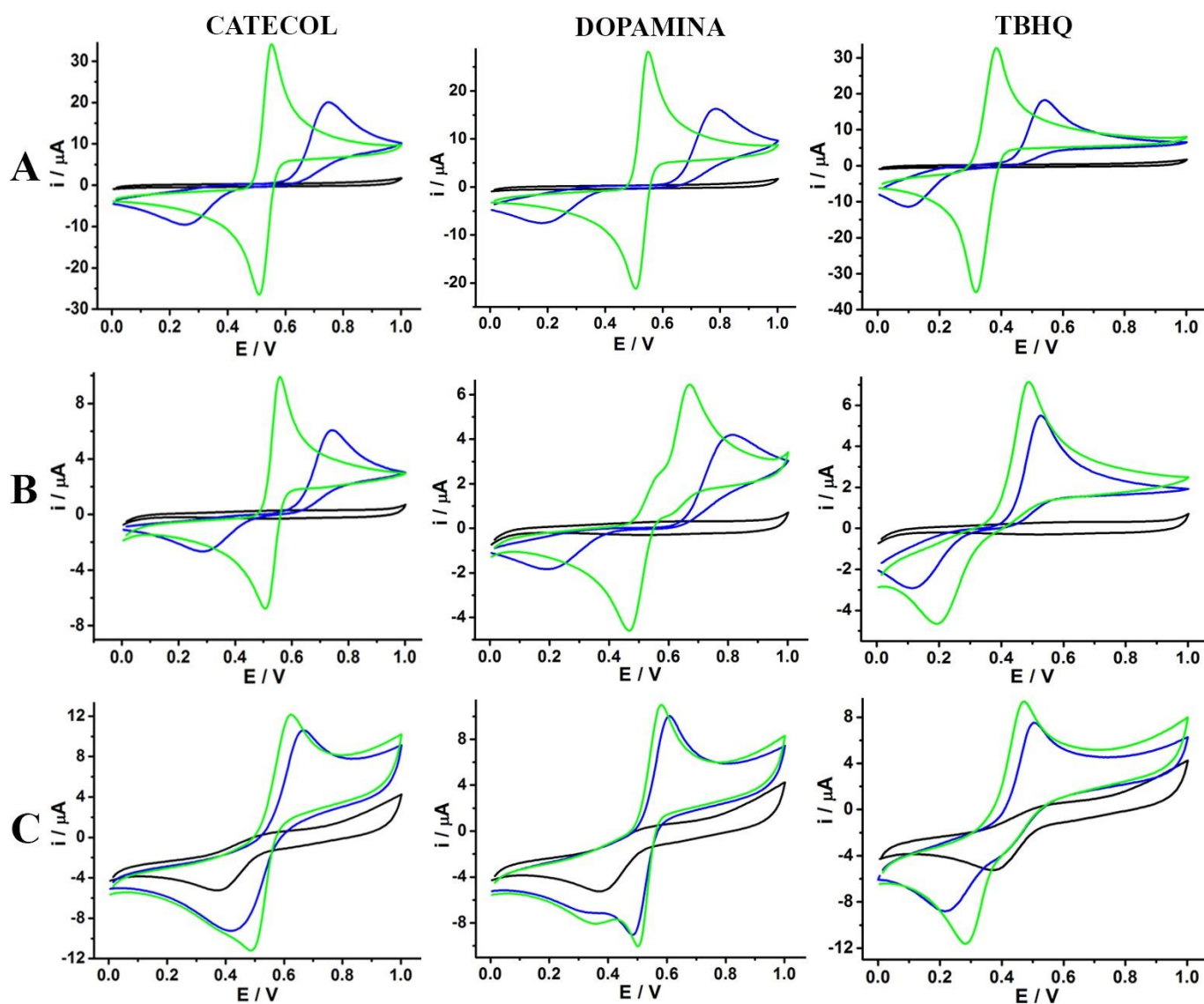
Para o estudo do tempo de repouso também foram plotados os dados de corrente (B) e potencial (D). Para os valores de corrente *versus* o tempo de repouso no GCE, quanto maior o tempo de repouso observa-se uma queda nos valores de corrente para CT (●), DP (■) e TBHQ (▲), já para o eletrodo de ouro e de platina há uma variação desses valores, mas é possível observar, mesmo com pequena variação, que para os três analitos os maiores valores de corrente foram obtidos para o tempo de repouso de 30 segundos. Observando os dados de potencial *versus* os dados de tempo de repouso os valores praticamente se mantêm para o eletrodo de platina, já para o eletrodo de ouro e o GCE ocorrem apenas pequenas variações, não havendo diferenças significativas para os valores de potencial, apenas para os dois primeiros tempos de repouso que ocorre uma variação. Sendo assim, a observação dos valores de corrente foi importante para a escolha do tempo de repouso, já que os valores de potenciais não obtiveram alterações consideráveis, sendo escolhido o tempo de 30 segundos.

Portanto, os dados otimizados para o tempo de polimento e o tempo de repouso foram de 10 e 30 segundos, respectivamente.

Com base nos dados otimizados, foram realizadas as análises dos analitos, CT, DP e TBHQ, utilizando os três diferentes eletrodos de trabalho utilizados anteriormente e modificados com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial. A Figura 17 apresenta os voltamogramas cíclicos para $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de CT,

DP e TBHQ em GCE (A), ouro (GE - gold electrode) (B) e platina (PE - platinum electrode) (C) antes e depois da modificação $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial. A Tabela 6 apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos dados voltamétricos cíclicos da Figura 17.

Figura 17: Voltamogramas cíclicos para CT, DP e TBHQ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ obtidos em GCE (A), eletrodo de ouro (B) e eletrodo de platina (C). Eletrólito suporte (—) para os eletrodos modificados com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial, eletrodos não modificados (sem Al_2O_3) (—) e eletrodos com Al_2O_3 (—). Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} .



Fonte: A autora

Tabela 6: Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir de dados de voltametria cíclica para CT, DP e TBHQ em GCE, GE, PE não modificados e modificados com α -Al₂O₃ comercial.

	Eletrodos	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	I_{pa} / I_{pc}	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE (E_{pa}- E_{pc})
CT	GCE	15,59	8,581	1,816	0,7502	0,2568	0,4934
	GCE Al ₂ O ₃	33,03	30,68	1,076	0,5538	0,5085	0,0453
	GE	4,741	2,742	1,729	0,7452	0,2870	0,4582
	GE Al ₂ O ₃	9,494	7,945	1,194	0,5589	0,5085	0,0504
	PE	7,847	8,363	0,9382	0,6646	0,4179	0,2467
	PE Al ₂ O ₃	9,641	11,40	0,8457	0,6243	0,4884	0,1359
DP	GCE	11,73	4,610	2,544	0,7855	0,1863	0,5992
	GCE Al ₂ O ₃	26,33	24,29	1,083	0,5488	0,5085	0,0403
	GE	2,649	1,179	2,246	0,8157	0,1963	0,6194
	GE Al ₂ O ₃	5,051	5,272	0,9580	0,6697	0,4682	0,2015
	PE	8,354	6,128	1,363	0,6092	0,4834	0,1258
	PE Al ₂ O ₃	9,420	7,346	1,282	0,5790	0,5035	0,0755
TBHQ	GCE	16,04	5,889	2,723	0,5387	0,1007	0,4380
	GCE Al ₂ O ₃	30,05	30,97	0,970	0,3927	0,3172	0,0755
	GE	4,961	1,579	3,141	0,5287	0,1158	0,4129
	GE Al ₂ O ₃	6,759	3,196	2,114	0,4884	0,1963	0,2921
	PE	7,158	5,422	1,320	0,5035	0,2165	0,2870
	PE Al ₂ O ₃	9,037	8,751	1,032	0,4733	0,2819	0,1914

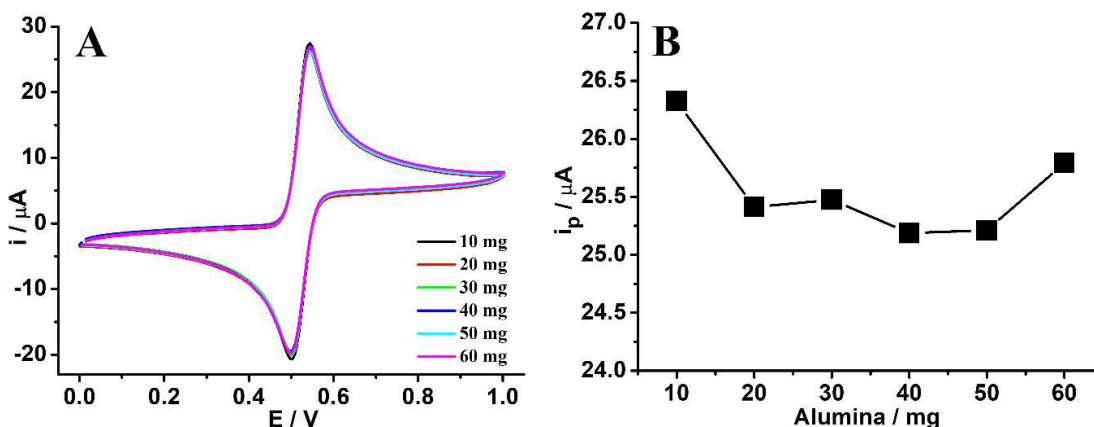
Do inglês: GCE – glassy carbon electrode (eletrodo de carbono vítreo); GE – gold electrode (eletrodo de ouro); PE – platinum electrode (eletrodo de platina).

Observando a Figura 17, é notável a melhora em todos os perfis voltamétricos quando se utilizou os eletrodos modificados. Essa melhora é mais perceptível para o GCE, em seguida para o ouro e por último, menos evidente para platina. Para o GCE e o GE modificados a oxidação eletroquímica das três moléculas resultaram em aumento de corrente e deslocamento de potencial (diminuição do potencial de pico - E_p) significativos. Para GCE e GE, os valores

de corrente (Tabela 6) aumentaram mais que o dobro para CT e DP e quase o dobro para TBHQ, quando comparado aos eletrodos não modificados e a diferença dos valores de corrente do GCE em relação ao GE é relevante, sendo cerca de 3,5; 5,2 e 4,4 vezes maior para CT, DP e TBHQ, respectivamente. A melhora na reversibilidade eletroquímica foi substancial para o GCE, observando na Tabela 6, os valores de ΔE_p foram consideravelmente reduzidos de 493, 599 e 438 mV a 45, 40 e 76 mV, para CT, DP e TBHQ, respectivamente. Considerando o GE, a oxidação do CT foi facilitada para o eletrodo modificado, com os valores de ΔE_p diminuindo de 458 para 50 mV, já para a DP e TBHQ essa diferença é um pouco menor, 619 a 202 mV e 413 a 292 mV, respectivamente. Analisando os resultados obtidos para o eletrodo de platina, em um primeiro momento já é observado que a modificação do eletrodo com Al_2O_3 não causa efeitos significativos de melhora nos valores de corrente, como para GCE e para GE. As respostas eletroquímicas para CT, DP e TBHQ para o eletrodo de platina não modificado apresentou ΔE_p menores em comparação ao GCE e ao GE, 126 mV para DP, 246 mV para CT e 287 mV para TBHQ, isso indica a melhora na atividade eletrocatalítica do eletrodo de platina principalmente para a oxidação da DP. Perante a esses resultados apresentados na Figura 17 e Tabela 6, conclui-se que a presença de Al_2O_3 no eletrodo de platina afeta pouco a oxidação eletroquímica dos três compostos fenólicos em comparação com o GCE e o eletrodo de ouro.

Como observado anteriormente, os melhores resultados obtidos foram para o GCE, tanto não modificado como modificado com Al_2O_3 , dessa forma, o GCE foi escolhido para as demais análises. Primeiramente foi realizado o teste da massa de Al_2O_3 utilizada na modificação do GCE, o estudo foi realizado para diferentes valores de massa, e para a DP.

Figura 18: Estudo de otimização da massa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial utilizada para o processo de modificação da superfície do GCE. Testes realizados para DP 1,0 mmol L⁻¹ em solução de HClO_4 0,1 mol L⁻¹. (A) Voltamogramas cíclicos obtidos, (B) Valores de corrente de pico - I_p versus as massas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial estudadas. Velocidade de varredura: 50 mV s⁻¹.



Fonte: A autora

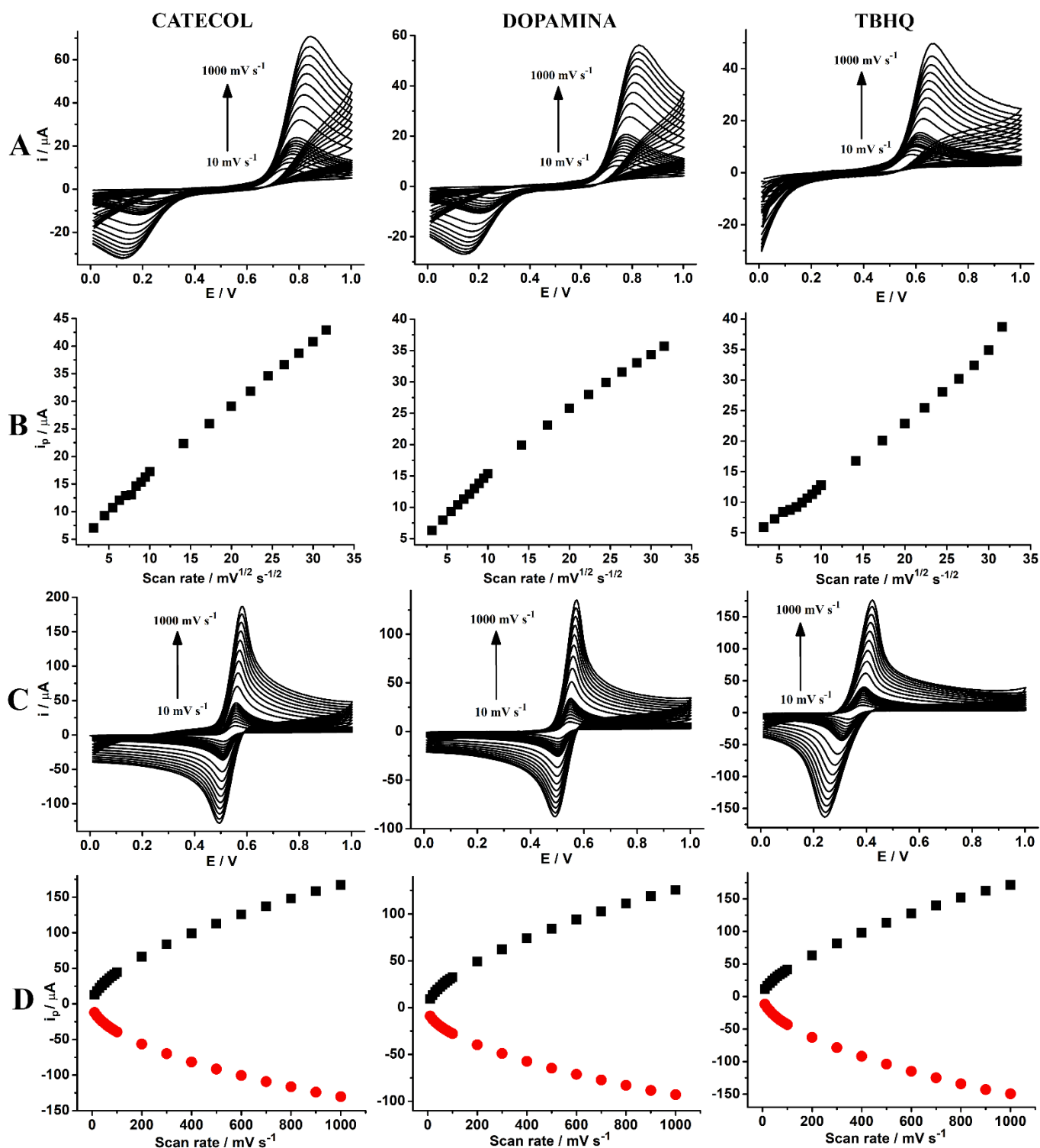
A Figura 18 apresenta os resultados obtidos pelo estudo da massa de Al_2O_3 utilizada na modificação do GCE, esse estudo foi realizado somente para um dos três analitos estudados, no caso a DP. Os resultados obtidos por voltametria cíclica mostram que diferentes massas de Al_2O_3 não afetam o perfil voltamétrico da DP e os valores de corrente variam muito pouco, observando os voltamogramas cíclicos (A), já os valores de potencial praticamente não se alteram, mantendo-se em 545 mV (E_{pa}) e 499 mV (E_{pc}). De forma a observar melhor os dados, os valores de corrente obtidos foram plotados *versus* as massas de Al_2O_3 estudadas (B). Nota-se que a diferença nos valores de corrente é mínima, alcançando um valor máximo de 26,32 μA e 25,18 μA de valor mínimo, com uma diferença de 1,138 μA . Mesmo com pequena diferença para esses valores, a massa de 10 mg de Al_2O_3 já utilizada para o processo de modificação da superfície do eletrodo, apresentou o maior valor de corrente, comprovando assim que a utilização de 10 mg de Al_2O_3 para a modificação do GCE é vantajosa perante a massas maiores.

4.3.1 Estudo da Velocidade de Varredura e Investigação do Transporte de Massa

A avaliação do efeito da velocidade de varredura na oxidação eletroquímica de CT, DP e TBHQ foi realizada utilizando diferentes velocidades de varredura e a técnica de voltametria cíclica. Este estudo foi realizado na superfície do GCE modificada com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial e também na superfície não modificada.

A Figura 19 mostra os resultados obtidos pela plotagem dos voltamogramas cíclicos obtidos no estudo e os gráficos I_p *versus* a raiz quadrada da velocidade de varredura e de I_p *versus* velocidade de varredura. A Tabela 7 apresenta os dados obtidos pela plotagem dos gráficos apresentados na Figura 19, as velocidades estudadas foram entre 10 e 1000 mV s^{-1} .

Figura 19: Voltamogramas cíclicos para o estudo das velocidades de varredura para CT, DP e TBHQ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em GCE não modificado (A) e (C) GCE modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial. Gráficos de I_p versus a raiz quadrada da velocidade de varredura obtidos em GCE não modificado (B) e gráficos de I_p versus velocidade de varredura obtidos para GCE modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial (D). (■) I_{pa} e (●) I_{pc} .



Fonte: A autora

Tabela 7: Parâmetros obtidos através das análises dos gráficos de *I_{pa} versus* a raiz quadrada da velocidade de varredura (GCE não modificado), *I_{pa} versus* velocidade de varredura (scan rate) (GCE modificado com α -Al₂O₃ comercial) e *log I versus log v*. Dados obtidos para CT, DP e TBHQ.

GCE não modificado				
	Scan rate (mV s ⁻¹)	(Y = A + B * [X] / μ mol L ⁻¹) (<i>I_p versus</i> raiz quadrada do scan rate)	R ²	Sensibilidade <i>log i versus log v</i>
Catecol	10 - 1000	I (μ A) = 4,125 + 1,234 [CT]	0,9993	0,3928 \pm 0,0033 / R = 0,9994
Dopamina	10 - 1000	I (μ A) = 4,206 + 1,033 [DP]	0,9972	0,3846 \pm 0,0024 / R = 0,9997
TBHQ	10 - 1000	I (μ A) = 1,680 + 1,098 [TBHQ]	0,9976	0,4167 \pm 0,0113 / R = 0,9940
GCE modificado com α -Al ₂ O ₃ comercial				
	Scan rate (mV s ⁻¹)	(Y = A + B * [X] / μ mol L ⁻¹) (<i>I_p versus</i> scan rate)	R ²	Sensibilidade <i>log i versus log v</i>
Catecol	10 - 100	I (μ A) = 11,36 + 0,3433 [CT]	0,9951	0,5715 \pm 0,0024 / R = 0,9998
	200 - 1000	I (μ A) = 47,01 + 0,1251 [CT]	0,9938	(Faixa de 10 a 1000 mV s ⁻¹)
Dopamina	10 - 100	I (μ A) = 8,441 + 0,2528 [DP]	0,9930	0,5765 \pm 0,0026 / R = 0,9998
	200 - 1000	I (μ A) = 34,50 + 0,0948 [DP]	0,9952	(Faixa de 10 a 1000 mV s ⁻¹)
TBHQ	10 - 100	I (μ A) = 10,30 + 0,3242 [TBHQ]	0,9924	0,6023 \pm 0,0040 / R = 0,9996
	200 - 1000	I (μ A) = 42,03 + 0,1352 [TBHQ]	0,9943	(Faixa de 10 a 1000 mV s ⁻¹)

*Para GCE não modificado foram consideradas somente as correntes anódicas. Para GCE modificado com α -Al₂O₃ comercial foram considerados somente os dados de corrente anódicas.

A princípio observando os dados de voltametria cíclica na Figura 19 para o eletrodo não modificado (A) e para o GCE modificado (C), nota-se o ganho significativo de corrente para o GCE modificado, para todos os analitos, em comparação ao não modificado, além disso o deslocamento nos potenciais de oxidação e redução para o GCE modificado mostra o aumento na reversibilidade (diferença entre os potenciais de pico anódicos e catódicos - $\Delta E_{(E_{pa} - E_{pc})}$), visto que os potenciais de pico anódicos e catódicos ficaram bem próximos. Já para o GCE não modificado a diferença dos potenciais é bem maior (separação dos potenciais de pico anódicos e catódicos), sendo que para o TBHQ os potenciais catódicos (picos de redução) nem aparecem

para velocidades de varreduras maiores, já para CT e DP os picos de redução ainda foram perceptíveis. Sendo assim para as análises no GCE não modificado foram utilizados somente os dados de corrente anódica, já para o GCE modificado foi possível a observação dos valores de corrente anódicas e catódicas.

Nos estudos de velocidade de varredura utilizando a voltametria cíclica é possível avaliar se a etapa lenta do processo eletroquímico é o transporte difusional do analito ao eletrodo ou a transferência de elétrons entre o analito e o eletrodo, nesse último, o analito adsorve ao eletrodo e assim a transferência de elétrons do analito à superfície do eletrodo torna-se a etapa lenta da reação eletroquímica.

Para se avaliar os processos ocorridos na superfície do eletrodo é necessário coletar os dados de corrente de pico anódicas e catódicas. Como mencionado anteriormente, para o GCE não modificado foram coletados somente os dados de corrente de pico anódicas, já para o GCE modificado foram coletados tanto os valores de corrente de pico anódicas quanto catódicas. Com os dados coletados é possível construir os gráficos correspondentes aos valores de corrente *versus* a raiz quadrada da velocidade de varredura e os gráficos de corrente *versus* a velocidade de varredura. Logo, é possível observar o perfil de cada gráfico, e é através desses perfis obtidos que será possível descrever o mecanismo ocorrente na superfície do eletrodo.

Os gráficos que foram apresentados na Figura 19 são os que obtiveram comportamentos lineares, sendo, I_p *versus* a raiz quadrada da velocidade de varredura para GCE não modificado (B) e gráficos de I_p *versus* velocidade de varredura obtidos para GCE modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial (D), isso porque são os comportamentos lineares que indicam os processos eletroquímicos que ocorrem na superfície dos eletrodos. O comportamento linear do gráfico obtido pelos valores de corrente *versus* a velocidade de varredura demonstra a ocorrência de processos adsorptivos na superfície do eletrodo, já o aspecto linear do gráfico obtido pelos valores de corrente *versus* a raiz quadrada da velocidade de varredura, evidencia a predominância de processos difusionais na superfície do eletrodo. Para a confirmação de tais dados e para atestar as informações, são analisados também os gráficos de log da corrente *versus* log da velocidade de varredura, nesse caso, são observados os coeficientes angulares (inclinações das retas) obtidos pela plotagem dos gráficos. Se a inclinação da reta for próxima de 1, o processo é controlado por adsorção e se o coeficiente obtido for próximo a 0,5, o processo é controlado por difusão das espécies. Já se este valor for entre 0,5 e 1, o processo é controlado tanto por difusão como por adsorção. Os dados obtidos pela plotagem desses gráficos são apresentados na Tabela 7.

Considerando primeiramente os dados do GCE não modificado, observa-se que os gráficos de corrente em função da raiz quadrada da velocidade de varredura foram todos lineares, e esses fatores indicam que todos os processos de oxidação para CT, DP e TBHQ, nas superfícies não modificadas são controlados por difusão das espécies eletroativas. Levando em conta os dados obtidos pelos gráficos de log corrente em função do log da velocidade de varredura, todos os valores dos coeficientes angulares obtidos (inclinações das retas) foram próximos (menores) a 0,5, o que comprova que os processos de oxidação na superfície do GCE não modificado são controlados pelo processo de difusão das espécies ao eletrodo evidenciando mínima adsorção das espécies no eletrodo.

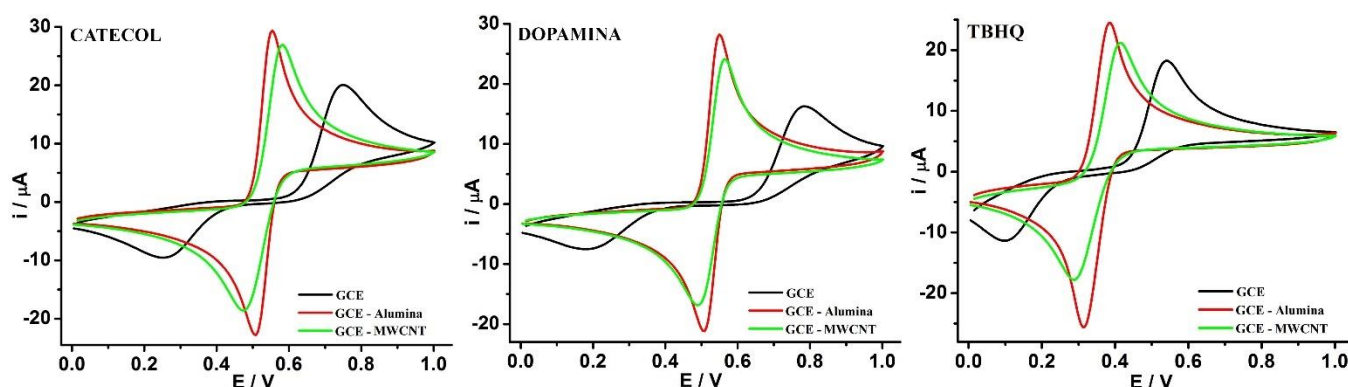
Por outro lado, para o GCE modificado com α -Al₂O₃ comercial os dados obtidos para os gráficos de corrente em função da velocidade de varredura que apresentaram comportamento linear, neste caso foram obtidos dois intervalos lineares que correspondem às velocidades de varredura de 10 a 100 mV s⁻¹ e de 200 a 1000 mV s⁻¹. Considerando os gráficos de log corrente em função do log da velocidade de varredura (intervalo de 10 a 100 mV s⁻¹) os valores obtidos de coeficiente angular foram entre 0,5 e 1. Esses resultados indicam a ocorrência de um processo misto (difusional e adsortivo), ou seja, confirma-se a adsorção da espécie ao eletrodo ainda que este processo não seja predominante. Considerando a ocorrência de um processo adsortivo, as partículas de α -Al₂O₃ imobilizadas na superfície do GCE facilitam a transferência de massa dos compostos fenólicos funcionando como sítios de adsorção, ou seja, a transferência de elétrons do analito ao eletrodo é intermediada pelos sítios de Al₂O₃. Assim, o processo que ocorre na superfície do eletrodo depende da cinética das reações de oxidação, conforme relatado anteriormente para CT em GCE modificado com Al₂O₃. (LIN, et al., 2015; POON, et al., 2015; ZAK, KUWANA, 1982).

Considerando que as partículas de Al₂O₃ facilitam a transferência de elétrons dos processos de oxidação por adsorção dos compostos fenólicos e que a modificação da superfície foi realizada de forma semelhante para os três eletrodos utilizados (GCE, ouro e platina), pode-se dizer que as partículas de Al₂O₃ podem ser mais facilmente removidas da superfície do eletrodo de platina do que das superfícies de carbono vítreo e ouro, após o processo de lavagem (após o polimento com Al₂O₃, para a modificação), uma vez que os voltamogramas cíclicos obtidos na superfície do eletrodo de platina modificado com Al₂O₃ foram semelhantes às medições realizadas no eletrodo de platina não modificado, considerando os dados de corrente e potenciais de pico. Este resultado corrobora com estudos teóricos realizados anteriormente, que mostram a energia de adsorção mais fraca entre a platina e α -Al₂O₃ (VERDOZZI, et al., 1999),

em comparação com ouro e outros materiais de carbono (HERNÁNDEZ, N. C.; SANZ, 2004; RYOU, J.; HONG, 2013).

Visto os resultados satisfatórios e favoráveis obtidos pelo eletrodo modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial, foram realizados testes comparativos utilizando como modificante nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) para as três moléculas estudadas no trabalho, CT, DP e TBHQ. As superfícies foram modificadas de forma semelhante, ou seja, as modificações foram realizadas por polimento, tanto para Al_2O_3 como para os nanotubos de carbono, utilizando a mesma quantidade de modificante (10 mg) na superfície de feltro de polimento com 500 μL de água. A Figura 20 apresenta os resultados obtidos pelo estudo de voltametria cíclica para os três analitos CT, DP e TBHQ.

Figura 20: Voltamogramas cíclicos para CT, DP e TBHQ 1,0 mmol L⁻¹ em solução de HClO_4 0,1 mol L⁻¹, obtidos em GCE não modificado (—) e GCE modificado com: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial (—) e MWCNT (—). Velocidade de varredura: 50 mV s⁻¹.



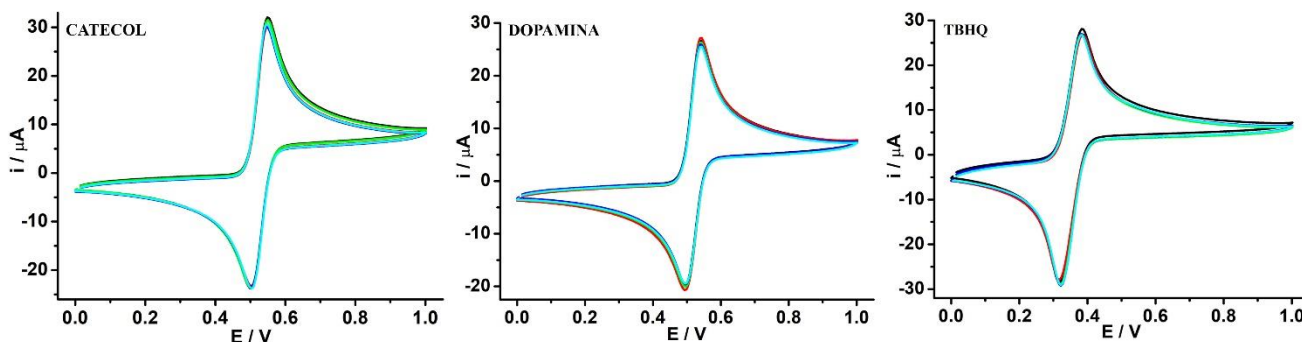
Fonte: A autora

Observando a Figura 20, é notável que os resultados obtidos para o GCE modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial e com os nanotubos de carbono são similares, apresentando perfis semelhantes. Analisando melhor os voltamogramas cíclicos, observa-se que para o GCE modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, os valores de corrente de pico anódicas e catódicas foram maiores, além de ser observado o deslocamento, mesmo que pequeno, nos potenciais de pico anódicos e catódicos para os dois casos, mas nota-se que a diferença de potenciais para o GCE modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é menor em relação ao GCE modificado com MWCNT, sendo assim, resultados mais favoráveis. Os MWCNT são bem conhecidos como modificador químico no desenvolvimento de sensores eletroquímicos eficientes e com propriedades eletroanalíticas aprimoradas e são bem relatados na literatura utilizando detecção voltamétrica ou amperométrica em soluções não agitadas ou sob condições hidrodinâmicas (ENSAFI, et al., 2016; PIFFERI, et al., 2014; REZAEI, et al., 2014; ROCHA, et al., 2018; STEFANO et al.,

2017). O procedimento de modificação da superfície do eletrodo de trabalho com MWCNTs requer o preparo de uma suspensão em meio orgânico, para a dispersão eficaz dos nanotubos de carbono, sendo assim, o procedimento de modificação por polimento mesmo não sendo o usual resultou em respostas favoráveis, mostrando a aderência dos MWCNTs na superfície do GCE. Mesmo assim, o eletrodo modificado com MWCNTs foi menos eficiente quando comparado com a modificação com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, conforme verifica-se pelos valores de corrente de pico na Figura 20.

Outra característica importante a ser avaliada é a reprodutibilidade e estabilidade da superfície modificada com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Esse estudo foi realizado para CT, DP e TBHQ utilizando a técnica de voltametria cíclica. Foram realizadas cinco modificações para cada um dos analitos, totalizando em um total de quinze modificações, ou seja, o procedimento de modificação foi realizado a cada novo teste com o intuito de avaliar a reprodutibilidade das modificações para cada um dos analitos. A Figura 21 apresenta os resultados obtidos para CT, DP e TBHQ e a Tabela 8 apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidos através do estudo realizado.

Figura 21: Voltamogramas cíclicos para CT, DP e TBHQ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ obtida em GCE modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial. Replicata 1 (—), replicata 2 (—), replicata 3 (—), replicata 4 (—), e replicata 5 (—). Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} .



Fonte: A autora

Observando a Figura 21, é difícil de distinguir os cinco voltamogramas correspondentes às cinco modificações que foram realizadas, quanto aos valores de corrente ocorrem pequenas variações, quase que imperceptíveis, já os potenciais de pico anódicos e catódicos se mantêm praticamente constantes. Essas características são importantes e mostram que a modificação do GCE com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é estável e reprodutível para todos os analitos. A Tabela 8 apresenta os parâmetros de corrente e potencial do estudo realizado, sendo possível analisar os dados de forma mais minuciosa.

Tabela 8: Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir de dados de voltametria cíclica para CT, DP e TBHQ em GCE modificado com α -Al₂O₃ comercial. Resultados de cinco replicatas (cinco modificações diferentes para cada analito).

	Modificação	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	I_{pa} / I_{pc}	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE (E_{pa}- E_{pc})
CT	Replicata 1	30,53	28,04	1,088	0,5490	0,5032	0,0458
	Replicata 2	29,30	27,00	1,090	0,5488	0,5036	0,0452
	Replicata 3	30,18	27,65	1,091	0,5490	0,5034	0,0456
	Replicata 4	29,20	27,01	1,081	0,5488	0,5038	0,0450
	Replicata 5	29,66	27,37	1,083	0,5488	0,5035	0,0453
	Média	29,77	27,41	1,086	0,5489	0,5035	0,0454
	RSD	2%	2%	0,4%	<0,1%	<0,1%	1%
DP	Replicata 1	25,63	22,84	1,122	0,5418	0,4950	0,0468
	Replicata 2	26,37	23,54	1,120	0,5418	0,4950	0,0468
	Replicata 3	25,52	23,00	1,109	0,5416	0,4953	0,0463
	Replicata 4	25,05	22,80	1,098	0,5418	0,4970	0,0448
	Replicata 5	24,72	22,38	1,104	0,5416	0,4955	0,0461
	Média	25,46	22,91	1,111	0,5417	0,4956	0,0462
	RSD	2%	2%	1%	0,3%	0,2%	2%
TBHQ	Replicata 1	28,00	29,96	0,9346	0,3850	0,3173	0,0677
	Replicata 2	27,45	28,80	0,9531	0,3858	0,3175	0,0683
	Replicata 3	27,86	29,80	0,9350	0,3842	0,3203	0,0639
	Replicata 4	27,56	28,90	0,9536	0,3842	0,3203	0,0640
	Replicata 5	27,60	29,56	0,9337	0,3842	0,3203	0,0639
	Média	27,70	29,40	0,9420	0,3847	0,3191	0,0655
	RSD	1%	2%	1%	0,2%	0,5%	3%

Como relatado anteriormente na observação dos voltamogramas, quanto à corrente, tanto para CT, DP e TBHQ os valores obtidos variam muito pouco obtendo desvios padrões relativos consideravelmente baixos, tanto para as correntes anódicas como as catódicas, sendo valores abaixo de 2%. Já os potenciais de pico anódicos e catódicos variam menos ainda, obtendo desvios padrões relativos abaixo de 0,55%. Os valores de ΔE obtidos também variaram muito pouco, obtendo valores de desvios abaixo de 3,5%. Esses resultados comprovam e atestam a alta reprodutibilidade e estabilidade da modificação do GCE com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, mostrando que a modificação com Al_2O_3 se mostra repetitiva mesmo diante de diferentes modificações realizadas para cada um dos analitos estudados.

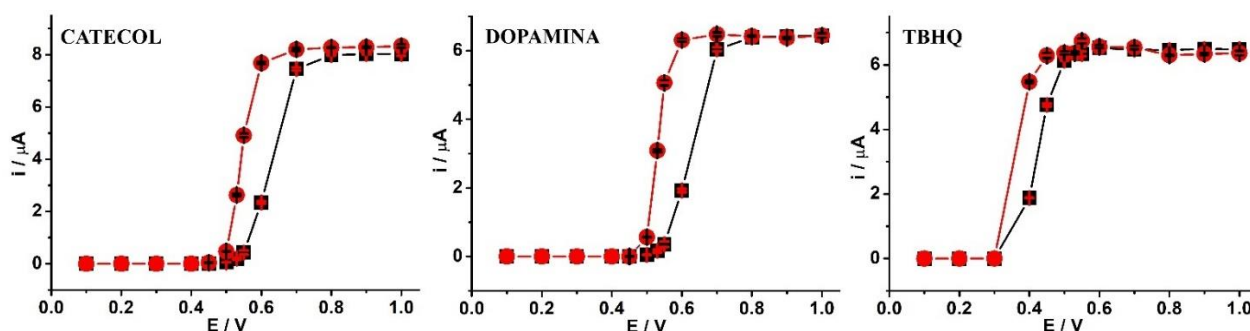
Após os estudos realizados por voltametria cíclica, iniciou-se os testes amperométricos utilizando o sistema de Análise por Injeção em Batelada (BIA).

4.4 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DO SISTEMA BIA

4.4.1 Hidrodinâmico e Estudo de Potenciais

O primeiro estudo a se realizar é o dos potenciais a serem fixados nas análises. Para isso foram selecionados diferentes potenciais na faixa de 0,1 a 1,0 V, para cada potencial são feitas injeções em triplicata das soluções contendo o analito de interesse, nesse caso foram utilizadas soluções de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CT, DP e TBHQ. As análises foram efetuadas para o GCE não modificado e também para o GCE modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. A Figura 22 apresenta os resultados obtidos pelo estudo e as comparações realizadas para o GCE não modificado e modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Figura 22: Voltamogramas hidrodinâmicos obtidos através das representações gráficas dos valores médios de corrente de pico para CT, DP e TBHQ $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em função dos potenciais aplicados para GCE não modificado (■) e GCE modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial (●). Volume de injeção de $100 \mu\text{L}$, velocidade de injeção de $153 \mu\text{L s}^{-1}$.



Fonte: A autora

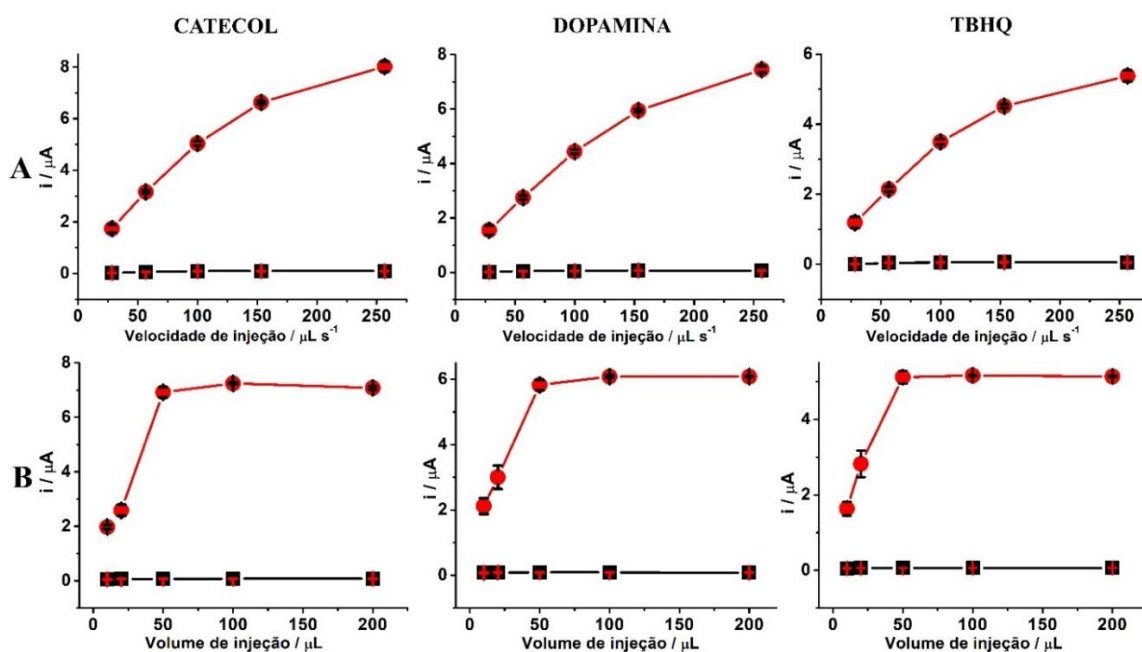
Com base nos resultados obtidos pelos estudos dos potenciais, nota-se que para CT e DP há uma semelhança no comportamento, para os quais os valores de corrente se mantêm constantes até determinado potencial e em seguida ocorre acréscimos sucessivos de corrente, até a obtenção da estabilidade desses valores, isso acontece tanto para o GCE não modificado, como também para o GCE modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Levando ainda em consideração os analitos CT e DP, para o GCE não modificado os potenciais abaixo de 0,5 V não apresentaram sinais de corrente, sendo iguais a zero. Os valores de corrente começam a ter acréscimos a partir do potencial de 0,53 V, esses valores aumentam de forma considerável até o potencial de 0,7 V, havendo uma estabilização nos sinais de corrente obtidos para os demais potenciais. Já para o GCE modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ os aumentos significativos nos valores de corrente são observados a partir do potencial de 0,5 V (para potenciais menores não foram observados sinais de corrente consideráveis) a partir desse potencial, os valores de corrente também aumentam até o potencial de 0,6 V, para potenciais maiores ocorre a estabilização nos valores de corrente. Comparando os resultados obtidos na superfície modificada e não modificada, nota-se que o GCE com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ permite o aumento considerável de corrente e a antecipação na obtenção desses sinais. Como a escolha do melhor potencial se baseia nos maiores valores de corrente e menores desvios, nota-se que a maior diferença de valores de corrente entre o GCE não modificado e modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é observado para o potencial de 0,6 V, tanto para CT como para DP, dessa forma esse potencial foi escolhido para as demais análises amperométricas utilizando os analitos CT e DP, quanto aos valores dos desvios foram obtidos valores baixos para todos os potenciais aplicados, sendo uma vantagem nas análises.

Já o TBHQ se comporta de maneira distinta, quanto ao perfil do hidrodinâmico, porque ocorre a antecipação dos sinais de corrente, até o potencial de 0,3 V não há nenhum sinal de corrente tanto para o GCE não modificado como para o modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. O aumento significativo de corrente ocorre para o potencial de 0,4 V, em seguida ocorre um pequeno acréscimo para o potencial de 0,45 V, já os demais potenciais obtiveram os mesmos valores de corrente, ocorrendo uma estabilização desses valores. O potencial de 0,45 V apresentou sinais de correntes maiores em relação ao potencial de 0,4 V para o GCE modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, no entanto, as maiores diferenças nos valores de corrente são notadas para o potencial de 0,4 V, quando se compara o GCE modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e não modificado, dessa forma o potencial de 0,4 V foi escolhido para ser aplicado nas demais análises utilizando o analito TBHQ, quanto aos valores dos desvios, também foram consideravelmente baixos para todos os potenciais aplicados.

4.4.2 Estudo da Velocidade e do Volume de Injeção

Outros parâmetros importantes do sistema BIA que precisam ser avaliados são o volume e a velocidade de injeção. Tais parâmetros estão relacionados com a pipeta eletrônica que é utilizada nas análises amperométricas, para a avaliação do volume de injeção é fixado a velocidade de injeção, que corresponde à velocidade com que as soluções de análise entram em contato com a superfície do eletrodo de trabalho, estando devidamente posicionado na célula BIA, e para a otimização da velocidade de injeção é fixado o volume de injeção. Tais parâmetros de volume e velocidade de injeção são selecionados diretamente na pipeta eletrônica. Para os estudos de velocidade de injeção foram selecionadas 5 velocidades diferentes, 1, 3, 5, 7 e 9, que correspondem às velocidades de 28; 57; 100; 153 e 257 $\mu\text{L s}^{-1}$. Quanto ao estudo do volume de injeção foram selecionados os volumes de 10, 20, 50, 100 e 200 μL . A Figura 23 apresenta os estudos de velocidade e volume de injeção para GCE não modificado e modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Figura 23: Estudo da velocidade (A) e volume (B) de injeção utilizando o sistema BIA em GCE não modificado (■) e GCE modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial (●). Representações gráficas dos valores médios de corrente de pico para CT, DP e TBHQ 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em HClO_4 0,1 mol L^{-1} . Volumes de injeção: 10 - 200 μL ; velocidades de injeção: 28 - 257 $\mu\text{L s}^{-1}$. Potenciais: 0,6 V para CT e DP e 0,4 V para TBHQ. Volume fixado no estudo da velocidade de injeção: 100 μL , velocidade de injeção fixada no estudo do volume de injeção: 153 $\mu\text{L s}^{-1}$.



Fonte: A autora

Conforme pode ser observado na Figura 23, para os estudos de otimização da (A) velocidade e (B) volume de injeção, ambas apresentaram diferenças significativas nos valores de corrente entre o GCE não modificado e modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Nota-se que os valores para o GCE não modificado foram valores abaixo de $1,0\ \mu\text{A}$, e por esse motivo visualmente parecem estar todos constantes, no entanto, é devido à diferença de corrente entre o GCE modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Como para a escolha dos potenciais, os parâmetros de volume e velocidade de injeção são selecionados em função das melhores respostas amperométricas obtidas pelos analitos, ou seja, maiores valores de corrente e menores desvios, já que para cada valor estudado são realizadas injeções em triplicata e por fim os valores médios finais são plotados para serem avaliados.

Considerando primeiramente os estudos de velocidade de injeção, para o GCE modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, nota-se acréscimos de corrente conforme ocorre o aumento nas velocidades de injeção para CT, DP e TBHQ. A velocidade de injeção de $257\ \mu\text{L s}^{-1}$ resultou nos maiores sinais de corrente em todos os casos, no entanto, os sinais mais estáveis de corrente e com menores desvios foram obtidos para a velocidade de injeção de $153\ \mu\text{L s}^{-1}$. Como a escolha desse parâmetro deve-se levar em conta também os resultados obtidos para o GCE não modificado, é necessário também sua análise de forma individual. O comportamento obtido para o GCE não modificado foi distinto, sendo que os maiores sinais de corrente foram obtidos para a velocidade de $153\ \mu\text{L s}^{-1}$, já a velocidade de $257\ \mu\text{L s}^{-1}$ não obteve acréscimo de corrente para CT e TBHQ e diminuindo os sinais para a DP. Dessa forma, foi escolhida a velocidade de $153\ \mu\text{L s}^{-1}$ para as demais análises amperométricas de CT, DP e TBHQ.

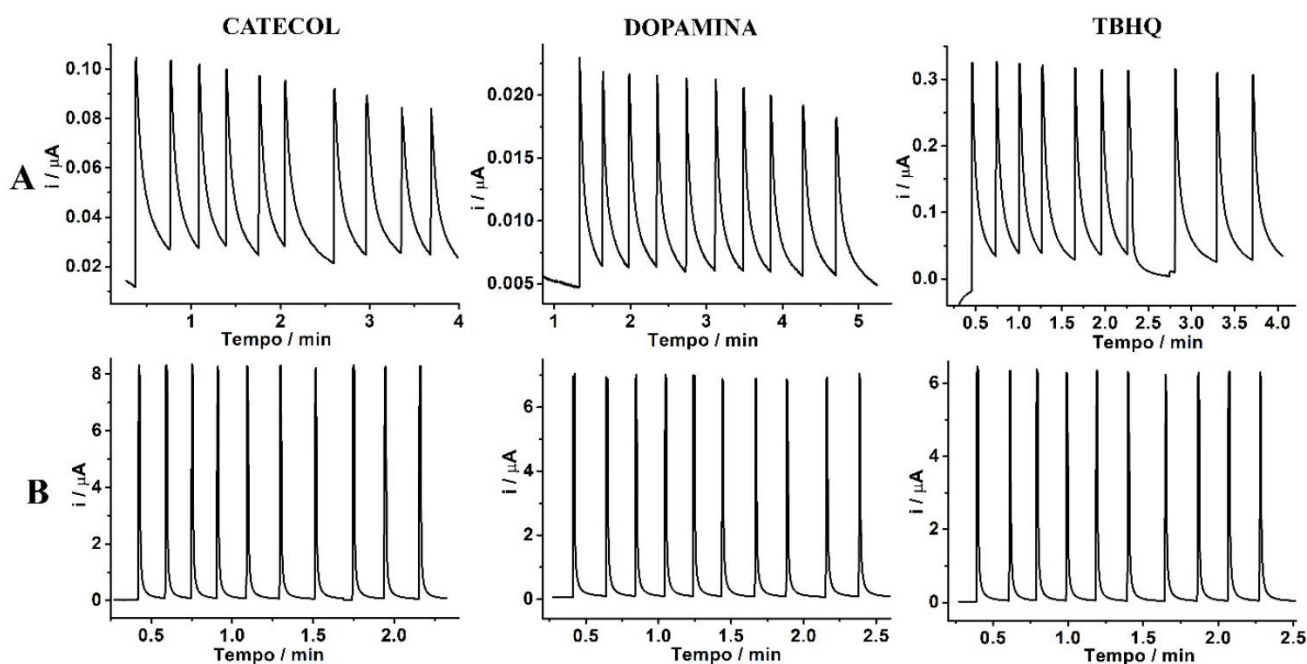
Para os estudos de volume de injeção para o GCE modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ há semelhanças nos perfis obtidos para todos os analitos, e para o GCE não modificado foi observado o mesmo comportamento do estudo da velocidade de injeção, os valores de corrente são baixos em relação ao GCE modificado, sendo também valores abaixo de $1,0\ \mu\text{A}$, por esse motivo visualmente parecem estar constantes e assim precisam ser analisados de forma individual. No caso do GCE modificado, para o qual é possível observar visualmente, os volumes de 10 e 20 μL , apresentam pequenos acréscimos de corrente, aumentando consideravelmente esses valores para o volume de 50 μL e mantendo-se praticamente constante para os demais volumes de injeção, de 100 e 200 μL . Para CT e DP ocorre um pequeno aumento nos valores de corrente para o volume de 100 μL em relação ao volume de 50 μL , além de obter também um desvio menor, sendo assim o volume de 100 μL é o ideal a ser fixado nas demais análises. Para o GCE não modificado, para CT, DP e TBHQ os valores de corrente aumentam à medida que há o aumento no volume de injeção e alcançam os maiores valores para o volume de 100 μL , já para

o volume de 200 μL , ocorre a queda nos valores de corrente, sendo assim os melhores resultados obtidos foram para o volume de 100 μL , que foi fixado para as demais análises amperométricas em GCE não modificado e modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4.5 ESTUDO DA ESTABILIDADE EM GCE MODIFICADO E NÃO MODIFICADO: REPETIBILIDADE

Após a realização de otimização dos parâmetros do sistema BIA, foi realizado os estudos de repetibilidade, no qual são fixados todos os parâmetros ótimos obtidos e são realizadas injeções sucessivas dos analitos estudados, a fim de avaliar a eficiência e estabilidade no sistema BIA e também os parâmetros escolhidos no GCE não modificado e modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os testes de repetibilidade foram realizados para CT, DP e TBHQ em GCE não modificado (A) e GCE modificado $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial. A Figura 24 apresenta amperogramas obtidos neste estudo e a Tabela 9 as correntes médias e os desvios padrões obtidos.

Figura 24: Repetibilidade no sistema BIA para GCE não modificado (A) e GCE modificado $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial (B). Injeções sucessivas de CT, DP e TBHQ 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em HClO_4 0,1 mol L^{-1} . Potencial de trabalho de 0,6 V para CT e DP; 0,4 V para TBHQ. Volume de injeção: 100 μL , velocidade de injeção: 153 $\mu\text{L s}^{-1}$.



Fonte: A autora

Tabela 9: Dados obtidos através do estudo de repetibilidade para CT, DP e TBHQ em GCE não modificado e modificado com α -Al₂O₃ comercial.

	Eletrodos	I media (μA) (n = 10)	RSD %
CT	GCE	0,0693	10,03
	GCE - α -Al ₂ O ₃	8,255	0,8044
DP	GCE	0,0147	8,342
	GCE - α -Al ₂ O ₃	6,877	1,032
TBHQ	GCE	0,2869	3,361
	GCE - α -Al ₂ O ₃	6,279	1,092

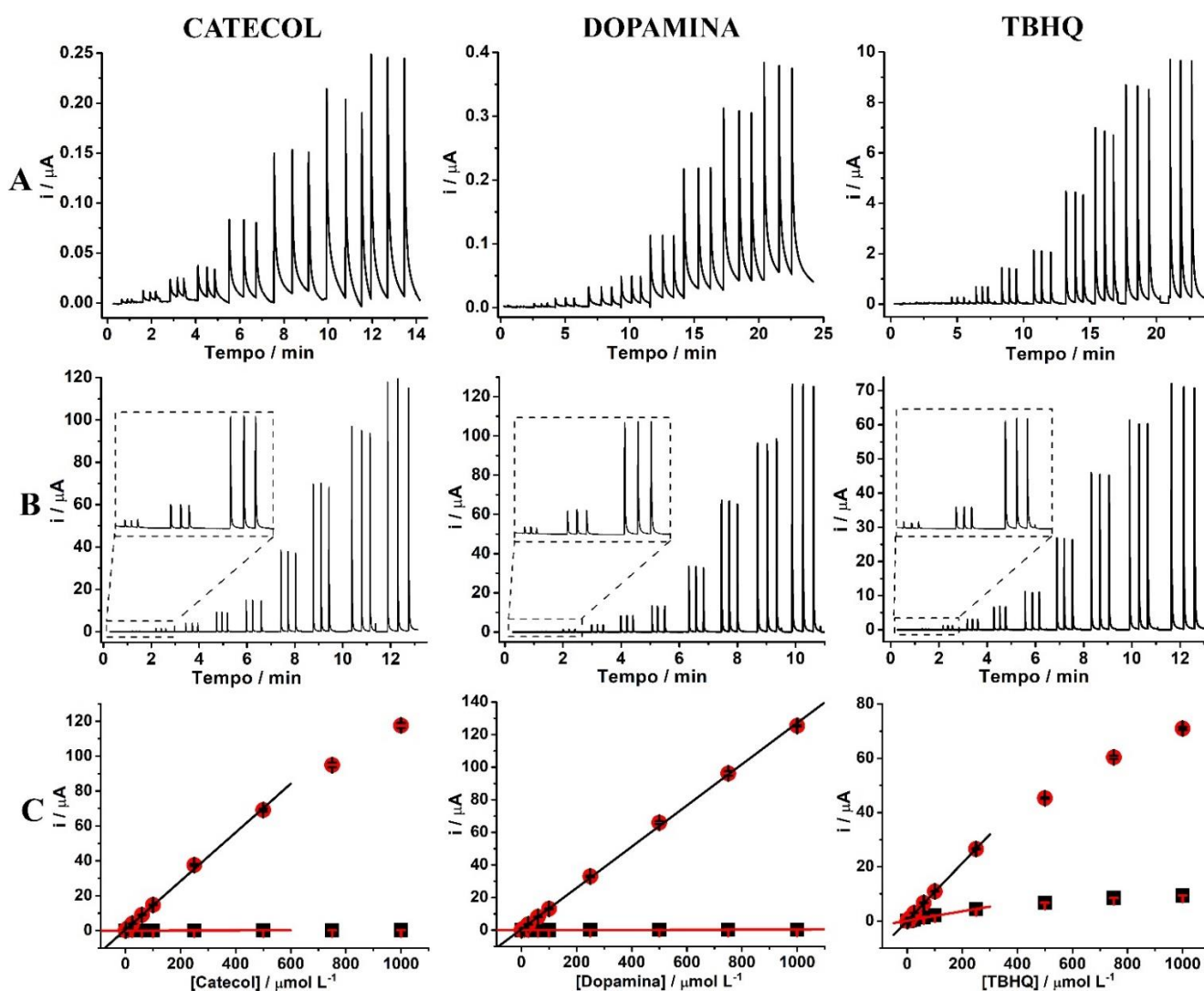
Observando primeiramente os resultados obtidos pelo GCE não modificado na Figura 24, nota-se principalmente os valores baixos de corrente, picos mais alargados e também a queda nos valores de corrente para as injeções realizadas de forma consecutiva. Para CT e DP a queda nos sinais de corrente é maior em relação ao TBHQ que os valores de corrente se mantêm mais estáveis com apenas uma leve queda para as últimas injeções. Na Tabela 9 pode-se observar de forma mais detalhada os dados obtidos para o GCE não modificado, mostrando que as respostas amperométricas menos estáveis para CT e DP resultaram em desvios padrões relativos maiores, 10,03 e 8,342% e já para o TBHQ, que as respostas foram mais estáveis, o desvio obtido foi menor de 3,361%.

Já para o GCE modificado com α -Al₂O₃ os resultados obtidos na Figura 24 apresentam amperogramas com respostas estáveis, já que para n = 10 (número de injeções) os sinais obtidos foram bastante similares, definidos e com linhas base estáveis. Observa-se também que o tempo de análise para o GCE modificado também é menor em relação ao GCE não modificado, ou seja, a frequência analítica maior, permitindo maior número de injeções em um tempo menor. Quanto aos valores de corrente obtidos foram consideravelmente maiores, indicando que o processo de transferência eletrônica é facilitado em relação ao GCE não modificado, ou seja, resultando nos maiores sinais de corrente. Já os valores de desvios obtidos foram próximos a 1%, demonstrando a estabilidade e eficiência da modificação do GCE com α -Al₂O₃.

4.6 ESTUDO DAS FAIXAS LINEARES DE TRABALHO

Os registros amperométricos das curvas de calibração foram obtidos através das injeções em triplicata de concentrações crescentes dos analitos estudados, utilizando o GCE não modificado e modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. A Figura 25 apresenta os amperogramas e as curvas de calibração obtidas e a Tabela 10 os parâmetros analíticos obtidos a partir de curvas de calibração.

Figura 25: Respostas amperométricas obtidas em BIA, utilizando GCE não modificado (A) e modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial (B), para injeções em triplicata das soluções padrão 0,5, 2, 10, 25, 60, 100, 250, 500, 750, e 1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CT, DP e TBHQ em HClO_4 0,1 mol L^{-1} . Curvas de calibração correspondentes (C) destacando as faixas lineares obtidas em GCE não modificado (■) e GCE modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (●). Potenciais: 0,6 V para CT e DP; 0,4 V para TBHQ; volume de injeção: 100 μL ; velocidade de injeção: 153 $\mu\text{L s}^{-1}$.



Fonte: A autora

Tabela 10: Parâmetros analíticos obtidos a partir de curvas de calibração para CT, DP e TBHQ no sistema BIA usando GCE não modificado e modificado com α -Al₂O₃ comercial.

	Eletrodos	Faixa Linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Inclinação ($\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$)	R²	LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
CT	GCE	0,5 - 500	0,00028	0,9992	2,106	7,013
	GCE _{Al₂O₃}	0,5 - 500	0,1394	0,9991	0,0114	0,0379
DP	GCE	0,5 - 1000	0,00033	0,9973	1,772	5,903
	GCE _{Al₂O₃}	0,5 - 1000	0,1265	0,9997	0,0125	0,0418
TBHQ	GCE	0,5 - 250	0,0173	0,9949	2,032	6,767
	GCE _{Al₂O₃}	0,5 - 250	0,1060	0,9998	0,0277	0,0922

Observando primeiramente a Figura 25 (A) para GCE não modificado, é notado que para CT as respostas amperométricas para as concentrações de 0,5 e 2 $\mu\text{mol L}^{-1}$ não foram plotadas, isso porque não foram estáveis e com ruídos no início das injeções, mas foram obtidos sinais de corrente, mesmo que bem pequenos, já para DP e TBHQ foi possível mostrar as respostas amperométricas apresentadas para essas concentrações. Para CT e DP a linha base obtida não foi estável com picos mais alargados, já para o TBHQ nota-se que há estabilidade, além de que os picos obtidos não se alargaram. Quanto aos sinais de corrente para CT e DP foram menores que 1,0 μA , já para o TBHQ maiores sinais de corrente foram obtidos de $\sim 10 \mu\text{A}$, apresentando frequências analíticas de $\sim 72 \text{ h}^{-1}$ para CT e DP e de 102 h^{-1} para TBHQ.

As respostas amperométricas obtidas para GCE modificado com α -Al₂O₃ (B) além de mais rápidas (a estabilização da corrente de fundo após as injeções das moléculas fenólicas foi mais rápida na superfície modificada) se destacam pelas propriedades eletrocatalíticas que resultaram em sinais de corrente consideravelmente altos, além da estabilidade na linha base para todas as injeções realizadas, com uma frequência analítica acima de 138 h^{-1} para todos os analitos.

A Tabela 10 destaca as faixas lineares obtidas para ambos os eletrodos que foram iguais e amplas, quanto aos valores de sensibilidade representados pelo coeficiente angular das curvas analíticas, quanto maiores, maior sensibilidade obtida, ou seja, o GCE modificado proporcionou um aumento substancial na sensibilidade, permitindo a melhora na detecção dos analitos

estudados. Considerando o limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) o uso do GCE modificado proporcionou vantagens alcançando valores bem baixos, valores esses que são características importantes de um sensor e que o tornam eficientes e ampliam sua aplicabilidade.

Com o objetivo de atestar os dados obtidos de forma teórica dos limites de detecção, calculados seguindo as normas da IUPAC ($LD = 3s_B/S$ (s_B - desvio padrão do ruído linha base e S - coeficiente angular da curva analítica), foram realizados estudos experimentais do LD, considerando concentrações menores do que as analisadas no estudo das faixas lineares, incluindo concentrações da faixa já estudada.

Avaliando os dados obtidos pelo estudo da faixa linear sob condições otimizadas, os LDs foram estimados em valores de $\sim 2 \mu\text{mol L}^{-1}$ para o GCE não modificado e de valores próximos a $0,01 \mu\text{mol L}^{-1}$ (CT e DP) e de $0,02 \mu\text{mol L}^{-1}$ (TBHQ), em GCE modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Observando os dados obtidos para o GCE não modificado, nota-se que os valores obtidos pelos cálculos do LD foram valores maiores em relação às concentrações para as quais no sistema BIA apresentaram sinais de corrente, ou seja, quando se injetou a concentração de $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ obteve-se, mesmo que bem pequeno, sinais de corrente para todos os analitos estudados. No entanto, estes valores foram obtidos de forma teórica através de cálculos. Por esse motivo foi importante avaliar os valores de LDs experimentais, principalmente para o GCE não modificado.

Este estudo foi realizado de forma a avaliar se concentrações abaixo de $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$, que foi a menor concentração utilizada nos estudos de faixa linear, apresentariam sinais de corrente consideráveis. Assim, o intuito foi de verificar as menores concentrações nas quais o GCE não modificado e modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ são capazes de detectar. Complementando os estudos, foi injetado em sistema BIA somente o eletrólito utilizado, no caso o HClO_4 , para avaliar se o mesmo apresentava algum sinal de corrente.

A Tabela 11 apresenta os resultados obtidos para os estudos dos LDs experimentais, os valores dos coeficientes angulares obtidos e também as linearidades obtidas em GCE não modificado e modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, para CT, DP e TBHQ.

Tabela 11: Resultados obtidos pelas análises dos estudos de limite de detecção experimentais para CT, DP e TBHQ no sistema BIA, obtidos em GCE não modificado e modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Concentrações: 0,01; 0,03; 0,05; 0,1; 0,3; 0,5; 1; 3 e 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

	Eletrodos	Faixa Linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Inclinação ($\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$)	R
CT	GCE	0,5 - 5	0,0020	0,9990
	GCE - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,03 - 5	0,2406	0,9999
DP	GCE	0,5 - 5	0,0013	0,9983
	GCE - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,03 - 5	0,2321	0,9997
TBHQ	GCE	0,5 - 5	0,0009	0,9980
	GCE - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,03 - 5	0,1562	0,9997

Como foi dito anteriormente, durante o estudo dos LDs foram realizadas injeções somente de eletrólito suporte para atestar se o mesmo não apresentaria nenhum sinal de corrente durante as análises, e o mesmo não apresentou nenhum sinal de corrente, não interferindo assim nas análises das demais concentrações. As demais concentrações utilizadas foram de 0,01 a 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$, apresentando cinco concentrações abaixo da concentração de 0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (primeiro ponto do estudo das faixas lineares). Como observado na Tabela 11 para o GCE não modificado somente para a concentração de 0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ que apresentou sinais de corrente, sendo concordante com os resultados obtidos para os estudos das faixas lineares, com boas linearidades. Já o GCE modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentou sinais amperométricos de corrente para a concentração de 0,03 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para CT, DP e TBHQ, sendo sensível para a determinação desses analitos, alcançando linearidades consideráveis e sensibilidades altas em relação ao GCE não modificado.

Os resultados obtidos indicam que a superfície modificada com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ facilita o processo de transferência eletrônica em relação ao GCE não modificado, ou seja, a velocidade de transferência aumenta, o que consequentemente gera maiores sinais de corrente e aumento na sensibilidade.

A Tabela 12 apresenta a comparação realizada entre os estudos deste trabalho com demais estudos realizados com o GCE utilizando diferentes modificações com nanomateriais de carbono.

Tabela 12: Comparação das características analíticas obtidas para GCE modificado com α -Al₂O₃ e o GCE modificado com materiais a base de carbono (MWCNTs e rGO) para a detecção amperométrica de CT, DP e TBHQ.

Eletrodos	Analitos	Faixa Linear / $\mu\text{mol L}^{-1}$	LD / $\mu\text{mol L}^{-1}$	Ref.
ErGO-GCE	CT	1,0 - 1000	0,031	(ROCHA et al., 2018)
CrGO-GCE	CT	1,0 - 1000	0,012	(ROCHA et al., 2018)
F-MWCNT-GCE ^a	CT	0,1 - 1000	n.m.	(CARDOSO et al., 2015)
F-MWCNT-GCE ^b	CT	0,1 - 1000	0,17	(CARDOSO et al., 2015)
NF-MWCNT-GCE	CT	0,5 - 1000	0,06	(STEFANO et al., 2017)
α -Al ₂ O ₃ -GCE	CT	0,03 - 500	0,011	Este trabalho
ErGO-GCE	DP	1,0 - 1000	0,030	(ROCHA et al., 2018)
CrGO-GCE	DP	1,0 - 1000	0,055	(ROCHA et al., 2018)
F-MWCNT-GCE ^a	DP	0,1 - 1000	n.m.	(CARDOSO et al., 2015)
F-MWCNT-GCE ^b	DP	0,1 - 1000	0,03	(CARDOSO et al., 2015)
NF-MWCNT-GCE	DP	0,5 - 1000	0,04	(STEFANO et al., 2017)
α -Al ₂ O ₃ -GCE	DP	0,03 - 1000	0,012	Este trabalho
F-MWCNT-GCE ^a	TBHQ	1,0 - 1000	n.m.	(CARDOSO et al., 2015)
F-MWCNT-GCE ^b	TBHQ	0,5 - 1000	0,33	(CARDOSO et al., 2015)
NF-MWCNT-GCE	TBHQ	1,0 - 2000	0,52	(STEFANO et al., 2017)
α -Al ₂ O ₃ -GCE	TBHQ	0,03 - 250	0,027	Este trabalho

F-MWCNT: Nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados (D×L^a: 100-170 nm × 5-9 nm e D×L^b: 6-9 nm × 5 mm); NF-MWCNT: Nanotubos de carbono de paredes múltiplas não funcionalizados (presença de impurezas metálicas); rGO: óxido de grafeno reduzido; CrGO: óxido de grafeno reduzido quimicamente; ErGO: óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente; n.m.: não mencionado.

As características analíticas do GCE modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ para a detecção de CT, DP e TBHQ são comparadas na Tabela 12 com diferentes trabalhos da literatura utilizando o GCE modificado com MWCNTs com tamanhos diferentes, funcionalizados com ácido e contendo impurezas metálicas e GCE modificado com óxido de grafeno reduzido (rGO) quimicamente (CrGO) e eletroquimicamente reduzido (ErGO), que são os principais nanomateriais de carbono empregados para sensores eletroquímicos.

Os resultados apresentados na Tabela 12 indicam que o GCE modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ forneceu desempenho amperométrico superior ao GCE modificado com MWCNTs e com rGO. Esses nanomateriais de carbono apresentam propriedades eletrocatalíticas atribuídas principalmente a defeitos localizados em suas estruturas (AGÜİ et al., 2008; BANKS et al., 2005; BANKS et al., 2004; DUMITRESCU et al., 2009; PUMERA, 2012; WILDGOOSE et al., 2006). Por outro lado, como mostrado nos experimentos de voltametria cíclica, a detecção de CT, DP e TBHQ utilizando GCE modificado com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentou resultados de detectabilidade ainda melhores.

Mesmo que para os trabalhos citados as faixas lineares obtidas foram maiores, para todos os analitos em questão, este trabalho se destaca pela obtenção de valores de limites de detecção experimentais baixos, permitindo assim o alcance de detecção bastante promissor, considerando também que a metodologia de modificação da superfície do GCE é mais simples, já que é realizada por polimento e as demais modificações necessitam de preparo prévio das suspensões para a posterior modificação da superfície, levando a um gasto maior de tempo na preparação da superfície do GCE modificada com esses nanomateriais de carbono. Além disso, os nanomateriais de carbono possuem custo bem mais elevado do que a Al_2O_3 comercial, além de requerer o uso de solventes orgânicos (ainda que em baixos volumes) para a dispersão dos nanomateriais.

5.0 CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que os objetivos propostos foram atingidos. Quanto às caracterizações realizadas foi possível demonstrar que a oxidação eletrocatalítica dos compostos fenólicos é dependente da morfologia e da estrutura das partículas de Al_2O_3 , imobilizadas por simples polimento mecânico. A análise das imagens de FE-MEV, de raios X e os valores de área superficial das diferentes partículas de Al_2O_3 em combinação com os experimentos de voltametria cíclica para DP, CT e TBHQ demonstraram que as partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ imobilizadas na superfície do GCE proporcionaram maior atividade eletroquímica para a oxidação dessas moléculas fenólicas. Quanto aos sensores utilizados, a maior estabilidade das partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se deu para o GCE e para o eletrodo de ouro. O potencial da aplicação das partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ imobilizadas na superfície do GCE para a detecção dos compostos fenólicos foi demonstrada, com características de detecção semelhantes e chegando a ser melhores às obtidas usando nanomateriais de carbono, como rGO e MWCNTs.

As medidas amperométricas no sistema BIA demonstraram boa estabilidade das partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ na superfície do GCE para a determinação dos compostos fenólicos, com valores de desvios padrões relativos próximos a 1%, propiciando a obtenção de vantagens como o uso do sistema BIA de baixo custo, sendo uma instrumentação versátil, permitindo elevadas frequências analíticas, além de viabilizar novas propostas que levam a sensibilidades ainda melhores.

Os resultados deste capítulo da tese encontram-se publicados no periódico internacional *Sensors and Actuators B – Chemical*. Título: Influence of Al_2O_3 nanoparticles structure immobilized upon glassy-carbon electrode on the electrocatalytic oxidation of phenolic compounds, volume: 262, páginas: 646-654, ano: 2018.

**CAPÍTULO III: MICROPARTÍCULAS DE ALUMINA IMOBILIZADAS EM
ELETRODO DE CARBONO VÍTREO COMO SÍTIOS CATALÍTICOS PARA A
OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA E DETECÇÃO DE NAPROXENO**

6.0 OBJETIVOS

6.1 OBJETIVOS GERAIS

Neste capítulo III o objetivo geral foi investigar o comportamento do naproxeno (NPX) e do ibuprofeno (IBF) em uma superfície de eletrodo de carbono vítreo (GCE) modificada com partículas de Al_2O_3 imobilizadas por polimento abrasivo. A transferência de elétrons facilitada na superfície modificada foi explorada para o desenvolvimento de um sensor eletroquímico aprimorado para a detecção de NPX. Os efeitos da modificação com Al_2O_3 serão avaliados para NPX utilizando as técnicas de voltametria cíclica, amperometria e amperometria de múltiplos pulsos, os dois últimos empregando o sistema BIA.

6.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o efeito da modificação da superfície do eletrodo de carbono vítreo com as partículas de Al_2O_3 , avaliando a resposta do NPX e do IBF;
- Realizar a comparação das respostas obtidas pelo uso da modificação com as partículas de Al_2O_3 , com a superfície não modificada (limpa);
- Avaliar o desempenho da superfície modificada com Al_2O_3 (estabilidade e sensibilidade) efetuando as análises de NPX utilizando o sistema BIA com detecção amperométrica;
- Avaliar as propriedades das partículas de Al_2O_3 de acordo com os resultados eletroquímicos obtidos;
- Empregar a dinâmica molecular para simular a interação de NPX e IBF com a superfície modificada com Al_2O_3 ;
- Utilizar da dinâmica molecular para simular a interação do NPX e de seus produtos de oxidação com Al_2O_3 .

7.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

7.1 REAGENTES

Como no trabalho anterior (demonstrado no Capítulo II) todas as soluções foram preparadas utilizando água deionizada do sistema de purificação Milli Q Plus da Millipore, resistividade $> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, (Bedford, MA, EUA). Os reagentes utilizados para o preparo de todas as soluções foram de pureza analítica (PA), não havendo, portanto, a necessidade de purificação prévia. Na Tabela 13 são listados todos os reagentes que foram utilizados, a sua procedência e também a sua pureza.

Tabela 13: Reagentes utilizados para o desenvolvimento deste trabalho e suas respectivas procedências e purezas.

Reagentes	Procedência	% (m/m) / Pureza
Naproxeno	Sigma Aldrich	$>98\%$
Ibuprofeno	Sigma Aldrich	$>98\%$
Ácido Fosfórico	Reagen	85%
Hidróxido de Sódio	Dynamics	-
Etanol	Synth	95%
Alumina comercial ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) - 0,3 μm	Buehler	-

7.2 SOLUÇÕES

A solução de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,5 foi utilizada como eletrólito suporte para a diluição de todas as soluções padrão dos analitos e também para o preenchimento da célula BIA (sistema utilizado durante as análises) conforme procedimento otimizado em trabalhos descritos na literatura (MONTES et al., 2016; STEFANO et al., 2012). As soluções padrão de naproxeno, e as respectivas diluições foram realizadas anteriormente à realização dos experimentos.

7.3 ELETRODOS DE TRABALHO, REFERÊNCIA E CONTRA ELETRODO

Os eletrodos utilizados foram descritos na seção 3.4, sendo eles, eletrodo auxiliar ou contra eletrodo: fio de platina; eletrodo de referência: eletrodo miniaturizado de Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1} (PEDROTTI; ANGNES; GUTZ, 1996) construído no próprio laboratório e eletrodo de trabalho: eletrodo de carbono vítreo (GCE), $\varnothing = 1,6 \text{ mm}$ de diâmetro.

7.4 PREPARAÇÃO E MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO GCE E INSTRUMENTAÇÃO

O preparo e modificação do eletrodo de trabalho utilizado, GCE, assim como outros detalhes das medidas eletroquímicas, estão descritas nas seções 3.4.1 e 3.5.1, do Capítulo I, respectivamente. Os estudos de amperometria de múltiplos pulsos, que utilizaram a aplicação dos dois pulsos de potencial (sendo um potencial para aquisição do sinal analítico e um potencial para a realização da limpeza da superfície do eletrodo de trabalho) foram realizados no software GPES 4.9.007 (General Purpose Electrochemical System), já os demais foram realizados no software NOVA 1.11. Todas as medidas foram realizadas na presença de oxigênio dissolvido e à temperatura ambiente (25 ± 2 °C).

7.5 METODOLOGIA COMPUTACIONAL

7.5.1 Modelagem da superfície α -Al₂O₃

A superfície do α -Al₂O₃ foi modelada usando sua célula unitária obtida do American Mineralogist Crystal Structure Database (DOWNS et al., 2003). A célula unitária foi periodicamente repetida ao longo do eixo x-y formando uma geometria de 40 Å x 40 Å, usando o programa Vesta (MOMMA et al., 2008). Todos os produtos de oxidação do NPX e IBP foram montados separadamente com a superfície, colocando suas moléculas a 3 Å acima da superfície. Foram investigados quatro sistemas para NPX e três sistemas para IBF.

7.5.2 Cálculos de Mecânica Quântica

Cargas e propriedades magnéticas da superfície foram obtidas usando ondas planas e pseudo potenciais atribuídos a átomos de alumínio (Al) e oxigênio (O) usando o programa Quantum Espresso (GIANNOZZI et al., 2020; GIANNOZZI et al., 2009). Em seguida, as cargas de Mulliken foram atribuídas usando o software VMD 1.9.2 (HUMPHREY et al., 1996). Da mesma forma, as cargas de todos os produtos de oxidação do NPX foram calculadas e também foram atribuídas ao programa XTB (BANNWARTH et al., 2019; GRIMME et al., 2017; GRIMME et al., 2016).

7.5.3 Simulações de Dinâmica Molecular

Todos os sistemas foram simulados usando o campo de força CHARMM27 (VANOMMESLAEGHE et al., 2010) dentro do programa NAMD 2.9 (KALÉ et al., 1997; PHILLIPS et al., 2005). A etapa de minimização foi empregada para manter todo o sistema consistente em termos de energia usando a seguinte configuração: (i) etapa de tempo 2fs; (ii) distância de corte de 12 Å e (iii) formalismo de malha de partículas de Ewald (PME) (DARDEN et al., 1993; ESSMANN et al., 1995). A temperatura final foi de 300 K a partir de 0 e gradualmente incrementada em 1 K sob o conjunto NVT. Tanto a temperatura quanto a pressão foram controladas pelo formalismo de Langevin (FELLER et al., 1995). Um processo de equilíbrio durante 200 ps foi simulado antes de produzir as trajetórias MD finais de 50 ns. A α -Al₂O₃ foi fixada durante todas as trajetórias para representar uma superfície rígida. Uma coluna de água (20 Å) foi colocada acima da superfície para solvatar todas as moléculas de ligantes. As energias VdW e eletrostática foram calculadas via Visual Molecular Dynamics (VMD). A Tabela 14 apresenta a descrição dos sistemas simulados.

Tabela 14: Descrição dos sistemas de simulados para NPX.

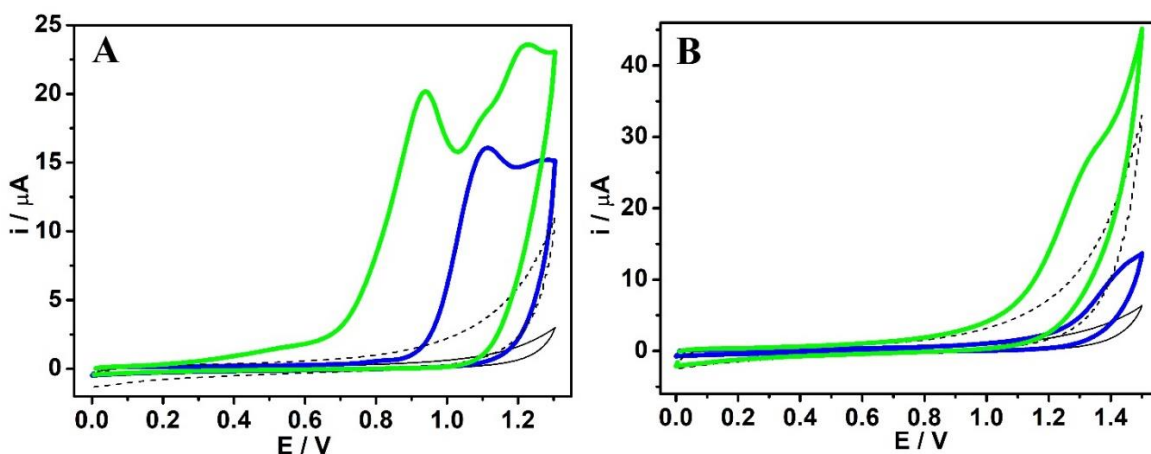
Nome do sistema	Tamanho do sistema	Número de átomos de α -Al ₂ O ₃	Número de átomos de soluto	Número de moléculas de solvente
NPX 1	3804	894	1	960
NPX 2	3621	894	1	900
NPX 3	3779	894	1	952
NPX 4	3832	894	1	961
IBF 1	3832	894	1	961
IBF 2	3371	894	1	816
IBF 3	3391	894	1	822

8.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

8.1 DETECÇÃO VOLTAMÉTRICA DE NPX E IBF

Inicialmente, a oxidação eletroquímica de NPX e IBF foi investigada usando GCE não modificado e GCE modificado com Al_2O_3 . Antes da realização das medidas de voltametria cíclica para NPX e IBF foram realizados ciclos apenas no eletrólito suporte com o intuito de estabilizar a corrente de fundo, principalmente para o GCE modificado com Al_2O_3 , e também para verificar se os valores de corrente estavam dentro do esperado considerando os experimentos de controle. Tal tratamento eletroquímico inicial não afetou a resposta voltamétrica do NPX, já que os perfis voltamétricos obtidos sem a ciclagem e com a ciclagem no eletrólito suporte, tanto para o GCE não modificado e modificado, permitiu a obtenção de respostas voltamétricas semelhantes. A Figura 26 apresenta os resultados obtidos pelos experimentos de voltametria cíclica para GCE não modificado (linha azul) e GCE modificado com Al_2O_3 (linha verde) em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,5 como eletrólito suporte. O eletrólito foi escolhido com base em trabalhos anteriores, que verificaram a maior corrente para NPX usando eletrodos de carbono não modificados (MONTES et al., 2014, 2016; STEFANO et al., 2012).

Figura 26: Voltamogramas cíclicos para NPX (A) e IBF (B) $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução tampão de fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,5) para GCE não modificado (—) e GCE modificado com Al_2O_3 . (—). Brancos para GCE não modificado (—) e GCE modificado com Al_2O_3 . (...). Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} .



Fonte: A autora

Observando a Figura 26, os resultados obtidos por voltametria cíclica para NPX e IBF mostram a influência ocasionada pela modificação do GCE com Al_2O_3 , proporcionando

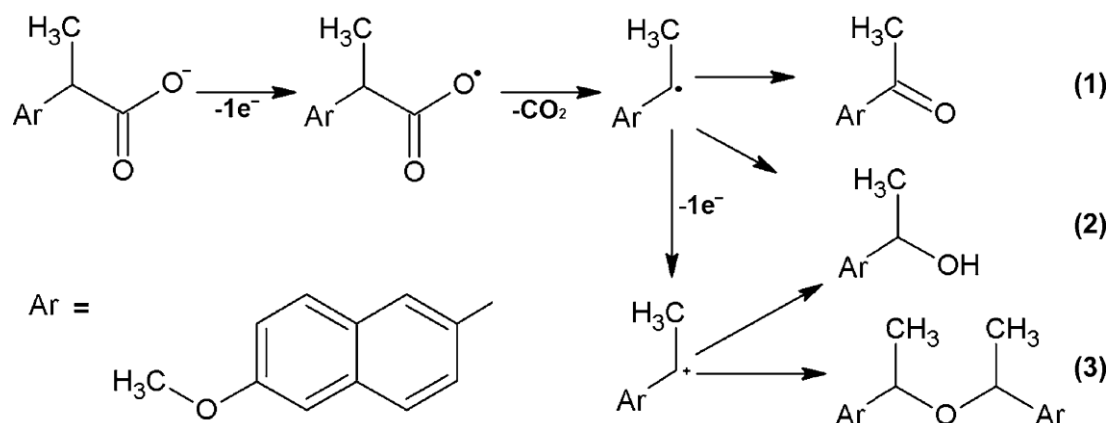
principalmente aumento de corrente e deslocamento dos potenciais de pico para valores menores. Comparando o GCE não modificado e o GCE modificado com Al_2O_3 , é possível observar dois picos de oxidação irreversíveis para NPX no GCE modificado com Al_2O_3 , ao contrário de alguns estudos na literatura que mostraram apenas um pico de oxidação para NPX na região potencial entre +0,75 e +1,0 V usando diferentes eletrodos (AFZALI; JAHROMI; NEKOOIE, 2019; MONTES et al., 2014; STEFANO et al., 2012; SURYANARAYANAN et al., 2005; TASHKHOURIAN et al., 2014). Para IBF, foi observado apenas um único pico de oxidação irreversível não bem definido, o que está de acordo com a literatura (LIMA et al., 2014; LIMA et al., 2013; MONTES et al., 2016). Os picos para NPX no GCE não modificado são observados nos potenciais de +1,11 e +1,25 V (não bem definido). No GCE modificado com Al_2O_3 , os dois picos de oxidação obtidos são mais bem definidos, sendo observados nos potenciais de +0,94 V e + 1,22 V. Para o IBF, um pico mais intenso no potencial de +1,34 V foi observado no GCE modificado com Al_2O_3 . É possível confirmar que diferentes processos eletroquímicos ocorrem na superfície do eletrodo modificado com Al_2O_3 , indicando que a superfície modificada com Al_2O_3 facilita o processo de transferência eletrônica em comparação com a superfície não modificada.

Em trabalhos anteriores, o comportamento eletroquímico do NPX e do IBF foi estudado utilizando um GCE (mesmo diâmetro do eletrodo de trabalho utilizado neste trabalho) modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) (MONTES et al., 2016). Os valores de corrente e potencial de pico obtidos em GCE modificado com Al_2O_3 para NPX (~25 μA em +1,22 V) são comparáveis aos valores obtidos em GCE modificado com MWCNT (~35 μA em +1,20 V vs. Ag / AgCl) e um comportamento semelhante foi verificado para IBF em GCE modificado com Al_2O_3 (~30 μA em +1,34 V) e GCE modificado com MWCNT (~35 μA em +1,25 V) (MONTES et al., 2016). Esses resultados mostram que a modificação do GCE com Al_2O_3 pode fornecer desempenho eletroanalítico semelhante quando comparado com o GCE modificado com MWCNT para NPX e IBF, no entanto, um mecanismo diferente deve ocorrer na superfície modificada por MWCNT, pois os MWCNTs são altamente condutores, enquanto a Al_2O_3 apresenta uma natureza não condutora.

Experimentos anteriores usando o GCE não modificado revelaram que a oxidação eletroquímica de NPX ou IBF não é dependente do pH (LOUDIKI et al, 2016; MONTES et al., 2014, MONTES et al., 2016). O mecanismo de oxidação eletroquímica do NPX foi previamente descrito e é apresentado na Figura 27 (MONTES et al., 2014). Após a eletrólise do NPX, os principais produtos da oxidação eletroquímica do NPX em solução aquosa foram isolados e identificados por Boscá et al. (BOSCÁ et al., 1992), que foram os compostos (1), (2) e (3) da

Figura 27. A formação de um radical sem carga ocorre durante o primeiro processo de oxidação eletroquímica, seguida de descarboxilação, como pode ser visto no mecanismo mostrado na Figura 27. A segunda transferência de um elétron envolve a formação de um cátion que é estabilizado pela estrutura ressonante do anel metoxi-naftalênico, resultando na formação dos produtos de oxidação (2) e (3).

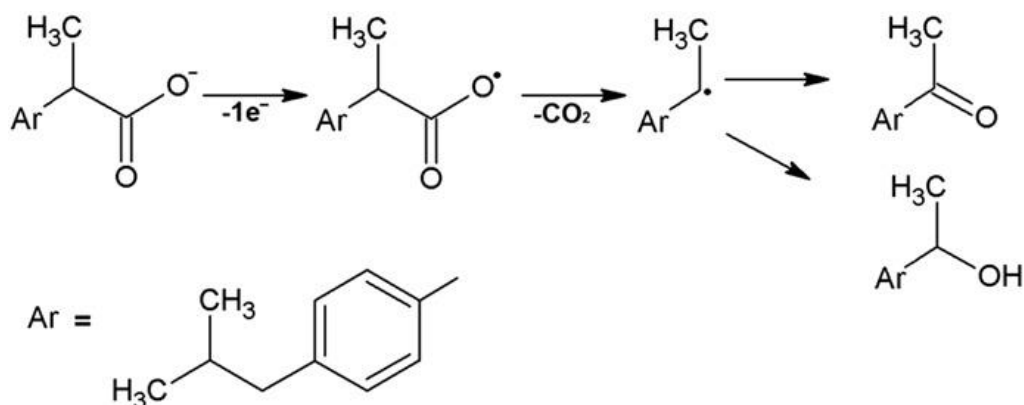
Figura 27: Mecanismo da oxidação eletroquímica do NPX.



Fonte: (MONTES *et al.*, 2014).

A oxidação eletroquímica do IBF envolve a transferência de um elétron via formação de radical, seguida de descarboxilação, gerando dois produtos, 4-isobutilacetofenona e 1-(1-hidroxietil)-4-isobutilbenzeno, conforme descrito por Ambuludi *et al.* (2013) (Figura 28). A primeira etapa desse mecanismo é análogo ao do NPX, mostrado na Figura 27, porém, a oxidação do NPX ocorre em um potencial menos positivo devido ao anel metoxinaftaleno facilitar a estabilização do cátion formado pelas estruturas de ressonância (MONTES *et al.*, 2016). Além disso, a segunda transferência de um elétron verificada para NPX não foi observada para IBF, o que está de acordo com as medidas voltamétricas, para o qual é observado somente um sinal de oxidação. O NPX e IBF em tampão fosfato pH 7,5 estão completamente desprotonados (pKa de 4,2 e 4,9 para NPX e IBF, respectivamente) e, portanto, foram representados como espécies aniônicas em ambos os mecanismos.

Figura 28: Mecanismo da oxidação eletroquímica do IBF.



Fonte: (MONTES et al., 2016).

Considerando que o mecanismo de NPX e IBF passam por uma etapa semelhante (pelo menos a primeira transferência de elétrons) e analisando o deslocamento de potencial verificado pelo efeito da Al_2O_3 no GCE (cerca de 200 mV para potenciais mais negativos, Figura 26 1A e B), é possível afirmar que o mesmo mecanismo de oxidação eletroquímica ocorre com uma etapa adicional envolvendo os sítios (pontos) de Al_2O_3 na superfície do GCE. Esses sítios de Al_2O_3 atuam como sítios de adsorção para ambas as espécies, conforme descrito anteriormente para a oxidação eletroquímica de outras moléculas envolvendo transferências eletrônicas de múltiplas etapas, como para catecol e antioxidantes fenólicos (LIMA et al., 2020; LIN et al., 2015).

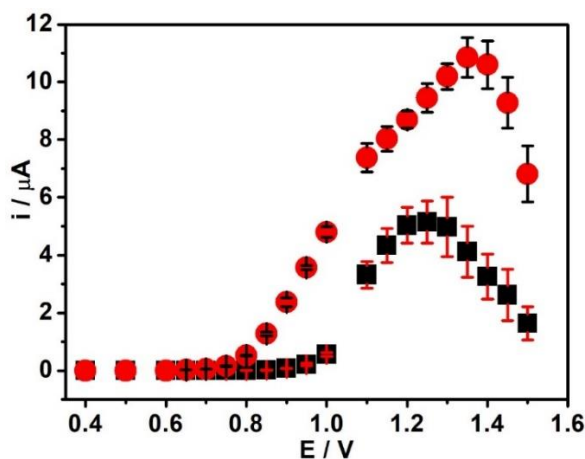
Em seguida, a superfície GCE modificada foi avaliada em condições de fluxo utilizando o sistema BIA para detecção amperométrica de NPX, sendo esta técnica selecionada como técnica de detecção para comparação com outros sensores amperométricos. O objetivo é demonstrar que a simples modificação do GCE com Al_2O_3 fornece um sensor altamente sensível com limite de detecção com valores próximos ou menores do que eletrodos modificados com nanomateriais de carbono. Os experimentos amperométricos foram realizados somente para o NPX, houve tentativas na avaliação do IBF com o GCE modificado com Al_2O_3 , no entanto, os resultados não se mostraram promissores para a detecção amperométrica desse analito, já que o pico do IBF está muito próximo da descarga do eletrólito, o que provavelmente pode levar à geração de O_2 , que é responsável por gerar ruídos na linha de base, e consequentemente diminuir de forma considerável a superfície ativa do eletrodo, levando assim à diminuição do sinal analítico.

8.2 DETECÇÃO AMPEROMÉTRICA DE NPX EM GCE MODIFICADO COM Al_2O_3 POR BIA

8.2.1 Estudo dos Potenciais

Este primeiro experimento foi realizado com o objetivo de verificar se os mesmos deslocamentos nos potenciais observados nos voltamogramas cíclicos também seriam observados em condições hidrodinâmicas. Para isso, diferentes potenciais foram selecionados na faixa de +0,4 a +1,5 V e injeções em triplicata de soluções padrão de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de NPX foram realizadas usando solução tampão de fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito. A Figura 29 mostra os voltamogramas hidrodinâmicos obtidos através da plotagem dos valores médios de corrente de pico obtidos para três injeções em GCE não modificado e GCE modificado com Al_2O_3 .

Figura 29: Voltamogramas hidrodinâmicos obtidos pela plotagem dos valores médios de corrente de pico dos potenciais aplicados (+0,4 a +1,5 V) para injeções em triplicata de NPX $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato pH 7,5, para GCE não modificado (■) e GCE modificado com Al_2O_3 (●). Volume de injeção de $100 \mu\text{L}$, velocidade de injeção de $277 \mu\text{L s}^{-1}$.



Fonte: A autora

Com base nas respostas de corrente obtidas em diferentes potenciais aplicados, representadas pelo voltamograma hidrodinâmico, observa-se que há um aumento significativo de corrente para o GCE não modificado a partir do potencial de 1,0 V, com acréscimos de corrente até o potencial de 1,25 V, havendo uma queda progressiva de corrente a partir desse potencial. Nota-se que com o aumento de corrente ocorre também o aumento nos desvios-padrão (representados pelas barras de erros). O potencial ideal para ser aplicado para o GCE não modificado seria o potencial de 1,25 V, por apresentar um valor maior de corrente, no

entanto, considerando os valores de desvios obtidos para esse potencial, não seria indicado sua escolha. Dessa forma para a escolha do potencial do GCE não modificado, foi analisado primeiramente o hidrodinâmico do GCE modificado com Al_2O_3 , já que considerando uma comparação direta, a escolha do mesmo potencial para os dois casos é o mais indicado.

Para o GCE modificado com Al_2O_3 é observado um aumento considerável nos valores de corrente em relação ao GCE não modificado. Os sinais de corrente passam a aumentar a partir de 0,85 V, havendo um aumento contínuo até o potencial de 1,35 V. Para potenciais maiores ocorreu uma queda dos valores de corrente e também o aumento dos valores de desvios para cada potencial aplicado. Esse mesmo comportamento foi observado para o GCE não modificado, em que o aumento nos valores dos potenciais ocasionou o aumento nos valores dos desvios, ou seja, à medida que maiores potenciais são aplicados, o GCE se torna mais susceptível a adsorção do NPX em sua superfície, ocasionando assim a queda nos valores de corrente nas injeções em triplicata, proporcionando assim aumento nos valores dos desvios.

Analisando os resultados para o GCE modificado com Al_2O_3 , o potencial ideal a ser escolhido levando em consideração maiores valores de corrente e valores menores de desvios, seria o potencial de 1,3 V. No entanto, como o potencial a ser escolhido precisa ser o mesmo para o GCE não modificado e GCE modificado com Al_2O_3 , esse potencial não seria ideal para o GCE não modificado, pois, faz parte dos potenciais que ocorre uma grande adsorção do naproxeno na superfície do GCE proporcionando uma queda nos valores de corrente e maiores desvios. Dessa forma, levando em consideração todos os parâmetros analisados em termos de valores de corrente e desvios, o melhor potencial a ser selecionado seria um potencial menor e que não ocasionasse uma adsorção da superfície, dessa forma o potencial de 1,0 V foi escolhido para ser fixado nas demais análises para o GCE não modificado e GCE modificado com Al_2O_3 .

Um segundo potencial foi escolhido para as análises amperométricas de NPX, com o objetivo de avaliar o comportamento do mesmo em potenciais maiores, visto que em trabalhos anteriores o uso de potenciais maiores proporcionou respostas promissoras. O segundo potencial escolhido foi de +1,4 V, mesmo apresentando uma pequena queda nos sinais de corrente, mas sendo um dos potenciais que alcançaram os maiores valores de corrente. Stefano *et al* (2012) aplicaram dois potenciais diferentes de +1,3 V e de +1,5 V, o potencial de +1,3 V foi aplicado de forma constante utilizando a técnica de amperometria. Já para as determinações utilizando o potencial de +1,5 V, foi necessário a utilização de uma sequência de dois pulsos de potenciais utilizando a técnica de amperometria de múltiplos pulsos (MPA), neste caso o potencial de +1,5 V foi aplicado por 200 ms para a detecção do NPX e o potencial de +1,0 V

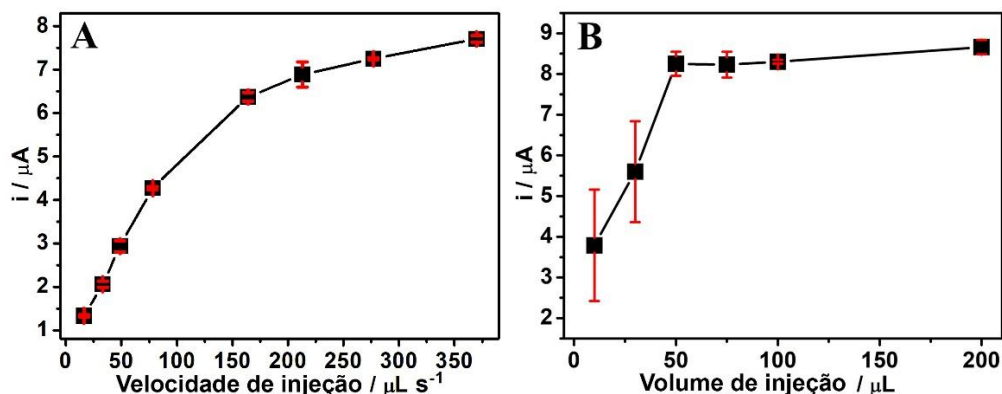
aplicado por 100 ms para a limpeza eficiente da superfície do eletrodo, devido à presença de produtos de oxidação do NPX que adsorvem na superfície do eletrodo.

Sendo assim o potencial de +1,4 V foi avaliado de forma constante e também aplicando a amperometria de múltiplos pulsos, no qual dois pulsos de potencial +1,4 V por 50 ms e o potencial de limpeza +1,0 V por 200 ms. As sequências de pulsos foram aplicadas de forma distinta ao do trabalho citado anteriormente. Ou seja, o potencial de detecção do NPX foi aplicado por 50 ms e o potencial de limpeza foi aplicado por 200 ms. O maior intervalo de tempo para a aplicação do potencial de limpeza é mais vantajoso, pois permite a remoção integral de produtos de oxidação gerados durante as análises. Já uma duração maior do pulso para a aplicação do potencial de determinação do NPX, leva à formação de uma quantidade maior de espécies na superfície do eletrodo, sendo assim a aplicação de um pulso menor para o potencial de limpeza resulta em uma limpeza não eficiente e na remoção parcial do que foi adsorvido na superfície do eletrodo, podendo aumentar os processos de adsorção em análises sequenciais.

8.2.2 Estudo da Velocidade e Volume de Injeção

Sendo escolhidos os potenciais a serem utilizados nas análises amperométricas, foram otimizados os parâmetros do sistema BIA, volume e a velocidade de injeção, que foram realizados somente para o GCE modificado com Al_2O_3 e para o potencial de +1,0 V. Tais parâmetros estão relacionados à programação da pipeta eletrônica que é utilizada nas análises e são importantes nas determinações para que haja maior reprodutibilidade e precisão dos resultados obtidos. A Figura 30 apresenta os resultados obtidos pelo estudo de otimização da velocidade e volume de injeção.

Figura 30: Estudo da velocidade (A) e do volume de injeção (B) para NPX $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão de fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ no sistema BIA usando GCE modificado com Al_2O_3 (■). Volumes de injeção: 10, 30, 50, 75, 100 e 200 μL (velocidade de injeção utilizada: $277 \mu\text{L s}^{-1}$) e velocidades de injeção de 17; 33; 49; 78; 164; 213; 277 e $370 \mu\text{L s}^{-1}$ (volume de injeção utilizado: 100 μL). Potencial aplicado: $+1,0 \text{ V}$.



Fonte: A autora

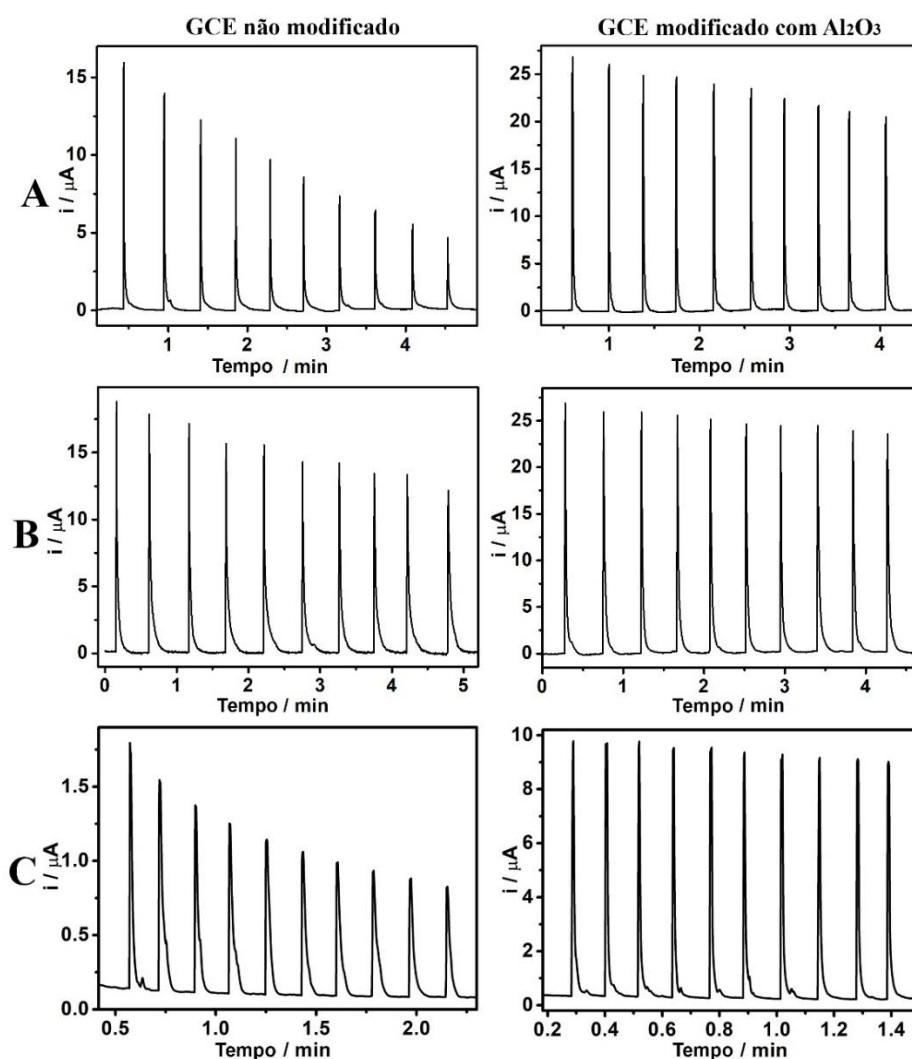
De acordo com os resultados obtidos para o estudo da velocidade de injeção ocorre o acréscimo de corrente à medida que se aumenta a velocidade de injeção. Observa-se que até a velocidade de $164 \mu\text{L s}^{-1}$ ocorre um aumento considerável de corrente, a partir dessa velocidade os valores de corrente apresentam um pequeno aumento. A partir dessa velocidade de injeção os valores de corrente apresentaram pouco aumento, sendo assim a velocidade de injeção foi escolhida devido à maior resposta analítica combinada com a maior precisão, pois, maiores velocidades geraram menor precisão (maiores desvios), dessa forma a velocidade de injeção de $277 \mu\text{L s}^{-1}$ foi fixada para as demais análises. Já para o estudo do volume de injeção ocorre o aumento de corrente até o volume de 50 μL , havendo uma estabilização no valores de corrente para os demais volumes estudados. A escolha do volume de injeção se deu também pelo maior valor de corrente e menor desvio obtidos. Dessa forma mesmo apresentando uma corrente muito próxima aos volumes de 50 e 75 μL , o volume de 100 μL foi o que apresentou maior precisão em relação a esses volumes, dessa forma foi escolhido o volume de 100 μL para os estudos posteriores.

8.2.3 Estudo da Repetibilidade

Após a seleção dos parâmetros do sistema BIA, foram realizados estudos de repetibilidade. A Figura 31 mostra os resultados obtidos para os estudos de repetibilidade ($n = 10$) usando o GCE não modificado e o GCE modificado com Al_2O_3 , aplicando o potencial de $+1,4 \text{ V}$ e de $+1,0 \text{ V}$ de forma constante (utilizando a técnica de amperometria) e aplicando a sequência de

dois pulsos de potencial de +1,4 V por 50 ms e o potencial de limpeza +1,0 V por 200 ms (empregando a técnica de amperometria de múltiplos pulso) e a Tabela 15 mostra os valores de RSD obtidos nos estudos.

Figura 31: Respostas amperométricas obtidas a partir de injeções sucessivas ($n = 10$) de NPX $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ usando o sistema BIA para GCE não modificado e GCE modificado com Al_2O_3 . (A) Potencial constante aplicado +1,4 V; (B) Potencial aplicado +1,4 V (50 ms) e potencial de limpeza +1,0 V (200 ms) e (C) Potencial aplicado +1,0 V. Volume de injeção: $100 \mu\text{L}$, velocidade de injeção: $277 \mu\text{L s}^{-1}$.



Fonte: A autora

Tabela 15: Dados de desvio padrão relativo referentes a estudos de repetibilidade realizados para GCE não modificado e GCE modificado com Al_2O_3 , mostrado na Figura 31.

Potencial aplicado	RSD (%)	
	GCE não modificado	GCE modificado com Al_2O_3
+1,4 V	39,0	9,0
+1,4 V (50 ms) e potencial de limpeza +1,0 V (200 ms)	20,0	5,0
+1,0 V	27,5	2,50

Considerando primeiramente o GCE não modificado, na Figura 31(A) são apresentados os resultados obtidos para a aplicação do potencial constante de +1,4V, nesse caso é observada a diminuição progressiva dos valores de corrente à medida que são realizadas as injeções sucessivas, obtendo um desvio de 39%, isso indica claramente que ocorre a adsorção do NPX ou de seus produtos de oxidação na superfície do GCE não modificado (envenenamento da superfície), levando à queda contínua dos sinais de corrente.

Na Figura 31(B) são aplicados dois pulsos de potencial de +1,4 V por 50 ms e o potencial de limpeza +1,0 V por 200 ms, primeiramente é observado que os valores de corrente obtidos para os dois casos (A e B) são bem próximos, mostrando a estabilidade da superfície do GCE não modificado. Levando em consideração o teste anterior (A), no qual foi aplicado o mesmo potencial, para este caso (B) a melhora é bem significativa. Ainda pode ser observado uma menor queda nos valores de corrente no decorrer das injeções com um desvio obtido de 20%, porém esse valor é menor que o desvio obtido aplicando o potencial de +1,4 V de forma constante, demonstrando que a aplicação do potencial de limpeza levou à melhora da aquisição dos sinais de corrente, diminuindo a adsorção na superfície do GCE não modificado.

Na Figura 31(C) os resultados obtidos são para a aplicação do potencial constante de +1,0 V, nota-se que é obtido um comportamento semelhante ao obtido em (A) no qual também foi aplicado um potencial constante (+1,4 V). A aplicação do potencial de +1,0 V ocasionou a queda nos valores de corrente em relação ao potencial de +1,4 V, isso já era esperado, como foi observado no voltamograma hidrodinâmico (Figura 24), com o aumento nos valores dos potenciais, houve acréscimo nos valores de corrente. No entanto, a aplicação

do potencial de +1,0 V, proporcionou um desvio de 27,5%, menor do que o desvio obtido na aplicação de +1,4 V (39%). Esses resultados para o GCE não modificado indicam que a aplicação de um potencial mais positivo contribui para a maior adsorção na superfície do GCE. As explicações são encontradas no próprio mecanismo da oxidação eletroquímica no NPX (Figura 27). A aplicação de +1,0 V fornece apenas a primeira transferência e um elétron, enquanto que a aplicação de +1,4 V promove a transferência de dois elétrons, resultando na formação dos produtos de oxidação, essas espécies de subprodutos podem adsorver fortemente na superfície do GCE não modificada, ocasionando a diminuição progressiva dos valores de corrente.

Considerando o GCE modificado com Al_2O_3 , na Figura 31(A) no qual é aplicado o potencial constante de +1,4 V, inicialmente é observado o ganho considerável de corrente em relação ao GCE não modificado com a melhora na estabilidade desses sinais, proporcionando um desvio de 9%, obtido devido à pequena queda nos valores de corrente. Na Figura 31(B) tem-se a aplicação do potencial de +1,4 V por 50 ms com o potencial de limpeza de +1,0 V por 200 ms, nesse caso os valores de corrente obtidos foram próximos aos valores obtidos em (A), porém com a utilização do potencial de limpeza, os sinais de corrente se mantiveram mais constantes, havendo apenas uma pequena variação, diminuindo assim o desvio para 5%. Na Figura 31(C) os resultados apresentados são para a aplicação do potencial constante de +1,0 V, os sinais de corrente diminuem devido à aplicação de um potencial menor em relação aos anteriores, o mesmo foi observado também para o GCE não modificado. No entanto, a aplicação de um potencial menor possibilitou a melhora na estabilidade dos sinais de corrente para o NPX, além do ganho de corrente em relação ao GCE não modificado. É observado que não ocorre a queda nos valores de corrente (respostas repetitivas), como nos outros casos, permitindo um desvio mais baixo do que 2,5%.

Analisando de forma geral os resultados obtidos pelo estudo da repetibilidade para o GCE modificado com Al_2O_3 , observa-se em todos os casos, a melhora na estabilidade e o ganho nos valores de corrente em relação ao GCE não modificado. A modificação da superfície do GCE com Al_2O_3 permitiu o ganho de sensibilidade proporcionando o aumento nos valores de corrente. Tais partículas imobilizadas na superfície do eletrodo atuam como locais de adsorção para as espécies de NPX (próprio NPX e seus produtos de oxidação), facilitando a transferência eletrônica dos processos de oxidação, através da adsorção das espécies, em relação à superfície não modificada. Os sítios de Al_2O_3 funcionam como um catalisador ao adsorver espécies de NPX, favorecendo a transferência de elétrons entre o NPX e a superfície do eletrodo. Além disso, as partículas de Al_2O_3 na superfície do GCE evitam a incrustação do eletrodo, logo, a

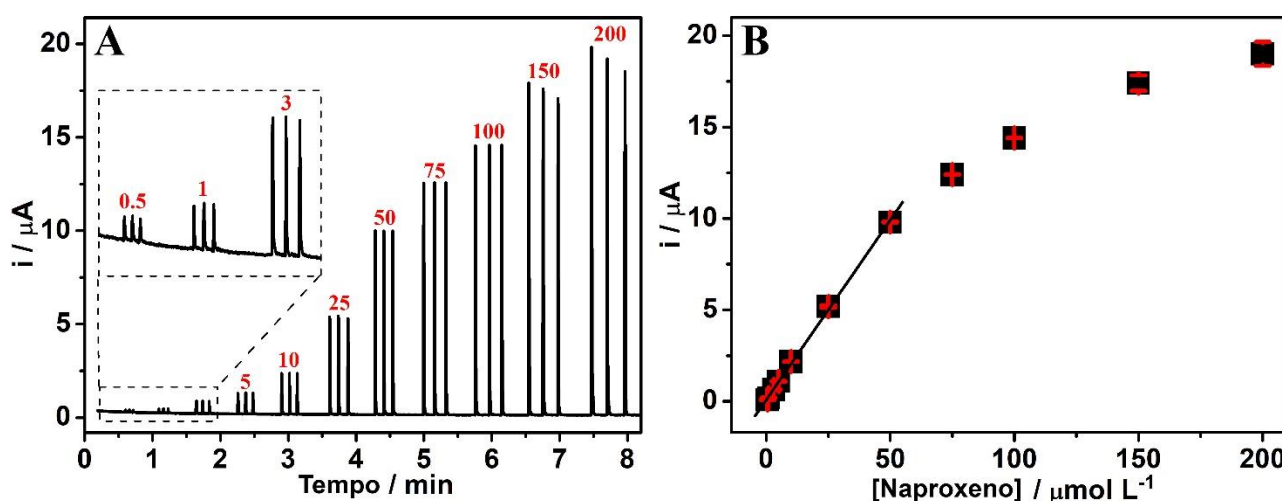
obtenção na melhora dos sinais analíticos é provavelmente devido à interação dos analitos com a Al_2O_3 imobilizada na superfície do GCE facilitando a transferência de elétrons ao invés do processo de transferência direta de elétrons das moléculas do analito na superfície do eletrodo, que provoca envenenamento da superfície do eletrodo (queda de sinal ao longo das injeções) devido à adsorção irreversível dos analitos ou seus produtos de oxidação. Este mecanismo também resultou na melhora de sensibilidade e do sinal analítico, como pode ser verificado pelo aumento nos valores de corrente obtidos.

Para os estudos seguintes voltados à determinação de NPX, optou-se pela aplicação de +1,0 V com o eletrodo modificado com Al_2O_3 , condição com maior precisão analítica (menor RSD no ensaio de repetibilidade).

8.2.4 Estudo da Faixa Linear e Limites de Detecção Experimental

Posteriormente às otimizações dos parâmetros do sistema BIA e estudo da repetibilidade, foi realizado o estudo da faixa linear, por meio da injeção de soluções padrão de NPX nas concentrações de 0,5, 1, 3, 5, 10, 15, 25, 50, 75, 100, 150 e 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$, utilizando como eletrólito a solução tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} (pH = 7,5), potencial de +1,0 V. A Figura 32 apresenta os sinais amperométricos desse estudo e a respectiva curva analítica.

Figura 32: (A) Respostas amperométricas obtidas em sistema BIA usando GCE modificado com Al_2O_3 para injeções em triplicata de soluções padrão de NPX 0,5, 1, 3, 5, 10, 25, 50, 75, 100, 150 e 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} . (B) Curva de calibração destacando a faixa linear obtida em GCE modificado com Al_2O_3 (■). Potencial: +1,0 V; volume de injeção: 100 μL ; velocidade de injeção: 277 $\mu\text{L s}^{-1}$.



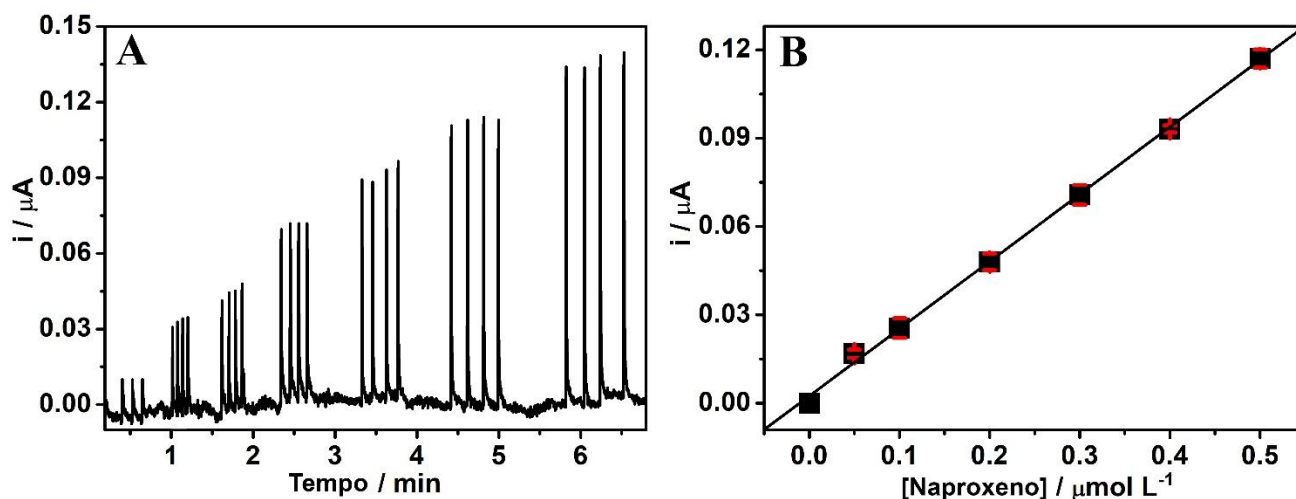
Fonte: A autora

A Figura 32 (A) exibe o amperograma para GCE modificado com Al_2O_3 que apresentou sinais de corrente estáveis, reprodutíveis e nitidamente observáveis nas primeiras injeções na concentração de $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$, para as demais concentrações as injeções em triplicata não apresentaram praticamente nenhum desvio até a concentração de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$. Para concentrações maiores foi observado a queda nos sinais de corrente para as injeções sequenciais, indicando assim o começo da adsorção do NPX na superfície do GCE para concentrações acima de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$. Considerando o amperograma do estudo da faixa linear a frequência analítica, que representa o número de injeções que são realizadas por hora, foi estimada em aproximadamente 253 h^{-1} , valor elevado e vantajoso para as análises e sendo comparável com sensores amperométricos anteriores relatados na literatura (MONTES et al., 2014, 2016; STEFANO et al., 2012).

A Figura 32 (B) apresenta a curva de calibração obtida através dos dados adquiridos pelo amperograma. Inicialmente foi observado uma linearidade de 0,9936 para as concentrações de $0,5$ a $75 \mu\text{mol L}^{-1}$, no entanto, a melhor linearidade de 0,9995 foi obtida no intervalo de $0,5$ a $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($i(\mu\text{A}) = 0,0803 + 0,1967 [\text{NPX}] (\mu\text{mol L}^{-1})$). Sendo assim os dados obtidos através da melhor faixa linear foram considerados para a obtenção do LD e LQ. Os valores de LD e LQ foram calculados seguindo as normas da IUPAC, $\text{LD} = 3s_B/S$ (s_B - desvio padrão do ruído linha base e S - coeficiente angular da curva analítica) e $\text{LQ} = 10s_B/S$. Os valores de LD e LQ foram estimados em $0,012$ e $0,041 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente.

Para verificar os resultados obtidos, foi realizado o estudo do limite de detecção experimental para o NPX em GCE modificado com Al_2O_3 , para isso soluções contendo concentrações nanomolares de NPX foram injetadas nas mesmas condições de BIA e uma nova curva analítica foi obtida, os resultados desde estudo são apresentados na Figura 33.

Figura 33: (A) Respostas amperométricas obtidas no sistema BIA para estudo do limite de detecção usando GCE modificado com Al_2O_3 . Injeções de soluções padrão de NPX 0,0, 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão fosfato 0,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$. (B) Curva de calibração correspondente para GCE modificado com Al_2O_3 (■). Potencial: +1,0 V; volume de injeção: 100 μL ; velocidade de injeção: 277 $\mu\text{L s}^{-1}$.



Fonte: A autora

A Figura 33 (A) apresenta os sinais amperométricos que foram obtidos em concentrações bem baixas para avaliar em quais delas seriam possíveis a obtenção do sinal analítico do NPX. Para avaliação, primeiramente foi realizada a injeção somente do eletrólito (branco), ou seja, na ausência de NPX para que assim fosse avaliado se havia sinal do eletrólito ou não. Dessa forma, foi feita a injeção em triplicata do eletrólito no qual foi obtido um pequeno sinal de corrente (0,0193 μA), resultante da perturbação da corrente de linha de base pelo procedimento de injeção (mudança do transporte de massa), para as concentrações seguintes as injeções foram feitas em quadruplicata e foi observado um aumento nos sinais de corrente de forma linear, ocorrendo apenas uma pequena variação nestes valores. Como o eletrólito apresentou um pequeno sinal de corrente, esse sinal foi descontado de todos os demais valores de corrente obtidos para as injeções dos padrões de 0,05 a 0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$, para a obtenção da curva de calibração (Figura 33B). Pela Figura 33 (B) pode ser observado a relação linear obtida para as concentrações avaliadas, que não foi prejudicada pela presença do sinal do branco, obtendo uma linearidade de 0,9993, para a equação $i (\mu\text{A}) = 0,0025 + 0,2282 [\text{NPX}] (\mu\text{mol L}^{-1})$.

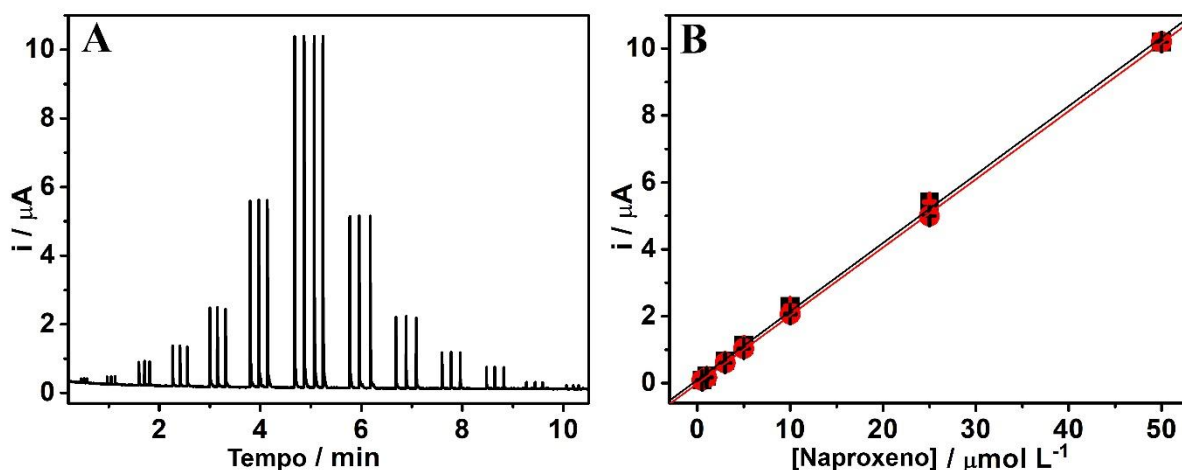
O estudo do limite de detecção é importante para avaliar a sensibilidade do eletrodo utilizado para as determinações, as respostas amperométricas mostraram que o sinal para a concentração de 0,05 $\mu\text{mol L}^{-1}$ não tem interferência do eletrólito, pelo aumento de corrente apresentado, atestando assim que o sinal obtido realmente é do NPX. O GCE modificado com

Al_2O_3 se mostrou bem sensível para a determinação do naproxeno, comprovando o baixo limite de detecção teórico obtido ($0,0121 \mu\text{mol L}^{-1}$) que está bem próximo do obtido experimentalmente ($0,05 \mu\text{mol L}^{-1}$). É notável que em concentrações menores de $0,05 \mu\text{mol L}^{-1}$ seja possível a obtenção de sinal de corrente, no entanto, como o branco apresentou um pequeno sinal pode ser que ocorra a interferência do mesmo para concentrações menores que essa.

Analisando os estudos tanto da faixa linear como do limite de detecção é possível observar a melhora nos resultados obtidos, indicando assim, que a superfície modificada com Al_2O_3 facilita o processo de transferência eletrônica em relação à superfície não modificada.

A fim de avaliar o efeito de memória na determinação do NPX e estabilidade do eletrodo modificado, realizaram-se injeções em triplicata de soluções contendo concentrações de NPX crescentes e decrescentes dos pontos 0,5 a $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ (faixa linear obtida). A Figura 34 apresenta o amperograma e as respectivas curvas analíticas crescente e decrescente.

Figura 34: (A) Amperograma obtido no sistema BIA usando o GCE modificado com Al_2O_3 para injeções em triplicata de soluções padrão NPX 0,5, 1, 3, 5, 10, 25 e $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. (B) Curvas de calibração correspondentes crescente (■) e decrescente (●). Potencial: $+1,0 \text{ V}$; volume de injeção: $100 \mu\text{L}$; velocidade de injeção: $277 \mu\text{L s}^{-1}$.



Fonte: A autora

Os estudos realizados exibem sinais amperométricos reprodutíveis, estáveis e com desvios baixos, pois os sinais de corrente obtidos foram praticamente iguais nas injeções em triplicata nos sentidos crescente e decrescente (desvios menores que 0,002), para a Figura 34 (A). Na Figura 34 (B) podem ser observados os dados obtidos pelo amperograma que resultou em ótimas linearidades (0,9994 e 0,9999), além de apresentarem dados praticamente semelhantes.

Para a curva com concentrações crescente obteve-se a equação da reta igual a $i(\mu\text{A}) = 0,0961 + 0,2046 [\text{NPX}](\mu\text{mol L}^{-1})$ com $R^2 = 0,9994$ e a curva com concentrações decrescente resultou em uma equação da reta equivalente a $i(\mu\text{A}) = -0,0161 + 0,2037 [\text{NPX}](\mu\text{mol L}^{-1})$ com $R^2 = 0,9999$. O comportamento linear obtido para as concentrações crescentes se manteve para as injeções das concentrações decrescentes e os valores do coeficiente angular para os dois casos foram bem próximos com um desvio de apenas 0,311%. Esses dados alcançados levam a concluir que não ocorre o efeito de memória para o GCE modificado com Al_2O_3 . Além de que não foram verificados processos adsorptivos na superfície do eletrodo, evidenciados principalmente pela obtenção das respostas de corrente para as quais não houve diminuição durante as medidas amperométricas, e também a semelhança entre os coeficientes angulares obtidos. Comprova-se, dessa forma, que a aplicação de um potencial menor e a utilização da modificação da superfície do GCE com Al_2O_3 por simples polimento mecânico é eficaz na determinação do NPX sem a necessidade de aplicação de potencial de limpeza.

A Tabela 16 mostra a comparação dos dados obtidos neste trabalho com os obtidos em outros trabalhos publicados anteriormente, que utilizaram diferentes tipos de eletrodos e modificadores químicos.

Tabela 16: Comparação das características analíticas entre o GCE modificado com Al_2O_3 e diferentes eletrodos e modificações relatadas na literatura aplicada para a detecção de NPX.

Eletrodos	Técnica (Potencial de Detecção / V)	Faixa Linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Sensibilidade ($\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$)	LOD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Ref.
ZnO/MWCNTs/CPE	CV e SWV (+0,9 V)	1,0 - 200	0,256	0,23	(TASHKHOURIAN et al., 2014)
CPE não modificado	LSV ($\sim +1,0$ V)	n.m	0,040	4,1	(GUZMÁN-HERNÁNDEZ et al., 2016)
MWCNT/msCYP1A 2-SPE	AMP (+0,38 V)	9 - 300	0,54	16	(BAJ-ROSSI et al., 2014)
β -CD/CNTPE	AMP (+1,15 V)	1,73 - 100	-	1,60	(AFZALI et al., 2016)
MWCNT-Gr-IL CCE	DPV (+0,75 V)	0,8 - 100	0,3533	0,123	(SARHANGZADEH, 2015)
DyNW/CPE	SWV (+0,7 V)	0,001 - 500	0,387	0,0005	(NOROUZI et al., 2009)

CNF/Au/PANI/CPE/ Bmim[PF6]	DPV (+0,71 V)	$5,0 \times 10^{-5} - 0,02$	0,00067 e 0,0039	$1,6 \times 10^{-5}$	(AFZALI et al., 2019)
UTGE	DPV (+0,7 V)	0,4 - 10	-	0,0866	(YILMAZ et al., 2019)
ACNP/CPE	DPV ($\sim +0,8$ V)	0,1 - 120	0,0013	0,0234	(SOLTANI et al., 2018)
^a SD-MWCNT/GCE	FIA-AMP (+1,5 V)	10 - 200	0,167	n.m	(MONTES et al., 2016)
^b LD-MWCNT/GCE			0,059	n.m	
MWCNT/SPE	FIA-MPA (+0,7 V)	10 - 400	0,036	0,30	(STEFANO et al., 2014)
GCE não modificado	BIA-MPA +1,5 V	10 - 125	n.m	0,30	(STEFANO et al., 2012)
	(200 ms) e +1,0 V (100 ms)				
MWCNT/GCE	BIA-AMP (+1,5 V)	10 - 100	0,394	0,60	(MONTES et al., 2014)
Al ₂ O ₃ /GCE	BIA-AMP (+1,0 V)	0,5 - 50	0,1966	0,0121	Esse trabalho

CPE: eletrodo de pasta de carbono; **ZnO:** nanopartículas de óxido de zinco; **MWCNT:** nanotubos de carbono de paredes múltiplas; **msCYP1A2:** citocromo microsomal P4501A2 (msCYP1A2); **graphite SPE:** eletrodo impresso de grafite ; **β-CD/CNTPE:** Eletrodo de pasta de carbono β-ciclodextrina/MWCNT; **MWCNT-Gr-IL|CCE:** híbrido de grafeno com MWCNT combinado com um líquido iônico hidrofóbico (IL) como um aglutinante para modificar o eletrodo de cerâmica de carbono (CCE); **DyNW:** nanofio de disprósio; **CNF/Au/PANI/CPE/Bmim[PF6]:** 1 butil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato (Bmim [PF6]) CPE modificado com nanofibra de carbono (CNF)/nanopartículas de ouro (Au)/polianilina (PANI); **UTGE:** Eletrodo de grafite ultra traço; **ACNPs:** nanopartículas de carbono ativado; **SD and LD-MWCNT:** D×L^a: 6-9 nm × 5 μm, D×L^b: 100-170 nm × 5-9 μm; **CV:** voltametria cíclica; **SWV:** voltametria de onda quadrada; **LSV:** voltametria de varredura linear; **AMP:** amperometria; **DPV:** voltametria de pulso diferencial; **FIA:** análise por injeção em fluxo; **MPA:** amperometria de múltiplos pulso; **n.m:** não menciona.

Os resultados apresentados na Tabela 16 indicam que o GCE modificado com Al₂O₃ apresentou características analíticas superiores em comparação à maioria dos sensores eletroquímicos relatados anteriormente, considerando tanto o limite de detecção como também a faixa linear e a sensibilidade. Esse resultado é notável se considerarmos que a maioria dos trabalhos anteriores empregaram eletrodos modificados com nanomateriais de carbono altamente condutores, como os nanotubos de carbono e seus compósitos. Levando em conta o limite de detecção, os resultados obtidos para o GCE modificado com Al₂O₃ são melhores em relação a todos os trabalhos apresentados, exceto para dois trabalhos que utilizaram o eletrodo de pasta de carbono com diferentes modificações (DyNW-CPE e CNF/Au/PANI/CPE/Bmim[PF6] (AFZALI et al., 2019; NOROUZI et al., 2009).

Estabelecendo uma comparação direta com os trabalhos que também utilizaram para os estudos o GCE, observa-se que o GCE modificado com Al_2O_3 permitiu a detecção do NPX de forma mais sensível (valores de sensibilidade analítica) e com maior detectabilidade, comprovado pelo valor do limite de detecção apresentado, além de ter permitido a exploração de concentrações do analito ainda menores. Em trabalhos anteriores a primeira concentração utilizada para a avaliação da faixa linear foi de $10 \mu\text{mol L}^{-1}$, já para este trabalho a primeira concentração da faixa linear foi de $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$, demonstrando a alta detectabilidade e sensibilidade do eletrodo, mesmo tendo utilizado um potencial menor. A aplicação de um potencial mais baixo (+1,0 V em vez de +1,4 V) para a oxidação eletroquímica de NPX reduziu a adsorção na superfície eletrodo, o que indica que a oxidação eletroquímica de NPX provavelmente passa por um mecanismo diferente a depender do potencial aplicado.

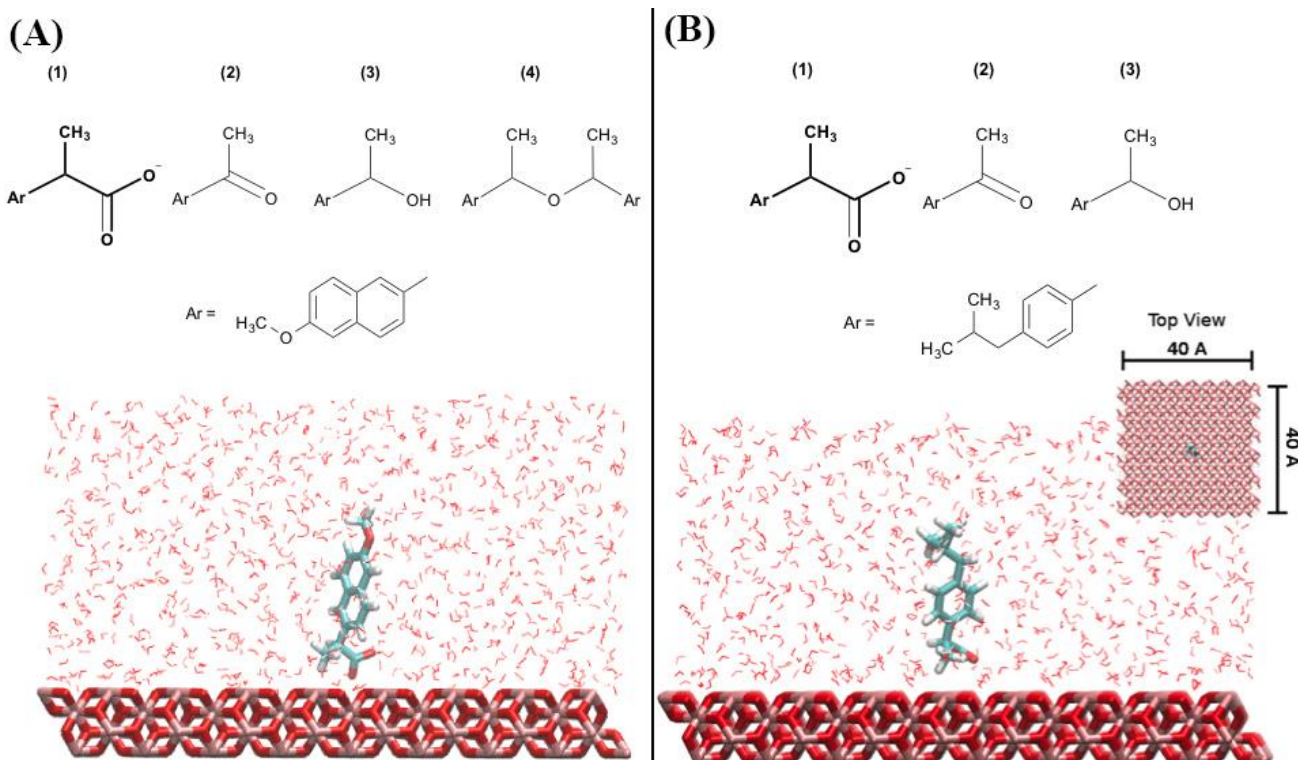
Stefano *et al.* (2012) demonstraram que para a determinação do NPX na superfície do GCE não modificado foi necessário a utilização de um pulso de potencial, juntamente com o potencial de determinação do NPX (+1,5 V) para que assim fosse realizada a limpeza da superfície devido a espécies adsorvidas, permitindo assim a determinação do naproxeno em uma faixa mais restrita de concentração. Montes *et al.* (2014) enfatizaram a utilização da modificação do GCE com MWCNTs para a eliminação de efeitos adsorptivos na superfície modificada. Neste trabalho foi fixado o potencial de +1,5 V de forma constante, demonstrando que utilizando a superfície modificada com os MWCNTs não é necessário a aplicação de potencial de limpeza. Para este trabalho foi utilizado um potencial menor (+1,0 V), no entanto, testes de repetibilidade anteriores demonstraram que para a aplicação de potenciais maiores (+1,4 V) para a modificação do GCE com Al_2O_3 é necessário a aplicação de um potencial de limpeza para eliminação de efeitos adsorptivos. Quando se aplicou o potencial de +1,0 V os efeitos adsorptivos foram excluídos, demonstrando assim que a aplicação de um potencial inferior possibilita a utilização do GCE modificado com Al_2O_3 sem a posterior limpeza eletroquímica da superfície do eletrodo devido a processos adsorptivos.

8.3 SIMULAÇÕES DE DINÂMICA MOLECULAR

Dinâmica Molecular é uma ferramenta computacional usada para fazer simulações do comportamento dinâmico de um sistema molecular através da integração numérica das equações de movimento, ou seja, é possível estudar como os átomos e moléculas reais se movem e como podem se comportar em um determinado sistema (NAMBA, *et al.*, 2008).

A fim de obter novos esclarecimentos sobre a oxidação eletroquímica de NPX no GCE modificado com Al_2O_3 e entender a adsorção do eletrodo ocorrida quando potenciais mais positivos (maiores) foram aplicados, a dinâmica molecular foi empregada para simular a interação de NPX e seus produtos de oxidação com Al_2O_3 . IBF foi incluído neste estudo para comparação dos resultados com NPX devido à semelhança do processo de oxidação eletroquímica. Os estudos realizados por simulação de dinâmica molecular para NPX e IBF são mostrados na Figura 35 e os dados de energia de ligação obtidos pelos estudos, na Tabela 17. A trajetória da simulação foi realizada de forma paralela, ou seja, a molécula analisada realizava a aproximação paralelamente à superfície durante a simulação.

Figura 35: Representação de todas as espécies simuladas envolvidas na oxidação eletroquímica de NPX (A) e IBF (B). As espécies 1 em A e B correspondem a NPX (A) e IBF (B) enquanto as outras espécies são produtos de oxidação eletroquímica visualizados nos mecanismos apresentados nas Figuras 27 e 28.



Fonte: A autora

Tabela 17: Resultados de energia de ligação obtidos pelas simulações de dinâmica molecular para NPX e IBF. Os ligantes 1-3 para IBF e de 1 a 4 para NPX, são mostrados na Figura 35, NPX (A) e IBF (B).

Ligantes	Energia de Ligação (kcal/mol)
IBF 1	-5,9153
IBF 2	+4,1591
IBF 3	-5,4838
NPX 1	-11,9966
NPX 2	-17,9883
NPX 3	-1,4283
NPX 4	+6,2444

Os valores apresentados na Tabela 17 indicam a interação do analito com a superfície modificada com (α -Al₂O₃) e quanto menores os valores de energia de ligação (mais negativos), menor será a energia, permitindo maior interação do analito com a superfície. Sendo assim os resultados obtidos comprovam que o NPX interage mais fortemente com a Al₂O₃ do que o IBF. Este resultado também confirma a oxidação facilitada do NPX pelas partículas de Al₂O₃ no GCE em comparação com o IBF, conforme verificado pela diferença do potencial de oxidação medido pelos estudos de voltametria cíclica. Além disso, os resultados mostram que um dos produtos de oxidação do NPX (produto 1, Figura 27, o derivado de acetona) interage mais intensamente com a Al₂O₃ do que o próprio NPX. Este resultado pode explicar a diminuição dos valores de corrente ao aplicar potenciais mais elevados usando a detecção amperométrica no sistema BIA. Ao aplicar um maior potencial de determinação de NPX (+1,4 V ao invés de + 1,0 V), a formação deste produto de oxidação (derivado de acetona) do NPX é favorecida e provavelmente essas espécies permanecem adsorvidas na Al₂O₃, aderida à superfície do GCE, não permitindo a adsorção de novas espécies de NPX em sua superfície. Portanto, devido à saturação dos pontos livres de Al₂O₃, a oxidação eletroquímica do NPX passa por uma rota diferente, na superfície GCE não modificada (limpa) levando à incrustação do eletrodo, ou seja, bloqueio da superfície do eletrodo. Dessa forma, a aplicação do potencial de +1,0 V, que leva à oxidação parcial do

NPX (transferência de um elétron, conforme mostrado na Figura 27), resultou em maior precisão para sua determinação por meio da ação catalítica da Al_2O_3 na superfície do GCE.

9.0 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível demonstrar que o GCE modificado com Al_2O_3 fornece um aumento substancial de corrente, além do deslocamento de potencial para valores menores, sendo um deslocamento de ~ 200 mV, para a oxidação eletroquímica de NPX e IBF em comparação com GCE não modificado. As partículas de Al_2O_3 na superfície do GCE afetaram a oxidação eletroquímica de ambas as moléculas de forma semelhante, dessa forma mostramos que as partículas de Al_2O_3 no GCE atuam como sítios (pontos) de adsorção para NPX e IBF, alterando a via de oxidação eletroquímica de ambas as espécies ao adsorver os intermediários correspondentes e facilitando a transferência de elétrons entre NPX ou IBF e o eletrodo. As simulações de dinâmica molecular mostraram uma interação mais forte entre NPX e Al_2O_3 do que IBF, o que corrobora com os dados eletroquímicos e com o mecanismo proposto envolvendo a adsorção de NPX ou IBF em partículas de Al_2O_3 imobilizadas em GCE.

O mesmo efeito da Al_2O_3 no GCE foi verificado nas condições hidrodinâmicas do sistema BIA para detecção amperométrica. Como esperado, a determinação de NPX no GCE não modificado foi inviável devido à adsorção gradativa dos produtos de oxidação no eletrodo, conforme verificado pela diminuição da corrente constante para injeções de soluções padrão da mesma concentração. Este efeito foi mais intenso sob a aplicação de $+1,4$ V, o que indica que os produtos finais da oxidação eletroquímica do NPX podem ser fortemente adsorvidos na superfície do GCE. Contrariamente, as partículas de Al_2O_3 no GCE eliminaram os efeitos de envenenamento do eletrodo após injeções sucessivas de NPX, o que prova que as partículas de Al_2O_3 funcionam como um catalisador do processo de oxidação eletroquímica, facilitando a transferência de elétrons em várias etapas entre NPX e o GCE. A aplicação de $+1,0$ V forneceu respostas mais estáveis, embora respostas analíticas (correntes de pico) mais baixas, e por esta razão, foi selecionada para a determinação de NPX. Simulações de dinâmica molecular revelaram uma interação mais forte de um produto de oxidação de NPX do que o próprio NPX, o que sugere uma saturação das partículas de Al_2O_3 na superfície do GCE para a adsorção de mais espécies de NPX durante sua oxidação eletroquímica e, então, este processo pode ocorrer na superfície não modificada do GCE quando potenciais maiores ($+1,4$ V) são aplicados. Assim, a aplicação de um potencial menor

não levou à formação deste produto de oxidação que apresentou maior interação com a Al_2O_3 , dificultando a ação catalítica da Al_2O_3 .

Sob condições otimizadas no sistema BIA, um intervalo linear entre 0,5 e 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ foi obtido com um valor LD de 12 nmol L^{-1} e alta frequência analítica (253 h^{-1}) e excelente precisão ($\text{RSD} = 2,5\%$). As características analíticas obtidas por uma simples modificação com um material não condutor são impressionantes, especialmente se comparadas com nanotubos de carbono de alta condutividade e seus compósitos. A modificação do eletrodo com Al_2O_3 possibilitou a melhoria de todos os parâmetros eletroquímicos, além de ser uma modificação simples, econômica e rápida, realizada apenas por polimento abrasivo do eletrodo em Al_2O_3 .

A investigação completa descrita neste capítulo foi publicada no periódico internacional *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Título: Al_2O_3 microparticles immobilized on glassy-carbon electrode as catalytic sites for the electrochemical oxidation and high detectability of naproxen: Experimental and simulation insights, volume: 882, páginas: 114988, ano: 2021.

**CAPÍTULO IV: EFEITO DA ALUMINA COMO MODIFICANTE EM ELETRODO
DE CARBONO VÍTREO NA REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE 2,4,6-
TRINITROTOLUENO: ESTRATÉGIA PARA DETECÇÃO SIMPLES E SELETIVA**

10.0 OBJETIVOS

10.1 OBJETIVOS GERAIS

Neste capítulo IV, o objetivo geral foi avaliar o comportamento de uma molécula eletroativa passível de redução eletroquímica na superfície do eletrodo modificado, diferentemente das demais estudadas nesta tese. O efeito das micropartículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ imobilizadas em uma superfície de GCE na redução eletroquímica de TNT foi investigada, além da redução eletroquímica do oxigênio dissolvido no eletrólito suporte usado para a detecção de TNT. A técnica voltamétrica de onda quadrada foi selecionada para detectar TNT individualmente e também na presença de outros explosivos nitro-aromáticos, que também sofrem redução eletroquímica no mesmo eletrodo modificado.

10.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar o efeito da modificação da superfície do eletrodo de carbono vítreo com as partículas de Al_2O_3 , avaliando a redução do TNT;
- Estabelecer a comparação dos dados obtidas pelo uso da modificação com as partículas de Al_2O_3 , com a superfície não modificada (limpa);
- Avaliar o desempenho da superfície modificada com Al_2O_3 (estabilidade e sensibilidade) efetuando as análises de TNT por voltametria de onda quadrada;
- Utilizar da técnica voltamétrica de onda quadrada para investigar o comportamento do TNT, na presença de outros explosivos nitro-aromáticos que também sofrem redução.

11.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

11.1 REAGENTES

Como nos trabalhos anteriores, todas as soluções foram preparadas utilizando água deionizada do sistema de purificação Milli Q Plus da Millipore, resistividade $> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, (Bedford, MA, EUA). Os reagentes utilizados para o preparo de todas as soluções foram de pureza analítica (PA), não havendo, portanto, a necessidade de purificação prévia. Na Tabela 18 são listados todos os reagentes que foram utilizados nesta parte do trabalho, a sua procedência e também a sua pureza.

Tabela 18: Reagentes utilizados para o desenvolvimento deste trabalho e suas respectivas procedências e purezas.

Reagentes	Procedência	% (m/m) / Pureza
Benzeno	Synth	>98%
Nitrobenzeno	Synth	>98%
Tolueno	Reagen	99,5%
Ácido Sulfúrico	Dynamics	95-97%
Ácido Nítrico	Vetec	65%
Bicarbonato de Sódio	Vetec	99,0%
Sulfato de Sódio	Vetec	99,0%
Acetato de Etila	Vetec	99,5%
n-hexano	Vetec	95%
2,4,6-Trinitrotolueno (TNT)	Polícia Militar de Minas Gerais	>96%
Ácido Perclórico	Reagen	70%
Ácido Clorídrico	Synth	37%
Cloreto de Potássio	Synth	-
Etanol	Synth	95%
Alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) - 0,3 μm	Buehler	-

11.2 SOLUÇÕES

Todas as medições foram realizadas à temperatura ambiente e na ausência de oxigênio dissolvido. A remoção do oxigênio foi realizada por borbulhamento de nitrogênio por 5 min em soluções antes das medidas eletroquímicas. Uma exceção é em relação a algumas medições que

foram realizadas na presença de oxigênio dissolvido, para comparação. A concentração teórica de oxigênio apresentada na literatura é de $8,6 \text{ mg L}^{-1}$ para soluções aquosas (MARTIN *et al.*, 2012).

As soluções de ácido perclórico, ácido clorídrico e cloreto de potássio foram usados para a preparação dos eletrólitos de suporte. As soluções de TNT e demais soluções foram diluídas imediatamente antes da realização dos experimentos.

11.2.1 Síntese do Mononitrotolueno (MNT) e Dinitrotolueno (DNT)

A síntese e caracterização de MNT e DNT foram feitas seguindo o protocolo descrito por Hermann *et al.* (1996) com algumas modificações. Uma mistura de ácido sulfúrico concentrado (6,5 mL) e ácido nítrico (5,5 mL) mantida a -5°C foi adicionada lentamente durante 1 h em tolueno (5 mL). A reação foi deixada à temperatura ambiente durante 2 h. Em seguida, a reação foi mantida em 250 mL de gelo e em seguida a camada orgânica foi extraída por extração líquido-líquido com hexano e lavada com água destilada, solução saturada de NaHCO_3 e água destilada. A fase orgânica foi seca com Na_2SO_4 e o hexano foi removido por rotoevaporação. O produto da reação (3,1 g) foi purificado em coluna cromatográfica utilizando sílica gel 60G como fase estacionária e hexano: acetato de etila (9,5: 0,5) como fase móvel. Foi obtido MNT (0,45 g, mistura de *orto* e *para* (1:1); 2,4-DNT (0,1 g); e 2,4,6-TNT (2,4 g)).

Caracterizações: *orto*-MNT: RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.58 (s, 3H), 7.30 (dd, J : 4 e 12 Hz, 1H), 7.34 (m, 1H); 7.49 (m, 1H), 7.94 (dd, J : 4 and 12 Hz, 1H), RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ : 20.47, 124.70, 126.97, 133.10, 133.62, 132.84, 149.35. *para*-MNT: RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.45 (s, 3H), 7.30 (d, J : 12 Hz, 2H), 8.09 (d, J : 12 Hz, 2H), RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ : 21.67, 123.58, 129.89, 146.07, 146.22; 2,4-DNT: RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.73 (s, 3H), 7.58 (d, J : 8, 1H), 8.35 (dd, J : 4 and 8 Hz, 1H); 8.82 (d, J : 4 Hz, 1H), RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ : 20.83, 120.37, 127.13, 134.14, 140.85, 146.55, 149.19. TNT: RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.45 (s, 3H), 8.14 (s, 2H), NMR ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ : 20.41, 129.55, 131.84, 133.37, 147.56.

11.3 ELETRODOS UTILIZADOS, PREPARAÇÃO E MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO GCE E INSTRUMENTAÇÃO

Os eletrodos utilizados foram descritos na seção 3.4, sendo eles, eletrodo auxiliar ou contra eletrodo: fio de platina; eletrodo de referência: eletrodo miniaturizado de Ag/AgCl/KCl 3 mol L⁻¹ (PEDROTTI; ANGNES; GUTZ, 1996) construído no próprio laboratório e eletrodo de trabalho: eletrodo de carbono vítreo (GCE), Ø = 1,6 mm de diâmetro.

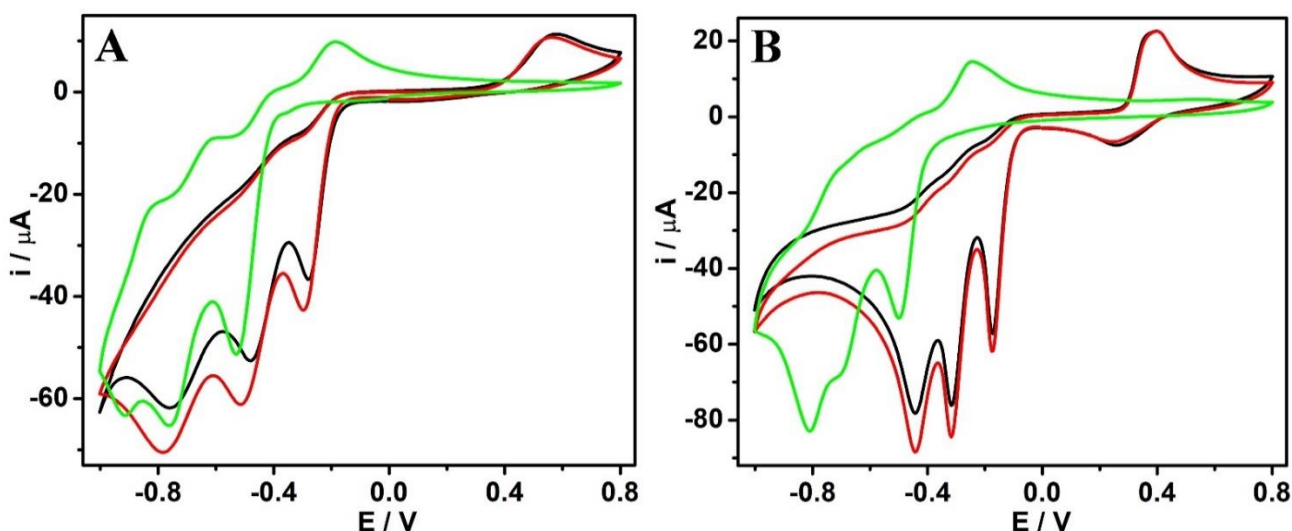
O preparo e modificação do eletrodo de trabalho utilizado, GCE, assim como outros detalhes das medidas eletroquímicas, estão descritas nas seções 3.4.1 e 3.5.1, do Capítulo II, respectivamente.

12.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

12.1 ESTUDOS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA PARA TNT

Os primeiros estudos realizados foram quanto ao comportamento eletroquímico do TNT que foi investigado usando GCE não modificado e GCE modificado com Al_2O_3 . A Figura 36 mostra as medidas de voltametria cíclica para $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de TNT em GCE não modificado (A) e modificado com Al_2O_3 (B). O estudo foi realizado em diferentes eletrólitos, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl, HCl e HClO_4 .

Figura 36: Voltamogramas cíclicos para TNT $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ obtidos em (A) GCE não modificado e (B) GCE modificado com Al_2O_3 em solução HClO_4 (—), HCl (—) e KCl (—) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Estudos realizados após a remoção do oxigênio; Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} .



Fonte: A autora

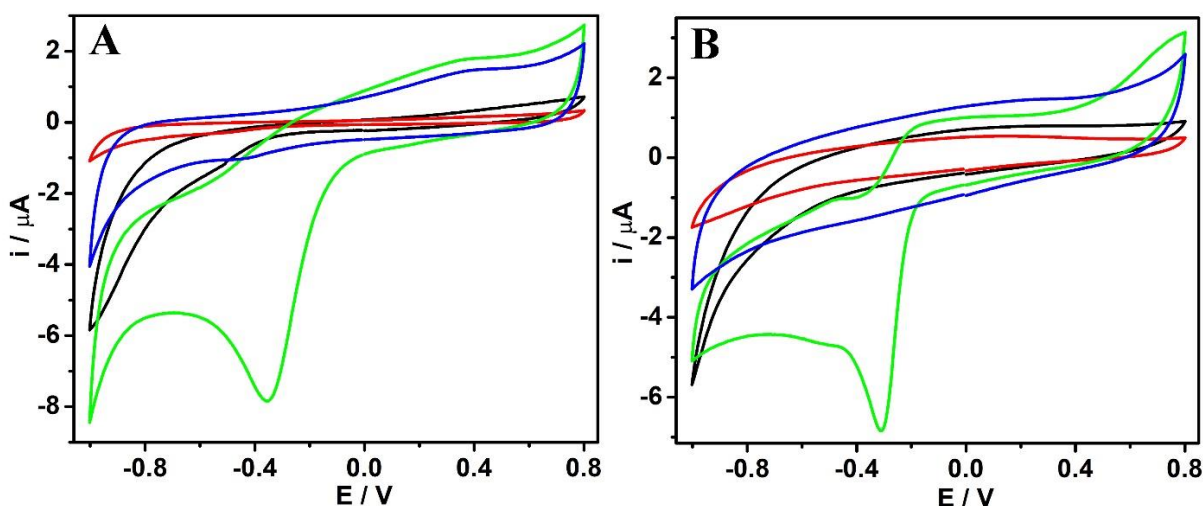
Os resultados obtidos nos diferentes eletrólitos indicam uma grande melhora nos perfis dos voltamogramas cíclicos quando foi utilizado o GCE modificado com Al_2O_3 . Nota-se que para o GCE não modificado há grandes mudanças nas respostas de corrente do TNT nos diferentes eletrólitos (perfis em HCl e HClO_4 são praticamente semelhantes), com uma corrente ligeiramente maior para TNT em HCl. A resposta do TNT no KCl é deslocada para potenciais mais negativos em comparação ao meio ácido, pois a redução eletroquímica do TNT envolve o consumo de prótons (YU et al., 2017).

Para o GCE modificado com Al_2O_3 , os três picos de redução apresentaram uma forma mais fina (bem definida) e os valores de corrente para TNT aumentaram em todos os eletrólitos, principalmente para HCl e HClO_4 , o que indica uma maior transferência de carga entre o

eletrodo modificado e o analito nestes eletrólitos. O deslocamento dos potenciais de pico (E_p) é claro devido à presença da Al_2O_3 no GCE. Para HCl e $HClO_4$, o primeiro pico de redução de TNT ocorreu a $-0,17$ V no GCE modificado com Al_2O_3 , enquanto que na superfície do GCE não modificado ocorreu a $-0,30$ V, um deslocamento de $0,13$ V que indica um processo de transferência de elétrons facilitado nas superfícies modificadas. A solução de HCl foi selecionada para experimentos posteriores devido à maior corrente observada para este meio. O uso de uma solução de KCl como eletrólito suporte tem sido selecionado preferencialmente por alguns autores para detecção de TNT (DE ARAUJO et al., 2018; PEREIRA DE OLIVEIRA et al., 2018; YU et al., 2017). Um trabalho no qual foi utilizado um eletrodo a base de nanocompósito de grafeno também mostrou respostas de corrente mais altas em meios ácidos (por exemplo, HCl ou $HClO_4$), em que uma grande faixa de pH foi investigada (CASTRO et al., 2018). A vantagem adicional do meio ácido é o deslocamento de potencial para potenciais próximos de zero (CHUA, C. K.; PUMERA, 2011). Esse é um fator importante na determinação do TNT, pois sua redução ocorre em potenciais negativos, que também proporcionam o surgimento do pico de redução de oxigênio próximo à região onde ocorre a redução do TNT.

A Figura 37 mostra o efeito do oxigênio dissolvido no eletrólito de suporte (A: HCl e B: KCl). Estudos semelhantes que exibem redução de oxigênio são apresentados na literatura, nos quais um pico de redução pode ser notado na região do potencial entre $-0,2$ e $-0,4$ V (vs. Ag / AgCl) (ZHANG et al., 2015).

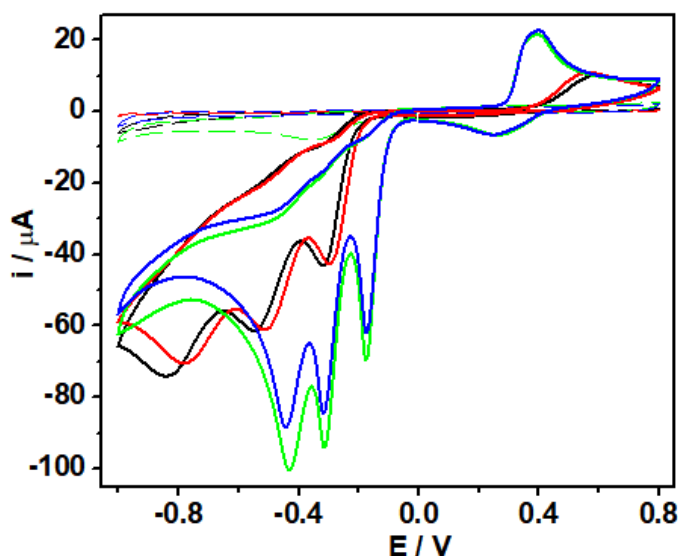
Figura 37: Voltamogramas cíclicos para as soluções de (A) HCl (B) KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. GCE não modificado sem remoção de oxigênio (—) e após remoção de oxigênio (—) e GCE modificado com Al_2O_3 sem remoção de oxigênio (—) e após remoção de oxigênio (—); Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} .



Fonte: A autora

Os resultados mostram que a Al_2O_3 utilizada na modificação da superfície do GCE afeta significativamente a redução de oxigênio, já que um pico de redução bem definido pode ser observado em HCl (A) e em KCl (B) em torno de -0,35 V. Também é visível um deslocamento no potencial de pico de redução para um potencial menos negativo e um aumento substancial da corrente. Considerando a detecção do TNT, a presença de oxigênio em solução pode influenciar diretamente no sinal do TNT, pois seu pico de redução está próximo ao potencial onde ocorrem o segundo e o terceiro picos de redução do TNT (RIEDEL; BERTHOLD; GUTH, 2014). A Figura 38 mostra a comparação dos resultados obtidos na presença do TNT em HCl antes e depois da remoção do oxigênio dissolvido em GCE não modificado e modificado com Al_2O_3 .

Figura 38: Voltamogramas cíclicos para TNT 1,0 mmol L⁻¹ em solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ em GCE não modificado sem remoção de oxigênio (—) e após remoção de oxigênio (—) e GCE modificado com Al_2O_3 sem remoção de oxigênio (—) e após oxigênio remoção (—). As linhas tracejadas correspondem aos respectivos brancos, (...) e (...) sem remoção de oxigênio (—) e após remoção de oxigênio (—) e GCE modificado com Al_2O_3 sem remoção de oxigênio e (...) e (...). Velocidade de varredura: 50 mV s⁻¹.



Fonte: A autora

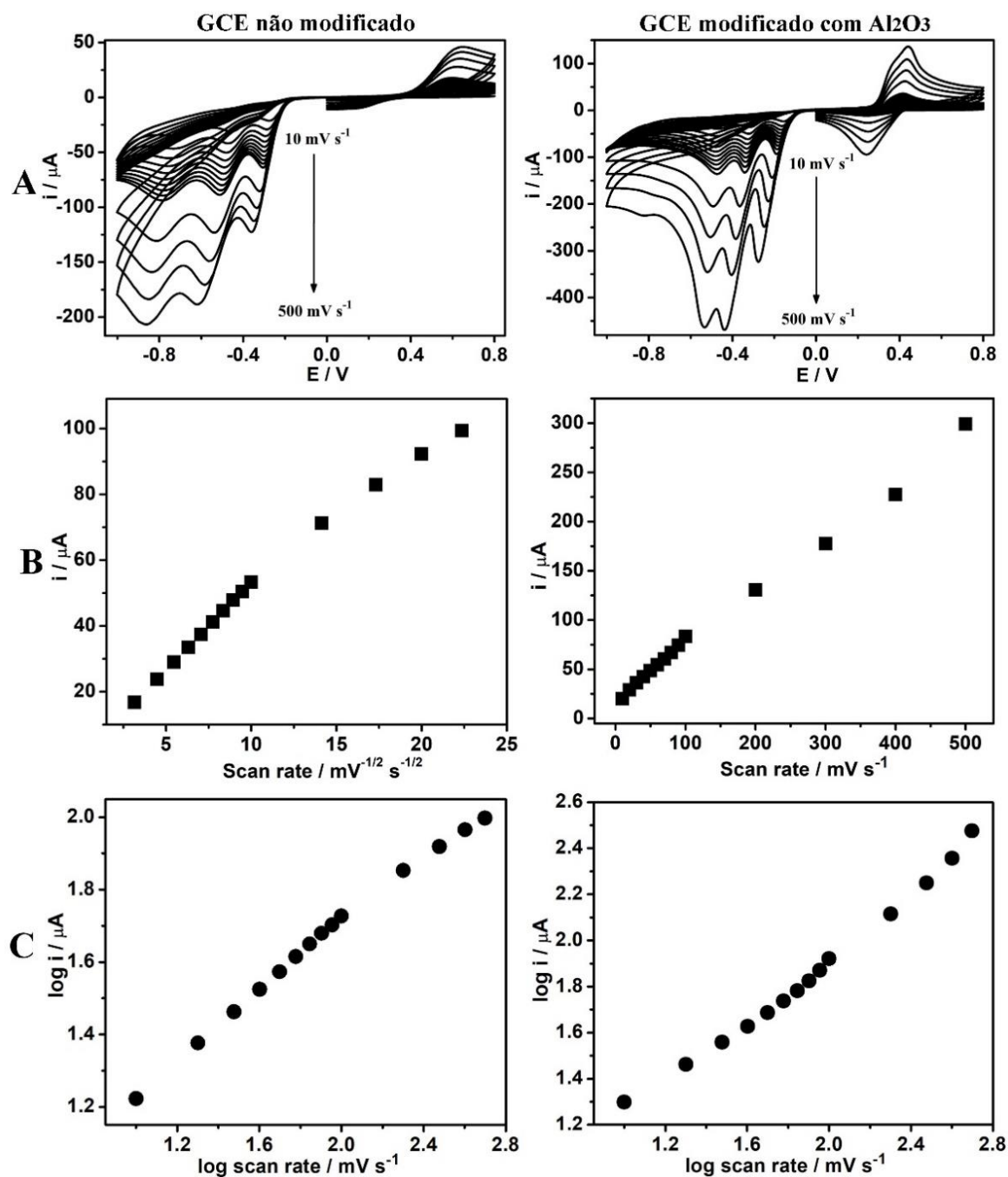
É possível observar que a presença de oxigênio dissolvido no eletrólito aumenta a resposta (valores de corrente) de TNT, como uma corrente de fundo. Essa diferença é observada mais claramente no GCE modificado com Al_2O_3 , no qual o experimento em branco mostra o sinal de redução de oxigênio em -0,35 V, evidenciando que a remoção de oxigênio é necessária para obter a resposta real de TNT livre da interferência de oxigênio. Portanto, os próximos estudos

utilizando o GCE não modificado e modificado com Al_2O_3 foram todos realizados na ausência de oxigênio dissolvido, para avaliar o efeito da Al_2O_3 na redução eletroquímica do TNT livre do efeito do oxigênio dissolvido.

12.1.1 Estudo da Velocidade de Varredura e Investigação do Transporte de Massa

O efeito da velocidade de varredura na redução eletroquímica TNT foi avaliada por experimentos de voltametria cíclica com varreduras entre 10 e 500 mV s^{-1} (Figura 39 A). A I_{pc} do primeiro pico de TNT, localizado a aproximadamente -0,35 V para GCE não modificado e -0,25 V para GCE modificado com Al_2O_3 , foi usado para obter os gráficos na Figura 39 B e C.

Figura 39: (A) Voltamogramas cíclicos para estudos de diferentes velocidades de varredura (scan rate) para TNT 1,0 mmol L⁻¹ em GCE não modificado e modificado com Al₂O₃. (B) Gráfico de i versus a raiz quadrada do scan rate para GCE não modificado (à esquerda) e gráfico de i versus scan rate para o GCE modificado (à direita), (C) Gráfico de $\log i$ versus o \log do scan rate para GCE não modificado (esquerda) e GCE modificado com Al₂O₃ (direita). i_{pc} correspondente ao primeiro pico de redução.

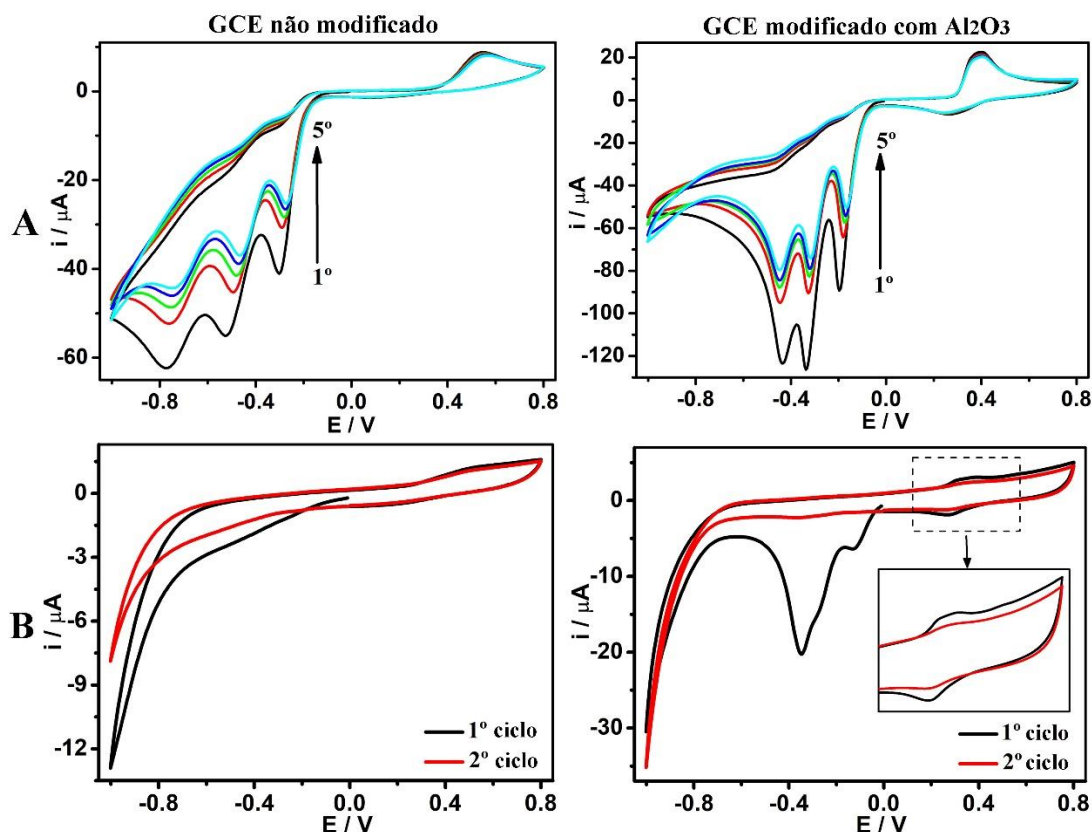


Fonte: A autora

Os resultados obtidos por voltametria cíclica mostram que ocorre o deslocamento dos potenciais para valores menos negativos, além do aumento significativo de corrente para o GCE modificado com Al_2O_3 conforme mostrado na Figura 39. O gráfico da corrente em função da raiz quadrada da velocidade de varredura obteve um comportamento linear ($R = 0,995$) para GCE não modificado, o que indica que o processo de redução do TNT é controlado pela difusão das espécies. Para o GCE modificado com Al_2O_3 , foi verificado o mesmo comportamento no qual o gráfico da corrente em função da velocidade de varredura que obteve-se um comportamento linear ($R = 0,998$), o que indica um processo controlado por adsorção, ou seja, as partículas de Al_2O_3 imobilizadas na superfície do GCE facilitam a transferência de massa por adsorção (KEELEY, G. P.; LYONS, 2009; MONTES et al., 2014; SIMS et al., 2010). Para confirmar esses dados, também foram plotados os gráficos de $\log I_{pa}$ vs. $\log v$ (Figura 39 C), nos quais foram avaliadas as inclinações (coeficientes angulares). Se a inclinação for próxima de 1 o processo é controlado por adsorção, se este valor for próximo a 0,5 é controlado por difusão, enquanto se o valor obtido estiver entre 0,5 e 1, o processo é controlado tanto por difusão quanto por adsorção (THIRUMALRAJ et al., 2016b). Para GCE não modificado obteve-se uma inclinação de 0,45, valor próximo a 0,5 confirmando que o processo é controlado pela difusão das espécies no GCE não modificado. Para o GCE modificado com Al_2O_3 , a inclinação obtida foi de 0,70, o que revela uma alteração da etapa determinante do processo onde o efeito adsorptivo da Al_2O_3 passa a ser significativo, de forma semelhantes aos casos anteriores descritos. Dessa forma, os experimentos por voltametria cíclica confirmam a adsorção do TNT em Al_2O_3 imobilizada na superfície do GCE por polimento. Um provável mecanismo para a redução eletroquímica do TNT envolve uma primeira etapa de adsorção do composto nitroaromático na Al_2O_3 seguida pela difusão na superfície do GCE devido à forte natureza de aceitação de prótons do TNT. Trabalhos anteriores descreveram o efeito catalítico da Al_2O_3 imobilizada na superfície do GCE na oxidação eletroquímica das catecolaminas, bem como na redução do nitrobenzeno (LIMA et al., 2018; LIN et al., 2015; POON, J.; LIN, Q.; BATCHELOR-MCAULEY, C.; SALTER, C.; JOHNSTON, C.; COMPTON, 2015; THIRUMALRAJ et al., 2016a, 2016b; ZAK, J.; KUWANA, 1982).

Um experimento para confirmar a adsorção de TNT na superfície do GCE modificado com Al_2O_3 é apresentado na Figura 40. Foram realizadas varreduras sucessivas na presença de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ TNT utilizando a técnica de voltametria cíclica em eletrodo não modificado e modificado com Al_2O_3 (Figura 40A). Em seguida, os eletrodos foram lavados com água desionizada e novos experimentos de voltametria cíclica foram realizados na presença somente do eletrólito (Figura 40B), logo após os experimentos na presença de TNT.

Figura 40: (A) Voltamogramas cíclicos para TNT $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ obtida em GCE não modificado e modificado com Al_2O_3 . (B) Primeiro e segundo ciclos dos brancos imediatamente após os experimentos na presença de TNT (5 ciclos). Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} .



Fonte: A autora

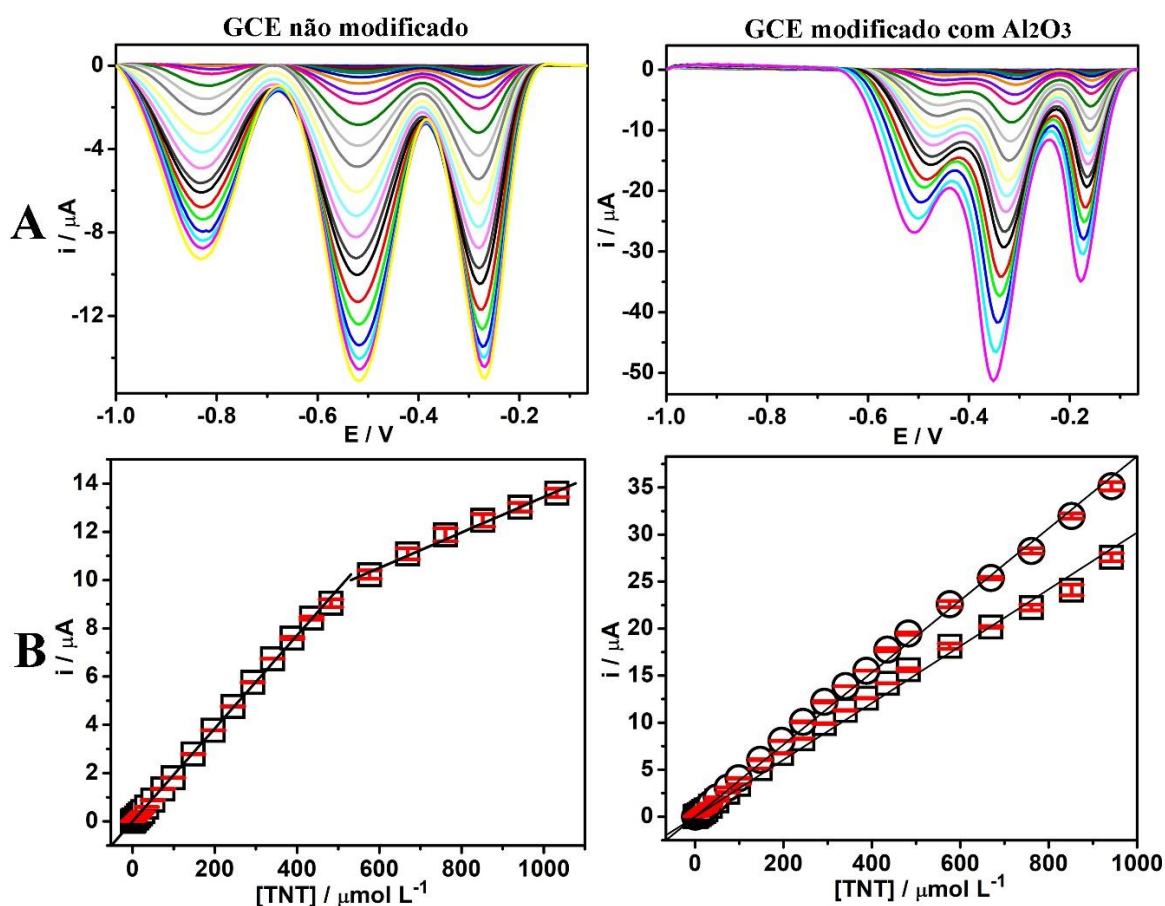
É notável que o TNT adsorve na Al_2O_3 como mostrado na Figura 40B, pois um sinal para o TNT foi observado apenas no experimento realizado para o GCE modificado com Al_2O_3 . O sinal TNT parece intenso no primeiro ciclo, enquanto no segundo ciclo a resposta diminui consideravelmente (inserção da Figura 40B no GCE modificado com Al_2O_3). Neste trabalho não foi realizada a pré-concentração para TNT na superfície modificada com Al_2O_3 ; no entanto, pode ser uma estratégia para detecção de traços de TNT que foi aplicada anteriormente em nanomateriais de carbono ([WANG; HOCEVAR; OGOREVC, 2004](#); [ZHANG et al., 2018](#)).

12.2 ESTUDOS POR VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA: FAIXA LINEAR PARA TNT

Em seguida foram realizados os estudos por voltametria de onda quadrada para TNT. Primeiramente foram realizados os estudos dos parâmetros da técnica de voltametria de onda quadrada para serem utilizados na detecção de TNT, estes parâmetros foram otimizados antes da construção das curvas analíticas e foram escolhidos com base nos maiores sinais de corrente

e os menores desvios obtidos para as análises do TNT, tais parâmetros ótimos obtidos foram: frequência: 30 kHz, amplitude: 50 mV e degrau de potencial: 6 mV. As varreduras foram realizadas de 0 a -1,0 V e utilizando os parâmetros otimizados. As curvas analíticas foram construídas por adições sucessivas de concentrações crescentes de TNT, começando na concentração de $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ até a concentração de $1100 \mu\text{mol L}^{-1}$, usando como eletrólito suporte uma solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl. Após os estudos as concentrações foram corrigidas de acordo com os volumes que foram adicionados na célula eletroquímica. Os voltamogramas de onda quadrada foram corrigidos pela linha de base (estudos realizados em duplicata), os desvios foram calculados pelos valores médios obtidos em duplicata e foram considerados os valores de corrente de pico. A Figura 41 mostra os voltamogramas de onda quadrada para GCE não modificado e modificado com Al_2O_3 e respectivas curvas analíticas.

Figura 41: (A) Voltamogramas de onda quadrada para concentrações de TNT ($0,1$ a $1100 \mu\text{mol L}^{-1}$) obtidos em GCE não modificado e modificado com Al_2O_3 . Varreduras de 0 a $-1,0 \text{ V}$, frequência: 30 kHz , amplitude: 50 mV , degrau de potencial: 6 mV . (B) Curvas analíticas destacando as faixas lineares obtidas em GCE não modificado e modificado com Al_2O_3 , sendo (\square) o 1º pico, (\circ) o 2º pico. Eletrólito: solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (com remoção de oxigênio).



Fonte: A autora

A Figura 41A mostra claramente a diferença entre os resultados obtidos por voltamogramas de onda quadrada para GCE não modificado e modificado com Al_2O_3 . Para o GCE não modificado, os sinais de corrente são mais altos para o primeiro e o segundo picos de redução de TNT. O primeiro pico localizado em $-0,27\text{ V}$ exibiu os primeiros sinais na concentração de $0,5\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ e atingiu $15\text{ }\mu\text{A}$ de corrente nas concentrações mais altas, o que se destaca para o GCE é a separação de picos, que é mais evidente, em relação ao GCE modificado com Al_2O_3 . Para o GCE modificado com Al_2O_3 , os três picos voltamétricos são deslocados para potenciais menos negativos e correntes muito mais altas foram obtidas devido à presença das partículas de Al_2O_3 na superfície do GCE. O primeiro pico em torno de $-0,15\text{ V}$ começa a se intensificar na concentração de $2\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$, enquanto o segundo pico localizado em torno de $-0,3\text{ V}$ é aparente na concentração de $0,5\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$, sendo o pico mais sensível para o estudo de TNT em GCE modificado com Al_2O_3 . Portanto, os dois picos foram considerados nesses estudos. Outra observação a ser feita na Figura 41 é o deslocamento dos três picos obtidos para o TNT para potenciais mais negativos, à medida que a concentração de TNT aumentou. Os deslocamentos dos picos também foram observados nos próximos testes, que serão mostradas adiante, uma vez que foram realizadas em concentrações mais baixas de TNT.

Na literatura, existem estudos que evidenciam um deslocamento no potencial de redução de TNT para valores próximos de zero quando comparado o GCE não modificado e GCE modificado com diferentes nanomateriais (YEWE; AMBROSI; PUMERA, 2016; ZHANG et al., 2015). Os resultados mostram que o uso de nanomateriais para a modificação do GCE proporciona uma melhoria nas propriedades eletrocatalíticas, que são responsáveis tanto pelo aumento dos sinais de corrente quanto pelo deslocamento dos potenciais redox. O mesmo comportamento é observado para o GCE modificado com Al_2O_3 , que proporciona tanto o aumento da corrente quanto o deslocamento nos potenciais de redução do TNT.

A Figura 41B mostra as respectivas curvas analíticas obtidas em GCE não modificado e modificado com Al_2O_3 . Os desvios foram baixos em ambos os casos (indicados por barras de erro), demonstrando a estabilidade da resposta para o TNT. Para o GCE não modificado, duas faixas lineares foram obtidas, as quais foram destacadas. Para o GCE modificado com Al_2O_3 , verificou-se uma faixa linear mais extensa e considerou-se a corrente para os dois primeiros picos de TNT. As características analíticas extraídas dos dados na Figura 41 estão listadas na Tabela 19. Os valores de LD e LQ foram calculados de acordo com IUPAC.

Tabela 19: Parâmetros analíticos obtidos através das curvas de calibração para TNT utilizando o GCE não modificado e modificado com Al_2O_3 .

	Eletrodos	Faixa Linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Sensibilidade ($\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$)	R²	LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
TNT	GCE 1ª Faixa Linear	0,5 - 483	0,01939	0,9996	0,0180	0,0602
	GCE 2ª Faixa Linear	576 - 1032	0,00734	0,9971	0,0477	0,1591
	GCE- Al_2O_3 – 1º Pico	2 - 942	0,02971	0,9975	0,00106	0,0035
	GCE- Al_2O_3 - 2º Pico	0,5 - 942	0,03791	0,9989	0,00083	0,0027

Os resultados apresentados na Tabela 19 demonstraram uma melhora substancial na sensibilidade para o GCE modificado com Al_2O_3 , uma linearidade significativamente favorável e limites de detecção expressivamente baixos (usando a definição IUPAC) para os dois picos que foram considerados na análise, quando comparados ao GCE não modificado. Por outro lado, os valores de LD e LQ calculados são superestimados se considerarmos que a primeira concentração quantificada de TNT de acordo com a Tabela 19, é $2 \mu\text{mol L}^{-1}$ (primeiro pico) e $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ (segundo pico), os valores obtidos foram bem baixos considerando que são valores teóricos e não experimentais. Considerando os dados experimentais poderíamos definir que o LD está próximo de $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$, já que foi a menor concentração que apresentou sinal de corrente, isso vale para o GCE não modificado e modificado com Al_2O_3 .

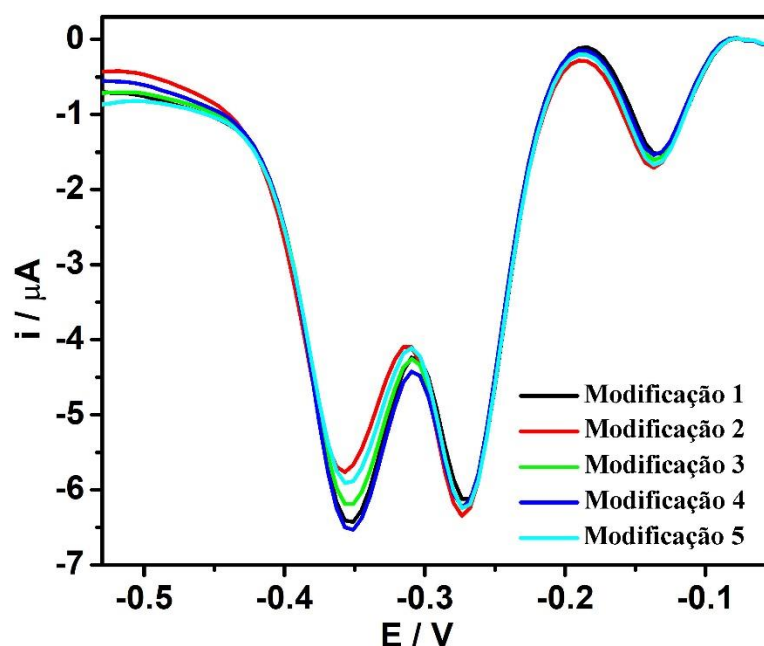
12.2.1 Avaliação da Repetibilidade e Reprodutibilidade

Outros parâmetros importantes foram investigados, como repetibilidade e reprodutibilidade, a fim de avaliar a eficiência e estabilidade da modificação realizada na superfície do GCE. A repetibilidade foi avaliada por meio de 10 varreduras no GCE não modificado e modificado com Al_2O_3 utilizando uma concentração de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$. Os estudos de repetibilidade para GCE não modificado e modificado com Al_2O_3 resultaram em respostas repetitivas e estáveis com baixos desvios. Para o GCE não modificado foi obtido um desvio de 2,2%, enquanto o GCE modificado com Al_2O_3 foi obtido um desvio de 3,3% para o primeiro pico de TNT e 6,4% para o segundo pico, que foi considerado mais sensível.

O estudo de reprodutibilidade (intereletrodo), Figura 42, foi realizado com cinco modificações diferentes da superfície GCE com Al_2O_3 . Todas as modificações obtiveram

valores de corrente semelhantes, apresentando desvios de 2% e 0,5% para o primeiro e segundo pico, respectivamente. Portanto, as modificações da superfície do GCE com Al_2O_3 são estáveis com reprodutibilidade muito satisfatória.

Figura 42: Estudo de reprodutibilidade realizado em diferentes modificações do GCE com Al_2O_3 : voltamogramas de onda quadrada obtidos na concentração $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de TNT. Varreduras de 0 a $-1,0 \text{ V}$, frequência: 30 kHz , amplitude: 50 mV , degrau de potencial: 6 mV . Eletrólito: solução de $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (com remoção de oxigênio).

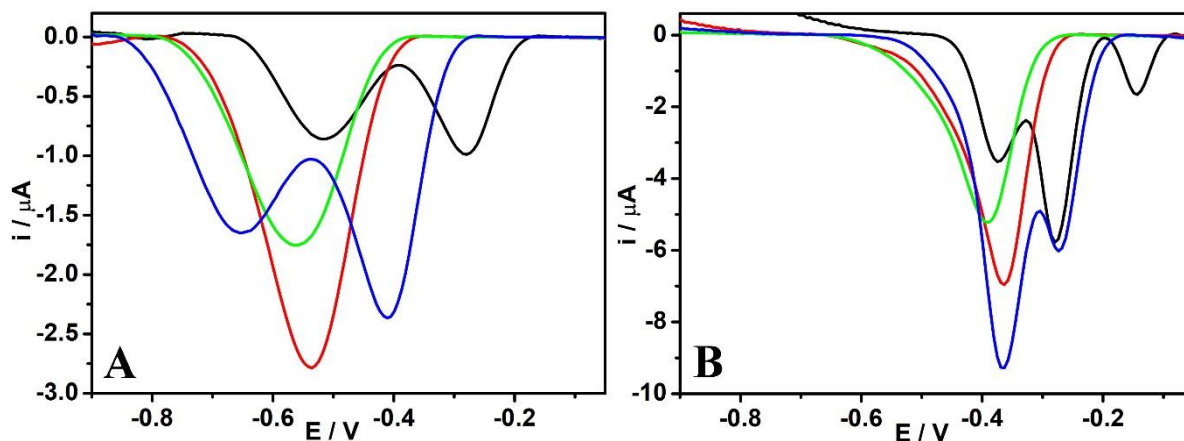


Fonte: A autora

12.2.2 Avaliação da Seletividade para TNT

A avaliação da seletividade é muito importante, principalmente quando se tem compostos quimicamente semelhantes parecidos que possam interferir no sinal do analito de interesse. Os estudos de seletividade foram realizados para GCE não modificado e GCE modificado com Al_2O_3 avaliando compostos explosivos contendo nitrogênio como possíveis interferentes, como nitrobenzeno, MNT e DNT, como mostrado na Figura 43.

Figura 43: Voltamogramas de onda quadrada para TNT (—), Nitrobenzeno (—), MNT (—) e DNT (—) $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ em solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, obtidos em (A) GCE não modificado e (B) GCE modificado com Al_2O_3 . Varreduras de 0 a $-1,0 \text{ V}$, frequência: 30 kHz , amplitude: 50 mV , degrau de potencial: 6 mV . Eletrólito: solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (com remoção de oxigênio).

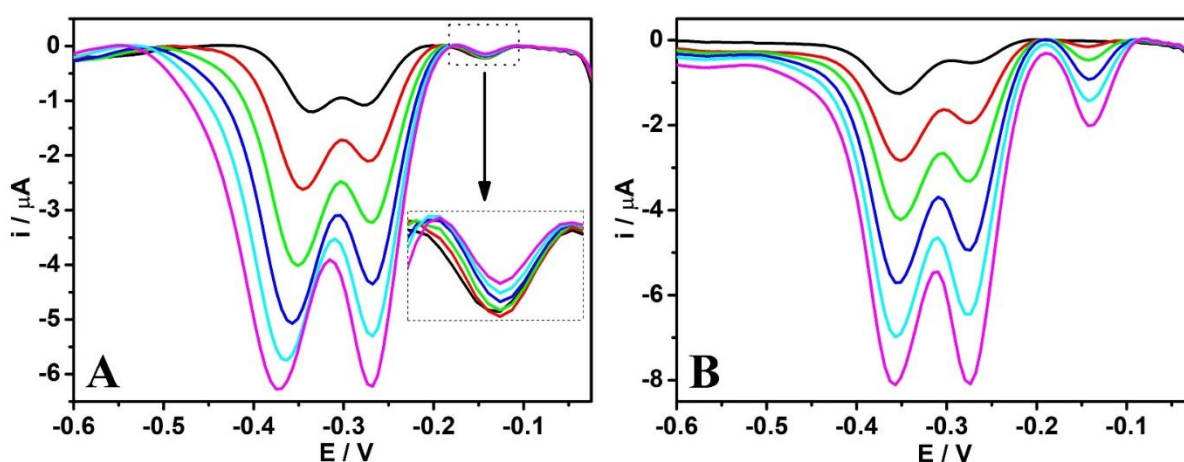


Fonte: A autora

Todos os compostos analisados apresentaram respostas eletroquímicas visíveis para GCE não modificado e modificado com Al_2O_3 . Para GCE não modificado (A), nitrobenzeno (—) e MNT (—) apresentaram um único pico de redução em aproximadamente $-0,55 \text{ V}$. O DNT (—) mostrou os dois picos de redução característicos, o primeiro em $-0,40 \text{ V}$, um potencial próximo ao pico de redução do TNT (—), ($-0,27 \text{ V}$). Dessa forma, o DNT pode ser considerado como um potencial interferente ao TNT quando o GCE não modificado é usado, pois afeta o primeiro pico de redução do TNT. Para o GCE modificado com Al_2O_3 (B), os potenciais de pico de redução para todos os compostos foram antecipados devido à ação catalítica da Al_2O_3 , com picos de redução em $-0,4 \text{ V}$ para MNT, $-0,36 \text{ V}$ para nitrobenzeno, $-0,27 \text{ V}$ para DNT (primeiro pico) e $-0,15 \text{ V}$ para TNT (primeiro pico). No entanto, provavelmente devido à forte adsorção do TNT em Al_2O_3 , em relação ao DNT e MNT (adsorvem menos que o TNT) prevista por investigação computacional (SHUKLA, M. K.; & HILL, 2013), o deslocamento de redução dos picos de TNT foi mais intenso, o que contribuiu para a possibilidade de detecção seletiva de TNT com base em seu primeiro processo de redução. O primeiro pico para a redução eletroquímica de TNT está completamente livre da interferência do primeiro pico de redução de DNT, ao contrário do resultado obtido no GCE não modificado. Desta forma, o GCE modificado com Al_2O_3 aumenta a seletividade da detecção de TNT considerando o primeiro pico de redução da molécula.

A Figura 44 mostra em (A) os voltamogramas de onda quadrada para concentrações crescentes de: DNT (10 a 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$) em solução contendo 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de TNT. Em (B) voltamogramas de onda quadrada para TNT (10 a 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$) foram obtidos na presença de 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de DNT.

Figura 44: Voltamogramas de onda quadrada obtidos em GCE modificado com Al_2O_3 para (A) concentrações crescentes de DNT (incrementos de 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$) na presença de TNT 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$; (B) adições de TNT (10-50 $\mu\text{mol L}^{-1}$) na presença de DNT 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Varreduras de 0 a -1,0 V, frequência: 30 kHz, amplitude: 50 mV, degrau de potencial: 6 mV. Eletrólito: solução de HCl 0,1 mol L^{-1} (com remoção de oxigênio).



Fonte: A autora

Quando o TNT foi mantido constante na presença de concentrações crescentes de DNT (Figura 44 A), o sinal de TNT (primeiro pico) diminui ligeiramente com o aumento das quantidades de DNT, resultando em um desvio de 8,6%. Este efeito pode indicar uma competição entre a adsorção de DNT e TNT na Al_2O_3 . Quando o DNT foi mantido constante (Figura 44B), os sinais dos três picos aumentaram à medida que o TNT foi adicionado, enquanto apenas o primeiro pico de redução pôde distinguir o TNT do DNT. Os resultados obtidos para TNT foram satisfatórios com $R^2 = 0,9979$ (primeiro pico de redução). Assim, é demonstrado que o GCE modificado com Al_2O_3 fornece seletividade para a determinação de TNT, o que não foi verificado no GCE não modificado, uma vez que o primeiro pico de redução do TNT permanece constante mesmo em altas concentrações de interferentes, para o GCE modificado com Al_2O_3 . Portanto, a modificação do GCE com Al_2O_3 possibilita a detecção seletiva do TNT na presença de seus principais interferentes.

As características analíticas do GCE modificado com Al_2O_3 para a detecção de TNT foram comparadas na Tabela 20 com diferentes trabalhos da literatura.

Tabela 20: Comparação das características analíticas do GCE modificado com Al_2O_3 para detecção de TNT com outros sensores eletroquímicos relatados na literatura.

Eletrodos	Técnica	Faixa Linear $\mu\text{mol L}^{-1}$	LOD $\mu\text{mol L}^{-1}$	Ref.
Au/AET/PAMAM/TNB-OVA/Ab-TNT/Ab-HRP/GCE	CV	-	0,02	(GIANNETTO et al., 2013)
rGO-Ar/GCE	DPV	-	1,76	(SEAH et al., 2014)
rGO-H/GCE			2,2	
P(o-PDA-co-ANI)-AuNPs/GCE	CV	11 - 176	9,25	(SALLAM et al., 2015)
L-MMS/GCE	AMP	0,00005 - 0,01	$3,5 \times 10^{-5}$	(MAHMOUD et al., 2015)
PtPd-rGONRs/GCE	ASV - LSV	0,04 - 13,22	0,004	(ZHANG et al., 2015)
MoS ₂ -PABSA/GCE	DPV	$4,4 \times 10^{-4} - 8,8 \times 10^{-1}$	0,00018	(YANG et al., 2016)
G Na ₂ SO ₄ /GCE	DPV	-	17	(YEW et al., 2016)
G LiClO ₄ /GCE			8,9	
Aço inoxidável 3D banhado a ouro /GCE	DPV	160 - 400	-	(TAN et al., 2017)
eletrodo impresso em 3D de ácido polilático dopado com grafeno	SWV	1,00–870	0,40	(CARDOSO et al., 2019)
rGO/MWCNT nanocompósito	SWV	0,5–1100	0,019	(RIEDEL et al., 2014)
WP6-NCQDs/GCE	ASV - DPV	0,001 - 1 / 1 - 20	0,00095	(RAN et al., 2018)
BW-NSrGONRs/GCE	ASV - DPV	0,0035 – 22,5	0,0004	(ZHANG et al., 2018)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /GCE (Pico 1)	SWV	2 - 942	0,00106	Este trabalho
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /GCE (Pico 2)	SWV	0,5 - 942	0,00083	Este trabalho

Eletrodos: Au/AET/PAMAM/TNB-OVA/Ab-TNT/Ab-HRP: nanogold/2-aminoethanethiol/polyamidoaminic dendrimers/trinitrobenzene and ovalbumin/mouse anti-TNT monoclonal antibodies/horseradish peroxidase-labelled goat anti-mouse immunoglobulins; **rGO-Ar:** óxido de grafeno reduzido preparado em atmosfera de argônio; **rGO-H:** óxido de grafeno reduzido preparado em atmosfera de hidrogênio; **P(o-PDA-co-ANI)-AuNPs/GCE:** GCE modificado com nanopartícula de ouro revestido com poli (filme o-fenilenodiamina-anilina); **L-MMS/GCE:** GCE modificado com poli (estireno-co-ácido acrílico)PSA/SiO₂/Fe₃O₄/AuNPs /lignina; **PtPd-rGONRs:** Nanocubos côncavos de PtPd ancorados em nanofitas de grafeno; **MoS₂-PABSA/GCE:** GCE modificado por nanocompósito de dissulfeto-poli(ácido m-aminobenzenossulfônico) de molibdênio; **G-Na₂SO₄:** Grafeno preparado a partir de Na₂SO₄; **G-LiClO₄:** Grafeno preparado a partir de LiClO₄; **WP6-N-CQDs:** water-

soluble pillar [6]arene functionalized nitrogen-doped carbon quantum dots; **BW-NSrGONRs/GCE**: base-washed nitrogen and sulfur co-doped graphene nanoribbons. **Detection techniques**: **CV** – voltametria cíclica; **DPV** – voltametria de pulso diferencial; **AMP** - amperometria; **LSV** – voltametria de varredura linear; **ASV** - Voltametria de redissolução anódica; **SWV** – voltametria de onda quadrada.

Os resultados apresentados na Tabela 20 indicam que o GCE modificado com Al_2O_3 apresenta características analíticas melhores em relação a trabalhos que empregaram eletrodos à base de carbono (por exemplo, óxido de grafeno, nanotubos de carbono e pontos quânticos), incluindo um baixo valor LD e faixa linear estendida. A seletividade do GCE modificado com Al_2O_3 é demonstrada neste trabalho, enquanto em muitos trabalhos este parâmetro não foi avaliado, especialmente na presença de DNT.

13.0 CONCLUSÕES

A redução eletroquímica de TNT em uma superfície de GCE modificada com Al_2O_3 foi investigada neste capítulo. Os três picos de redução voltamétrica foram deslocados para potenciais menos negativos (mais próximo a 0 V), correntes mais altas e maior sensibilidade analítica foram verificadas em comparação com a superfície não modificada. A superfície modificada com Al_2O_3 foi muito mais sensível à redução eletroquímica de oxigênio e, portanto, os experimentos foram realizados sem oxigênio dissolvido. A voltametria de onda quadrada forneceu uma ampla faixa linear para detecção de TNT ($0,5\text{-}942\ \mu\text{mol L}^{-1}$) com um baixo LD ($0,83\ \text{nmol L}^{-1}$), respostas estáveis, modificação reprodutível do eletrodo (valores RSD <3% para $n = 5$) e livre de interferências de outros explosivos nitroaromáticos. As características analíticas do GCE modificado com Al_2O_3 são comparáveis aos eletrodos modificados com nanomateriais de carbono e outros materiais. A melhora da detecção eletroquímica de TNT usando um eletrodo modificado com um óxido não condutor (Al_2O_3) foi demonstrada devido à ação catalítica da Al_2O_3 imobilizada na superfície de GCE, que facilitou a transferência de elétrons entre as moléculas de TNT e a superfície de GCE, conforme demonstrado nos capítulos anteriores, mas agora neste caso para um processo de redução eletroquímica.

Os resultados apresentados neste capítulo foram publicados no periódico Journal of Electroanalytical Chemistry. Título: Effect of alumina supported on glassy-carbon electrode on the electrochemical reduction of 2, 4, 6-trinitrotoluene: A simple strategy for its selective detection, volume: 851, páginas: 1-9, ano: 2019.

**CAPÍTULO V: AVALIAÇÃO CRÍTICA DE TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS PARA
A DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE EM
AMOSTRAS DE CHÁ, VINHO E FITOTERÁPICO: O EFEITO DA ALUMINA**

14.0 OBJETIVOS

14.1 OBJETIVOS GERAIS

A determinação da capacidade e atividade antioxidante é comumente feita por técnicas voltamétricas usando GCE. Neste capítulo IV, o objetivo geral foi investigar o efeito da presença de Al_2O_3 residual proveniente do polimento do GCE em suspensão de Al_2O_3 . A capacidade e atividade antioxidante são determinadas através de diferentes parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos voltamogramas. O efeito da Al_2O_3 no GCE foi avaliado na determinação destas propriedades antioxidantes frente a seis antioxidantes fenólicos comumente encontrados em amostras de bebidas e fitoterápicos na presença de amostras reais (chá, vinho e comprimidos fitoterápicos). Diferentes técnicas foram utilizadas nas análises dos antioxidantes, com o intuito de observar qual seria a mais vantajosa, para assim serem realizadas as análises com as amostras reais. A técnica selecionada será utilizada com o intuito de determinar a capacidade/atividade antioxidante das diferentes amostras utilizadas.

14.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar o efeito da modificação da superfície do eletrodo de carbono vítreo com as partículas de Al_2O_3 , avaliando oito antioxidantes fenólicos;
- Realizar a comparação dos dados obtidas pelo uso da modificação com as partículas de Al_2O_3 , com a superfície não modificada;
- Utilizar o GCE com a superfície modificada com Al_2O_3 para avaliar a estabilidade e sensibilidade dos diferentes antioxidantes;
- Fazer uso de diferentes técnicas voltamétricas para as análises dos antioxidantes, com intuito de avaliar qual a técnica mais vantajosa;
- Efetuar o estudo de diferentes amostras determinando sua determinar a capacidade/atividade antioxidante.

15.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

15.1 REAGENTES

Como nos capítulos anteriores, todas as soluções foram preparadas utilizando água deionizada do sistema de purificação Milli Q Plus da Millipore, resistividade $> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, (Bedford, MA, EUA). Os reagentes utilizados para o preparo de todas as soluções foram de pureza analítica (PA), não havendo, portanto, a necessidade de purificação prévia. Na Tabela 21 são listados todos os reagentes que foram utilizados nesta parte do trabalho, a sua procedência e também a sua pureza.

Tabela 21: Reagentes utilizados para o desenvolvimento deste trabalho e suas respectivas procedências e purezas.

Reagentes	Procedência	% (m/m) / Pureza
Ácido Caféico	Sigma Aldrich	97%
Ácido Gálico	Sigma Aldrich	97,5-102,5%
Ácido Clorogênico	Sigma Aldrich	$>95\%$
Hidrato de Catequina	Sigma Aldrich	$>96\%$
Rutina	Sigma Aldrich	95%
Quercetina	Sigma Aldrich	$>95\%$
Ácido Perclórico	Reagen	70%
Ácido Acético	Synth	99,7%
Ácido Bórico	Synth	PA
Ácido Fosfórico	Reagen	85%
Hidróxido de Sódio	Dynamics	-
Cloreto de Hexaminrutênio III	Sigma Aldrich	-
Ferrocianeto de Potássio	Sigma Aldrich	-
Etanol	Synth	95%
Alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) - $0,3 \mu\text{m}$	Buehler	-

15.2 SOLUÇÕES

As soluções de ácido clorídrico e a solução tampão BR, ambas na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, foram utilizados para o estudo o pH. Para os ajustes de pH do tampão BR (Britton Robinson), preparado pela mistura dos ácidos acético, bórico e fosfórico, foi utilizada uma

solução de hidróxido de sódio. Após estudos de pH, a solução de ácido perclórico foi escolhida como eletrólito suporte e foi utilizada para o preparo de todas as soluções padrão e também as amostras.

As soluções de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ e $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ foram utilizadas nas análises de voltametria cíclica para o cálculo da constante k_0 .

As amostras de chá verde, chá preto, chá de hortelã, chá de hibisco, chá de alecrim, comprimidos fitoterápicos e vinho foram obtidas em lojas locais. As soluções de chá foram preparadas utilizando 1,7 g das amostras em 100 mL de água desionizada à 100°C por 5 min, em infusão (OLIVEIRA et al., 2016). A amostra fitoterápica foi preparada pela dissolução de um comprimido em etanol.

Todas as análises foram realizadas na presença de oxigênio dissolvido e à temperatura ambiente (~25 °C).

15.3 ELETRODOS UTILIZADOS, PREPARAÇÃO E MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO GCE E INSTRUMENTAÇÃO

Os eletrodos utilizados foram descritos na seção 3.4, sendo eles, eletrodo auxiliar ou contra eletrodo: fio de platina; eletrodo de referência: eletrodo miniaturizado de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ 3 mol L^{-1} (PEDROTTI; ANGNES; GUTZ, 1996) construído no próprio laboratório e eletrodo de trabalho: eletrodo de carbono vítreo (GCE), $\varnothing = 1,6$ mm de diâmetro.

O preparo e modificação do eletrodo de trabalho utilizado, GCE, assim como outros detalhes das medidas eletroquímicas, estão descritos nas seções 3.4.1 e 3.5.1, do Capítulo II, respectivamente.

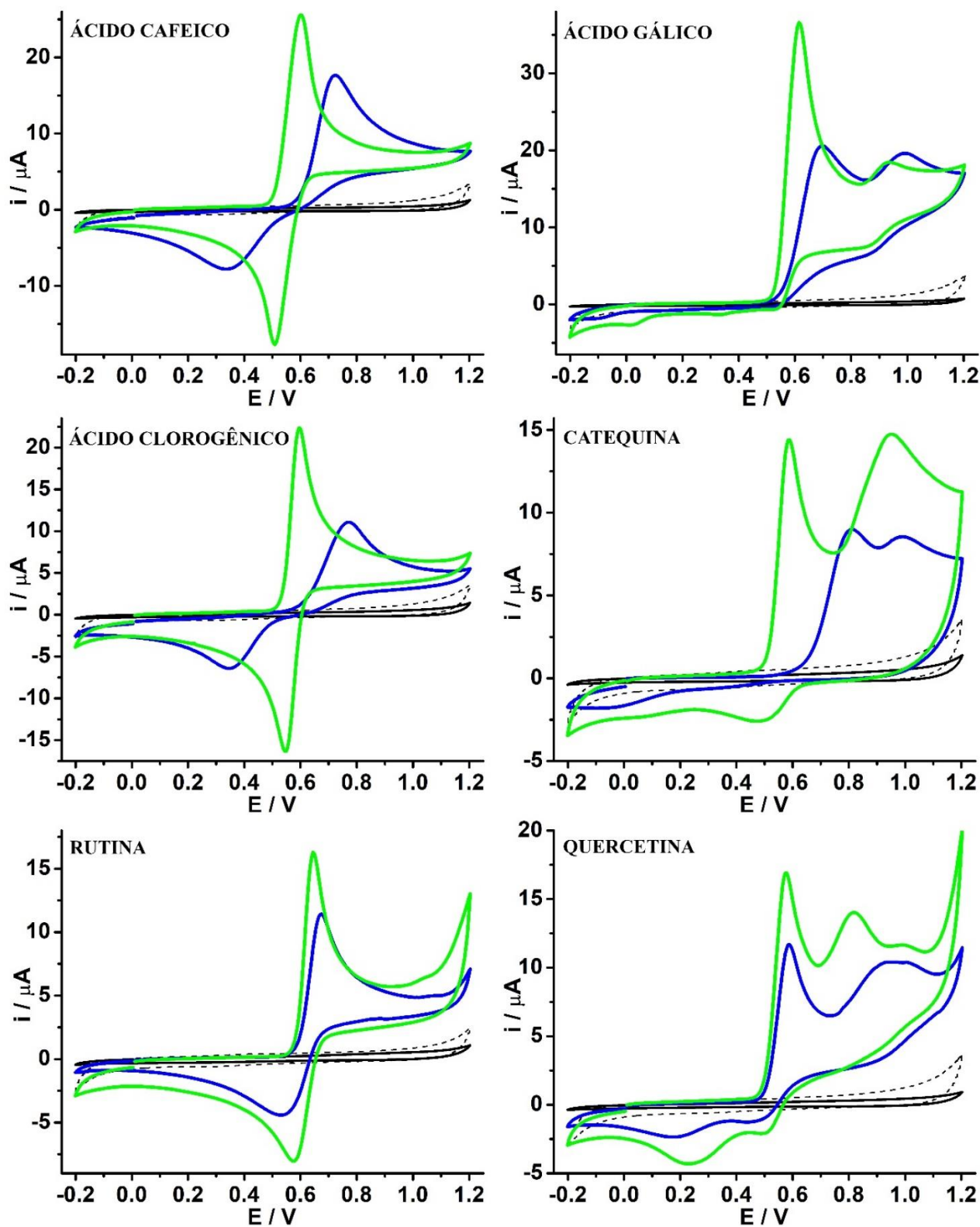
16.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

16.1 ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS PARA OS ANTIOXIDANTES EM GCE NÃO MODIFICADO E MODIFICADO COM Al_2O_3

16.1.1 Voltametria Cíclica, de Onda Quadrada e de Pulso Diferencial para os Antioxidantes

Inicialmente, os processos redox dos antioxidantes avaliados neste trabalho, sendo eles, ácido caféico, ácido gálico, ácido clorogênico, catequina, rutina e quercetina foram investigados utilizando o eletrodo não modificado e o eletrodo modificado com Al_2O_3 . A Figura 45 apresenta os resultados obtidos pelas medidas de voltametria cíclica no eletrodo não modificado (linha azul) e para o eletrodo modificado com Al_2O_3 (linha verde) para todos os antioxidantes. Os respectivos voltamogramas foram realizados em $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ dos analitos em questão, utilizando como eletrólito suporte a solução de ácido perclórico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 45: Voltamogramas cíclicos (1º ciclo) para ácido cafeico, ácido gálico, ácido clorogênico, catequina, rutina e quercetina $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para GCE não modificado (—) e GCE modificado com Al_2O_3 (—). Brancos para GCE não modificado (—) e GCE modificado com Al_2O_3 (...). Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} .



Os resultados apresentados na Figura 45 mostram uma forte influência da Al_2O_3 imobilizada na superfície do GCE nos processos redox de diferentes antioxidantes. É notável o aumento dos valores de corrente, bem como o deslocamento dos potenciais de pico para valores mais próximos de zero (valores menores). Alguns dos antioxidantes, como ácido gálico, catequina, quercetina e rutina, apresentaram um segundo processo de oxidação, menos aparente para a rutina em $\sim 1,0$ V, e por este motivo foram realizadas novas medidas de voltametria cíclica. Esses testes foram realizados analisando uma faixa de potencial menor, ou seja, os potenciais finais escolhidos foram valores logo após o primeiro pico anódico de cada antioxidante, com o intuito de avaliar a reversibilidade eletroquímica deste processo.

As novas medidas de voltametria cíclica são apresentadas na Figura 46. Diferentemente da Figura 45, os experimentos realizados usando um GCE não modificado são apresentados separadamente (à esquerda) daqueles obtidos no GCE modificado com Al_2O_3 (à direita). Um resumo dos parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos dados voltamétricos da Figura 46 para os diferentes antioxidantes são apresentados na Tabela 22. Para o ácido clorogênico e ácido caféico, os parâmetros eletroquímicos foram extraídos da Figura 45.

Figura 46: Voltamogramas cíclicos (1º ciclo) para (A) de ácido gálico, (B) catequina, (C) quercetina e (D) rutina 1,0 mmol L⁻¹ em solução de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ para GCE não modificado (—) e GCE modificado com Al₂O₃ (—). Linhas tracejadas para GCE não modificado: (A) ácido gálico: de 0,00 a 0,85 V, (B) catequina: de 0,00 a 0,85 V, (C) quercetina: de 0,00 a 0,80 V e (D) rutina: de 0,00 a 0,90 V. Linhas tracejadas para GCE modificado com Al₂O₃: (A) ácido gálico: de 0,00 a 0,85 V, (B) catequina: de 0,00 a 0,70 V, (C) quercetina: de 0,00 a 0,70 V e (D) rutina: de 0,00 a 0,90 V. Brancos para GCE não modificado (... e ...) e GCE modificado com Al₂O₃ (... e ...). Velocidade de varredura: 50 mV s⁻¹.

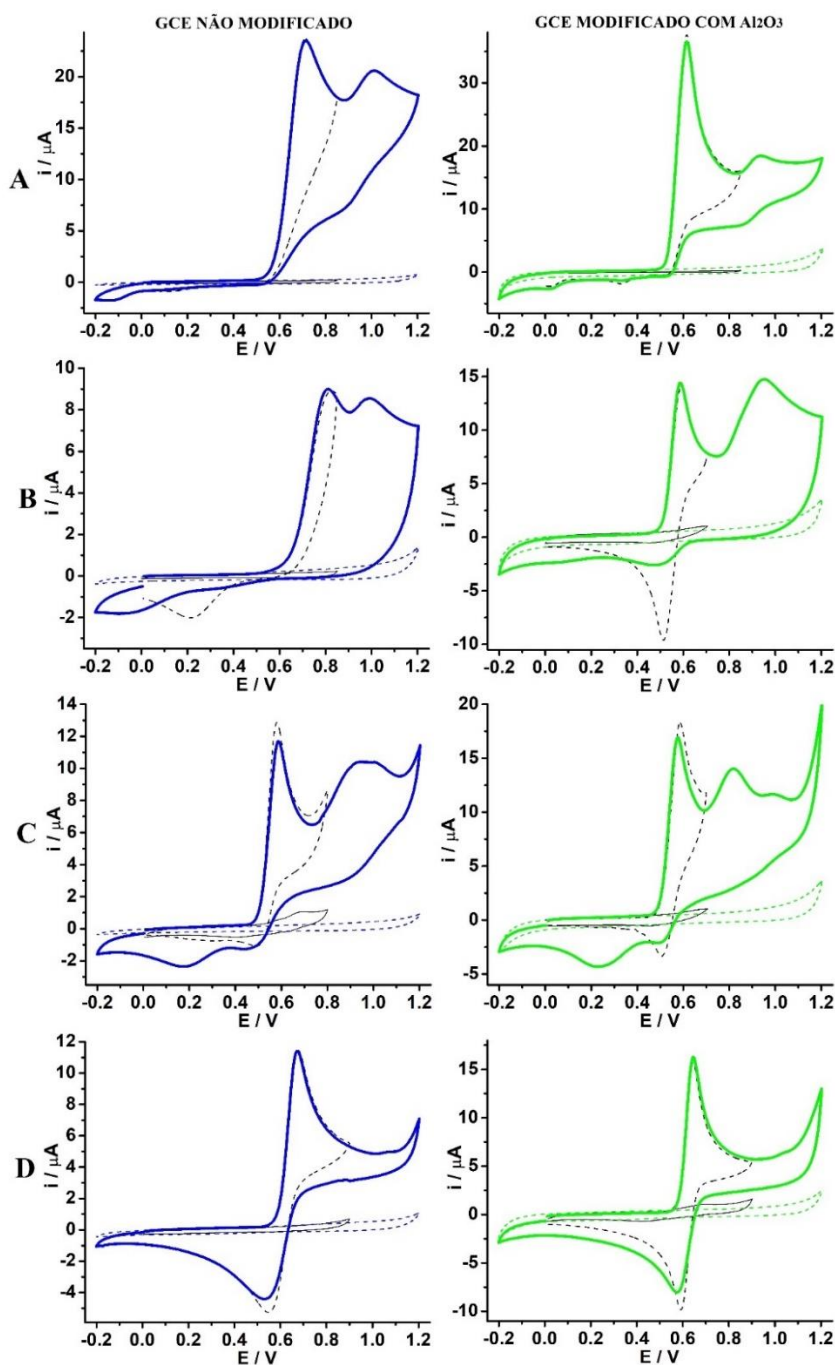


Tabela 22: Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir de dados de voltametria cíclica para ácido caféico, ácido clorogênico, ácido gálico, catequina, rutina e quercetina em GCE não modificado e modificado com Al_2O_3 (apresentados na Figura 45 e 46).

	Eletrodos	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	I_{pa} / I_{pc}	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE ($E_{pa} - E_{pc}$)
Ácido	GCE	15,25	9,09	1,68	0,721	0,339	0,382
Caféico	GCE Al_2O_3	23,56	20,98	1,12	0,599	0,510	0,089
Ácido	GCE	8,90	6,63	1,34	0,770	0,347	0,4230
Clorogênico	GCE Al_2O_3	20,88	17,77	1,17	0,594	0,548	0,046
Ácido	GCE	9,453	-	-	0,745	-	-
Gálico	GCE Al_2O_3	32,05	-	-	0,614	-	-
Catequina	GCE	7,391	-	-	0,812	-	-
	GCE Al_2O_3	13,12	-	-	0,585	-	-
Rutina	GCE	10,05	6,207	1,62	0,675	0,538	0,137
	GCE Al_2O_3	14,95	9,266	1,61	0,644	0,579	0,065
Quercetina	GCE	10,21	1,054	9,71	0,589	0,176	0,413
	GCE Al_2O_3	15,17	2,12	7,15	0,574	0,232	0,342

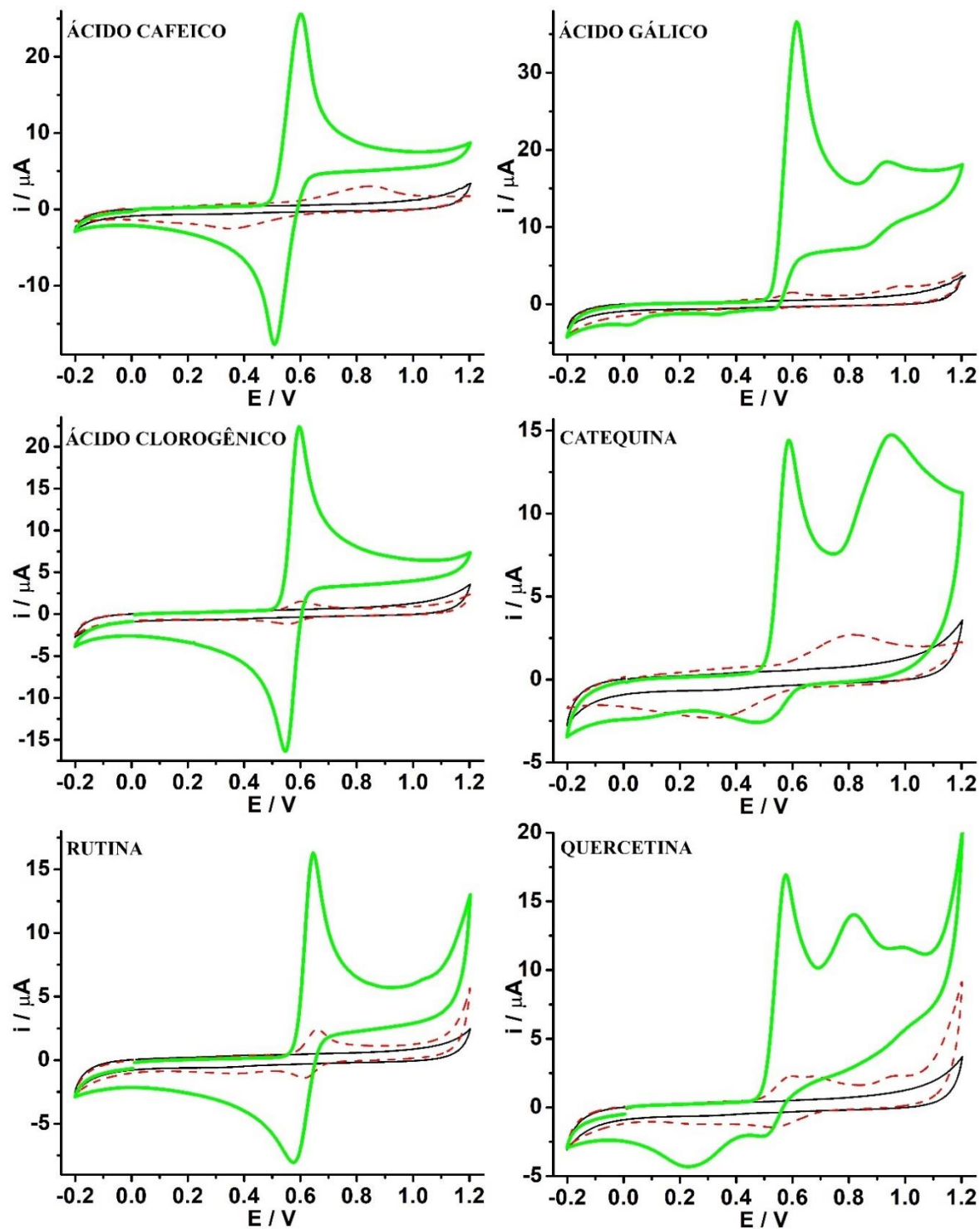
Para todos os antioxidantes há um aumento considerável na corrente de pico anódica e catódica (I_{pa} e I_{pc}) para o GCE modificado com Al_2O_3 , mostrando que o processo eletroquímico na superfície modificada ocorre de forma diferente quando comparado à superfície não modificada. O deslocamento dos potenciais de pico anódico (E_{pa}) para potenciais menos positivos e a diminuição do E_p (separação pico a pico) ocorrem em todos os casos, indicando que o processo de transferência eletrônica é facilitado na superfície modificada com Al_2O_3 , ou seja, o processo irá ocorrer com maior facilidade.

A oxidação eletroquímica de todos esses antioxidantes fenólicos envolve uma primeira etapa de transferência de elétrons semelhante ao mecanismo observado para catecol (BLASCO; GONZÁLEZ; ESCARPA, 2004) envolvendo dois elétrons e dois prótons através da formação de intermediários de semiquinona (ABDEL-HAMID; NEWAIR, 2011; BRETT; GHICA, 2003; GHICA; BRETT, 2005; GIACOMELLI et al., 2002; GIL, E. S.; COUTO, 2003; JANEIRO; OLIVEIRA BRETT, 2004; TRABELSI et al., 2004). Considerando a adsorção dos

antioxidantes ou de seus intermediários na Al_2O_3 , semelhante aos experimentos descritos para o catecol (LIN, Q.; COMPTON, 2015; LIN et al., 2015; POON et al., 2015), a transferência de elétrons facilitada verificada pelos perfis voltamétricos mostrados nas Figuras 45 e 46 pode seguir um mecanismo semelhante, no qual partículas de Al_2O_3 imobilizadas na superfície do GCE desempenham um papel fundamental alterando a via de transferência de elétrons de tal forma que as reações podem ocorrer no limite trifásico entre a Al_2O_3 , o antioxidante fenólico e superfície do GCE. Para confirmar essa suposição para esses antioxidantes fenólicos, experimentos adicionais foram realizados. Testes de voltametria cíclica foram realizados utilizando o GCE modificado com Al_2O_3 no qual as varreduras foram realizadas primeiramente somente no eletrólito suporte (branco) e depois foi realizada a adição de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ dos antioxidantes em estudo (separadamente). Em seguida, foi realizada uma nova varredura na solução do eletrólito suporte (branco) após o eletrodo modificado ser limpo (somente enxaguado) com água.

A Figura 47 mostra os perfis voltamétricos típicos para antioxidantes, já observado nos testes anteriores; no entanto, após substituir a solução e limpar o eletrodo, a nova varredura em todos os casos revelou a presença de antioxidantes, que ficaram adsorvidos na Al_2O_3 presente na superfície do GCE. Portanto, esses experimentos confirmaram a adsorção dos antioxidantes no GCE modificado com Al_2O_3 , em uma forma semelhante ao mecanismo observado para o catecol (LIN, Q.; COMPTON, 2015; LIN et al., 2015; POON et al., 2015).

Figura 47: Voltamogramas cíclicos (1º ciclo) para ácido cafeico, ácido gálico, ácido clorogênico, catequina, rutina e quercetina $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para GCE modificado com Al_2O_3 (—). Brancos para GCE modificado com Al_2O_3 : antes (—) e depois da varredura voltamétrica na presença dos antioxidantes (...). Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} .



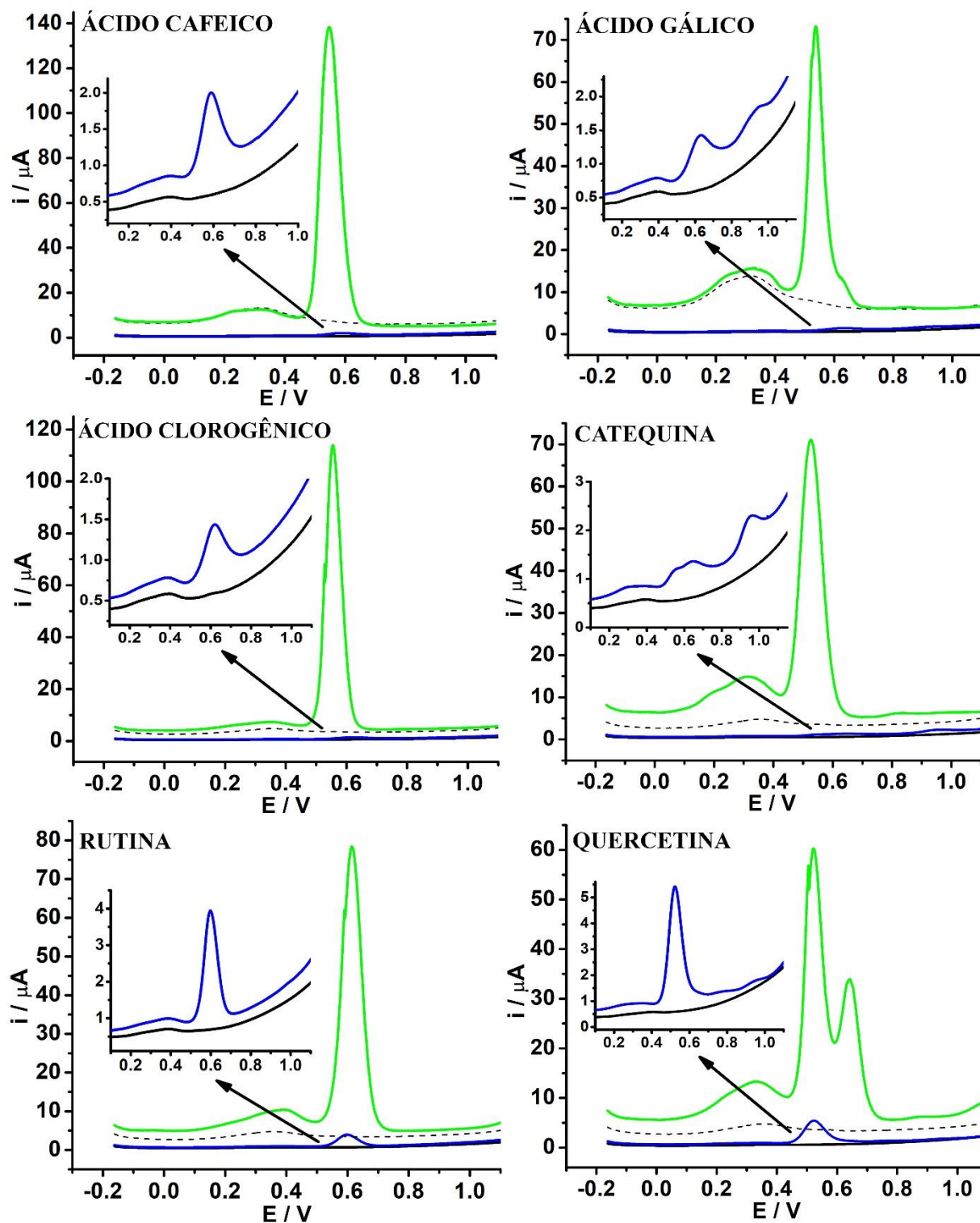
Fonte: A autora

Estudos de voltametria cíclica, comumente usados para a determinação de processos redox, têm sido aplicados como um método simples para estimar a capacidade e atividade antioxidante em diferentes amostras (JOSÉ JARA-PALACIOS et al., 2017). Alguns estudos na literatura utilizaram como metodologia para a determinação da capacidade e atividade antioxidante a técnica de voltametria cíclica e o GCE não modificado como eletrodo de trabalho. Nestes trabalhos, foram considerados os parâmetros de corrente de pico (I_p) e potencial de pico (E_p), que são os principais dados obtidos através dos voltamogramas cíclicos (ARTEAGA et al., 2012; JOSÉ JARA-PALACIOS et al., 2014; MAKHOTKINA; KILMARTIN, 2012; PILJAC-ŽEGARAC et al., 2010; SOUSA et al., 2004). O E_p correlaciona-se com o tipo de redutor, e os baixos potenciais de oxidação estão associados à maior facilidade de doação de elétrons da molécula, agindo assim como antioxidante (PRIOR, R. L.; CAO, 1999), enquanto que a I_p é diretamente proporcional à concentração dos antioxidantes. No entanto, os resultados apresentados até o momento indicam que os resíduos de Al_2O_3 presentes na superfície do GCE alteram os parâmetros eletroquímicos obtidos por voltametria cíclica (E_p e I_p dos processos redox desses antioxidantes) se a superfície do GCE não for adequadamente limpa. Por outro lado, a Al_2O_3 pode ser considerada um modificador do GCE para produzir um sensor mais sensível que o GCE não modificado, pois foram verificados valores de corrente mais elevados e consequentemente maior detectabilidade da atividade antioxidante.

No entanto, a técnica de voltametria cíclica é limitada por ser apenas de caráter qualitativo e para obtenção de informações sobre as propriedades e características dos processos eletroquímicos, além de ser menos sensível quando comparada a técnicas como voltametria de onda quadrada e voltametria de pulso diferencial.

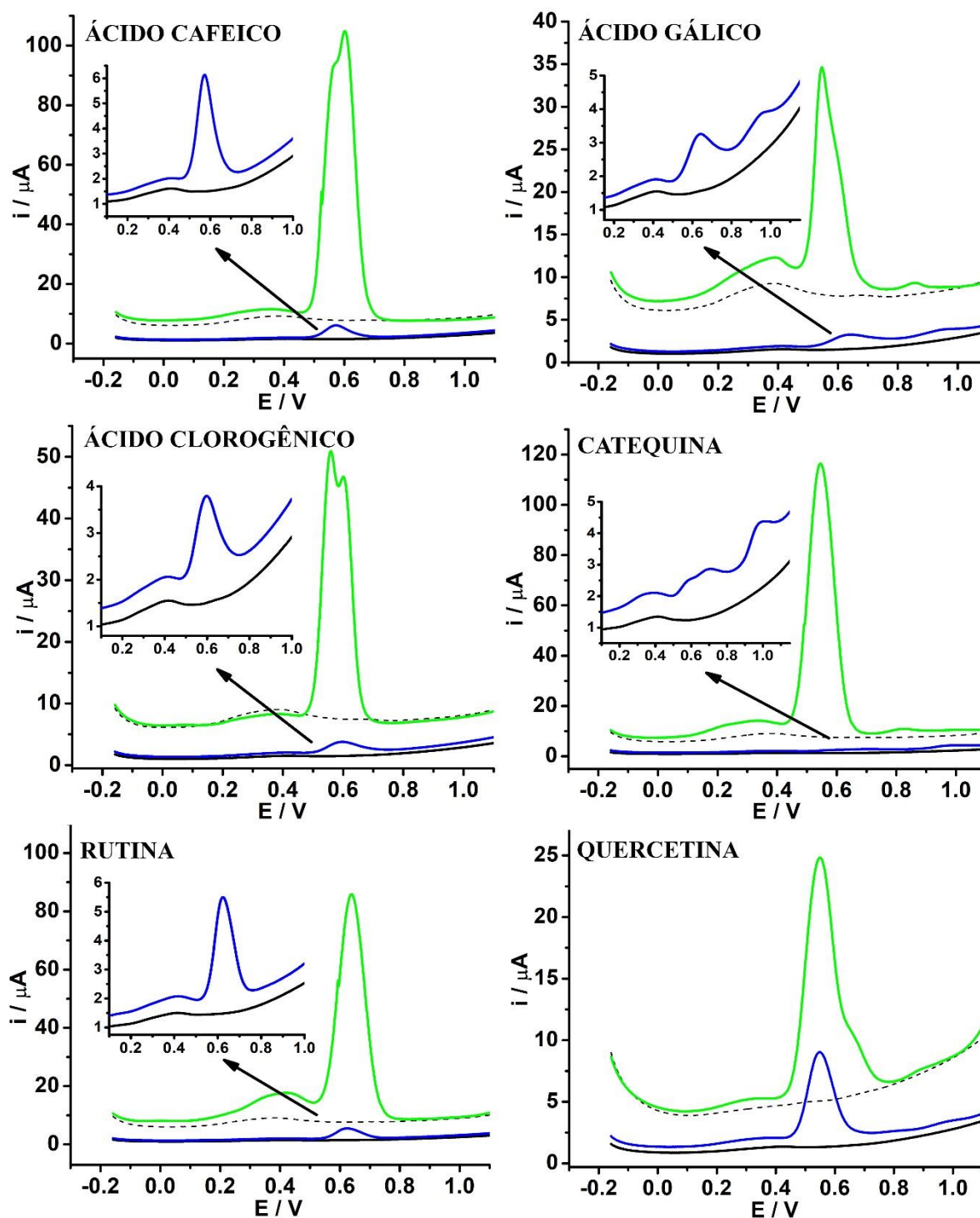
Nesse intuito as técnicas de voltametria de pulso diferencial e onda quadrada também foram utilizadas com o objetivo de avaliar o comportamento dos diferentes antioxidantes. Foram realizadas varreduras na concentração de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ empregando a solução de $HClO_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte, para cada um dos antioxidantes estudados. A Figura 48 e 49 apresentam os resultados obtidos pela análise dos antioxidantes utilizando a voltametria de pulso diferencial (DPV) e voltametria de onda quadrada (SWV), respectivamente, para o eletrodo não modificado e para o eletrodo modificado com Al_2O_3 , não sendo realizado o procedimento de correção de linha de base, em todos os casos, para a melhor observação dos resultados obtidos. A Tabela 23 apresenta os principais parâmetros obtidos por esses estudos.

Figura 48: DPVs para ácido cafeico, ácido gálico, ácido clorogênico, catequina, rutina e quercetina $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para GCE não modificado (—) e GCE modificado com Al_2O_3 (—). Brancos para GCE não modificado (—) e GCE modificado com Al_2O_3 (...). Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} , tempo de modulação: 25 mV , amplitude: 50 mV , degrau de potencial: 2 mV .



Fonte: A autora

Figura 49: SWVs para ácido cafeico, ácido gálico, ácido clorogênico, catequina, rutina e quercetina $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para GCE não modificado (—) e GCE modificado com Al_2O_3 (—). Brancos para GCE não modificado (—) e GCE modificado com Al_2O_3 (...). Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} , Frequência: 25 mV , amplitude: 50 mV , degrau de potencial: 2 mV .



Fonte: A autora

Tabela 23: Parâmetros eletroquímicos obtidos através das análises de DPV e SWV para ácido caféico, ácido gálico, ácido clorogênico, catequina, rutina e quercetina em GCE não modificado e GCE modificado com Al_2O_3 .

	Eletrodos	I_p (μA) SWV	I_p (μA) DPV	Área de pico ($\mu\text{A V}$) SWV	Área de pico ($\mu\text{A V}$) DPV	E_p (V) SWV	E_p (V) DPV
Ácido	GCE	4,018	0,9773	0,3810	0,1053	0,5716	0,5874
Caféico	GCE Al_2O_3	96,81	129,06	10,35	9,897	0,6014	0,5477
Ácido	GCE	1,551	0,5377	0,1799	0,0591	0,5954	0,6152
Clorogênico	GCE Al_2O_3	43,93	108,6	4,442	6,826	0,5597	0,5557
Ácido	GCE	0,96	0,4685	0,1258	0,0615	0,6351	0,6271
Gálico	GCE Al_2O_3	25,72	63,23	2,171	4,066	0,5458	0,5378
Catequina	GCE	0,3798	0,3405	0,0689	0,0667	0,6827	0,6350
	GCE Al_2O_3	107,28	65,68	12,13	6,631	0,5458	0,5259
Rutina	GCE	3,43	2,934	3,416	0,2327	0,6232	0,5993
	GCE Al_2O_3	71,4	73,26	7,190	5,996	0,6351	0,6132
Quercetina	GCE	6,80	4,380	0,6930	0,3743	0,5478	0,5239
	GCE Al_2O_3	19,0	54,586	2,422	5,218	0,5478	0,5220

As técnicas de SWV e DPV têm sido muito utilizadas para identificar e quantificar os antioxidantes em diferentes amostras, obtendo baixos limites de detecção. Tais técnicas exibem vantagens quanto ao uso em matrizes alimentares por apresentar características que eliminam a corrente capacitiva, que é responsável pelo carregamento da dupla camada elétrica (corrente de fundo), ou seja, a corrente faradaica é detectada na ausência ou presença mínima da corrente capacitiva. Os principais parâmetros eletroquímicos extraídos dessas técnicas, geralmente considerados para determinar a capacidade antioxidante, são corrente de pico (I_p) e potencial de pico (E_p) (HOYOS-ARBELÁEZ; VÁZQUEZ; CONTRERAS-CALDERÓN, 2017).

Como pode ser observado nas Figuras 48 e 49 e na Tabela 23, as respostas fornecidas pelo eletrodo modificado com Al_2O_3 e o eletrodo não modificado apresentaram diferenças significativas levando em conta os parâmetros de I_p e E_p . Os resultados obtidos para o GCE modificado com Al_2O_3 , foram consideravelmente melhores em termos de definição de pico e intensidade da corrente, indicando a melhora da resposta analítica do GCE após a modificação.

O aumento da corrente pela ação da Al_2O_3 utilizada na modificação do GCE, verificado nas Figuras 48 e 49 é notável quando comparado ao aumento de corrente verificado nas medidas de voltametria cíclica (Figura 45). A diferença entre essas técnicas é a eliminação da corrente capacitiva, portanto a corrente faradaica é destacada usando DPV e SWV, o que pode explicar o aumento mais intenso da corrente considerando o efeito da Al_2O_3 na modificação do GCE nas medidas de DPV e SWV. Mais uma vez, este resultado mostra que os resíduos de Al_2O_3 na superfície GCE alteram substancialmente a corrente obtida para os antioxidantes em estudo usando DPV ou SWV, o que pode levar a interpretações erradas se a superfície do GCE não for limpa corretamente.

Para as duas técnicas, SWV e DPV é possível observar a melhora de sinal para o eletrodo modificado com Al_2O_3 . Mediante os dados apresentados na Tabela 23, é possível comparar de forma direta parâmetros de corrente e potencial de pico para todos os antioxidantes que foram estudados. Comparando os valores de I_p para as duas técnicas é possível observar que a DPV fornece maiores valores de corrente para o eletrodo modificado com Al_2O_3 e menores valores de corrente para o eletrodo não modificado. Já na SWV os valores de corrente obtidos para o eletrodo não modificado são maiores em relação à DPV, e os valores de corrente para o eletrodo modificado são menores, exceto para a catequina. Considerando os E_p , em todos os casos, valores maiores foram observados para o eletrodo não modificado, enquanto que para o eletrodo modificado com Al_2O_3 , estes valores foram deslocados para potenciais menos positivos. As exceções são para o ácido caféico na SWV e a rutina em DPV, no qual os valores de E_p aumentam para o eletrodo modificado, já para a quercetina na SWV os valores de E_p se mantiveram nos dois casos.

O que se esperava era que os testes utilizando a SWV obtivessem melhores resultados em relação a DPV, tanto para o eletrodo não modificado, quanto para o eletrodo modificado com Al_2O_3 . No entanto, somente os resultados obtidos para o eletrodo não modificado em SWV foram mais favoráveis em relação a DPV. Isso pode ser explicado em termos da aquisição de sinal de corrente para SWV, que leva em consideração a corrente direta e reversa, sendo assim a corrente total obtida é maior (já que é feita a diferença entre esses componentes). Já na DPV a corrente reversa não é utilizada, obtendo menores valores de corrente e tornando assim menos sensível em relação a técnica de SWV (HOYOS-ARBELÁEZ; VÁZQUEZ; CONTRERAS-CALDERÓN, 2017).

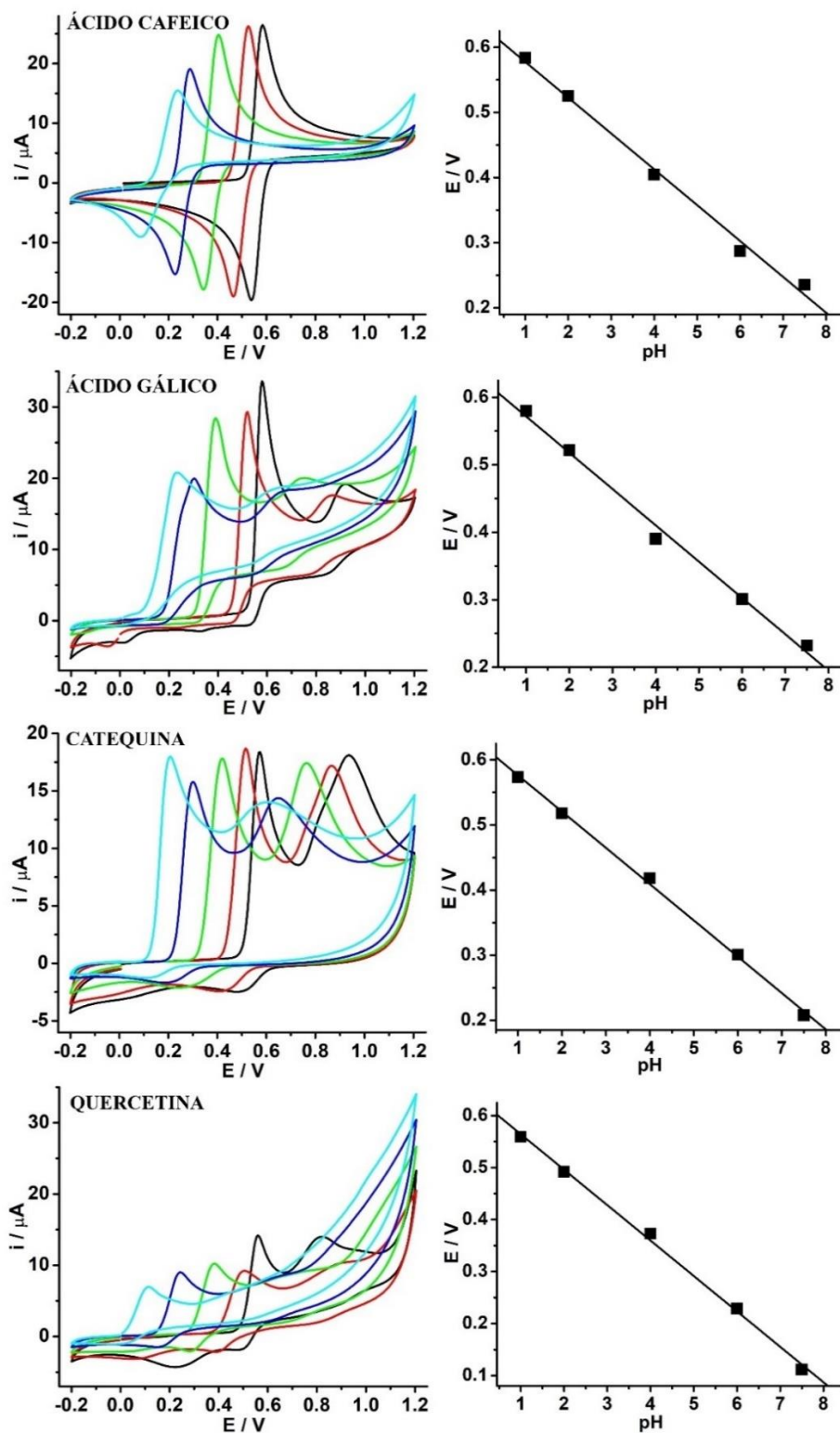
Porém, quando se compara os resultados obtidos para o eletrodo modificado com Al_2O_3 , ocorre o inverso do que se esperava, no qual os valores de corrente obtidos foram maiores utilizando a DPV, exceto para a catequina. Não há relatos na literatura que expliquem tais

resultados, contudo esse fato pode estar diretamente relacionado com a modificação da superfície do eletrodo. Como as técnicas são diferentes, os fenômenos relacionados à velocidade de varredura também são distintos, as varreduras para a DPV são mais lentas, de forma que as moléculas poderiam assim interagir mais com as partículas de Al_2O_3 imobilizadas na superfície do GCE. Sendo assim, uma quantidade maior de moléculas serão adsorvidas na interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GCE}$ facilitando assim a transferência de elétrons e resultando em uma maior intensidade de corrente (LIN, Q.; COMPTON, 2015; LIN., Q.; LI, Q.; BATCHELOR-MCAULEY, C.; COMPTON, 2015; POON et al., 2015).

Para a técnica de DPV, os valores de E_p para o eletrodo modificado, deslocam para valores menores, além do ganho considerável de corrente. Esses critérios são importantes para as determinações, já que menores potenciais estão relacionados com o poder doador de elétrons e os maiores valores de corrente indicam maior transferência eletrônica, ou seja, a presença de mais espécies eletroativas (HOYOS-ARBELÁEZ; VÁZQUEZ; CONTRERAS-CALDERÓN, 2017). Considerando esses fatores, a técnica de DPV foi mantida para os demais estudos, no qual foram analisados os antioxidantes, ácido gálico, ácido caféico, catequina e quercetina, por serem polifenóis que se oxidam mais facilmente, estando presentes em amostras de chá, vinho, e fitoterápicos a base de antioxidantes, por exemplo (MAKHOTKINA; KILMARTIN, 2012). Previamente ao estudo das amostras e avaliação da sua capacidade e atividade antioxidante, é necessário o conhecimento do perfil dos diferentes antioxidantes presentes nas mesmas, para que seja conhecido as menores concentrações de detecção, além dos sinais de oxidação presentes e que são característicos de cada molécula.

Primeiramente foi realizado o estudo de pH, com o intuito de avaliar o melhor eletrólito para os analitos estudados. Este estudo foi feito utilizando as soluções de HClO_4 e tampão BR pH 2, 4, 6 e 8, ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) para o eletrodo modificado com Al_2O_3 . Os resultados são apresentados na Figura 50 e a Tabela 24 apresenta os parâmetros obtidos através dos estudos de pH.

Figura 50: Voltamogramas cíclicos (1º ciclo) do estudo de pH usando GCE modificado com Al_2O_3 na presença de ácido caféico, ácido gálico, catequina e quercetina $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (—), solução tampão BR pH 2,0 (—); 4,0 (—); 6,0 (—) e 8,0 (—) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Gráficos respectivos de pH versus Epa (■). Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} .



Fonte: A autora

Tabela 24: Parâmetros obtidos através dos gráficos de pH versus Epa para ácido caféico, ácido gálico, catequina e quercetina em GCE modificado com Al_2O_3 .

	Eletrodos	A (coeficiente linear)	B (Coeficiente Angular)	R ²
Ácido Caféico	GCE Al_2O_3	0,6325	-0,05501	0,9967
Ácido Gálico	GCE Al_2O_3	0,6256	-0,05382	0,9965
Catequina	GCE Al_2O_3	0,6323	-0,05579	0,9992
Quercetina	GCE Al_2O_3	0,6324	-0,06816	0,9987

Com a análise do estudo do pH dos antioxidantes, nota-se que em todos os casos, ocorre um deslocamento no potencial de pico de oxidação em função dos valores de pH. Esse deslocamento ocorreu à medida que houve o aumento do pH, mostrando assim que a oxidação eletroquímica dos antioxidantes é dependente do pH. A solução de HClO_4 resultou nos maiores valores de corrente de pico anódica para o ácido gálico e a quercetina, já para o ácido caféico e a catequina os valores de corrente referentes à solução de HClO_4 foram próximos do BR pH 2. A solução de HClO_4 foi escolhida para as demais análises, pois, por apresentar maiores sinais de corrente evidencia uma maior transferência de carga entre o eletrodo e os analitos, para este eletrólito. Em todos os casos foram obtidos coeficientes angulares próximos do valor de - 0,059 mV, que diz que a mesma quantidade de prótons e elétrons estão envolvidos na reação de oxidação do ácido gálico (LUO et al., 2013), ácido caféico (HOTTA et al., 2002), da quercetina e da catequina (MEDVIDOVI et al., 2010).

A presença de grupos óxidos aceitadores de prótons na superfície da Al_2O_3 podem promover a rápida transferência de elétrons acoplados a prótons entre as espécies antioxidantes fenólicas e a superfície do GCE em meio ácido, o que explica as correntes mais altas. É importante mencionar que todos os antioxidantes fenólicos estudados apresentam valores de pKa superiores a 4, portanto, todos os antioxidantes são apresentados predominantemente como espécies não carregadas (protonadas) em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 . Uma afirmação semelhante foi verificada pela investigação anterior da oxidação eletroquímica do catecol em GCE modificado com Al_2O_3 , na qual os autores afirmam que a transferência rápida de elétrons pode não envolver a formação de espécies de semiquinona considerando a transferência de dois elétrons

combinada com a transferência de prótons da superfície modificada com Al_2O_3 (POON et al., 2015).

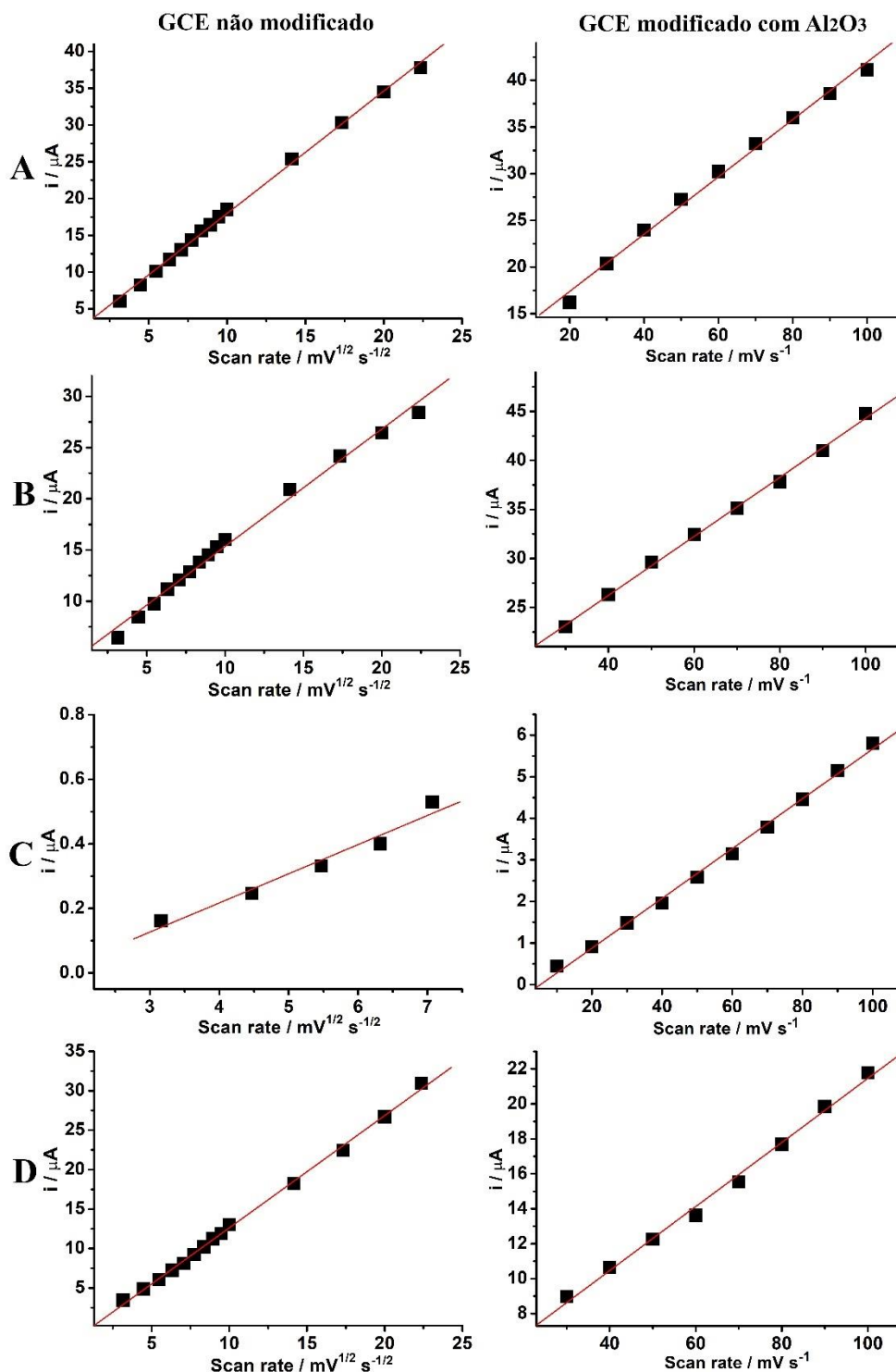
16.1.2 Avaliação do Efeito da Velocidade de Varredura para os Antioxidantes

Como avaliado anteriormente por voltametria cíclica, foi observado que ocorre a adsorção dos antioxidantes na superfície do GCE modificado com Al_2O_3 com o intuito de avaliar se os processos de oxidação dos antioxidantes são controlados por adsorção tal como verificado em todos os casos anteriores, foi realizada a avaliação do efeito da velocidade de varredura na oxidação eletroquímica dos antioxidantes ácido caféico, ácido gálico, catequina e quercetina, utilizando diferentes velocidades de varredura e a técnica de voltametria cíclica. Este estudo foi realizado na superfície do GCE modificado com Al_2O_3 e também na superfície não modificada.

Trabalhos anteriores descreveram que a oxidação eletroquímica de diferentes antioxidantes fenólicos é controlada pela difusão das espécies para a superfície do GCE (BRETT; GHICA, 2003; CARDOSO et al., 2018; GHICA; BRETT, 2005; GIACOMELLI et al., 2002; JANEIRO; OLIVEIRA BRETT, 2004; TRABELSI, S. K.; TAHAR, N. B.; ABDELHEDI, 2004). Por outro lado, a mudança para um processo controlado por adsorção em GCE modificado com Al_2O_3 foi demonstrada para a oxidação de catecol e a adsorção de catecol em Al_2O_3 foi demonstrada experimentalmente (LIN et al., 2015; POON et al., 2015). Por esse motivo é importante avaliar os processos de oxidação na superfície do GCE não modificado e modificado com Al_2O_3 .

A Figura 51 mostra as plotagens dos dados obtidos através dos voltamogramas cíclicos, sendo os gráficos I_p versus a raiz quadrada da velocidade de varredura (para GCE não modificado) e de I_p versus velocidade de varredura (para GCE modificado com Al_2O_3). As velocidades estudadas foram entre 10 e 500 mV s^{-1} .

Figura 51: Gráficos de I_p em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (GCE não modificado, gráficos à esquerda) e I_p em função da velocidade de varredura (GCE modificado com Al_2O_3 , gráficos à direita) para (A) ácido caféico, (B) ácido gálico, (C) catequina e (D) quercetina.



Fonte: A autora

Como já fora dito anteriormente, a obtenção de um comportamento linear do gráfico obtido pelos valores de corrente *versus* a velocidade de varredura demonstra a ocorrência de processos adsorptivos na superfície do eletrodo, já o aspecto linear do gráfico obtido pelos valores de corrente *versus* a raiz quadrada da velocidade de varredura, evidencia a predominância de processos difusionais na superfície do eletrodo. Dessa forma os estudos de velocidade de varredura realizados usando o GCE modificado com Al_2O_3 mostraram que os processos de oxidação dos antioxidantes analisados são predominantemente controlados por adsorção em velocidades de varredura de 20 a 100 mV s^{-1} para ácido caféico, de 30 a 100 mV s^{-1} para ácido gálico, de 10 a 100 mV s^{-1} para a catequina e de 30 a 100 mV s^{-1} para quercetina e por processos de difusão em velocidades de varredura mais altas (de 100 a 400 mV s^{-1}). Para o GCE não modificado, os processos são controlados pela difusão das espécies em todas as faixas de varredura estudadas (10 a 500 mV s^{-1}) como mostrado pelo comportamento linear dos gráficos de I_p em função da raiz quadrada da velocidade de varredura, a exceção é para a catequina que apresenta somente um pequeno intervalo linear de 10 a 50 mV s^{-1} .

Além dos dados de voltametria cíclica, estudos considerando os dados de SWV também podem fornecer informações sobre a alteração do transporte de massa de espécies eletroativas para o eletrodo (LOVRIĆ, M.; KOMORSKY-LOVRIC, 1988). Registros de SWV foram obtidos para os antioxidantes ácido caféico, ácido gálico, catequina e quercetina na concentração de 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em 0,1 mol L^{-1} de HClO_4 alterando a frequência na faixa entre 10 e 200 s^{-1} (setp de 2 mV e amplitude de 50 mV foram mantidos constante) usando GCE não modificado e modificado com Al_2O_3 . Os gráficos de corrente em função da raiz quadrada da frequência foram lineares em todos os casos usando o GCE não modificado o que indica um processo controlado por difusão, enquanto o contrário foi verificado quando as partículas de Al_2O_3 foram imobilizadas no GCE, pois os gráficos da corrente em função da frequência foram lineares em todos os casos. Consequentemente, as partículas não condutoras de Al_2O_3 na superfície do GCE parecem ter uma função particular na oxidação eletroquímica das espécies antioxidantes e alteram a transferência de massa para o eletrodo como afirmado anteriormente.

Vale ressaltar que o fenômeno de adsorção dos antioxidantes fenólicos na Al_2O_3 imobilizada na superfície do GCE não ocorreu para as sondas redox $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ e $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. A constante k_{obs}^0 (constante de taxa heterogênea), calculada usando o método Koch (KATIC et al., 2019; KLINGLER, R. J.; KOCHI, 1981), foi obtida para ambas as sondas redox em GCE não modificado e GCE modificado com Al_2O_3 usando 1,0 mmol L^{-1} de cada sonda em 0,1 mol L^{-1} KCl, e a técnica de voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura. As constantes k_{obs}^0 calculadas para $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ foram $3,25 \times 10^{-3}$ e $3,27 \times 10^{-3}$

em GCE não modificado e modificado com Al_2O_3 e para $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ foram $2,79 \times 10^{-3}$ e $2,87 \times 10^{-3}$ em GCE não modificado e modificado com Al_2O_3 . Os valores não se alteraram significativamente para as sondas redox utilizando o GCE modificado com Al_2O_3 , o que confirma que o processo adsorptivo depende da natureza da molécula eletroativa. Os valores das constantes k_{obs}^0 estão de acordo com a literatura (KATIC et al., 2019; KLINGLER, R. J.; KOCHI, 1981).

16.1.3 Estudos utilizando a Voltametria de Pulso Diferencial: Investigação das faixas lineares para os antioxidantes

Sendo selecionado o eletrólito de suporte ($0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$), os parâmetros de DPV (amplitude, tempo de modulação e degrau de potencial) também foram avaliados. A seleção desses parâmetros é importante para a obtenção de picos estreitos além da redução dos ruídos de fundos durante as análises. Para a escolha dos parâmetros são levados em consideração os maiores valores de corrente, picos mais definidos e a presença mínima de ruídos que possam vir a interferir nas medidas. Os resultados que foram otimizados são mostrados na Tabela 25.

Tabela 25: Parâmetros de voltametria de pulso diferencial selecionados na otimização dos dados e que serão utilizados para as demais análises de ácido caféico, ácido gálico, catequina e quercetina em GCE modificado com Al_2O_3 e GCE não modificado.

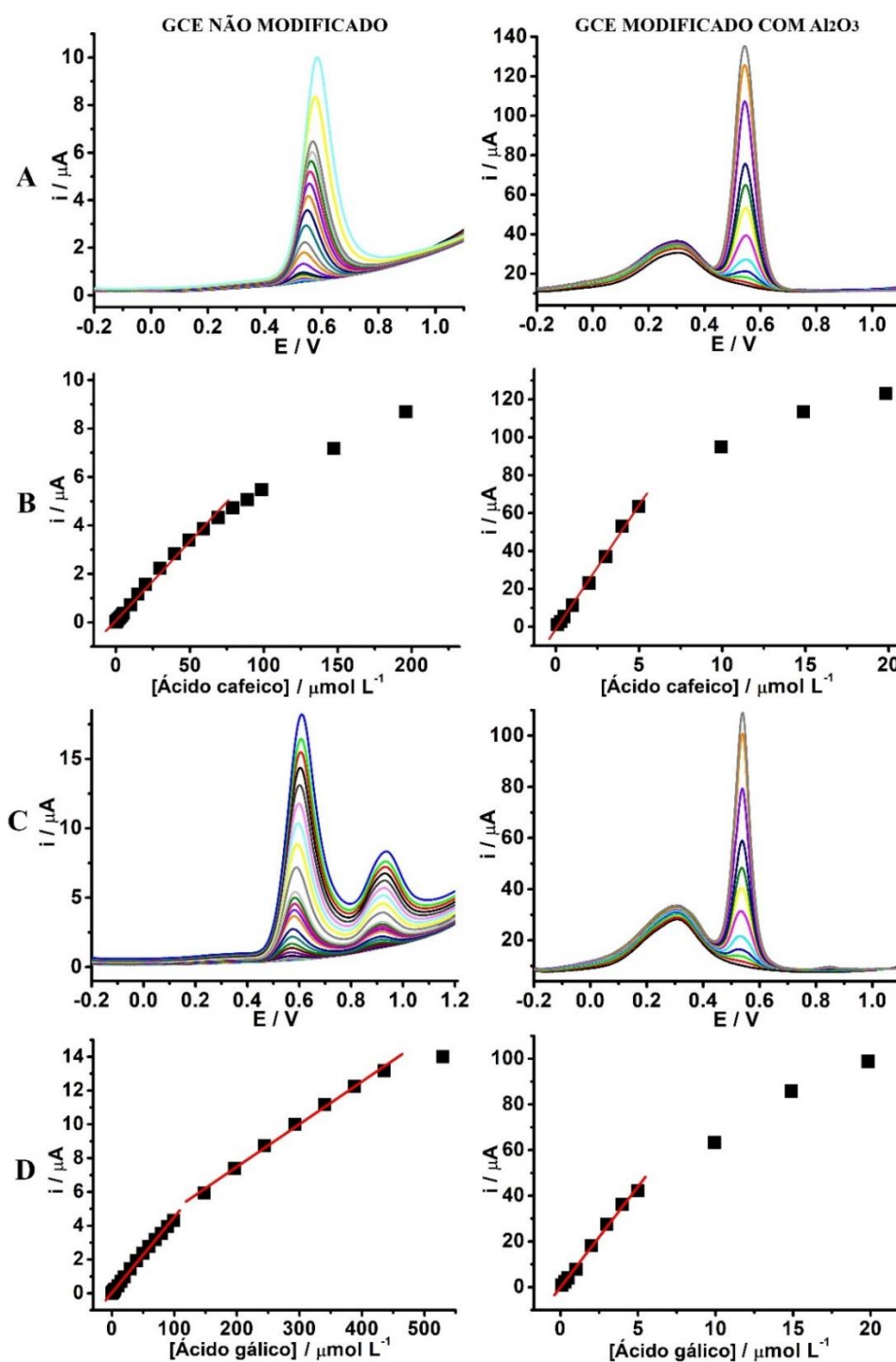
	Eletrodos	Amplitude (V)	Tempo de Modulação (V)	Degrau de Potencial (V)
Ácido Caféico	GCE Al_2O_3	0,080	0,020	0,003
Ácido Gálico	GCE Al_2O_3	0,070	0,020	0,003
Catequina	GCE Al_2O_3	0,080	0,025	0,003
Quercetina	GCE Al_2O_3	0,080	0,025	0,003

Para catequina e quercetina, foram selecionados os mesmos parâmetros de amplitude, tempo de modulação e degrau de potencial, já para o ácido caféico e gálico os parâmetros, tempo de modulação e degrau de potencial foram os mesmos, mudando apenas os valores de amplitude.

Em seguida, as curvas analíticas foram construídas com concentrações crescentes (em duplicata) de cada antioxidante a partir de $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$. As Figuras 52 e 53 mostram os registros de DPV para o GCE não modificado e modificado com Al_2O_3 e suas respectivas curvas

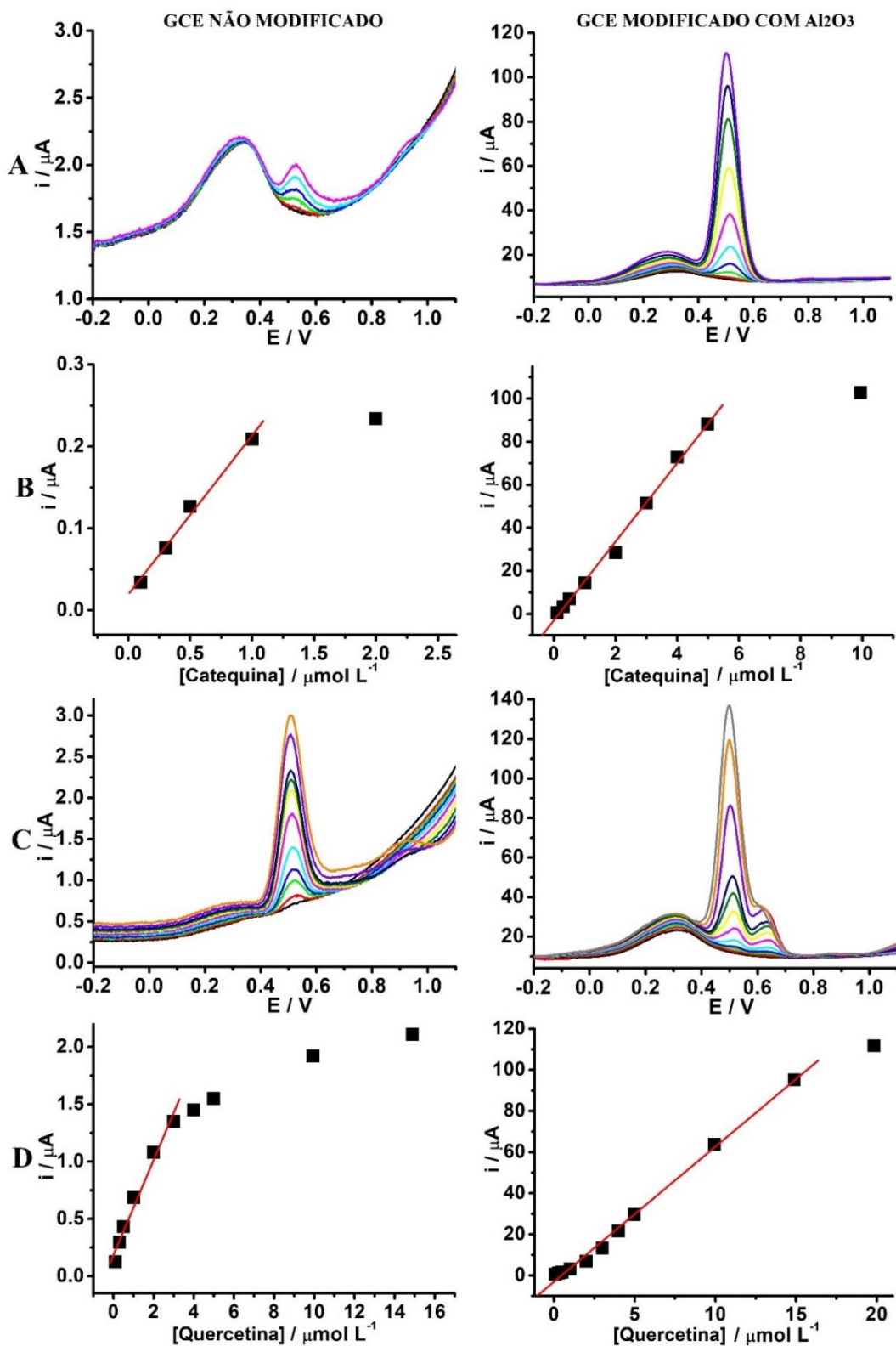
analíticas. Em todos os casos, os valores da corrente de pico foram considerados para obter as curvas analíticas e para determinar as faixas de concentração linear.

Figura 52: DPVs para concentrações crescentes de ácido cafeico (A) e ácido gálico (C) em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, obtidos em GCE não modificado e modificado com Al_2O_3 . Curvas analíticas destacando as faixas lineares para ácido cafeico (B) e ácido gálico (D). Varreduras de $-0,2$ a $+1,1 \text{ V}$, tempo de modulação: 20 mV , amplitude: 80 mV (ácido cafeico) e 70 mV (ácido gálico), degrau de potencial: 3 mV .



Fonte: A autora

Figura 53: DPVs para concentrações crescentes de catequina (A) e quercetina (C) em solução de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, obtidos em GCE não modificado e modificado com Al_2O_3 . Curvas analíticas destacando as faixas lineares para catequina (B) e quercetina (D). Varreduras de $-0,2$ a $+1,1 \text{ V}$, tempo de modulação: 25 mV , amplitude: 80 mV , degrau de potencial: 3 mV .



Fonte: A autora

A Tabela 26 apresenta mais detalhadamente todos os resultados obtidos pela análise das curvas analíticas. Confirmando que concentrações foram corrigidas de acordo com o volume final obtido pelas adições realizadas. Todos os estudos foram realizados em duplicata, os desvios foram calculados entre os dados obtidos pelas equações das retas. Em todos os casos foram considerados os valores de corrente de pico.

Tabela 26: Parâmetros analíticos obtidos a partir de curvas analíticas para ácido caféico, ácido gálico, catequina e quercetina usando GCE não modificado e modificado com Al_2O_3 .

	Eletrodos	Faixa Linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	R^2	Sensibilidade ($\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$)	Desvio Padrão (Sensibilidade)	LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
Ácido Caféico	GCE 1	0,3 – 69	0,9910	0,0641	0,001	0,02	0,07
	GCE 2	0,3 – 69	0,9966	0,0652			
	GCE Al_2O_3 1	0,1 – 5	0,9987	13,07	3	0,004	0,01
	GCE Al_2O_3 2	0,1 – 5	0,9945	18,51			
Ácido Gálico	GCE 1*	0,3 – 89	0,9991	0,0448	0,002	0,01	0,03
	GCE 2*	0,3 – 89	0,9987	0,0472			
	GCE Al_2O_3 1	0,1 – 5	0,9981	8,820	0,9	0,005	0,02
	GCE Al_2O_3 2	0,1 – 5	0,9980	10,12			
Catequina	GCE 1	0,1 – 1	0,9910	0,2144	0,02	0,04	0,1
	GCE 2	0,1 – 1	0,9954	0,1941			
	GCE Al_2O_3 1	0,1 – 5	0,9976	18,30	1	0,001	0,003
	GCE Al_2O_3 2	0,1 – 5	0,9928	20,11			
Quercetina	GCE 1	0,1 – 3	0,9907	0,3926	0,01	0,02	0,07
	GCE 2	0,1 – 3	0,9910	0,4135			
	GCE Al_2O_3 1	0,1 – 15	0,9977	6,65	0,2	0,005	0,02
	GCE Al_2O_3 2	0,1 – 15	0,9966	6,91			

*Considerado apenas a primeira faixa linear; “Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) calculados de acordo com IUPAC, $\text{LOD} = 3\text{sB}/\text{S}$ e $\text{LQ} = 10\text{sB} / \text{S}$ (sB é o desvio padrão do ruído da linha de base e S é a inclinação da curva de calibração).

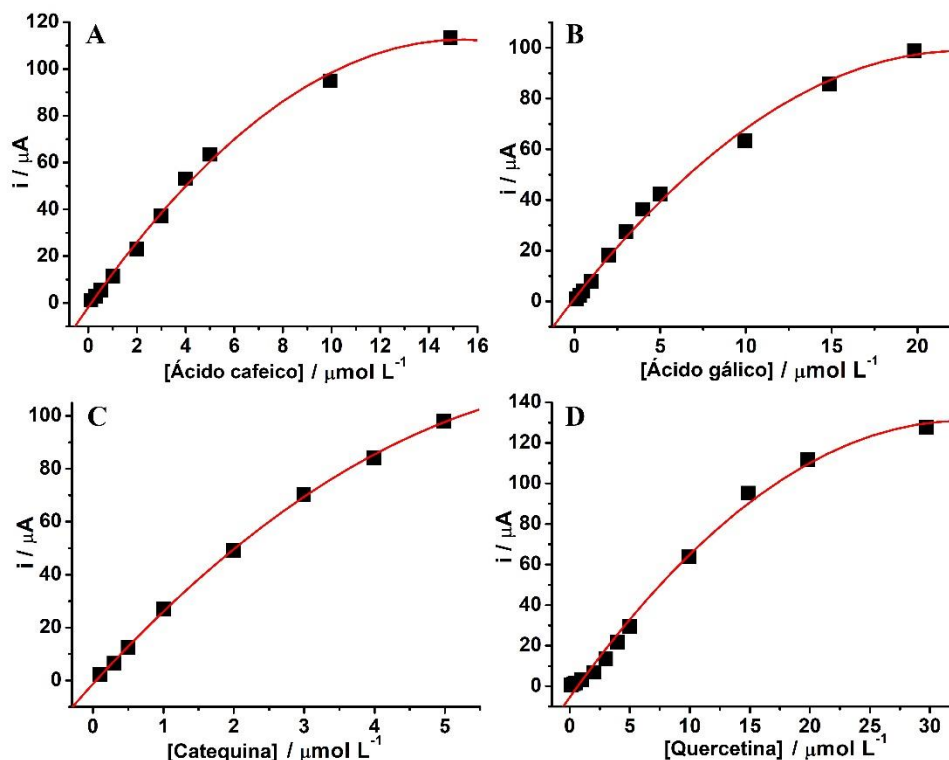
É possível notar pelas Figuras 52 e 53 o comportamento distinto para o eletrodo não modificado e eletrodo modificado com Al_2O_3 , para ambos as respostas foram estáveis e reprodutíveis. Destacam-se o ganho considerável nos sinais de corrente e o aumento da corrente de fundo para todas as moléculas empregando o eletrodo modificado com Al_2O_3 .

A partir dos resultados obtidos para o GCE não modificado, foram observadas curvas lineares em faixas de concentração mais amplas para ácido gálico e ácido caféico, enquanto para catequina e quercetina as faixas de concentração lineares foram estreitas. Em relação ao GCE modificado com Al_2O_3 , pode-se notar o ganho considerável de sinais de corrente para todas as moléculas, porém, a faixa de concentração linear foi encurtada nos casos de ácido caféico e ácido gálico, enquanto o oposto ocorreu para quercetina e catequina em relação ao GCE não modificado.

Os valores de sensibilidade (coeficiente angular) obtidos para o GCE não modificado não variaram significativamente entre os experimentos em duplicata ($\text{RSD} < 5\%$). Considerando o GCE modificado com Al_2O_3 , os valores de coeficiente angular apresentaram variação semelhante ($\text{RSD} < 5\%$), exceto para o ácido caféico ($\text{RSD} = 19\%$). Experimentos de reprodutibilidade inter-eletrodo foram realizados e valores de RSD inferiores a 4% foram obtidos ($n = 3$) para todos os antioxidantes em estudo. Para medições repetitivas usando o mesmo eletrodo modificado com Al_2O_3 , foram obtidos valores de RSD inferiores a 3% ($n = 5$) para todos os antioxidantes.

Considerando a alta repetibilidade das medidas realizadas, os dados das Figuras 52 e 53 também foram plotados usando uma curva de regressão de segunda ordem para verificar se a faixa de trabalho poderia ser estendida em comparação com as curvas de regressão linear. A Figura 54 mostra os gráficos para os antioxidantes somente para o GCE modificado com Al_2O_3 e a Tabela 27 resume as equações correspondentes, coeficientes de correlação e novos intervalos de concentração obtidos. Foi possível ajustar curvas de regressão de segunda ordem com os dados para os quatro antioxidantes, e intervalos de trabalho estendidos foram obtidos. Portanto, o eletrodo modificado com Al_2O_3 também pode ser usado para determinar a capacidade e atividade antioxidante com a vantagem de ser mais sensível e a desvantagem de apresentar uma faixa linear mais estreita em alguns casos.

Figura 54: Curvas analíticas destacando a regressão polinomial (segunda ordem) para (A) ácido caféico, (B) ácido gálico, (C) catequina e (D) quercetina obtidas em GCE modificada com Al_2O_3 .



Fonte: A autora

Tabela 27: Parâmetros analíticos obtidos pela regressão polinomial (segunda ordem) para ácido caféico, ácido gálico, catequina e quercetina usando GCE modificado com Al_2O_3 .

	Faixa Linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	($Y = A + B_1 * [\text{antioxidante}] / \mu\text{mol L}^{-1} + B_2 * [\text{antioxidante}]^2 / \mu\text{mol L}^{-1}$)	R^2
Ácido Caféico	0,1 – 15	$I (\mu\text{A}) = -1,681 + 14,83 [\text{ácido caféico}] - 0,4814 [\text{ácido caféico}]^2$	0,9971
Ácido Gálico	0,1 – 20	$I (\mu\text{A}) = 1,103 + 8,604 [\text{ácido gálico}] - 0,1893 [\text{ácido gálico}]^2$	0,9950
Catequina	0,1 – 5	$I (\mu\text{A}) = -1,271 + 29,21 [\text{catequina}] - 1,882 [\text{catequina}]^2$	0,9995
Quercetina	0,1 – 30	$I (\mu\text{A}) = -5,267 + 8,295 [\text{quercetina}] - 0,1263 [\text{quercetina}]^2$	0,9941

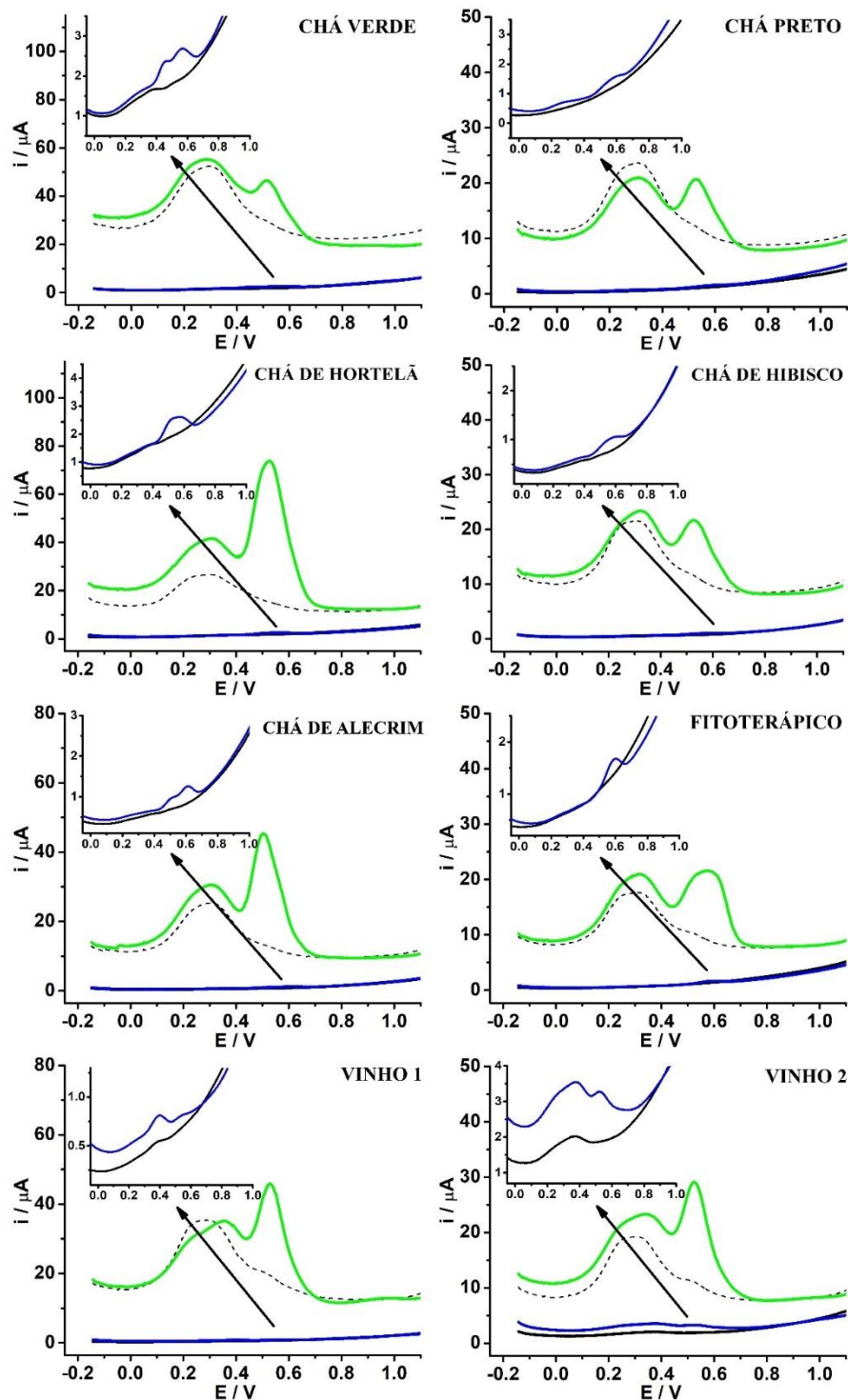
A modificação do eletrodo com Al_2O_3 resultou em ganho significativo nos sinais de corrente para todas as moléculas, e esse aumento está diretamente relacionado à presença da Al_2O_3 atuando como sítios de adsorção dessas espécies na superfície do eletrodo. Da mesma forma como anteriormente, as partículas de Al_2O_3 promovem maior interação dos antioxidantes

com o GCE, facilitando a transferência de elétrons entre os antioxidantes e o GCE. Como consequência, aumenta-se o sinal analítico, sensibilidade e obtém-se menores limites de detecção. Essas vantagens do uso de eletrodos modificados com Al_2O_3 para detecção foram relatadas anteriormente (LIMA et al., 2018, 2019b; THIRUMALRAJ et al., 2016b, 2016a).

16.1.4 Efeito da Al_2O_3 nas análises voltamétricas para a Determinação da Capacidade/Atividade antioxidantes de amostras reais

Com o intuito de avaliar o desempenho do GCE modificado com Al_2O_3 , foram realizadas análises de diferentes amostras comerciais, sendo cinco amostras de chá, duas amostras de vinho e uma amostra de fitoterápico. As diluições foram escolhidas mediante testes prévios de voltametria cíclica e escolhidas pelos maiores valores de corrente de pico, sendo: chá verde e chá de alecrim - 250 vezes; o chá preto - 500 vezes; chá de hortelã - 1000 vezes; chá de hibisco - 50 vezes; fitoterápico - 1000 vezes; vinhos - 250 vezes. Todas as análises foram realizadas em triplicata e para o eletrodo não modificado e modificado com Al_2O_3 , com o objetivo de realizar a comparação dos resultados obtidos de capacidade antioxidante para os dois casos. A Figura 55 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial para todas as amostras analisadas para o GCE não modificado e modificado com Al_2O_3 e a Tabela 28 exhibe todos os parâmetros obtidos através dos estudos mostrados na Figura 55. Os parâmetros de corrente, potencial e carga foram obtidos através do tratamento de dados obtidos pelo software NOVA 1.11. Para o cálculo da carga dos picos, foi realizada alteração dos eixos x e y dos voltamogramas de pulso diferencial obtidos, ou seja, através do software NOVA é possível renomear os eixos x e y de forma a obter novas informações dessas alterações. Sendo assim, o eixo x foi renomeado para *base time* – tempo e o eixo y foi renomeado para *current* – corrente, dessa forma, os valores de área dos picos obtidos resultarão nos valores de carga.

Figura 55: DPVs para chá verde, chá preto, chá de hortelã, chá de hibisco, chá de alecrim, comprimido fitoterápico e vinho diluídos em solução de HClO_4 0,1 mol L^{-1} usando GCE não modificado (—) e GCE modificado com Al_2O_3 (—). Branco para GCE não modificado (—) e GCE modificado com Al_2O_3 (...). Varreduras de -0,2 a +1,1 V, tempo de modulação: 25 mV, amplitude: 80 mV, degrau de potencial: 3 mV. GCE não modificado, apresentado no inset.



Fonte: A autora

Tabela 28: Dados de corrente de pico (I), potencial de pico (Ep), carga e índice eletroquímico (EI) obtidos a partir dos DPVs das amostras analisadas usando GCE não modificado e modificado com Al₂O₃.

	Eletrodos	Ip (μA)	Ep (V)	Carga (μC)	*EI (μA mV ⁻¹)
Chá Verde (250x)¹	GCE	0,37 ± 0,10	0,56 ± 0,001	0,55 ± 0,17	0,67 ± 0,18
	GCE Al ₂ O ₃	15,4 ± 0,13	0,52 ± 0,002	49,8 ± 1,2	29,7 ± 0,17
Chá Preto (500x)¹	GCE	0,14 ± 0,1	0,58 ± 0,002	0,22 ± 0,01	0,25 ± 0,014
	GCE Al ₂ O ₃	9,3 ± 0,1	0,53 ± 0,002	16,2 ± 0,3	17,6 ± 0,17
Chá de Hortelã (1000x)¹	GCE	0,6 ± 0,03	0,55 ± 0,002	1,13 ± 0,05	1,1 ± 0,07
	GCE Al ₂ O ₃	49,7 ± 1,6	0,53 ± 0,0001	128,13 ± 2,3	94,5 ± 3
Chá de Hibisco (50x)¹	GCE	0,12 ± 0,01	0,57 ± 0,002	0,2 ± 0,02	0,21 ± 0,02
	GCE Al ₂ O ₃	9,2 ± 0,03	0,53 ± 0,002	15,7 ± 0,7	17,1 ± 0,1
Chá de Alecrim (250x)¹	GCE	0,24 ± 0,02	0,62 ± 0,002	0,3 ± 0,03	0,4 ± 0,03
	GCE Al ₂ O ₃	28,8 ± 1,1	0,51 ± 0,0002	64,16 ± 1,2	56,7 ± 2,2
Fitoterápico (1000x)¹	GCE	0,4 ± 0,05	0,59 ± 0,002	0,52 ± 0,1	0,67 ± 0,1
	GCE Al ₂ O ₃	10,2 ± 0,6	0,57 ± 0,005	31,4 ± 1,1	17,8 ± 1,2
Vinho 1 (250x)¹	GCE	0,014 ± 0,002	0,54 ± 0,002	0,01 ± 0,002	0,027 ± 0,003
	GCE Al ₂ O ₃	24,2 ± 1,7	0,53 ± 0,0002	60,31 ± 3	45,4 ± 3,3
Vinho 2 (250x)¹	GCE	0,47 ± 0,01	0,53 ± 0,002	0,7 ± 0,1	0,9 ± 0,03
	GCE Al ₂ O ₃	16,2 ± 1,2	0,52 ± 0,002	25,2 ± 2,3	30,9 ± 2,3

*Calculado de acordo com a equação: $EI = I_{pa1} / E_{pa1} + I_{pa2} / E_{pa2}$ (BLASCO; GONZÁLEZ; ESCARPA, 2004)

¹Fator de diluição.

Os voltamogramas de pulso diferencial mostrados na Figura 55 exibem perfis bastante distintos quando se compara o eletrodo não modificado e modificado com Al₂O₃. A corrente de fundo apresenta uma grande diferença, da mesma forma que aconteceu nos estudos das faixas lineares, para o eletrodo modificado com Al₂O₃ o que pode estar relacionado à redução facilitada de oxigênio como mostrado anteriormente na literatura (LIMA et al., 2019b). Nesse caso também há um sinal de oxidação no branco (em torno de +0,3 V), que se mantém após as varreduras na presença das amostras, porém não interfere nos sinais das mesmas, sendo um

sinal característico da própria modificação do eletrodo com Al_2O_3 . Após varreduras contínuas na presença das amostras, a corrente de fundo permaneceu constante e não interferiu nas respostas voltamétricas dos antioxidantes presentes em todas as amostras analisadas.

Para o eletrodo não modificado os sinais de corrente faradaica e de fundo (capacitiva) obtidos foram bem menores. Para as amostras de chá de alecrim e chá verde foram obtidos dois picos de oxidação, já as demais amostras apresentaram apenas um pico de oxidação. Nas análises para o chá verde e de alecrim, o segundo pico foi levado em consideração, por estar em aproximadamente +0,5 V, sendo que para todas as amostras os sinais obtidos foram próximos a esse potencial, além de que os antioxidantes estudados também apresentaram sinais de oxidação em torno de +0,5 V.

As análises das amostras são fundamentais para observar a presença dos antioxidantes, estes são essenciais para a neutralização (sequestro) da ação de radicais livres. Através dessas análises é possível avaliar a capacidade antioxidante, que está diretamente relacionada com a capacidade de interação (antioxidantes e radicais livres), de forma a anular os efeitos da ação dos radicais livres (PISOSCHI; CIMPEANU; PREDOI, 2015; SOUSA et al., 2007). Amostras de chá e vinho, por exemplo, contêm uma quantidade significativa de antioxidantes por serem considerados de origem vegetal (HENNING et al., 2004). Além disso, os estudos da capacidade antioxidante são importantes também, pois, podem indicar a quantidade de compostos fenólicos presentes nas amostras, ou seja, quanto maior a capacidade antioxidante, maior quantidade de compostos fenólicos presentes.

A capacidade antioxidante pode ser determinada pelas técnicas eletroanalíticas através dos principais parâmetros obtidos como potencial e corrente de pico (intensidade de sinal) e também os valores de carga que são obtidos pelos voltamogramas de pulso diferencial, conforme relatado na literatura (ALVES et al., 2010). Além desses parâmetros a atividade antioxidante pode ser estimada através do índice eletroquímico proposto na literatura (BLASCO; GONZÁLEZ; ESCARPA, 2004). Esta metodologia também foi aplicada aos dados eletroquímicos obtidos para verificar as diferenças nos resultados gerados em superfícies GCE não modificadas e modificadas e para a confirmação e comparação dos resultados adquiridos.

Pelos resultados alcançados, apresentados na Tabela 28, tem-se que todos os dados de corrente obtidos para o eletrodo não modificado em todas as amostras foram consideravelmente menores em relação ao eletrodo modificado com Al_2O_3 . A modificação do eletrodo proporcionou um aumento de corrente significativo, considerando que as diluições e condições utilizadas para o eletrodo não modificado, foram as mesmas. A corrente é um dos fatores importantes para a determinação da capacidade antioxidante, pois, correntes maiores indicam

uma maior transferência eletrônica, sendo assim a modificação do eletrodo com Al_2O_3 se mostrou mais eficaz em termos de ganho de corrente, apresentando consequentemente maior detectabilidade.

O potencial de pico, juntamente com a corrente, também é um dos fatores determinantes para a obtenção da capacidade antioxidante. Nesse caso, o potencial de pico (E_p) está relacionado com a doação de elétrons, ou seja, quanto menor o potencial de oxidação, maior facilidade da doação de elétrons (PRIOR, R. L.; CAO, 1999). Observando esse parâmetro, em todos os casos os potenciais de pico para o eletrodo não modificado foram maiores em relação ao eletrodo modificado com Al_2O_3 . O eletrodo modificado com Al_2O_3 permitiu o deslocamento dos potenciais de pico para valores menores, em alguns casos, a variação foi pequena, mas para todos houve a diminuição dos valores de potencial. Assim a modificação do eletrodo se mostrou mais vantajosa favorecendo a antecipação dos potenciais de pico de oxidação de todas as amostras, demonstrando que a doação de elétrons nesse caso é facilitada pela modificação da superfície do eletrodo.

Outro parâmetro utilizado para a determinação da capacidade antioxidante é a carga. Esse parâmetro leva em consideração a intensidade de pico obtida, ou seja, está relacionada com os valores de corrente, já mencionados. Quanto maior a intensidade de carga obtida no pico de oxidação, maior a quantidade de compostos que oxidam neste potencial (ALVES et al., 2010). Em relação aos valores de carga, para todos os casos o eletrodo não modificado obteve-se menores valores de carga, em contrapartida todos os valores de carga obtidos para o eletrodo modificado com Al_2O_3 foram superiores, mostrando mais uma vez que o eletrodo modificado com Al_2O_3 é eficaz para a determinação da capacidade antioxidante e que maiores quantidades de compostos são oxidadas nos potenciais de pico das amostras analisadas, além da maior detectabilidade da capacidade antioxidante.

Para a afirmação de todos os dados obtidos por corrente, potencial e carga, foi calculado o índice eletroquímico. O índice eletroquímico leva em consideração os parâmetros voltamétricos de corrente e potencial de pico. Dessa forma, foi utilizada a fórmula: $EI = I_{pa1} / E_{pa1} + I_{pa2} / E_{pa2}$ (BLASCO; GONZÁLEZ; ESCARPA, 2004) e aplicada para os valores de corrente e potencial obtidos para cada amostra, no eletrodo não modificado e no eletrodo modificado com Al_2O_3 . Para o cálculo do índice eletroquímico são levados em consideração os mesmos fatores observados anteriormente para corrente e potencial, ou seja, quanto menor o potencial de pico, maior será a capacidade doadora de elétrons e quanto maior a corrente de pico maior a taxa de transferência eletrônica e a quantidade de espécies eletroativas presentes nas amostras. Dessa forma quanto maior os valores de corrente e menores os valores de potencial, maiores serão os

valores do índice eletroquímico. Como foi observado anteriormente, os dados obtidos para o eletrodo modificado com Al_2O_3 obtiveram os maiores valores de corrente e os menores valores de potencial, dessa forma, como é apresentado na Tabela 28, os maiores valores de índice eletroquímico foram obtidos para o eletrodo modificado com Al_2O_3 . Para o eletrodo não modificado os valores do índice eletroquímico foram bem menores, o que já era esperado, já que os valores de corrente de pico obtidos foram menores e os valores de potencial de pico foram maiores quando comparado com o eletrodo modificado com Al_2O_3 . Portanto, a presença de Al_2O_3 na superfície GCE alteraram significativamente os valores EI para as mesmas amostras.

Para todas as amostras avaliadas foi possível observar que a modificação do eletrodo com Al_2O_3 é mais vantajosa e eficaz para a determinação da capacidade antioxidante, havendo melhora em todos os parâmetros eletroquímicos considerados, frente ao eletrodo não modificado aumentando a sensibilidade e detectabilidade das medidas voltamétricas.

Por outro lado, é importante discutir os efeitos da Al_2O_3 residual em experimentos voltamétricos (usando voltametria cíclica ou técnicas de voltametria de pulso) na determinação da capacidade antioxidante. Aqui, propomos um protocolo reproduzível para modificação de eletrodo com a Al_2O_3 ; entretanto, se a limpeza do eletrodo não fosse eficiente na remoção dos resíduos de Al_2O_3 tipicamente utilizados para o polimento de superfícies, o perfil voltamétrico de todos os antioxidantes investigados neste trabalho seria afetado, resultando em valores de capacidade antioxidante superiores aos reais. A limpeza adequada da superfície do GCE precisa ser realizada utilizando banho de ultrassom, principalmente, mesmo que algumas empresas fabricantes dos eletrodos não recomendem ou não mencionem essa necessidade ([ALS CO., \[s.d.\]](#); [BASI, \[s.d.\]](#)). Essas observações são válidas para qualquer abordagem descrita anteriormente no texto que requer parâmetros eletroquímicos obtidos por voltametria.

17.0 CONCLUSÕES

Este trabalho discute criticamente o efeito da Al_2O_3 na superfície do GCE na determinação da capacidade e atividade antioxidante de diferentes amostras. Demonstramos que a modificação da superfície GCE com Al_2O_3 por simples polimento abrasivo proporcionou um aumento significativo da corrente nos experimentos voltamétricos realizados na presença dos antioxidantes fenólicos, ácido caféico, ácido gálico, ácido clorogênico, catequina, rutina e quercetina. A capacidade e atividade antioxidante determinada por parâmetros eletroquímicos, bem como usando o índice eletroquímico, foram bastante afetados pela presença de Al_2O_3 em todas as amostras analisadas (chá, vinho e fitoterápicos). O ganho em detectabilidade e sensibilidade sugere o uso de GCE modificado com Al_2O_3 para estas análises, especialmente considerando o baixo RSD ($<3\%$, para $n = 5$) para medições repetitivas e alta precisão inter-eletrodo (RSD $<4\%$, para $n = 3$) usando a técnica DPV e um protocolo simples de modificação do eletrodo. Por outro lado, este trabalho mostra que quando o GCE não modificado é usado para a determinação da capacidade e atividade antioxidante, a limpeza do eletrodo deve ser eficiente (enxágue abundante com água não é suficiente) com o auxílio de banho de sonicação para remover todos os resíduos de Al_2O_3 , já que a Al_2O_3 imobilizada na superfície do GCE afeta significativamente os sinais voltamétricos de antioxidantes comumente encontrados em amostras reais.

Outros óxidos metálicos podem fornecer melhora semelhante na detecção eletroquímica de várias espécies e, portanto, requerem uma investigação mais aprofundada.

Os resultados apresentados neste capítulo foram publicados no periódico *Electrochimica Acta*. Título: Critical evaluation of voltammetric techniques for antioxidant capacity and activity: Presence of alumina on glassy-carbon electrodes alters the results, volume: 358, páginas: 136925, ano: 2020.

18.0 ANEXOS: ATIVIDADES REALIZADAS DURANTE O DOUTORADO

18.1 ARTIGOS PUBLICADOS REFERENTES À TESE

- ✓ LIMA, A. P., SOUZA, R. C., SILVA, M. N. T., GONÇALVES, R. F., NOSSOL, E., RICHTER, E. M., LIMA, R. C., MUNOZ, R. A. A. Influence of Al₂O₃ nanoparticles structure immobilized upon glassy-carbon electrode on the electrocatalytic oxidation of phenolic compounds. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 262, p. 646-654, 2018. <<https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.02.028>>
- ✓ LIMA, A. P., ALMEIDA, P. L., SOUSA, R. M., RICHTER, E. M., NOSSOL, E., MUNOZ, R. A. Effect of alumina supported on glassy-carbon electrode on the electrochemical reduction of 2, 4, 6-trinitrotoluene: A simple strategy for its selective detection. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 851, p. 1-9, 2019. <<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113385>>
- ✓ LIMA, A. P., SANTOS W. T. P., NOSSOL, E., RICHTER, E. M., MUNOZ, R. A. A. Critical evaluation of voltammetric techniques for antioxidant capacity and activity: Presence of alumina on glassy-carbon electrodes alters the results. **Electrochimica Acta**, v. 358, p. 136925, 2020. <<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136925>>
- ✓ LIMA A. P., NUNES, G. L., FRANCO, R. G., MARIANO-NETO, R., OLIVEIRA, G. S., RICHTER, E. M., NOSSOL, E., MUNOZ, R. A. A. Al₂O₃ microparticles immobilized on glassy-carbon electrode as catalytic sites for the electrochemical oxidation and high detectability of naproxen: Experimental and simulation insights. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 882, p. 114988, 2021. <<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.114988>>

18.2 ARTIGOS PUBLICADOS EM COLABORAÇÃO

- CARDOSO, R. M., DORNELLAS, R. M., LIMA, A. P., MONTES, R. H., RICHTER, E. M., MUNOZ, R. A. Batch Injection Amperometric Determination of Pyrogallol in Biodiesel Using a Multi-Walled Carbon Nanotube Modified Electrode. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 9, p. 1650-1656, 2017. < <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20160316> >
- CAETANO, L. P., LIMA, A. P., TORMIN, T. F., RICHTER, E. M., ESPINDOLA, F. S., BOTELHO, F. V., MUNOZ, R. A. Carbon-nanotube Modified Screen-printed Electrode for the Simultaneous Determination of Nitrite and Uric Acid in Biological Fluids Using Batch-injection Amperometric Detection. **Electroanalysis**, v. 30, n. 8, p. 1870-1879, 2018. < <https://doi.org/10.1002/elan.201800189> >

- FARIA, L. V., LIMA, A. P., ARAÚJO, F. M., LISBOA, T. P., MATOS, M. A., MUNOZ, R. A., MATOS, R. C. High-throughput amperometric determination of tetracycline residues in milk and quality control of pharmaceutical formulations: flow-injection versus batch-injection analysis. **Analytical Methods**, v. 11, n. 41, p. 5328-5336, 2019. < <https://doi.org/10.1039/C9AY01759C> >

- KATIC, V., DOS SANTOS, P. L., DOS SANTOS, M. F., PIRES, B. M., LOUREIRO, H. C., LIMA, A. P., QUEIROZ, J., LANDERS, R., MUNOZ, R. A. A. BONACIN, J. A. 3D printed graphene electrodes modified with prussian blue: emerging electrochemical sensing platform for peroxide detection. **ACS applied materials & interfaces**, v. 11, n. 38, p. 35068-35078, 2019. < <https://doi.org/10.1021/acsami.9b09305> >

- CARDOSO, R. M., CASTRO, S. V., SILVA, M. N., LIMA, A. P., SANTANA, M. H., NOSSOL, E., SILVA, R. A. B., RICHTER, E. M., PAIXÃO, T. R. L. C, MUNOZ, R. A. 3D-printed flexible device combining sampling and detection of explosives. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 292, p. 308-313, 2019. <<https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.04.126>>

- ARAÚJO, D. A., CAMARGO, J. R., PRADELA-FILHO, L. A., LIMA, A. P., MUÑOZ, R. A., TAKEUCHI, R. M., JANEGITZ, B. C., SANTOS, A. L. A lab-made screen-printed electrode as a platform to study the effect of the size and functionalization of carbon nanotubes on the voltammetric determination of caffeic acid. **Microchemical Journal**, v. 158, p. 105297, 2020. < <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105297> >

- CASTRO, S. V., LIMA, A. P., ROCHA, R. G., CARDOSO, R. M., MONTES, R. H., SANTANA, M. H., MONTES, R. H. O., RICHTER, E. M., MUNOZ, R. A. Simultaneous determination of lead and antimony in gunshot residue using a 3D-printed platform working as sampler and sensor. **Analytica Chimica Acta**, v. 1130, p. 126-136, 2020. <<https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.07.033>>

- STEFANO, J. S., LIMA, A. P., NASCENTES, C. C., KRZYZANIAK, S. R., MELLO, P. A., GONÇALVES, J. M., RICHTER, E. M., NOSSOL, E., MUNOZ, R. A. Electrochemical detection of 2, 4, 6-trinitrotoluene on carbon nanotube modified electrode: Effect of acid functionalization. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 24, n. 1, p. 121-129, 2020. < <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04465-5> >

- CARDOSO, R. M., SILVA, P. R., LIMA, A. P., ROCHA, D. P., OLIVEIRA, T. C., DO PRADO, T. M., FAVA, E. L., FATIBELLO-FILHO, O., RICHTER, E. M., MUÑOZ, R. A. 3D-Printed graphene/polylactic acid electrode for bioanalysis: Biosensing of glucose and simultaneous determination of uric acid and nitrite in biological fluids. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 307, p. 127621, 2020. < <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127621> >

- MOREIRA, B. M., LIMA, A. P., MUNOZ, R. A. A., DA SILVEIRA PETRUCI, J. F. An indirect electrochemical method for aqueous sulfide determination in freshwaters using a palladium chelate as a selective sensor. **Talanta**, v. 231, p. 122413, 2021. < <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122413> >

18.3 COORIENTAÇÃO DE TRABALHOS DE CONCLUSÃO DE CURSO E ESTÁGIOS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

- FRANCO, Rodrigo Gonçalves. Desenvolvimento de método analítico para determinação de dipirona em medicamentos usando a Análise por Injeção em Batelada (BIA) e comparação com métodos recomendados por farmacopeias. 2019. 46 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019.

- NUNES, Gabriela Lucindo. Determinação de naproxeno em fármacos utilizando o sistema de análise por injeção em batelada (BIA) em eletrodo de carbono vítreo modificado com alumina. 2019. 49 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019.

- ASSIS, Luiza Helena Pontes de. Avaliação de diferentes nanotubos de carbono de paredes múltiplas e alumina para a determinação de clorexidina. 2019. 46 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019.

- VILELA, Thaís Gabriel Campos. Avaliação de nanotubos de carbono de paredes múltiplas e alumina para determinação de 4-cloroanilina. 2019. 44 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019.

- QUEIROZ, Júlia Cristina Martins. Método eletroquímico para determinação de peróxido de hidrogênio usando sensor fabricado por impressão 3D. 2020. 31 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2021.

19.0 REFERÊNCIAS

- ABDEL-HAMID, R.; NEWAIR, E. F. Electrochemical behavior of antioxidants: I. Mechanistic study on electrochemical oxidation of gallic acid in aqueous solutions at glassy-carbon electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 657, n. 1–2, p. 107–112, 2011. <<http://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.03.030>>
- AFZALI, F.; ROUNAGHI, G.; ZAVAR, M. H. A.; ASHRAF, N. Supramolecular β -Cyclodextrin Multi-walled Carbon Nanotube Paste Electrode for Amperometric Detection of Naproxen. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 163, n. 3, p. B56, 2016. <<http://doi.org/10.1149/2.0521603jes>>
- AFZALI, M.; JAHROMI, Z.; NEKOOIE, R. Sensitive voltammetric method for the determination of naproxen at the surface of carbon nanofiber/gold/polyaniline nanocomposite modified carbon ionic liquid electrode. **Microchemical Journal**, v. 145, n. October 2018, p. 373–379, 2019. <<http://doi.org/10.1016/j.microc.2018.10.046>>
- AGÜÍ, L.; YÁÑEZ-SEDEÑO, P.; PINGARRÓN, J. M. Role of carbon nanotubes in electroanalytical chemistry: a review. **Analytica Chimica Acta**, v. 622, n. 1–2, p. 11–47, 2008. <<http://doi.org/10.1016/j.aca.2008.05.070>>
- AHAMMAD, A. S.; RAHMAN, M. M.; XU, G. R.; KIM, S.; LEE, J. J. Highly sensitive and simultaneous determination of hydroquinone and catechol at poly(thionine) modified glassy carbon electrode. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 14, p. 5266–5271, 2011. <<http://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.004>>
- AL'MYASHEVA, O. V.; KORYTKOVA, E. N.; MASLOV, A. V.; GUSAROV, V. V. Preparation of Nanocrystalline alumina under hidrothermal conditions. **Inorganic Materials**, v. 41, n. 5, p. 460–467, 2005. <<http://doi.org/10.1007/s10789-005-0152-7>>
- ALS CO., L. **ALS, The electrochemical company**. Disponível em: <<https://www.als-japan.com/>>. Acesso em 6 de maio de 2021.
- ALVES, C. Q.; DAVID, J. M.; DAVID, J. P.; BAHIA, M. V.; & AGUIAR, R. M. Methods for determination of in vitro antioxidant activity for extracts and organic compounds. **Química Nova**, v. 33, n. 10, p. 2202–2210, 2010. <<http://doi.org/10.1590/S0100-40422010001000033>>
- AMBULUDI, S. L.; PANIZZA, M.; OTURAN, N.; ÖZCAN, A.; OTURAN, M. A. Kinetic behavior of antiinflammatory drug ibuprofen in aqueous medium during its degradation by electrochemical advanced oxidation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 4, p. 2381–2389, 2013. <<http://doi.org/10.1007/s11356-012-1123-6>>
- ANDERSEN, F. A. Amended final report on the safety assessment os pyrocatechol. **International journal of toxicology**, v. 16, n. 1, p. 11–58, 1997.

<<http://doi.org/10.1177/109158189701600104>>

ANGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos: uma breve revisão. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 66, n. 1, p. 1–9, 2007. <<https://doi.org/10.53393/rial.2007.v66.32841>>

ARANY, E.; SZABÓ, R. K.; APÁTI, L.; ALAPI, T.; ILISZ, I.; MAZELLIER, P.; DOMBI, A.; GAJDA-SCHRANTZ, K. Degradation of naproxen by UV, VUV photolysis and their combination. **Journal of Hazardous Materials**, v. 262, p. 151–157, 2013. <<http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.08.003>>

ARTEAGA, J. F.; RUIZ-MONTOYA, M.; PALMA, A.; ALONSO-GARRIDO, G.; PINTADO, S.; RODRÍGUEZ-MELLADO, J. M. Comparison of the simple cyclic voltammetry (CV) and DPPH assays for the determination of antioxidant capacity of active principles. **Molecules**, v. 17, n. 5, p. 5126–5138, 2012. <<http://doi.org/10.3390/molecules17055126>>

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Capítulo 5. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

BAJ-ROSSI, C.; REZZONICO JOST, T.; CAVALLINI, A.; GRASSI, F.; DE MICHELI, G.; CARRARA, S. Continuous monitoring of Naproxen by a cytochrome P450-based electrochemical sensor. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 53, p. 283–287, 2014. <<http://doi.org/10.1016/j.bios.2013.09.058>>

BANKS, C. E.; DAVIES, T. J.; WILDGOOSE, G. G.; COMPTON, R. G. Electrocatalysis at graphite and carbon nanotube modified electrodes: edge-plane sites and tube ends are the reactive sites. **Chemical Communications**, n. 7, p. 829–841, 2005. <<http://doi.org/10.1039/B413177K>>

BANKS, C. E.; MOORE, R. R.; DAVIES, T. J.; COMPTON, R. G. Investigation of modified basal plane pyrolytic graphite electrodes: definitive evidence for the electrocatalytic properties of the ends of carbon nanotubes. **Chemical Communications**, n. 16, p. 1804–1805, 2004. <<http://doi.org/10.1039/B406174H>>

BANNWARTH, C.; EHLERT, S.; GRIMME, S. GFN2-xTB-An accurate and broadly parametrized self-consistent tight-binding quantum chemical method with multipole electrostatics and density-dependent dispersion contributions. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 15, n. 3, p. 1652–1671, 2019. <<http://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b01176>>

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951. <<http://doi.org/10.1021/ja01145a126>>

BASi - Research Products. Disponível em: <www.basinc.com/products>. Acesso em 6 de maio de 2021.

BLASCO, A. J.; GONZÁLEZ, M. C.; ESCARPA, A. Electrochemical approach for discriminating and measuring predominant flavonoids and phenolic acids using differential pulse voltammetry: Towards an electrochemical index of natural antioxidants. **Analytica Chimica Acta**, v. 511, n. 1, p. 71–81, 2004. <<http://doi.org/10.1016/j.aca.2004.01.038>>

BOSCÁ, F.; MARTÍNEZ-MÁNEZ, R.; MIRANDA, M. A.; PRIMO, J.; SOTO, J.; VAÑO, L. Oxidative decarboxylation of naproxen. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 81, n. 5, p. 479–482, 1992. <<http://doi.org/10.1002/jps.2600810519>>

BRETT, A. M. O.; GHICA, M. E. Electrochemical Oxidation of Quercetin. **Electroanalysis**, v. 15, n. 22, p. 1745–1750, 2003. <<http://doi.org/10.1002/elan.200302800>>

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American chemical society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938. <<http://doi.org/10.1021/ja01269a023>>

CALIXTO, C. M. F.; SANTOS, S. X. D.; CAVALHEIRO, É. T. G. Eletrodo compósito à base de grafite-araldite®: Aplicações didáticas – Parte II. **Química Nova**, v. 37, n. 2, p. 367–372, 2014. <<http://doi.org/10.5935/0100-4042.20140061>>

CAMPOS, H. G. **Propriedades mecânicas de compósitos à base de alumina e zircônia com adição de céria**. 2016, 78 f, Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016. <<http://hdl.handle.net/10183/142465>>

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

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

CARDOSO, R. M.; CASTRO, S. V. F.; SILVA, M. N. T.; LIMA, A. P.; SANTANA, M. H. P.; NOSSOL, E.; SILVA, R. A. B.; RICHTER, E. M.; PAIXÃO, T. R. L. C.; MUÑOZ, R. A. A. 3D-printed flexible device combining sampling and detection of explosives. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 292, n. November 2018, p. 308–313, 2019. <<http://doi.org/10.1016/j.snb.2019.04.126>>

CASTRO, R. H. R. **Estudo da influência de aditivos na transformação de fase gama-alfa da alumina**. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola

Politécnica, Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2005. <<http://doi.org/10.11606/T.3.2005.tde-07062005-110053>>

CASTRO, S. V. F.; SILVA, M. N. T.; TORMIN, T. F.; SANTANA, M. H. P.; NOSSOL, E.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Highly-sensitive voltammetric detection of trinitrotoluene on reduced graphene oxide/carbon nanotube nanocomposite sensor. **Analytica Chimica Acta**, v. 1035, p. 14–21, 2018. <<http://doi.org/10.1016/j.aca.2018.06.055>>

CHUA, C. K.; PUMERA, M. Influence of methyl substituent position on redox properties of nitroaromatics related to 2,4,6-trinitrotoluene. **Electroanalysis**, v. 23, n. 10, p. 2350–2356, 2011. <<http://doi.org/10.1002/elan.201100359>>

DAMIANI, P.; BEARZOTTI, M.; CABEZÓN, M. A. Spectrofluorometric determination of naproxen in tablets. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 29, n. 1–2, p. 229–238, 2002. <[http://doi.org/10.1016/S0731-7085\(02\)00063-8](http://doi.org/10.1016/S0731-7085(02)00063-8)>

DARDEN, T.; YORK, D.; PEDERSEN, L. Particle mesh Ewald: An $N \cdot \log(N)$ method for Ewald sums in large systems. **The Journal of chemical physics**, v. 98, n. 12, p. 10089–10092, 1993. <<http://doi.org/10.1063/1.464397>>

DAVIES, E.; AVERY, G. S. Ibuprofen: a review of its pharmacological properties and therapeutic efficacy in rheumatic disorders. **Drugs**, v. 2, n. 5, p. 416–446, 1971. <<https://doi.org/10.2165/00003495-197102050-00002>>

DE ARAUJO, W. R.; CARDOSO, T. M. G.; DA ROCHA, R. G.; SANTANA, M. H. P.; MUÑOZ, R. A. A.; RICHTER, E. M.; PAIXÃO, T. R. L. C.; COLTRO, W. K. T. Portable analytical platforms for forensic chemistry: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1034, p. 1–21, 2018. <<http://doi.org/10.1016/j.aca.2018.06.014>>

DE FÁTIMA BRITO SOUZA, M. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: Uma breve abordagem. **Química Nova**, v. 20, n. 2, p. 191–195, 1997. <<https://doi.org/10.1590/S0100-40421997000200011>>

DE LIMA, R. C. **Pigmentos Nanométricos De Alumina Dopada Com Ferro, Níquel E Manganês**. 2006, 120 f, Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006. <<https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/6142>>

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

DOWNS, R. T.; HALL-WALLACE, M. The American Mineralogist crystal structure database. **American Mineralogist**, v. 88, n. 1, p. 247–250, 2003.

DUMITRESCU, I.; UNWIN, P. R.; MACPHERSON, J. V. Electrochemistry at carbon

nanotubes: perspective and issues. **Chemical Communications**, n. 45, p. 6886–6901, 2009. <<http://doi.org/10.1039/B909734A>>

ELSINGHORST, P. W.; KINZIG, M.; RODAMER, M.; HOLZGRABE, U.; SÖRGEL, F. An LC–MS/MS procedure for the quantification of naproxen in human plasma: Development, validation, comparison with other methods, and application to a pharmacokinetic study. **Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications**, v. 879, n. 19, p. 1686–1696, 2011. <<http://doi.org/10.1016/j.jchromb.2011.04.012>>

ENSAFI, A. A.; ZANDI-ATASHBAR, N.; REZAEI, B.; GHIACI, M.; CHERMAHINI, M. E.; MOSHIRI, P. Non-enzymatic glucose electrochemical sensor based on silver nanoparticle decorated organic functionalized multiwall carbon nanotubes. **RSC advances**, v. 6, n. 65, p. 60926–60932, 2016. <<http://doi.org/10.1039/C6RA10698F>>

ESSMANN, U.; PERERA, L.; BERKOWITZ, M. L.; DARDEN, T.; LEE, H.; PEDERSEN, L. G. A smooth particle mesh Ewald method. **The Journal of chemical physics**, v. 103, n. 19, p. 8577–8593, 1995. <<http://doi.org/10.1063/1.470117>>

FAGAN, D. T.; HU, I. F.; KUWANA, T. Vacuum heat-treatment for activation of glassy carbon electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 57, n. 14, p. 2759–2763, 1985. <<http://doi.org/10.1021/ac00291a006>>

FARHAT, M. B.; JORDAN, M. J.; CHAOUECH-HAMADA, R.; LANDOULSI, A.; SOTOMAYOR, J. A. Variations in essential oil, phenolic compounds, and antioxidant activity of Tunisian cultivated *Salvia officinalis* L. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 21, p. 10349–10356, 2009. <<http://doi.org/10.1021/jf901877x>>

FELLER, S. E.; ZHANG, Y.; PASTOR, R. W.; BROOKS, B. R. Constant pressure molecular dynamics simulation: the Langevin piston method. **The Journal of chemical physics**, v. 103, n. 11, p. 4613–4621, 1995. <<http://doi.org/10.1063/1.470648>>

FERRERES, F.; FIGUEIREDO, R.; BETTENCOURT, S.; CARQUEIJEIRO, I.; JULIANA, O.; GIL-IZQUIERDO, A.; PEREIRA, D. M.; VALENTÃO, P.; ANDRADE, P. B.; DUARTE, P.; BARCELO, A. R.; SOTOMAYOR, M. Identification of phenolic compounds in isolated vacuoles of the medicinal plant *Catharanthus roseus* and their interaction with vacuolar class III peroxidase: an H₂O₂ affair? **Journal of experimental botany**, v. 62, n. 8, p. 2841–2854, 2011. <<http://doi.org/10.1093/jxb/erq458>>

FREIRE, P. G. **Desenvolvimento e aplicação de eletrodos quimicamente modificados com nanotubos de carbono e óxido de zinco nanoestruturado**. 2015. 96 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015. <<https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/17439>>

GANGWAR, J.; GUPTA, B. K.; TRIPATHI, S. K.; SRIVASTAVA, A. K. Phase dependent thermal and spectroscopic responses of Al₂O₃ nanostructures with different morphogenesis. **Nanoscale**, v. 7, n. 32, p. 13313–13344, 2015. <<http://doi.org/10.1039/c5nr02369f>>

GHICA, M. E.; BRETT, A. M. O. Electrochemical oxidation of rutin. **Electroanalysis**, v. 17, n. 4, p. 313–318, 2005. <<http://doi.org/10.1002/elan.200403100>>

GIACOMELLI, C.; CKLESS, K.; GALATO, D.; MIRANDA, F. S.; SPINELLI, A. Electrochemistry of caffeic acid aqueous solutions with pH 2.0 to 8.5. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 3, p. 332–338, 2002. <<http://doi.org/10.1590/S0103-50532002000300007>>

GIANNETTO, M.; MAIOLINI, E.; FERRI, E. N.; GIROTTI, S.; MORI, G.; CARERI, M. Competitive amperometric immunosensor based on covalent linking of a protein conjugate to dendrimer-functionalised nanogold substrate for the determination of 2,4,6-trinitrotoluene. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 405, n. 2–3, p. 737–743, 2013. <<http://doi.org/10.1007/s00216-012-6137-x>>

GIANNOZZI, P.; BASEGGIO, O.; BONFÀ, P.; BRUNATO, D.; CAR, R.; CARNIMEO, I.; CAVAZZONI, C.; DE GIRONCOLI, S.; DELUGAS, P.; RUFFINO, F. F.; FERRETTI, A.; MARZARI, N.; TIMROV, I.; URRU, A.; BARONI, S. Quantum ESPRESSO toward the exascale. **The Journal of chemical physics**, v. 152, n. 15, p. 154105, 2020. <<http://doi.org/10.1063/5.0005082>>

GIANNOZZI, P.; BARONI, S.; BONINI, N.; CALANDRA, M.; CAR, R.; CAVAZZONI, C.; CERESOLI, D.; CHIAROTTI, G. L.; COCCIONI, M.; DABO, I.; DAL CORSO, A.; DE GIRONCOLI, S.; FABRIS, S.; FRATESI, G.; GEBAUER, R.; GERSTMANN, U.; GOUGOUSSIS, C.; KOKALJ, A.; LAZZER, R. M. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of physics: Condensed matter**, v. 21, n. 39, p. 395502, 2009. <<http://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>>

GIL, E. S.; COUTO, R. O. Flavonoid electrochemistry: a review on the electroanalytical applications. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 23, n. 3, p. 542–558, 2003. <<http://doi.org/10.1590/S0102-695X2013005000031>>

GONZÁLEZ, P.; CORTÍNEZ, V. A.; FONTÁN, C. A. Determination of nickel by anodic adsorptive stripping voltammetry with a cation exchanger-modified carbon paste electrode. **Talanta**, v. 58, n. 4, 2002. <[http://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00381-8](http://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00381-8)>

GRIMME, S.; BANNWARTH, C.; SHUSHKOV, P. A robust and accurate tight-binding quantum chemical method for structures, vibrational frequencies, and noncovalent interactions of large molecular systems parametrized for all spd-block elements (Z= 1–86). **Journal of chemical theory and computation**, v. 13, n. 5, p. 1989–2009, 2017. <<http://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00118>>

GRIMME, S.; BANNWARTH, C. Ultra-fast computation of electronic spectra for large systems by tight-binding based simplified Tamm-Dancoff approximation (sTDA-xTB). **The Journal of chemical physics**, v. 145, n. 5, p. 054103, 2016. <<http://doi.org/10.1063/1.4959605>>

GUZMÁN-HERNÁNDEZ, D. S.; MARTÍNEZ-CRUZ, M. A.; RAMÍREZ-SILVA, M. T.; ROMERO-ROMO, M.; CORONA-AVENDAÑO, S.; MENDOZA-HUIZAR, L. H.; PALOMAR-PARDAVÉ, M. Simultaneous electrochemical quantification of naproxen, acetaminophen and diclofenac using a bare carbon paste electrode. **Analytical Methods**, v. 8, n. 44, p. 7868–7872, 2016. <<http://doi.org/10.1039/c6ay02691e>>

HENNING, S. M.; NIU, Y.; LEE, N. H.; THAMES, G. D.; MINUTTI, R. R.; WANG, H.; GO, V.L.; HEBER, D. Bioavailability and antioxidant activity of tea flavanols after consumption of green tea, black tea, or a green tea extract supplement. **The American journal of clinical nutrition**, v. 80, n. 6, p. 1558–1564, 2004. <<http://doi.org/10.1093/ajcn/80.6.1558>>

HERMANN, H.; GEBAUER, J.; KONIECZNY, P. Industrial nitration of toluene to dinitrotoluene. In: **Nitration**. [s.l.] ACS Symposium Series, American Chemical Society, 1996. p. 234–249.

HERNÁNDEZ, N. C.; SANZ, J. F. First principles simulations of Cu and Au deposition on α -Al₂O₃ (0 0 0 1) surface. **Applied surface science**, v. 238, n. 1–4, p. 228–232, 2004. <<http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.05.234>>

HOTTA, H.; UEDA, M.; NAGANO, S.; TSUJINO, Y.; KOYAMA, J.; OSAKAI, T. Mechanistic study of the oxidation of caffeic acid by digital simulation of cyclic voltammograms. **Analytical Biochemistry**, v. 303, n. 1, p. 66–72, 2002. <<http://doi.org/10.1006/abio.2002.5577>>

HOYOS-ARBELÁEZ, J.; VÁZQUEZ, M.; CONTRERAS-CALDERÓN, J. Electrochemical methods as a tool for determining the antioxidant capacity of food and beverages: A review. **Food Chemistry**, v. 221, p. 1371–1381, 2017. <<http://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.11.017>>

HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. VMD: visual molecular dynamics. **Journal of molecular graphics**, v. 14, n. 1, p. 33–38, 1996. <[http://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](http://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5)>

JAITAK, V.; SHARMA, K.; KALIA, K.; KUMAR, N.; SINGH, H. P.; KAUL, V. K.; SINGH, B. Antioxidant activity of *Potentilla fulgens*: An alpine plant of western Himalaya. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 23, n. 2, p. 142–147, 2010. <<http://doi.org/10.1016/j.jfca.2009.02.013>>

JANEIRO, P.; OLIVEIRA BRETT, A. M. Catechin electrochemical oxidation mechanisms. **Analytica Chimica Acta**, v. 518, n. 1–2, p. 109–115, 2004. <<http://doi.org/10.1016/j.aca.2004.05.038>>

JENKINS, G. M.; JENKINS, A.; KAWAMURA, K. **Polymeric carbons: carbon fibre, glass and char**. 1. ed. [s.l.] Cambridge University Press., 1976.

JOSÉ JARA-PALACIOS, M.; HERNANZ, D.; ESCUDERO-GILETE, M. L.; HEREDIA, F. J. Antioxidant potential of white grape pomaces: Phenolic composition and antioxidant capacity measured by spectrophotometric and cyclic voltammetry methods. **Food Research International**, v. 66, p. 150–157, 2014. <<http://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.09.009>>

JOSÉ JARA-PALACIOS, M.; LUISA ESCUDERO-GILETE, M.; MIGUEL HERNÁNDEZ-HIERRO, J.; HEREDIA, F. J.; HERNANZ, D. Cyclic voltammetry to evaluate the antioxidant potential in winemaking by-products. **Talanta**, v. 165, n. September 2016, p. 211–215, 2017. <<http://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.12.058>>

KALÉ, L. V.; BHANDARKAR, M.; BRUNNER, R.; KRAWETZ, N.; PHILLIPS, J.; SHINOZAKI, A. NAMD: A case study in multilingual parallel programming. In: International Workshop on Languages and Compilers for Parallel Computing. **In: International Workshop on Languages and Compilers for Parallel Computing**, p. 367–381, 1997. <<http://doi.org/10.1007/BFb0032705>>

KATIC, V.; DOS SANTOS, P. L.; DOS SANTOS, M. F.; PIRES, B. M.; LOUREIRO, H. C.; LIMA, A. P.; QUEIROZ, J. C. M.; LANDERS, R.; MUÑOZ, R. A. A.; BONACIN, J. A. 3D Printed Graphene Electrodes Modified with Prussian Blue: Emerging Electrochemical Sensing Platform for Peroxide Detection. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 38, p. 35068–35078, 2019. <<http://doi.org/10.1021/acsami.9b09305>>

KEELEY, G. P.; LYONS, M. E. The effects of thin layer diffusion at glassy carbon electrodes modified with porous films of single-walled carbon nanotubes. **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 4, p. 794–809, 2009.

KLINGLER, R. J.; KOCHI, J. K. Electron-transfer kinetics from cyclic voltammetry. Quantitative description of electrochemical reversibility. **Electron-transfer kinetics from cyclic voltammetry. Quantitative description of electrochemical reversibility**, v. 85, n. 12, p. 1731–1741, 1981. <<http://doi.org/10.1021/j150612a028>>

KOIVUSAARI, K. J.; RANTALA, T. T.; LEPPÄVUORI, S. Calculated electronic density of states and structural properties of tetrahedral amorphous carbon. **Diamond and Related Materials**, v. 9, n. 3–6, p. 736–740, 2000. <[http://doi.org/10.1016/S0925-9635\(99\)00286-1](http://doi.org/10.1016/S0925-9635(99)00286-1)>

KUMAR, K. S.; GANESAN, K.; RAO, P. S. Antioxidant potential of solvent extracts of *Kappaphycus alvarezii* (Doty) Doty—An edible seaweed. **Food chemistry**, v. 107, n. 1, p. 289–295, 2008. <<http://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.08.016>>

LEVIN, I.; BRANDON, D. Metastable alumina polymorphs: crystal structure and transition sequences. **Journal of the american ceramic society**, v. 81, n. 8, p. 1995–2012, 1998. <<http://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x>>

LIMA, A. B.; TORRES, L. M.; GUIMARÃES, C. F.; VERLY, R. M.; SILVA, L. M. D.; CARVALHO JÚNIOR, Á. D.; DOS SANTOS, W. T. Simultaneous determination of paracetamol and ibuprofen in pharmaceutical samples by differential pulse voltammetry using

a boron-doped diamond electrode. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 3, p. 478–483, 2014. <<http://doi.org/10.5935/0103-5053.20140005>>

LIMA, A. B.; FARIA, E. O.; MONTES, R. H. O.; CUNHA, R. R.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A.; DOS SANTOS, W. T. P. Electrochemical Oxidation of Ibuprofen and Its Voltammetric Determination at a Boron-Doped Diamond Electrode. **Electroanalysis**, v. 25, n. 7, p. 1585–1588, 2013. <<http://doi.org/10.1002/elan.201300014>>

LIMA, A. P.; SOUZA, R. C.; SILVA, M. N. T.; GONÇALVES, R. F.; NOSSOL, E.; RICHTER, E. M.; LIMA, R. C.; MUNOZ, R. A. A. Influence of Al₂O₃ nanoparticles structure immobilized upon glassy-carbon electrode on the electrocatalytic oxidation of phenolic compounds. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 262, p. 646–654, 2018. <<http://doi.org/10.1016/j.snb.2018.02.028>>

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

LIMA, A. P.; ALMEIDA, P. L. M. R.; SOUSA, R. M. F.; RICHTER, E. M.; NOSSOL, E.; MUNOZ, R. A. A. Effect of alumina supported on glassy-carbon electrode on the electrochemical reduction of 2,4,6-trinitrotoluene: A simple strategy for its selective detection. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 851, p. 113385, 2019b. <<http://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113385>>

LIMA, A. P.; DOS SANTOS, W. T. P.; NOSSOL, E.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Critical evaluation of voltammetric techniques for antioxidant capacity and activity: Presence of alumina on glassy-carbon electrodes alters the results. **Electrochimica Acta**, v. 358, p. 136925, 2020. <<http://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136925>>

LIMA, A. P. **Caracterização Espectroscópica, Microscópica e Eletroquímica de Eletrodos Modificados com Diferentes Nanotubos de Carbono para a Detecção de Catecol e Dopamina**. 2017. 139 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017. <<http://doi.org/10.14393/ufu.di.2017.177>>

LIN, Q.; COMPTON, R. G. Quantifying adsorption on single alumina particles via impact voltammetry and current transient analysis. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 41, p. 23463–23469, 2015. <<http://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06419>>

LIN, Q.; LI, Q.; BATCHELOR-MCAULEY, C.; COMPTON, R. G. Two-electron, Two-proton oxidation of catechol: Kinetics and apparent catalysis. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 3, p. 1489–1495, 2015. <<http://doi.org/10.1021/jp511414b>>

LIU, S.; JU, H. Reagentless glucose biosensor based on direct electron transfer of glucose oxidase immobilized on colloidal gold modified carbon paste electrode. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 19, n. 3, p. 177–183, 2003. <[http://doi.org/10.1016/S0956-5663\(03\)00172-](http://doi.org/10.1016/S0956-5663(03)00172-)

6>

LIU, X.; GUO, Y.; XU, W.; WANG, Y.; GONG, X.; GUO, Y.; GUO, Y.; LU, G. Catalytic properties of Pt/Al₂O₃ catalysts in the aqueous-phase reforming of ethylene glycol: Effect of the alumina support. **Kinetics and Catalysis**, v. 52, n. 6, p. 817–822, 2011. <<http://doi.org/10.1134/S0023158411060115>>

LOUDIKI, A.; HAMMANI, H.; BOUMYA, W.; LAHRICH, S.; FARAHI, A.; ACHAK, M.; BAKASSE, M.; EL MHAMMEDI, M. A. Electrocatalytical effect of montmorillonite to oxidizing ibuprofen: analytical application in river water and commercial tablets. **Applied Clay Science**, v. 123, p. 99–108, 2016. <<http://doi.org/10.1016/j.clay.2016.01.013>>

LOVRIĆ, M.; KOMORSKY-LOVRIC, Š. Square wave voltammetry of an adsorbed reactant. **Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry**, v. 248, n. 2, p. 239–253, 1988. <[http://doi.org/10.1016/0022-0728\(88\)85089-7](http://doi.org/10.1016/0022-0728(88)85089-7)>

LUO, J. H.; LI, B. L.; LI, N. B.; LUO, H. Q. Sensitive detection of gallic acid based on polyethyleneimine- functionalized graphene modified glassy carbon electrode. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 186, p. 84–89, 2013. <<http://doi.org/10.1016/j.snb.2013.05.074>>

MAHMOUD, K. A.; ABDEL-WAHAB, A.; ZOUROB, M. Selective electrochemical detection of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in water based on poly(styrene-co-acrylic acid) PSA/SiO₂/Fe₃O₄/AuNPs/lignin-modified glassy carbon electrode. **Water Science and Technology**, v. 72, n. 10, p. 1780–1788, 2015. <<http://doi.org/10.2166/wst.2015.399>>

MAKHOTKINA, O.; KILMARTIN, P. A. The phenolic composition of Sauvignon blanc juice profiled by cyclic voltammetry. **Electrochimica Acta**, v. 83, p. 188–195, 2012. <<http://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.101>>

MARTIN, C. S.; DADAMOS, T. R. L.; TEIXEIRA, M. F. S. Development of an electrochemical sensor for determination of dissolved oxygen by nickel-salen polymeric film modified electrode. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 175, p. 111–117, 2012. <<http://doi.org/10.1016/j.snb.2011.12.098>>

MEDVIDOVI, M.; ŠERUGA, M.; JAKOBEK, L.; NOVAK, I. Electrochemical and antioxidant properties of (+)-catechin, quercetin and rutin. **Croatica chemica acta**, v. 83, n. 2, p. 197–207, 2010. <<http://doi.org/https://hrcak.srce.hr/56023>>

MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. **Journal of Applied crystallography**, v. 41, n. 3, p. 653–658, 2008. <<http://doi.org/10.1107/S0021889808012016>>

MONTES, R. H. O.; STEFANO, J. S.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Exploring Multiwalled Carbon Nanotubes for Naproxen Detection. **Electroanalysis**, v. 26, n. 7, p. 1449–1453, 2014. <<http://doi.org/10.1002/elan.201400113>>

MONTES, R. H. O. **Efeito do tamanho de nanotubos de carbono de paredes múltiplas em sensores eletroquímicos para moléculas de interesse farmacêutico**. 2015. 176 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015. <<https://doi.org/10.14393/ufu.te.2015.119>>

MONTES, R. H. O.; LIMA, A. P.; CUNHA, R. R.; GUEDES, T. J.; DOS SANTOS, W. T. P.; NOSSOL, E.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. 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. <<http://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.06.026>>

MORTERRA, C.; MAGNACCA, G. A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species. **Catalysis Today**, v. 27, n. 3–4, p. 497–532, 1996. <[http://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00163-8](http://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00163-8)>

MOSES, P. R.; WIER, P.; MURRAY, R. W. Chemically modified tin oxide electrode. **Analytical Chemistry**, v. 47, n. 12, p. 1882–1886, 1975. <<http://doi.org/10.1021/ac60362a043>>

MUSAMEH, M.; WANG, J.; MERKOCI, A.; LIN, Y. Low-potential stable NADH detection at carbon-nanotube-modified glassy carbon electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 4, n. 10, p. 743–746, 2002. <[http://doi.org/10.1016/S1388-2481\(02\)00451-4](http://doi.org/10.1016/S1388-2481(02)00451-4)>

NAMBA, A. M., SILVA, V. B. e SILVA, C. H. T. P. Dinâmica molecular: Teoria e aplicações em planejamento de fármacos. **Eclética Química [online]**, v. 33, n. 4, p. 13-24. 2008. <<https://doi.org/10.1590/S0100-46702008000400002>>.

NOROUZI, P.; DOUSTY, F.; GANJALI, M. R.; DANESHGAR, P. Dysprosium nanowire modified carbon paste electrode for the simultaneous determination of naproxen and paracetamol: Application in pharmaceutical formulation and biological fluid. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 4, n. 10, p. 1373–1386, 2009.

O'MAHONY, A. M.; WANG, J. Nanomaterial-based electrochemical detection of explosives: A review of recent developments. **Analytical Methods**, v. 5, n. 17, p. 4296–4309, 2013. <<http://doi.org/10.1039/c3ay40636a>>

O'MALLEY, B.; SNOOK, I.; MCCULLOCH, D. Reverse Monte Carlo analysis of the structure of glassy carbon using electron-microscopy data. **Physical Review B**, v. 57, n. 22, p. 14148–14157, 1998. <<http://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.14148>>

OLIVEIRA, G. K. F.; TORMIN, T. F.; SOUSA, R. M. F.; DE OLIVEIRA, A.; DE MORAIS, S. A. L.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Batch-injection analysis with amperometric detection of the DPPH radical for evaluation of antioxidant capacity. **Food Chemistry**, v. 192, p. 691–697, 2016. <<http://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.07.064>>

PEDROTTI, J. J.; ANGNES, L.; GUTZ, I. G. R. Miniaturized Reference Electrodes with Microporous Polymer Junctions. **Electroanalysis**, v. 8, n. 7, p. 673–675, 1996. <<http://doi.org/10.1002/elan.1140080713>>

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

PHILLIPS, J. C.; BRAUN, R.; WANG, W.; GUMBART, J.; TAJKHORSHID, E.; VILLA, E.; CHIPOT, C.; SKEEL, R. D.; KALÉ, L.; SCHULTEN, K. Scalable molecular dynamics with NAMD. **Journal of computational chemistry**, v. 26, n. 16, p. 1781–1802, 2005. <<http://doi.org/10.1002/jcc.20289>>

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

PILJAC-ŽEGARAC, J.; VALEK, L.; STIPČEVIĆ, T.; MARTINEZ, S. Electrochemical determination of antioxidant capacity of fruit tea infusions. **Food Chemistry**, v. 121, n. 3, p. 820–825, 2010. <<http://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.12.090>>

PISOSCHI, A. M.; CIMPEANU, C.; PREDOI, G. Electrochemical Methods for Total Antioxidant Capacity and its Main Contributors Determination: A review. **Open Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 824–856, 2015. <<http://doi.org/10.1515/chem-2015-0099>>

POON, J.; LIN, Q.; BATCHELOR-MCAULEY, C.; SALTER, C.; JOHNSTON, C.; COMPTON, R. G. Altered electrochemistry at graphene-or alumina-modified electrodes: Catalysis vs electrocatalysis in multistep electrode processes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 24, p. 13777–13784, 2015. <<http://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04335>>

PRIOR, R. L.; CAO, G. In vivo total antioxidant capacity: comparison of different analytical methods. **Radical Biology and Medicine**, v. 27, n. 11–12, p. 1173–1181, 1999. <[http://doi.org/10.1016/S0891-5849\(99\)00203-8](http://doi.org/10.1016/S0891-5849(99)00203-8)>

PUMERA, M. Voltammetry of carbon nanotubes and graphenes: excitement, disappointment, and reality. **The Chemical Record**, v. 12, n. 1, p. 201–213, 2012. <<http://doi.org/10.1002/tcr.201100027>>

QUINTINO, M. S. M. **Desenvolvimento de sensores eletroquímicos associados a batch injection analysis (BIA) para aplicações analíticas**. 2003, 117 f, Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003. <10.11606/T.46.2003.tde-11102006-144342>

RABENECKER, P.; PINKWART, K. A look behind electrochemical detection of explosives. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics: An International Journal Dealing with Scientific and Technological Aspects of Energetic Materials**, v. 34, n. 3, p. 274–279, 2009. <<http://doi.org/10.1002/prop.200800112>>

RAN, X.; QU, Q.; QIAN, X.; XIE, W.; LI, S.; LI, L.; YANG, L. Water-soluble pillar[6]arene functionalized nitrogen-doped carbon quantum dots with excellent supramolecular recognition capability and superior electrochemical sensing performance towards TNT. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 257, p. 362–371, 2018. <<http://doi.org/10.1016/j.snb.2017.10.185>>

RATNAM, D. V.; ANKOLA, D. D.; BHARDWAJ, V.; SAHANA, D. K.; KUMAR, M. R. Role of antioxidants in prophylaxis and therapy: A pharmaceutical perspective. **Journal of controlled release**, v. 113, n. 3, p. 189–207, 2006. <<http://doi.org/10.1016/j.jconrel.2006.04.015>>

REZAEI, B.; RAHMANIAN, O.; ENSAFI, A. A. An electrochemical sensor based on multiwall carbon nanotubes and molecular imprinting strategy for warfarin recognition and determination. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 196, p. 539–545, 2014. <<http://doi.org/10.1016/j.snb.2014.02.037>>

RIEDEL, J.; BERTHOLD, M.; GUTH, U. Electrochemical determination of dissolved nitrogen-containing explosives. **Electrochimica Acta**, v. 128, p. 85–90, 2014. <<http://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.067>>

ROCHA, D. P.; DORNELLAS, R. M.; CARDOSO, R. M.; NARCISO, L. C. D.; SILVA, M. N. T.; NOSSOL, E.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Chemically versus electrochemically reduced graphene oxide: Improved amperometric and voltammetric sensors of phenolic compounds on higher roughness surfaces. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 254, p. 701–708, 2018. <<http://doi.org/10.1016/j.snb.2017.07.070>>

ROCHA, D. P. **Desenvolvimento e caracterização de eletrodos modificados com materiais nano-estruturados de carbono**. 2020. 126 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020. <<http://doi.org/10.14393/ufu.te.2020.200>>

ROSÁRIO, D. C. C. **Estudo da Influência dos Íons Mg e Zr na Transição de Fase Amorfo-Gama da Alumina**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica, Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2012. <<http://doi.org/10.11606/D.3.2012.tde-18092012-104339>>

RYOU, J.; HONG, S. Ab initio investigations of carbon atoms adsorbed on α -Al₂O₃ surfaces in relation to graphene growth. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 82, n. 11, p. 1147091–1147095, 2013. <<http://doi.org/10.7566/JPSJ.82.114709>>

SAJID, M.; NAZAL, M. K.; MANSHA, M.; ALSHARAA, A.; JILLANI, S. M. S.; BASHEER, C. Chemically modified electrodes for electrochemical detection of dopamine in

the presence of uric acid and ascorbic acid: A review. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 76, p. 15–29, 2016. <<http://doi.org/10.1016/j.trac.2015.09.006>>

SANTOS, J. L. **Comportamento balístico de componente cerâmico à base de Al_2O_3 - Nb_2O_5 -LiF em blindagem multicamada**. 2016. 118 f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2016.

SARHANGZADEH, K. Application of multi wall carbon nanotube-graphene hybrid for voltammetric determination of naproxen. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 12, n. 12, p. 2133–2140, 2015. <<http://doi.org/10.1007/s13738-015-0690-0>>

SALLAM, Ş.; ÜZER, A.; TEKDEMİR, Y.; ERÇAL, E.; APAK, R. Electrochemical sensor for nitroaromatic type energetic materials using gold nanoparticles/poly(o-phenylenediamine-aniline) film modified glassy carbon electrode. **Talanta**, v. 139, p. 181–188, 2015. <<http://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.02.059>>

SEAH, T. H.; POH, H. L.; CHUA, C. K.; SOFER, Z.; PUMERA, M. Towards graphene applications in security: The electrochemical detection of trinitrotoluene in seawater on hydrogenated graphene. **Electroanalysis**, v. 26, n. 1, p. 62–68, 2014. <<http://doi.org/10.1002/elan.201300228>>

SHAHROKHIAN, S.; SOURI, A.; KHAJEHSHARIFI, H. Electrocatalytic oxidation of penicillamine at a carbon paste electrode modified with cobalt salophen. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 565, n. 1, p. 95–101, 2004. <<http://doi.org/10.1016/j.jelechem.2003.09.039>>

SHUKLA, M. K.; & HILL, F. Computational investigation of adsorption of 2,4,6-trinitrotoluene on (0001) surface of (4×4) α -alumina. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 25, p. 13136–13142, 2013. <<http://doi.org/10.1021/jp403499p>>

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

SILVA, R. A. B. **Caracterizações e aplicações analíticas de eletrodos compósitos modificados com Azul da Prússia e determinações simultâneas em sistemas de análise por injeção em batelada empregando somente um eletrodo de trabalho**. 2012, 142 f, Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012. <<https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/17508>>

SIMS, M. J.; REES, N. V.; DICKINSON, E. J.; COMPTON, R. G. Effects of thin-layer diffusion in the electrochemical detection of nicotine on basal plane pyrolytic graphie (bpg) electrodes modified with layers of multi-walled carbon nanotubes (mwcnt-bpg). **Sensors**

and Actuators B: Chemical, v. 144, n. 1, p. 153–158, 2010.
<<http://doi.org/10.1016/j.snb.2009.10.055>>

SOLTANI, N.; TAVAKKOLI, N.; MOSAVIMANESH, Z. S.; DAVAR, F.
Electrochemical determination of naproxen in the presence of acetaminophen using a carbon paste electrode modified with activated carbon nanoparticles. **Comptes Rendus Chimie**, v. 21, n. 1, p. 54–60, 2018. <<http://doi.org/10.1016/j.crci.2017.11.007>>

SOUSA, C. M. D. M.; SILVA, H. R.; AYRES, M. C. C.; COSTA, C. L. S. D.; ARAÚJO, D. S.; CAVALCANTE, L. C. D.; BARROS, E.D.S.; ARAÚJO, P.B.D.M.; BRANDÃO, M.S.; CHAVES, M. H. Total phenolics and antioxidant activity of five medicinal plants. **Quimica Nova**, v. 30, n. 2, p. 351–355, 2007. <<http://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200021>>

SOUSA, W. R.; DA ROCHA, C.; CARDOSO, C. L.; SILVA, D. H. S.; ZANONI, M. V. B. Determination of the relative contribution of phenolic antioxidants in orange juice by voltammetric methods. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 17, n. 5, p. 619–633, 2004. <<http://doi.org/10.1016/j.jfca.2003.09.013>>

STEFANO, J. S.; PAULA DE LIMA, A.; MONTES, R. H. O.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. Fast determination of naproxen in pharmaceutical formulations by batch injection analysis with pulsed amperometric detection. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 10, p. 1834–1838, 2012. <<http://doi.org/10.1590/S0103-50532012005000055>>

STEFANO, J. S.; MONTES, R. H. O.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. Flow-injection analysis with multiple-pulse amperometry for simultaneous determination of paracetamol and naproxen using a homemade flow cell for screen-printed electrodes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 3, p. 484–491, 2014. <<http://doi.org/10.5935/0103-5053.20140006>>

STEFANO, J. S.; ROCHA, D. P.; DORNELLAS, R. M.; NARCISO, L. C. D.; KRZYZANIAK, S. R.; MELLO, P. A.; NOSSOL, E.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Highly sensitive amperometric detection of drugs and antioxidants on non-functionalized multi-walled carbon nanotubes: Effect of metallic impurities? **Electrochimica Acta**, v. 240, p. 80–89, 2017. <<http://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.050>>

SUH, H. J.; KIM, S. R.; HWANG, J. S.; KIM, M. J.; KIM, I. Antioxidant activity of aqueous methanol extracts from the lucanid beetle, *Serrognathus platymelus castanicolor* Motschulsky (Coleoptera: Lucanidae). **Journal of Asia-Pacific Entomology**, v. 14, n. 1, p. 95–98, 2011. <<http://doi.org/10.1016/j.aspen.2010.10.002>>

SUN, Y.; ZHANG, Z.; XI, Z.; SHI, Z. Determination of naproxen in human urine by high performance liquid chromatography with direct electrogenerated chemiluminescence detection. **Talanta**, v. 79, n. 3, p. 676–680, 2009. <<http://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.04.048>>

SURYANARAYANAN, V.; ZHANG, Y.; YOSHIHARA, S.; SHIRAKASHI, T.

Voltammetric assay of naproxen in pharmaceutical formulations using boron-doped diamond electrode. **Electroanalysis**, v. 17, n. 11, p. 925–932, 2005.
<<http://doi.org/10.1002/elan.200403205>>

TAKASHIMA, M.; HORIE, M.; SHICHIRI, M.; HAGIHARA, Y.; YOSHIDA, Y.; NIKI, E. Assessment of antioxidant capacity for scavenging free radicals in vitro: a rational basis and practical application. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 52, n. 7, p. 1242–1252, 2012. <<http://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2012.01.010>>

TAN, C.; NASIR, M. Z. M.; AMBROSI, A.; PUMERA, M. 3D Printed Electrodes for Detection of Nitroaromatic Explosives and Nerve Agents. **Analytical Chemistry**, v. 89, n. 17, p. 8995–9001, 2017. <<http://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b01614>>

TASHKHOURIAN, J.; HEMMATEENEJAD, B.; BEIGIZADEH, H.; HOSSEINI-SARVARI, M.; RAZMI, Z. ZnO nanoparticles and multiwalled carbon nanotubes modified carbon paste electrode for determination of naproxen using electrochemical techniques. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 714–715, p. 103–108, 2014.
<<http://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.12.026>>

THIRUMALRAJ, B.; PALANISAMY, S.; CHEN, S.-M.; SAYEE KANNAN, R. Alumina Polished Glassy Carbon Electrode as a Simple Electrode for Lower Potential Electrochemical Detection of Dopamine in its Sub-micromolar Level. **Electroanalysis**, v. 28, n. 3, p. 425–430, 2016a. <<http://doi.org/10.1002/elan.201500446>>

THIRUMALRAJ, B.; PALANISAMY, S.; CHEN, S. M.; THANGAVELU, K.; PERIAKARUPPAN, P.; LIU, X. H. A simple electrochemical platform for detection of nitrobenzene in water samples using an alumina polished glassy carbon electrode. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 475, p. 154–160, 2016b.
<<http://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.04.042>>

TRABELSI, S. K.; TAHAR, N. B.; ABDELHEDI, R. Electrochemical behavior of caffeic acid. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 9–10, p. 1647–1654, 2004.
<<http://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.11.026>>

VANOMMESLAEGHE, K.; HATCHER, E.; ACHARYA, C.; KUNDU, S.; ZHONG, S.; SHIM, J.; DARIAN, E.; GUVENCH, O.; LOPES, P.; VOROBYOV, I.; MACKERELL JR, A. D. CHARMM general force field: A force field for drug-like molecules compatible with the CHARMM all-atom additive biological force fields. **Journal of computational chemistry**, v. 31, n. 4, p. 671–690, 2010. <<http://doi.org/10.1002/jcc.21367>>

VERDOZZI, C.; JENNISON, D. R.; SCHULTZ, P. A.; SEARS, M. P. Sapphire (0001) surface, clean and with d-metal overlayers. **Physical review letters**, v. 82, n. 4, p. 799–802, 1999. <<http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.799>>

WANG, J.; CHEN, L.; ANGLES, L.; TIAN, B. Computerized pipettes with programmable dispensation. **Analytica Chimica Acta**, v. 267, n. 1, p. 171–177, 1992.
<[http://doi.org/10.1016/0003-2670\(92\)85020-7](http://doi.org/10.1016/0003-2670(92)85020-7)>

WANG, J.; TAHA, Z. Batch injection analysis. **Analytical chemistry**, v. 63, n. 10, p. 1053–1056, 1991. <<http://doi.org/10.1021/ac00010a025>>

WANG, L.; ZHANG, Y.; DU, Y.; LU, D.; ZHANG, Y.; WANG, C. Simultaneous determination of catechol and hydroquinone based on poly (diallylmethylammonium chloride) functionalized graphene-modified glassy carbon electrode. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 16, n. 4, p. 1323–1331, 2012. <<http://doi.org/10.1007/s10008-011-1526-1>>

WANG, J. **Analytical electrochemistry**. [s.l: s.n.]. v. 38

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

WETTASINGHE, M.; SHAHIDI, F. Evening primrose meal: a source of natural antioxidants and scavenger of hydrogen peroxide and oxygen-derived free radicals. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, n. 5, p. 1801–1812, 1999. <<http://doi.org/10.1021/jf9810416>>

WIGHTMAN, R. M.; MAY, L. J.; MICHAEL, A. C. Detection of Dopamine Dynamics in the Brain. **Analytical Chemistry**, v. 60, n. 13, p. 769A-793A, 1988. <<http://doi.org/10.1021/ac00164a718>>

WILDGOOSE, G. G.; BANKS, C. E.; LEVENTIS, H. C.; COMPTON, R. G. Chemically modified carbon nanotubes for use in electroanalysis. **Microchimica Acta**, v. 154, n. 3–4, p. 187–214, 2006. <<http://doi.org/10.1007/s00604-005-0449-x>>

YANG, T.; YU, R.; CHEN, H.; YANG, R.; WANG, S.; LUO, X.; JIAO, K. Electrochemical preparation of thin-layered molybdenum disulfide-poly(m-aminobenzenesulfonic acid) nanocomposite for TNT detection. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 781, p. 70–75, 2016. <<http://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.09.009>>

YEW, Y. T.; AMBROSI, A.; PUMERA, M. Nitroaromatic explosives detection using electrochemically exfoliated graphene. **Scientific Reports**, v. 6, n. August, p. 1–11, 2016. <<http://doi.org/10.1038/srep33276>>

YILMAZ, S.; SAGLIKOGU, G.; SADIKOGLU, M.; TONGUC YAYINTAS, Ö.; YANIK, S. Voltammetric and Chromatographic Determination of Naproxen in Drug Formulation. **Journal of Scientific Perspectives**, v. 3, n. 4, p. 299–310, 2019. <<http://doi.org/10.26900/jsp.3.031>>

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

<<http://doi.org/10.1016/j.trac.2017.10.007>>

ZAK, J.; KUWANA, T. Electrooxidative catalysis using dispersed alumina on glassy carbon surfaces. **Journal of the American Chemical Society**, v. 104, n. 20, p. 5514–5515, 1982. <<http://doi.org/10.1021/ja00384a056>>

ZHANG, R.; HE, S.; LU, Y.; CHEN, W. Fe, Co, N-functionalized carbon nanotubes in situ grown on 3D porous N-doped carbon foams as a noble metal-free catalyst for oxygen reduction. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 7, p. 3559–3567, 2015. <<http://doi.org/10.1039/C4TA05735J>>

ZHANG, R.; SUN, C. L.; LU, Y. J.; CHEN, W. Graphene Nanoribbon-Supported PtPd Concave Nanocubes for Electrochemical Detection of TNT with High Sensitivity and Selectivity. **Analytical Chemistry**, v. 87, n. 24, p. 12262–12269, 2015. <<http://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b03390>>

ZHANG, R.; ZHANG, C.; ZHENG, F.; LI, X.; SUN, C. L.; CHEN, W. Nitrogen and sulfur co-doped graphene nanoribbons: A novel metal-free catalyst for high performance electrochemical detection of 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT). **Carbon**, v. 126, p. 328–337, 2018. <<http://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.10.042>>